

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СОБКО ОЛЕГ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 54-126:678.01:678.8: 544.354-128

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОМЕРНИХ
ЙОННИХ РІДИН ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНОЇ БУДОВИ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук
хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

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

_____ О.О. Собко

Науковий керівник Шевченко Валерій Васильович
член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Собко О. О. Синтез і властивості олігомерних йонних рідин гіперрозгалуженої будови. – Кваліфікаційна наукова праця правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2021.

Аналіз літературних даних по гіперрозгалуженим олігомерним йонним рідинам (ГР-ОІР), представленим переважно сполуками катіонного типу, показує перспективність напрямку створення аніонних аналогів ГР-ОІР. Розробка методів синтезу аніонних ОІР гіперрозгалуженої будови, встановлення особливостей їх структуроутворення та властивостей відкриває нові перспективи хімії, фізико-хімії та областей застосування гіперрозгалужених іономерів.

В даній роботі розроблено метод синтезу аніонних протонних карбоксилатних або сульфонатних ГР-ОІР з 1-метилімідазолієвими або 1,2,4-триазолієвими іонними групами другої, третьої та четвертої генерації (містять відповідно 16, 32 та 64 кінцеві групи), та апротонних ГР-ОІР з 1,3-диметилімідазолієвими групами третьої генерації.

Вибір підходів і модифікуючих сполук для вихідних олігоестерполіолів ґрунтувався на поєднанні в одній молекулі кислотних груп різної сили (карбоксильної та сульфонові) з типовими для йонних рідин азотовмісними гетероциклами різної основності (N-метилімідазол та 1,2,4-1H-триазол). Більш повний перехід протона від кислоти до основи спостерігається в разі поєднання більш сильних кислот і основ. При цьому утворені йонні групи мають різний ступінь йонності (ionicity), яка є вищою для сульфонатних (з урахуванням сили аніону) та імідазолієвих (з урахуванням сили катіону) похідних.

Методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) встановлено, що протонні та апротонні ГР-ОІР є аморфними сполуками. Значення їх температури склування T_g лежать в діапазоні температур $T_g = -41,2 \div -9,2^\circ\text{C}$. Її величини залежить, в основному, від іонності іонних груп, а відсутність протону в апротонних ГР-ОІР обумовлює її суттєве зниження (до $T_g = -41,2^\circ\text{C}$). Іонна провідність досліджуваних ОІР зростає зі зменшенням вмісту (генерації) та збільшенням іонності груп в їх складі; максимальне значення провідності становило $3,20 \cdot 10^{-3}$ См/см для протонних і $6,38 \cdot 10^{-3}$ См/см для апротонних ГР-ОІР при 120°C в безводних умовах. Температура початку термоокиснювальної деструкції T_d зростає зі збільшенням вмісту та іонності введених груп і її максимальне значення становить 266°C .

Розроблено спосіб регулювання амфіфільних властивостей запропонованих аніонних протонних ГР-ОІР третьої генерації. Досліджено їх структуру в конденсованому стані, а також особливості самоасоціації з утворенням наноансамблів у водних розчинах і на міжфазній поверхні в залежності від рН та іонної сили середовища.

Амфіфільність синтезованих протонних ГР-ОІР регулювалася з одного боку посиленням гідрофобності поліефірного ядра за рахунок ковалентного зв'язування з ним довголанцюгових алкілуретанових фрагментів. З іншого боку, гідрофільність іонної групи змінювалася за рахунок різної хімічної природи катіона. Крім того, гідрофільно-гідрофобний баланс регулювався також зміною співвідношення зазначених складових.

Синтезовані ГР-ОІР є аморфними сполуками або з включенням кристалічної фази у випадку амфіфільних сполук. Криві температурних залежностей теплових потоків характеризуються температурними переходами плавлення кристалічної фази октадецилуретанової складової за винятком сполуки що містить 75% іонних груп для якої характерний тільки перехід склування, який не вдалося визначити для інших сполук

через перекривання ендотермічних процесів в аморфній та кристалічній фазах.

Ведення октадецилуретанових фрагментів, приводить до появи стрибка провідностей на кривих їх температурних залежностей. Так для імідазолієвих ГР-ОІР спостерігається різке збільшення провідності на 1-3 порядки при підвищенні температури від 40°C до 60°C. Дане явище обумовлено наявністю кристалічної фази в структурі даних сполук, яка, плавлячись при температурі 45-55°C, сприяє підвищенню протонної провідності.

Отримані амфифільні ГР-ОІР є міцелоутворюючими поверхнево-активними речовинами з відгуком на зміну величин рН і іонної сили розчину. Характер відгуку визначається ступенем іонності іонних груп. Агрегативна стійкість утворених міцел і наноансамблів пов'язана з високими значеннями ξ -потенціалів (від -50 мВ до -67 мВ). Величини середньої молекулярної площі на межі поділу вода-повітря цих ГР-ОІР (визначено методом Ленгмюра-Блоджетт), близькі між собою (13,8-14,5 нм²/молекулу). При цьому триазолієва ГР-ОІР за рахунок додаткового кислого протону в складі катіону та, як наслідок, більш розгорнутої конформації макромолекул на границі поділу фаз, характеризується більшим значенням середньої молекулярної площі, ніж імідазолієвий аналог.

Розроблено спосіб отримання золь-гель методом органічно-неорганічних полімерних протонобмінних мембран (ПОМ) з безводним механізмом провідності на основі алкоксисилільних прекурсорів та сульфонатного 1-метилімідазольного ГР-ОІР третьої генерації як допанта. При цьому ОІР вперше використана в якості допанта для синтезу ПОМ як таких.

Виявлено аморфну структуру мембран і пластифікуючу дію допанта. Протонна провідність розроблених мембран становить 10^{-4} - 10^{-3} См/см при

температурах 100-120°C в безводних умовах, а найвищим рівнем провідності характеризується ПОМ з максимальним вмістом допанта.

Отримані результати дозволяють розглядати синтезовані протонні ГР-ОІР аніонного типу як перспективні поліелектроліти для формування іонпровідних середовищ з безводним механізмом провідності в різних електрохімічних пристроях, зокрема, як допанти в складі гібридних твердополімерних електролітів для водневих паливних комірок з температурою функціонування вище 100°C, для отримання smart-покріттів, в мембранних і сенсорних технологіях тощо.

Ключові слова: Олігомерна іонна рідина, гіперрозгалужена будова, амфіфільність, іонна провідність, протонобмінна мембрана

Список публікацій здобувача

1. Стрюцкий А.В., Собко О.А., Гуменная М.А., Клименко Н.С., Кравченко А.В., Кравченко В.В., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Полимерные органо-неорганические протонообменные мембраны на основе протонной анионной олигомерной ионной жидкости гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2019. Т. 41. № 2. С. 123-129.
2. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Sobko O.O., Klimenko N.S., Gumenna M.A. Peculiarities of self-organization of Amphiphilic Oligomeric Protic Ionic Liquids of Hyperbranched Structure with the Formation of Various Hierarchical Nanostructures. *Theoretical and Experimental Chemistry* .2018. Vol. 54. № 2. P. 122–127.
3. Shevchenko V.V., Stryutsky A. V., Sobko O.A., Korolovich V.F., Klimenko N.S., Gumennaya M.A., Klepko V.V., Yakovlev Yu.V., Davidenko V.V. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure. *Polymer Science, Series B*. 2017. Vol. 59. № 4. P. 379–391.
4. Стрюцкий А.В., Собко О.А., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Лобко Е.В., Шевчук А.В., Кравченко В.В., Шевченко В.В. Сульфонатная апротонная олигомерная ионная жидкость гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39. № 4. С. 253-259.
5. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A.V., Shevchenko V.V., Sobko O.A., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength. *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. № 22. P. 8697-8710.
6. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Собко О.А., Фоменко А.А., Яковлев Ю.В., Трачевский В.В., Давиденко В.В., Клепко В.В. Олигомерные ионные жидкости как ионпроводящие среды для различных электрохимических устройств.

«Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», Киев, Академперіодика. 2016. С. 180-191.

7. Шевченко В.В., Стрюцький О.В., Клименко Н.С., Собко О.О., Гуменна М.А., Вортман М.Я. Гіперрозгалужений олігоетер з карбоксилат триазолієвими та піридинієвими групами як протонпровідна сполука: пат. 117547 Україна, МПК⁵¹ C08G 63/02; опубл. 26.06.2017. Бюл. № 12.

8. Шевченко В.В., Стрюцький О.В., Клименко Н.С., Собко О.О., Гуменна М.А., Вортман М.Я. Гіперрозгалужений олігоетер з карбоксилатдиметилімідазолієвими групами як протонпровідна сполука: пат. 121416 Україна, МПК⁵¹ C08G 63/02; опубл. 11.12.2017. Бюл. № 23.

9. Собко О.О., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Шевченко В.В. Карбоксилатные апротонные анионные олигомерные ионные жидкости гиперразветвленного строения. «ВМС-2018»: матеріали XIV укр. конф. з високомолекулярних сполук. 15-18 жовт. 2018 р. Київ: 2018 С. 262-263.

10. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А. Синтез та властивості апротонної аніонактивної гіперрозгалуженої олігомерної йонної рідини. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»: матеріали всеукр. наук. конф., 17-18 бер. 2017 р. Житомир: 2017. С. 209-210.

11. Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Собко О.А., Клепко В.В., Шевчук А.В., Кравченко А.В. Синтез и свойства полимерных протонных ионных жидкостей гиперразветвленного строения. *Материалы VII всероссийской Каргинской конф. «Полимеры-2017».*, 13-17 черв., 2017 р. РФ, Москва: 2017. С. 459.

12. Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Собко О.А., Клепко В.В. , Кравченко А.В. Гиперразветвленные полимеры кислотно-основного типа и полимерные протонообменные мембраны на их основе. «ХПС-2017»: матеріали X укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 27-29 бер., 2017 р. Вінниця: 2017. С. 281.

13. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий О.В., Гуменная М.А., Собко О.О., Клепко В.В. Синтез та властивості протонних полімерних аналогів йонних рідин різної молекулярної архітектури на основі олігомерних систем. *Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва».*, 15 груд. 2016 р. Київ: 2016. С. 44-45.

14. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., Яковлев Ю.В., Фоменко А.О. Амфифільні гіперрозгалужені олігомерні йонні рідини як йонпровідні середовища. *«Хімічні Каразінські читання-2016»*: матеріали VIII всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів., 18-20 квіт. 2016 р. Харків: 2016. С. 125-126.

15. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., Яковлев Ю.В., Фоменко А.О. Гіперрозгалужені олігомерні йонні рідини для йонпровідних середовищ. *«ХПС-2016»*: матеріали IX укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 29-30 бер. 2016 р. Вінниця: 2016. С. 260.

16. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., Яковлев Ю.В., Фоменко А.О. Карбоксилатні протонні олігомерні гіперрозгалужені йонні рідини для йонпровідних середовищ. *«Житомирські хімічні читання 2016»*: матеріали V рег. наук.-практ. конф., 18 трав. 2016 р. Житомир: 2016. С. 95-96.

17. Собко О.О., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Клименко Н.С., Шевченко В.В. Синтез та властивості амфифільних гіперрозгалужених олігомерних йонних рідин здатних до самоорганізації у водному середовищі. *«ВМС-2016»*: матеріали VIII відкритої укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук., 20-21 жовт. 2016 р. Київ: 2016 С. 75-76.

18. Sobko O.A., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Klepko V.V., Shevchenko V.V. Hyperbranched protic oligomeric

anionic liquids. «*The 3rd ceerp workshop on polymer science*»: збірник наук. праць міжнар. конф., 23-26 вер. 2015 р. Румунія, Яси: 2015. С. 207-209.

19. Собко О.А., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Фоменко А.О., Клепко В.В., Шевченко В.В. Протонные олигоэфирные ионные жидкости гиперразветвленного строения. *Материалы V междунар. конф. – школы по химии и физико-химии олигомеров.*, 1-6 июня 2015 г. РФ, Волгоград: 2015. С. 60.

20. Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Яковлев Ю.В., Собко О.А., Клепко В.В., Шевченко В.В. Протонная катионоактивная олигомерная ионная жидкость, способная к золь-гель превращениям, и органо-неорганические протонообменные мембраны с безводным механизмом проводимости на её основе. *Материалы V междунар. конф. – школы по химии и физико-химии олигомеров.*, 1-6 июня 2015 г. РФ, Волгоград: 2015. С. 88.

21. Stryutsky A.V., Gumenna M.A., Sobko O.A., Yakovlev Yu.V., Fomenko A.A., Klymenko N.S., Kravchenko V.V. Synthesis and properties of oligomeric ionic liquids of different structure and molecular architecture. «*Современные проблемы науки о полимерах*»: материалы XI междунар. конф. молодых ученых., 9-12 ноября 2015 г. РФ, Санкт-Петербург: 2015. С. 81.

SUMMARY

Sobko O.O. Synthesis and properties of anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure. – Manuscript.

Thesis for Candidate Degree of Chemical Sciences Degree (Philosophy Doctor) in specialty 02.00.06. «Macromolecular Chemistry». Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

Analysis of the literature data on hyperbranched oligomeric ionic liquids (HB-OIL), represented mainly by cationic-type compounds, showed the prospects of the direction of creating the anionic analogues of HB-OIL. The development of methods for synthesis of the anionic OILs of hyperbranched structure, the establishment of peculiarities of their structure formation and properties opens new perspectives in chemistry, physicochemistry and areas of application of hyperbranched ionomers.

A method for synthesis of the anionic protic carboxylate or sulfonate HB-OILs with 1-methylimidazolium or 1,2,4-triazolium ionic groups of second, third and fourth generation (containing 16, 32 and 64 terminal ionic groups respectively) and aprotic HB-OILs with 1,3-dimethylimidazolium groups of third generation was developed in this work.

The choice of approaches and modifying compounds for the original oligoesterpolyols was based on the combination in one molecule of acid groups of different strength (carboxyl and sulfonic) with typical for ionic liquids nitrogen heterocycles of different basicity (N-methylimidazole and 1,2,4-1H-triazole). A more complete transition of proton from acid to base was observed in the case of combination of stronger acids and bases. The formed ionic groups had different degrees of ionicity (ionicity), which is higher for sulfonate (taking into account the strength of the anion) and imidazolium (taking into account the strength of the cation) derivatives.

The DSC method established that protic and aprotic HB-OILs are amorphous compounds. The values of their glass transition temperatures T_g are in the temperature range of $-41.2 \div -9.2^\circ\text{C}$. Its value depends mainly on the

ionicity of ionic groups, and the absence of a proton in aprotic HB-OILs causes its significant decrease (to $T_g = -41.2^\circ\text{C}$). The ionic conductivity of the studied OILs increases with decreasing content (generation) and increasing the ionicity of the groups in their composition; the maximum value of conductivity was $3.20 \cdot 10^{-3}$ S/cm for protic and $6.38 \cdot 10^{-3}$ S/cm for aprotic HB-OILs at 120°C under unhydrous conditions. The onset temperature of thermal oxidative degradation T_d for all compounds is $110\text{-}266^\circ\text{C}$ and increases with increase in the content and ionicity of the introduced groups.

A method for regulating the amphiphilic properties of the proposed anionic protic HB-OILs of third generation was developed. Their structure in the condensed state and features of self-association with the formation of nanoassemblies in aqueous solutions and on the interfacial surface depending on the pH and ionic strength of the medium was studied.

The amphiphilicity of the synthesized proton HB-OIL was regulated on the one hand by increasing the hydrophobicity of the polyester core due to the covalent attachment of long-chain alkylurethane fragments. On the other hand, the hydrophilicity of the ionic group varied due to the different chemical nature of the cation. In addition, the hydrophilic-hydrophobic balance was also regulated by changing the ratio of these components.

The synthesized HB-OILs are amorphous compounds or includes crystalline phase in case of the amphiphilic compounds. The curves of the temperature dependences of heat flux are characterized by melting temperature transitions of the crystalline phase of the octadecylurethane component except for the compound containing 75% of ionic groups which is characterized only by glass transition which could not be determined for other compounds.

Introducing the octadecylurethane fragments leads to a jump in conductivity on the curves of their temperature dependences. So for the imidazolium HB-OILs there is a sharp increase in conductivity by 1-3 orders of magnitude with increasing temperature from 40°C to 60°C . This phenomenon is due to the presence of crystalline phase in the structure of these compounds

which melts at 45-55°C and therefore promotes the increase in proton conductivity.

The obtained amphiphilic HB-OILs are micelle-forming surfactants response to changes in pH and ionic strength of solution. The nature of response is determined by the degree of ionicity of the ionic groups. The aggregative stability of the formed micelles and nanoensembles is associated with high values of ξ -potentials (from -50 mV to -67 mV). The values of the average molecular area at the water-air interface of these HB-OILs (determined by Langmuir-Blodgett method) are close to each other (13.8-14.5 nm²/molecule). The triazolium HB-OILs due to the additional acidic proton in the cation and, as a consequence, a more open conformation of macromolecules at the phase boundary, is characterized by the larger value of the average molecular area than the imidazolium analogue.

A method for obtaining the organic-inorganic polymeric proton-exchange membranes (PEM) by sol-gel technique with an anhydrous conductivity mechanism based on the alkoxysilyl precursors and sulfonate imidazolium HB-OIL of third generation as a dopant was developed. In this case the HB-OIL was firstly used as a dopant for synthesis of PEM.

The amorphous structure of the membranes and the plasticizing effect of dopant was revealed. The proton conductivity of the developed membranes is 10⁻⁴-10⁻³ S/cm at temperatures of 100-120°C under anhydrous conditions. The highest level of conductivity is characterized by PEM with the maximum content of dopant.

The obtained results allow to consider the synthesized proton HB-OILs of anionic type as perspective polyelectrolytes for formation of ion-conducting media with anhydrous conductivity mechanism for various electrochemical devices, in particular as dopants as a part of hybrid solid polymeric electrolytes for hydrogen fuel cells operating above 100 °C, for obtaining smart coatings, in membrane and sensor technologies, etc.

Keywords: Oligomeric ionic liquid, hyperbranched structure, amphiphilicity, ionic conductivity

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	17
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1 СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОМЕРНИХ КАТІОННИХ ЙОННИХ РІДИН НА ОСНОВІ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИХ ЯДЕР З ІОННИМИ ГРУПАМИ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ (огляд літератури)	26
1.1 ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених олігоетерів	29
1.2 ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених олігоестерів	40
1.3 Катіонні ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених поліамідоамінів	46
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	55
2.1 Вихідні речовини і розчинники	55
2.2 Синтез аніонних гіперрозгалужених ОІР на основі карбоксил- та сульфопохідних олігоестерполіолів	55
2.2.1 Синтез аніонних протонних гіперрозгалужених ОІР на основі карбоксилпохідних олігоестерполіолів	55
2.2.2 Синтез аніонної протонної гіперрозгалуженої ОІР на основі сульфопохідної олігоестерполіолу	58
2.2.3 Синтез гіперрозгалуженої аніонної сульфонатної апротонної ГР-ОІР	59
2.2.4 Синтез гіперрозгалужених аніонних карбоксилатних апротонних ГР-ОІР	61
2.3 Синтез аніонних протонних амфіфільних гіперрозгалужених іонних рідин карбоксилатного типу з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних замісників	63
2.3.1 Синтез гіперрозгалужених амфіфільних олігомерних карбоксильних кислот	63
2.3.2 Синтез амфіфільних гіперрозгалужених аніонактивних протонних ГР-ОІР	64

2.4 Синтез гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів золь-гель методом	66
2.5 Методи дослідження	67
2.5.1 Спектроскопічні методи дослідження	67
2.5.2 Визначення молекулярно-масові характеристик.....	68
2.5.3 Визначення стійкості до термоокиснювальної деструкції	68
2.5.4 Теплофізичні вимірювання	68
2.5.5 Вимірювання електропровідності	68
2.5.6 Вимірювання колоїдних властивостей	69
2.5.7 Отримання мікроскопічних зображень.....	70
РОЗДІЛ 3 АНІОННІ ПРОТОННІ ТА АПРОТОННІ ГР-ОІР НА ОСНОВІ	
КАРБОКСИЛ- ТА СУЛЬФОПОХІДНИХ ОЛІГОЕСТЕРПОЛІОЛІВ	71
3.1 Синтез аніонних протонних ГР-ОІР на основі карбоксил- та сульфопохідних олігоестерполіолів	71
3.2 Будова отриманих ГР-ОІР	74
3.3 Термофізичні властивості отриманих ГР-ОІР	75
3.4 Електрофізичні властивості отриманих амфифільних ГР-ОІР	78
РОЗДІЛ 4 АНІОННІ ПРОТОННІ АМФІФІЛЬНІ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНІ	
ІОННІ РІДИНИ КАРБОКСИЛАТНОГО ТИПУ З РЕГУЛЬОВАНИМ	
ВМІСТОМ ГІДРОФІЛЬНИХ ТА ГІДРОФОБНИХ ЗАМІСНИКІВ	84
4.1 Синтез аніонних протонних амфифільних ГР-ОІР карбоксилатного типу з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних фрагментів	84
4.2 Аналіз будови синтезованих амфифільних ГР-ОІР.....	87
4.3 Фізико-хімічні властивості отриманих амфифільних ГР-ОІР.....	90
4.3.1 Термофізичні властивості отриманих амфифільних ГР-ОІР	90
4.3.2 Термостабільність амфифільних аніонних ГР-ОІР	93
4.3.3 Електрофізичні властивості амфифільних ГР-ОІР	94
4.4 Колоїдно-хімічні властивості та особливості самоорганізації аніонних протонних амфифільних ГР-ОІР	96

РОЗДІЛ 5 СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ТВЕРДОПОЛІМЕРНИХ ІОНПРОВІДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	103
5.1 Гібридні твердополімерні іонпровідні електроліти	103
5.2 Синтез гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів	103
5.2.1 Вихідна ГР-ОІР	103
5.2.2 Синтез ПОМ	105
5.3 Будова гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів	106
5.4 Властивості гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів	107
5.4.1 Теплофізичні властивості гібридних ПОМ	107
5.4.2 Електричні властивості гібридних ПОМ.....	110
ВИСНОВКИ.....	113
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	116
ДОДАТОК.....	130

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ГІР – гіперрозгалужена іонна рідина
ГР-ОІР – олігомерні йонні рідини гіперрозгалуженої будови
ГРП –гіперрозгалужений полімер
ГПХ – гель-проникна хроматографія
ДМАА – N,N-диметилацетамід
ДМСО – диметилсульфоксид
ДО – діоксан
ДМФА – N,N-диметилформаїд
ДСК – диференційна сканувальна калориметрія
ІР – іонні рідини
ІЧ – інфрачервона спектроскопія
ККМ – критична концентрація міцелоутворення
ММ – молекулярна маса
НЧ – наночастинки
ОІР – олігомерні йонні рідини
ПІР – полімерні аналоги іонних рідин
СЕМ – силова електронна мікроскопія
СМП – середня молекулярна площа
ТЕМ – трансмісійна\пропускна електронна мікроскопія
ТГА – термогравіметричний аналіз
ТГФ – тетрагідрофуран
УФ – ультрафіолетова спектроскопія
ФГ – функціоналізований графен
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
 M_n – середньочислова молекулярна маса
 M_w – середньомасова молекулярна маса
 M_w/M_n – ступінь полідисперсності
 R_{dc} – активний об'ємний опір

T_d – температура початку деструкції

T_m – температура плавлення

T_g – температура склування

σ_{dc} – електропровідність постійного струму (См/см)

ВСТУП

Актуальність теми. Іонні рідини (IP) є органічними або органо-неорганічними солями, що містять принаймні один органічний катіон і переходять в рідкий стан нижче 100°C. Вони привертають значний науковий і практичний інтерес у зв'язку з низкою їх унікальних властивостей, таких як висока хімічна і електрохімічна стабільність, низька горючість, низький тиск насичених парів, висока іонна провідність, унікальна розчинна здатність тощо.

Синтезовані на основі реакційноздатних IP їх полімерні аналоги (PIIP) поєднують в собі унікальні властивості мономерних IP з макровластивостями полімерних систем, що дало початок новому напрямку в області поліелектролітів. Однак варто зазначити, що ці сполуки втрачають за деякими винятками здатність існувати в рідкому стані в широкому діапазоні температур.

За величиною молекулярної маси олігомерні іонні рідини (OIP) займають проміжне положення між низькомолекулярними IP і їх полімерними аналогами. Як перші вони поділяються на протонні, апротонні і цвіттер-іонні, а як другі також і на аніонні та катіонні. За молекулярною архітектурою OIP можна поділити на лінійні, дендритні (дендримери, дендрони і гіперрозгалужені) та органо-неорганічні гребінчасті та зіркоподібні (як правило, кремнійорганічні поліедральні олігосилсесквіоксани і їх відкритоланцюгові аналоги).

Спільною особливістю будови OIP є розміщення іонної групи на кінцях олігомерного ланцюга. Широкі можливості зміни будови іонних груп в поєднанні з істотним впливом кінцевих груп олігомерів на їх структуру і властивості відкривають широкі можливості в аспекті молекулярного дизайну сполук даного типу та регулювання їх морфології і цільових функціональних характеристик.

В цьому аспекті особливий інтерес представляють олігомери гіперрозгалуженої будови завдяки таким характерним особливостям,

обумовленим глобулярною будовою як висока щільність кінцевих функціональних груп, відсутність міжмолекулярних зачеплень, низька в'язкість розчинів та розплавів, вища розчинність та термічна стабільність порівняно з лінійними аналогами, здатність утворювати комплекси типу гість-хазяїн та інші. В літературі сполуки даного типу прийнято відносити до полімерів, хоча за особливостями структури і властивостей вони належать до олігомерних сполук. Високий вміст кінцевих функціональних груп дозволяє в широких межах цілеспрямовано змінювати їх будову та властивості.

Відомо, що гіперрозгалужені олігомери завдяки глобулярній будові, амфіфільності і поліфункціональності мають значні переваги в плані молекулярної самоорганізації порівняно з лінійними аналогами. Відзначається можливість утворення різноманітніших за структурою упорядкованих і лабільних фаз в розчині і на міжфазній поверхні, що реагують на зовнішній вплив. Зокрема, особливий інтерес викликає утворення вказаними сполуками таких упорядкованих структур як рідкі кристали, міцели та везикули.

Введення так званих «іонно-рідинних груп» до складу гіперрозгалужених олігомерів відкриває широкі можливості в аспекті розробки нових типів функціональних іономерів з регульованими структурою та властивостями. Варто зазначити, що дані літератури про катіонні ОІР гіперрозгалуженої будови (ГР-ОІР) дуже обмежені, а відомості про аніонні олігомери даного типу практично відсутні. Виходячи з того, що зміна заряду на макромолекулярному ланцюзі має суттєвий вплив на структурну організацію та властивості отримуваних систем, актуальною є розробка методів синтезу аніонних ГР-ОІР як нового типу іонвмісних олігомерів, дослідження особливостей їх структури та властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
Дисертаційна робота виконана у відділі хімії олігомерів і сітчастих

полімерів у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС НАН України, зокрема «Функціоналізовані олігомерні йонні рідини для йонпровідних середовищ» (2014-2016) номер державної реєстрації 0114U000737; «Термочутливі протонні полімерні йонні рідини» (2017-2018) номер державної реєстрації 0117U00998.

Мета і задачі дослідження.

Метою даної роботи є розробка методів синтезу аніонних протонних та апротонних ГР-ОІР з різним типом іонних груп і способів регулювання їх гідрофільно-гідрофобного балансу, дослідження структури, властивостей та особливостей самоорганізації, а також визначення областей їх практичного використання.

Поставлена мета обумовила необхідність вирішення низки *завдань*, основними з яких є такі:

- розробка та оптимізація методів синтезу аліфатичних аніонних протонних та апротонних ГР-ОІР на основі поліестерполіолів різних генерацій, що містять у своєму складі регульовану кількість карбоксилатних або сульфонатних груп з катіонами азотистих гетероциклів;
- розробка методів регулювання гідрофільно-гідрофобних властивостей аліфатичних аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР;
- дослідження структури та встановлення властивостей синтезованих ГР-ОІР в конденсованому стані;
- дослідження впливу природи введених іонних груп, рН та іонної сили середовища на особливості самоорганізації та конформаційну поведінку отриманих амфіфільних аніонних протонних ГР-ОІР у водних розчинах та на межі поділу фаз вода-повітря;
- розробка способів синтезу орґано-неорґанічних наноструктурованих полімерних протонпровідних електролітів золь-гель методом з використанням ГР-ОІР, встановлення їх структури та властивостей.

Об'єкт дослідження протонні та апротонні аніонні ГР-ОІР.

Предмет дослідження методи синтезу аніонних протонних та апротонних ГР-ОІР різних генерацій, методи їх функціоналізації, синтез амфіфільних і стимул-чутливих ГР-ОІР, особливості структуроутворення в конденсованому стані, в розчині і на міжфазній поверхні, властивості синтезованих сполук.

Методи дослідження. Для дослідження будови синтезованих сполук використовували методи функціонального аналізу, ІЧ та ЯМР спектроскопії. Молекулярно-масові характеристики синтезованих сполук встановлювали методом гель-проникної хроматографії (ГПХ). Структуру синтезованих ГР-ОІР та їх асоціатів вивчали методами диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ). Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) оцінювали стійкість сполук до термоокиснювальної деструкції. Діелектричною релаксаційною спектроскопією (ДРС) визначали значення електропровідності ГР-ОІР.

Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) та розподіл гідродинамічних розмірів міцел і їх агрегатів для ГР-ОІР визначали за допомогою методу динамічного світлорозсіювання (ДСР). Значення ξ -потенціалів сформованих даними сполуками міцел і їх збірок у водних розчинах визначалося методом електрофоретичного світлорозсіювання (ЕФСР).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що **вперше:**

- розроблено методи синтезу аніонних протонних та апротонних ГР-ОІР з різним ступенем розгалуження та різними гетероциклічними протионами;
- розроблено спосіб регулювання амфіфільних властивостей аніонних протонних ГР-ОІР;

- встановлено залежність структури, теплофізичних властивостей і протонної провідності отриманих сполук від природи введених іонних груп, зміни їх кількості та гідрофільно-гідрофобних властивостей;
- встановлено вплив природи іонних груп, рН та іонної сили середовища на особливості самоорганізації та конформаційну поведінку отриманих амфіфільних аніонних протонних гіперрозгалужених ОІР в розчині і на міжфазній поверхні;
- розроблено спосіб синтезу органо-неорганічних твердополімерних іонпровідних електролітів золь-гель методом з використанням отриманої сульфонат імідазолієвої ГР-ОІР *як допанту*, встановлено особливості структури даних матеріалів і їх властивості.

Практичне значення одержаних результатів. Синтезовані ГР-ОІР можуть бути використані як електроліти для різноманітних електрохімічних пристроїв, як будівельні блоки при отриманні іонпровідних середовищ, для формування функціоналізованих покриттів та ультратонких плівок для сенсорних технологій, в процесах контрольованої доставки медичних препаратів, для модифікації поверхонь, як диспергуючі агенти тощо.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні синтезу, приготуванні зразків і дослідженні одержаних сполук та матеріалів, аналізі літературних джерел та участі у опрацюванні та інтерпретації експериментальних даних, узагальненні результатів, участі у підготовці статей та доповідей. Планування етапів проведення роботи, обговорення та інтерпретацію отриманих результатів проводилось разом з чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Шевченком В.В., с.н.с., к.х.н. Клименко Н.С., с.н.с., к.х.н. Стрюцьким О.В., с.н.с. к.х.н. Гуменною М.А. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів брали участь с.н.с., к.х.н. Стрюцький О.В., с.н.с. к.х.н. Гуменна М.А. (синтез), с.н.с., к.х.н. Давиденко В.В. (ТГА, ДСК), пров. інж. Остапюк С.М.

(ГЧ спектроскопія), д.х.н., проф. Клепко В.В., с.н.с., к.х.н. Лобко Є.В. (діелектрична релаксаційна спектроскопія) (ІХВС НАН України), Prof. Tsukurk V.V. (ГПХ, ТЕМ, АСМ, ДСР, ЕФСР) (Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на V міжнародній конференції – школі по хімії і фізико-хімії олігомерів, (РФ, Волгоград, 2015), 3rd CEEP Workshop on polymer science (Romania, Iasi, 2015); XI Міжнародній конференції молодих вчених «Современные проблемы науки о полимерах, (РФ, Санкт-Петербург, 2015), IX українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “ХПС-2016” (Україна, Вінниця, 2016), VIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (Україна, Харків, 2016), VIII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС-2016» (Україна, Київ, 2016), X Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Україна, Вінниця, 2017), VII Всеросійській Каргінській конференції «Полимеры-2017» (РФ, Москва, 2017), II Всеукраїнській науковій конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (Україна, Житомир, 2017), XIV Українській конференції з високомолекулярних сполук «ВМС-2018» (Україна, Київ, 2018).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 21 науковій праці (6 статтях, 2 патентах, тезах 13 доповідей).

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатку; викладена на 133 сторінках машинописного тексту, містить 41 рисунок і 7 таблиць. Список використаних джерел складається зі 119 робіт вітчизняних та зарубіжних авторів.

У вступі сформульовано мету і завдання досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У першому розділі узагальнено та систематизовано дані щодо способів отримання ГР-ОІР. Приведено їх основні фізико-хімічні характеристики і властивості. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано актуальність, мету і завдання власних досліджень.

У другому розділі подано опис використаних реагентів, умови виконання синтезів, методики та методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі розглянуто синтез, структуру та властивості аніонних протонних та апротонних ГР-ОІР з різним ступенем розгалуження та різними гетероциклічними протиіонами.

У четвертому розділі описано синтез структуру та властивості аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних замісників і досліджено їх колоїдно-хімічні властивості та особливості самоорганізації.

У п'ятому розділі описано синтез, структуру та властивості органо-неорганічних полімерних протоннообмінних мембран (ПОМ) на основі синтезованих сполук.

РОЗДІЛ 1

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОМЕРНИХ КАТІОННИХ
ЙОННИХ РІДИН НА ОСНОВІ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИХ ЯДЕР З ІОННИМИ
ГРУПАМИ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ

(огляд літератури)

Іонні рідини (ІР), що характеризуються наявністю органічних катіонів (наприклад, імідазолій, піридиній, тетраалкілфосфоній, тетраалкіламоній та ін.) і неорганічних або органічних аніонів (наприклад, PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- і т. д.), та є низькоплавкими органічними солями з температурою плавлення до 100° , привертають значний науковий і практичний інтерес у зв'язку з низкою їх унікальних властивостей таких як, висока хімічна і електрохімічна стабільність, низька горючість, низький тиск насичених парів, висока іонна провідність, унікальна розчинна здатність [1–3].

Синтезовані на основі реакційноздатних ІР їх полімерні аналоги (ПІР) [4] поєднують в собі унікальні властивості ІР з макровластивостями полімерних систем, що дало початок новому напрямку в області поліелектролітів [5–8]. Йонні центри в складі ПІР у літературі отримали назву "ionic liquid groups" [9], "ionic-liquid functionalities" [8], або "imidazolium-type ionic compounds" [10]. Дані сполуки перспективні для практичного застосування як в традиційних, так і нових областях використання поліелектролітів [5–7, 11]. Однак слід зазначити, що ПІР втрачають, за рідкісним винятком (див. наприклад [12]), здатність існувати в рідкому стані в широкому діапазоні температур [5, 6, 11].

За величиною молекулярної маси (ММ) олігомерні йонні рідини (ОІР) займають проміжне положення між низькомолекулярними ІР і ПІР. Як перші вони поділяються на протонні і апротонні залежно від наявності мобільного протону у складі йоннорідинної групи, а як другі - також і на аніонні, катіонні і цвітерйонні залежно від знаку заряду йонної частини зв'язаної з

олігомерного ланцюга. Завдяки їх меншій молекулярній масі, особливостям реологічної поведінки, можливості легкої зміни хімічного складу та молекулярної архітектури, при введенні, різних гетероатомів та функціональних фрагментів ОІР є перспективними для використання як в науковому, так і практичному аспектах. На відміну від ПІР вагомим важелем спрямованого регулювання властивостей є зміна хімічної природи йонних груп на кінцях олігомерного ланцюга. А притаманна ІР «драматична» зміна властивостей при зміні хімічної будови протийону надає нові перспективи зміни властивостей цільового матеріалу [13–20]. У плані практичного використання ОІР привертають увагу насамперед як йонпровідні середовища для різноманітних електрохімічних пристроїв, а також будівельних блоків для синтезу блоккополімерів, фотолюмінісцентних матеріалів, біомедичних матеріалів, нанореакторів, гетерогенних каталізаторів, комплексоутворюючих сполук, функціональних адитивів для композиційних матеріалів та ін. [6, 13, 21–23, 23–29, 29, 30].

Грунтуючись на молекулярній архітектурі олігомерного ланцюга можна виділити наступні основні типи ОІР [6, 13, 14]. Це лінійні і розгалужені ОІР, зіркоподібні кремійорганічні ОІР, а також ОІР дендритної будови (гіперрозгалужені, дендрони і дендримери). Широкі можливості зміни будови йоннорідинних груп в поєднанні з істотним впливом кінцевих груп олігомерів на їх структуру і властивості та здатність до самоорганізації відкриває нові шляхи для спрямованої зміни властивостей даного типу високомолекулярних сполук [31, 32].

В цьому аспекті особливий інтерес представляють олігомери гіперрозгалуженої будови [6, 13, 14], що складаються з розгалуженого органічного ядра та зовнішньої функціональної оболонки. В літературі сполуки даного типу прийнято відносити до полімерів, хоча за особливостями структури і властивостей вони належать до олігомерних сполук. ГРП являють собою розгалужені макромолекули з кількістю розгалужень що прогресивно зростає при віддаленні від центру симетрії і які

відрізняється комплексом унікальних відмінних властивостей: високою розчинністю і термодинамічною сумісністю, низькою в'язкістю розчинів і зменшенням залежності гідродинамічного об'єму молекул від ММ, а також здатністю бути наноконтейнером для гостей молекул в процесі їх міжфазного транспортування. З точки зору отримання ГРП характеризуються значно простішим синтезом, порівняно з дендритними полімерами, часто в одну стадію. Будова молекул ГРП при цьому має статистичний характер, поєднуючи розгалужені і лінійні ділянки.

Висока щільність кінцевих функціональних груп, зокрема йоннорідинних, в складі даного типу глобулярних структур відкриває широкі можливості цілеспрямованої зміни будови і властивостей ОІР гіперрозгалуженої будови (ГР-ОІР). Перш за все, до них відносяться як поєднання в одній молекулі йоннорідинних груп різної хімічної природи поряд з веденням замісників іншого функціонального призначення, так і їх подальшої модифікації з можливістю збереження рідкого стану в широкому діапазоні температур.

В той же час, для ПІР відомо, що при зміні знаку заряду на полімерному ланцюзі може змінюватися їх структура та властивості [7]. Наприклад, в [7, 33] показано що для аніонних ПІР характерний вищий рівень йонної провідності, ніж для катіонних ПІР. Також в [33] описано підвищення мобільності катіонного протийону в аніонних ПІР, що в свою чергу призводить до зниження їх T_g . Це все обумовлює перспективність синтезу аніонних ГР-ОІР як напрямку розробки поліелектролітів в аспекті наукових досліджень та практичного використання.

Метою огляду було дати характеристику стану розробки в напрямку синтезу катіонних ГР-ОІР, досягнутих результатів та перспектив їх використання. Розглянуто та проаналізовано наявні роботи з одержання та характеристики катіонних ГР-ОІР і запропоновано їх класифікацію відповідно до хімічної будови використаного гіперрозгалуженого ядра. Серед них виділено системи отримані на основі гіперрозгалужених олігоетерів,

олігоестерів та поліамідоамінів, які за типом йоннорідинних груп поділяються на протонні і апротонні ГР-ОІР.-ø

В огляді розглянуто та проаналізовано наявні роботи з одержання та характеристики катіонних ГР-ОІР та перспективи їх використання. Дані ОІР були синтезовані на основі гіперрозгалужених етерів, естерів, поліамідоамінів, полііоненів, при цьому йоннорідинні групи ОІР на основі етерів та естерів мали апротонний тип, а на основі поліамідоамінів протонний. Протийонами виступали як неорганічні аніони, зокрема галогеніди, бор та фосфор фториди, так і органічні такі як тозилат, трифлат, біс(трифторметилсульфоніл)імід, 4- додецилбензолсульфонат тощо.

Досліджено теплофізичні, електропровідні, сорбційні, рідкокристалічні властивості окремих сполук та показано можливість їх застосування як електролітів, каталізаторів, диспергуючих агентів, оптично активних речовин та ін.

1.1 ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених олігоестерів

Ядрами гіперрозгалужених олігоестерів переважно слугують полігліцерол, що одержується за допомогою аніонної полімеризації гліцидолу, та поліоксетан, отриманий катіонною полімеризацією 3-етил-3-гідроксиметил-оксетану. Сформовані в процесі синтезу даних сполук йоннорідинні групи є виключно апротонними.

Для одержання катіонних апротонних олігомерних поліелектролітів в роботі [34] полімераналогічними перетвореннями були синтезовані сполуки з піридинієвими та 1,2-диметилмідазолієвими йоннорідинними групами на основі гіперрозгалуженого полігліцерольного ядра з малою полідисперсністю. Зміною довжини спейсера між катіонними групами та поліетерним ядром було розроблено простий метод регулювання густини заряду та гнучкості макромолекул запропонованих полікатіонів, що відображалось на їх температурі склування.

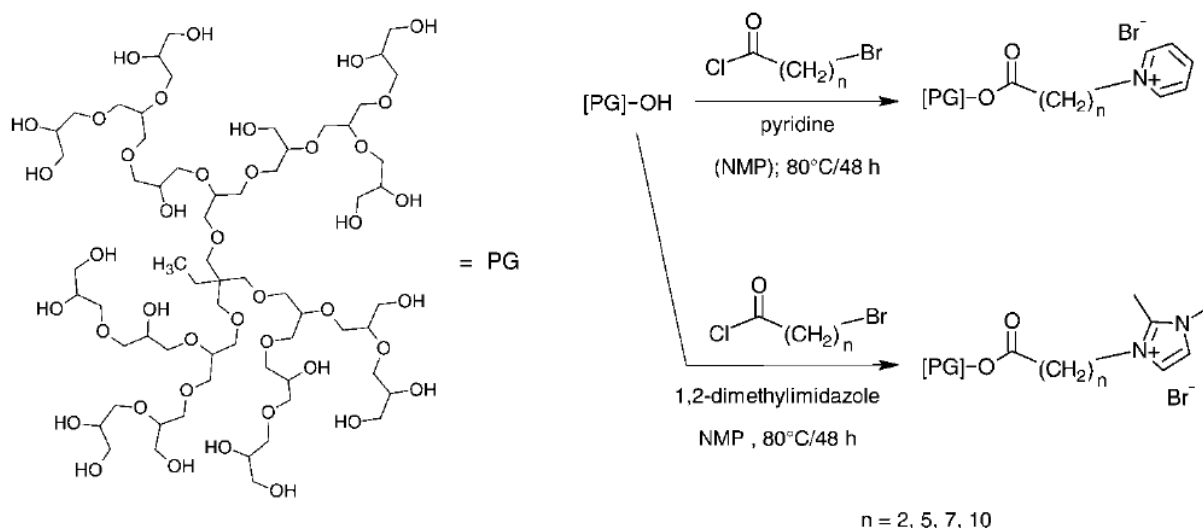


Рис. 1.1. Одержання катіонних поліелектролітів з піридинієвими та 1,2-диметилімідазолієвими групами [34].

Вихідний гіперрозгалужений полігліцерол одержували за допомогою аніонної полімеризації. Він характеризувався ММ 6000 г/моль (визначена методом ^{13}C ЯМР) та полідисперсністю 1,5 (визначена методом ексклюзивної хроматографії). Молекулярна маса відповідає середньому ступеня полімеризації (DP_n) 80, що приблизно відповідає кількості кінцевих гідроксильних груп.

Катіонні поліелектроліти з піридинієвими та 1,2-диметилімідазолієвими групами одержували взаємодією гіперрозгалуженого полігліцеролу з ω -бромалкілацил хлоридом в присутності піридину або 1,2-диметилімідазолу як розчинника і реагента одночасно (Рис 1.1). Довжина алкільного ланцюга ацильної складової складала від 2 до 10 метиленових груп. При цьому для піридинієвих гіперрозгалужених сполук з п'ятичленною алкільною складовою ацильного замісника було отримано серію з неповною функціоналізацією полігліцеролу – 30, 50, 70%.

Також заміною аніону 1,2-диметилімідазолійбромідних (1,2DMI) олігомерів одержували GP-OIP з п-(дифенілфосфіно) бензолсульфонат-протийонами (TPPMS).

T_g одержаних поліелектролітів [34]

	Олігомер	T_g (°C)
1	PG(C ₂ -pyr-Br) _{1.0}	41
2	PG(C ₅ -pyr-Br) _{1.0}	49
3	PG(C ₇ -pyr-Br) _{1.0}	40
4	PG(C ₁₀ -pyr-Br) _{1.0}	29
5	PG(C ₅ -pyr-Br) _{0.3}	9
6	PG(C ₅ -pyr-Br) _{0.5}	31
7	PG(C ₅ -pyr-Br) _{0.7}	40
8	PG(C ₂ -1,2DMI-Br) _{1.0}	80
9	PG(C ₅ -1,2DMI-Br) _{1.0}	37
10	PG(C ₇ -1,2DMI-Br) _{1.0}	40
11	PG(C ₁₀ -1,2DMI-Br) _{1.0}	26
12	PG(C ₂ -1,2DMI-TPPMS) _{1.0}	54
13	PG(C ₅ -1,2DMI-TPPMS) _{1.0}	45
14	PG(C ₇ -1,2DMI-TPPMS) _{1.0}	46
15	PG(C ₁₀ -1,2DMI-TPPMS) _{1.0}	39
16	Polyglycerol (M _n = 6000 g/mol)	-12

За фізичним станом описані речовини за кімнатної температури знаходяться в стані від дуже в'язких рідин до склоподібних твердих тіл. Термічна поведінка гіперрозгалужених поліелектролітів досліджувалася методом ДСК в залежності від ступеня функціоналізації, довжини алкільного спейсера та природи катіонів в їх складі (табл. 1.1). У всіх поліелектролітів спостерігається лише одна температура склування (T_g), яка є вищою, ніж T_g вихідного полігліцеролу. Повна функціоналізація полігліцеролу алкілпіридином (PG (C₅-pyr-Br)_{1.0}) підвищує T_g приблизно на 60°C порівняно з немодифікованим гіперрозгалуженим полігліцеролом. Показано, вплив довжини алкільного фрагмента ацильної складової та природи катіонів на

значення T_g . Використання коротких алкільних спейсерів приводило до збільшення щільності іонів та значного зменшення гнучкості ланцюга, що проявлялось в підвищенні T_g . Для піридинієвих поліелектролітів, у порівнянні з диметилімідазолієвими аналогами, спостерігалася менш виражена тенденція зменшення T_g зі збільшенням довжини введеного до складу алкільного ланцюга.

Термічна стійкість поліелектролітів $PG(C_7\text{-руг-Br})_{1,0}$, $PG(C_7\text{-1,2-DMI-Br})_{1,0}$ та $PG(C_7\text{-1,2-DMI-TPPMS})_{1,0}$ досліджувалася методом ТГА. Дані сполуки є менш стабільними, (термоокиснювальна деструкція починалася при 220-300°C) порівняно з вихідним полігліцеролом, що має температуру розкладання приблизно 350°C.

Як системи для фазового перенесення, що дозволяє екстрагувати наноматеріали з водної фази та дисперсій з широкого спектру розчинників, рідин та полімерів авторами роботи [35] синтезовано серію гідрофобних катіонних апротонних гіперрозгалужених ІР шаруватої топології. Сполуки даного типу являють собою гіперрозгалужений поліетер з гідрофільною імідазолій-катіонною оболонкою і зовнішньою гідрофобною н-алкільною (C1-C18) оболонкою і різними протийонами.

Поліетерне гіперрозгалужене ядро отримували катіонною полімеризацією 3-етил-3-гідроксиметил-оксетану. Отриманий поліоксетан (PEHO) мав ММ 1800-2400 г/моль, полідисперсність 1,5-2 і ступінь розгалуження - 50%.

На відміну від полігліцидолу, який містить суміш первинних і менш реакційноздатних вторинних гідроксигруп, PEHO містить тільки первинні гідроксильні групи.

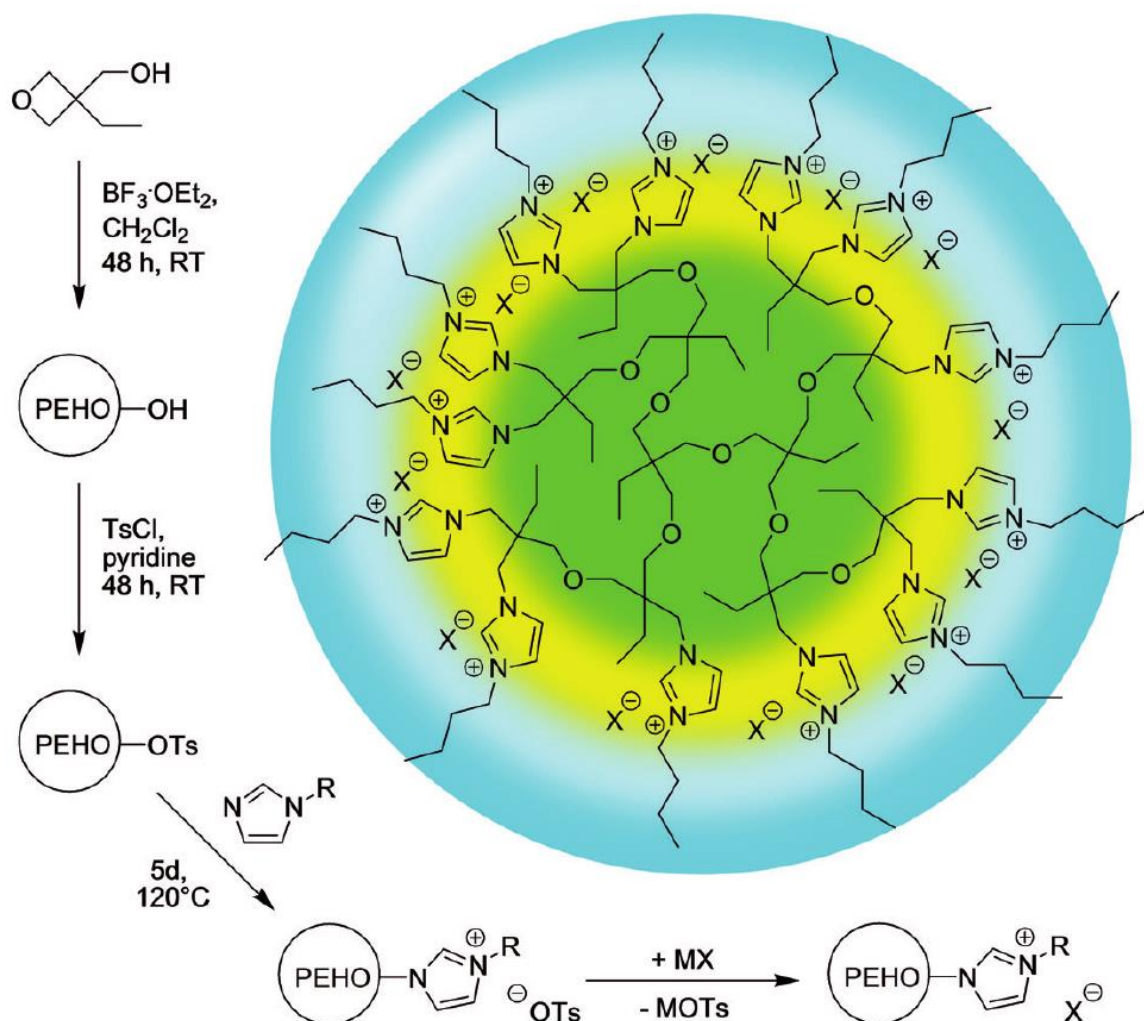


Рис. 1.2. Одержання шаруватих ОІР з різними аніонами [35].

Для отримання ОІР гідроксильні групи гіперрозгалуженого поліетерного ядра були оброблені *p*-толуенсульфонілхлоридом і алкіловані *N*-(*n*-алкіл) імідазолом, де алкіл - метил, бутил, додецил та октадецил, з одержанням гіперрозгалужених макромолекул з кінцевими алкіл *N*-заміщеними імідазолій-катіонами та тозилат-протийонами. Тозилат протийони також заміщалися на тетрафторборат, гексафторфосфат, трифлат, біс (трифторметансульфон)імід, 4-додецилбензенсульфонат аніони (Рис 1.2).

Більшість ОІР-тозилатів є аморфними з однією T_g від -12 до 41 (табл. 1.2). Значення їх T_g залежить як від довжини алкільних замісників, так і від використаних протийонів. Меншими температури склування були для бутильних замісників порівняно з такими ж метильними і для трифлат та біс

(трифторметансульфон)імід протийонів. Найнижчу T_g мала сполука C4hyperImNTf₂ -12°C. Тільки сполука C18hyperImOTs має пік плавлення при 37°C, що зумовлено кристалізацію октадецильних груп. Згідно з ТГА дані сполуки не розкладаються до 300°C.

Отримані сполуки за рахунок амфифільної будови проявляють поверхневоактивні властивості, які можуть регулюватися, як зміною алкільного замісника так і заміною протийону.

Таблиця 1.2

Будова та температури склування шаруватих ОІР [35]

CnhyperImX	Alkyl substituent	Anion ^[a]	T_g [°C]	T_m [°C]
C1hyperImOTs	CH ₃	OTs	25	–
C1hyperImOTf	CH ₃	OTf	14	–
C1hyperImBF ₄	CH ₃	BF ₄	16	–
C1hyperImPF ₆	CH ₃	PF ₆	41	–
C1hyperImNTf ₂	CH ₃	NTf ₂	-2	–
C1hyperImDBS	CH ₃	DBS	18	–
C4hyperImOTs	n-C ₄ H ₉	OTs	18	–
C4hyperImOTf	n-C ₄ H ₉	OTf	-3	–
C4hyperImBF ₄	n-C ₄ H ₉	BF ₄	0	–
C4hyperImPF ₆	n-C ₄ H ₉	PF ₆	19	–
C4hyperImNTf ₂	n-C ₄ H ₉	NTf ₂	-12	–
C12hyperImOTs	n-C ₁₂ H ₁₅	OTs	31	–
C18hyperImOTs	n-C ₁₈ H ₃₇	OTs	–	37

^[a] OTs - тозилат, OTf - трифлат, NTf₂ - біс (трифторметилсульфоніл)імід, DBS - 4- додецилбензолсульфонат.

Гідрофобна тозилат-вмісна ОІР C18hyperImOTs, що містить зовнішню неполярну октадецилову і внутрішню йонну імідазолієву оболонку, є високоефективними фазосумісним та екстрагуючим агентом. Так, його було використано для екстракції водорозчинного барвника Brilliant Blue (E133) у

органічну фазу хлороформу та поліпропілену (ПП). Показано що після додавання C18hyperImOTs барвник E133 повністю екстрагується з водної фази в хлороформ. Також цей барвник було розчинено з C18hyperImOTs і додано до ПП при екструзії розплаву в 200°C. Показано, що навіть невеликий вміст (0,13 мас.% E133 і 0,50 мас.% C18hyperImOTs) сполук забезпечує ефективне блакитне забарвлення ПП. Без тозилатної ОІР гідрофільний барвник погано диспергувався у неполярній ПП-матриці.

Вивчення морфології сумішей C18hyperImOTs / ПП за допомогою СЕМ показує рівномірний розподіл наночастинок C18hyperIL. Середній розмір наночастинок збільшується зі збільшенням вмісту C18hyperImOTs від 121 нм при 0,25% до 163 нм при 2,0%. При цьому зберігається їх форма та рівномірний розподіл. Менш сумісні N-бутилзаміщені C4hyperImOTs утворюють частинки значно більшого діаметру (489 нм) при 0,25% мас., що збільшувався до мікрометрових розмірів (1453 нм) при 2,0 % мас., при цьому збільшуючи діапазон розмірів частинок.

C18hyperImOTs також виявився високоефективним диспергуючим агентом для багатьох інших наноматеріалів, у тому числі графенів. Функціональний графен (ФГ), отриманий шляхом термічного відновлення оксиду графіту, легко розподіляється в полярних розчинниках за допомогою гомогенізації високого тиску і утворює в основному окремі наночастинки (НЧ) ФГ [36–38]. У присутності C18hyperImOTs, стабільні ФГ дисперсії утворюються і в неполярних середовищах, таких як толуол, тоді як дисперсії ФГ у чистому толуолі проходять швидку седиментацію.

В продовження роботи [35] авторами синтезовано катіонну апротонну йонну рідину шаруватої будови з гіперрозгалуженим поліетерним ядром (FPIL) та імідазолієвим катіоном, що містить частково фторований алкільний замісник та відповідну йонну рідину без фтору (PIL) [39]. Дана сполука може бути використана для застосування в фторидному нанофазному каталізі при отриманні наночастинок золота та срібла.

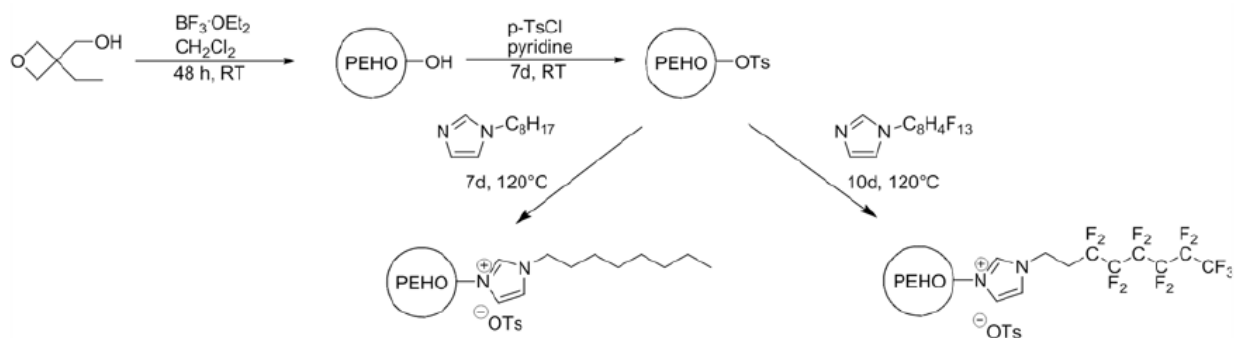


Рис. 1.3. Схема синтезу катіонних апротонних йонної рідин шаруватої будови з гіперрозгалуженим поліетерним ядром [39].

Йонні рідини отримувалися в три стадії по аналогії з роботою [35]. На першій стадії 3-етил-3-гідроксиметил-оксетан брав участь в катіонній поліконденсації, з отриманням гідроксифункціонального полі (3-етил-3-гідроксиметилотоксатину) (PEHO-OH) як гнучкого та термічностійкого поліетерного ядра зі ступенем розгалуження 0,49. M_n отриманого PEHO-OH становила до 1700 г / моль із полідисперсністю M_w/M_n 1,9. Температура склування даного полімеру становила 34°C і він мав термостабільність до 290°C.

На другій стадії PEHO-OH взаємодіяв з тозилхлоридом для одержання PEHO-OT із ступенем заміщення 95%, визначеного ^1H ЯМР спектроскопією. На третій стадії PEHO-OT алкілували N-(н-1H,1H,2H,2H-перфтороктил)імідазолом та N-(н-октил) імідазолом, для одержання PEHO-C8F13ImOTs (FPIL), що містить перфторгексильні групи у зовнішній оболонці, і відповідну безфторну PEHO-C8ImOTs (PIL), в складі яких тозилат виступає як протийон (Рис. 1.3). Молекулярна маса розрахована з PEHO-OT, і становить 5900 г/моль для PIL, та 8100г/моль для FPIL.

Значення T_g фторованої ОІР PEHO-C8F13ImOTs складає 62°C, в той час як значення T_g відповідного нефторованого аналогу PEHO-C8ImOTs знижувалася до 8°C завдяки нижчій молекулярній масі. Згідно з ТГА аналізом, включення 1H,1H,2H,2H-флуороктильних груп майже не впливала на термостійкість, що становила 320° С.

Було вивчено вплив PIL та FPIL на синтез наночастинок срібла та золота. Показано, що частинки нанометрових розмірів утворюються в присутності обох полімерів, але у випадку FPIL їх розміри є меншими та вони є краще диспергованими. Також було вивчено вплив концентрації полімерів на розміри наночастинок. Так, збільшення концентрації (F)PIL приводило до зменшення середнього розміру наночастинок.

Аналогічно, використовуючи PENO в роботі [40] розроблено простий спосіб синтезу апротонної амфіфільної гіперрозгалуженої OIP здатної до самозбірки, що утворює рН-чутливі забарвлені везикули.

Одностадійним аніонним обміном з метилоранжем (MO) синтезованої OIP отримано забарвлені рН-чутливі везикули, здатні змінювати забарвлення в водному середовищі відповідно до значення рН.

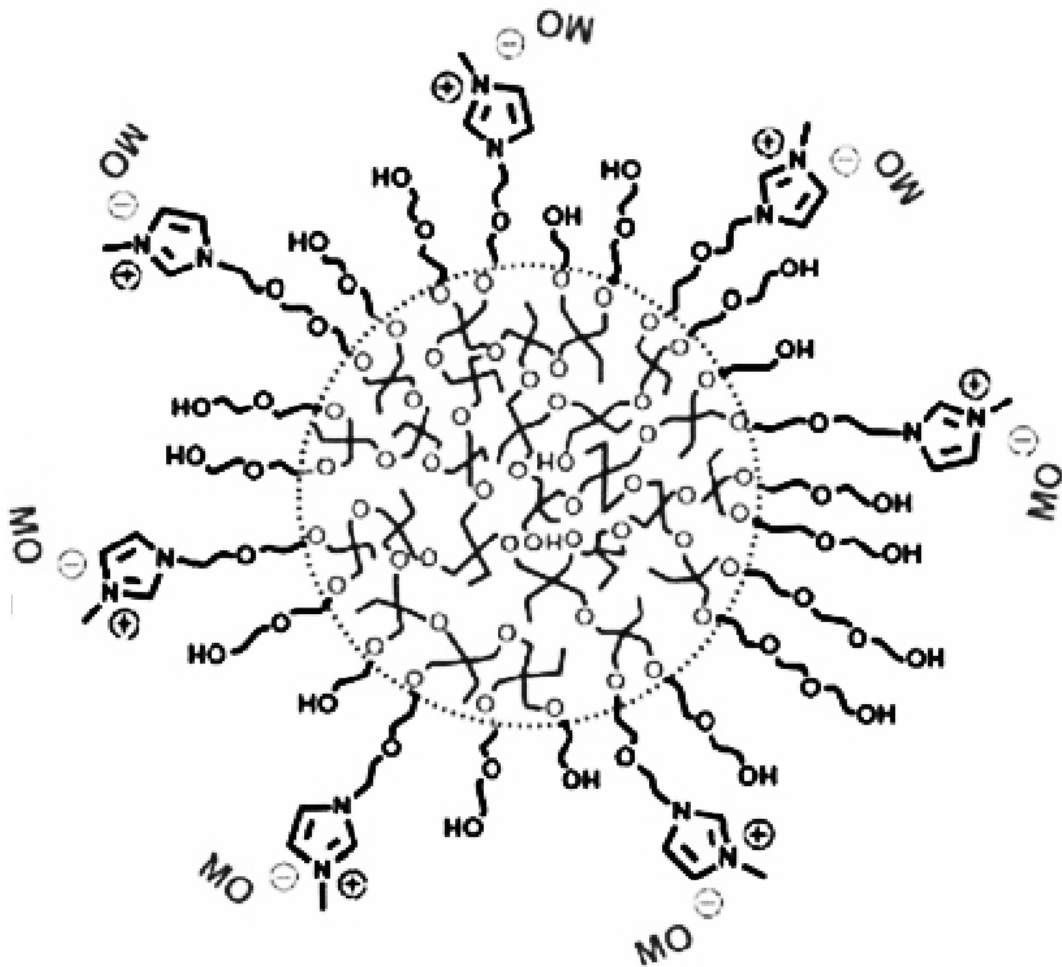


Рис 1.4. Будова амфіфільного НВР-ІЛ з метилоранж-аніонами[40].

Амфифільний гіперрозгалужений полі(3-етил-3-оксетанметанол) (ММ 8500 Da), як поліетерне ядро синтезувався за допомогою катіонної полімеризації. Він складався з гіперрозгалуженого ядра ($M_n = 4300$ Da, ступінь розгалуження = 43%) і великої кількості гідрофільних поліетиленоксидних фрагментів (ступінь полімеризації = 2).

На першій стадії отриманий поліетерполіол взаємодіяв з п-толуолсульфохлоридом (тозиллом), далі тозилатні групи заміщували 1-метилімідазол з одержанням катіонної йонної рідини. Амфифільний НВР-ІІ отримували заміщенням тозилат-аніонів на метилоранж-аніони методом діалізу (Рис. 1.4).

Полімерні везикули отримували за рахунок самоасоціації у водних розчинах амфифільної гіперрозгалуженої ОІР з метиловим оранжевим як протийоном.

Методом СЕМ встановлено, що агрегати утворені даною ОІР є сферичними частинками, а методом трансмісійної\пропускної електронної мікроскопії (ТЕМ) показано, що частинки є везикулами, оскільки існує чітка різниця контрастів в межах між границею поділу фаз і внутрішньою частиною кожної частинки. Середній діаметр везикул становив 320 нм.

При зміні рН з 1,50 до 9,08 везикули змінювали колір розчину з червоного на жовтий, і розчин ставав більш мутним через утворення агрегатів. При рН 1,50 розмір частинок становив менше 5 нм, що свідчить про розпадання везикул на окремі молекули, а при зміні від 2,85 до 5,17 розмір збільшувався з 100 нм до 400 нм і далі залишався сталим.

Також було отримано везикули з альбуміном крові, як протийоном. Частки отримані при асоціації даних йонних рідин мали розмір близько 10 мкм.

Такий тип аніон-заміщених везикул може бути функціоналізованим будь-якими аніонами за допомогою аніонного обміну. Перевага простої функціоналізації дозволяє широко застосовувати дані везикули в порівнянні з іншими полімерними везикулами.

На основі синтезованих в роботі [41] катіонних апротонних ОІР з гіперрозгалуженим полігліцидольним (HPG) ядром одержано полімерні літєві електроліти для застосування в літєвих джерелах струму.

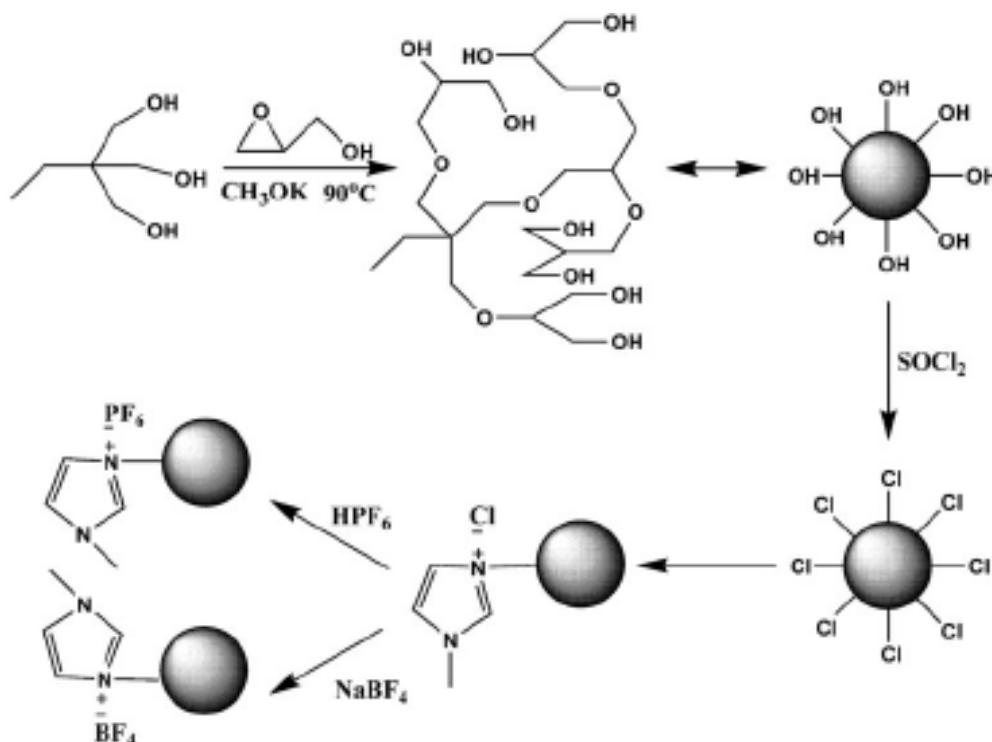


Рис. 1.5. Одержання катіонних апротонних ОІР з гіперрозгалуженим полігліцидольним ядром [41].

Гіперрозгалужений полігліцидол з кінцевими гідроксильними групами синтезовано аніонною полімеризацією гліцидолу з триметилпропановим ядром. Взаємодією з тїонїлхлоридом одержували хлорзаміщене похідне (HPG-Cl). Далі отримували ОІР взаємодією (HPG-Cl) з N-метилїмїдазолем з наступною заміною Cl^- аніонів взаємодією з гексафторфосфатною кислотою або натрій тетрафторборатом (Рис. 1.5).

За результатами ДСК отримані сполуки мають лише один перехід склування при відсутності піків плавлення, що вказує на те, що всі йонні рідини знаходяться в аморфному стані. $[\text{HPG-MeIm}]\text{Cl}$ мала вищу T_g порівняно з $[\text{HPG-MeIm}]\text{BF}_4$ і $[\text{HPG-MeIm}]\text{PF}_6$, що пояснюється авторами найбільшою інтенсивністю взаємодії між йонними групами в її складі.

В подальшому були отримані полімерні електроліти змішуванням йонних рідин та LiTFSI в розчині та наступним випарюванням розчинника. Показано що зі збільшенням вмісту LiTFSI в електроліті T_g зменшувалася. Це може бути спричинено тим, що наявність LiTFSI полегшувала рух молекулярних ланцюгів ОІР. Температури деструкції отриманих ОІР були більше 160°C , що відповідає вимогам до літєвих джерел струму. Йонна провідність полімерних електролітів збільшувалася із підвищенням температури, що вказує на йонний механізм провідності. Провідність електролітів змінювалася в ряду $[\text{HPG-MeIm}]\text{BF}_4/\text{LiTFSI} > [\text{HPG-MeIm}]\text{PF}_6/\text{LiTFSI} > [\text{HPG-MeIm}]\text{Cl}/\text{LiTFSI}$. Найвищою була йонна провідність $[\text{HPG-MeIm}]\text{BF}_4/\text{LiTFSI}$, що становила $3,5 \times 10^{-4}$ См/см при 30°C .

1.2 ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених олігоестерів

Як вихідні олігомери для синтезу ОІР даного типу використано комерційно доступний гіперрозгалужений поліестерполіол Boltorn[®] (Швеція) або ж гіперрозгалужені олігоестери, отримані реакціями пентаеритриту з тримелітовим ангідридом або епіхлоргідрином з дитіол-мономером та трієновим мономером. При синтезі ГР-ОІР були отримані йоннорідинні групи виключно апротонного типу.

В роботі [42] авторами синтезовано апротонні катіонні ГР-ОІР на основі поліестерів трьох генерацій, що містять 16, 24 та 56 йоннорідинних груп відповідно, з кінцевими імідазолій гексафторфосфатними, групами для використання як йонопровідних поліелектролітів.

На першому етапі було отримано три генерації гіперрозгалуженого ароматичного поліестеру з атомами хлору послідовними реакціями пентаеритриту з тримелітовим ангідридом та епіхлоргідрином.

Далі синтезували ОІР кватернізацією отриманих полімерів N-метилімідазолом і подальшим заміщенням аніонів хлору на гексафторфосфат-аніони з отриманням сполук **НВР-ІІ-А**, **НВР-ІІ-В** і **НВР-ІІ-С** (Рис. 1.6).

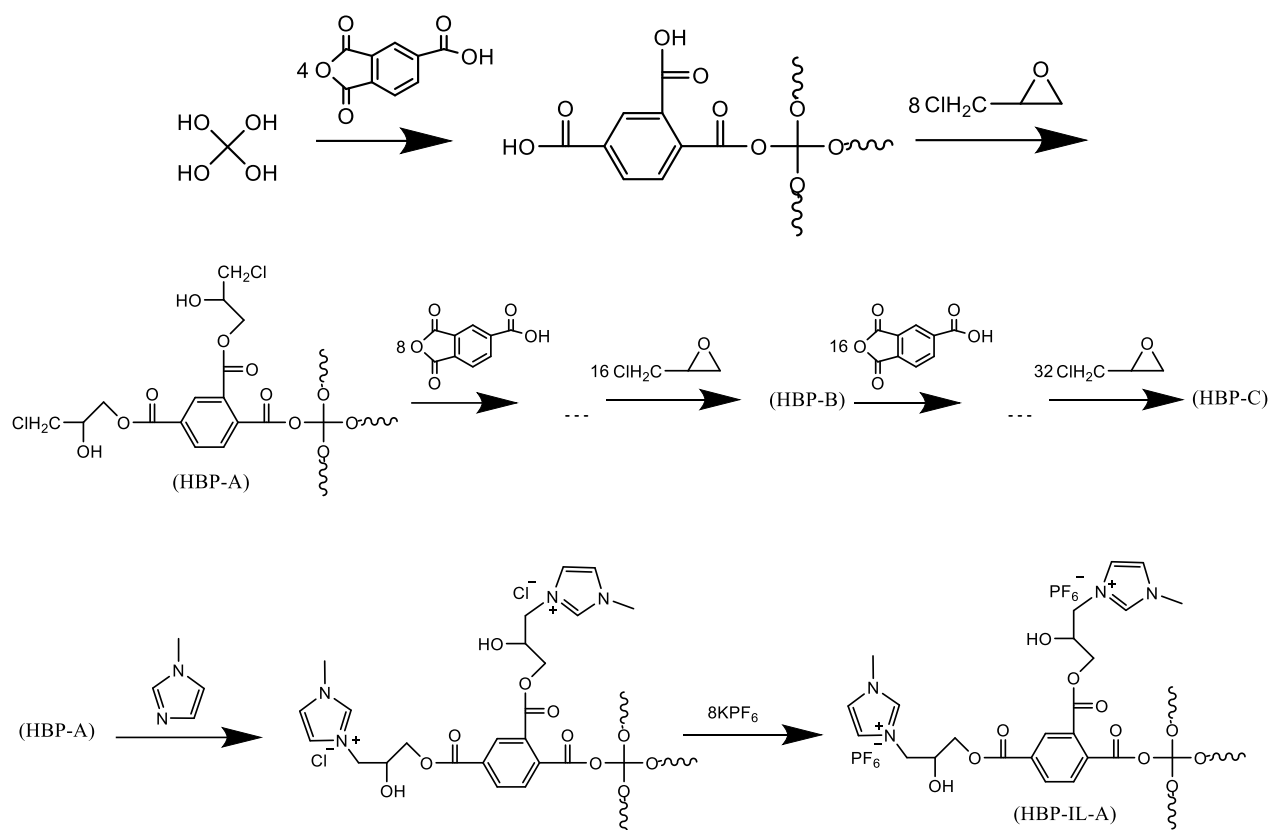


Рис. 1.6. Схема синтезу апротонних катіонних ГР-ОІР на основі поліестерів трьох генерацій [42].

Отримані зразки характеризуються однією T_g в від'ємній області і відсутністю піків плавлення, що свідчить про їх гомогенність та аморфну структуру. Значення T_g вказано в табл.1.3. При цьому спостерігається зменшення T_g зі збільшенням номеру генерації i , відповідно, збільшенням вмісту йоннорідинних груп. Згідно з даними ТГА температура початку термоокислювальної деструкції становила 270-280°C.

Провідність ОІР наведена в табл. 1.3, є аніонною і зростає з ростом числа кінцевих імідазолій гексафторфосфатних йонів як носіїв заряду в їх складі. Йонна провідність для даних полімерів описується рівнянням Арреніуса:

$\sigma = A_{\text{exp}} (-E_a / RT)$, де A - константа, E_a - енергія активації, T - абсолютна температура, R – універсальна газова стала;

що свідчить про стрибковий механізм провідності. Енергія активації йонної провідності для даних зразків вказана в Табл. 1.3 і корелює зі значеннями їх провідностей: із зменшенням енергії активації сполук їх провідність зростає.

Таблиця 1.3

Структура та властивості гіперрозгалужених полімерних електролітів [42]

Полімер	T _g , (°C)	E _a , кДж/моль	σ _{ac} , См/см	
			30°C	80°C
НВР-ІІ-А	-53	56.97	6.5 × 10 ⁻⁵	1.7 × 10 ⁻³
НВР-ІІ-В	-57	55.73	2.2 × 10 ⁻⁴	4.3 × 10 ⁻³
НВР-ІІ-С	-58	53.27	2.4 × 10 ⁻⁴	4.9 × 10 ⁻³

При підвищенні температури різниця в величині провідностей ОІР зменшується. Так, при 30°C значення провідності **НВР-ІІ-С** у 4 рази більше за відповідне значення для **НВР-ІІ-А**, а при зростанні температури до 80°C, значення провідності **НВР-ІІ-С** у 3 рази більше за значення для **НВР-ІІ-А**.

Зіставленням даних T_g і йонної провідності показано, що гіперрозгалужені полімерні електроліти з нижчою T_g демонструють вищу йонну провідність.

НВР-ІІ-С показав найвищу йонну провідність серед описаних зразків, що, вірогідно, пов'язане з найменшим значенням енергії активації та найбільшою густиною йонних груп в його складі. [42]

Як каталізатори для лужного гідролізу волокон поліетилентерафталату (ПЕТ) в роботі [43] було синтезовано серію катіонних апротонних гіперрозгалужених поліестерів з довголанцюговими алкільніними замісниками з кінцевими кватернізованими амонієвими групами (QHPE).

Як вихідну сполуку було використано комерційно доступний гіперрозгалужений поліестерполіол Voltorn[®] H30 що містить 32 гідроксильні

групи з M_w 3500 г/моль і полідисперсністю 1,5. Синтез QHPE проводився у дві стадії. На першій стадії синтезували довголанцюговий алкілєпоксипропілдиметиламмонійхлорид (ЕРА) реакцією між епіхлоргідрином та довголанцюговими алкілдиметилами́нами, де замісники мали довжину ланцюга C8, C12, C16 та C18. На другому етапі отримували QHPE взаємодією гіперрозгалуженого поліестерполіолу з 2,3-єпоксипропілкалкілдиметиламмоній хлоридом в присутності NaOH (Рис. 1.7).

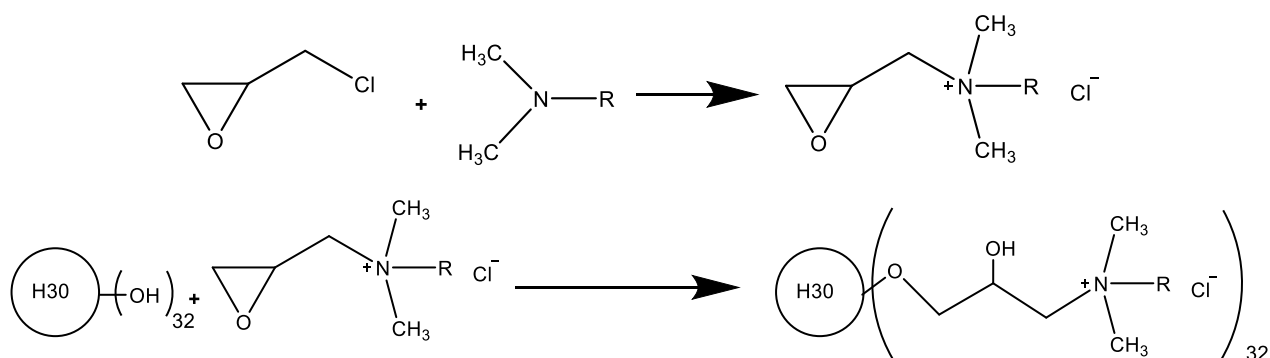


Рис. 1.7. Схема синтезу катіонних апротонних гіперрозгалужених полієстерів з довголанцюговими алкільними замісниками з кватернізованими амонієвими групами [43].

Всі QHPE розчинні у воді, причому їх розчинність зменшується зі збільшенням довжини алкільних груп біля четвертинного амонію. Амфифільність QHPE, обумовлена гідрофільними йонними групами і гідрофобними алкільними хвостами в їх складі, забезпечує поверхневу активність даних речовин у водних розчинах. ККМ визначали з концентраційних залежностей електричної провідності розчинів QHPE, значення яких складали 0,1-5,0 г/дм³. Зі збільшенням довжини алкільного ланцюга спостерігалось зменшення значень ККМ.

Досліджено швидкість лужного гідролізу ПЕТ з використанням отриманих каталізаторів QHPE (H30C8N, H30C12N, H30C16N або H30C18N). Для порівняння вивчався вплив на лужний гідроліз ПЕТ гексадецил триметиламоній броміду, що є традиційним каталізатором лужного гідролізу.

QHPE значно прискорювали гідроліз ПЕТ навіть при невеликих концентраціях. Втрата маси ПЕТ збільшувалася із збільшенням концентрації QHPE, а найбільша втрата маси спостерігалася при концентраціях рівних значенням ККМ. Каталізатори з довгими алкільними замісниками показували кращі значення втрати маси в процесі гідролізу, і потребували менших концентрацій для досягнення рівноваги, завдяки кращій адсорбції на поверхні волокон. Також показано що втрата маси збільшувалася зі збільшенням концентрації NaOH, температури і часу гідролізу. H30C16N показав кращу ефективність (30% втрати маси при концентрації 1,6 г/дм³) порівняно з гексадецил триметиламоній бромідом (до 25% втрати маси при концентрації 1,6 г/дм³), що пояснюється авторами наступними причинами. Перша - це ефект великої кількості амонієвих груп і відповідно більше електростатичних взаємодій з OH⁻-аніонами в розчині. Друга - H30C16N краще сорбується на поверхні ПЕТ волокон і має слабшу взаємодію зі зв'язаними OH⁻-аніонами на поверхні волокон через його більший молекулярний об'єм, що полегшує атаку OH⁻ на позитивно-заряджені атоми карбону ПЕТ.

Для отримання ефективного адсорбента для аніонних барвників в роботі [44] було синтезовано гідрофобну катіонну апротонну гіперрозгалужену йонну рідину (ГІР) з імідазолій-катіонами в головному ланцюгу і гексафторфосфат-протийонами (Рис. 1.9).

Гідрофобна ГІР отримана шляхом полімеризації між дитіол-мономером та трієновим мономером по схемі A2 + B3 з подальшим йонним обміном Cl⁻аніонів на PF₆⁻аніони. Мономер A2, що містив дві тіольні групи, отримували реакцією естерифікації етиленгліколю з 3-меркаптопропіоновою кислотою (Рис. 1.8). Йоннорідинний мономер B3 з трьома вінільними групами, отримували в дві стадії: спершу естерифікували триметиллетан з хлороцтовою кислотою, і далі кватернізували отриману сполуку N-вінілімідазолом (Рис. 1.8).

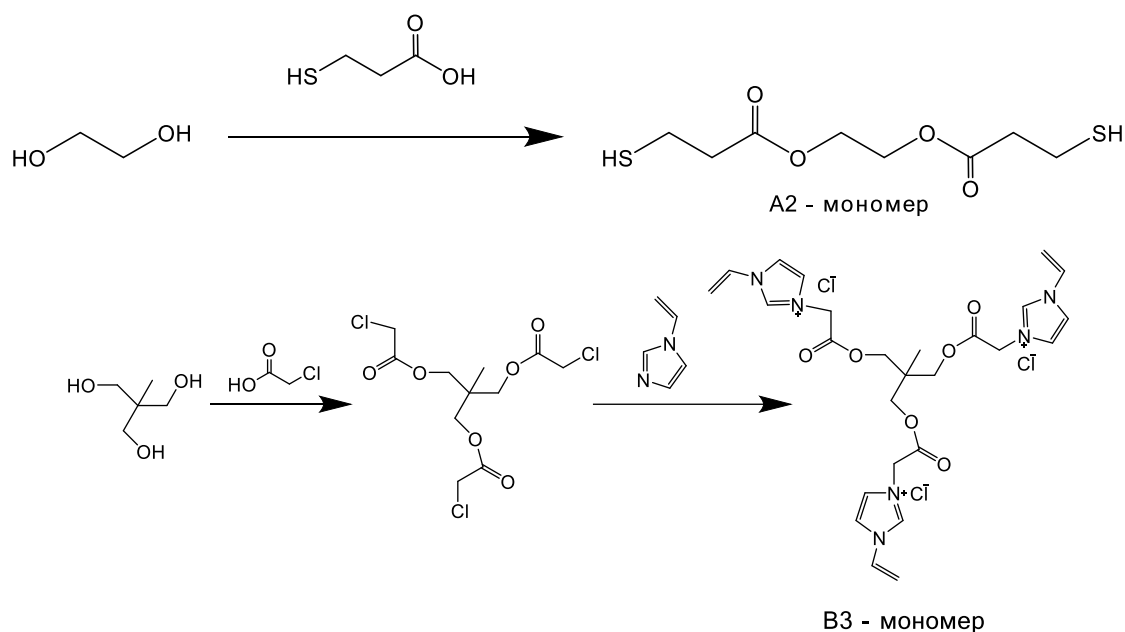


Рис. 1.8. Схема одержання мономерів для гідрофобної катіонної апротонної ГІР [44].

Полімеризацію проводили з молярним співвідношенням мономерів 2,1 : 1 відповідно в суміші етанолу і ДМФА 1 : 1. Показано, що використана суміш розчинників зменшувала кількість побічних реакцій по подвійним зв'язкам.

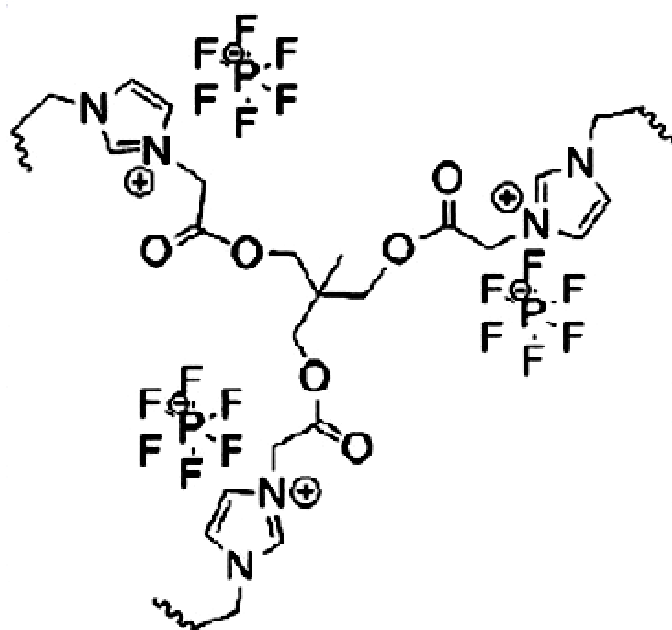


Рис. 1.9. Структурна ланка гідрофобної катіонної апротонної ГІР [44].

Гіперрозгалужений адсорбент ефективно адсорбував аніонні барвники, такі як червоний конго, метилоранж та кислотний фуксин, з їх водних розчинів, тоді як в подібних умовах катіонні барвники, такі як метиленовий синій, метиловий фіолетовий та малахітовий зелений адсорбувалися в дуже малих кількостях. Така вибіркова адсорбція може бути використана для розділення суміші катіонних та аніонних барвників.

Механізм адсорбції вивчено методами СЕМ, EDX та TEM. Показано, що порожнини, утворені гіперрозгалуженою структурою, відіграють важливу роль у підвищеній здатності ГІР адсорбувати червоний конго. Висока адсорбційна здатність при малій площі поверхні ($1,65 \text{ м}^2/\text{г}$) додатково свідчить, що адсорбція переважно здійснюється за рахунок порожнин, утворених гіперрозгалуженою структурою.

1.3 Катіонні ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених поліамідоамінів

Дані олігомери отримували на основі поліамідоамінних ядер, а сформовані йоннорідинні групи є виключно протонними. Вивчення їх властивостей переважно акцентовано на дослідженні рідкокристалічних властивостей.

В роботі [45] було розроблені іонні комплекси, які можуть міцно взаємодіяти з прекурсорами неорганічних речовин різної природи, та які є перспективними для формування однорідних гібридних матеріалів у термотропних структурах.

Поставлена мета досягалась синтезом термотропних рідких кристалів здатних утворювати стовпчасту прямокутну і ламелярну термотропні мезофази, які були отримані на основі гіперрозгалуженого поліамідоаміну і натрій додецилсульфату.

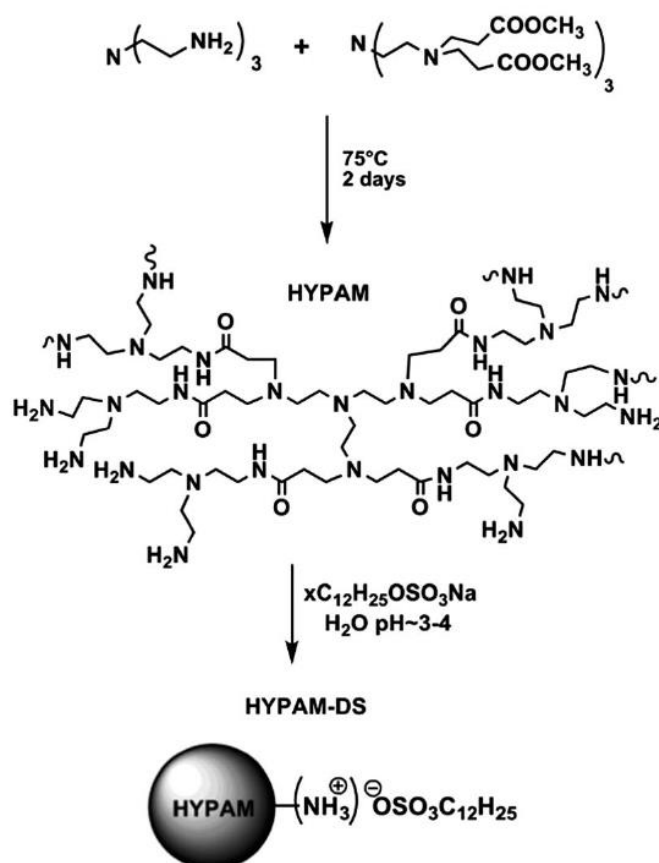


Рис. 1.10. Іонний комплекс на основі гіперрозгалуженого поліамідоаміну і натрій додецилсульфату [45].

Гіперрозгалужені поліамідоамінні ядра третьої, четвертої і п'ятої генерації, що містять 32, 64 і 128 кінцевих груп відповідно, отримані взаємодією три(2-аміноетил)амін з три(2-ди(метилакрилат)аміноетил)амін. Надалі кінцеві аміногрупи було модифіковано додецилсульфатом з отриманням іонного комплексу (Рис. 1.10), який добре розчиняється в ТГФ та хлороформі, (на відміну від вихідних речовин). Також були отримані комплекси на основі поліамідоаміну четвертої генерації з неповним заміщенням аміногруп.

Структура отриманих сполук досліджена методами ДСК, поляризаційною оптичною мікроскопією (ПОМ) і малокутового рентгеноструктурного аналізу (SAXS). Для майже всіх комплексів піки температур склування, були практично непомітними, що може бути

пов'язане з високою кристалічністю сполук, при цьому проявлялися два піки плавлення кристалічної фази в межах $T_1=23-45^\circ\text{C}$ і $T_2=47-65^\circ\text{C}$.

Нижче T_1 і в межах $T_1 - T_2$ з допомогою ПОМ виявлено рідкокристалічні (РК) структури різних типів, що свідчить про існування двох різних РК фаз в даних речовинах. При подальшому підвищенні температури властивості двозаломлення втрачалися. Отримані структури можуть бути приписані стовпчастій (нижче T_1) і ламелярній мезофазам (між T_1 і T_2). Характер цих мезофаз чітко визначався методом SAXS.

Для даних сполук було систематично вивчено вплив ММ та вмісту йонних груп на спостережувані мезоморфні властивості, які очікувано змінювалися як описано в [46].

Також в даній роботі оцінювалася здатність мезоморфних йонних рідин сприяти утворенню наночастинок (НЧ) золота. Їх синтез проводили в стовпчастій фазі (20°C), в пластинчастій фазі (30 або 40°C) та в ізотропному стані (50 та 65°C), щоб оцінити вплив стану рідкокристалічної організації на процес росту НЧ. Наночастинки отримані в стовпчастій або ламелярній фазі мали схожі розміри. В той час як НЧ отримані в ізотропних умовах мали більші розміри через порушення мезоморфного впорядкування. Слід зазначити, що збільшення ММ комплексу приводило до суттєвого зменшення розміру НЧ золота. Таке зменшення може бути пов'язано із збільшенням в'язкості РК фази. В цілому мезоморфні іонні гіперрозгалужені полімери забезпечували однорідне середовище для розподілу солі золота в об'ємі рідкокристалічного олігомеру. А зменшення температури середовища приводило до утворення наночастинок золота з нижчою дисперсністю по розмірах.

Як модельну систему для вивчення більш складних глобулярних білково-ліпідних комплексів в колоїдному стані в роботі [47] отримані термотропні іонні рідкі кристали завдяки самоорганізації катіонного гіперрозгалуженого поліпептиду і аніонного сурфактанту (Рис. 1.11). Окрім

ТОГО, вивчалася можливість виникнення нових способів самозбірки комплексу поліпептиду з гіперрозгалуженим ланцюгом.

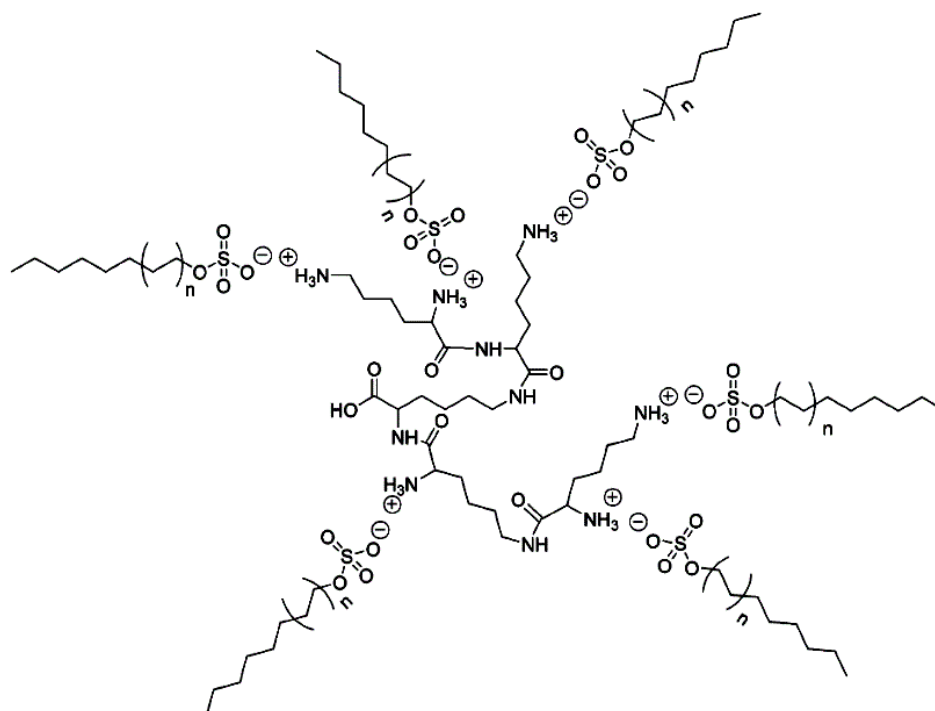


Рис. 1.11. Катіонний гіперрозгалужений поліпептид з аніонним сурфактантом [47].

Гіперрозгалужені полімери, були одержані за допомогою каталітичної термічної полімеризації L-лізин моногідрохлориду. Утворений гіперрозгалужений полілізин (НВРЛ) $M_n \sim 6000$ г/моль мав ступінь розгалуження (DB) 0,35-0,45 і середню кількість відгалужень 0,15-0,25. Шляхом діалізу були виділені фракції з різними молекулярними масами 3600, 7500, 9600.

Комплекси НВРЛ-поверхнево-активних речовин одержували додаванням розбавленого розчину поверхнево-активних (C8, C12, C18) натрій сульфонатів до розчину НВРЛ. Досліджено структурну організацію твердої фази та розчину надмолекулярних катіонних комплексів гіперрозгалужених поліпептидів, методами ДСК, ПОМ та мало- та ширококутового рентгеноструктурного аналізу.

Радіус гірації полімерного ланцюга гіперрозгалужених пептидів і для відповідних комплексів з поверхневоактивними речовинами (ПАР) збільшувався зі збільшенням молекулярної маси НВРЛ, але досягав плато значень 3,7 і 4,0 нм для НВРЛ (7500 г/моль) та комплексу на його основі відповідно. Аналізом властивостей комплексів в твердому стані НВРЛ показано утворення рідкокристалічних фаз унаслідок сегрегації алкільних ланцюгів та НВРЛ полімеру. При використанні ПАР з коротким (С8) хвостом, сегрегація була недостатньою, щоб викликати розділення мікрофаз дальнього порядку, а тому спостерігалися рідкокристалічні фази з розподілом ближнього порядку.

При збільшенні довжини ланцюга ПАР (С12 і С18), спостерігалася наявність стовбчастої гексагональної та ламелярної РК фази. Проте наявність стовпчастої гексагональної фази в комплексах НВРЛ з ПАР являє собою новий і несподіваний результат. Для переважної більшості РК фаз, описаних у літературі, що базується на лінійних поліпептидах, повідомляється лише ламелярна упаковка поліпептидних поверхнево-активних комплексів. Таким чином, наявність стовбчастої гексагональної фази в комплексах НВРЛ-С12 вірогідно пов'язана з розгалуженою структурою НВРЛ.

Комбінуванням ПОМ з рентгеноструктурним аналізом, показано два різних типи структурних переходів при двох різних температурах T_{ON} (order-nematic) і T_{NI} (nematic-isotropic). Перший з них пов'язаний з руйнуванням двовимірного стовпчико-гексагонального впорядкування з утворенням ламелярної РК фази при досягненні T_{ON} . При збільшенні температури до T_{NI} в системі відбувався нематико-ізотропний перехід із повною втратою властивостей двозаломлення. Молекулярна маса НВРЛ не впливала на мезофазну структуру, але сприяла підвищенню T_{ON} і T_{NI} , а полідисперсність НВРЛ мала протилежний ефект. На основі цих висновків були запропоновані структурні моделі для організації НВРЛ-ліпідного комплексу в твердому стані при температурах $T < T_{ON}$, $T_{ON} < T < T_{NI}$ і $T > T_{NI}$.

З метою дослідження нематичних фаз, які є незвичними для дендритних LC-полімерів і відкривають новий потенціал для switching технологій та застосування в електрооптіці, в роботі [48] були синтезовані світлочутливі термотропні йонні надмолекулярні комплекси з нематичною РК мезофазою на основі метильованого гіперрозгалуженого поліетиленіміну та здатної до утворення мезогенної фази карбонової кислоти, а їх РК властивості продовжували вивчати в роботі [49].

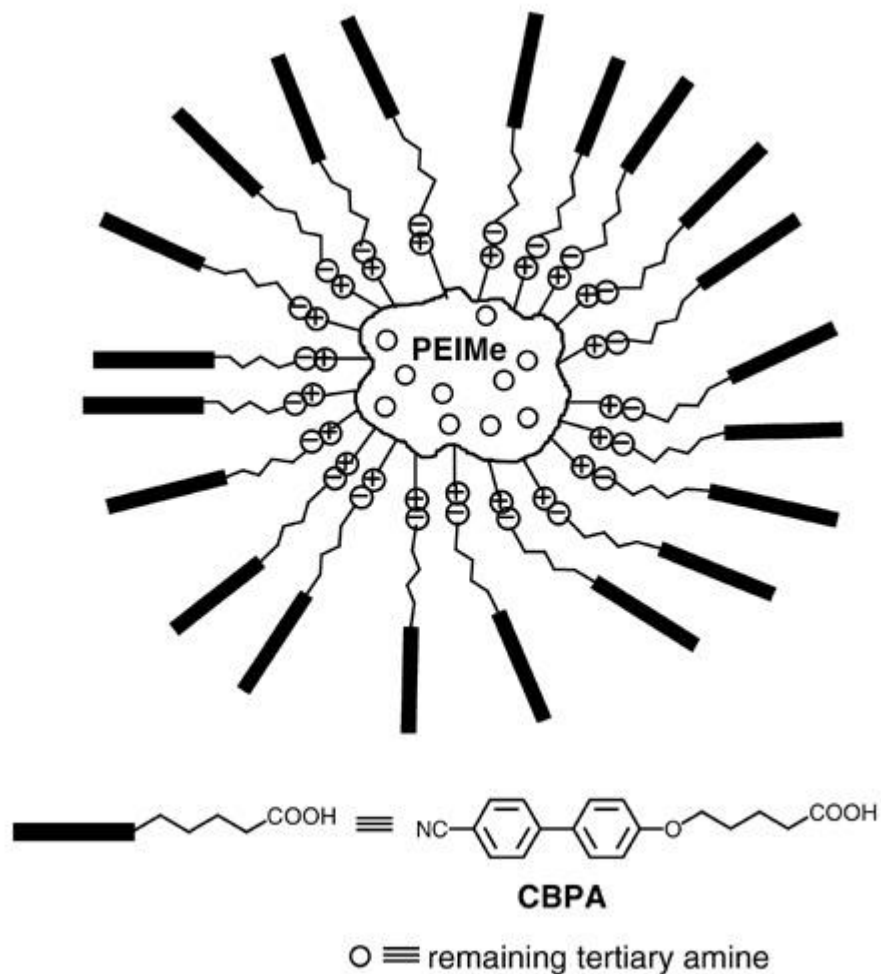


Рис. 1.12. Комплекс поверхнево-активного поліелектроліт-мезогенного сурфактанту PEI10KMe-CBPA [49].

Метильовані поліетиленіміни (PEI) PEI10KMe та PEI1,8KMe отримували взаємодією готових гіперрозгалужених поліетиленімінів PEI10K ($M_n = 10000$ г/моль, $M_w/M_n = 2,5$), PEI1,8K ($M_n = 1800$ г/моль, $M_w/M_n = 1,14$) з сумішшю формальдегіду та мурашиної кислоти. Одержаний

коричневий залишок обробляли розчином гідроксиду натрію до $\text{pH} > 10$ одержуючи жовту маслянисту речовину.

Комплекси поверхнево-активних поліелектроліт-мезогенних сурфактантів, одержували додаванням мезогенної карбонової кислоти до отриманих PEI10KMe та PEI1,8KMe, а молярне співвідношення (x) 5-(п-ціанобіфеноксипентанової кислоти СВРА до амінних груп PEIMe змінювалося в межах 0,1-0,7. Отримані комплекси (PEI10KMe-СВРАx) і (PEI1,8KMe-СВРАx) (Рис. 1.12) були в'язкими та непрозорими, за винятком тих, що були приготовлені з низьким вмістом СВРА (x = 0,1). Отримані комплекси не розчинні у воді і етанолі, слабо розчинні в гарячому дихлорметані та хлороформі, і розчинні в диметилсульфоксиді і циклогексаноні за температури 60°C.

Ідентифікація рідкокристалічної фази здійснювалася на основі методу поляризаційної оптичної мікроскопії (ПОМ). Синтезовані комплекси мали нематичну мезофазу, що була ідентифікована за оптичними текстурами та була підтверджена методом рентгеноструктурного аналізу. Міжмолекулярна взаємодія повністю метильованих гіперрозгалужених PEI з СВРА приводила до утворення надмолекулярних комплексів з термотропними РК мезофазами. На відміну від звичайних смектичних мезофаз більшості дендритних РК-полімерів, для даних систем спостерігалось утворення нематичних РК фаз. Комплексоутворення PEI та кислотою як мезогенним компонентом обумовлено електростатичною взаємодією між карбоксилатними групами та кінцевими аміногрупами амонію PEI.

Властивості полімерних комплексів досліджувалась шляхом комбінування ПОМ, ДСК та рентгеноструктурного аналізу (SAXS та WAXS). РК поведінка надмолекулярних комплексів PEI10KMe-СВРАx та PEI1,8KMe-СВРАx у всіх матеріалах виявляється у наявності РК фази за температури навколишнього середовища, за винятком комплексів з низьким вмістом СВРА (x = 0,1) які були аморфними.

З ДСК-аналізу встановлено що T_g кожного комплексу (PEI Me -СВРА x) була вищою порівняно з метильованим PEI, однак значення T_g (-30 – +5°C) залишаються нижче кімнатної температури. Мезогенний прекурсор СВРА виявляв лише монотропну нематичну мезофазу при охолодженні з ізотропної фази в інтервалі 103-123°C, про що свідчать ДСК та ПОМ. ДСК комплексів PEI10KMe-СВРА і PEI1.8KMe-СВРА, приготовані з $x = 0,3-0,7$, показують перехід від склоподібної до мезофази та перехід від мезофази до ізотропної рідини. Етальпія переходу та характер мезофази, що спостерігаються в ПОМ, свідчили про наявність нематичного порядку, що підтверджувало формування нематичної фази LC надмолекулярними комплексами СВРА з PEI Me .

Наявна в літературі інформація щодо ГР-ОІР стосується синтезу, структури і властивостей лише сполук катіонного типу. В її рамках класифіковано ГР-ОІР на основі протонних і апротонних олігоестерних, олігоестерних та олігоамідоамінних гіперрозгалужених ядер. Показано широкі можливості цілеспрямованої зміни будови, структури і властивостей таких сполук ГР-ОІР завдяки глобулярній структурі, амфіфільності і поліфункціональності мають значні переваги в плані молекулярної самоорганізації перед лінійними аналогами [6]. Відзначається їх стійкість до агрегації, можливість утворення більш різноманітних за структурою упорядкованих і лабільних фаз в розчині і на міжфазній поверхні, що реагують на зовнішній вплив [6]. Зокрема, особливий інтерес викликає утворення таких упорядкованих структур як рідкі кристали [45, 47, 49–54], міцели [55–59], везикули [40, 60–64].

Такі ієрархічні структури ГР-ОІР становлять інтерес для ряду практичних застосувань, таких як електроліти для акумуляторів, сонячні і паливні комірки, твердотільні суперконденсатори, йонообмінні смоли для очистки води, мембрани для розділення газових сумішей, високоефективні сенсори тощо [3–5, 5–7, 11, 44, 47, 65–70].

В той же час слід зазначити що інформація про аніонні ГР-ОІР відсутня. При вивченні ПІР встановлено, що зміна знаку заряду на полімерному ланцюзі надає нові можливості цілеспрямованої зміни їх структури і властивостей [7]. Наприклад, аніонним ПІР притаманний більш високий рівень йонної провідності, ніж катіонним [7, 33]. В [33] показано що в аніонних ПІР підвищується мобільність катіонного протийону, що в свою чергу призводить до зниження їх T_g . Це обумовлює перспективність синтезу аніонних ГР-ОІР як напрямку розробки поліелектролітів в аспекті наукових досліджень та практичного використання.

Виходячи з цього, розробка методів синтезу аніонних ГР-ОІР, дослідження особливостей їх структуроутворення і самоорганізації в конденсованому стані і на межі поділу фаз, а також властивостей є перспективним напрямком в плані створення нових йонвмісних реакційноздатних олігомерних сполук і полімерних електролітних систем для різних галузей споживання.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини і розчинники

N-метилімідазол ("Aldrich", 99%), 1,2,4-1H-триазол ("Acros", 99.5%), n-октадецилізоціанат ("Aldrich", 98%), циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти ("Aldrich", 90%) використані без додаткового очищення. Гіперрозгалужені аліфатичні олігоестерполіоли Boltorn® H20, H30, H40 ("Perstorp" Sweden) очищали шляхом переосадження з ДМФА в ефір з наступною сушкою у вакуумі за температури 45-60°C протягом 6 годин (еквівалентні ММ олігомерів по гідроксильних груп, визначені методом ацилювання, складають відповідно 118,5, 117,0 і 125,2 г/екв).

Фталевий ангідрид очищений шляхом сублімації. ДМФА, діетиловий етер, ацетон, ізопропанол, ацетонітрил очищували перегонкою перед використанням. Вміст кислотних груп в синтезованих на проміжній стадії гіперрозгалужених карбоксильних і сульфонових похідних визначали методом зворотного кислотно-основного титрування [71].

2.2 Синтез аніонних гіперрозгалужених ОІР на основі карбоксил-та сульфопохідних олігоестерполіолів

2.2.1 Синтез аніонних протонних гіперрозгалужених ОІР на основі карбоксилпохідних олігоестерполіолів

Вихідні олігомерні карбонові кислоти НВР-(СООН)₁₆, НВР-(СООН)₃₂, НВР-(СООН)₆₄ синтезовано взаємодією відповідних гіперрозгалужених аліфатичних олігоестерполіолів Boltorn® H20, H30, H40 з фталевим ангідридом у співвідношенні ОН : ангідрид = 1 : 1,05 відповідно до розробленої нами методики [13].

НВР-(СООН)₁₆. До розчину 1,423 г (0,0121 г-екв) олігоестерполіолу Boltorn® H20 в 5 мл ДМФА при 80°C додавали 1,795 г (0,0121 г-екв) фталевого ангідриду і проводили реакцію протягом 20 годин відповідно до

раніше описаної методики [13]. Далі розчинник частково видаляли при зниженому тиску, а отриманий продукт переосаджували з ДМФА в діетиловий етер. Вихід складав 2,50 г (78,1%). Вміст карбоксильних груп 15,8% (розраховано 16,9%). Продукт є прозорою світло-жовтою в'язкою речовиною, добре розчинною у ацетоні, етилацетаті, хлороформі, ДМФА і нерозчинною в ацетонітрилі, гексані.

Олігомерні кислоти **НВР-(СООН)₃₂** і **НВР-(СООН)₆₄** отримані за аналогічною методикою за винятком того що використовувалися олігоестерполіоли Voltorn® Н30 і Voltorn® Н40; виходи склали 2,63 г (82,2%) і 2,62 г (81,9%), а вміст карбоксильних груп становив 15,6% (розраховано 17,3%) і 15,3% (розраховано 16,5%) відповідно. Продукти є прозорими світло-коричневими в'язкими рідинами, добре розчинними в ацетоні, спирті, ДМФА, ДМСО.

Протонні ОІР отримані нейтралізацією синтезованих карбоксильних похідних олігоестерполіолів еквівалентною кількістю 1-метилімідазола або 1,2,4-1Н-триазолу.

НВР-([COO]⁻[НМim]⁺)₁₆ отримана нейтралізацією 1,94 г (0,0068 г-екв) кислоти **НВР-(СООН)₁₆** і 0,558 г 1-метилімідазола (0,0068 г-екв) в 8 мл ацетону. Розчинник частково упарювали, а продукт переосаджували з ацетону в діетиловий етер. Отриману ОІР сушили до постійної маси при 40-50°C. Вихід 1,82 г (72,6%). Продукт є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною у воді, ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ і нерозчинною в етилацетаті, бензолі, хлороформі і гексані.

ІЧ-спектр **НВР-([COO]⁻[НМim]⁺)₁₆**: ν C=O (1730) cm^{-1} , ν ar C-C (1556, 1597) cm^{-1} , ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1072, 1124, 1283) cm^{-1} , ν al C-H (2883, 2943) cm^{-1} , δ C-H метиленових груп (1470) cm^{-1} , ν ar C-H (3070) cm^{-1} , обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1820-2150) cm^{-1} , ν і comb N⁺-H (2500-3600) cm^{-1} , ν N-H⁺ (2250-2700) cm^{-1} , ν C-H імідазолієвого катіона (3145) cm^{-1} . ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0,99-1,12 м. д. (CH₃-), 3,38-3,52 м. д. (-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3,70 м. д. (-N(CH₃)-), 3,82-4,31 м. д. (-CH₂OC(O)-),

7,11 м.д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,28 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,50-8,02 м. д. (-Ar-H, -NH⁺=CH-N(CH₃)-).

ОІР **НВР-([COO]⁻[НМim]⁺)₃₂**, синтезована за аналогічною методикою де в якості вихідної кислоти була використана **НВР-(COOH)₃₂**, є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ і нерозчинною в етилацетаті, бензолі, хлороформі і гексані. Вихід 1,04 г (69,6%). ІЧ-спектр: ν C=O (1730) см⁻¹, ν ar C-C (1556, 1593) см⁻¹, ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1072, 1123) см⁻¹, ν al C-H (2883, 2943) см⁻¹, δ CH₂ (1470) см⁻¹, ar C-H (3071) см⁻¹, обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1830-2150) см⁻¹, ν N-H⁺ (2250-2675) см⁻¹, ν C-H імідазолієвого катіона (3145) см⁻¹. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0,90-1,32 м. д. (CH₃- (a)), 3,32-3,58 м. д. (-OCH₂CH₂OC(O)- (c)), 3,65 м. д. (-N(CH₃)- (l)), 3,77-4,21 м. д. (-C(CH₃)(COO-)CH₂C₂OC(O)- (b)), 4,21-4,41 м. д. (-OCH₂C(CH₂O-) (d)), 6,98 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,17 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)- (i)), 7,44-8,15 м. д. (-Ar-H (e-h), -NH⁺=CH-N(CH₃)-).

Сполука **НВР-([COO]⁻[НTri]⁺)₃₂** отримана за аналогічною методикою. Як вихідна була використана кислота **НВР-(COOH)₃₂**. Продукт є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в етанолі, ТГФ, ДМФА, ДМСО і погано розчинною у воді, етилацетаті, бензолі, хлороформі, ефірі і гексані. Вихід 1,14 г (76%).

ІЧ-спектр: ν C=O (1730) см⁻¹, ν ar C-C (1556, 1580) см⁻¹, ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1072, 1124) см⁻¹, ν al C-H (2883, 2962) см⁻¹, δ CH₂ (1470) см⁻¹, ar C-H (3076) см⁻¹, обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1825-2150) см⁻¹, ν N-H⁺ (2250-2680) см⁻¹. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0,92-1,28 м. д. (CH₃-), 3,20-3,58 м. д. (-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3,70 м.д. (-N(CH₃)-), 4,00-4,41 м. д. (-CH₂OC(O)-), 7,44-8,01 м. д. (-Ar-H, -NH=CH-NH-), 8,26 м. д. (-NH⁺-CH=NH-).

ОІР **НВР-([COO]⁻[НMim]⁺)₆₄** синтезована за вищевказаною методикою з використанням в якості вихідної кислоти **НВР-(COOH)₆₄**, і є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ДМФА, ДМСО,

етанолі, ТГФ і нерозчинною у воді, етилацетаті, бензолі, хлороформі і гексані. Вихід 1,64 г (65,6%).

ІЧ-спектр: ν C=O (1732) cm^{-1} , ν ar C-C (1556, 1582) cm^{-1} , ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1072, 1124) cm^{-1} , ν al C-H (2883, 2941) cm^{-1} , δ CH₂ (1470) cm^{-1} , ar C-H (3072) cm^{-1} , обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1820-2150) cm^{-1} , ν N-H⁺ (2250-2680) cm^{-1} , ν C-H імідазолієвого катіона (3145) cm^{-1} . ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 1,01-1,26 м. д. (CH₃-), 3,39-3,53 м. д. (-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3,71 м. д. (-N(CH₃)-), 4,10-4,36 м. д. (-CH₂OC(O)-), 7,16 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,31 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,50-8,10 м. д. (-Ar-H, -NH⁺=CH-N(CH₃)-).

2.2.2 Синтез аніонної протонної гіперрозгалуженої ОІР на основі сульфопохідної олігоестерполіолу

Синтез гіперрозгалуженої амфифільної олігомерної сульфокислоти **НВР-(SO₃H)₃₂** проводили наступним чином. До 3,421 г (0,0292 г-екв) олігоестерполіолу Voltorn[®] Н30 в 7 мл ДМФА при 80°C додавали 5,977 г (0,0292 г-екв) 2-сульфобензойного ангідриду і проводили реакцію протягом 20 годин. Далі розчинник частково видаляли при зниженому тиску, а отриманий продукт висаджували в діетиловий етер. Вихід склав 7,47 г (84,9%). Вміст сульфонатних груп 15,8% (розраховано 16,9%). Продукт є світло-коричневою твердою речовиною, легко розчинною у воді, ДМФА, ДМСО і нерозчинною в ацетонітрилі, гексані.

Сполука **НВР-([SO₃]⁻[НМim⁺])₃₂** синтезована за аналогічною з **НВР-([COO]⁻[НМim⁺])₃₂** методикою. При цьому для синтезу в якості вихідної кислоти була використана **НВР-(SO₃H)₃₂**, а як основа використаний 1-метилімідазол. Речовина є прозорою темно-жовтою в'язкою рідиною, добре розчинною в ацетоні, етанолі, ТГФ, ДМФА, ДМСО, ацетонітрилі і погано розчинною у воді, бензолі, хлороформі, ефірі і гексані. Вихід 2,06 г (92,2%).

ІЧ-спектр: ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп (1057-1280 cm^{-1}), δ sy CH₃ (1373 cm^{-1}), δ CH₂, as CH₃ (1470 cm^{-1}), ν ar C-C (1589,1660 cm^{-1}), ν S=O

(1731 cm^{-1}), обертони N-H зв'язків гетероциклів (1926) cm^{-1} , ν N-H⁺ (2530-2637 cm^{-1}), ν al C-H (2864 cm^{-1}), ν ar C-H (3047 cm^{-1}), C-H *гетероциклу* (3147 cm^{-1}).
¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆): 0.93-1.32 м.д. (CH₃-), 3.20-3.73 м.д. (-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3.93-4.45 м.д. (-CH₂OC(O)-), 7.45-7.98 м.д. (-Ar-H, -NH=CH-NH-), 8.29 м.д. (-NH⁺-CH=NH-).

2.2.3 Синтез гіперрозгалуженої аніонної сульфонатної апротонної ГР-ОІР

Дану сполуку **НВР-(SO₃H)₃₂** синтезували відповідно до раніше описаної нами методики [13] взаємодією 4,15 г (0,0372 г-екв) з 6,85 г (0,0372 г-екв) циклічного ангідриду 2-сульфобензойної кислоти в 15 мл ДМФА при 80-90°C в тоці азоту протягом 8-10 г з подальшим частковим видаленням розчинника при зниженому тиску (3-5 мм.рт.ст.), висаджуванням продукту в діетиловий ефір і сушінням в вакумній шафі 6-8 г при 65-70°C і залишковому тиску 20-30 мм.рт.ст. Контроль реакції проводили методом ТШХ, використовуючи сілікагелеві пластини (товщина шару адсорбенту 200 мкм, розміри частинок від 2 до 25 мкм) з алюмінієвої підкладкою ("Aldrich"). Як елюент використовували суміш ацетону з гексаном в об'ємному співвідношенні 2: 1 відповідно. Синтезований продукт переосаджували з розчину в ДМФА в діетиловий ефір і сушили як описано вище. Вихід продукту 10,12 г (92%). Вміст сульфокислотних груп, визначений методом зворотного кислотно-основного титрування, становить 25,1% (розраховано 26,8%).

Калієву сіль **НВР-(SO₃K)₃₂** отримували нейтралізацією 2,11 г (0,0082 г-екв) НВР-(SO₃H)₃₂ в 8 мл ацетону розчином 0,46 г КОН (0,0082 г-екв) в 0,5 мл води . Нейтралізацію отриманого розчину підтверджували з використанням індикаторного лакмусового паперу. Синтезовану сіль надалі використовували не виділяючи її з розчину.

1,3-діметилімідазолій йодиду синтезували відповідно до методики викладеної в [13] кватернізацією 2,56 г (0,0313 г-екв) метилімідазола 5,77 г

(0,0407 г-екв) йодометана в 6 мл ацетону при охолодженні на льодяній бані. Розчинник видаляли при зниженому тиску.

Апротонну аніону ГР-ОІР **НВР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂** синтезували реакцією іонного обміну 2,43 г (0,0082 г-екв) **НВР-(SO₃K)₃₂** (використовували раніше отриманий розчин в суміші води з ацетоном) з 1,84 грама (0,0082 г-екв) диметилімідазолій йодиду в 3 мл ацетону при перемішуванні протягом 30 хв; при цьому продукт частково випадав з розчину у вигляді масла. Синтезовану сполуку висаджували додаванням додаткової кількості ацетону, а отриману в'язку речовину промивали ацетоном до зникнення слідів йодиду.

Повноту видалення йодид-іонів з синтезованої апротонної **НВР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂** якісно визначали по відсутності осаду при розчиненні наважки 0,1 г ОІР у водному розчині AgNO₃ (0.01 Н), а також з використанням проби Бельштейна. В обох випадках підтверджено відсутність йодид-іонів в отриманій речовині.

НВР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂ є світло-жовтою низькоплавкою в'язкою при кімнатній температурі речовиною, розчинною у воді, ДМСО, ДМФА, погано розчинною у ацетоні, та не розчинною у етилацетаті, ТГФ, ацетонітрилі, бензолі, хлороформі, гексані. Вихід продукту склав 2,76 (95%).

¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 1,09 (CH₃-, 83H), 3,50 (-CCH₂OCH₂CH₂C(O)O-, 26H), 3,84 (-N(CH₃)-, 189H), 4,15 (-CH₂OC(O)-, 114H), 7,20-7,90 ((-Ar-H, -N(CH₃)⁺-CH=CH-N⁺(CH₃)-, 195H), 9,03 (-N(CH₃)-CH=N⁺(CH₃)-, 32H) м.д.

ІЧ-спектр: ν S=O, ν C-O-C (1022, 1085, 1232), δ sy CH₃ (1391), δ CH₂, as CH₃ (1470), ν ароматичних кілець (1391, 1470, 1570), ν C=O (1732), обертони скелетних коливань імідазолієвого катіона (2457), ν al C-H (2883, 2968), ν ar C-H (3074, 3113), ν C-H імідазолієвого катіона (3157) см⁻¹.

2.2.4 Синтез гіперрозгалужених аніонних карбоксилатних апротонних ГР-ОІР

Для синтезу використовували гіперрозгалужені амфифільні олігомерні карбонові кислоти **НВР-(COOH)₁₆**, **НВР-(COOH)₃₂** і **НВР-(COOH)₆₄** одержання яких описано в п. 2.2.1 Відповідні їх солі одержувалися аналогічно методиці в п. 2.2.3 повною нейтралізацією відповідних солей КОН. Нейтральність рН отриманих розчинів підтверджували з використанням індикаторного лакмусового паперу. Синтезовані солі надалі використовували не виділяючи їх з розчину. Використовували 1,3-діметилімідазолій йодид отриманий раніше синтез якого описаний в п. 2.2.3

Апротонну аніону ГР-ОІР **НВР-([COO]⁻[Mmim]⁺)₁₆** синтезували реакцією іонного обміну 1,10 г (0,0035 г-екв) **НВР-(SO₃K)₃₂** (використовували раніше отриманий розчин в суміші води з ацетоном) з 0,79 грама (0,0035 г-екв) діметилімідазолій йодиду в 3 мл ацетону при перемішуванні протягом 30 хв; при цьому продукт частково випадав з розчину у вигляді масла. Синтезовану сполуку висаджували додаванням додаткової кількості ацетону, а отриману в'язку речовину промивали ацетоном до зникнення слідів йодиду.

Повноту видалення йодид-іонів з синтезованою апротонної **НВР-([COO]⁻[Mmim]⁺)₁₆** якісно визначали по відсутності осаду при розчиненні наважки 0,1 г ОІР у водному розчині AgNO₃ (0.01 Н), а також з використанням проби Бельштейна. В обох випадках підтверджено відсутність йодид-іонів в отриманій речовині.

НВР-([COO]⁻[Mmim]⁺)₁₆ є світло-жовтою низькоплавкою в'язкою при кімнатній температурі речовиною, розчинною у воді, ДМСО, ДМФА, погано розчинною у ацетоні, та не розчинною у гексані, етилацетаті, ТГФ, ацетонітрилі, бензолі, хлороформі. Вихід продукту склав 0,87 г (67,2%).

ІЧ-спектр **НВР-([COO]⁻[Mmim]⁺)₁₆**: ν C=O (1730) cm^{-1} , ν ar C-C (1500-1660) cm^{-1} , ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1023-1338) cm^{-1} , ν al C-H (2845-3010) cm^{-1} , δ C-H метиленових груп (1430-1500) cm^{-1} , ν ar C-H (3016-

3092) cm^{-1} , обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1820-2150) cm^{-1} , ν і comb N⁺-H (2500-3600) cm^{-1} , ν N-H⁺ (2250-2700) cm^{-1} , ν C-H імідазолієвого катіона (3145) cm^{-1} . ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0,99-1,12 м. д. (CH₃-), 3,38-3,52 м. д. (-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3,70 м. д. (-N(CH₃-), 3,82-4,31 м. д. (-CH₂OC(O)-), 7,11 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃-), 7,28 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃-), 7,50-8,02 м. д. (-Ar-H, -NH⁺=CH-N(CH₃-).

ОІР НВР-([COO]⁻[MMim]⁺)₃₂, синтезована за аналогічною методикою де в якості вихідної солі була використана НВР-(COOK)₃₂, є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ і нерозчинною в етилацетаті, бензолі, хлороформі та гексані. Вихід 0,92 г (70,9%). ІЧ-спектр: ν C=O (1730) cm^{-1} , ν ar C-C (1500-1660) cm^{-1} , ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1026-1340) cm^{-1} , ν al C-H (2845-3010) cm^{-1} , δ CH₂ (1430-1500) cm^{-1} , ar C-H (3016-3092) cm^{-1} , обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1830-2150) cm^{-1} , ν N-H⁺ (2250-2675) cm^{-1} , ν C-H імідазолієвого катіона (3145) cm^{-1} . ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0,90-1,32 м. д. (CH₃- (a)), 3,32-3,58 м. д. (-OCH₂CH₂OC(O)- (c)), 3,65 м. д. (-N(CH₃- (l)), 3,77-4,21 м. д. (-C(CH₃)(COO-)CH₂C₂OC(O)- (b)), 4,21-4,41 м. д. (-OCH₂C(CH₂O-) (d)), 6,98 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃-), 7,17 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃- (i)), 7,44-8,15 м. д. (-Ar-H (e-h), -NH⁺=CH-N(CH₃-).

ОІР НВР-([COO]⁻[MMim]⁺)₆₄ синтезована за вищевказаною методикою з використанням в якості вихідної солі НВР-(COOK)₆₄, і є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ і нерозчинною у воді, етилацетаті, бензолі, хлороформі та гексані. Вихід 0,98 г (75,4%).

ІЧ-спектр: ν C=O (1732) cm^{-1} , ν ar C-C (1500-1660) cm^{-1} , ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп. (1023-1338) cm^{-1} , ν al C-H (2845-3010) cm^{-1} , δ CH₂ (1430-1500) cm^{-1} , ar C-H (3018-3095) cm^{-1} , обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1820-2150) cm^{-1} , ν N-H⁺ (2250-2680) cm^{-1} , ν C-H імідазолієвого катіона (3145) cm^{-1} . ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 1,01-1,26 м. д. (CH₃-), 3,39-3,53 м. д. (-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3,71 м. д. (-N(CH₃-), 4,10-4,36 м. д. (-CH₂OC(O)-),

7,16м.д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,31 м. д. (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃)-), 7,50-8,10 м. д. (-Ar-H, -NH⁺=CH-N(CH₃)-).

2.3 Синтез аніонних протонних амфифільних гіперрозгалужених іонних рідин карбоксилатного типу з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних замісників

2.3.1 Синтез гіперрозгалужених амфифільних олігомерних карбоксильних кислот

(C₁₈H₃₇)₈-HBP-(COOH)₂₄. До 3.877 г (0.0331 г-екв) Boltorn[®] H30 в 14 мл ДМФА при 80°C додавали 2.444 г (0.0083 г-екв) *n*-октадецилізоціанату та проводили реакцію протягом 12 годин до зникнення ізоціанатних груп за даними ІЧ-спектроскопії. Далі до отриманого розчину додавали 3.679 г (0.0249 г-екв) фталевого ангідриду та проводили реакцію протягом 20 годин при 80°C згідно з раніше описаної нами методикою [14]. Розчинник частково видаляли при зниженому тиску, а отриманий продукт переосажували з ацетону в гексан і сушили за температури 40-50°C. Вихід 7.48 г (74.8%). Вміст COOH груп 10.2% (розраховано 11.2%). Продукт є прозорою світло-коричневою в'язкою речовиною, добре розчинною у ацетоні, етилацетаті, хлороформі, ДМФА та нерозчинною в ацетонітрилі, гексані.

(C₁₈H₃₇)₁₆-HBP-(COOH)₁₆ отримано за вищенаведеною методикою взаємодією 3.46 г (0.0295 г-екв) Boltorn[®] H30 з 4.357 г (0.0147 г-екв) *n*-октадецилізоціанату в 15 мл ДМФА з подальшим ацилуванням продукту реакції 2.186 г (0.0147 г-екв) фталевого ангідриду. Вихід 6.02 г (60.2%). Вміст COOH груп 6.5% (розраховано 6.7%). Продукт є прозорою світло-коричневою твердою речовиною, добре розчинною у ацетоні, бензолі, етилацетаті, ТГФ, хлороформі, ДМФА та нерозчинною в ацетонітрилі, гексані, воді.

(C₁₈H₃₇)₂₄-HBP-(COOH)₈ синтезували за аналогічною методикою реакцією 3.118 г (0.0266 г-екв) Boltorn[®] H30 з 5.896 г (0.0200 г-екв) *n*-октадецилізоціанату в 16 мл ДМФА з подальшим ацилування синтезованої

сполуки 0.986 г (0.0067 г-екв) фталевого ангідриду. Розчинник частково видаляли при зниженому тиску, а отриманий продукт промивали ацетоном і сушили за температури 40-50°C. Вихід 6.24 г (62.4%). Вміст COOH груп 2.8% (розраховано 3.0%). Продукт є світло-коричневою в'язкою речовиною, добре розчинною у гексані, етиловому спирті, ДМФА та нерозчинною в ацетоні, воді.

2.3.2 Синтез амфифільних гіперрозгалужених аніонактивних протонних ГР-ОІР

ГР-ОІР ($C_{18}H_{37}$)₈-НВР-([COO][HMim]⁺)₂₄ отримана нейтралізацією 1.69 г (0.0038 г-екв) кислоти ($C_{18}H_{37}$)₈-НВР-(COOH)₂₄ 0.31 г (0.038 г-екв) N-метилімідазолу в 5 мл етанолу при перемішуванні 3-5 хв при кімнатній температурі. Розчинник частково упарювали, а продукт висаджували в ефір. Отриману ГР-ОІР сушили при 40-50°C. Вихід 1.31 г (65.5%). Продукт є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ацетоні, хлороформі, ТГФ, ДМФА, ДМСО, та нерозчинною в ефірі, бензолі та етилацетаті. ІЧ-спектр: ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп (1011, 1074, 1123 cm^{-1}), δ *sy* CH₃ (1373 cm^{-1}), δ CH₂, *as* CH₃ (1470 cm^{-1}), ν *ar* C-C (1556, 1595 cm^{-1}), ν C=O (1732 cm^{-1}), обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1860-2170 cm^{-1}), ν N-H⁺ (2350-2675 cm^{-1}), ν *al* C-H (2854, 2924 cm^{-1}), ν *ar* C-H (3072 cm^{-1}), ν C-H імідазолієвого катіону (3146 cm^{-1}) [72]. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0.79-0.90 (CH₃-CH₂-), 1.11 (CH₃-C), 0.94-1.48 (-CH₂-), 2.97-3.86 ((-CH₂-,-CCH₂OCH₂CH₂OC(O)-), 3.82 (-N(CH₃-), 3.87-4.51 (-CH₂OC(O)-), 7.08 (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃-), 7.26 (-NH⁺-CH=CH-N(CH₃-), 7.35-7.76, 8.11-8.27 (-Ar-H, -NH⁺=CH-N(CH₃-), 8.50 (-NH⁺-CH=NH-) м.д. ¹³C ЯМР (CDCl₃): 14.16 (CH₃-CH₂-), 17.45 (CH₃-C-), 22.71 (CH₃-CH₂-CH₂-), 26.83, 29.37, 29.73, 31.95, 35.33 (-CH₂-CH₂-CH₂-), 35.03 (-N-CH₃), 41.18 (-C(O)-NH-CH₂-CH₂-), 48.51(-C(CH₃)(CH₂-), 65.69-77.38 (-CH₂-O-), 121.81, 122.37 (-NH-CH=CH-), 128.85, 131.21, 132.44, 133.76, 136.21 (-CH=CH-CH=), 171.54 (>C=O) м.д.

ГР-ОІР $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР- $([COO]^{-}[HMim]^{+})_{16}$ отримана нейтралізацією 1.79 г (0.0026 г-екв) кислоти $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР-(COOH) $_{16}$ 0.21 г (0.0026 г-екв) N-метилімідазолу в 6 мл етанолу при перемішуванні 3-5 хв при кімнатній температурі. Розчинник частково упарювали, а продукт висадили в ацетонітрил. Отриману ГР-ОІР сушили при 40-50°C. Вихід 1.47 г (73.3%). Продукт є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ацетоні, етилацетаті, бензолі, хлороформі, ДМФА, ДМСО, ТГФ і нерозчинною в ацетонітрилі. *ІЧ-спектр*: ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп (1013, 1074, 1124 cm^{-1}), δ sy CH_3 (1375 cm^{-1}), δ CH_2 , as CH_3 (1468 cm^{-1}), ν ar C-C (1533 cm^{-1}), ν C=O (1732 cm^{-1}), обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1825-2200 cm^{-1}), ν N-H $^{+}$ (2300-2670 cm^{-1}), ν al C-H (2800-3025 cm^{-1}), ν ar C-H (3071 cm^{-1}), ν C-H імідазолієвого катіону (3146 cm^{-1}) [72]. 1H ЯМР (ДМСО- d_6): 0.66-0.88 (CH_3 - CH_2 -), 1.04 (CH_3 -C), 0.91-1.40 ($-CH_2$ -), 3.35-3.53 ($-CCH_2OCH_2CH_2OC(O)-$), 3.66 ($-N(CH_3)-$), 3.91-4.41 ($-CH_2OC(O)-$), 6.98 ($-NH^{+}-CH=CH-N(CH_3)-$), 7.18 ($-NH^{+}-CH=CH-N(CH_3)-$), 7.47-8.14 ($-Ar-H$, $-NH^{+}=CH-N(CH_3)-$), 8.07 ($-NH^{+}-CH=NH-$) м.д.

ГР-ОІР $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР- $([COO]^{-}[HTri]^{+})_{16}$, синтезована за аналогічною методикою (при цьому в якості основи був використаний 1,2,4-триазол), є прозорою світло-коричневою в'язкою рідиною, добре розчинною в ацетоні, етилацетаті, хлороформі, ДМФА, ДМСО, ТГФ і нерозчинною в ацетонітрилі та воді. Вихід 1.60 г (79.8%).

ІЧ-спектр: ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп (1010, 1072, 1124, 1256 cm^{-1}), δ sy CH_3 (1371 cm^{-1}), δ CH_2 (1468 cm^{-1}), ν ar C-C (1531 cm^{-1}), ν C=O (1731 cm^{-1}), обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів (1825-2150 cm^{-1}), ν N-H $^{+}$ (2350-2700 cm^{-1}), ν al C-H (2854, 2924 cm^{-1}), ν ar C-H (3069 cm^{-1}), ν C-H гетероциклів (3136 cm^{-1}) [72]. 1H ЯМР (ДМСО- d_6): 0.71-0.88 (CH_3 - CH_2 -), 1.04 (CH_3 -C), 0.88-1.54 ($-CH_2$ -), 2.78-3.65 ($(-CH_2-$, $-CCH_2OCH_2CH_2OC(O)-$), 2.78-4.50 ($-CH_2OC(O)-$), 6.68-8.56 ($-Ar-H$, $-NH=CH-NH-$) м.д.

ГР-ОІР $(C_{18}H_{37})_{24}$ -НВР- $([COO]^{-}[HMim]^{+})_8$ отримана нейтралізацією 1.90 г (0.0012 г-екв) кислоти $(C_{18}H_{37})_{24}$ -НВР-(COOH) $_8$ 0.09 г (0.0012 г-екв) N-

метилімідазолу в 8 мл ізопропанолу. Розчинник частково упарювали, а продукт висаджували в ацетонітрил. Отриману ГР-ОІР сушили при 40-50°C. Вихід 1.72 г (86.2%). Продукт є прозорою світло-коричневою твердою речовиною з температурою переходу в в'язкотекучий стан 55-65°C, добре розчинною в бензолі, хлороформі, ДМФА, ДМСО, ТГФ і нерозчинною в ацетонітрилі, воді та етанолі.

ІЧ-спектр: ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп (1072, 1124, 1258 cm^{-1}), δ sy CH_3 (1374 cm^{-1}), δ CH_2 , as CH_3 (1470 cm^{-1}), ν ar C-C (1580, 1599 cm^{-1}), ν C=O (1733 cm^{-1}), ν N-H⁺ (2360-2698 cm^{-1}), ν al C-H (2854, 2926 cm^{-1}), ν ar C-H (3072 cm^{-1}), ν C-H імідазолієвого катіону (3134 cm^{-1}) [72]. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 0.77-0.97 (CH_3 - CH_2 -), 1.17 (CH_3 -C), 1.03-1.95 (- CH_2 -), 2.97-3.93 ((- CH_2 -,- $\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)}$ -), 3.83 (-N(CH_3)-), 3.95-4.59 (- $\text{CH}_2\text{OC(O)}$ -), 7.01 (-NH⁺- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)$ -), 7.44-8.34 (-Ar-H, -NH⁺= $\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)$ -), 8.27 (-NH⁺- $\text{CH}=\text{NH}$ -) м.д. ¹³C ЯМР (CDCl₃): 14.16 (CH_3 - CH_2 -), 17.61 (CH_3 -C-), 22.72 (CH_3 - CH_2 - CH_2 -), 26.86, 29.40, 29.75, 31.96, 41.21 (-C(O)-NH- CH_2 - CH_2 -), 46.67, 48.45 (-C(CH_3)(CH_2 -)), 64.51-66.32 (-C- CH_2 -O-), 131.25, 132.68 (-C=C-C=), 156.14, 172.47, 173.30 (>C=O) м.д.

2.4 Синтез гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів золь-гель методом

Вихідний для проведення золь-гель процесу α , ω -діалкоксисілільний оксіетіленуретанмочевінний олигомер ОЕГ-Si отримували згідно з раніше запропонованою нами методикою [73] та використовували у вигляді 70% -го розчину в ДМФА.

До 1,30 г попередньо отриманого розчину олигомера ОЕГ-Si (0,91 г (0,00051 моль) речовини) в ДМФА додавали 0,61 г (0,00252 моль) ФТЕС в 2 мл ДМФА та гомогенізували отриману суміш протягом 5 хв. Далі в реакційну суміш вводили синтезовану ГР-ОІР НВР-([SO₃]⁻[HMIm⁺])₃₂ в якості допанта в 1-2 мл ДМФА при його масовому співвідношенні з ОЕГ-Si та ФТЕС рівним 45: 30: 25 (мембрана PEM- 25HMim), 30: 20: 50 (мембрана PEM-50HMim) і

15: 10: 75 (мембрана PEM-75НМim) відповідно з наступним перемішуванням протягом 5 хв. Далі до розчину додавали 0,1 н HCl в кількості що забезпечувала стехіометричне співвідношення води до етоксильних груп і перемішували 3-5 хв. Отриману суміш виливали на тефлонову підкладку, витримували 24 год. при кімнатній температурі та при термообробці 6-8 год. за температури 60°C, 2-3 год. при 80°C і по 1 год. при 100 і 120°C.

В спектрах ПОМ присутні смуги поглинання валентних коливань Si-O-Si зв'язків при 1015-1078 cm^{-1} , що перекриваються з такими S=O (іонні групи) та C-O-C (ГРП і олігооксиетиленові фрагменти) зв'язків, C=O зв'язків уретанових груп при 1724 cm^{-1} , що перекриваються з сигналами карбонільних зв'язків естерних фрагментів, N-H зв'язків уретанових фрагментів при 3300-3700 cm^{-1} , що перекриваються з такими водневих зв'язків, утворених іонними групами, а також C-C і C-H зв'язків ароматичних кілець при 1413-1593 cm^{-1} і 2920-3282 cm^{-1} відповідно, що перекриваються зі зв'язками ароматичних фрагментів ГР-ОІР.

2.5 Методи дослідження

2.5.1 Спектроскопічні методи дослідження

ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням знімали на спектрофотометрії "TENSOR 37" у спектральній області 600–4000 cm^{-1} у таблетках з KBr. ^1H , та ^{13}C ЯМР спектри знімали на приладах "Bruker Varian VXR-400 (400 MHz)", "Bruker Avance-400 (400 MHz)" або "Varian Gemini 200 (200 MHz)" на частотах 100, 188, 126, 282, 300, 376 та 400 МГц в ДМСО- d_6 чи CDCl_3 при 25°C. Хімічні зсуви для ^1H ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу тетраметилсилану ($\delta = 0$ м.ч.), ДМСО ($\delta = 2,5$ м.ч.) або CHCl_3 ($\delta = 7,25$ м.ч.). Хімічні зсуви для ^{13}C ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу тетраметилсилану ($\delta = 0$ м.ч.), ДМСО ($\delta = 39,5$ м.ч.) або CHCl_3 ($\delta = 77,2$ м.ч.).

2.5.2 Визначення молекулярно-масові характеристик

Молекулярно-масові характеристики встановлювали методом ГПХ за допомогою хроматографа Waters Breeze 1515. Для дослідження використовувалися дві з'єднані послідовно колонки Waters Styragel HR 3 THF внутрішнім діаметром 4.6 мм і довжиною 300 мм, котрі були наповнені полістирольним гелем із середнім розміром частинок 5μм. Вимірювання проводили при температурі 35°C, швидкість потоку елюенту склала 0,3 мл/хв. Для аналізу використовували 0.25% розчин олігомеру в ТГФ об'ємом 75 μл[74].

2.5.3 Визначення стійкості до термоокиснювальної деструкції

Залежність втрати маси від температури, а також температуру початку термоокислювальної деструкції (T_d), яка відповідає інтенсивному початку втрати маси, визначали методом ТГА з використанням приладу Q50 (TA Instruments, USA) в діапазоні від кімнатної температури до 700°C. Наважки речовин, використаних для аналізу становили 100 мг. Температуру визначали за допомогою дотичних, проведених на термограммі.

2.5.4 Теплофізичні вимірювання

Залежність теплового потоку від температури визначали методом ДСК на приладі Q2000 (TA Instruments, USA) в температурному діапазоні -90°C до 120°C. Вимірювання проводили в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 20 град/хв в атмосфері повітря. Температуру склування визначалася як середина ендопереходу другого скану.

2.5.5 Вимірювання електропровідності

Іонну провідність (σ_{dc}) синтезованих ОІР визначали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) в температурному інтервалі 40-120°C з використанням діелектричного спектрометра на основі моста змінного струму P5083 з двоелектродною осередком з нержавіючої сталі.

Частотний діапазон вимірювань становив 0.1-100 кГц. Або ж з використанням імпедансметра Z-2000 з двоелектродною коміркою з нержавіючої сталі. Частотний діапазон вимірювань становив від 1 Гц до 2 МГц. Перед початком дослідження зразки прогрівали до температури 100°C протягом 30 хв для видалення сорбованої з повітря вологи. Виміри проводилися в тоці сухого азоту.

Провідність розраховували по формулі:

$$\sigma_{dc} = d/(SR_{dc})$$

де σ_{dc} – провідність постійного струму (См/см), S – площа зразка (см²), d – товщина зразка (см), R_{dc} – активний об'ємний опір визначений з частотної залежності кола-кола (Ом).

2.5.6 Вимірювання колоїдних властивостей

Вимірювання розподілу гідродинамічного розміру для агрегатів ГР-ОІР проводили методом динамічного розсіювання світла (ДРС) при 25°C на Zetasizer Nano ZS (Malvern), обладнаному газовим лазером HeNe, що працює на довжині хвилі 633 нм. Вимірювання проводили під кутом розсіювання 173° (технологія неінвазивного зворотного розсіювання (NIBS)). Функції автокореляції розсіяного світла розраховували за допомогою програмного забезпечення Malvern Zetasizer. Розчини зразків готували у концентрації 0,2 мг/мл у воді з діапазоном значень рН від 2,6 до 11,6 або іонною силою до 0,6 М NaCl [74].

ζ-потенціал визначали за стандартних умов шляхом усереднення трьох незалежних вимірювань в 35 сканів.

Критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) визначали з використанням динамічного розсіювання світла при 25°C за типовою методикою [75].

Ізотерми тиск-площа ГР-ОІР на межі поділу вода-повітря реєстрували на KSV2000 Minitrough Langmuir-Blodgett (LB) system за кімнатної температури [76, 77]. Поверхневий тиск вимірювали з використанням

платинової пластини Вільгельмі. Розчини ГР-ОІР готували у хлороформі (0,2 мг/мл), рівномірно розподіляли на границі фаз вода-повітря та залишали урівноважуватися протягом 30 хв. Стиснення моношарів проводили зі швидкістю 5 мм/хв [74].

2.5.7 Отримання мікроскопічних зображень

Зображення атомно-силової мікроскопії (АСМ) отримували за допомогою мікроскопа Dimension-3000 (Digital Instruments) у напівконтактному режимі за типовою методикою [78, 79]. Для підготовки зразка краплю розчину ГР-ОІР поміщали на кремнієву пластину та висушували на повітрі перед АСМ зйомкою. Всі кремнієві пластини попередньо очищали “розчином пірань” (обережно: сильний окислювач!) за типовою методикою [80].

Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) отримували за допомогою електронного мікроскопа JEOL 100CX-2 при 100 кВ, зразки розміщувались на мідних сітках з покриттям вуглець-Формвар (Ted Pella, INC.).

РОЗДІЛ 3

АНІОННІ ПРОТОННІ ТА АПРОТОННІ ГР-ОІР НА ОСНОВІ КАРБОКСИЛ-
ТА СУЛЬФОПОХІДНИХ ОЛІГОЕСТЕРПОЛІОЛІВ

В даному розділі розроблено метод синтезу аніонних протонних ГР-ОІР, що містять 1-метилімідазолієві або 1,2,4-триазолієві групи другої, третьої та четвертої генерації (містять відповідно 16, 32 та 64 кінцеві групи), та апротонних ГР-ОІР з 1,3-диметилімідазолієвими групами третьої генерації.

Вибір підходів і модифікуючих сполук для вихідного олігоестерполіолу ґрунтувався на поєднанні в одній молекулі кислотних груп різної сили (карбоксилатної та сульфонатної) з різними азотовмісними гетероциклами. Так N-метилімідазол характеризується більшою основністю в порівнянні з 1,2,4-1H-триазолом - рKa спряжених кислот даних сполук складають 7.0 і 2.27 відповідно. Більш повний перехід протона від кислоти до основи спостерігається в разі поєднання сильноших кислот і основ. Іншими словами, утворені іонні групи мають різний ступінь іонності (ionicity), яка є вищою для сульфонатних (кислота) та імідазолієвих (основа) похідних.

3.1 Синтез аніонних протонних ГР-ОІР на основі карбоксил- та сульфопохідних олігоестерполіолів

Аніонні протонні ОІР гіперрозгалуженої будови були отримані введенням в оболонку гіперрозгалужених олігоестерполіолів карбоксильних або сульфонових груп з подальшою їх нейтралізацією 1-метилімідазолом (MIm) та 1,2,4-триазолом (Tri) [81–92]. Аніонні апротонні ОІР отримувались нейтралізацією лугом (KOH) відповідних кислот і наступним іонним обміном з 1,3-диметилімідазолій йодидом [93]. Як вихідні сполуки використовувалися гіперрозгалужені олігоестерполіоли Boltorn[®] H-20, H-30, H-40 (“Perstorp” Sweden), що містять в оболонці відповідно 16 (друга генерація), 32 (третья генерація) та 64 (четверта генерація) гідроксильні групи.

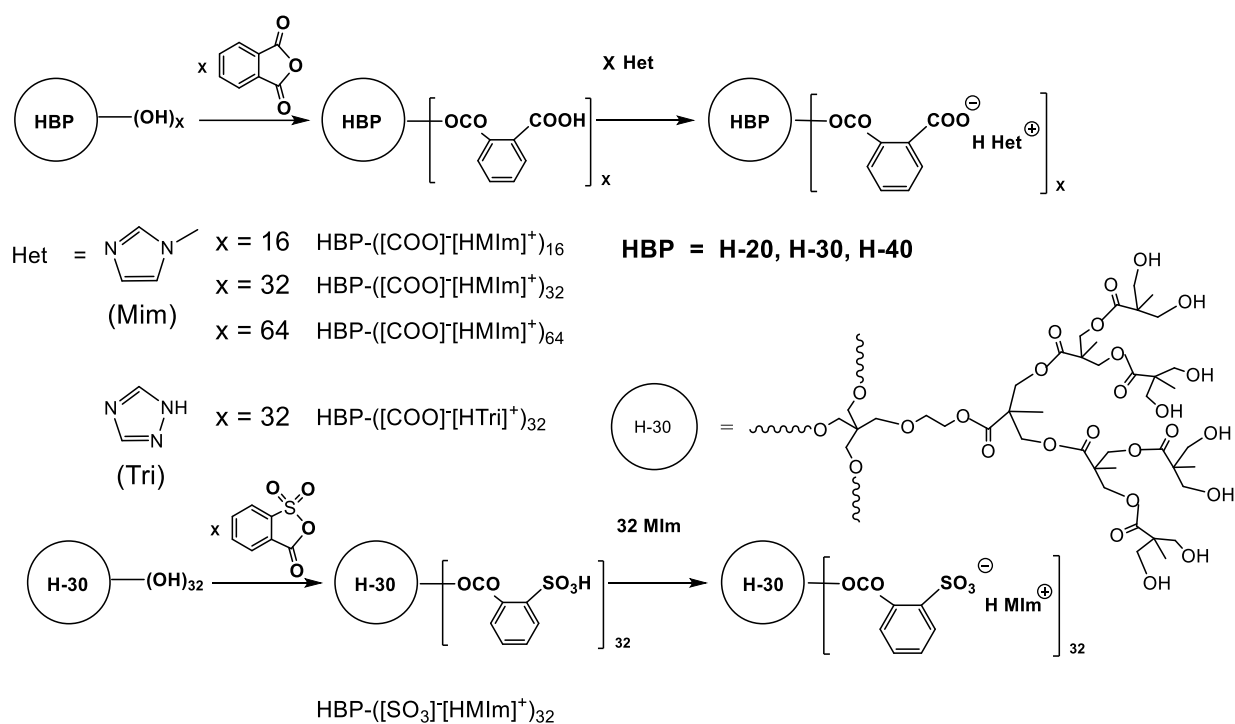


Рис. 3.1. Синтез протонних ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених поліестерполіолів різних генерацій.

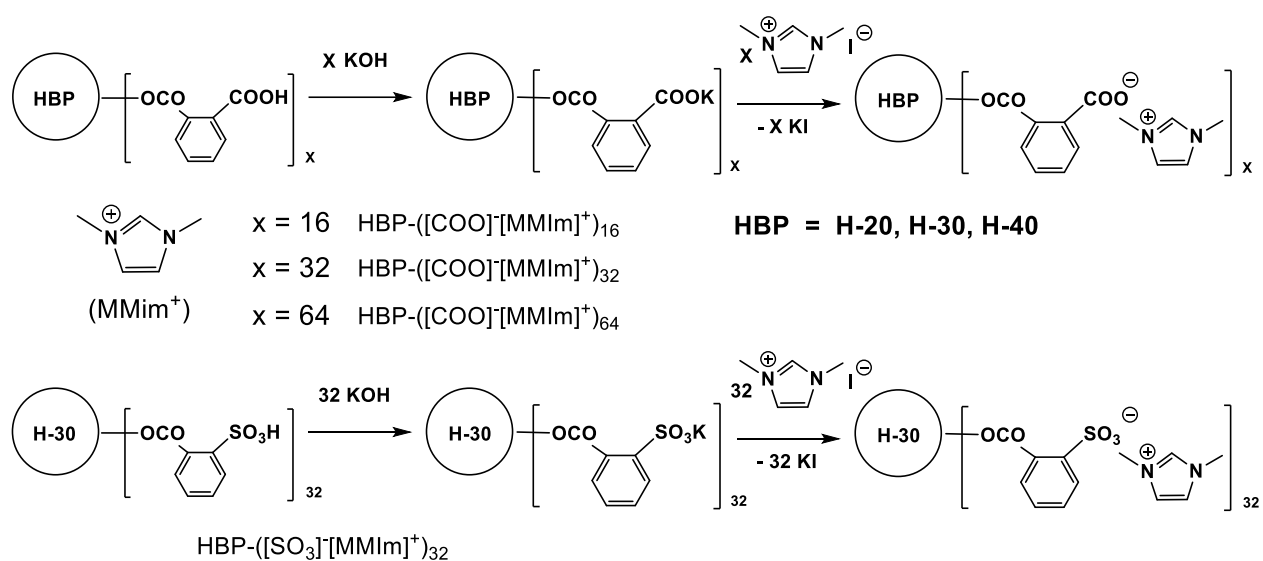


Рис. 3.2. Синтез апротонних ГР-ОІР на основі гіперрозгалужених поліестерполіолів різних генерацій.

На першій стадії здійснювали повне ацилювання гідроксильних груп гіперрозгалужених поліестерполіолів ангідридом фталевої або 2-сульфобензойної кислоти. На другій стадії проводили нейтралізацію утворених відповідно COOH і SO₃H груп еквівалентними кількостями 1-

метилімідазолу або 1,2,4-тризолу для протонних ГР-ОІР (Рис. 3.1). Іонним обміном калієвих солей відповідних кислот з 1,3-диметилімідазолій йодидом синтезували апротонні ГР-ОІР (Рис. 3.2). При цьому сульфонатні та імідазолієві іонні групи характеризуються більшою іонністю, як мірою переносу протону від кислоти до основи в порівнянні з їх карбоксилатними та триазолієвими аналогами.

Розгорнута формула для сполуки НВР-([COO]⁻[HTri]⁺)₃₂ зображена на Рис. 3.3

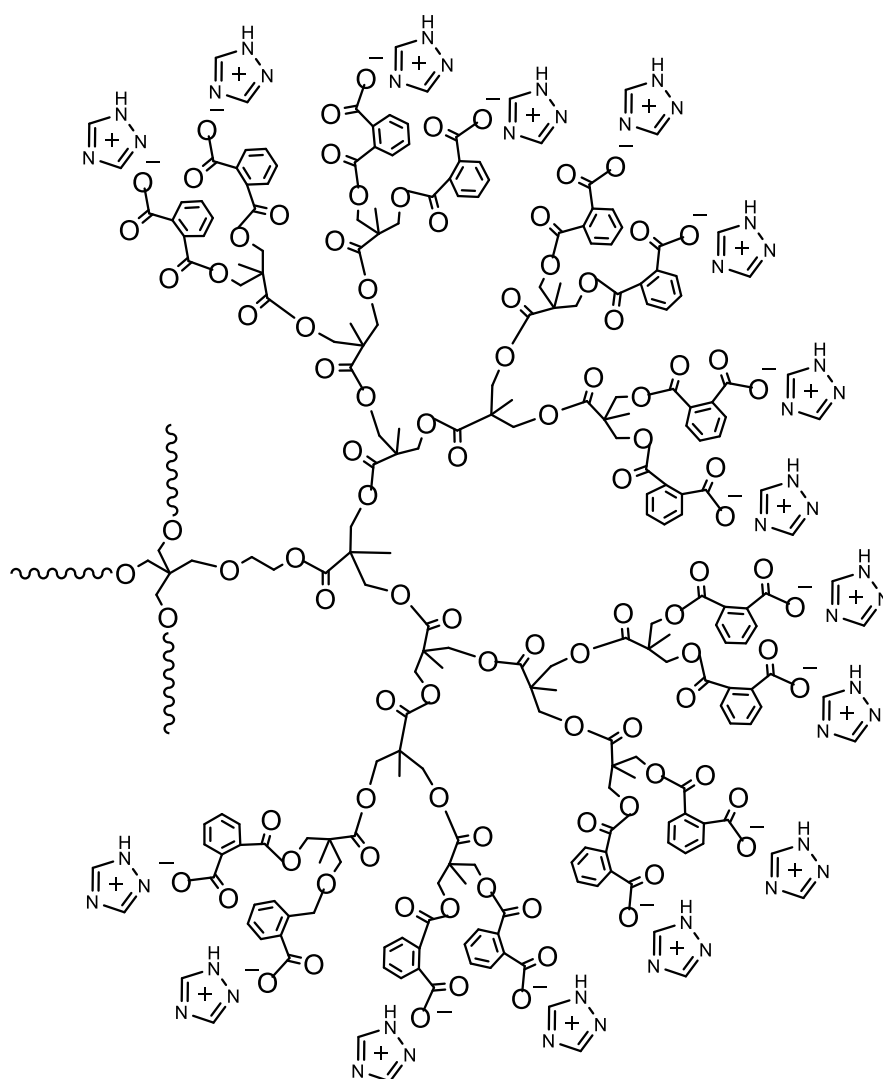


Рис. 3.3. Будова сполуки НВР-([COO]⁻[HTri]⁺)₃₂

Синтезовані сполуки є в'язкими рідинами при кімнатній температурі, добре розчинні в етанолі, ТГФ, ДМФА, ДМСО та нерозчинні в хлороформі,

етері, гексані та етилацетаті. Зі збільшенням номера генерації проявилось зниження розчинності в полярних розчинниках.

Спостерігалася хороша відповідність між значеннями ММ ГР-ОІР, розрахованими виходячи із кількості гідроксильних груп, та відповідно експериментально визначеним вмістом кислотних груп в складі вихідних олігомерних кислот і ММ використовуваних гетероциклів (табл. 3.1).

3.2 Будова отриманих ГР-ОІР

Будова отриманих ГР-ОІР охарактеризована методами ІЧ, ^1H ЯМР і ^{13}C ЯМР - спектроскопії. ІЧ спектри синтезованих ГР-ОІР подібні. Для ГР-ОІР НВР- $([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$ присутні смуги поглинання валентних коливань зв'язків ν C=O 1730 cm^{-1} , ν ar C-C ($1556, 1593$) cm^{-1} , ν C-O-C, ν C-O карбоксилатних груп ($1072, 1123$) cm^{-1} , ν al C-H ($2883, 2943$) cm^{-1} , δ CH₂ 1470 cm^{-1} , ν ar C-H 3071 cm^{-1} , обертони коливань ν N-H зв'язків гетероциклів ($1830-2150$) cm^{-1} , ν N-H⁺ ($2250-2675$) cm^{-1} , ν C-N імідазолієвого катіона 3145 cm^{-1} (Рис. 3.4).

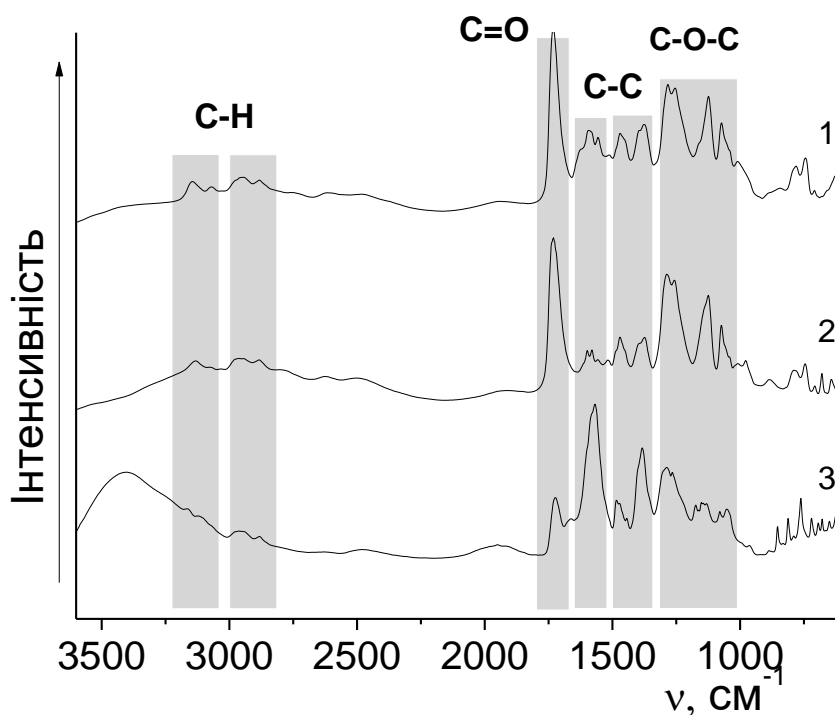


Рис. 3.4. ІЧ-спектри ГР-ОІР: 1. НВР- $([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$;
2. НВР- $([\text{COO}]^-[\text{HTri}]^+)_{32}$; 3. НВР- $([\text{COO}]^-[\text{MMIm}]^+)_{32}$.

^1H ЯМР спектри синтезованих сполук подібні. Типовий для даних ОІР спектр (для $\text{HVP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$) наведено на Рис. 3.5. В спектрі присутні сигнали протонів $\text{C}-\text{CH}_3$ ((0,90-1,32) м.д. (a)), CH_2 ((3,32-3,58; 3,77-4,41) м.д. (b-d)), протонів ароматичних ядер ((6,98-8,16) м.д. (e-k)), і сигнал CH_3 групи метилімідазолієвого катіону (3,66 м.д. (l)). Відмінності ^1H ЯМР спектрів в першу чергу визначаються відмінностями в будові протиіонів.

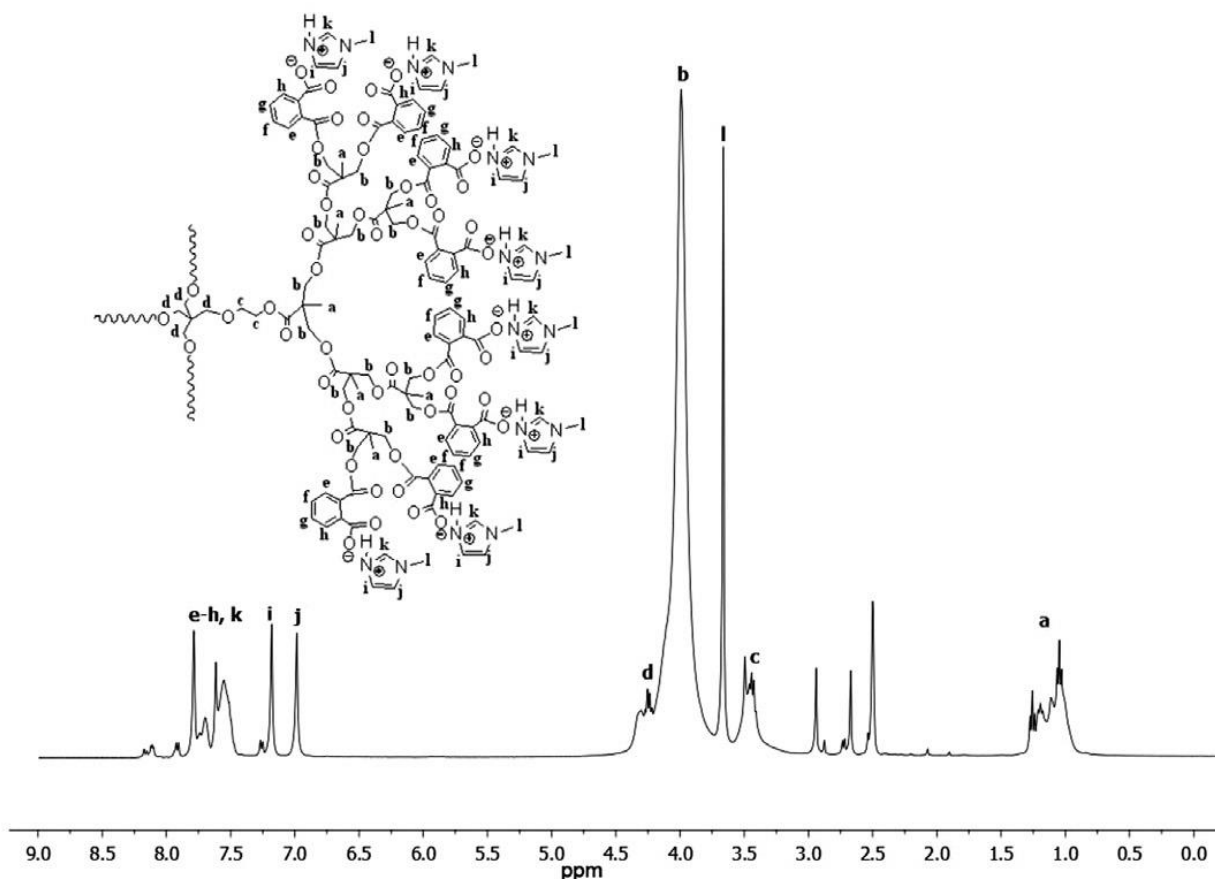


Рис.3.5. ^1H ЯМР спектр ОІР $\text{HVP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$.

3.3 Термофізичні властивості отриманих ГР-ОІР

Методом ДСК встановлено, що протонні та апротонні ГР-ОІР є аморфними сполуками. Значення їх T_g лежать в від'ємній області (Рис. 3.6) і визначаються вмістом (номером генерації) та ступенем іонності іонних груп (табл. 3.1). В ряду протонних карбоксилатних ГР-ОІР найменшим значенням T_g характеризується сполука $\text{HVP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$. Зміна протиіону в складі даних сполук майже не впливає на величину T_g , в той час як заміна

карбоксилат- на сульфонат-аніон супроводжується значним підвищенням T_g . Останнє пов'язане з формуванням більш розвинутої сітки міжмолекулярних водневих зв'язків.

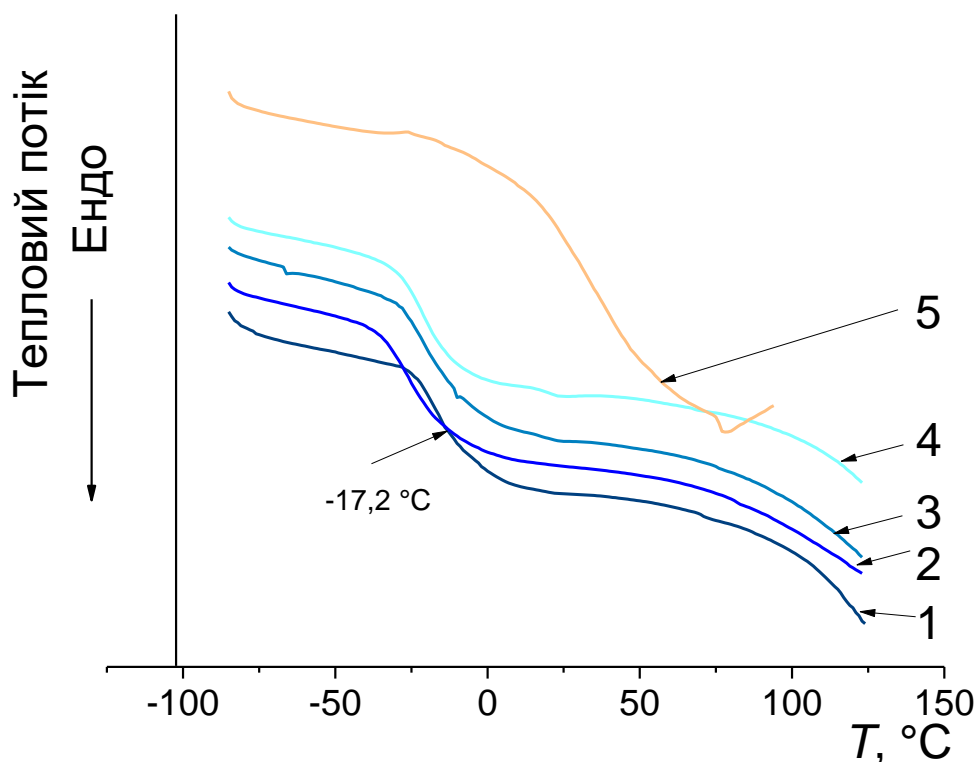


Рис. 3.6. Температурні залежності теплових потоків протонних ГР-ОІР:

1. НВР-([COO]⁻[HMIm]⁺)₁₆; 2. НВР-([COO]⁻[HMIm]⁺)₃₂; 3. НВР-([COO]⁻[HMIm]⁺)₆₄; 4. НВР-([COO]⁻[HTri]⁺)₃₂; 5. НВР-([SO₃]⁻[HMIm]⁺)₃₂

Апротонні сполуки характеризуються значно нижчими значеннями T_g , які практично не залежать від ступеня їх розгалуженості (Рис. 3.7), що, вірогідно, пов'язано з переважанням внутрішньомолекулярних іонних зв'язків над міжмолекулярними. Для даних систем заміна карбоксилат- на сульфонат-аніон супроводжується значним пониженням T_g внаслідок переважання внутрішньомолекулярних іонних зв'язків над міжмолекулярними, що пов'язано з більшим ступенем іонності останніх. Слід відмітити, що природа процесів склування для даних сполук пов'язана з трансляційним рухом макромолекул, що робить значним вплив між- та внутрішньомолекулярних зв'язків на величину T_g .

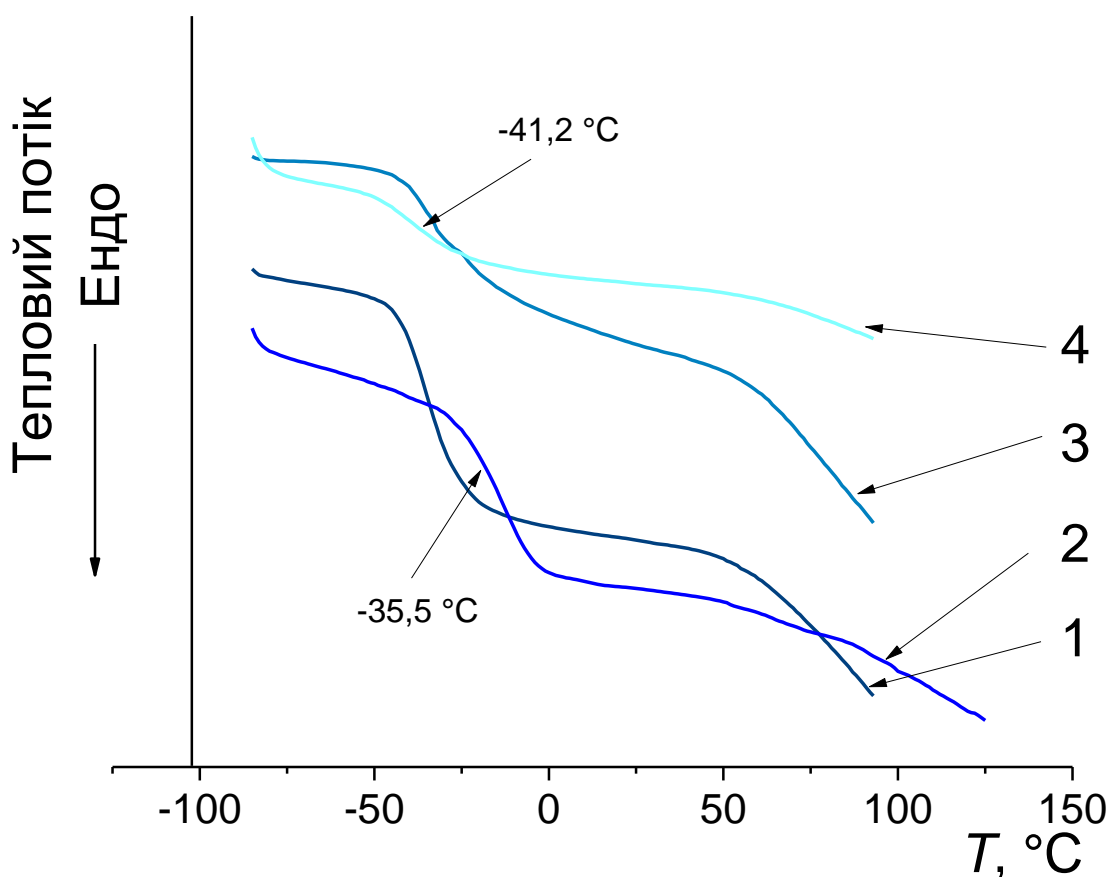


Рис. 3.7. Температурні залежності теплових потоків апротонних ГР-ОІР:

1. НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₁₆; 2. НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₃₂;
3. НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₆₄; 4. НВР-([SO₃]⁻[MMIm]⁺)₃₂

Термостабільність отриманих сполук визначалася за допомогою термогравіметричного аналізу. Температура початку термоокиснювальної деструкції (T_d) визначалася в точці початку інтенсивної втрати маси та знаходилась для досліджуваних сполук в діапазоні температур 110-266°C (табл. 3.1).

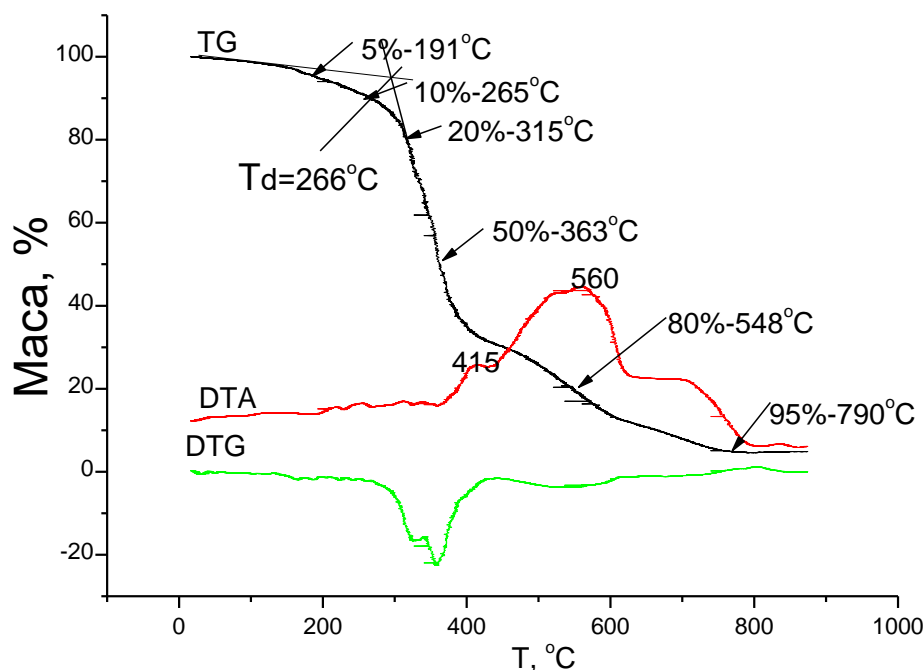


Рис. 3.8. Термограма сполуки $\text{HBP}-([\text{SO}_3]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$

Типова для даної серії термограма сполуки $\text{HBP}-([\text{SO}_3]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$ приведена на Рис. 3.8. Дана термограма характеризується трьома стадіями деструкції.

Показано, що сульфовмісні сполуки є більш стійкими до термодеструкції. При цьому термічна стабільність зростає зі збільшенням кількості іонних груп.

3.4 Електрофізичні властивості отриманих амфіфільних ГР-ОІР

Методом динамічної релаксаційної спектроскопії (ДРС), вимірювалася провідність при постійному струмі σ_{dc} .

Для визначення провідності використовувалася формула $\sigma_{dc} = d/(SR_{dc})$, де σ_{dc} - провідність постійного струму (См/см), S - площа зразка (см²), d - товщина зразка (см), R_{dc} активний об'ємний опір визначений з частотної діаграми Кола-Кола. Типова частотна залежність комплексного опору для $\text{HBP}-([\text{COO}]^-[\text{MMIm}]^+)_{16}$ приведена на Рис. 3.9.

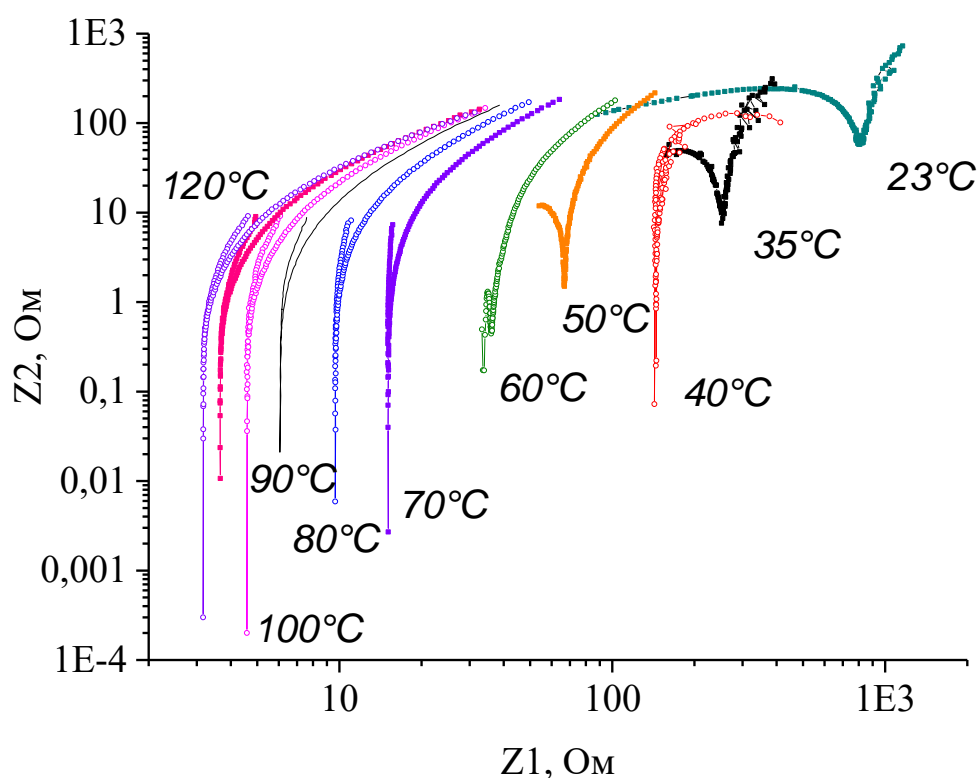


Рис. 3.9. Частотні залежності комплексних опорів за різних температур для сполуки НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₁₆.

Встановлено, що електропровідність (σ_{dc}) синтезованих ГР-ОІР в безводних умовах зростає з підвищенням температури, що свідчить про її іонний характер, а нелінійний вигляд даної залежності в координатах Арреніуса вказує на здійснення протонного переносу переважно за рахунок вільного об'єму (Рис. 3.10, 3.11).

Показано, що величина провідності визначається вмістом (номером генерації) та ступенем іонності іонних груп. В ряду протонних карбоксилатних ГР-ОІР спостерігається незначне підвищення провідності зі зменшенням номеру генерації. При цьому заміна імідазолій- на триазолій-катион викликає незначне підвищення провідності за рахунок додаткового лабільного протону в складі останнього, в той час, як заміна

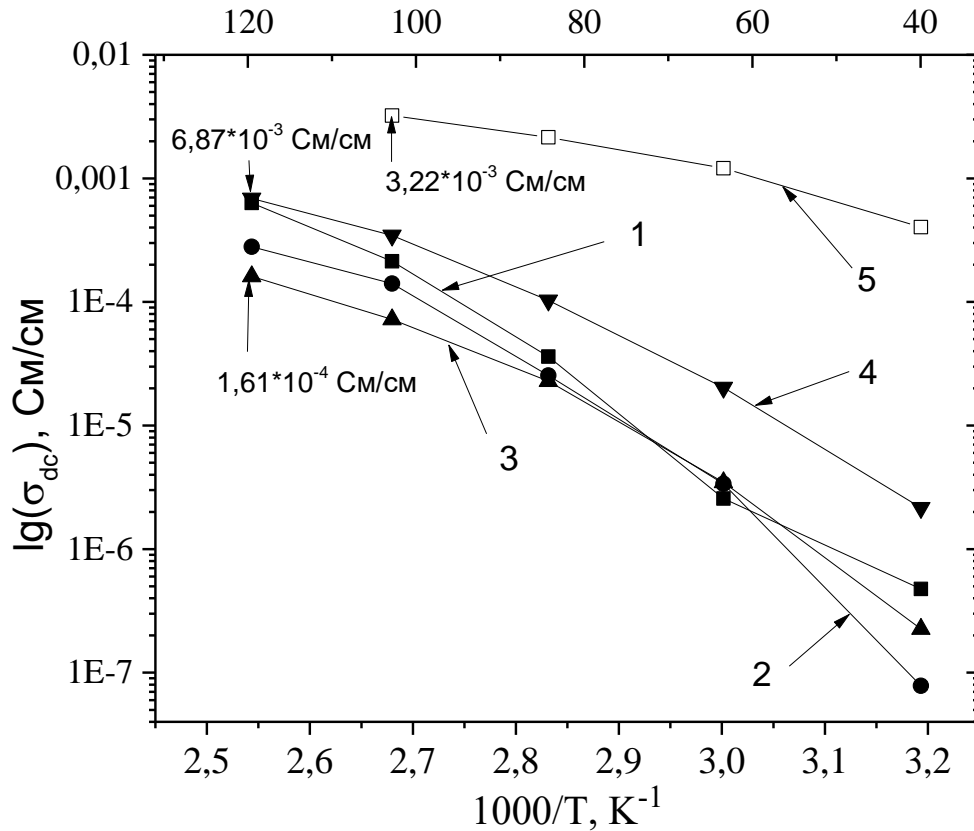


Рис. 3.10. Температурні залежності провідностей протонних ГР-ОІР:

- 1 НВР-([COO]⁻[HMIm]⁺)₁₆; 2 НВР-([COO]⁻[HMIm]⁺)₃₂;
 3 НВР-([COO]⁻[HMIm]⁺)₆₄; 4 НВР-([COO]⁻[HTri]⁺)₃₂;
 5 НВР-([SO₃]⁻[HMIm]⁺)₃₂;

карбоксилат- на сульфонат-аніон обумовлює збільшення провідності на порядок.

Для апротонних ГР-ОІР на відміну від їх протонних аналогів характерне значне (на декілька порядків) підвищення величини провідності зі зменшенням ступеня розгалуження. Заміна карбоксилат- на сульфонат-аніон в складі апротонних ГР-ОІР на противагу протонним аналогам супроводжується незначним збільшення провідності.

Значення молекулярних мас, термофізичних та електрофізичних властивостей ГР-ОІР наведено в табл. 3.1.

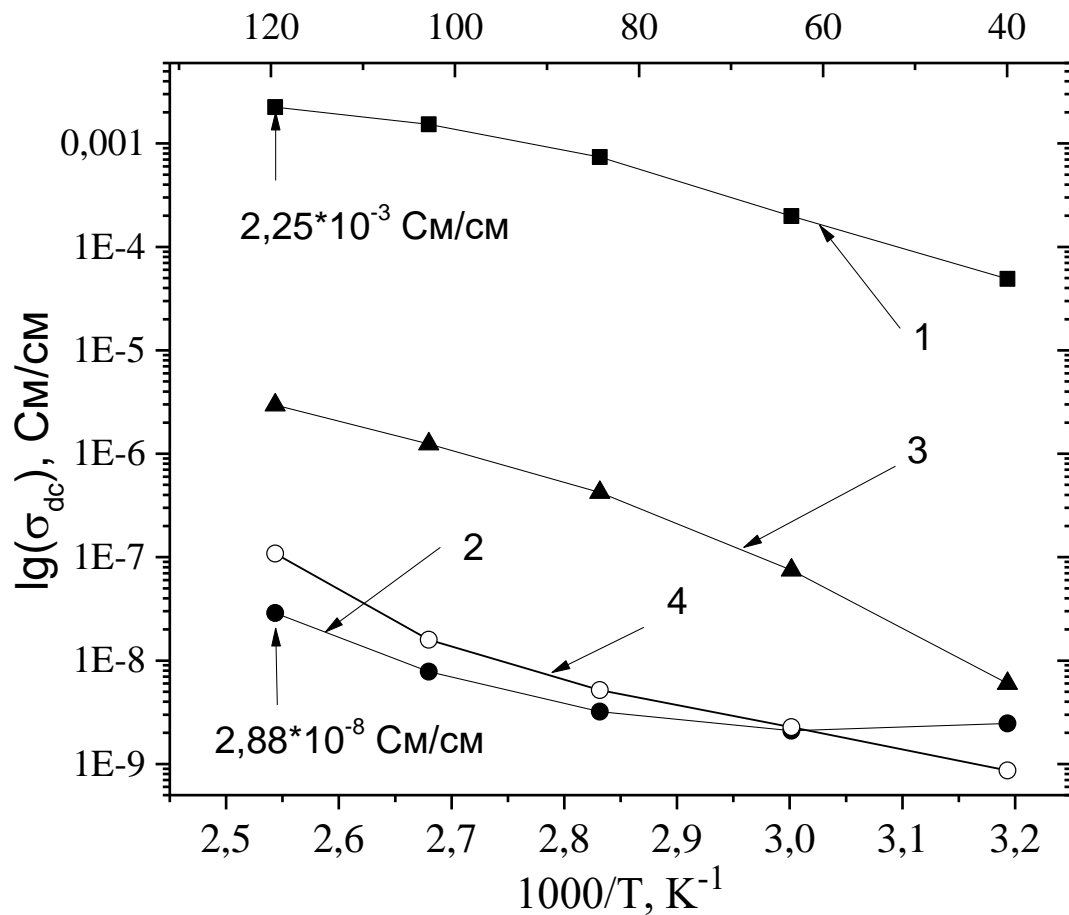


Рис. 3.11. Температурні залежності провідностей апротонних ГР-ОІР:
 1 НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₁₆; 2 НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₃₂; 3 НВР-([COO]⁻[MMIm]⁺)₆₄; 4 НВР-([SO₃]⁻[MMIm]⁺)₃₂;

Отже в даному роділі розроблено метод синтезу аніонних протонних ГР-ОІР реакцією гіперрозгалужених олігомерних карбонових і сульфонових кислот трьох генерацій з 1-метилімідазолом та 1,2,4-триазолом та запропоновано метод синтезу аніонних апротонних ГР-ОІР реакцією обміну калієвих солей відповідних кислот з кватернізованим 1,3-диметилімідазолом.

Встановлено, що структура отриманих протонних і апротонних ГР-ОІР є аморфною та характеризується одним значенням T_g у від'ємній області значень температур. Її величина залежить, в основному, від іонності іонних

груп, а відсутність протону в апротонних ГР-ОІР обумовлює її суттєве зниження (до $T_g = -41,2^\circ\text{C}$). Іонна провідність досліджуваних ОІР зростає зі зменшенням вмісту (генерації) та збільшенням іонності груп в їх складі; максимальне значення провідності становило $3,20 \cdot 10^{-3}$ См/см для протонних і $6,38 \cdot 10^{-3}$ См/см для апротонних ГР-ОІР при 120°C . Температура початку термоокиснювальної деструкції T_d складає $110-266^\circ\text{C}$ і зростає зі збільшенням вмісту та іонності введених груп.

Таблиця 3.1

Термо- і електрофізичні властивості синтезованих ГР-ОІР.

Назва	ММ		$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{dc}, \text{Cm/cm}$	
	Знайде НО*	Розрах. **			40°C	120°C
НВР-([COO] ⁻ [HMIm] ⁺) ₁₆	5879	5433	-17,0	148	$4,75 \cdot 10^{-7}$	$6,33 \cdot 10^{-4}$
НВР-([COO] ⁻ [HMIm] ⁺) ₃₂	11882	10974	-25,4	140	$7,83 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-4}$
НВР-([COO] ⁻ [HMIm] ⁺) ₆₄	24029	22056	-11,1	166	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$
НВР-([COO] ⁻ [HTri] ⁺) ₃₂	11462	10556	-21,6	110	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$6,88 \cdot 10^{-4}$
НВР-([SO ₃] ⁻ [HMIm] ⁺) ₃₂	12296	12128	-9,2	266	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$
НВР-([COO] ⁻ [MMIm] ⁺) ₁₆	6071	5657	-35,5	184	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$
НВР-([COO] ⁻ [MMIm] ⁺) ₃₂	12266	11422	-32,4	185	$2,47 \cdot 10^{-9}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$
НВР-([COO] ⁻ [MMIm] ⁺) ₆₄	24797	22952	-33,2	187	$6,01 \cdot 10^{-9}$	$2,96 \cdot 10^{-6}$
НВР-([SO ₃] ⁻ [MMIm] ⁺) ₃₂	12680	12576	-41,2	237	$8,67 \cdot 10^{-10}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$

*розраховано на основі знайденого вмісту кислотних груп і ММ використаних гетероциклів;

**розраховано на основі ММ еквіваленту вихідного поліестерполіолу за гідроксильними групами.

Отримані результати дозволяють розглядати розроблені ГР-ОІР як ефективні допанти перспективні для використання в полімерелектролітних

паливних елементах, що функціонують при температурах вище 100°C в безводних умовах.

РОЗДІЛ 4

АНІОННІ ПРОТОННІ АМФІФІЛЬНІ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНІ ІОННІ РІДИНИ
КАРБОКСИЛАТНОГО ТИПУ З РЕГУЛЬОВАНИМ ВМІСТОМ
ГІДРОФІЛЬНИХ ТА ГІДРОФОБНИХ ЗАМІСНИКІВ

У даному розділі запропоновано метод синтезу протонних аніонних амфіфільних ГР-ОІР, в яких гідрофобні властивості олігоестерного ядра посилюються введенням до його складу довголанцюгових алкілуретанових фрагментів при їх регульованому співвідношенні з кінцевими гідрофільними карбоксилатними іонними групами. Досліджено їх структуру в конденсованому стані та особливості самоасоціації з утворенням наноансамблів у водних розчинах і на міжфазній поверхні в залежності від рН та іонної сили середовища.

Амфіфільність синтезованих протонних ГР-ОІР регулювалася з одного боку посиленням гідрофобності поліефірного ядра за рахунок ковалентного зв'язування з ним довголанцюгових алкілуретанових фрагментів. З іншого боку, гідрофільність іонної групи змінювалася за рахунок різної хімічної природи катіона. Крім того, гідрофільно-гідрофобний баланс регулювався також зміною співвідношення зазначених складових. Як і в [13] в якості вихідного гіперрозгалуженого олігомера при отриманні ГР-ОІР використаний аліфатичний гіперрозгалужений поліестерполіол третьої генерації, що містить в оболонці 32 кінцеві гідроксильні групи (Boltorn[®] H30) [94].

4.1 Синтез аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР карбоксилатного типу з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних фрагментів

Аніонні амфіфільні протонні ГР-ОІР з різним співвідношенням гідрофільних і гідрофобних фрагментів були отримані в три стадії.

На першій стадії проводилася реакція карбамоїлювання вихідного олігоестерполіолу *n*-октадецилізоціанатом при співвідношенні NCO/OH груп, рівному NCO/OH 8:32 (1:4), 16:32 (1:2) і 24:32 (3:4). На другому етапі проводили ацилювання гідроксильних груп що не вступили в реакцію ангідридом фталевої кислоти. На третій стадії проводили нейтралізацію утворених COOH груп еквівалентною кількістю *N*-метилімідазолу або 1,2,4-ІН-триазолу (Рис.4.1) [74, 90, 95–100].

Амфифільність синтезованих сполук регулювалася зміною як іонністю утворюваних іонних груп, так і співвідношення гідрофільних та гідрофобних фрагментів.

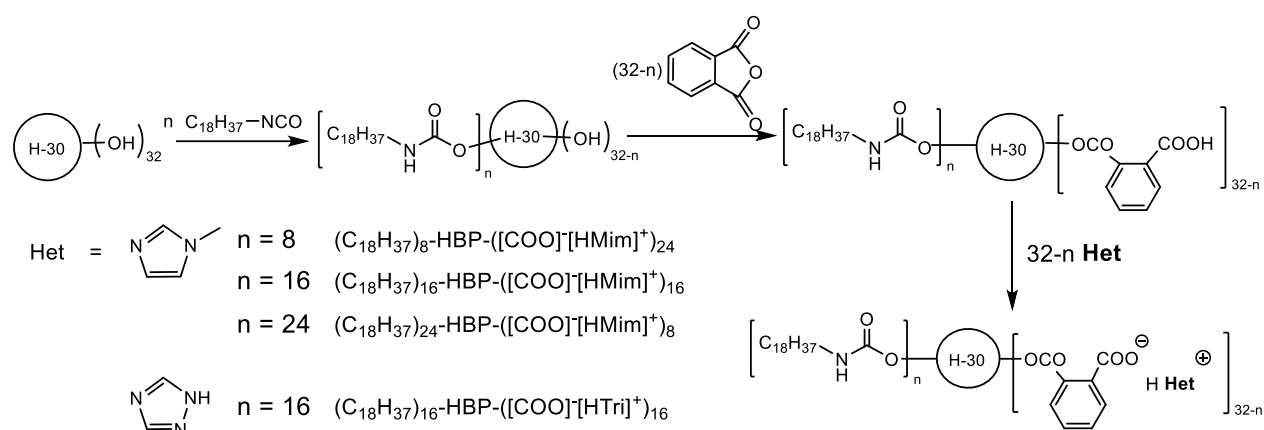


Рис. 4.1. Схема синтезу ГР-ОІР з регульованим вмістом іонних груп і *n*-октадецилуретанових замісників.

Введені кількості *n*-октадецилуретанових фрагментів і іонних груп в ГР-ОІР приведено в позначенні відповідних синтезованих сполук. Розгорнута структурна формула для речовини $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-HBP}-([\text{COO}][\text{HMim}]^+)_{24}$ зображена на Рис 4.2 Слід зазначити, що вміст зазначених гідрофобних і гідрофільних фрагментів є відображенням їх середньостатистичного розподілу.

Синтезовані ГР-ОІР є в'язкими рідинами при кімнатній температурі, за винятком сполуки із вмістом 75% октадецильних замісників, котра є твердою речовиною з температурою переходу у в'язкотекучий стан 50-65°C. Сполуки добре розчинні в ДМФА, ДМСО, хлороформі, і нерозчинні в ацетонітрилі. Зі

збільшенням вмісту гідрофобних фрагментів спостерігається зниження розчинності останніх в полярних розчинниках.

ММ синтезованих ГР-ОІР розраховували за вмістом кінцевих карбоксильних груп. Спостерігається гарна відповідність між експериментальними та величинами, розрахованими виходячи з ММ відповідних синтезованих гіперрозгалужених карбонових кислот і ММ гетероциклов (табл. 4.1). Для відносно добре розчинної у ТГФ сполуки $(\text{H}_{37}\text{C}_{18})_{24}\text{-HBP-}([\text{COO}]^{-}[\text{HMim}]^{+})_8$ значення ММ були визначені методом ГПХ. Отримані дані: $M_w = 12033$ і $M_w / M_n = 1.62$ добре узгоджується з розрахованими значеннями.

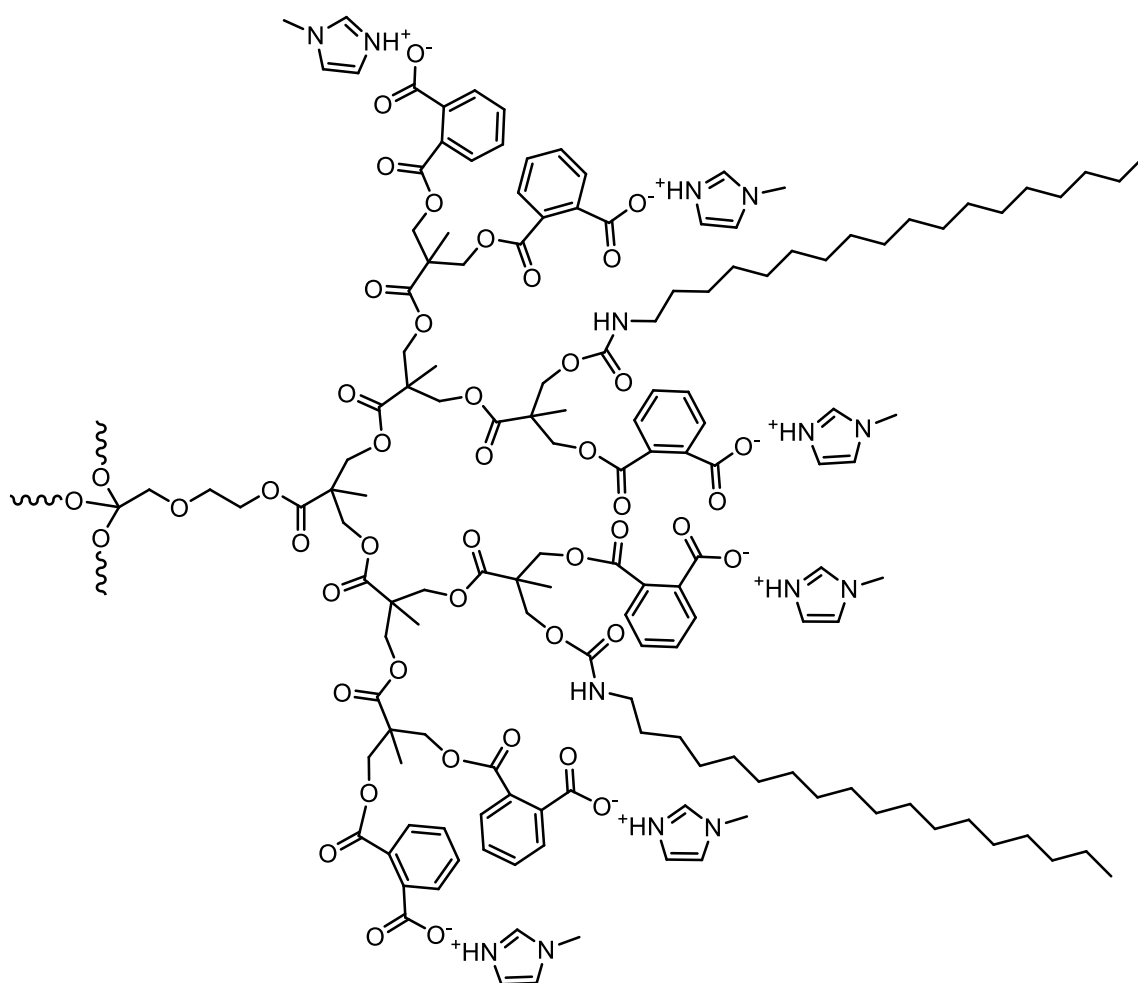


Рис. 4.2. Будова сполуки $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-HBP-}([\text{COO}]^{-}[\text{HMim}]^{+})_{24}$

Вибір підходів і модифікуючих сполук для вихідного олігоестерполіолу ґрунтувався на таких передумовах. Введення *n*-октадецилуретанових фрагментів в ГР-ОІР сприяє посиленню їх міжмолекулярної взаємодії, як за рахунок алкільних радикалів, так і за рахунок водневих зв'язків уретанових груп. *N*-метилімідазол характеризується більшою основністю в порівнянні з 1,2,4-1*H*-триазолом - р_{Ка} спряжених кислот даних сполук складають 7.0 [101] і 2.27 [102] відповідно. Більш повний перехід протона від кислоти до основи спостерігається в разі поєднання більш сильних кислот і основ [103, 104]. Іншими словами, утворені іонні групи мають різний ступінь іонності (ionicity), яка є вищою для імідазолієвих похідних.

4.2 Аналіз будови синтезованих амфіфільних ГР-ОІР

Будова отриманих амфіфільних ГР-ОІР охарактеризована методами ІЧ, ¹H ЯМР і ¹³C ЯМР - спектроскопії. ІЧ спектри синтезованих сполук подібні (рис. 4.3). Для ГР-ОІР (C₁₈H₃₇)₁₆-НВР-([COO]⁻[НМіm]⁺)₁₆ присутні смуги поглинання валентних коливань С-Н зв'язків СН₂, СН₃ груп 3071 см⁻¹ і ароматичних ядер (бензольних і гетероциклів) 3026 см⁻¹, імідазолієвого катіону 3146 см⁻¹, NH зв'язків 1650 см⁻¹, С=С зв'язків бензольного ядра 1468 см⁻¹, які перекриваються зі смугами поглинання валентних симетричних і асиметричних коливань С-Н зв'язків СН₂ і СН₃ груп (1375, 1468) см⁻¹, валентних коливань С-О-С зв'язків і С-О зв'язків карбоксилатних груп (1013, 1074, 1124) см⁻¹, С=О зв'язків естерних і карбоксильних груп 1732 см⁻¹, обертони N-H зв'язків гетероциклів (1825-2125) см⁻¹, смуга поглинання N-H⁺ зв'язків (2300-2670) см⁻¹.

¹H ЯМР спектри синтезованих сполук подібні. Типовий для даних ОІР спектр (для (C₁₈H₃₇)₈-НВР-([COO]⁻[НМіm]⁺)₂₄ в CDCl₃ наведено на Рис. 4.4. В ньому присутні сигнали протонів СН₃- (0,86 м.д. (а)) і -СН₂- (1,37-1.96 м.д. (с)) груп октадецильних замісників, СН₃- груп при четвертинному карбоні (1,01-1,37 м.д. (b)), -СН₂- груп в α положенні до атомів нітрогену уретанових

фрагментів (2,61 м.д. (d)), $-\text{CH}_2-$ груп в α положенні до атомів оксигену олігоестерного ядра (3,38-3,74 м.д. (e, h)), протонів N-CH_3 груп метилімідазолієвого катіона (3,82 м.д. (g)), CH_2 груп в α положенні до атомів оксигену естерних фрагментів (3,90-4,51 м.д. (f)), протонів $-\text{NH}-$ груп уретанових фрагментів (5,01 м.д. (i)), протонів в ароматичних циклах (7,35-7,76 м.д. (j, k, l, m, n), 8,11-8,27 м.д. (j, k, o), 8,50 м.д. (p)).

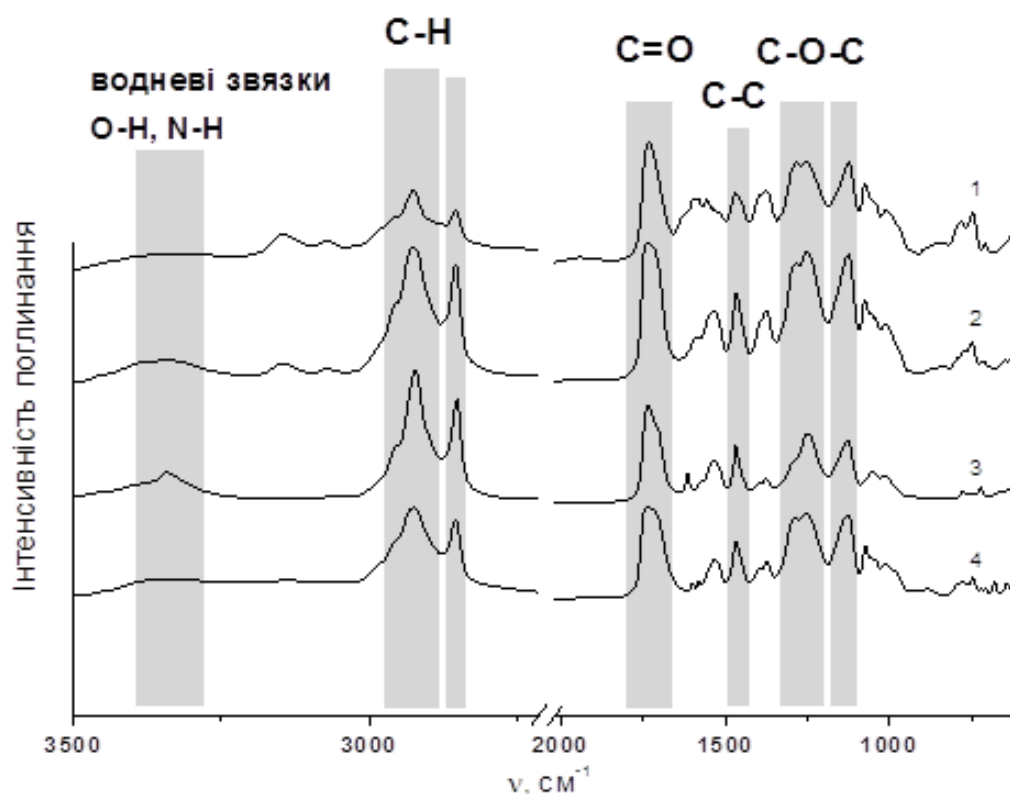


Рис. 4.3. ІЧ спектри синтезованих ОІР:

1. $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-HBP-}([\text{COO}]^-\text{[HMIm]}^+)_{24}$; 2. $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP-}([\text{COO}]^-\text{[HMIm]}^+)_{16}$;
3. $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{24}\text{-HBP-}([\text{COO}]^-\text{[HMIm]}^+)_{8}$; 4. $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP-}([\text{COO}]^-\text{[HTri]}^+)_{16}$.

Характерною відмінністю ^1H ЯМР спектрів триазолієвих від імідазолієвих ГР-ОІР є відсутність в них сигналів протонів $-\text{CH}_3$ груп метилімідазолієвого катіону (3.82 м.д.), трьох сигналів протонів імідазолієвого ядра (7.35-7.76, 8.50) і наявність додаткових піків триазолієвого циклу (8.11-8.27).

Спостерігається подібність і ^{13}C ЯМР спектрів синтезованих сполук. Типовий для даних ГР-ОІР ^{13}C ЯМР спектр приведений для сполуки $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-HVP}-([\text{COO}]^-[\text{HMim}]^+)_{24}$ (Рис. 4.5).

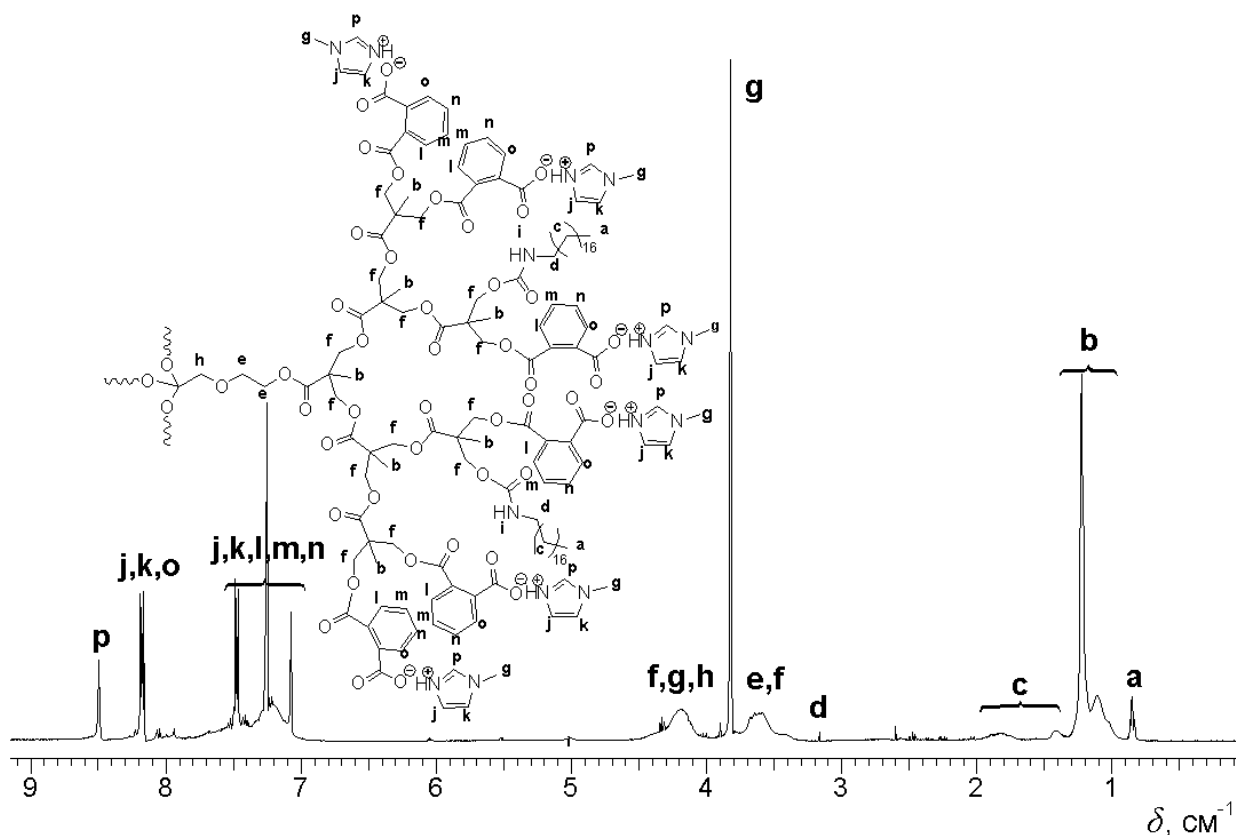


Рис. 4.4. ^1H ЯМР спектр $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-HVP}-([\text{COO}]^-[\text{HMim}]^+)_{24}$.

В ньому присутні сигнали вуглецю $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ октадецильних груп (14.16 м.д. (a)), $\text{CH}_3\text{-}$ груп при четвертинному вуглеці (17.45 м.д. (b)), $\text{-CH}_2\text{-}$ груп октадецильних замісників при CH_3 (22.71 м.д. (c)), $\text{-CH}_2\text{-}$ груп октадецильних замісників (26.83, 29.37, 29.73, 31.95 м.д. (d)), вуглець N-CH_3 груп метилімідазолієвого катіону (35.03 м.д. (e)), $\text{-CH}_2\text{-}$ груп в α положенні до уретанової групи (41.18 м.д. (f)), четвертинного вуглецю (48.51 м.д. (g)), вуглеців CH_2 груп в α положенні до естерних $\text{-CH}_2\text{-C(O)O-}$ і етерних $\text{-CH}_2\text{-O-}$ груп (65.69-77.38 м.д. (h,i)), вуглеці гетероциклів -NH-CH=CH- (121.81, 122.37 м.д. (j,k,l)), ароматичних циклів (128.85, 131.21, 132.44, 133.76, 136.21 м.д. (m,n,o,p,q,r)), вуглецю карбоксильних груп (171.54 м.д. (s)). Характерні

відмінності ^{13}C ЯМР спектрів триазолієвих від імідазолієвих ГР-ОІР також обумовлені зміною гетероциклічного протийону.

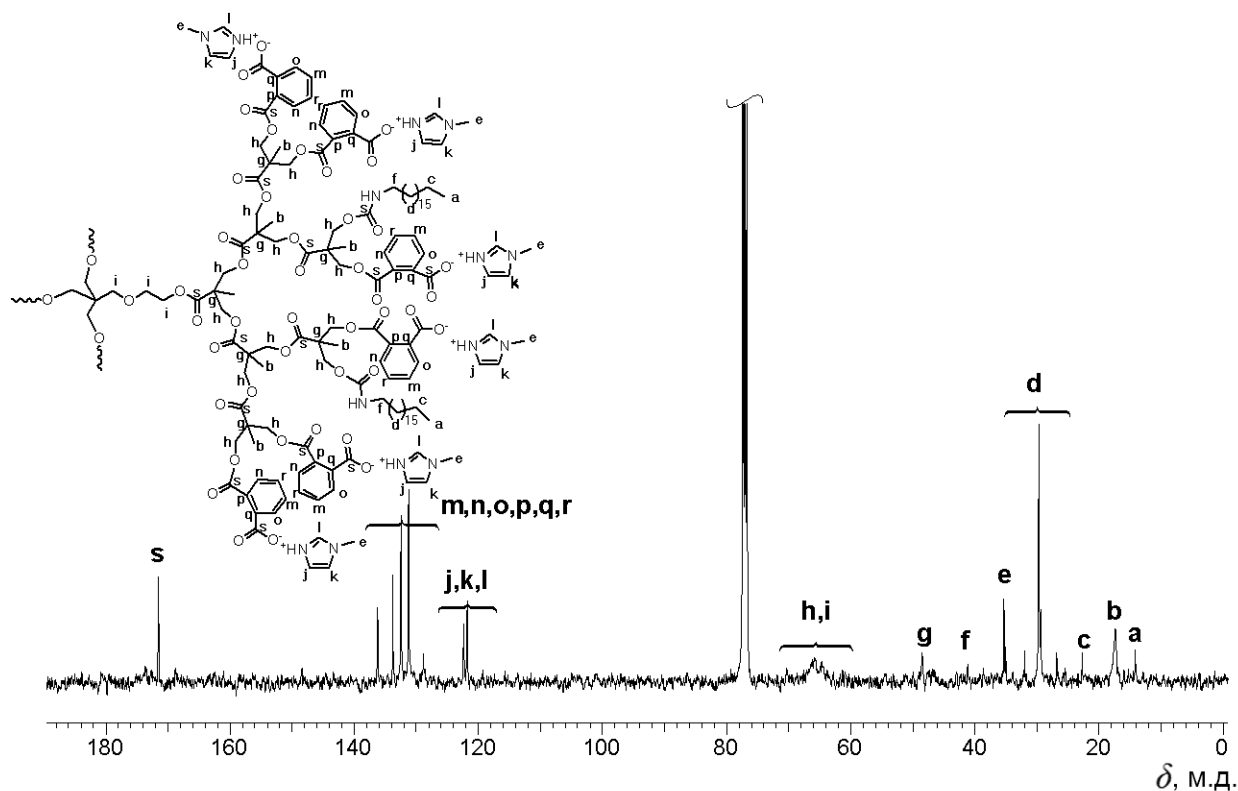


Рис. 4.5. ^{13}C ЯМР спектр $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-NBP-}([\text{COO}]^- [\text{NMim}]^+)_24$.

4.3 Фізико-хімічні властивості отриманих амфільних ГР-ОІР

4.3.1 Термофізичні властивості отриманих амфільних ГР-ОІР

За даними ДСК структура синтезованих ГР-ОІР визначається співвідношенням гідрофільних і гідрофобних фрагментів. При мінімальному вмісті гідрофобних алкілуретанових замісників величина T_g зміщується в позитивну область порівняно з ГР-ОІР, що містять тільки іонні групи. Здатність гідрофобних фрагментів до кристалізації при вмісті їх вище 8 приводить до зникнення визначеності переходу склування та появи кристалічної фази (Рис. 4.6, табл. 4.1). При цьому її температура плавлення (T_m) мало змінюється від вмісту гідрофобних фрагментів і типу іонної групи. За даними ТГА величина T_d синтезованих сполук зростає до 296°C зі зменшенням вмісту карбоксилатних іонних груп, що пов'язано з невисокою термостабільністю останніх.

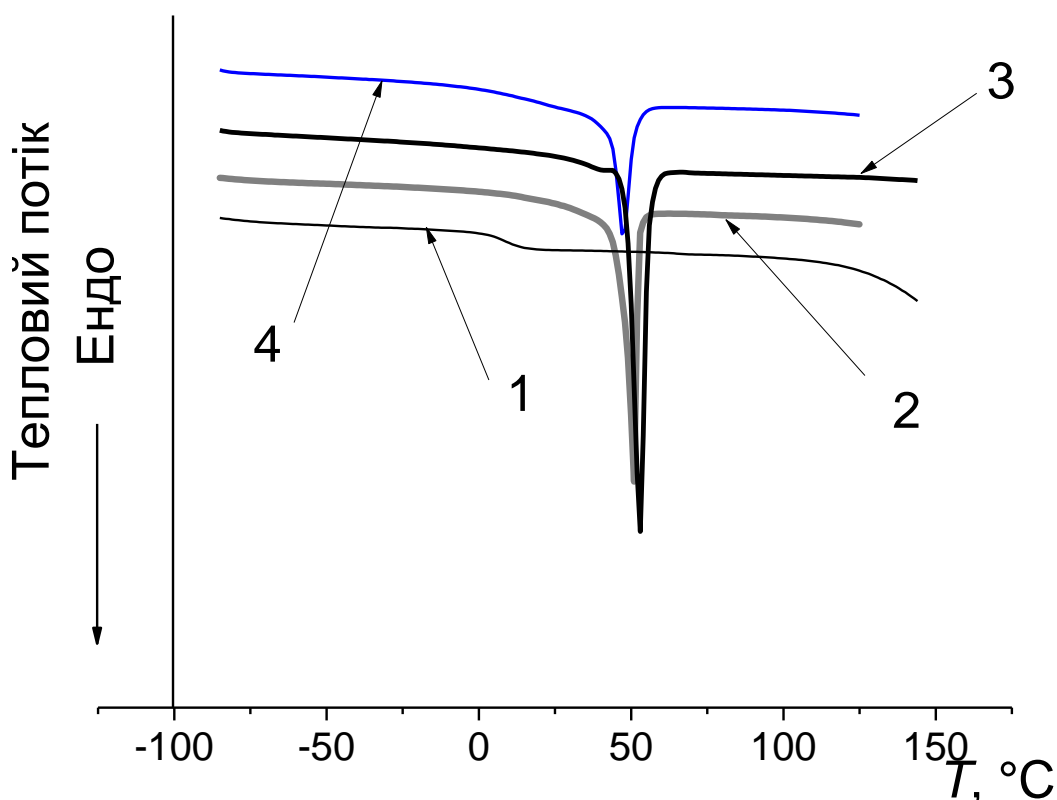


Рис. 4.6. Температурні залежності теплових потоків для аніонних протонних ОІР:

- 1 - $(C_{18}H_{37})_8\text{-HBP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{24}$; 2 - $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{16}$;
 3 - $(C_{18}H_{37})_{24}\text{-HBP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{8}$; 4 - $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}]^-[\text{HTri}]^+)_{16}$.

Дані досліджень калориметрії, термогравіметрії та протонної провідності представлені в таблиці 4.1 та на Рис. 4.6. Як було вказано раніше, протонні ГР-ОІР, що містять на оболонці тільки карбоксилат-імідазолієві та триазолієві групи (відповідно $\text{HBP}-([\text{COO}]^-[\text{HMIm}]^+)_{32}$ і $\text{HBP}-([\text{COO}]^-[\text{HTri}]^+)_{32}$) є аморфними сполуками [13]. Їх температура склування (T_g) лежить в негативній області та є нижчою для карбоксилат-імідазолієвого ГР-ОІР. Прояв процесу склування в такого типу гіперрозгалужених полімерах пов'язаний з трансляційним рухом молекули, а не сегментальним рухом ланцюга, та поведінка таких систем подібна олігомерам навіть незважаючи на їх високу ММ [105, 106].

Характеристики синтезованих амфифільних протонних ГР-ОІР

Сполука	ММ		T _g , °C	T _m , °C	T _d , °C
	Знайдено*	Вирах.**			
(C ₁₈ H ₃₇) ₈ -НВР-([COO] ⁻ [НМІm] ⁺) ₂₄	12554	11626	8.9	-	178
(C ₁₈ H ₃₇) ₁₆ -НВР-([COO] ⁻ [НМІm] ⁺) ₁₆	12386	12146	-	51.2	221
(C ₁₈ H ₃₇) ₂₄ -НВР-([COO] ⁻ [НМІm] ⁺) ₈	13513	12665	-	53.0	286
(C ₁₈ H ₃₇) ₁₆ -НВР-([COO] ⁻ [НTri] ⁺) ₁₆	12177	11937	-	47.3	188

*розраховано на основі вмісту кислотних груп в складі вихідних олігомерних кислот і ММ використовуваних гетероциклів;

**розраховано на основі ММ еквіваленту вихідного поліестерполіолу за гідроксильними групами.

З введенням в ядро довголанцюгових алкілуретанових фрагментів спостерігаються такі зміни в структурній організації. Сполука (C₁₈H₃₇)₈-НВР-([COO]⁻[НМІm]⁺)₂₄ що має мінімальний серед синтезованих речовин вміст н-октадецилуретанових фрагментів, також характеризуються аморфною структурою (Рис. 4.6, крива 1). Підвищення величини T_g що спостерігається при цьому з переходом в позитивну область температур свідчить про збільшення жорсткості такої системи.

Інша картина спостерігається при збільшенні вмісту н-октадецилуретанових фрагментів у складі синтезованих карбоксильних ГР-ОІР до 50% (C₁₈H₃₇)₁₆-НВР-([COO]⁻[НМІm]⁺)₁₆, (C₁₈H₃₇)₁₆-НВР-([COO]⁻[НTri]⁺)₁₆ і 75% (C₁₈H₃₇)₂₄-НВР-([COO]⁻[НМІm]⁺)₈ (Рис. 4.6, криві 2, 3, 4 відповідно). На кривих температурних залежностей теплових потоків цих сполук не проявляється процес склування, що може бути пов'язано з відносно високою швидкістю зміни теплового потоку при вимірюванні. У той же час з'являються температурні переходи, що відповідають плавленню (T_m) кристалічної фази цих сполук, що лежить в межах 47-53°C. Наявність

останньої обумовлена, очевидно, схильністю *n*-октадецилуретанових фрагментів до утворення кристалічних структур. При цьому значення T_m змінюються в залежності від типу катіона. Для карбоксилатних *ГР-ОІР* вона більше для імідазолієвих іонних груп, тобто для груп з більшим ступенем іонності.

4.3.2 Термостабільність амфіфільних аніонних *ГР-ОІР*

Зазначена вище впорядкованість структури *ГР-ОІР*, викликана введенням *n*-октадецилуретанових фрагментів, позначається і на величинах температур початку термоокислювальної деструкції T_d , що відповідає початку інтенсивної втрати маси та знаходилась в діапазоні температур 173-263°C (Рис 4.6, табл. 4.1). Термостабільність синтезованих *ГР-ОІР* вище в порівнянні з незаміщеними карбоксилатними НВР-([COO]⁻[NMim]⁺)₃₂. При цьому величина T_d зростає зі збільшенням вмісту *n*-октадецилуретанових фрагментів, досягаючи максимальної величини 271°C для карбоксилатних *ГР-ОІР*. Більш термостабільними є триазолійвмісна *ГР-ОІР*, тобто *ГР-ОІР* з меншим ступенем іонності іонних груп.

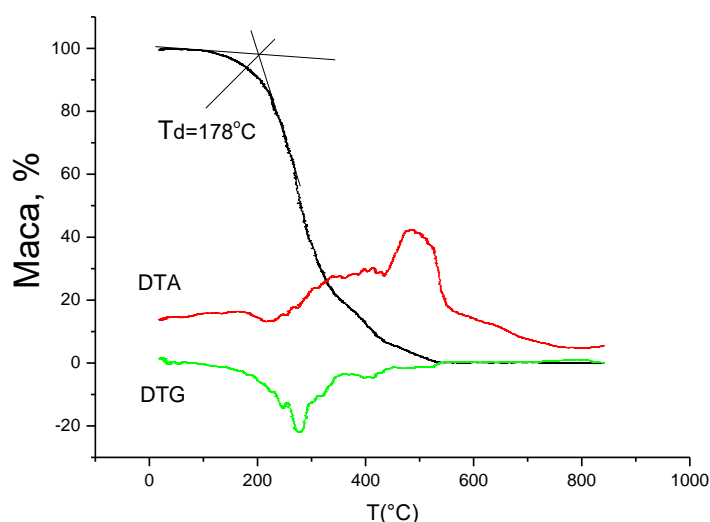


Рис. 4.7. Термограма сполуки $(C_{18}H_{37})_8\text{-НВР-}([COO]^- [NMim]^+)_{24}$ де крива TG маса зразка, DTA зміна маси зразка, DTG крива диференціального термічного аналізу.

Типова для даної серії термограма сполуки $(C_{18}H_{37})_8\text{-NBP-}([COO]^- [NMim]^+)_{24}$ приведена на Рис. 4.7. Дана термограма характеризується трьома стадіями деструкції, а саме карбоксильних груп, аліфатичної та ароматичної складової.

4.3.3 Електрофізичні властивості амфіфільних ГР-ОІР

Висока іонна провідність є одним з перспективних властивостей ІР як неводних іонпровідних середовищ [103, 104]. Нами визначена протонна провідність (σ_{dc}) в безводних умовах синтезованих ГР-ОІР в інтервалі температур від 40°C до 120°C, що охоплює як твердий, так і рідкий стан зразків (табл. 4.2, Рис. 4.8). Як видно з отриманих результатів, підвищення провідності даних сполук з ростом температури свідчить про її іонний характер (Рис. 4.6) [107], а нелінійний вигляд даної залежності в координатах Арреніуса вказує на здійснення протонного переносу в такій системі переважно за рахунок вільного об'єму.

Відомо, що провідність в електролітах визначається кількістю носіїв заряду та їх рухливістю [33, 108]. В свою чергу, провідність ІР часто відображується в значенні їх температури склування (T_g), яка є показником енергії когезії ІР [103, 104]. Її зменшення призводить до зниження значення T_g . У зв'язку з цим становить інтерес з'ясування впливу структурних змін в синтезованих ГР-ОІР на величину їх протонної провідності. Загальним наслідком введення *n*-октадецилуретанових фрагментів в ГР-ОІР синтезованого типу, що приводить, з одного боку, до зниження кількості носіїв заряду (протонів), а з іншого, до підвищення величини T_g , є падіння протонної провідності в порівнянні з $\text{NBP-}([COO]^- [NMim]^+)_{32}$ і $\text{NBP-}([COO]^- [HTri]^+)_{32}$. Очевидно, структурування системи викликає, при інших рівних умовах, зниження рухливості протонів. Рівень же цього зниження визначається кількістю носіїв заряду в системі.

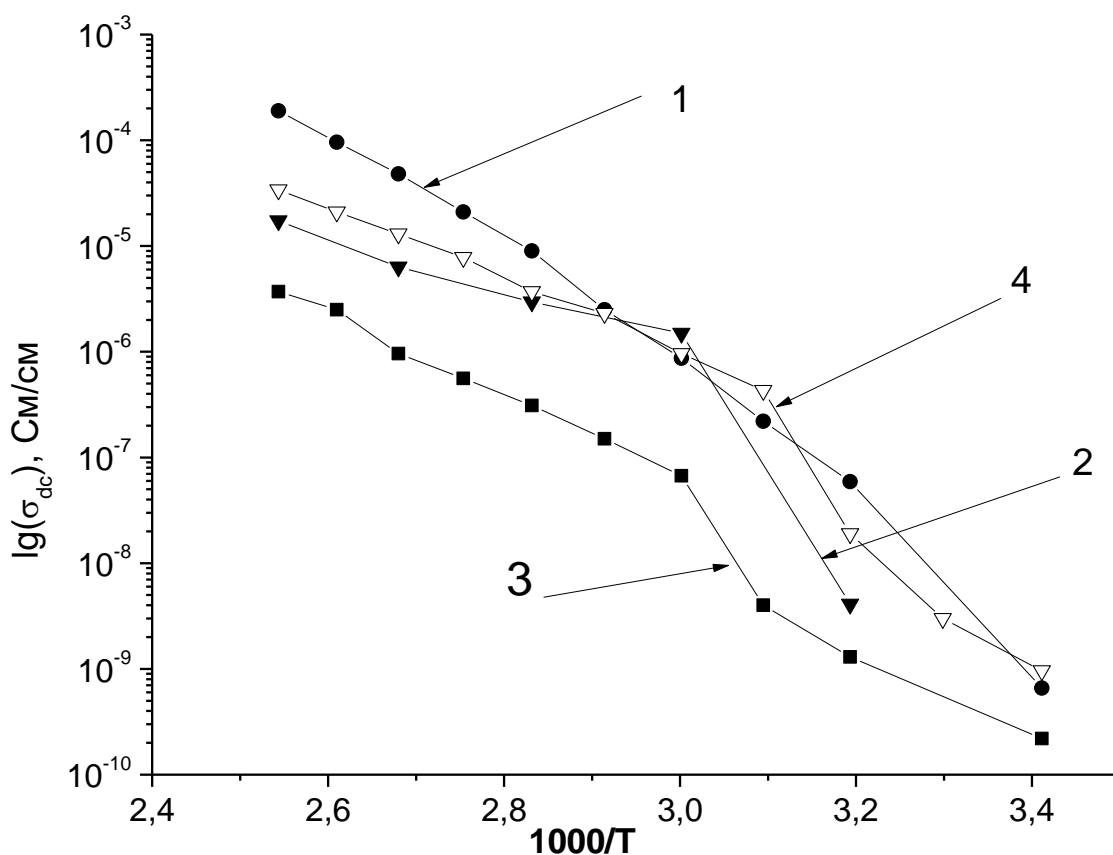


Рис. 4.8. Температурні залежності провідностей ГР-ОІР:

- 1 - $(C_{18}H_{37})_8$ -НВР- $([COO]^- [HMIm]^+)_8$; 2 - $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР- $([COO]^- [HMIm]^+)_8$;
 3 - $(C_{18}H_{37})_{24}$ -НВР- $([COO]^- [HMIm]^+)_8$; 4 - $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР- $([COO]^- [HTri]^+)_8$;

Як правило, при нейтралізації кислотних груп органічними основами спостерігається підвищення провідності ІР [103]. У випадку аморфних і кристалічних карбоксилатних ГР-ОІР незважаючи на зниження концентрації лабільних протонів в їх складі в порівнянні з вихідними кислотами вона підвищується приблизно на 2-3 порядки в усьому дослідженому температурному інтервалі, тобто як для рідкого, так і для твердого станів (Табл. 4.1). При цьому вищу провідність мають ГР-ОІР з вищим ступенем іонності іонних груп.

Що стосується природи катіона, то слід зазначити що для аморфних карбоксилатних ГР-ОІР при зазначеному вище структуруванні системи, спричиненою введенням 16 *n*-октадецилуретанових фрагментів, більш

високою є провідність у випадку триазолієвого катіона. Очевидно, це пов'язано з його більш низькою величиною T_m .

Більш детально особливості протонної провідності зі зміною температури виділяються при їх графічному поданні (Рис. 4.8). Як видно, температурні залежності провідності ГР-ОІР з максимальним вмістом іонно-рідинних груп (Рис. 4.8, крива 1) мають нелінійний вигляд в координатах Арреніуса, що вказує на здійснення протонного перенесення в таких системах за рахунок вільного об'єму [109]. Зменшення вмісту іонних груп в складі ГР-ОІР, викликане введенням n-октадецилуретанових фрагментів, приводить до появи стрибка провідностей на кривих їх температурних залежностей (Рис. 4.8, криві 2, 3, 4). Для імідазолієвих ГР-ОІР спостерігається різке збільшення провідності на 1-3 порядки при підвищенні температури від 40°C до 60°C, а для триазолієвої - на 1-2 порядки при підвищенні температури від 30°C до 60°C. Дане явище обумовлено наявністю кристалічної фази в структурі даних сполук, яка, плавлячись при температурі 45-55°C (табл. 4.1), сприяє підвищенню протонної провідності.

Також спостерігається закономірне збільшення провідності досліджуваних ГР-ОІР зі збільшенням вмісту іонно-рідинних груп. При цьому сполука $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР-([COO]-[НMim]⁺)₁₆, незважаючи на менший вміст іонних груп, характеризується більшою величиною провідності в порівнянні з $(C_{18}H_{37})_8$ -НВР-([COO]-[НTri]⁺)₂₄ за температур 56-69°C, що, можливо, зумовлено збільшенням рухливості даної системи після плавлення кристалічної фази. Найвищою провідність характеризується ГР-ОІР $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР-([COO]-[НMim]⁺)₁₆, провідність якої становить $1,9 \cdot 10^{-4}$ См/см при 120°C в безводних умовах.

4.4 Колоїдно-хімічні властивості та особливості самоорганізації аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР

Особливості самоорганізації аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР в водному розчині та на міжфазній поверхні були вивчені на прикладі сполук

$(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}]^{-}[\text{HMIm}]^{+})_{16}$ та $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}]^{-}[\text{HTri}]^{+})_{16}$. За даними ДСР (Рис. 4.9) вказані сполуки є міцелотворюючими поверхнево-активними речовинами зі значеннями ККМ $2,4 \cdot 10^{-4}$ мг/мл та $5,5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл відповідно (Рис. 4.9, табл. 4.2).

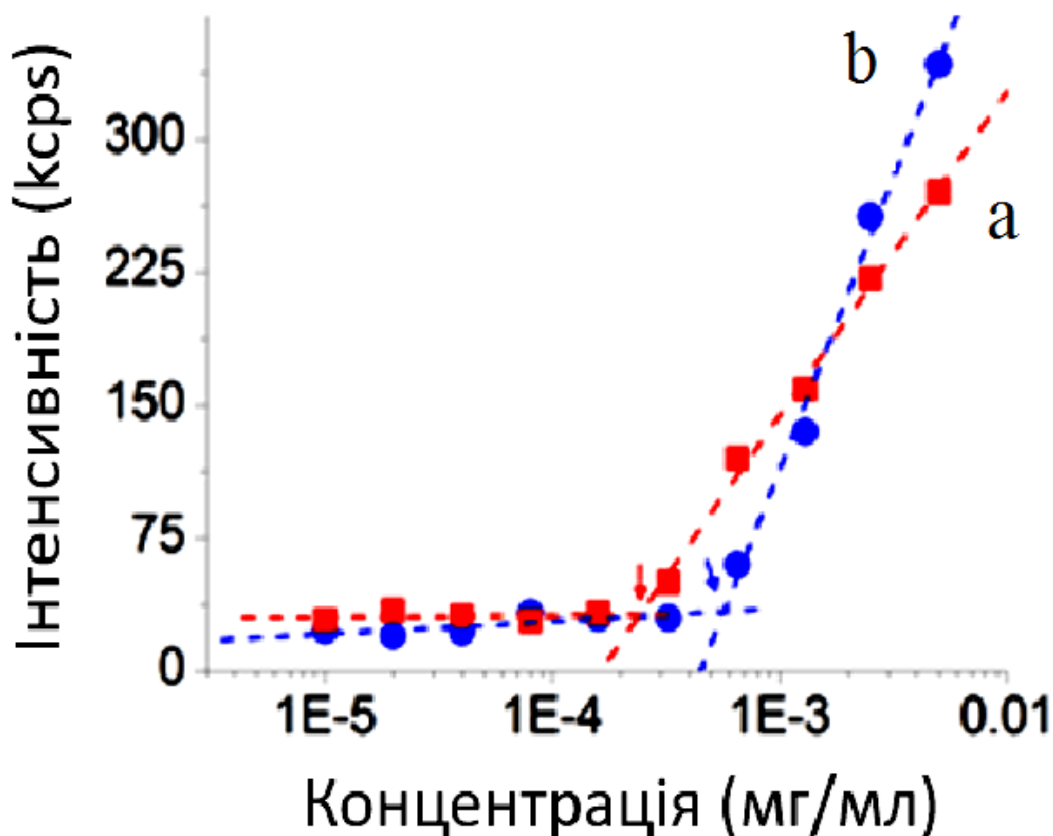


Рис. 4.9. Концентраційні залежності інтенсивностей світлорозсіяння водними розчинами ГР-ОІР $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}]^{-}[\text{HMIm}]^{+})_{16}$ (a) та $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}]^{-}[\text{HTri}]^{+})_{16}$ (b).

У водних розчинах при рН 7 за даними ДСР і АСМ синтезовані ГР-ОІР формують міцели розміром 12 нм, що в 2 рази більше розмірів міцел, які формуються відповідними вихідними кислотами (5-7 нм) (рис. 4.11, табл. 4.2). Це обумовлено, як наявністю об'ємних катіонів, так і меншою здатністю іонних груп утворювати водневі зв'язки в порівнянні з кислотними групами.

Колоїдно-хімічні характеристики амфифільних ГР-ОІР

Сполука	СМП, нм ² /мол.	ККМ (мг/мл)	Розміри міцел і їх наноансамблів при рН 11,6, нм		Розміри агрегатів міцел при рН 5,2, нм		ξ-потенціал, мВ	
			ДСР	АСМ	ДСР	АСМ	рН	рН
							11,6	5,2
(C ₁₈ H ₃₇) ₁₆ -НВР-([COO] ⁻ [НМІm] ⁺) ₁₆	13,8	2,4·10 ⁻⁴	12,8±4	15±6	160±50	177±30	-64±7	-56±4
(C ₁₈ H ₃₇) ₁₆ -НВР-([COO] ⁻ [НТгі] ⁺) ₁₆	14,5	5,5·10 ⁻⁴	13,7±5	19±8	197±60	207±40	-66±8	-55±4

Підвищення значення рН розчину до 11,6 слабо впливає на розміри міцел ГР-ОІР, так як сприяє дисоціації кислотних груп (Рис. 4.10). Зниження ж рН до 5,2 супроводжується значною асоціацією міцел карбоксилатних сполук в наноансамблі розмірами 100-250 нм. Останнє обумовлено зсувом кислотно-основної рівноваги в бік не дисоційованих кислотних груп, що зменшує поверхневий заряд міцел, а, отже, і їх стабільність до коагуляції. Слід зазначити, що при рівних умовах триазолієва ГР-ОІР формує міцели та наноагрегати більших розмірів ніж імідазолієва внаслідок меншої їх іонності (Рис. 4.11). Це сприяє більш розгорнутій конформації макромолекул імідазолієвої сполуки, що стабілізує міцели та наноагрегати за рахунок водневих зв'язків між уретановими групами.

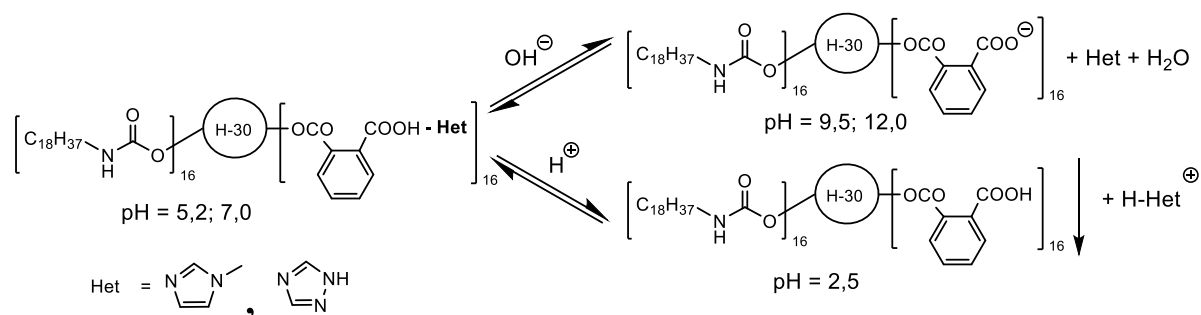


Рис. 4.10. Вплив рН на кислотно-основну рівновагу в водних розчинах ГР-ОІР.

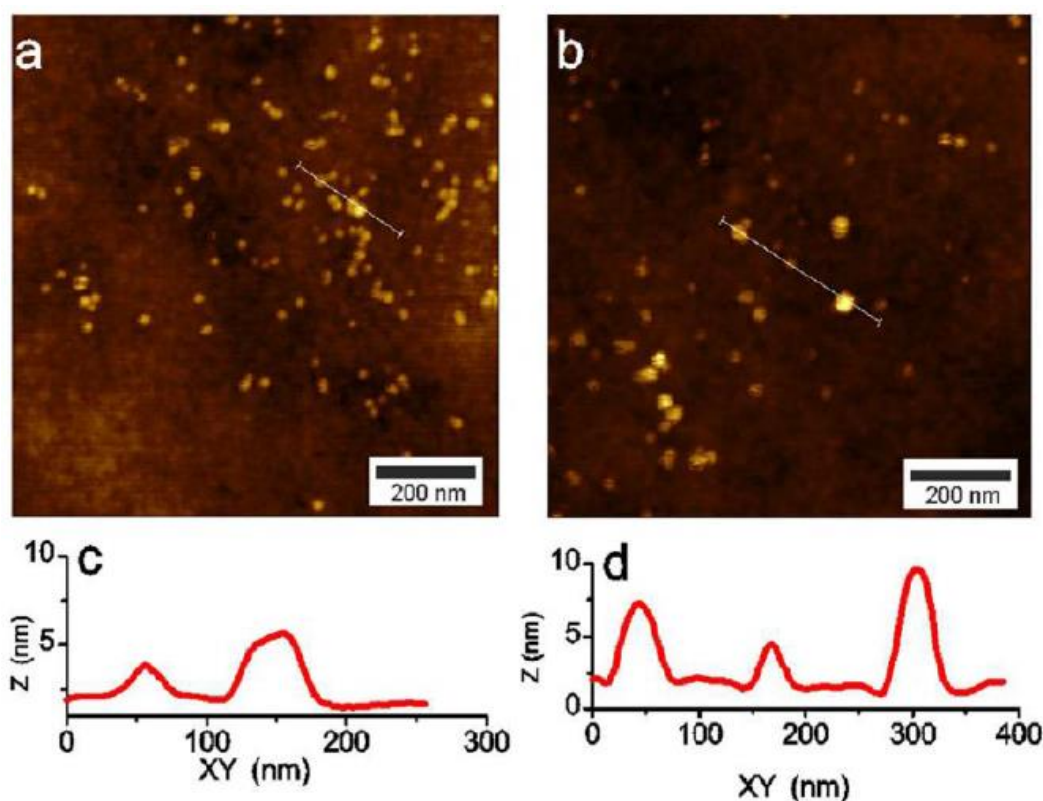


Рис. 4.11. АСМ зображення ансамблів сполук $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР- $([COO]^- [HMIm]^+)_{16}$ (a) та $(C_{18}H_{37})_{16}$ -НВР- $([COO]^- [HTri]^+)_{16}$ (b), нанесених на кремнієві підложки з водних розчинів при рН 11,6 та відповідні профілі висоти (c, d,) уздовж вибраних ліній.

Методом ДСР визначено розподіл за розмірами сформованих ГР-ОІР міцел та їх агрегатів у водних розчинах при різному рН (Рис. 4.10). Виявлено вузький розподіл розмірів (4-14) нм, характерний для даних сполук при високих значеннях рН середовища (рН 11,6). У кислому середовищі (рН 5,2) такі супрамолекулярні формування характеризуються широким розподілом розмірів (30-60) нм (Рис. 4.12, табл. 4.2). Це також пояснюється різним ступенем іонізації іонних груп, зокрема, широкий розподіл супрамолекулярних ансамблів карбоксилатних НВР-ОІЛ при низькому рН обумовлене низьким ступенем дисоціації іонних груп, що сприяє агрегації міцел з реалізацією відповідного статистичного розподілу.

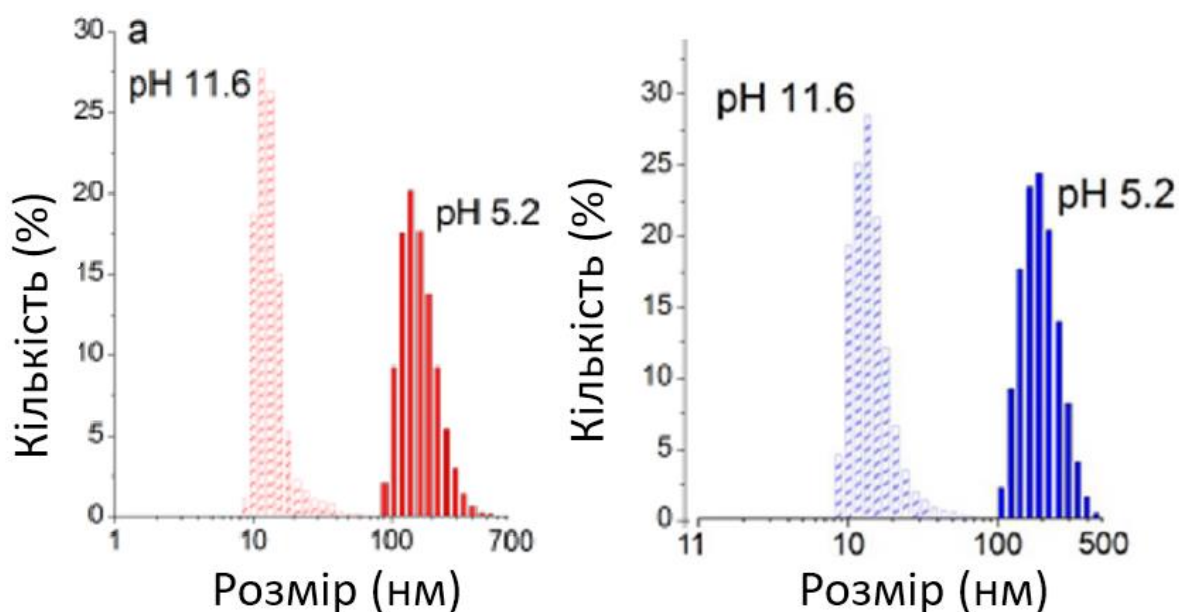


Рис. 4.12. Розподіл розмірів міцел та їх агрегатів для $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-NBP-}([COO]^- [NMIIm]^+)_{16}$ (a), $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-NBP-}([COO]^- [NTri]^+)_{16}$ (b) у водних розчинах при різному рН за даними ДСР. Концентрація НВР-ОІЛ становить 0,2 мг/мл.

Підвищення іонної сили водних розчинів сполук введенням NaCl до концентрації 0,1 М викликає агрегацію міцел ГР-ОІР з утворенням наноансамблів розміром 180-210 нм. Подальше збільшення іонної сили водних розчинів даних сполук викликає руйнування подвійного електричного шару таких наноансамблів і як наслідок седиментацію.

Значення ξ -потенціалів міцел і наноансамблів синтезованих ГР-ОІР у водних розчинах в інтервалі рН = 5,2 - 11,6 за даними методу ЕФСР мало змінюються та складають від -50 мВ до -67 мВ (табл. 4.2). Це свідчить про агрегативну стійкість таких надмолекулярних формувань.

Величини середньої молекулярної площі (СМП) на межі поділу вода-повітря для даних ГР-ОІР, визначені з використанням методу Ленгмюра-Блоджетт, складають 13,8 та 14,5 $\text{нм}^2/\text{молекулу}$ для імідазолієвої та триазолієвої сполук відповідно (табл. 4.2). При цьому триазолієва ГР-ОІР за рахунок додаткового кислого протону в складі катіону та, як наслідок, більш розгорнутої конформації макромолекул на границі поділу фаз,

характеризується більшим значенням СМП, ніж імідазолієвий аналог, незважаючи на більшу іонність останнього.

Таким чином, в даному розділі розроблено метод регулювання амфифільності аніонних протонних карбоксилатних ГР-ОІР третьої генерації шляхом зміни вмісту гідрофільних та гідрофобних фрагментів. Синтез даних сполук ґрунтувався на реакції ГРП з *n*-октадецилізоціанатом у різних співвідношеннях з наступним ацилюванням залишкових гідроксильних груп фталевим ангідридом та нейтралізацією отриманих кислот 1-метилімідазолом або 1,2,4-триазолом.

Знайдено, що введення гідрофобних довголанцюгових алкілуретанових замісників в склад амфифільних ГР-ОІР зміщує величину T_g в позитивну область температур порівняно з такою відповідних ГР-ОІР, що містять тільки іонні групи. При цьому дане зміщення зростає зі збільшенням іонності іонних групи. Подальше збільшення вмісту гідрофобних фрагментів приводить до появи їх кристалічної фази, температура плавлення якої мало змінюється зі зміною вмісту та іонності функціональних груп. Іонна провідність даних сполук закономірно зростає зі збільшенням вмісту іонних груп та їх іонності досягаючи максимальної величини $4,04 \cdot 10^{-4}$ См/см при 40°C і $3,22 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120°C в безводних умовах.

Встановлено, що амфифільні ГР-ОІР з різним співвідношенням гідрофільно-гідрофобних блоків (3:1, 1:1 та 1:3) є міцелоутворюючими ПАР зі значеннями ККМ $2,4-5,5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, здатними до відгуку на зміну величин рН і іонної сили розчину. Показано, що у водних розчинах при рН=7 досліджені ГР-ОІР формують міцели розміром 12-25 нм. Зниження значення рН водних розчинів карбоксилатних ГР-ОІР до 5,2 сприяє агрегації міцел з утворенням наноансамблів розміром 160-207 нм. Різний характер коагуляції ГР-ОІР визначається, в першу чергу, різною іонністю їх кінцевих груп.

Визначено, що агрегативна стійкість утворених міцел і наноансамблів даних сполук пов'язана з високими значеннями ξ -потенціалів (від -50 мВ до -

67 мВ) в зазначеному інтервалі зміни значення рН. Збільшення іонної сили водних розчинів ГР-ОІР зумовлює коагуляцію міцел і наноансамблів, а при перевищенні концентрації в розчині NaCl 0,1 М спостерігається їх седиментація.

Величини середньої молекулярної площі (СМП) на межі поділу вода-повітря для протонних карбоксилатних ГР-ОІР, визначені з використанням методу Ленгмюра-Блоджет, складають 13,8 та 14,5 нм² на молекулу для імідазолієвої та триазолієвої сполук відповідно. При цьому триазолієва ГР-ОІР за рахунок додаткового кислого протону в складі катіону та, як наслідок, більш розгорнутої конформації макромолекул на границі поділу фаз, характеризується більшим значенням СМП, ніж імідазолієвий аналог.

Отримані результати дозволяють розглядати синтезовані амфіфільні протонні ГР-ОІР аніонного типу як перспективні поліелектроліти для формування іонпровідних середовищ в різних електрохімічних пристроях, в процесах контрольованої доставки лікарських препаратів, в тканинній інженерії, мембранних і сенсорних технологіях.

РОЗДІЛ 5

СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ТВЕРДОПОЛІМЕРНИХ ІОНПРОВІДНИХ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**5.1 Гібридні твердополімерні іонпровідні електроліти**

Паливні елементи (ПЕ) є перспективними високоефективними електрохімічними джерелами електричної енергії, що характеризуються екологічною безпекою та різноманітністю можливих сфер використання, таких як стаціонарне електрообладнання, електромобілі, портативна електроніка і т.д. [73, 110–113].

Основною проблемою підвищення ефективності та конкурентноспроможності полімерелектролітних паливних комірок є надання їм здатності функціонувати в інтервалі температур 100-200°C. Це вимагає підвищення відповідних експлуатаційних характеристик протонообмінних мембран. Синтезовані сульфовмісні ГР-ОІР можуть розглядатися як перспективні допанти протонів з одноіонним механізмом провідності, яка забезпечується завдяки їх олігомерній природі. З цієї ж причини дані допанти краще утримуються в об'ємі ПОМ в процесі експлуатації в порівнянні з класичними іонними рідинами.

5.2 Синтез гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів**5.2.1 Вихідна ГР-ОІР**

З використанням особливостей ГР-ОІР на прикладі метилімідазолієвої сульфовмісної ГРП-([SO₃]⁻[HMIm⁺])₃₂ (Рис. 5.1) [13, 88–90, 114] були розроблені методи синтезу органо-неорганічних наноструктурованих протонообмінних мембран, здатних до протонної провідності в безводних умовах [89, 90, 115, 116].

Амфіфільність і поліфункціональність такого допанта сприяє його структуруванню в складі ПОМ, що забезпечує умови формування

впорядкованих протонпровідних каналів, як однієї з основних умов забезпечення високого рівня протонної провідності [73, 112, 117].

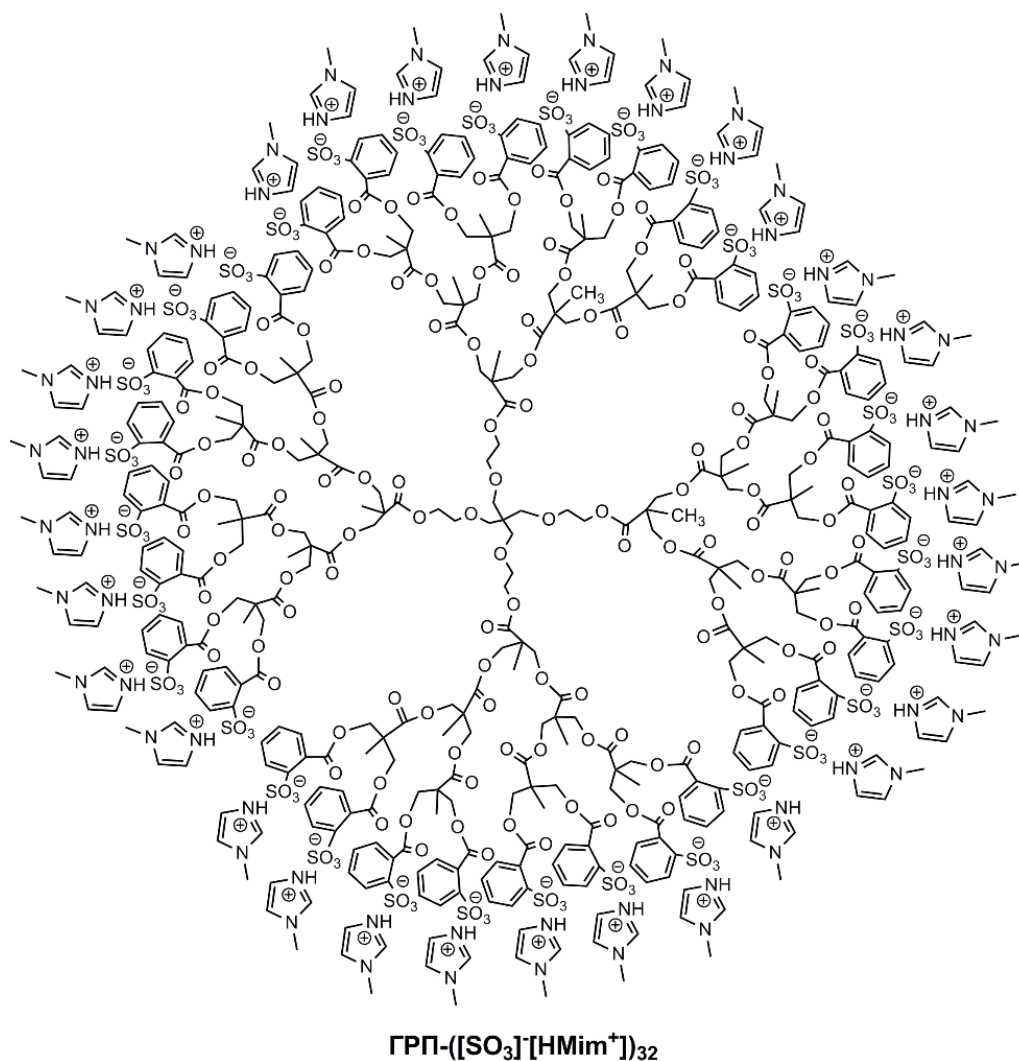


Рис. 5.1. Будова метилімідазолієвої сульфовмісної ГРП-([SO₃]⁻[HMim⁺])₃₂ [116].

Варто зазначити, що при формуванні іонних груп здійснюється повне перенесення протона від сульфокислотних групи до N-метилімідазол виходячи з різниці відповідних значень рК_а кислотної групи та основи[74].

Розроблена ГР-ОІР проявляє як протонодонорні властивості, так і здатність до протонної провідності в безводних умовах за рахунок рухомого («кислого») протона [13, 89, 90], що робить її перспективним допантом для синтезу ПОМ. Завдяки олігомерній природі дана сполука має знижену дифузію в порівнянні з класичними ІР і це сприяє її утриманню як допанта в

об'ємі ПОМ в процесі експлуатації [73, 110]. Амфифільність і висока щільність іонних груп в складі запропонованої ГР-ОІР сприяє процесам її структурування з утворенням впорядкованого іонпровідного середовища. Слід зазначити, що ГР-ОІР вперше використана вигляді допанта в синтезі ПОМ як таких.

5.2.2 Синтез ПОМ

В основу синтезу ПОМ було покладено золь-гель процес.

Для формування полімерної матриці був використаний α,ω -ди(триетоксисиліл)-олігоетеруретансечовинний блочний прекурсор ОЕГ-Si (Рис. 5.2) [118].

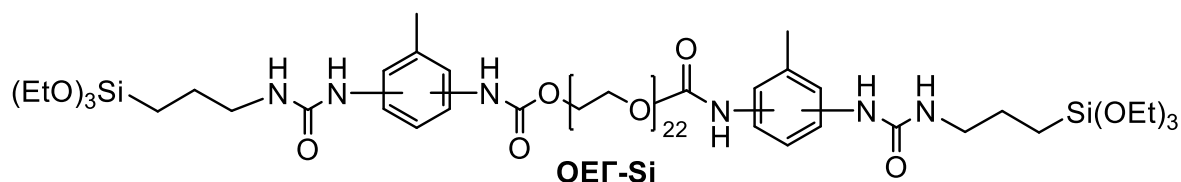


Рис. 5.2. Будова α,ω -ди(триетоксисиліл)-олігоетеруретансечовинного блочного прекурсора ОЕГ-Si.

Олігомер ОЕГ-Si синтезовано взаємодією олігооксиетиленгліколю (ОЕГ) ММ 1000 с подвійним мольним надлишком суміші ізомерів 2,4-,2,6-толуїлендіізоціанату з подальшим блокуванням кінцевих ізоціанатних груп утвореного форполімеру 3-амінопропілтриетоксисиланом.

Оскільки утворена в ході золь-гель процесу плівка з даного олігомера не володіла достатньою механічною міцністю, як матричний полімер (ОЕГ-Si-M) був використаний його кополімер з фенілтриетоксисиланом (ФТЕС) в співвідношенні 3 : 2 за масою відповідно. Золь-гель синтез ПОМ проводили з використанням 0,1 н НСІ як кислотного каталізатора в кількості, що забезпечує стехіометричне співвідношення води до етоксильних груп. На стадії змішування реагентів в реакційну суміш вводили синтезовану сполуку (ГРІ-[SO₃]⁻[НМІм⁺])₃₂ в кількості 25% (мембрана РЕМ-25НМІм), 50% (мембрана РЕМ-50НМІм) і 75% (мембрана РЕМ-75НМІм) по масі [116].

Олігоетиленоксидна складова в сформованій органо-неорганічній матриці надає плівкоутворюючі властивості та здатність до сольватації іонних груп допанта, що сприяє дисоціації останніх і транспорту протонів в безводних умовах [73]. Перенесення протона в такій системі пов'язане з сегментальною рухливістю олігооксіетиленових фрагментів за механізмом Гротгуса (Grotthus) [73, 117, 118]. Сформований в процесі золь-гель синтезу неорганічний силсесквіоксаний компонент сприяє підвищенню термічної стабільності та механічної міцності отриманого матричного полімеру та ПОМ на його основі. Наявність в складі прекурсора ОЕГ-Si уретансечовинних жорстких сегментів, схильних до самоасоціації, сприяє його структуруванню в процесі золь-гель синтезу з формуванням впорядкованої олігоетиленоксидної протонпровідної фази, що є одним з основних умов забезпечення високого рівня протонної провідності [73, 112, 117, 118].

5.3 Будова гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів

ІЧ-спектри синтезованих ПОМ подібні, проте значно ускладнені в порівнянні з спектрами ГР-ОІР внаслідок суперпозиції смуг поглинання використовуваного допанта з смугами поглинання матричного органо-неорганічного зшитого полімеру ОЕГ-Si-M (Рис. 5.3). В спектрах ПОМ присутні смуги поглинання валентних коливань Si-O-Si зв'язків при 1000-1100 cm^{-1} , що перекриваються з такими S=O (іонні групи) і C-O-C (ГРП і олігооксіетиленові фрагменти) зв'язків, C=O зв'язків уретанових груп при 1724 cm^{-1} , що перекриваються з сигналами карбонільних зв'язків естерних фрагментів, N-H зв'язків уретанових фрагментів при 3300-3700 cm^{-1} , що перекриваються з такими водневих зв'язків, утворених іонними групами, а також C-C і C-H зв'язків ароматичних кілець при 1400-1600 cm^{-1} і 3000-3200 cm^{-1} відповідно, що перекриваються зі зв'язками ароматичних фрагментів ГР-ОІР.

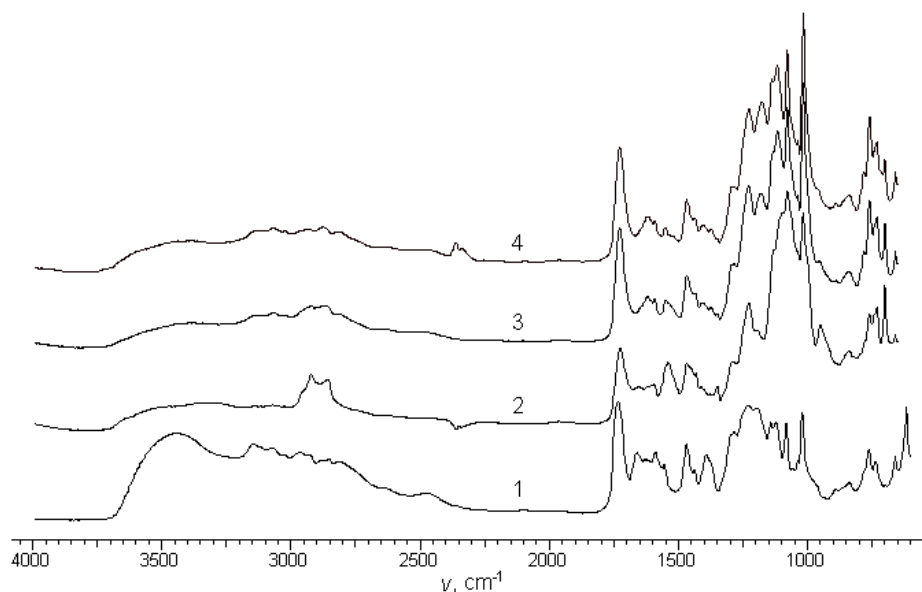


Рис. 5.3. ІЧ-спектри синтезованої ГР-ОІР и ПОМ: 1. ГРП-([SO₃]⁻[HMim⁺])₃₂; 2. PEM-25HMim; 3. PEM-50HMim; 4. PEM-75HMim

5.4 Властивості гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів

Синтезовані мембрани з вмістом допанта 25% і 50% є прозорими, еластичними, міцними плівками, нерозчинними в органічних розчинниках, розведених розчинах кислот і лугів, в той час як мембрана з вмістом допанта 75% є гелеподібним матеріалом.

5.4.1 Теплофізичні властивості гібридних ПОМ

Теплофізичні властивості та структура синтезованих ПОМ досліджено методом ДСК та характеризуються аморфною структурою (Рис. 5.4). Введення до складу матричного полімеру допанта в кількості 25% і 50% мас. (ПОМ PEM-25HMim і PEM-50HMim відповідно) супроводжується значним підвищенням значення його T_g (табл. 5.1) при збереженні аморфної структури, що свідчить про сильну межмолекулярну взаємодію катіонів іонних груп і атомів кисню олігооксиетиленових ланцюгів [73, 117, 118].

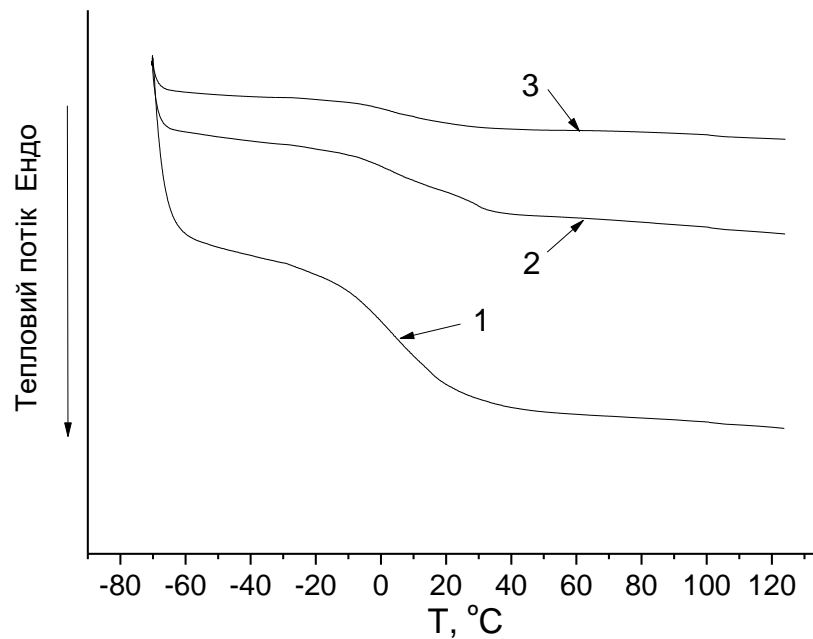


Рис 5.4. Температурні залежності теплових потоків синтезованих ПОМ:
1. PEM-25NHIm; 2. PEM-50NHIm; 3. PEM-75NHIm.

При цьому для мембрани PEM-50NHIm спостерігається прояв другої T_g рівної 30°C , що свідчить про утворення більш щільних структур, ймовірно пов'язаних з процесами формування іонних мультиплетів і їх кластерів [119].

Таблиця 5.1.

Склад і фізико-хімічні властивості ГР-ОІР і ПОМ на її основі

Зразок	Вміст допанту, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{dc}, \text{Cm/cm}$	
					100°C	120°C
НВР-([SO ₃] ⁻ [NHIm ⁺]) ₃₂	100	-9,2	-	266	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$
PEM-25NHIm	25	4,1	-	277	$8,66 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
PEM-50NHIm	50	4,0	30	268	$8,28 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
PEM-75NHIm	75	-12,0	-	288	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$8,11 \cdot 10^{-3}$

Збільшення вмісту допанта до 75% мас. (РЕМ-75НМім) супроводжується зниженням T_g (табл. 5.1), значення якої стає близьким до значення вихідної ГР-ОІР. Останнє, ймовірно, пов'язано зі зміною характеру іонної асоціації ГР-ОІР внаслідок її високої концентрації, та може свідчити про її пластифікуючу дію в складі протонпровідної мембрани, що є позитивним фактором.

Згідно з результатами ТГА (табл. 5.1), введення допанта в матричний полімер у кількості 25% і 50% мас. призводить до значного падіння термічної стабільності практично рівною мірою. При максимальному вмісті допанта (75% мас.) термічна стабільність ПОМ ставала такою ж, як і у вихідного допанта, що обумовлено високим вмістом останнього.

Типова для даної серії термограма мембрани РЕМ-75НМім приведена на Рис. 5.5.

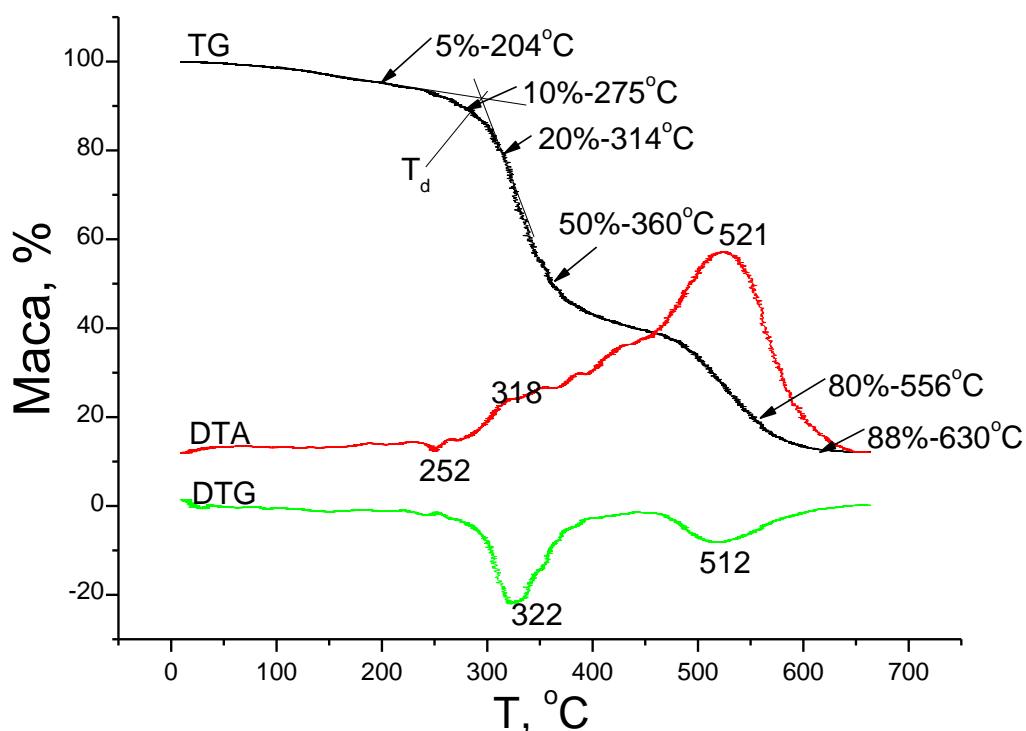


Рис. 5.5. Термограма мембрани РЕМ-75НМім

5.4.2 Електричні властивості гібридних ПОМ

Протонну провідність синтезованих ПОМ у безводних умовах у температурному діапазоні 40-120°C досліджували методом діелектричної релаксаційної спектроскопії. Зростання провідності з температурою (Рис. 5.6) вказує на її іонний тип [107].

Наявність ОЕГ складової в синтезованих сполуках надає можливості перенесення протона за рахунок сегментальної рухливості олігооксиетиленових фрагментів (механізм Гротгуса), на що вказує нелінійний характер температурної залежності провідностей в координатах Арреніуса (Рис. 5.6). Профіль кривих температурних залежностей провідності свідчить про визначальну роль вільного об'єму в процесі протонного переносу [117, 118].

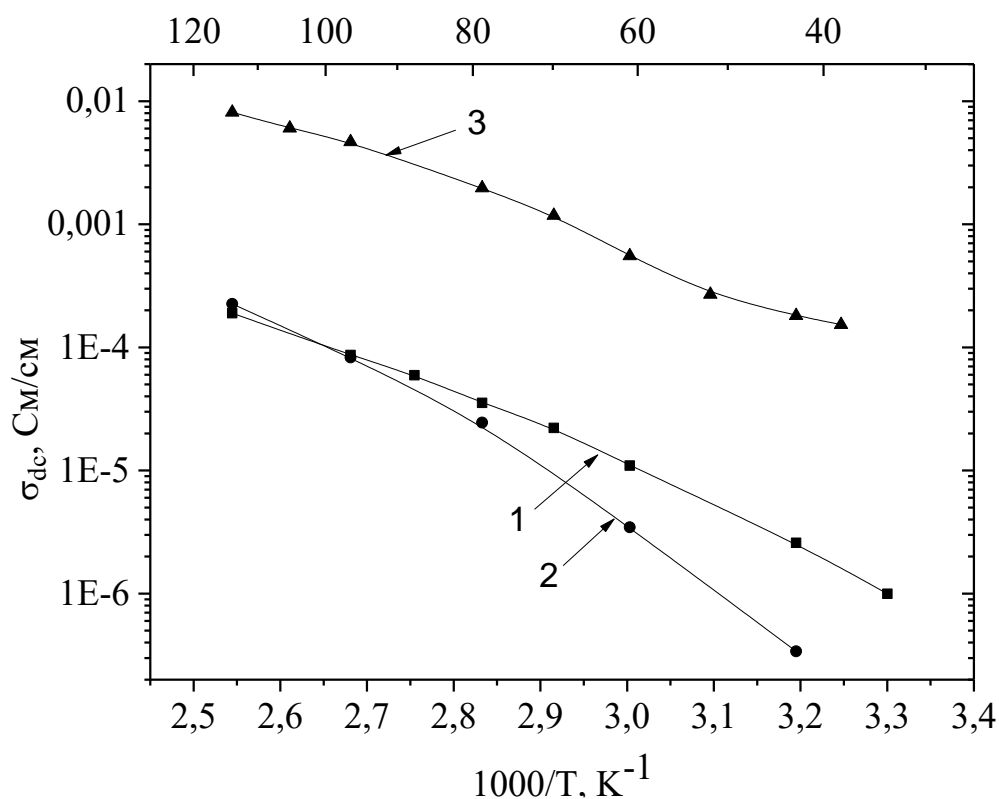


Рис 5.6. Температурні залежності протонної провідності синтезованих ПОМ: 1. PEM-25NHIm; 2. PEM-50NHIm; 3. PEM-75NHIm.

Введення допанта в кількості 25% і 50% мас. в матричний органо-неорганічний полімер (ПОМ PEM-25NHIm і PEM-50NHIm відповідно)

супроводжується падінням провідності на 0,5-1,0 порядок, що обумовлено зшитою структурою отриманих ПОМ і зменшенням концентрації носіїв заряду. При цьому провідність ПОМ з вмістом допанта 25% і 50% мас. характеризується близькими значеннями, в той час, як збільшення вмісту допанта до 75% мас. (ПОМ PEM-75НМim) супроводжується підвищенням провідності на порядок. Очевидно, така поведінка мембран пов'язана зі зменшенням жорсткості структури ПОМ при максимальному вмісті допанта, про що свідчить різке зменшення значення T_g (табл. 5.1), а також значне збільшення вмісту носіїв заряду. Слід зазначити, що мембрана PEM-75НМim характеризується найвищими значеннями провідності в серії отриманих мембран, значення провідності якої складають $4,67 \cdot 10^{-3}$ См/см і $8,11 \cdot 10^{-3}$ См/см за температур 100°C і 120°C відповідно в безводних умовах (табл. 5.1). При цьому провідність даної мембрани дорівнює провідності вихідного допанта при 80°C (табл. 5.1), а при 100°C в - 1,5 рази вище такої. Така поведінка мембрани може бути обумовлена її оптимальною структурою для реалізації протонного перенесення: при високому вмісті допанта як носія зарядів значення T_g ПОМ нижче значення T_g допанта, що свідчить про високу рухливість сформованого в мембрані протонпровідного середовища, яке в поєднанні з розвиненою сіткою водневих зв'язків і наявністю олігооксиетиленових фрагментів, що сприяють дисоціації іонних груп, забезпечує ефективний протонний перенос.

Таким чином, розроблено метод синтезу органо-неорганічних полімерних ПОМ з безводним механізмом протонної провідності на основі протонної аніонної ГР-ОІР. При цьому ОІР вперше використана в якості допанта для синтезу ПОМ як таких.

Протонна провідність розроблених мембран становить 10^{-4} - 10^{-3} См/см при температурах 100 - 120°C в безводних умовах. При цьому найвищим рівнем провідності характеризується ПОМ з максимальним вмістом допанта. Отримані результати дозволяють розглядати розроблену ГР-ОІР як ефективний допант, а органо-неорганічні ПОМ на її основі - як перспективні

твердополімерні електроліти для використання в полімерелектролітних ПЕ, що функціонують при температурах вище 100°C в безводних умовах.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних по ГР-ОІР, представленим переважно сполуками катіонного типу, показав перспективність напрямку створення аніонних аналогів. Розробка методів синтезу аніонних ОІР гіперрозгалуженої будови, встановлення особливостей їх структуроутворення та властивостей відкриває нові перспективи хімії, фізико-хімії і областей застосування гіперрозгалужених іономерів.

1. Розроблено метод синтезу аніонних протонних ГР-ОІР реакцією гіперрозгалужених олігомерних карбонових і сульфонових кислот трьох генерацій з 1-метилімідазолом та 1,2,4-триазолом. Та запропоновано метод синтезу аніонних апротонних ГР-ОІР реакцією обміну калієвих солей відповідних кислот з йодидом 1,3-диметилімідазолію.

2. Встановлено, що структура отриманих протонних і апротонних ГР-ОІР є аморфною і характеризується одним значенням T_g в області від'ємних температур. Величина T_g протонних ГР-ОІР значною мірою залежить від іонності іонних груп. Відсутність протону у складі катіонів апротонних іонних рідин зумовлює значно нижчу температуру склування (до -41.2°C) у порівнянні з протонними ГР-ОІР. Іонна провідність досліджених ГР-ОІР зростає зі зменшенням вмісту (генерації) та збільшенням іонності груп в їх складі. Максимальне значення провідності становило $3,20 \cdot 10^{-3}$ См/см для протонних і $6,38 \cdot 10^{-3}$ См/см для апротонних ГР-ОІР при 120°C . Температура початку термоокиснювальної деструкції T_d становить $110-266^\circ\text{C}$ і зростає зі збільшенням вмісту та іонності введених груп.

3. Розроблено метод регулювання амфифільності аніонних протонних карбоксилатних ГР-ОІР третьої генерації зміною вмісту гідрофільних та гідрофобних фрагментів. Синтез даних сполук ґрунтувався на реакції ГРП з *n*-октадецилізоціанатом у різних співвідношеннях з наступним ацилюванням залишкових гідроксильних груп фталевим

ангідридом та нейтралізацією отриманих кислот 1-метилімідазолом або 1,2,4-триазолом.

4. Знайдено, що введення гідрофобних довголанцюгових алкілуретанових замісників до складу амфифільних ГР-ОІР зміщує величину T_g в позитивну область температур у порівнянні з ГР-ОІР, що містять тільки іонні групи. При цьому дане зміщення зростає зі збільшенням ступеня іонності іонних груп. Подальше збільшення вмісту гідрофобних фрагментів у складі ГР-ОІР приводить до появи їх кристалічної фази, температура плавлення якої мало змінюється зі зміною вмісту та ступеня іонності іонних груп. Іонна провідність даних сполук закономірно зростає зі збільшенням вмісту іонних груп та ступеня їх іонності досягаючи максимальної величини $4,04 \cdot 10^{-4}$ См/см при 40°C і $3,22 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120°C в безводних умовах.

5. Встановлено, що амфифільні ГР-ОІР з різним співвідношенням гідрофільно-гідрофобних блоків (3:1, 1:1 та 1:3) є міцелоутворюючими ПАР зі значеннями ККМ $2,4-5,5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, здатними до відгуку на зміну величин рН і іонної сили розчину. Показано, що у водних розчинах при рН=7 досліджені ГР-ОІР формують міцели розміром 12-25 нм. Зниження значення рН водних розчинів карбоксилатних ГР-ОІР до 5,2 сприяє агрегації міцел з утворенням наноансамблів розміром 160-207 нм. Різний характер коагуляції ГР-ОІР визначається, в першу чергу, різною іонністю їх кінцевих груп.

6. Визначено, що агрегативна стійкість утворених міцел і наноансамблів даних сполук пов'язана з високими значеннями ξ -потенціалів (від -50 мВ до -67 мВ) в зазначеному інтервалі зміни значення рН. Збільшення іонної сили водних розчинів ГР-ОІР зумовлює коагуляцію міцел і наноансамблів, а при перевищенні концентрації в розчині NaCl 0,1 М спостерігається їх седиментація.

7. Величини середньої молекулярної площі (СМП) на межі поділу вода-повітря для протонних карбоксилатних ГР-ОІР, визначені з використанням методу Ленгмюра-Блоджет, складають 13,8 та 14,5 нм² на молекулу для імідазолієвої та триазолієвої сполук відповідно. При цьому

триазолієва ГР-ОІР за рахунок додаткового кислого протону в складі катіону та, як наслідок, більш розгорнутої конформації макромолекул на границі поділу фаз, характеризується більшим значенням СМП, ніж імідазолієвий аналог.

8. Розроблено метод отримання органо-неорганічних полімерних протоннообмінних мембран з безводним механізмом провідності на основі алкоксисилільних прекурсорів та сульфонатної метилімідазолієвої ГР-ОІР третьої генерації як допанта. Синтезовані мембрани характеризуються аморфною структурою, а величини їх T_g зменшується зі збільшенням вмісту допанта і переходить в від'ємну область (-12°C), що свідчить про пластифікуючу дію допанта. Симбатно з цим підвищується і величина T_d до 288°C . Збільшення вмісту допantu в складі розроблених мембран супроводжується зростанням їх протонної провідності, величина якої сягає $8,11 \cdot 10^{-3}$ См/см при температурі 120°C в безводних умовах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hayes, R., Warr, G. G., Atkin, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, No. 13. P. 6357–6426.
2. Ferraz, R., Cristina Prudêncio, Mónica Vieira, et al. Ionic Liquids Synthesis – Methodologies. *Organic Chemistry: Current Research*. 2014. Vol. 04, No. 01.
3. Hunt, P. A., Ashworth, C. R., Matthews, R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, No. 5. P. 1257–1288.
4. Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O., Vlasov, P. S., et al. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. *Polymer Science Series B*. 2013. Vol. 55, No. 3–4. P. 122–138.
5. Shaplov, A. S., Marcilla, R., Mecerreyes, D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s. *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 175. P. 18–34.
6. Xu, W., Ledin, P. A., Shevchenko, V. V., et al. Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, No. 23. P. 12570–12596.
7. Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36, No. 12. P. 1629–1648.
8. Imam, M. R., Peterca, M., Edlund, U., et al. Dendronized supramolecular polymers self-assembled from dendritic ionic liquids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2009. Vol. 47, No. 16. P. 4165–4193.
9. Kerscher, B., Appel, A.-K., Thomann, R., et al. Treelike Polymeric Ionic Liquids Grafted onto Graphene Nanosheets. *Macromolecules*. 2013. Vol. 46, No. 11. P. 4395–4402.

10. He, X., Chan, T. H. Structurally Defined Imidazolium-Type Ionic Oligomers as Soluble/Solid Support for Peptide Synthesis. *Organic Letters*. 2007. Vol. 9, No. 14. P. 2681–2684.
11. Yuan, J., Mecerreyes, D., Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Progress in Polymer Science*. 2013. Vol. 38, No. 7. P. 1009–1036.
12. Prescher, S., Polzer, F., Yang, Y., et al. Polyelectrolyte as Solvent and Reaction Medium. *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136, No. 1. P. 12–15.
13. Shevchenko, V. V., Stryutsky, A. V., Klymenko, N. S., et al. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer*. 2014. Vol. 55, No. 16. P. 3349–3359.
14. Shevchenko, V. V., Stryutsky, A. V., Klymenko, N. S., et al. Protic cationic oligomeric ionic liquids of the urethane type. *Polymer Science Series B*. 2014. Vol. 56, No. 5. P. 583–592.
15. Chen, L., Huang, X., Zhang, Y., et al. A new polymeric ionic liquid-based magnetic adsorbent for the extraction of inorganic anions in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2015. Vol. 1403. P. 37–44.
16. Liu, C., Deng, Q., Fang, G., et al. A Novel Poly(ionic liquid) Interface-Free Two-Dimensional Monolithic Material for the Separation of Multiple Types of Glycoproteins. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, No. 36. P. 20430–20437.
17. Kohno, Y., Gin, D. L., Noble, R. D., et al. A thermoresponsive poly(ionic liquid) membrane enables concentration of proteins from aqueous media. *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, No. 47. P. 7497–7500.
18. Wang, L., Duan, X., Xie, W., et al. Highly chemoresistive humidity sensing using poly(ionic liquid)s. *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52, No. 54. P. 8417–8419.
19. Tran, Q. C., Bui, V.-T., Dao, V.-D., et al. Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes via Surfactant-Assisted Polymerization at the Plasma–Liquid

Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8, No. 25. P. 16125–16135.

20. Chen, C., Liang, X., Wang, J., et al. Development of a polymeric ionic liquid coating for direct-immersion solid-phase microextraction using polyhedral oligomeric silsesquioxane as cross-linker. *Journal of Chromatography A*. 2014. Vol. 1348. P. 80–86.

21. Yang, Z.-Z., Zhao, Y., Ji, G., et al. Fluoro-functionalized polymeric ionic liquids: highly efficient catalysts for CO₂ cycloaddition to cyclic carbonates under mild conditions. *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16, No. 8. P. 3724.

22. Luska, K. L., Moores, A. Functionalized Ionic Liquids for the Synthesis of Metal Nanoparticles and their Application in Catalysis. *ChemCatChem*. 2012. Vol. 4, No. 10. P. 1534–1546.

23. Sahiner, N., Yasar, A. O. Imidazolium based polymeric ionic liquid microgels as an alternative catalyst to metal catalysts for H₂ generation from methanolysis of NaBH₄. *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 152. P. 316–324.

24. Zhang, J., Zhang, S., Han, J., et al. Uniform acid poly ionic liquid-based large particle and its catalytic application in esterification reaction. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 271. P. 269–275.

25. Watile, R. A., Deshmukh, K. M., Dhake, K. P., et al. Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using polymer anchored diol functionalized ionic liquids as a highly active heterogeneous catalyst. *Catalysis Science & Technology*. 2012. Vol. 2, No. 5. P. 1051.

26. da Costa Lopes, A. M., Bogel-Łukasik, R. Acidic Ionic Liquids as Sustainable Approach of Cellulose and Lignocellulosic Biomass Conversion without Additional Catalysts. *ChemSusChem*. 2015. Vol. 8, No. 6. P. 947–965.

27. Joubert, F., Yeo, R. P., Sharples, G. J., et al. Preparation of an Antibacterial Poly(ionic liquid) Graft Copolymer of Hydroxyethyl Cellulose. *Biomacromolecules*. 2015. Vol. 16, No. 12. P. 3970–3979.

28. Lozano, P., Bernal, J. M., Garcia-Verdugo, E., et al. Sponge-like ionic liquids: a new platform for green biocatalytic chemical processes. *Green Chem.* 2015. Vol. 17, No. 7. P. 3706–3717.
29. Liang, X. Novel acidic ionic liquid polymer for biodiesel synthesis from waste oils. *Applied Catalysis A: General.* 2013. Vol. 455. P. 206–210.
30. Liang, X. Synthesis of novel solid acidic ionic liquid polymer and its catalytic activities. *Kinetics and Catalysis.* 2013. Vol. 54, No. 6. P. 724–729.
31. Межиковский, С. М., Аринштейн, А. Э., Дебердеев, Р. Я. Олигомерное состояние вещества: М.: Наука, 2005. 252с.
32. Гетьманчук, Ю. П., Братичак, М. М. Хімія і технологія олігомерів: Київ: Київський університет, 2008. 311с.
33. Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromolecular Symposia.* 2007. Vol. 249–250, No. 1. P. 551–556.
34. Schwab, E., Mecking, S. Synthesis and properties of highly branched polycations with an aliphatic polyether scaffold. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 2005. Vol. 43, No. 19. P. 4609–4617.
35. Schüler, F., Kersch, B., Beckert, F., et al. Hyperbranched Polymeric Ionic Liquids with Onion-like Topology as Transporters and Compartmentalized Systems. *Angewandte Chemie International Edition.* 2013. Vol. 52, No. 1. P. 455–458.
36. Xue, Y., Liu, Y., Lu, F., et al. Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) for Multifunctional Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2012. Vol. 3, No. 12. P. 1607–1612.
37. Xu, Q., Gong, Y., Fang, Y., et al. Straightforward synthesis of hyperbranched polymer/graphene nanocomposites from graphite oxide via in situ grafting from approach. *Bulletin of Materials Science.* 2012. Vol. 35, No. 5. P. 795–800.
38. Hou, X., Liu, S., Zhou, P., et al. Polymeric ionic liquid modified graphene oxide-grafted silica for solid-phase extraction to analyze the excretion-

dynamics of flavonoids in urine by Box-Behnken statistical design. *Journal of Chromatography A*. 2016. Vol. 1456. P. 10–18.

39. Schadt, K., Kerscher, B., Thomann, R., et al. Structured Semifluorinated Polymer Ionic Liquids for Metal Nanoparticle Preparation and Dispersion in Fluorous Compartments. *Macromolecules*. 2013. Vol. 46, No. 12. P. 4799–4804.

40. Fan, Y., Zhang, D., Wang, J., et al. Preparation of anion-exchangeable polymer vesicles through the self-assembly of hyperbranched polymeric ionic liquids. *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51, No. 33. P. 7234–7237.

41. Zheng, T., Ren, S., Zhou, Q., et al. Synthesis and ionic conductivity of a novel ionic liquid polymer electrolyte. *Journal of Polymer Research*. 2014. Vol. 21, No. 2. P. 361.

42. Chen, C., Fang, X. Synthesis and conductivity performance of hyperbranched polymer electrolytes with terminal ionic groups. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 117. P. 3539–3544.

43. Du, Y., Chen, Q., Shen, L., et al. Synthesis and application of long-chain alkyl quaternary ammonium-functionalized hyperbranched polyester. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 121, No. 5. P. 2927–2935.

44. Song, W., Liu, Y., Qian, L., et al. Hyperbranched polymeric ionic liquid with imidazolium backbones for highly efficient removal of anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 287. P. 482–491.

45. Nguyen, H. H., Serrano, C. V., Lavedan, P., et al. Mesomorphic ionic hyperbranched polymers: effect of structural parameters on liquid-crystalline properties and on the formation of gold nanohybrids. *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, No. 7. P. 3599.

46. Hernández-Ainsa, S., Barberá, J., Marcos, M., et al. Nanoobjects coming from mesomorphic ionic PAMAM dendrimers. *Soft Matter*. 2011. Vol. 7, No. 6. P. 2560.

47. Canilho, N., Scholl, M., Klok, H.-A., et al. Thermotropic Ionic Liquid Crystals via Self-Assembly of Cationic Hyperbranched Polypeptides and Anionic Surfactants. *Macromolecules*. 2007. Vol. 40, No. 23. P. 8374–8383.

48. Chen, Y., Shen, Z., Gehringer, L., et al. Supramolecular Thermotropic Liquid Crystalline Materials with Nematic Mesophase Based on Methylated Hyperbranched Polyethylenimine and Mesogenic Carboxylic Acid. *Macromolecular Rapid Communications*. 2006. Vol. 27, No. 1. P. 69–75.

49. Marcos, M., Romero, P., Serrano, J. L. Photosensitive Ionic Nematic Liquid Crystalline Complexes Based on Dendrimers and Hyperbranched Polymers and a Cyanoazobenzene Carboxylic Acid †. *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, No. 16. P. 5209–5217.

50. Li, X., Zhang, Z., Li, S., et al. Polymeric ionic liquid-plastic crystal composite electrolytes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 307. P. 678–683.

51. Gao, X., Lu, F., Dong, B., et al. Temperature-responsive proton-conductive liquid crystals formed by the self-assembly of zwitterionic ionic liquids. *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, No. 78. P. 63732–63737.

52. Greaves, T. L., Kennedy, D. F., Shen, Y., et al. Fluorous protic ionic liquid exhibits a series of lyotropic liquid crystalline mesophases upon water addition. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Vol. 210. P. 279–285.

53. Becht, G. A., Sofos, M., Seifert, S., et al. Formation of a Liquid-Crystalline Interpenetrating Poly(ionic liquid) Network Hydrogel. *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, No. 6. P. 1421–1428.

54. Fouchet, J., Douce, L., Heinrich, B., et al. A convenient method for preparing rigid-core ionic liquid crystals. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2009. Vol. 5.

55. Singh, G., Singh, G., Kang, T. S. Micellization Behavior of Surface Active Ionic Liquids Having Aromatic Counterions in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Vol. 120, No. 6. P. 1092–1105.

56. Cognigni, A., Gaertner, P., Zirbs, R., et al. Surface-active ionic liquids in micellar catalysis: impact of anion selection on reaction rates in nucleophilic substitutions. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2016. Vol. 18, No. 19. P. 13375–13384.

57. Thakkar, K., Patel, V., Ray, D., et al. Interaction of imidazolium based ionic liquids with Triton X-100 micelles: investigating the role of the counter ion and chain length. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, No. 43. P. 36314–36326.

58. Ali, H., Niazi, A., Baloch, M. K., et al. Effect of Temperature, Polymer, and Salts on the Interfacial and Micellization Behavior of 3-Dodecyl-1-Methyl-1 *H*-Imidazol-3-Ium-Bromide: A Dispersion of a Long-Chain Ionic Liquid. *Journal of Dispersion Science and Technology.* 2015. Vol. 36, No. 5. P. 723–730.

59. Wijaya, E. C., Separovic, F., Drummond, C. J., et al. Micelle formation of a non-ionic surfactant in non-aqueous molecular solvents and protic ionic liquids (PILs). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, No. 35. P. 24377–24386.

60. Jiang, W., Zhou, Y., Yan, D. Hyperbranched polymer vesicles: from self-assembly, characterization, mechanisms, and properties to applications. *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, No. 12. P. 3874–3889..

61. Shi, X., Zhao, Y., Gao, H., et al. Synthesis of Hyperbranched Polyethylene Amphiphiles by Chain Walking Polymerization in Tandem with RAFT Polymerization and Supramolecular Self-Assembly Vesicles. *Macromolecular Rapid Communications.* 2012. Vol. 33, No. 5. P. 374–379.

62. Shi, Z., Zhou, Y., Yan, D. Facile Fabrication of pH-Responsive and Size-Controllable Polymer Vesicles From a Commercially Available Hyperbranched Polyester. *Macromolecular Rapid Communications.* 2008. Vol. 29, No. 5. P. 412–418.

63. Singh, O., Kaur, R., Aswal, V. K., et al. Composition and Concentration Gradient Induced Structural Transition from Micelles to Vesicles in the Mixed System of Ionic Liquid–Diclofenac Sodium. *Langmuir.* 2016. Vol. 32, No. 26. P. 6638–6647.

64. Shi, Y., Xiong, D., Wang, H., et al. Reversible Switching of Amphiphilic Self-Assemblies of Ionic Liquids between Micelle and Vesicle by CO₂. *Langmuir.* 2016. Vol. 32, No. 27. P. 6895–6901.

65. Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O., Aubert, P.-H., et al. Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid

electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene. *Polymer*. 2014. Vol. 55, No. 16. P. 3385–3396.

66. Porcarelli, L., Shaplov, A. S., Salsamendi, M., et al. Single-Ion Block Copoly(ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8, No. 16. P. 10350–10359.

67. Pang, H., Xu, L., Yan, D.-X., et al. Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39, No. 11. P. 1908–1933.

68. Tomé, L. C., Aboudzadeh, M. A., Rebelo, L. P. N., et al. Polymeric ionic liquids with mixtures of counter-anions: a new straightforward strategy for designing pyrrolidinium-based CO₂ separation membranes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1, No. 35. P. 10403.

69. Zigmond, J. S., Pavia-Sanders, A., Russell, J. D., et al. Dynamic Anti-Icing Coatings: Complex, Amphiphilic Hyperbranched Fluoropolymer Poly(ethylene glycol) Cross-Linked Networks with an Integrated Liquid Crystalline Comonomer. *Chemistry of Materials*. 2016. Vol. 28, No. 15. P. 5471–5479.

70. Tseng, L.-C., Kuo, M., Lee, R.-H. An imidazolium iodide-containing hyperbranched polymer ionic liquid that improves the performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Polymer Research*. 2016. Vol. 23, No. 8.

71. Kim, D., Park, H., Rhim, J., et al. Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes. *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176, No. 1–2. P. 117–126.

72. Pretsch, E. *Structure Determination of Organic Compounds*: Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.

73. Shevchenko, V. V., Stryutskii, A. V., Klimenko, N. S. Polymeric organic–inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol–gel method. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2011. Vol. 47, No. 2. P. 67–92.

74. Korolovych, V. F., Ledin, P. A., Stryutsky, A., et al. Assembly of Amphiphilic Hyperbranched Polymeric Ionic Liquids in Aqueous Media at Different pH and Ionic Strength. *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, No. 22. P. 8697–8710.

75. Topel, Ö., Çakır, B. A., Budama, L., et al. Determination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly(ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering. *Journal of Molecular Liquids*. 2013. Vol. 177. P. 40–43.

76. Xu, W., Ledin, P. A., Plamper, F. A., et al. Multiresponsive Microcapsules Based on Multilayer Assembly of Star Polyelectrolytes. *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, No. 22. P. 7858–7868.

77. Zhai, X., Peleshanko, S., Klimenko, N. S., et al. Amphiphilic Dendritic Molecules: Hyperbranched Polyesters with Alkyl-Terminated Branches. *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, No. 9. P. 3101–3110.

78. Xu, W., Choi, I., Plamper, F. A., et al. Thermo-Induced Limited Aggregation of Responsive Star Polyelectrolytes. *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, No. 6. P. 2112–2121.

79. Kim, S., Xiong, R., Tsukruk, V. V. Probing Flexural Properties of Cellulose Nanocrystal–Graphene Nanomembranes with Force Spectroscopy and Bulging Test. *Langmuir*. 2016. Vol. 32, No. 21. P. 5383–5393.

80. Sheller, N. B., Petrash, S., Foster, M. D., et al. Atomic Force Microscopy and X-ray Reflectivity Studies of Albumin Adsorbed onto Self-Assembled Monolayers of Hexadecyltrichlorosilane. *Langmuir*. 1998. Vol. 14, No. 16. P. 4535–4544.

81. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., и др. Олигомерные ионные жидкости как ионпроводящие среды для различных электрохимических устройств. «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», Киев, Академперіодика. 2016. С. 180–191.

82. Гіперрозгалужений олігоетер з карбоксилат триазолієвими та піридинієвими групами як протонпровідна сполука: пат. 117547 Україна, МПК⁵¹ C08G 63/02; опубл. 26.06.2017. Бюл. № 12.

83. Гіперрозгалужений олігоетер з карбоксилатдиметилімідазолієвими групами як протонпровідна сполука: пат. 121416 Україна, МПК⁵¹ C08G 63/02; опубл. 11.12.2017. Бюл. № 23.

84. Шевченко В. В., Клименко Н. С., Стрюцкий О. В., та ін. Синтез та властивості протонних полімерних аналогів йонних рідин різної молекулярної архітектури на основі олігомерних систем. *Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва»*, 15 груд. 2016 р. Київ: 2016. С. 44–45.

85. Собко О. О., Стрюцкий О. В., Гуменна М. А., та ін. Гіперрозгалужені олігомерні йонні рідини для йонпровідних середовищ. «ХПС-2016»: матеріали ІХ укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 29-30 бер. 2016 р. 2016. С. 260.

86. Sobko O. A., Stryutsky A. V., Klymenko N. S., et al. Hyperbranched protic oligomeric anionic liquids. «*The 3rd ceerp workshop on polymer science*»: збірник наук. праць міжнар. конф., 23-26 вер. 2015 р. Румунія, Яси: 2015. С. 207-209.

87. Собко О. А., Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., и др. Протонные олигоэфирные ионные жидкости гиперразветвленного строения. *Материалы V междунар. конф. – школы по химии и физико-химии олигомеров*, 1-6 июня 2015 г. РФ, Волгоград: 2015. С. 60.

88. Стрюцкий А.В., Собко О.А., Клименко Н.С., и др. Сульфонатная апротонная олигомерная ионная жидкость гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39, № 4. С. 253–259.

89. Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., Гуменная М. А., и др. Гиперразветвленные полимеры кислотно-основного типа и полимерные протонообменные мембраны на их основе. «ХПС-2017»: матеріали Х укр.

наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 27-29 бер., 2017 р. Вінниця: 2017. С. 281.

90. Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., Гуменная М. А., и др. Протонная катионоактивная олигомерная ионная жидкость, способная к золь-гель превращениям, и органо-неорганические протонообменные мембраны с безводным механизмом проводимости на её основе. *Материалы V междунар. конф. – школы по химии и физико-химии олигомеров*, 1-6 июня 2015 г. РФ, Волгоград: 2015. С. 88.

91. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., та ін. Карбоксилатні протонні олігомерні гіперрозгалужені іонні рідини для йонпровідних середовищ. «Житомирські хімічні читання 2016»: матеріали V рег. наук.-практ. конф., 18 трав. 2016 р. Житомир: 2016. С. 95–96.

92. Stryutsky A.V., Gumenna M.A., Sobko O.A., et al. Synthesis and properties of oligomeric ionic liquids of different structure and molecular architecture. «Современные проблемы науки о полимерах»: материалы XI междунар. конф. молодых ученых., 9-12 ноября 2015 г. РФ, Санкт-Петербург: 2015. С. 81.

93. Собко О. О., Стрюцький О. В., Гуменна М. А. Синтез та властивості апротонної аніоноактивної гіперрозгалуженої олігомерної йонної рідини. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»: матеріали всеукр. наук. конф., 17-18 бер. 2017 р. Житомир: 2017. С. 209-210.

94. Magnusson, H., Malmström, E., Hult, A. Structure Buildup in Hyperbranched Polymers from 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid. *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, No. 8. P. 3099–3104.

95. Shevchenko, V. V., Stryutsky, A. V., Sobko, O. O., et al. Peculiarities of Self-Organization of Amphiphilic Oligomeric Protic Ionic Liquids of Hyperbranched Structure with the Formation of Various Hierarchical Nanostructures. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. Vol. 54, No. 2. P. 122–127.

96. Shevchenko, V. V., Stryutsky, A. V., Sobko, O. A., et al. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure. *Polymer Science, Series B*. 2017. Vol. 59, No. 4. P. 379–391.

97. Собко О. О., Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., и др. Карбоксилатные апротонные анионные олигомерные ионные жидкости гиперразветвленного строения. «ВМС-2018»: матеріали XIV укр. конф. з високомолекулярних сполук. 15-18 жовт. 2018 р. Київ: 2018 С. 262-263.

98. Стрюцкий А. В., Клименко Н. С., Гуменная М. А., и др. Синтез и свойства полимерных протонных ионных жидкостей гиперразветвленного строения. *Материалы VII всероссийской Каргинской конф. «Полимеры-2017»*, 13-17 черв., 2017 р. РФ, Москва: 2017. С. 459.

99. Собко О. О., Стрюцкий О. В., Гуменная М. А., та ін. Амфифільні гіперрозгалужені олігомерні йонні рідини як йонпровідні середовища. «Хімічні Каразінські читання-2016»: матеріали VIII всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів., 18-20 квіт. 2016 р. Харків: 2016. С. 125-126.

100. Собко О. О., Стрюцкий А. В., Гуменная М. А., та ін. Синтез та властивості амфифільних гіперрозгалужених олігомерних йонних рідин здатних до самоорганізації у водному середовищі. «ВМС-2016»: матеріали VIII відкритої укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук., 20-21 жовт. 2016 р. Київ: 2016 С. 75-76.

101. Bhatnagar, A., Sharma, P. K., Kumar, N. A review on “Imidazoles”: their chemistry and pharmacological potentials. *Int. J. PharmTech. Res.* 2011. Vol. 3, No. 1. P. 268–282.

102. Kröger G. F., Freiberg W. Ionisationskonstanten von 1, 2, 4-Triazolen [1]. *Zeitschrift für Chemie*. 1965. Vol. 5, No. 10. P. 381–382.

103. Greaves, T. L., Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108, No. 1. P. 206–237.

104. Greaves, T. L., Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, No. 20. P. 11379–11448.

105. Kim, Y. H. Lyotropic liquid crystalline hyperbranched aromatic polyamides. *Journal of the American Chemical Society*. 1992. Vol. 114, No. 12. P. 4947–4948.

106. Inoue, K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Progress in Polymer Science*. 2000. Vol. 25, No. 4. P. 453–571.

107. Kyritsis, A., Pissis, P., Grammatikakis, J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1995. Vol. 33, No. 12. P. 1737–1750.

108. Ohno, H., Yoshizawa, M., Ogihara, W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 50, No. 2–3. P. 255–261.

109. Gray, F. M. Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications.: John Wiley And Sons, 1991.

110. Díaz, M., Ortiz, A., Ortiz, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 469. P. 379–396.

111. Hernández-Flores, G., Poggi-Varaldo, H. M., Solorza-Feria, O. Comparison of alternative membranes to replace high cost Nafion ones in microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41, No. 48. P. 23354–23362.

112. Michau, M., Barboiu, M. Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol. 19, No. 34. P. 6124.

113. Zhang, F., Liu, Q., Huang, M. High Temperature Polymer Electrolyte Membranes Based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and POSS Incorporated Ionic Liquid. 2014. Vol. 2. P. 9.

114. Шевченко, В. В., Стрюцкий, А. В., Клименко, Н. С., и др. Протонная олигомерная ионная жидкость гиперразветвленного строения. *Доповіді НАН України*. 2014. №2. С. 136-141.

115. Шевченко, В. В., Близнюк, В. Н., Стрюцкий, А. В., и др. Синтез полифункциональных сульфопроизводных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов—протонодонорных допантов для полимерных электролитов. *Доповіді НАН України*. 2012. №1. С. 158-163.

116. Стрюцкий А.В, Собко О.А., Гуменная М.А., и др. Полимерные органо-неорганические протонообменные мембраны на основе протонной анионной олигомерной ионной жидкости гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2019. Т. 41, №. 2. С. 123–129.

117. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., и др. Органо-неорганические мембраны со свойствами безводных протонпроводящих электролитов, полученные золь-гель методом. *Доп. НАН України*. 2010. №. 8. С. 157–162.

118. Shevchenko, V. V., Stryutskii, A. V., Bliznyuk, V. N., et al. Synthesis, structure, and properties of anhydrous organic-inorganic proton-exchange membranes based on sulfonated derivatives of octahedral oligosilsesquioxanes and α,ω -di(triethoxysilyl) oligo(oxyethylene urethane urea). *Polymer Science Series B*. 2014. Vol. 56, No. 2. P. 216–228.

119. Pebalk, D. A., Barmatov, E. B., Shibaev, V. P. Liquid-crystalline ionomers as a new class of mesomorphous polymeric systems. *Russian Chemical Reviews*. 2005. Vol. 74, No. 6. P. 555–576.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Стрюцкий А.В., Собко О.А., Гуменная М.А., Клименко Н.С., Кравченко А.В., Кравченко В.В., Шевчук А.В., Шевченко В.В. Полимерные органо-неорганические протоннообменные мембраны на основе протонной анионной олигомерной ионной жидкости гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2019. Т. 41. № 2. С. 123-129.
2. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Sobko O.O., Klimenko N.S., Gumenna M.A. Peculiarities of self-organization of Amphiphilic Oligomeric Protic Ionic Liquids of Hyperbranched Structure with the Formation of Various Hierarchical Nanostructures. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. Vol. 54. № 2. P. 122–127.
3. Shevchenko V.V., Stryutsky A. V., Sobko O.A., Korolovich V.F., Klimenko N.S., Gumennaya M.A., Klepko V.V., Yakovlev Yu.V., Davidenko V.V. Amphiphilic protic anionic oligomeric ionic liquids of hyperbranched structure. *Polymer Science, Series B*. 2017. Vol. 59. № 4. P. 379–391.
4. Стрюцкий А.В., Собко О.А., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Лобко Е.В., Шевчук А.В., Кравченко В.В., Шевченко В.В. Сульфонатная апротонная олигомерная ионная жидкость гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2017. Т. 39. № 4. С. 253-259.
5. Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A.V., Shevchenko V.V., Sobko O.A., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of amphiphilic hyperbranched polymeric ionic liquids in aqueous media at different pH and ionic strength. *Macromolecules*. 2016. Vol. 49. № 22. P. 8697-8710.
6. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Собко О.А., Фоменко А.А., Яковлев Ю.В., Трачевский В.В., Давиденко В.В., Клепко В.В. Олигомерные ионные жидкости как ионпроводящие среды для различных электрохимических устройств. «*Фундаментальные проблемы*

создания новых веществ и материалов химического производства», Киев, Академперіодика. 2016. С. 180-191.

7. Шевченко В.В., Стрюцький О.В., Клименко Н.С., Собко О.О., Гуменна М.А., Вортман М.Я. Гіперрозгалужений олігоетер з карбоксилат триазолієвими та піридинієвими групами як протонпровідна сполука: пат. 117547 Україна, МПК⁵¹ C08G 63/02; опубл. 26.06.2017. Бюл. № 12.

8. Шевченко В.В., Стрюцький О.В., Клименко Н.С., Собко О.О., Гуменна М.А., Вортман М.Я. Гіперрозгалужений олігоетер з карбоксилатдиметилімідазолієвими групами як протонпровідна сполука: пат. 121416 Україна, МПК⁵¹ C08G 63/02; опубл. 11.12.2017. Бюл. № 23.

9. Собко О.О., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Шевченко В.В. Карбоксилатные апротонные анионные олигомерные ионные жидкости гиперразветвленного строения. «ВМС-2018»: матеріали XIV укр. конф. з високомолекулярних сполук. 15-18 жовт. 2018 р. Київ: 2018 С. 262-263.

10. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А. Синтез та властивості апротонної аніонактивної гіперрозгалуженої олігомерної йонної рідини. «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»: матеріали всеукр. наук. конф., 17-18 бер. 2017 р. Житомир: 2017. С. 209-210.

11. Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Собко О.А., Клепко В.В., Шевчук А.В., Кравченко А.В. Синтез и свойства полимерных протонных ионных жидкостей гиперразветвленного строения. *Материалы VII всероссийской Каргинской конф. «Полимеры-2017»*, 13-17 черв., 2017 р. РФ, Москва: 2017. С. 459.

12. Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Собко О.А., Клепко В.В. , Кравченко А.В. Гиперразветвленные полимеры кислотно-основного типа и полимерные протонообменные мембраны на их основе. «ХПС-2017»: матеріали X укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 27-29 бер., 2017 р. Вінниця: 2017. С. 281.

13. Шевченко В.В., Клименко Н.С., Стрюцкий О.В., Гуменная М.А., Собко О.О., Клепко В.В. Синтез та властивості протонних полімерних аналогів йонних рідин різної молекулярної архітектури на основі олігомерних систем. *Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва»*, 15 груд. 2016 р. Київ: 2016. С. 44-45.

14. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., Яковлев Ю.В., Фоменко А.О. Амфіфільні гіперрозгалужені олігомерні йонні рідини як йонпровідні середовища. *«Хімічні Каразінські читання-2016»*: матеріали VIII всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів., 18-20 квіт. 2016 р. Харків: 2016. С. 125-126.

15. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., Яковлев Ю.В., Фоменко А.О. Гіперрозгалужені олігомерні йонні рідини для йонпровідних середовищ. *«ХПС-2016»*: матеріали IX укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 29-30 бер. 2016 р. Вінниця: 2016. С. 260.

16. Собко О.О., Стрюцький О.В., Гуменна М.А., Яковлев Ю.В., Фоменко А.О. Карбоксилатні протонні олігомерні гіперрозгалужені йонні рідини для йонпровідних середовищ. *«Житомирські хімічні читання 2016»*: матеріали V рег. наук.-практ. конф., 18 трав. 2016 р. Житомир: 2016. С. 95-96.

17. Собко О.О., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А., Клименко Н.С., Шевченко В.В. Синтез та властивості амфіфільних гіперрозгалужених олігомерних йонних рідин здатних до самоорганізації у водному середовищі. *«ВМС-2016»*: матеріали VIII відкритої укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук., 20-21 жовт. 2016 р. Київ: 2016 С. 75-76.

18. Sobko O.A., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A. , Fomenko A.A., Klepko V.V., Shevchenko V.V. Hyperbranched protic oligomeric anionic liquids. *«The 3rd ceerp workshop on polymer science»*: збірник наук. праць міжнар. конф., 23-26 вер. 2015 р. Румунія, Яси: 2015. С. 207-209.

19. Собко О.А., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Фоменко А.О., Клепко В.В., Шевченко В.В. Протонные олигоэфирные

ионные жидкости гиперразветвленного строения. *Материалы V междунар. конф. – школы по химии и физико-химии олигомеров.*, 1-6 июня 2015 г. РФ, Волгоград: 2015. С. 60.

20. Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Яковлев Ю.В., Собко О.А., Клепко В.В., Шевченко В.В. Протонная катионоактивная олигомерная ионная жидкость, способная к золь-гель превращениям, и органо-неорганические протонообменные мембраны с безводным механизмом проводимости на её основе. *Материалы V междунар. конф. – школы по химии и физико-химии олигомеров.*, 1-6 июня 2015 г. РФ, Волгоград: 2015. С. 88.

21. Stryutsky A.V., Gumenna M.A., Sobko O.A., Yakovlev Yu.V., Fomenko A.A., Klymenko N.S., Kravchenko V.V. Synthesis and properties of oligomeric ionic liquids of different structure and molecular architecture. «*Современные проблемы науки о полимерах*»: материалы XI междунар. конф. молодых ученых., 9-12 ноября 2015 г. РФ, Санкт-Петербург: 2015. С. 81.