

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Собка Олега Олександровича «Синтез і властивості олігомерних йонних рідин гіперрозгалуженої будови», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Дисертація О. О. Собка присвячена синтезу і дослідженню фізико-хімічних властивостей нових йонних рідин, які включають катіони азотовмісних гетероциклів та аніони гіперрозгалуженої олігомерної будови.

Йонні рідини, або легкоплавкі органічні солі набувають зростаючої популярності в полімерній хімії як розчинники і каталізатори для синтезу і модифікації полімерів, як модифікуючі домішки до промислових термопластів і захисних покриттів (антистатика, пластифікатори, біоциди тощо). Протонні йонні рідини, які є еквімолярними сумішами кислот та основ Бренстеда, відносять до надзвичайно перспективних протонпровідних електролітів, які можуть забезпечити функціонування паливних елементів за температур вище 100 °С за відсутності зволоження. До беззаперечних переваг йонних рідин слід віднести низьку леткість, негорючість, високу термічну стійкість, яка в ряді випадків може досягати 400 °С, йонну провідність в межах 10^{-3} – 10^{-1} См/см. Одним з істотних недоліків низькомолекулярних йонних рідин є їх міграція з композитних полімерних мембран за підвищених температур, що значно зменшує стабільність властивостей таких матеріалів. Тому в останні роки значний інтерес дослідників спрямовано на отримання йонних рідин полімерної або олігомерної природи. Останні є особливо перспективними, оскільки можуть поєднувати підвищену стійкість до міграції і достатню мобільність в твердій полімерній матриці. З цієї точки зору, вибір об'єктів для дослідження є цілком обґрунтованим, а актуальність даної роботи не викликає сумнівів.

Структурно дисертація О. О. Собка складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел.

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

У першому розділі узагальнено та систематизовано дані щодо методів синтезу гіперрозгалужених олігомерних йонних рідин (ГР-ОІР), а також наведено їх основні фізико-хімічні властивості. В літературі відзначаються унікальні властивості таких сполук, зокрема висока щільність кінцевих йонних груп, які розташовані на периферії молекулярних глобул, рідкий стан в широкому інтервалі температур, здатність бути наноконтейнером для гостьових молекул в процесі їх міжфазного транспортування.

Дисертантом зазначено, що в основному в літературі описано методи синтезу, структура і властивості лише сполук катіонного типу. В її рамках класифіковано ГР-ОІР на основі протонних і апротонних олігоетерних, олігоестерних та олігоамідоамінних гіперрозгалужених ядер. В той же час в літературі практично відсутні дані стосовно аніонних сполук такого типу, які можуть мати вищу мобільність катіонів і відповідно є значно перспективнішими для застосувань як іон-провідних електролітів.

У другому розділі описано методи синтезу гіперрозгалужених олігомерних рідин, протонних і апротонних. Ключовою стадією в синтезі таких сполук є ацилювання гідроксильних груп комерційних олігоестерполіолів фталевим та сульфобензойним ангідридами для створення кислотних центрів (карбоксилатних та сульфонатних), які виконують роль аніонної складової в олігомерних іонних рідинах. Нейтралізацією кислотних груп гетероциклічними амінами, такими як 1-метилімідазол та 1,2,4-триазол отримано відповідні протонні іонні рідини, в той час як апротонні рідини отримано іонним обміном між калієвими солями відповідних кислотних груп з йодидом 1,3-диметилімідазолію. Крім того, дисертантом проведено модифікацію вихідних олігоестерполіолів частковим ацилюванням гідроксильних груп октадецилізоціанатом. Такий підхід дав можливість отримати на наступних стадіях синтезу амфіфільні гіперрозгалужені олігомерні іонні рідини з регульованим вмістом гідрофільних та гідрофобних замісників. У розділі 2 також описано синтез гібридних твердополімерних іонпровідних електролітів золь-гель методом. Для цього протонні олігомерні іонні рідини вводили до складу α , ω -діалкоксисилільного оксіетиленуретансечовинного олігомеру з наступним зшиванням останнього фенілтриетоксисиланом.

Будову синтезованих продуктів встановлено методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Молекулярно-масові характеристики сполук встановлено методом гель-проникної хроматографії. Для вивчення термічних властивостей іонних рідин дисертантом використано методи термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), а для визначення іонної провідності – метод діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС). Колоїдно-хімічні властивості гіперрозгалужених олігомерних іонних рідин досліджено методом динамічного світлорозсіювання (ДСР).

У третьому розділі наведено детальний аналіз будови синтезованих гіперрозгалужених олігомерних іонних рідин методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що термофізичні та електрофізичні властивості протонних іонних рідин значною мірою залежать від ступеня іонізації сполук, або ступеня перенесення протону від кислотних груп похідних олігоестерполіолів до гетероциклічної основи. Зокрема, сполуки, які містять сульфонатні аніони і катіон 1-метилімідазолію і характеризуються найвищою

іонністю, мають значно вищі температури склування і температури початку деструкції у порівнянні з іншими протонними іонними рідинами. Дисертант пояснює це формуванням у цих сполуках розвинутої сітки міжмолекулярних водневих зв'язків. Ці ж фактори, на думку автора, зумовлюють вищі температури склування протонних іонних рідин у порівнянні з апротонними ГР-ОІР аналогічної будови. Результати електрофізичних досліджень свідчать про значно вищу іонну провідність сульфонатних протонних олігомерних іонних рідин у порівнянні з карбоксилатними. Нелінійний характер температурної залежності іонної провідності в координатах Арреніуса дисертант пояснює переважно стрибковим механізмом перенесення протонів у такій системі.

В четвертому розділі запропоновано методи синтезу протонних аніонних амфифільних ГР-ОІР, в яких гідрофобні властивості олігоестерного ядра посилюються введенням до його складу октадецилуретанових фрагментів при їх регульованому співвідношенні з кінцевими гідрофільними карбоксилатними іонними групами. Амфифільність синтезованих сполук регулювали зміною як ступеня іонізації утворених іонних груп, так і співвідношення гідрофільних та гідрофобних фрагментів. Дисертантом досліджено будову синтезованих сполук спектральними методами, а також їх термічні, електрофізичні та колоїдно-хімічні властивості. Встановлено, що модифікація олігоестерного ядра довголанцюговими алкілуретановими групами спричиняє значне підвищення температури склування і температури початку деструкції іонних рідин. Дисертант пояснює отримані ефекти формуванням міжмолекулярних водневих зв'язків між уретановими групами модифікованих іонних рідин, а також міжмолекулярною гідрофобною взаємодією завдяки присутності в молекулах довгих алкільних радикалів. Загальним наслідком впливу н-октадецилуретанових фрагментів в ГР-ОІР на їх електрофізичні властивості є зниження іонної провідності, що спричинено зменшенням кількості носіїв заряду. Згідно з результатами досліджень методом динамічного розсіювання світла (ДСР), дані сполуки є міцелоутворюючими поверхнево-активними речовинами, здатними до відгуку на зміну величин рН та іонної сили розчину. Зокрема, підвищення кислотності середовища, або введення до розчину хлориду натрію спричиняє збільшення розмірів міцел на порядок.

У п'ятому розділі описано отримання твердих полімерних електролітів з іонною провідністю золь-гель методом. З цією метою до складу α,ω -ди(триетоксисиліл)-олігоетеруретансечовинного блочного прекурсора ОЕГ-Si вводили іонну рідину на основі сульфонату олігоестерполіолу та 1-метилімідазолу з наступним зшиванням фенілтриетоксисиланом. Такий підхід дав можливість отримати композитні плівки з

високим вмістом іонної рідини. Термічна стійкість розроблених композитів перевищує 250 °С, а іонна провідність досягає величини $8 \cdot 10^{-3}$ См/см при температурі 120 °С.

Підсумовуючи вищесказане, можна виділити наступні найважливіші науково-практичні результати дисертаційної роботи О. О. Собка.

Синтезовано нові протонні і апротонні іонні рідини специфічної будови, які в якості аніонів містять карбоксилатні та сульфонатні похідні гіперрозгалужених олігоестерполіолів. Особливістю будови цих сполук є висока щільність кінцевих іонних груп на периферії олігомерних молекул, а також рідкий стан в широкому інтервалі температур. Встановлено, що гіперрозгалужена олігомерна іонна рідина на основі сульфонату 1-метилімідазолію має достатню термічну стійкість (до 270 °С) і питому іонну провідність ($3 \cdot 10^{-3}$ См/см) для застосування в якості електроліту у паливних елементах, які функціонують при температурах вище 100 °С за відсутності зволоження.

Синтезовано аніонні протонні та апротонні гіперрозгалужені олігомерні іонні рідини з амфіфільними властивостями, які можуть варіюватись співвідношенням гідрофільних і гідрофобних груп, а також природою аніонів і катіонів. Встановлено, що у водних розчинах такі сполуки є поверхнево-активними і формують міцели, розмір яких змінюється в широких межах в залежності від рН та іонної сили середовища. Зворотна агрегативна поведінка розгалужених іонних рідин створює можливості контролю їх міцелярної морфології у водних розчинах та в об'ємі.

Отримано полімерний протонпровідний електроліт на основі зшитого α,ω -ди(триетоксисиліл)-олігоетеруретансечовинного блочного прекурсору та протонної гіперрозгалуженої олігомерної іонної рідини. Композитний матеріал характеризується високою термічною стійкістю (до 279 °С), низькою температурою склування (-12 °С) та іонною провідністю $8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120 °С). Це свідчить про перспективність його застосування для виготовлення полімер-електролітних мембран для паливних елементів, які функціонують при температурах вище 100 °С за відсутності зволоження.

Зауваження:

1. В літературній частині дисертант часто наводить надто деталізований опис публікацій інших авторів. В результаті цей розділ займає великий об'єм і містить надмірну кількість експериментальних подробиць. Інформацію стосовно методів синтезу і досліджень відомих гіперрозгалужених олігомерних іонних рідин слід було подавати в більш узагальненому стислому вигляді.
2. Серед об'єктів дослідження не вистачає протонних ГР-ОІР, які включають катіони триалкіламонію. Протонні іонні рідини на основі катіонів триетиламонію (TEA) або

діетилметиламонію (ДЕМА) є одними з найпопулярніших протонпровідних електролітів, які мають низьку в'язкість та іонну провідність порядку 10^{-1} См/см.

3. У тексті дисертації часто зустрічається термін “іонно-рідинні групи”, який коректніше було виразити як “іонні, або сольові групи”.

4. У розділі 3.5 “Електрофізичні властивості отриманих амфіфільних ГР-ОІР” дисертант зазначає, що нелінійний вигляд температурної залежності іонної провідності в координатах Арреніуса свідчить про здійснення протонного переносу переважно за рахунок вільного об'єму. Це досить вільне трактування механізму протонної провідності. З літератури відомо, що протонний транспорт в іонних рідинах може реалізовуватись за дифузійним та стрибковим механізмом (Гротгуса). Відхилення залежності провідності від температури в координатах Арреніуса від лінійної є типовим для протонних іонних рідин і свідчить про присутність обох механізмів провідності. Слід зазначити, що на механізм провідності вказує величина енергії активації, яку можна визначити із графіка температурної залежності іонної провідності, представленого в координатах Арреніуса. Згідно з літературними даними, для стрибкового механізму протонного перенесення характерні енергії активації менше 40 кДж/моль. Аналіз рисунка 3.10 свідчить про присутність лінійних ділянок на більшості температурних залежностей, з яких можна визначити величину енергії активації іонної провідності.

5. У цьому ж розділі дисертант робить висновок, що “Отримані результати дозволяють розглядати розроблені ГР-ОІР як ефективні допанти, перспективні для використання в полімер-електролітних паливних елементах, що функціонують при температурах вище 100°C в безводних умовах.” Слід зазначити, що для застосування в середньотемпературних паливних елементах електроліти повинні бути термічно стійкими в області температур $120\text{-}200^{\circ}\text{C}$ і мати при цьому мінімальну іонну провідність порядку 10^{-3} См/см. З цієї точки зору, лише одна сполука із 9, наведених в таблиці 3.1, зокрема НВР- $([\text{SO}_3]^{-}[\text{HMI}m]^{+})_{32}$, задовольняє таким умовам.

6. У розділі 4 дисертант відзначає, що амфіфільність синтезованих протонних ГР-ОІР регулювалася, з одного боку, посиленням гідрофобності полієфірного ядра за рахунок ковалентного зв'язування з ним довголанцюгових алкілуретанових фрагментів, а з іншого - за рахунок різної хімічної природи катіона. Однак катіони 1-метилімідазолію, 1,3-диметилімідазолію та 1,2,4-триазолію мало відрізняються за гідрофобністю. Очевидно, зазначений фактор впливу на гідрофільно-гідрофобні характеристики іонних рідин можна було б значно посилити введенням до їх складу катіонів з послідовно зростаючою довжиною алкільних замісників.

7. У розділі 4.3.3 “Електрофізичні властивості амфіфільних ГР-ОІР” дисертант відзначає, що іонна провідність аморфних і кристалічних карбоксилатних ГР-ОІР, незважаючи на зниження концентрації лабільних протонів в їх складі в порівнянні з вихідними кислотами, підвищується приблизно на 2-3 порядки (Табл. 4.1). Однак в цій таблиці відсутні дані по провідності вихідних кислотних сполук.

8. У розділі 4.4 “Колоїдно-хімічні властивості і особливості самоорганізації аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР” дисертант відзначає, що у водних розчинах при рН 7 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). На його думку, це обумовлено як наявністю об'ємних катіонів, так і меншою здатністю іонних груп утворювати водневі зв'язки в порівнянні з кислотними групами. В такому випадку розміри міцел, сформовані кислотними похідними олігоестерполіолів, повинні бути більшими, ніж у випадку відповідних ГР-ОІР. Дійсно, далі дисертант зазначає, що в кислому середовищі (рН = 5.2) карбоксилатні ГР-ОІР формують міцели, розміри яких на порядок більші, ніж у нейтральному або основному середовищі. Це пояснюється зсувом кислотно-основної рівноваги в бік не дисоційованих кислотних груп, що зменшує поверхневий заряд міцел, а отже і їх стабільність до коагуляції.

9. Дисертант відзначає, що введення до матричного полімеру допantu в кількості 25% і 50% супроводжується значним підвищенням значення його T_g (табл. 5.1). Коректніше було дослідити зміну температури склування матричного полімеру під впливом іонної рідини, а не самої іонпровідної домішки. Але в таблиці 5.1 відсутні дані для температури склування чистого полімеру (вміст допantu 0%).

10. У розділі 5.4.2 “Електрофізичні властивості гібридних ПОМ” дисертант робить висновок, що отримані результати дозволяють розглядати розроблену ГР-ОІР як ефективний допant, а органо-неорганічні ПОМ на її основі - як перспективні твердополімерні електроліти для використання в паливних елементах, які функціонують при температурах вище 100°C в безводних умовах. Для використання такого композиту як полімер-електролітної мембрани у паливних елементах матеріал повинен мати відповідні механічні властивості, зокрема достатньо високий модуль пружності і міцність на розрив. Оскільки механічні дослідження не було проведено, складно робити висновок про перспективність розроблених мембран для таких застосувань.

Слід зазначити, що наведені зауваження не є принциповими і не зменшують високу наукову і практичну значимість отриманих результатів дисертаційної роботи О. О. Собка, наукова новизна якої не викликає сумнівів.

Основні результати дисертації викладено в 6 статтях, які опубліковано в наукових фахових журналах, 2 патентах України, а також в 13 тезах доповідей на українських і міжнародних конференціях. На науково-практичну значимість даної роботи вказує її виконання в рамках тем НДР «Функціоналізовані олігомерні йонні рідини для йонпровідних середовищ» (2014-2016) і «Термочутливі протонні полімерні йонні рідини» (2017-2018).

Дисертаційна робота є завершеним дослідженням, виконаним на високому експериментальному рівні, в якому отримано нові науково обґрунтовані результати. Дисертація оформлена належним чином, автореферат містить основні її положення.

Результати дисертаційної роботи О. О. Собка представляють значний інтерес для фахівців в області органічної, фізичної і полімерної хімії і можуть бути використані для розробки нових газорозділюючих мембран, полімер-електролітних мембран для паливних елементів, які функціонують при температурах вище 100 °С за відсутності зволоження, оптичних, біохімічних та амперометричних сенсорних пристроїв, екстрагентів і дисперсантів, а також модифікуючих домішок до промислових термопластів і захисних полімерних покриттів.

На основі проведеного аналізу дисертаційної роботи Собка О. О. «Синтез і властивості олігомерних йонних рідин гіперрозгалуженої будови» можна заключити, що за актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень і висновків, їх новизною та достовірністю, повнотою викладення в опублікованих працях, значимістю для науки, дисертація відповідає вимогам пп. 11 та 13 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року № 567, а її автор Собко Олег Олександрович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук.

Завідувач лабораторії модифікації полімерів
Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В. П. Кухаря НАНУ
кандидат хімічних наук

Рогальський

С. П. Рогальський

Вчений секретар ІБОНХ ім. В. П. Кухаря НАНУ
кандидат хімічних наук

Підпис _____
З А С В І Д Ч У Ю
Учений секретар
ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАНУ України
" 21 " _____ " 04 _____ 20 21 К Р.
УКРАЇНИ



С. В. Попільніченко