

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Собко Олег Олександрович



УДК 541.64:54-126:678.6:54-128

**СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ОЛІГОМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН
ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНОЇ БУДОВИ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України у відділі хімії олігомерів і сітчастих полімерів

Науковий керівник:

член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Шевченко Валерій Васильович,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділу хімії олігомерів і сітчастих полімерів

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, доцент

Свердліковська Ольга Сергіївна,

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України,

професор кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

кандидат хімічних наук

Рогальський Сергій Петрович,

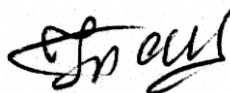
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
завідувач лабораторії модифікації полімерів

Захист відбудеться «12» травня 2021 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 292-01-42, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розісланий «_____» _____ 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 (ПІР) 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 (ОІР) 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 ОІР 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 ОІР 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 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 органо-неорганічних 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 ζ -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 протиіонами;
- 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 допанта**, 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. Остапук С.М. (ІЧ спектроскопія), д.х.н., проф. Клепо 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. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатку; викладена на 133 сторінках машинописного тексту, містить 41 рисунок і 7 таблиць. Список використаних джерел складається з 119 робіт вітчизняних і 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 протионами.

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 протонообмінних мембран (ПОМ) на основі синтезованих сполук.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

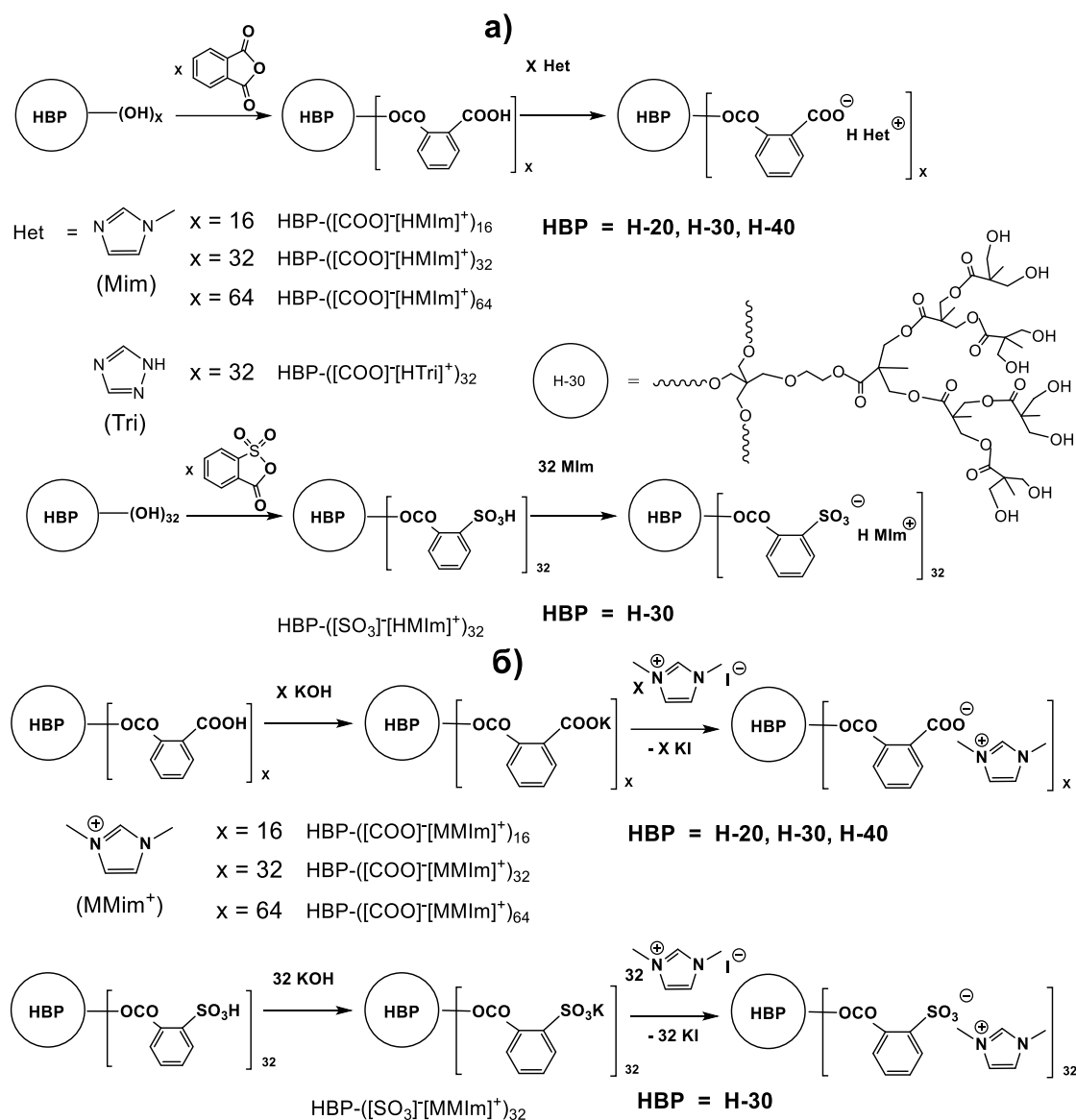
В даній роботі розроблено методи синтезу аніонних протонних сульфонатних та карбоксилатних ГР-ОІР різних генерацій з 1-метилімідазолієвими та 1,2,4-триазолієвими протиіонами і апротонних сполук з 1,3-диметилімідазолієвими протиіонами. Розроблено способи надання даним сполукам регульованих амфіфільних характеристик і здатності відгуку їх структурної організації на дію зовнішніх факторів. Встановлено особливості структури синтезованих сполук в конденсованому стані, в розчині і на міжфазній поверхні. Розроблено методи отримання органо-неорганічних полімерних ПОМ з безводним механізмом провідності на основі синтезованих ГР-ОІР.

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

Аніонні протонні ОІР гіперрозгалуженої будови були отримані введенням в оболонку гіперрозгалужених олігоестерполіолів (НВР-ОН) карбоксильних або сульфонових груп з подальшою їх нейтралізацією азотовмісними гетероциклічними основами 1-метилімідазолом (MIm) та 1,2,4-триазолом (Tri) при отриманні протонних ОІР, або нейтралізацією лугом (KOH) і наступним іонним обміном з 1,3-диметилімідазолій йодидом при отриманні апротонних ОІР. Як вихідні сполуки використовувалися гіперрозгалужені олігоестерполіоли Boltorn[®] Н-20, Н-30, Н-40 (“Perstorp” Sweden), що містять в оболонці відповідно 16 (друга генерація), 32 (третя генерація) та 64 (четверта генерація) гідроксильні групи.

На першій стадії здійснювали повне ацилювання гідроксильних груп гіперрозгалужених олігоестерполіолів 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. Іонним обміном калієвих солей відповідних кислот з 1,3-диметилімідазолій йодидом синтезували апротонні ГР-ОІР (рис. 1). При цьому сульфонатні та імідазолієві іонні групи характеризуються більшою іонністю [Greaves T.L. et al. Chem. Rev. 2008. Vol. 108. № 1. P. 206–237; Greaves T.L. et al. Chem. Rev. 2015. Vol. 115. № 20. P. 11379–11448.] як мірою переносу протону від кислоти до основи порівняно з їх карбоксилатними та триазолієвими аналогами.

Синтезовані сполуки є в'язкими рідинами за кімнатної температури, добре розчинні в етанолі, ТГФ, ДМФА, ДМСО і нерозчинні в хлороформі, етері, гексані та етилацетаті. Зі збільшенням номера генерації проявилось зниження розчинності в полярних розчинниках.



Спостерігалася хороша відповідність між значеннями молекулярних мас (ММ) ГР-ОІР, розрахованими виходячи із кількості гідроксильних груп, та, відповідно, експериментально визначеним вмістом кислотних груп у складі вихідних олігомерних кислот і ММ використовуваних гетероциклів (табл.1).

Хімічна будова отриманих ГР-ОІР охарактеризована та підтверджена методами ІЧ, ¹H ЯМР і ¹³C ЯМР - спектроскопії. ІЧ спектри синтезованих ГР-ОІР

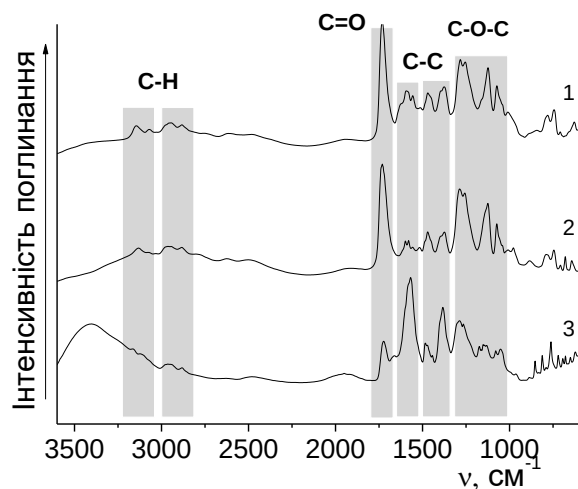


Рис. 2. ІЧ-спектри ГР-ОІР: 1. HBP-([COO]⁻[HMIm]⁺)₃₂; 2. HBP-([COO]⁻[HTri]⁺)₃₂; 3. HBP-([COO]⁻[MMIm]⁺)₃₂.

подібні. Для ГР-ОІР НВР-([COO]⁻[HMIIm]⁺)₃₂ присутні смуги поглинання валентних коливань зв'язків 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, ν 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 (рис. 2).

¹H ЯМР спектри синтезованих сполук подібні. Типовий для даних ОІР спектр (для НВР-([COO]⁻[HMIIm]⁺)₃₂) наведено на рис. 3. У спектрі присутні сигнали протонів C-CH₃ ((0,90-1,32) м.д. (a)), CH₂ ((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 CH₃ групи метилімідазолієвого катіону (3,66 м.д. (l)). Відмінності ¹H ЯМР спектрів в першу чергу визначаються відмінностями в будові протиіонів.

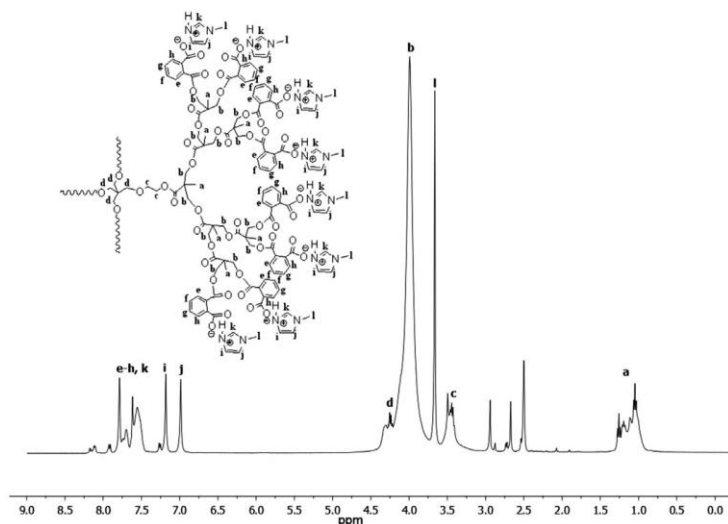


Рис. 3. ¹H ЯМР спектр ОІР НВР-([COO]⁻[HMIIm]⁺)₃₂.

Методом ДСК встановлено, що протонні та апротонні ГР-ОІР є аморфними сполуками. Значення їх температур склування (T_g) лежать в діапазоні температур T_g = -41,2 ÷ -9,2°C і визначаються вмістом (номером генерації) та іонністю іонних груп (табл. 1). У ряду протонних карбоксилатних ГР-ОІР сполука НВР-([COO]⁻[HMIIm]⁺)₃₂ характеризується найменшим значенням T_g. Зміна протиіону в складі даних сполук майже не впливає на величину T_g, у той час як заміна карбоксилат-аніонів на сульфонат-аніон супроводжується значним підвищенням T_g внаслідок збільшення інтенсивності міжмолекулярних взаємодій.

Апротонні сполуки характеризуються значно нижчими значеннями T_g, які практично не залежать від ступеня розгалуженості даних сполук у зв'язку з їх нездатністю утворювати водневі зв'язки. Для даних систем заміна карбоксилат-на сульфонат-аніон супроводжується значним зниженням T_g, вірогідно, внаслідок переважання внутрішньомолекулярних іонних зв'язків над міжмолекулярними, що пов'язано з більшою іонністю 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.

Основним напрямком сучасного розвитку полімерелектролітних паливних комірок є надання їм здатності функціонувати в температурному діапазоні 100-200°C. Методом ДРС 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. Показано, що величина провідності визначається вмістом (номером генерації) (табл.1) та іонністю 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 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.

Таблиця 1

Властивості синтезованих ГР-ОІР

Назва	ММ		T _g , °C	T _d , °C	σ _{dc} , См/см	
	Знайдено*	Розрах.**			40 °C	120 °C
НВР-([COO] ⁻ [HMIIm] ⁺) ₁₆	5879	5433	-17,0	148	4,75·10 ⁻⁷	6,33·10 ⁻⁴
НВР-([COO] ⁻ [HMIIm] ⁺) ₃₂	11882	10974	-25,4	140	7,83·10 ⁻⁸	2,80·10 ⁻⁴
НВР-([COO] ⁻ [HMIIm] ⁺) ₆₄	24029	22056	-11,1	166	2,26·10 ⁻⁷	1,61·10 ⁻⁴
НВР-([COO] ⁻ [HTri] ⁺) ₃₂	11462	10556	-21,6	110	2,16·10 ⁻⁶	6,88·10 ⁻⁴
НВР-([SO ₃] ⁻ [HMIIm] ⁺) ₃₂	12296	12128	-9,2	266	4,04·10 ⁻⁴	3,20·10 ⁻³
НВР-([COO] ⁻ [MMIIm] ⁺) ₁₆	6071	5657	-35,5	184	4,91·10 ⁻⁵	2,25·10 ⁻³
НВР-([COO] ⁻ [MMIIm] ⁺) ₃₂	12266	11422	-32,4	185	2,47·10 ⁻⁹	2,89·10 ⁻⁸
НВР-([COO] ⁻ [MMIIm] ⁺) ₆₄	24797	22952	-33,2	187	6,01·10 ⁻⁹	2,96·10 ⁻⁶
НВР-([SO ₃] ⁻ [MMIIm] ⁺) ₃₂	12680	12576	-41,2	237	8,67·10 ⁻¹⁰	1,38·10 ⁻⁷

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

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

Виявлені величини провідності при 120 °C знаходяться на рівні відомих з літературних джерел полімерних ПОМ. В той же час сполука НВР-([SO₃]⁻[HMIIm]⁺)₃₂ і споріднені з нею за хімічним складом інші сульфонатні ГР-ОІР, очевидно, представляють інтерес для встановлення рівня провідності за температур до 200 °C. Тим більше, що дана сполука має найбільше значення температури деструкції (T_d) (266°C) (табл.1). Відмітимо значний вплив на термостабільність синтезованих сполук ступеня іонності груп – сульфонатні ГР-ОІР характеризуються більшою термічною стабільністю порівняно з їх карбоксилатними аналогами.

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

У даному розділі запропоновано метод синтезу протонних аніонних амфифільних 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.

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

Аніонні амфифільні протонні ГР-ОІР з різним співвідношенням гідрофільних і гідрофобних фрагментів були отримані в три стадії. На першій стадії до складу гіперрозгалуженого олігоестерполіолу, що має на оболонці 32 гідроксильні групи, вводили гідрофобні *n*-октадецилуретанові фрагменти реакцією останніх з *n*-октадецилізоціанатом при співвідношенні OH : NCO = 4 : 1, 2 : 1 і 4 : 3. На другій стадії в отримані сполуки вводились карбоксильні групи реакцією ацилювання залишкових гідроксильних груп ангідридом фталевої кислоти. На третій стадії проводили нейтралізацію введених кислотних груп 1-метилімідазолом або 1,2,4-триазолом (рис. 4).

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

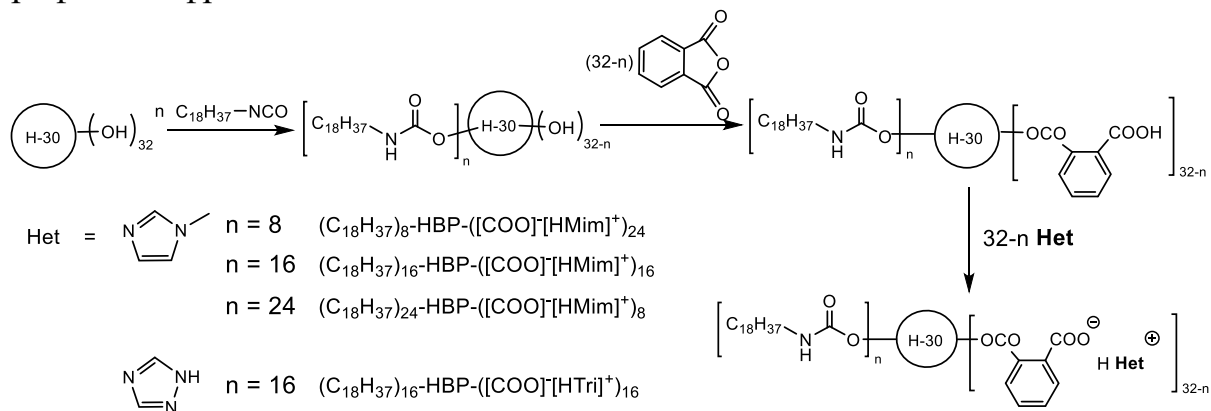


Рис. 4. Синтез ГР-ОІР з регульованим вмістом іонних груп і *n*-октадецилуретанових замісників.

Синтезовані ГР-ОІР є в'язкими рідинами за кімнатної температури, за винятком сполуки з вмістом 75% октадецильних замісників, котра є твердою речовиною з температурою переходу у в'язкотекучий стан при $T = 50-65^\circ C$, всі зразки розчинні в ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ і нерозчинні в бензолі та хлороформі.

Для отриманих ГР-ОІР спостерігалася хороша відповідність між значеннями ММ, розрахованими виходячи з маси еквіваленту та кількості

гідроксильних груп, і відповідними значеннями, розрахованими на основі експериментально визначеного вмісту кислотних груп у складі вихідних олігомерних кислот і ММ використаних гетероциклів (табл. 2). Для розчинної у ТГФ сполуки $(C_{18}H_{37})_{24}\text{-HBP-}([COO]^{-}[HMim]^{+})_8$ значення M_w згідно з даними ГПХ складає 12033 г/моль ($M_w/M_n = 1,62$), що добре узгоджується з розрахованими значеннями.

Хімічна будова отриманих амфіфільних ГР-ОІР охарактеризована та підтверджена методами ІЧ, 1H ЯМР і ^{13}C ЯМР - спектроскопії. ІЧ спектри

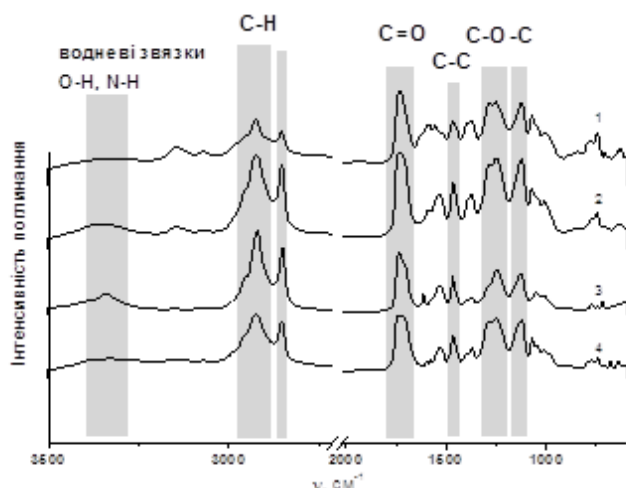


Рис. 5. ІЧ спектри синтезованих ОІР:

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

естерних і карбоксильних груп 1732 cm^{-1} , обертони N-H зв'язків гетероциклів ($1825\text{-}2125\text{ cm}^{-1}$), смуга поглинання N-H⁺ зв'язків ($2300\text{-}2670\text{ cm}^{-1}$).

1H ЯМР спектри синтезованих сполук подібні. Типовий для даних ОІР спектр (для $(C_{18}H_{37})_8\text{-HBP-}([COO]^{-}[HMim]^{+})_{24}$ в $CDCl_3$ наведено на рис. 6. В ньому присутні сигнали протонів CH_3 - (0,86 м.д. (а)) і $-CH_2$ - (1,37-1,96 м.д. (с)) груп октадецильних замісників, CH_3 - груп при четвертинному вуглеці (1,01-1,37 м.д. (b)), $-CH_2$ - груп в α положенні до атомів азоту уретанових фрагментів (2,61 м.д. (d)), $-CH_2$ - груп в α положенні до атомів кисню олігоестерного ядра (3,38-3,74 м.д. (е, h)), протонів N- CH_3 груп метилімідазолієвого катіона (3,82 м.д. (g)), CH_2 груп в α положенні до атомів кисню естерних фрагментів (3,90-4,51 м.д. (f)), протонів -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)).

Відмінності 1H ЯМР спектрів у першу чергу характеризуються будовою протионів. Так, наприклад, 1H ЯМР спектри тріазолієвих ГР-ОІР відрізняються від імідазолієвих ОІР відсутністю в них сигналів протонів $-CH_3$ груп метилімідазолієвого катіона (3,82 м.д.), та трьох сигналів протонів імідазолієвого ядра (7,35-7,76, 8,50 м.д.) і в той же час присутністю додаткових піків тріазолієвого циклу (8,11 -8,27 м.д.). ^{13}C ЯМР спектри синтезованих

синтезованих сполук подібні (рис. 5). Для ГР-ОІР $(C_{18}H_{37})_{16}\text{-HBP-}([COO]^{-}[HMim]^{+})_{16}$ присутні смуги поглинання валентних коливань C-H зв'язків CH_2 , CH_3 груп 3071 cm^{-1} і ароматичних ядер (бензольних і гетероциклів) 3026 cm^{-1} , імідазолієвого катіону 3146 cm^{-1} , NH зв'язків 1650 cm^{-1} , C=C зв'язків бензольного ядра 1468 cm^{-1} , які перекриваються зі смугами поглинання валентних симетричних і асиметричних коливань C-H зв'язків CH_2 і CH_3 груп (1375 , 1468 cm^{-1} , валентних коливань C-O-C зв'язків і C-O зв'язків карбоксилатних груп (1013 , 1074 , 1124 cm^{-1} , C=O зв'язків

сполук також подібні. Типовий для даних ОІР спектр (для $(C_{18}H_{37})_8\text{-HBP-}([COO]^- [HMI m]^+)_{24}$) наведено на рис. 7. Характерні відмінності ^{13}C ЯМР спектрів ГР-ОІР також обумовлені зміною гетероциклічного протиіона.

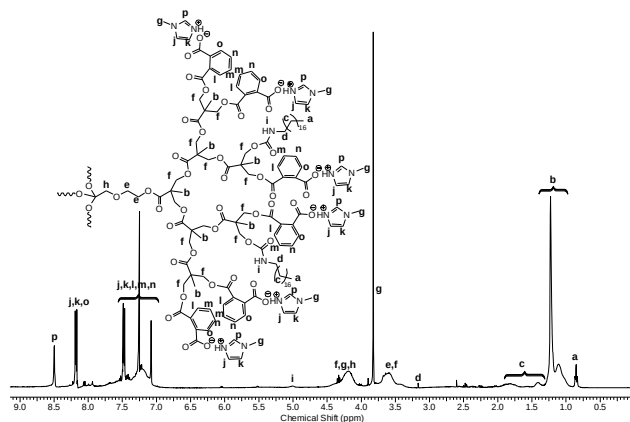


Рис. 6. ^1H ЯМР спектр $(C_{18}H_{37})_8\text{-HBP-}([COO]^- [HMI m]^+)_{24}$.

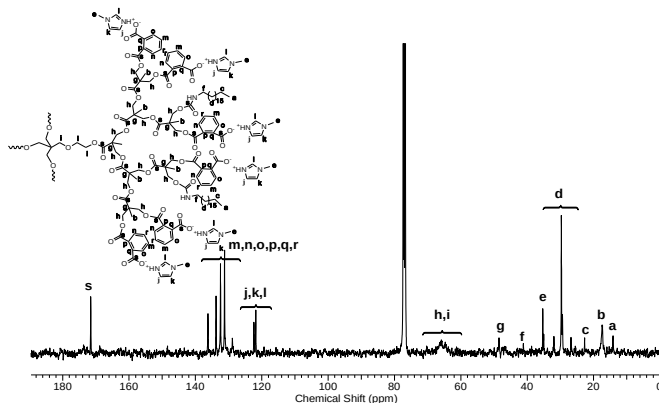


Рис. 7. ^{13}C ЯМР спектр $(C_{18}H_{37})_8\text{-HBP-}([COO]^- [HMI m]^+)_{24}$.

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 температур на відміну від ГР-ОІР, що містять тільки іонні групи. Здатність гідрофобних фрагментів до кристалізації при вмісті їх вище 8 приводить до появи кристалічної фази та неможливості визначення переходу склування (рис. 8, табл. 2). 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 286°C зі зменшенням вмісту карбоксилатних іонних груп, що пов'язано з невисокою термостабільністю останніх.

Підвищення протонної провідності синтезованих ГР-ОІР з ростом температури свідчить про її іонний характер, а нелінійний вигляд даної залежності в координатах Арреніуса вказує на здійснення протонного переносу в такій системі переважно за рахунок вільного об'єму.

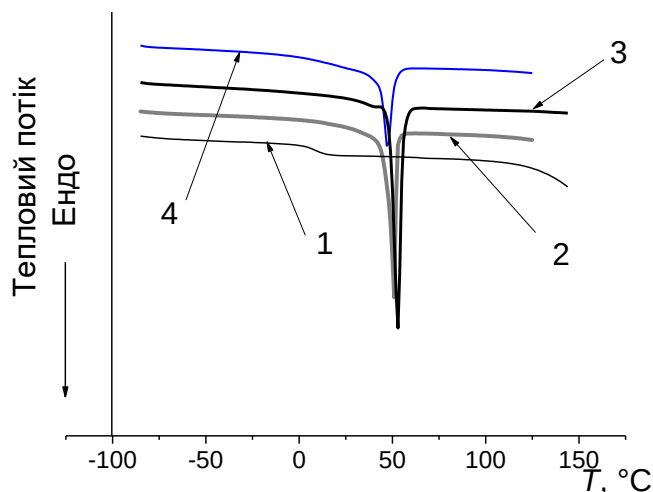


Рис. 8. ДСК термограми для аніонних протонних ОІР

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

Таблиця 2

Характеристики синтезованих амфіфільних протонних ГР-ОІР

Сполука	ММ		$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$
	Знайдено*	Вирах.**			
$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_8\text{-HBP-}([\text{COO}][\text{HMIIm}]^+)_{24}$	12554	11626	8.9	-	178
$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP-}([\text{COO}][\text{HMIIm}]^+)_{16}$	12386	12146	-	51.2	221
$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{24}\text{-HBP-}([\text{COO}][\text{HMIIm}]^+)_{8}$	13513	12665	-	53.0	286
$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP-}([\text{COO}][\text{HTri}]^+)_{16}$	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.

Показано, що величини іонної провідності досліджених ГР-ОІР значною мірою залежать від вмісту іонних груп (з підвищенням їх кількості спостерігається підвищення провідності). При цьому визначальним є їх ступінь іонності – метилімідазолієві ГР-ОІР характеризуються вищою величиною провідності, ніж відповідні триазолієві аналоги. Запропоновані амфіфільні ГР-ОІР характеризуються максимальним значенням протонної провідності $\sigma_{dc}=4,04 \cdot 10^{-4}$ См/см при $T=40^\circ\text{C}$ і $\sigma_{dc}=3,22 \cdot 10^{-3}$ См/см за $T=120^\circ\text{C}$ в безводних умовах (рис. 9). Таке достатньо високе значення провідності при зменшенні концентрації протонів і іонності порівняно зі сполуками з табл.1 вказує на важливість фактору самоорганізації системи і потребує подальшого детального вивчення.

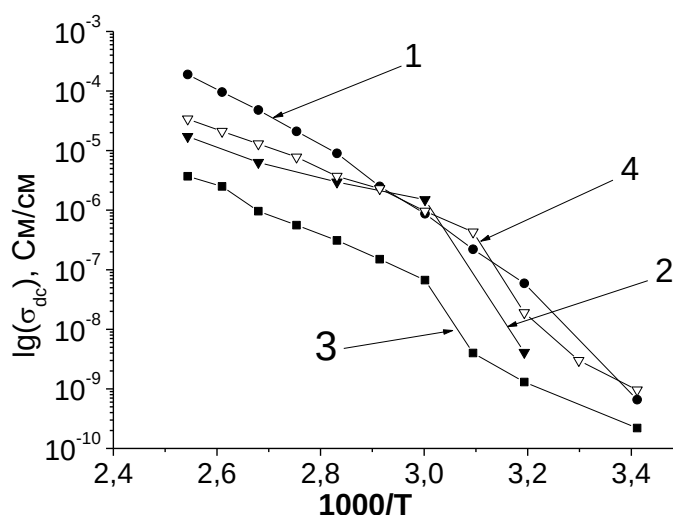


Рис. 9. Температурні залежності провідностей ГР-ОІР:

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

Колоїдно-хімічні властивості і особливості самоорганізації аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР

Особливості самоорганізації аніонних протонних амфіфільних ГР-ОІР в водному розчині і на міжфазній поверхні були вивчені на прикладі сполук $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP-}([\text{COO}][\text{HMIIm}]^+)_{16}$ та $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP-}([\text{COO}][\text{HTri}]^+)_{16}$. За даними ДСР (рис. 10) вказані сполуки є міцелоутворюючими поверхнево-активними речовинами зі значеннями ККМ $2,4 \cdot 10^{-4}$ мг/мл та $5,5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл відповідно (рис. 10, табл.3).

Таблиця 3

Колоїдно-хімічні характеристики амфіфільних ГР-ОІР

Сполука	СМП, нм ² /мол.	ККМ (мг/мл)	Розміри міцел та їхніх наноансамблів при рН 11,6, нм		Розміри агрегатів міцел при рН 5,2, нм		ξ-потенціал, мВ	
			ДСР	АСМ	ДСР	АСМ	рН 11,6	рН 5,2
(C ₁₈ H ₃₇) ₁₆ -HBP-([COO] ⁻ [HMIm] ⁺) 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 -HBP-([COO] ⁻ [HTri] ⁺) ₁₆	14,5	5,5·10 ⁻⁴	13,7±5	19±8	197±60	207±40	-66±8	-55±4

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 відповідною вихідною кислотою (5-7 нм) (рис. 11). Це обумовлено як наявністю об'ємних катіонів, так і меншою здатністю іонних груп утворювати водневі зв'язки порівняно з кислотними групами.

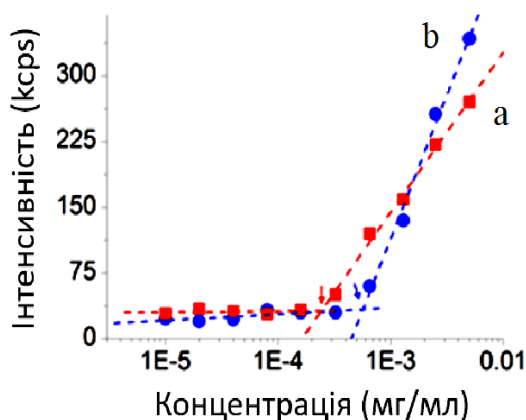


Рис. 10. Концентраційні залежності інтенсивностей світлорозсіяння водними розчинами ГР-ОІР (C₁₈H₃₇)₁₆-HBP-([COO]⁻[HMIm]⁺)₁₆ (a) та (C₁₈H₃₇)₁₆-HBP-([COO]⁻[HTri]⁺)₁₆ (b).

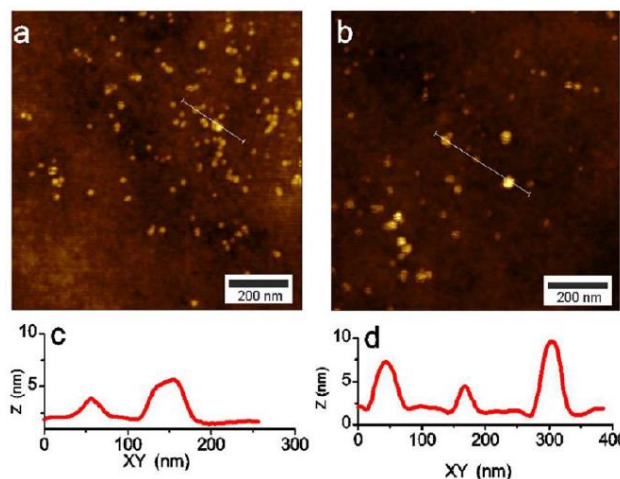


Рис. 11. АСМ зображення ансамблів сполук (C₁₈H₃₇)₁₆-HBP-([COO]⁻[HMIm]⁺)₁₆ (a) та (C₁₈H₃₇)₁₆-HBP-([COO]⁻[HTri]⁺)₁₆ (b), нанесених на кремнієві підложки з водних розчинів при рН 11,6 та відповідні профілі висоти (c, d,) уздовж вибраних ліній.

Підвищення значення рН розчину до 11,6 слабо впливає на розміри міцел ГР-ОІР, так як сприяє дисоціації кислотних груп (рис. 12). 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 недисоційованих кислотних груп, що зменшує поверхневий заряд міцел, а, отже, і їх стійкість до коагуляції. Слід зазначити, що при рівних умовах триазолієва ГР-ОІР формує міцели і наноагрегати більших розмірів ніж імідазолієва внаслідок більшого ступеня іонності останніх. Це сприяє більш розгорнутій конформації макромолекул імідазолієвої сполуки, що стабілізує міцели і наноагрегати за рахунок водневих зв'язків між уретановими групами.

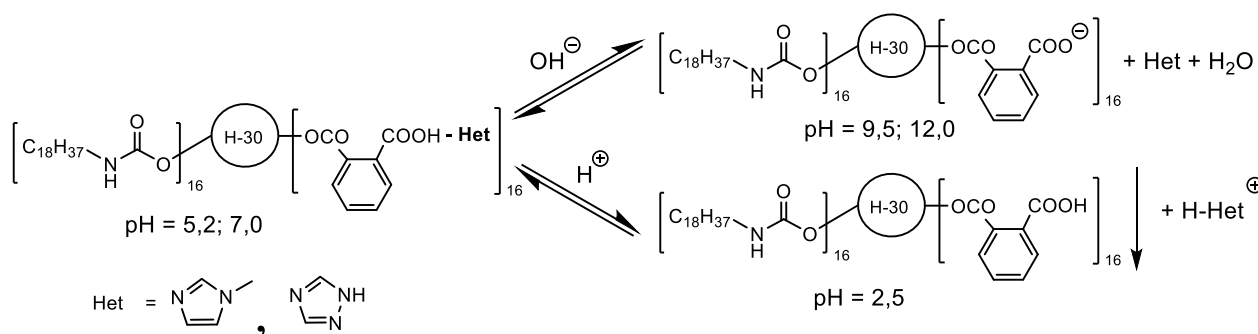


Рис. 12. Вплив рН на кислотно-основну рівновагу в водних розчинах ГР-ОІР.

Методом ДСР визначено розподіл за розмірами сформованих ГР-ОІР міцел та їх агрегатів у водних розчинах при різному рН (рис. 13). 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. 13, табл. 3). Це також пояснюється різним ступенем іонізації іонних груп, зокрема, широкий розподіл супрамолекулярних ансамблів карбоксилатних ГР-ОІР при низькому рН обумовлене низьким ступенем дисоціації іонних груп, що сприяє агрегації міцел з реалізацією відповідного статистичного розподілу.

Підвищення іонної сили водних розчинів запропонованих 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.

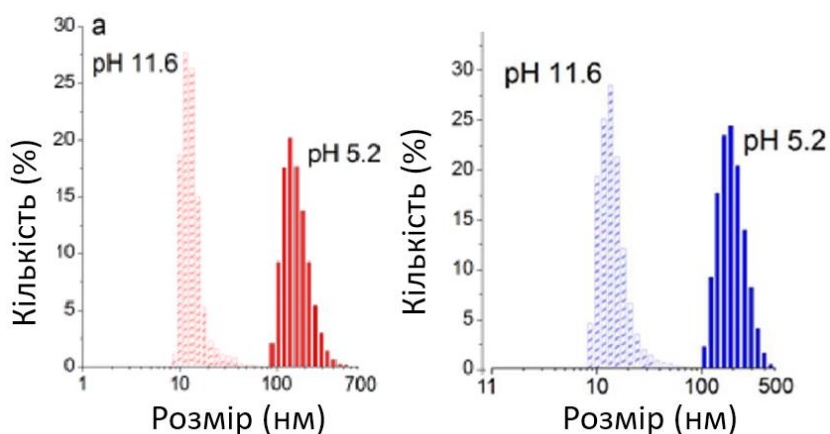


Рис. 13. Розподіл розмірів міцел та їх агрегатів для сполук $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}][\text{HMI}])_{16}^+$ (а) та $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_{16}\text{-HBP}-([\text{COO}][\text{HTri}])_{16}^+$ (б) у водних розчинах при різному рН за даними ДСР. Концентрація НВР-ОІЛ становить 0,2 мг/мл.

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 і складають від -50 мВ до -67 мВ (табл. 3). 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 нм²/молекулу для імідазолієвої та триазолієвої сполук відповідно (табл. 3). При цьому триазолієва ГР-ОІР за рахунок додаткового кислого протону в складі катіону та, як наслідок, більш

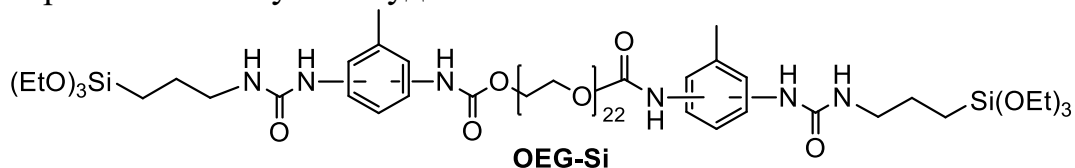
розгорнутої конформації макромолекул на границі поділу фаз, характеризується більшим значенням СМП, ніж імідазолієвий аналог, незважаючи на більшу іонність останнього.

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, у тканинній інженерії, мембранних і сенсорних технологіях, тощо.

СИНТЕЗ ГІБРИДНИХ ТВЕРДОПОЛІМЕРНИХ ІОНПРОВІДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Основною проблемою підвищення ефективності і конкурентоспроможності 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 протонообмінних мембран (ПОМ) у процесі експлуатації порівняно з класичними іонними рідинами.

З використанням цієї особливості даних сполук на прикладі метилімідазолієвої сульфовмісної НВР-([SO₃]⁻[HMI⁺])₃₂, яка характеризується найвищим рівнем іонної провідності (табл. 1), були розроблені методи синтезу орґано-неорґанічних наноструктурованих полімерних ПОМ, здатних до протонної провідності в безводних умовах. В основу синтезу таких ПОМ було покладено золь-гель процес. Для формування полімерної матриці був використаний α,ω-ди(триетоксисиліл)-олігоетеруретансечовинний блочний прекурсор OEG-Si наступної будови:



Як комономер в даному процесі застосовано фенілтриетоксисилан (ФТЕС) при співвідношенні OEG-Si : ФТЕС рівним 3 : 2 мас. відповідно. Це забезпечувало досягнення достатньої механічної міцності матричного плівкового полімеру.

Олігомер OEG-Si синтезовано взаємодією олігооксиетиленгліколю ММ 1000 с подвійним мольним надлишком суміші ізомерів 2,4-, 2,6-толуїлендіізоціанату з подальшим блокуванням кінцевих ізоціанатних груп утвореного форполімеру 3-амінопропілтриетоксисиланом. Олігоетиленоксидна складова в сформованій орґано-неорґанічній матриці надає здатність до сольватації іонних груп допанта, що сприяє дисоціації останніх і транспорту протонів в безводних умовах. Сформований в процесі золь-гель синтезу неорґанічний силсесквіоксановий компонент сприяє підвищенню термічної стабільності та механічної міцності отриманого матричного полімеру та ПОМ

на його основі. Наявність в складі прекурсора OEG-Si уретансечовинних жорстких сегментів, схильних до самоасоціації, сприяє його структуруванню в процесі золь-гель синтезу з формуванням впорядкованої олігоетиленоксидної протонопровідної фази, що є одним з основних умов забезпечення високого рівня протонної провідності.

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 $(\text{HBP}-([\text{SO}_3]^-[\text{NMIm}^+]))_{32}$ в кількості 25% (мембрана PEM-25NMIm), 50% (мембрана PEM-50NMIm) і 75% (мембрана PEM-75NMIm).

Синтезовані мембрани з вмістом допанта 25% і 50% представляють собою прозорі, еластичні міцні плівки, нерозчинні в органічних розчинниках, розведених розчинах кислот і лугів, в той час як мембрана з вмістом допанта 75% є гелеподібним матеріалом.

Таблиця 4

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

Зразок	Вміст допанта, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{dc}, \text{Cm/cm}$	
					100 $^\circ\text{C}$	120 $^\circ\text{C}$
HBP- $([\text{SO}_3]^-[\text{NMIm}^+])_{32}$	100	-9,2	-	266	$3,22 \cdot 10^{-3}$	-
PEM-25NMIm	25	4,1	-	277	$8,66 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
PEM-50NMIm	50	4,0	30	268	$8,28 \cdot 10^{-5}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$
PEM-75NMIm	75	-12,0	-	288	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$8,11 \cdot 10^{-3}$

За результатами ДСК отримані ПОМ характеризуються аморфною структурою. Величини T_g і характер структурування ПОМ визначається концентрацією допанта.

Наприклад, при максимальному його вмісті величина T_g набуває від'ємного значення при цьому навіть нижчого, ніж відправний допанти. Це свідчить про його пластифікуючу дію в складі протонопровідної мембрани, що є позитивним фактором. 50 % вміст допанта приводить до появи другої температури склування (T_{g2}), що пов'язано з утворенням більш щільних структур, вірогідно як наслідок формуванням іонних мультиплетів та їх кластерів. Наявність олігооксиетиленової складової в синтезованих сполуках надає можливості перенесення

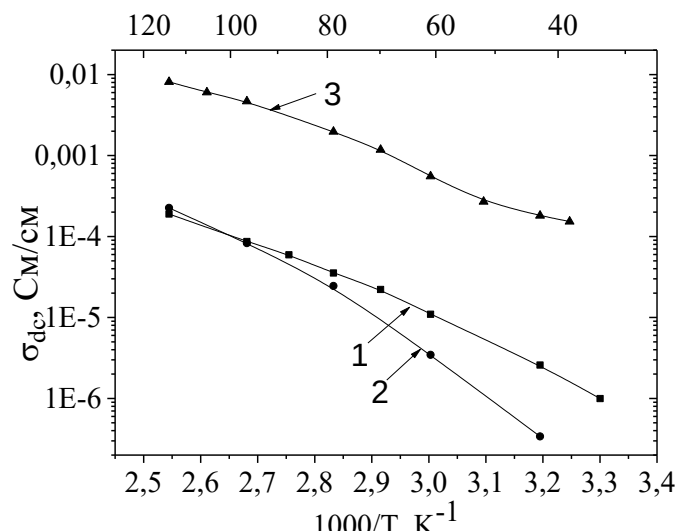


Рис. 14. Температурні залежності протонної провідності синтезованих ПОМ: 1. PEM-25NMIm; 2. PEM-50NMIm; 3. PEM-75NMIm.

протона за рахунок сегментальної рухливості олігооксиетиленових фрагментів (механізм Гротгуса), на що вказує нелінійний характер температурної залежності провідностей в координатах Арреніуса (рис. 14). Очевидно, глобулярна структура допанта надає переважну можливість перенесення протона за рахунок вільного об'єму. Встановлено, що величина протонної провідності ПОМ визначається вмістом допанта. Найвищою величиною провідності характеризується ПОМ з максимальним вмістом допанта.

Таким чином, при вмісті допанта 75% він виступає як ефективний пластифікатор, переводячи отриману систему в гелеподібний стан. При цьому забезпечується висока термостабільність (277°C) і рівень провідності ($8,11 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120°C), що є близьким до такого допанта. Поєднання даних характеристик робить цей матеріал найбільш перспективним для практичного використання при наданні йому певних характеристик міцності, а саму сполуку НВР-([SO₃]⁻[HMIm⁺])₃₂ можна розглядати як перспективний допant і для інших полімерних ПОМ з безводним механізмом провідності.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних з вивчення ГР-ОІР, представлений переважно сполуками катіонного типу, показав перспективність наукового напрямку щодо створення аніонних аналогів. Тому розробка ефективних методів синтезу аніонних ОІР гіперрозгалуженої будови, встановлення особливостей їх структуроутворення і властивостей відкриває нові перспективи хімії високомолекулярних сполук, 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°C і зростає зі збільшенням вмісту та іонності введених груп.

3. Розроблено метод регулювання амфіфільності 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 амфіфільних 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 ступеню іонності іонних групи. Подальше збільшення вмісту гідрофобних фрагментів у складі ГР-ОІР приводить до появи їх кристалічної фази, температура плавлення якої мало змінюється зі зміною вмісту та ступеню 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 амфіфільні ГР-ОІР з різним співвідношенням гідрофільно-гідрофобних блоків (3:1, 1:1 та 1:3) є міцелоутворюючими ПАР зі значеннями ККМ $2,4\text{--}5,5 \cdot 10^{-4}$ 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-Блоджетт, 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 протонообмінних 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 допанта 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 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 протонообменные мембраны на основе протонной анионной олигомерной ионной жидкости гиперразветвленного строения. *Полімерний журнал*. 2019. Т. 41. № 2. С. 123-129. *Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експерименту, дослідженні отриманих зразків, обробці експериментальних даних і написанні статті.*
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. *Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експерименту, обговоренні та написанні статті.*
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. *Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експерименту, дослідженні отриманих зразків, обробці експериментальних даних і написанні статті.*
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. *Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експерименту, дослідженні отриманих зразків, обробці та аналізі експериментальних даних і написанні статті.*
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. *Дисертант брав участь у плануванні та проведенні експерименту, обговоренні та написанні статті.*
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. 180-190. *Дисертант здійснював аналіз літератури, брав участь у написанні статті.*
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., Стрюцький 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. Стрюцький 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. Стрюцький 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., Стрюцький 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.

АНОТАЦІЯ

Собко О. О. Синтез, структура та властивості аніонних олігомерних іонних рідин гіперрозгалуженої будови. – Кваліфікаційна наукова праця на 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.

Розроблено метод синтезу аніонних протонних карбоксилатних і сульфонатних ГР-ОІР, що містять 1-метилімідазолієві або 1,2,4-триазолієві групи, та апротонних ГР-ОІР з 1,3-диметилімідазолієвими групами першої, другої та третьої генерації (містять відповідно 16, 32 та 64 кінцеві функційні групи). Аніонні протонні ГР-ОІР з регульованою амфіфільністю отримані введенням до складу карбоксилатних сполуки третьої генерації гідрофобних *n*-октадецилуретанових фрагментів при їх різному співвідношенні з гідрофільними іонними групами. Синтезовані ГР-ОІР є аморфними сполуками або з включенням кристалічної фази у випадку амфіфільних сполук. Величини їх температури склування ($-41,2 \div 8,9^{\circ}\text{C}$), плавлення ($47,9 \div 53,0^{\circ}\text{C}$),

термостабільності (до 266°C) та іонної провідності (до $6,38 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120°C) визначається вмістом та будовою іонних груп.

Синтезовані амфифільні ГР-ОІР є міцелотворюючими ПАВ 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 (визначені методом Ленгмюра-Блоджет) близькі між собою (13,8-14,5 нм²/молекулу).

Розроблено спосіб отримання золь-гель методом органо-неорганічних полімерних протонобмінних мембран з безводним механізмом провідності на основі алкоксисилільних прекурсорів та сульфонатної 1-метилимідазольної ГР-ОІР третьої генерації як допанта. Виявлено аморфну структуру мембран і пластифікуючу дію допанта. Протонна провідність даних мембран досягає величини $8,11 \cdot 10^{-3}$ См/см при температурі 120°C.

Отримані результати дозволяють розглядати синтезовані амфифільні протонні ГР-ОІР аніонного типу як перспективні поліелектроліти для формування іонпровідних середовищ в різних електрохімічних пристроях, в мембранних і сенсорних технологіях тощо.

АННОТАЦІЯ

Собко О. А. Синтез, структура и свойства анионных олигомерных ионных жидкостей гиперразветвленного строения. - квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. - химия высокомолекулярных соединений. - Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2021.

Разработан метод синтеза анионных протонных карбоксилатных и сульфонатных ГР-ОИЖ, содержащих 1-метилимидазолиевые или 1,2,4-триазолиевые группы, и апротонных ГР-ОИЖ с 1,3-диметилимидазолиевыми группами первой, второй и третьей генерации (содержат соответственно 16, 32 и 64 концевые функциональные группы). Анионные протонные ГР-ОИЖ с регулируемой амфифильностью получены введением в состав карбоксилатных соединения третьей генерации гидрофобных н-октадецилуретановых фрагментов при их различном соотношении с гидрофильными ионными группами. Синтезированные ГР-ОИЖ являются аморфными соединениями или с включением кристаллической фазы в случае амфифильных соединений. Величины их температуры стеклования (-41,2÷8,9°C), плавления (47,9÷53,0°C), термостабильности (до 266°C) и ионной проводимости (до $6,38 \cdot 10^{-3}$ См/см при 120°C) определяется содержанием и строением ионных групп.

Синтезированные амфифильные ГР-ОИЖ являются мицеллообразующими ПАВ с откликом на изменение величин рН и ионной силы раствора. Характер отклика определяется степенью ионности ионных групп. Агрегативная устойчивость образованных мицелл и наноансамблей связана с высокими

значениями ξ -потенциалов (от -50 мВ до -67 мВ). Величины средней молекулярной площади на границе раздела вода-воздух данных ГР-ОИЖ (метод Ленгмюра-Блоджетт), близки между собой (13,8-14,5 нм²/молекулу).

Разработан способ получения золь-гель методом органо-неорганических полимерных протонообменных мембран с безводным механизмом проводимости на основе алкоксисилильных прекурсоров и сульфонатной 1-метилимидазольной ГР-ОИЖ третьей генерации как допанта. Выявлено аморфную структуру мембран и пластифицирующее действие допанта. Протонная проводимость данных мембран достигает величины $8,11 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 120°C.

Полученные результаты позволяют рассматривать синтезированные амфифильные протонные ГР-ОИЖ анионного типа как перспективные полиэлектролиты для формирования ионпроводящих сред в различных электрохимических устройствах, в мембранных и сенсорных технологиях и т.д.

SUMMARY

Sobko O.O. Synthesis, structure 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, 2021.

The dissertation is dedicated to development of the methods for synthesis of anionic protic and aprotic sulfonate and carboxylate hyperbranched oligomeric ionic liquids (HBP-OIL) of different generations, the methods for providing these compounds with regulated amphiphilic characteristics, establishing the features of their structural organization in the condensed state, in solution and on the interface water/air and the methods for producing the organo-inorganic polymeric proton-exchange membranes with anhydrous conductivity mechanism based on these compounds. Hyperbranched aliphatic oligoesterpolyols containing 16, 32 and 64 terminal hydroxyl groups (second, third and fourth generations) were used as starting compounds.

The methods for the synthesis of anionic protic carboxylate and sulfonate HBP-OILs of different generations containing 1-methylimidazolium or 1,2,4-triazolium groups and aprotic ones with 1,3-dimethylimidazolium groups were developed. The anionic protic HBP-OILs with controlled amphiphilicity were obtained by introducing the hydrophobic n-octadecylurethane fragments into the carboxylate compounds of third generation at different ratios to hydrophilic ionic groups. The synthesized HBP-OILs are amorphous compounds or contains crystalline phase in the case of the amphiphilic compounds. The values of their glass transition temperature ($-41,2 \div 8,9^\circ\text{C}$), melting point ($47,9 \div 53,0^\circ\text{C}$), temperature of the onset of thermal oxidative degradation (up to 266°C) and ionic conductivity (up to $6,38 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 120°C) are determined by the content and structure of the ionic groups.

The synthesized amphiphilic HB-OILs are micelle-forming surfactants with a response to changes in pH and ionic strength of the media. The character of the response is determined by the degree of ionicity of the ionic groups. The aggregate

stability of the formed micelles and nanoassemblies 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 for these HB-OILs (Langmuir-Blodgett method) are close to each other (13.8-14.5 nm² /molecule).

A method for sol-gel synthesis of organic-inorganic polymeric proton-exchange membranes with anhydrous conductivity mechanism based on an alkoxysilyl precursors and the sulfonate 1-methylimidazolium HBP-OIL of the third generation as a dopant was developed. The amorphous structure of the membranes and the plasticizing effect of the dopant were revealed. The proton conductivity of these membranes reaches a value of $8.11 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 120°C under anhydrous conditions.

The obtained results allow to consider the synthesized amphiphilic anionic protic and aprotic HBP-OILs as prospective polyelectrolytes for the formation of ion-conducting media in various electrochemical devices, in membrane and sensor technologies, etc., as well as dopants for proton-exchange membranes with anhydrous conductivity mechanism.