

ВІДГУК

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

Дисертаційну роботу Собка О.О. присвячено розробці методів синтезу поліелектролітних систем нового типу, а саме олігомерів з кінцевими іоногенними групами (олігомерних іонних рідин (ОІР)) гіперрозгалуженої будови (ГР-ОІР) з високою щільністю кінцевих функціональних груп, здатних до молекулярної самоорганізації з утворенням упорядкованих структур (рідких кристалів, міцел та везикул), з підвищеною розчинністю та термічною стабільністю, порівняно з лінійними аналогами є безумовно **актуальним та перспективним напрямом** полімерної хімії в аспекті як фундаментальних досліджень, так і практичного використання.

Актуальність цієї **роботи** підтверджується і тим, що вона виконувалась 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.

Основний зміст роботи викладений послідовно і логічно. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (119 посилань). Матеріал викладено на 133 сторінках, що містить 41 рисунок і 7 таблиць. Усі формальні вимоги та рекомендації МОН України щодо оформлення кандидатських дисертацій дотримано.

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

У розділі 1 проведено огляд і аналіз літературних джерел (використано 70 посилань), в якому в достатній мірі висвітлено методи синтезу, структуру та

властивості олігомерних катіонних іонних рідин на основі гіперрозгалужених ядер. Значну увагу приділено широкому застосуванню даних сполук та перспективності одержання аніонних гіперрозгалужених олігомерів оскільки зміна знаку заряду на основному ланцюзі приводить до значної зміни як структури, так і відповідно властивостей цільових продуктів. Проведений аналіз літературних даних дозволило автору переконливо обґрунтувати мету та методичні підходи до вирішення поставлених завдань.

Розділ 2 присвячений опису експериментальних деталей. Зокрема, наведено методики синтезу протонних та апротонних гіперрозгалужених олігомерних іонних рідин, регуляції їх гідрофільно-гідрофобних властивостей, способів отримання протонообмінних мембран на основі вищезгаданих сполук з застосуванням золь-гель синтезу, а також методик проведення досліджень хімічної будови отриманих речовин та досліджень їх структури і властивостей у конденсованому стані та у розчинах.

У розділі 3 автор докладно описує синтез аніонних протонних ГР-ОІР, що містять 1-метилімідазолінієві або 1,2,4-триазолінієві групи другої, третьої та четвертої генерації, і апротонних ГР-ОІР з 1,3-диметилімідазолінієвими групами третьої генерації. При цьому варто зазначити, що вибір автором підходів і модифікуючих сполук для вихідного олігоестерполіолу ґрунтувався на поєднанні в одній молекулі кислотних груп різної сили (карбоксилатної та сульфонатної) з різними азотовмісними гетероциклами. Приведено детальний аналіз будови синтезованих гіперрозгалужених олігомерних іонних рідин методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. За представленими результатами термофізичних і електрофізичних властивостей синтезованих ГР-ОІР встановлено залежності значень температур склування і деструкції, а також провідностей отриманих олігомерів від вмісту (номеру генерації) та природи отриманих іонних груп. Отримані результати дозволяють дисертанту розглядати розроблені ГР-ОІР як ефективні допанти перспективні для використання в полімерелектролітних паливних елементах, що функціонують при температурах вище 100°C в безводних умовах.

У розділі 4 представлено методи синтезу протонних аніонних амфифільних ГР-ОІР, в яких гідрофобні властивості синтезованих сполук регулювалася з одного боку посиленням гідрофобності поліефірного ядра за рахунок ковалентного зв'язування з ним довголанцюгових алкілуретанових фрагментів, а гідрофільність змінювалася за рахунок різної хімічної природи катіона. Крім того, гідрофільно-гідрофобний баланс регулювався також зміною співвідношення зазначених складових. Дисертантом досліджено будову синтезованих сполук спектральними методами, а також їх термічні, електрофізичні властивості, а також їх структуру у конденсованому стані та особливості самоасоціації з утворенням наноансамблів у водних розчинах і на міжфазній поверхні в залежності від рН та іонної сили середовища. 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. Показано що отримані сполуки є міцелоутворюючими поверхнево-активними речовинами. Виявлено вузький розподіл розмірів самозбірок, характерний для даних сполук при високих значеннях рН середовища та агрегацію міцел ГР-ОІР з утворенням наноансамблів розміром 180-210 нм при підвищенні іонної сили водних розчинів сполук при концентрації NaCl 0,1 М.

У розділі 5 описано отримання твердих полімерних електролітів з іонною провідністю золь-гель методом введенням іонної рідини на основі сульфонату олігоестерполіолу та 1-метилімідазолу до складу α,ω -ди(триетоксисиліл)-олігоетеруретансечовинного блочного прекурсора ОЕГ-Si з наступним зшиванням фенілтриетоксисиланом. Такий підхід дозволив отримати плівкові композиційні матеріали з високим вмістом іонної рідини. При цьому гіперрозгалужена олігомерна іонна рідина вперше використана в якості допанта для синтезу ПОМ як таких. У розділі представлено хімічний аналіз, термофізичні та електрофізичні властивості отриманих мембран. Встановлено, що протонна провідність розроблених мембран становить 10^{-4} – 10^{-3} См/см при температурах 100–120°C у безводних системах.

Висновки дисертації (8 пунктів) обґрунтовані великим об'ємом експериментальних даних, логічно впливають із результатів роботи та об'єктивно відображають її зміст.

Наукова новизна одержаних результатів роботи. Даною роботою автором започатковано напрям створення аніонних протонних та апротонних ОІР гіперрозгалуженої будови (ГР-ОІР) з різним типом іонних груп, а також запропоновано способи регулювання їх гідрофільно-гідрофобного балансу.

У рамках даного підходу в представлений роботі запропоновано оригінальні методи синтезу аніонних поліелектролітних систем нового типу, які поєднують в собі специфічні особливості високорозгалуженої будови олігомерів, зокрема високу густину кінцевих функціональних груп, з такими властивостями іонних рідин як висока іонна провідність, термічна та хімічна стабільність та ін. Це забезпечує розроблені сполуки відповідним комплексом унікальних властивостей.

Запропонований в дисертаційній роботі підхід до синтезу протонних та апротонних ГР-ОІР полягає в ацилюванні гідроксильних груп комерційних зразків гіперрозгалужених олігоестерполіолів різної генерації Boltorn[®] H20, Boltorn[®] H30, Boltorn[®] H40 фталевим та сульфобензойним ангідридами з наступною їх нейтралізацією з отриманням 1-метилімідазолінієвих та 1,2,4-триазолінієвих протиіонів і апротонних сполук з 1,3-диметилімідазолінієвими протиіонами. Також представлено способи надання даним сполукам регульованих амфіфільних характеристик і здатності відгуку їх структурної організації на дію зовнішніх факторів, в тому числі рН та іонної сили середовища за допомогою посилення гідрофобних властивостей гіперрозгалуженого ядра додатковим введенням в молекулу аліфатичних замісників.

Крім цього в роботі розроблено методологію синтезу твердих полімерних протонпровідних мембран з використанням однієї з ГР-ОІР як допанта в процесі формування матричного плівкового полімеру за золь-гель технологією. Результатом цього було, як значне підвищення протонної провідності

матричного гібридного матеріалу при збільшенні вмісту введеного допанта, так і прояв його сильної пластифікуючої дії.

Об'єкт даного дослідження, його ідеї та запропоновані підходи до синтезу ГР-ОІР і гібридних іонпровідних полімерних матеріалів свідчать про його **новизну та актуальність**.

Практична значення одержаних результатів базується на наукових результатах проведених досліджень і дозволяє розглядати можливість застосування синтезованих протонних ГР-ОІР аніонного типу як перспективні полімерні електроліти для формування іонпровідних середовищ у електрохімічних пристроях різного призначення, у мембранних і сенсорних технологіях тощо. Розроблені матеріали захищені двома патентами України на винахід, що свідчить про їх принципову ідейну новизну і переваги над світовими аналогами.

Достовірність наукових положень і обґрунтованість висновків дисертаційної роботи Собка О.О. базується на детальному аналізі сучасних літературних даних та використанні ідей і експериментальних результатів дисертанта, отриманих з використанням сучасних та інформативних фізичних і фізико-хімічних методів аналізу, зокрема, для синтезованих гіперрозгалужених іонних рідин хімічну будову встановлено методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії; молекулярно-масові характеристики – методом функціонального аналізу та гель-проникної хроматографії; термофізичні властивості – методом термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференційної скануючої калориметрії (ДСК), іонну провідність – методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС); колоїдно-хімічні властивості – методом динамічного світлорозсіювання (ДСР); ізотерми тиск-площа ГР-ОІР на межі поділу вода-повітря досліджували з допомогою плівок Ленгмюра-Болоджетт; морфологію агрегатів іонних рідин – з використанням атомно-силової мікроскопії (АСМ) та трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Достовірність і обґрунтованість отриманих результатів підтверджується їх відтворюваністю, взаємною узгодженістю даних, отриманих з використанням взаємодоповнюючих методів дослідження, достатнім рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією

матеріалів дисертаційної роботи на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях. Загалом дисертаційна робота Собка О.О. є цілеспрямованим дослідженням у галузі полімерної хімії, виконаним на достатньо високому науковому рівні. Основні наукові результати дисертаційної роботи повною мірою висвітлені у 6 наукових працях у виданнях іноземних держав і фахових виданнях України, захищені 2 патентами України та доповілась на 13 вітчизняних і міжнародних наукових конференціях. Зміст автореферату повністю відповідає основним положенням дисертаційної роботи. Все це дає підстави вважати, що опубліковані результати дисертаційної роботи Собка О.О. відповідають вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 23 вересня 2019 року №1220 «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук».

Результати роботи без сумніву мають всі ознаки принципової наукової новизни, складають цінність як фундаментального, так і мають суттєве прикладне значення, основними з яких є розробка поліелектролітів для формування іонпровідних середовищ в різних електрохімічних пристроях, використання в процесах контрольованої доставки лікарських препаратів, мембранних і сенсорних технологіях. Водночас до дисертаційної роботи є декілька питань і зауважень.

Зауваження і побажання до дисертаційної роботи:

1. Показано вплив номера генерації на структуру та властивості протонних та апротонних карбоксилатних ГР-ОІР, в той час як для сульфонатних аналогів дану залежність не досліджено взагалі.

2. У тексті дисертаційної роботи відсутнє достатнє обґрунтування вибору використаних нітрогеновмісних гетероциклів. Також незрозуміло, чому для синтезу ГР-ОІР використано тільки гетероциклічні нітрогеновмісні основи, у той час як триалкіламіни є більш доступними та широкоживаними для синтезу як іонних рідин, так і їх полімерних аналогів.

3. У розділі 3 дисертант констатує, що розроблені ГР-ОІР можна розглядати як ефективні допанти перспективні для використання в полімерелектролітних паливних елементах, при цьому деякі з зразків мають температури деструкції в діапазоні 110-150°C, що викликає сумнів у їх придатності для такого використання.

4. Для регулювання гідрофільно-гідрофобного балансу синтезованих сполук до їх складу вводили довголанцюгові октадецилуретанові фрагменти при їх різному співвідношенні з іонними групами. Проте амфифільність розроблених сполук може регулюватися не тільки вмістом, а і довжиною аліфатичного замісника. Відсутнє обґрунтування способу регулювання гідрофільно-гідрофобного балансу синтезованих ГР-ОІР, а також довжини використовуваного алкільного замісника. Також відсутнє чітке пояснення, чому для приєднання алкільних замісників використано саме уретанову технологію.

5. Особливості самоорганізації синтезованих сполук в водних розчинах досліджено при значеннях рН 5,2 та 11,6. Проте відсутнє жодне пояснення, чому для досліджень використано саме такі значення рН.

6. Морфологія самозбірок отриманих на основі амфифільних ГР-ОІР досліджена методами АСМ та ТЕМ, проте докладне обговорення отриманих результатів відсутнє.

7. Автор постійно наголошує на безводному механізмі протонного переносу в синтезованих мембранах, проте наводить данні, що свідчать про наявність в декількох зразках зв'язаної води. Тому варто було б навести вміст води в отриманих зразках.

8. У синтезованих мембранах наявність олігоетиленглікольної складової надає можливості перенесення протону за рахунок сегментальної рухливості олігооксиетиленових фрагментів (механізм Гротгуса). Варто було б проілюструвати даний механізм для згаданих мембран.

Проте, викладені вище зауваження мають уточнюючий характер і не зменшують загальної наукової цінності дисертаційної роботи, що є об'ємним, глибоким та завершеним дослідженням, яке виконано на високому науковому,

експериментальному та теоретичному рівні. Аналіз дисертаційної роботи Собко О.О. показує, що робота є актуальною і відповідає сучасним науковим світовим тенденціям, робить значний внесок у хімію високомолекулярних сполук.

Враховуючи вищевикладене, вважаю, що подана дисертаційна робота «Синтез та властивості олігомерних іонних рідин гіперрозгалуженої будови» є сучасним, значимим і цілеспрямованим, завершеним дослідженням, вона виконана на високому науковому рівні і відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р № 567 (зі змінами), зокрема пунктам 9, 11, 12, 13, а її автор, Собко Олег Олександрович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Офіційний опонент,
професор кафедри технологій палив,
полімерних та поліграфічних
матеріалів Державного вищого
навчального закладу «Український
державний хіміко-технологічний
університет» Міністерства освіти та
науки України,
доктор хімічних наук, доцент

О.С. Свердліковська

Підпис Свердліковської Ольги Сергіївни засвідчує
Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ



Л.Л. Руднева