

Юрій НІЗЕЛЬСЬКИЙ, Наталія КОЗАК

НАНОСТРУКТУРУВАННЯ У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ І КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ *in situ*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Розглянуто особливості структуривання зшитих поліуретанів (ПУ) під впливом координаційних сполук металів — моноіонних β -дикетонатів перехідних металів і полігетероядерних металоорганічних сполук та виявленню впливу структурних змін у таких системах на їхні властивості. Реакційним формуванням одержано зшиті металовмісні поліуретани у присутності β -дикетонатів перехідних металів і полігетероядерних металокомплексів. Показано, що координаційно активні β -дикетонати перехідних металів і полігетероядерні металокомплекси, вступаючи в комплексоутворення з функційними групами ПУ матриці, сприяють утворенню в ПУ нанорозмірних центрів координаційного структуривання з одним або декількома йонними центрами різної природи та валентності в органічному оточенні. Виявлено залежність структури модифікованих ПУ від просторової симетрії координаційних центрів, утворених катіонами металів різної валентності. Показано вплив кількості йонів у центрах структуривання на характер мікрогетерогенної структури сітчастих ПУ, сформованих у присутності β -дикетонатів перехідних металів і полігетероядерних металоорганічних сполук. З'ясовано існування межі насичення ПУ координаційними центрами, утвореними β -дикетонатами тривалентних металів.

Показано зростання провідності сітчастих ПУ, модифікованих полігетероядерними металокомплексами на 2–3 порядки порівняно з безметальною системою. Визначено йонний характер провідності модифікованих ПУ та вплив вільного об'єму і додаткових агентів комплексоутворення на процес переносу заряду.

Виявлено залежність термічної поведінки та термоокиснювальної деградації ПУ від просторової симетрії координаційних вузлів зшивання та кількості йонів металу у металовмісному модифікаторі.

1. ВСТУП

Зацікавленість дослідників вивченням властивостей нанорозмірних структур постійно збільшується. З'явилося багато праць, присвячених різним методам одержання наноструктурованих матеріалів [1–6]. В хімії високомолекулярних сполук і композиційних полімерних матеріалів цікавим є метод формування матеріалу ускладненням структури — асемблінг (створення ансамблів), коли учасниками процесу є органічна полімерна матриця та неорганічна сполука.

Сполука металу, що введена безпосередньо у полімерну матрицю,

здатна її наноструктурувати. Присутність комплексних сполук металів в органічних полімерних системах суттєво впливає не тільки на топологію, структуру та властивості полімерної матриці, але й на сам процес її формування при введенні металокомплексів *in situ* [7]. У таких системах спосіб введення йонів металів у полімер (подовження ланцюга, зшивання, наповнення, дифузія з пари або розчину) часто виявляє значно більший вплив на властивості системи, ніж кількість введеного комплексу металу [8–10].

Про важливу роль комплексоутворення (в тім числі координаційного) йона металу з полімерним ланцюгом свідчать результати вивчення властивостей полімерних сіток, які відрізняються тим, що в одній з них йони металу ізольовані від взаємодії з полімером [11]. Властивості хімічно ідентичних поліуретанових сіток, які містять у вузлі зшивання йони дво-валентних $3d$ -металів, виявилися чутливими до конфігурації електронних оболонок таких йонів (d^8 , d^9 або d^{10}) [12, 13].

Розуміння фундаментальних процесів, що відбуваються в системі, в якій одночасно формуються вузли зшивання різної природи (хімічне зв'язування органічних полімерних ланцюгів і утворення металовмісних вузлів фізичного зшивання) дає змогу напрямлено регулювати характеристики сіток на субмолекулярному рівні (атоми та функційні групи, хімічні, координаційні зв'язки), молекулярному рівні (сегменти полімерного ланцюга, міжмолекулярні сили та зв'язування) і надмолекулярному рівні (субмолекулярна структура, мікрогетерогенність тощо).

Оцінка особливостей металовмісних сіток у шкалі розмірностей від одиниці до сотень ангстрем (**наношкала**) допомагає перейти від описування полімерів на макрорівні до з'ясування причин і тонких ефектів, які впливають на формування властивостей матриці.

Уретановмісні полімери, зокрема сітчасті поліуретани (ПУ) — це полімерні матеріали широкого використання, що зумовлено особливостями їхньої хімічної будови і широким спектром можливостей впливу на їхню структуру та властивості шляхом хімічної та фізичної модифікації. Значна увага дослідників зосереджена на синтезі металовмісних ПУ з покращеним комплексом властивостей внаслідок структурних змін у ПУ під впливом металів, здатних до утворення комплексів з функційними групами вихідних мономерів і полярними групами ПУ, які утворюються в результаті реакції. Актуальною проблемою є пошук шляхів впливу на процеси структуроутворення сітчастих ПУ, щоб керовано регулювати макрохарактеристики ПУ систем.

Відомі шляхи одержання ПУ структурованих металами та їхніми сполуками — є наповнення або хімічне зв'язування металовмісних сполук з полімерним ланцюгом у результаті зшивання або подовження. В останньому випадку вміст йонів металів в полімері обмежується стехіометрією реакції. Тому цікавий для дослідження впливу на структурування ПУ введення в реакційну суміш хімічно нейтральних, але координаційно активних комплексних сполук металів. Це дасть змогу, змінюючи концентрацію йонів металів, а отже, і кількість координаційних зшивок, впливати на структурну організацію та властивості ПУ в процесі синтезу.

Новий напрям структурування ПУ металовмісними сполуками — формування зшитих ПУ у присутності полііонних гетероядерних комплексних

сполук металів. Поєднання декількох йонних центрів різних типів перехідних металів у полігетерометалічних сполуках допоможе синтезувати металовмісні поліуретанові системи, в яких центрами структуроутворення будуть декілька йонів металів в органічному оточенні різної просторової симетрії, а отже, напрямленої зміни набору елементів гетерогенної структури ПУ у процесі його формування.

Дослідження зшитих ПУ, сформованих у присутності монойонних модифікаторів (β -дикетонатів дво- і тривалентних металів), дає змогу вивчити залежність структури та властивостей ПУ від просторової симетрії координаційних центрів. Вивчення впливу ацетилацетонатів дво- і тривалентних металів, а також полігетерометалічних комплексів на структурування та реакційне формування *in situ* ПУ сіток може стати теоретичним підґрунтям для синтезу металовмісних поліуретанових систем з регульованими властивостями на основі сітчастих ПУ, агрегація модифікатора в яких утруднена внаслідок комплексоутворення з полярною полімерною матрицею.

Об'єктами дослідження були сітчасті ПУ, модифіковані ацетилацетонатами перехідних металів Cu(2+), Ni(2+), Co(3+), Cr(3+) та полігетероядерними металорганічними сполуками, які містять йони: CuCd, CuZn і CuNiCo, у присутності різних за координаційною здатністю розчинників: диметилформаміду (ДМФА), дихлорометану (CH₂Cl₂) та 1,4-діоксану, напіввзаємопроникні сітки (напів-ВПС), на основі сітчастого ПУ та лінійного поліметилметакрилату (ПММА), взятих у співвідношенні 1:1, з різним вмістом β -дикетонатів перехідних металів: Cr(3+), Fe(3+), Co(3+) і Cu(2+), а також β -дикетонати Cu(2+) та Ni(2+) з ненасиченими замісниками.

Вивчали вплив координаційних сполук металів різної симетрії та присутності в реакційній системі додаткових агентів комплексоутворення, обрали різні за координаційною здатністю розчинники, на формування, структурування та властивості зшитих поліуретанів.

Основні результати роботи з дослідження структури металовмісних ПУ одержано з використанням методів інформативних при вивченні структурування матеріалів на нанорівні: методи оптичної та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), методи рентгеноструктурного аналізу. Діагностику структурної мікронеоднорідності металовмісних ПУ систем та особливостей комплексоутворення модифікаторів в матриці ПУ проводили методом ЕПР. Властивості одержаних систем досліджували методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС), термогравіметрії (ТГА) та диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Реакційну здатність ненасичених β -дикетонатів металів оцінювали з використанням квантово-хімічних методів з оптимізацією геометричних параметрів.

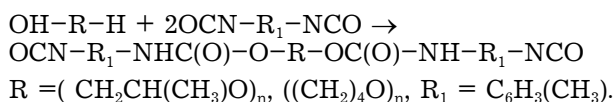
Для ПУ, модифікованих β -дикетонатами дво- і тривалентних металів, з використанням різних методів показано вплив просторової симетрії координаційних центрів, утворених катіонами металів різної валентності на характер їхнього структурування.

За допомогою рентгенографічних методів встановлена наявність у структурованих ПУ мікрогетерогенностей різної природи (органічних і металовмісних), розмір і характер просторового розміщення яких залежить від симетрії металовмісної компоненти та кількості йонів металів у гетеропо-

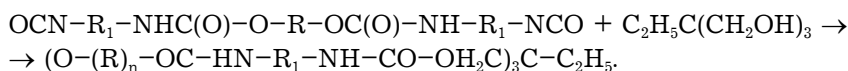
лідерних центрах структурування і від вмісту модифікатора у матриці. Вперше досліджено залежність електричних властивостей зшитих ПУ від особливостей їх структурування під впливом координаційних модифікаторів (залежно від вмісту та кількості йонних центрів), а також додаткових агентів комплексоутворення, введених у реакційну суміш.

2. РЕАКЦІЙНЕ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ І КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ

Реакційне формування безметальних і модифікованих ПУ сіток проводили через стадію форполімеру. Спочатку взаємодією поліпропіленгліколю (ППГ-1000) або політетраметиленгліколю (ПТМГ-1000) та толуїлендіізоціанату — суміші 2,4-/2,6-ізомерів при відсотковому вмісті 80/20, (ТДІ-80/20), у співвідношенні 2:1 одержували макродіізоціанат за схемою:



Процес зшивання форполімеру проводили за допомогою триметилпропану



Проходження реакції контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Показано, що синтезовані ПУ характеризуються наявністю усіх аналітичних смуг коливань уретанової групи, а саме смуг коливань естерного фрагмента (1743 та 1246 cm^{-1}) та NH-груп — валентних коливань (3354 cm^{-1}) та смуги зі значним вкладом деформаційних коливань NH-групи у площині амідного фрагмента уретанової групи (1555 cm^{-1}).

Комплексні сполуки металів (полігетероядерні металокомплекси, синтезовані у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка, та моноіонні ацетилацетонати дво- і тривалентних металів) вводили у реакційну суміш на стадії зшивання (1 та 5% мас) у вигляді розчинів у диметилформаміді, дихлорометані або 1,4-діоксані.

Одержані плівки еластичні, нерозчинні в органічних розчинниках, набухають у ДМФА та дихлорометані.

Відповідно до введеного модифікатора та його вмістом у полімері для синтезованих металовмісних ПУ використано такі позначення:

ПУ-0 — безметальна поліуретанова матриця, **ПУ-Co**, **ПУ-Cr**, **ПУ-Ni** та **ПУ-Cu** — ПУ, модифіковані 1 % мас β -дикетонатів $\text{Co}(3+)$, $\text{Cr}(3+)$, $\text{Ni}(2+)$ та $\text{Cu}(2+)$, відповідно, **ПУ-Co5%**, **ПУ-Cr5%** — ПУ, модифіковані 5 % мас $\text{Co}(\text{acac})_3$ та $\text{Cr}(\text{acac})_3$, відповідно, **ПУ-Cu₃Cd₂Br** — ПУ, модифікований 1 % мас. комплексу $[\text{Cd}_2\text{Cu}_3\text{Br}_6(\text{Me}_2\text{Ea})_4(\text{dmsO}_2)]$, **ПУ-Cu₂ZnNCS** — ПУ, модифікований 1 % мас. комплексу $[\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{NCS})_3(\text{Me}_2\text{Ea})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **ПУ-Cu₂ZnNH₃** — ПУ, модифікований 1 % мас. комплексу $[\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Br}_6(\text{Me}_2\text{Ea})_3]$, **ПУ-Cu₂Zn₂NH₃** — ПУ, модифікований 1 % мас. комплексу $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2 \times$

$\times \text{Br}_2(\text{HDea})_4] \text{Br}_2$, **ПУ-CuCoNiNCS** — ПУ, модифікований 1% мас $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Dea})_2][\text{CoCu}(\text{Dea})_2(\text{H}_2\text{Dea})(\text{NCS})]_2(\text{NCS})_2$, **ПУ-CuCoNiH₂O** — поліуретан, модифікований 1% мас $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Dea})_2][\text{CoCu}(\text{Dea})_2(\text{H}_2\text{Dea})(\text{NCS})]_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де dmso — диметилсульфоксид, Me_2Ea — 2-диметиламіноетанол і Dea — діетаноламін.

Основні результати роботи з дослідження структури металовмісних ПУ одержано з використанням методів, які визнані інформативними при вивченні структурування матеріалів на нанорівні: методи оптичної та сканувальної електронної мікроскопії, методи рентгеноструктурного аналізу. Діагностику структурної мікронеоднорідності металовмісних ПУ систем та оцінку комплексоутворення модифікаторів з поліуретановою матрицею виконували за допомогою методу ЕПР шляхом оцінки часів кореляції обертальної дифузії нітросильного пмз 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (ТЕМПО) та зміни головних значень тензорів g (g -фактор) та A (константа надтонкої структури) комплексного пмз або парамагнітного йону модифікатора. Вимірювання діелектричних характеристик ПУ проводили в області температур від -40°C до 140°C у діапазоні частот 102 – 105 Гц методом ДРС. Електропровідність при постійному струмі синтезованих ПУ систем визначали при кімнатній температурі двоелектродним методом. Теплофізичні властивості синтезованих ПУ досліджували методами ТГА та ДСК.

3. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У ЗШИТИХ ПУ, МОДИФІКОВАНИХ КОМПЛЕКСНИМИ СПОЛУКАМИ МЕТАЛІВ, ЗА ДАНИМИ МЕТОДУ ЕПР

На схемі 1 у загальному у вигляді показано будову координаційного вузла зшивання в системі ПУ-комплекс металу [14, 15].

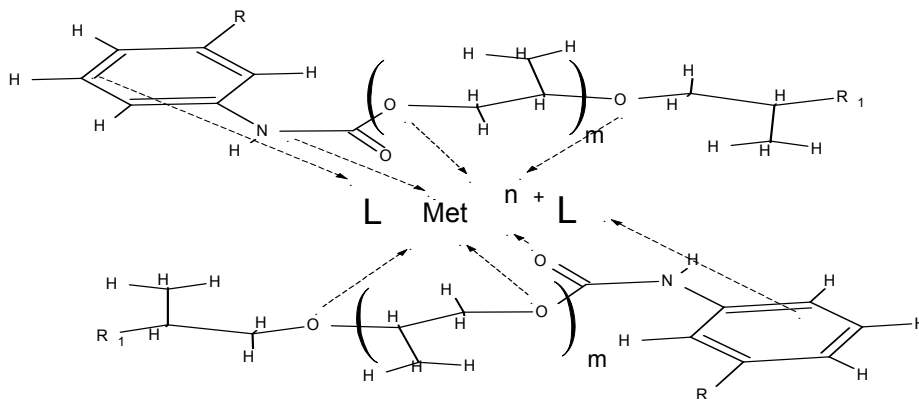


Схема 1. Будова координаційного вузла зшивання в системі ПУ – комплекс металу.

На основі виявленого для ПУ-Cu(ДМФА) розширення компонент надтонкої структури (НТС) в області паралельної компоненти g -фактора (g_{\parallel}) власного сигналу йона міді (рис. 1, а, б) та зміни його електронно-спінових параметрів, зроблено висновок про участь йонів міді $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ в

комплексоутворенні з функційними групами ПУ зі збереженням тетрагональної (D_{2h} або D_{4h}) симетрії хелатного вузла, характерної для етилацетоацетату міді у монокристалі або у засклованій діамантній матриці. Запропоновані можливі шляхи утворення координаційних центрів структури

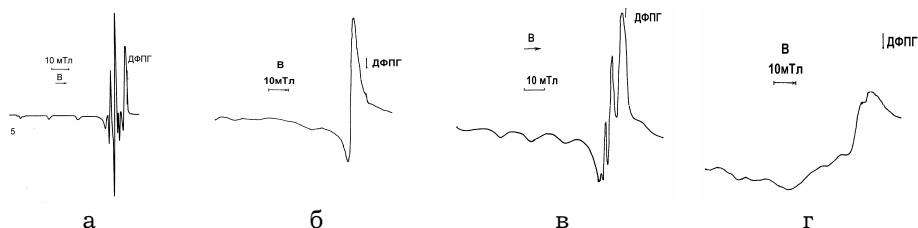


Рис. 1. Спектри ЕПР: $\text{Cu}(\text{eaac})_2$ у склувальній матриці хлороформ-толуол (а), ПУ- Cu (б), порошкоподібний $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2$ (в), ПУ- $\text{Cu}_2\text{Zn}_2\text{NH}_3$ (г).

Значне розширення компонент НТС та форма резонансної кривої власного сигналу ЕПР іонів міді в ПУ- CuZn (рис. 1, в, г) свідчать про суттєве спотворення геометрії молекул комплексів металів при входженні в ПУ-матрицю в результаті утворення між модифікатором та полімерною матрицею комплексів різного складу та будови.

Таблиця 1.

Величини електронно-спінових параметрів ізолизованого $\text{Cu}(\text{eaac})_2$ та іммобілізованого у ПУ.

Система	g_{\parallel}	$A_{\parallel} 10^4, \text{см}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{eaac})_2$	2.243	192
ПУ- Cu	2.249	150
$[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2$	2.370	122

Зростання g_{\parallel} при зменшенні константи НТС порівняно з параметрами $\text{Cu}(\text{eaac})_2$ свідчать про участь донорних центрів ПУ у комплексоутворенні з модифікатором.

4. ХАРАКТЕР СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ ПОЛІУРЕТАНОВА МАТРИЦЯ – КООРДИНАЦІЙНИЙ СТРУКТУРУЮЧИЙ АГЕНТ

4.1. Обертальна рухливість нітрокисльняного парамагнітного зонда ТЕМПО у металовмісних ПУ

Для зшитих ПУ, модифікованих β -дикетонатами дво- та тривалентних металів у присутності в реакційній суміші ДМФА, виявлено утруднене обертання пмз у Cr^{3+} - та Co^{3+} -вмісних матрицях, та вільне — у Cu^{2+} - та Ni^{2+} -вмісних, які характеризуються відповідними змінами часів кореляції обертальної дифузії ТЕМПО (рис. 2, а), визначеними за формулою

$$\tau = 6,65\Delta H_{(+1)} (\sqrt{I_{+1}/I_{-1}} - 1) \times 10^{-10} \text{ c},$$

де $\Delta H_{(+1)}$ — ширина центральної компоненти спектра ЕПР ТЕМПО в досліджуваній системі, I_{+1} , I_{-1} — інтенсивності компонент спектра у слабкому, сильному полі, відповідно.

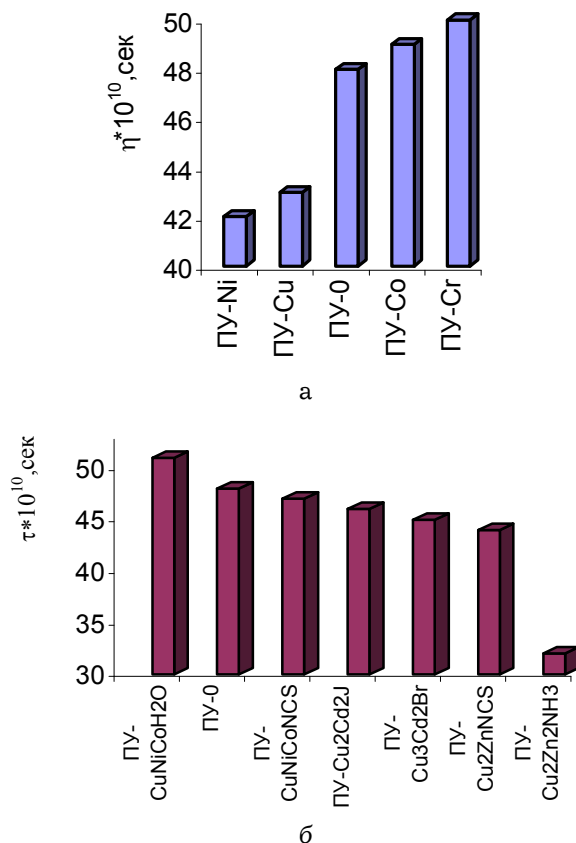


Рис. 2. Діаграмне зображення зміни часів кореляції обертальної дифузії ТЕМПО для досліджених ПУ систем.

Зроблено висновок про залежність структури матриці ПУ модифікованих β -дикетонатами металів від просторової симетрії координаційних вузлів, яку визначають валентністю йона металу модифікаторів. Однак такої залежності не виявлено при дослідженні обертальної рухливості пмз ТЕМПО у напів-ВПС на основі ПУ та ПММА, сформованих у присутності 3% та 5% мас. цих самих хелатних сполук у температурному інтервалі від 15 до 120°C. Показано, що присутність у напів-ВПС β -дикетонатів перехідних металів сприяє підвищенню їхньої однорідності щодо умов для обертальної рухливості в них радикала-зонда. Виявлено кореляцію рухливості пмз у модифікованих хелатами металів напів-ВПС з активаційними параметрами процесу дифузії.

Зі збільшенням вмісту ацетилацетонатів тривалентних Co і Cr у 5 разів в

ПУ змін рухливості пмз не виявлено, а зі збільшенням вмісту зазначених модифікаторів від 3 до 5 % в напів-ВПС обертальна рухливість пмз зменшувалась.

Для ПУ, модифікованих полігетероядерними металокомплексами, виявлена тенденція до зменшення часів кореляції обертальної рухливості пмз (винятком є система ПУ-CuNiCoH₂O) (рис. 2, б). Показано відмінність у обертальній рухливості пмз в металовмісних системах ПУ-CuNiCoH₂O і ПУ-CuNiCoNCS, модифікованих полігетероядерними металокомплексами з однаковим набором металів, але різним зовнішньосферним лігандним оточенням (рис. 2, б), що свідчить про різну структуру ПУ матриці, сформованої у присутності цих модифікаторів.

4.2. Структура металовмісних ПУ за даними рентгеноструктурного аналізу

Методом ширококутової рентгенографії показано, що присутність у поліуретані (ПУ) 1% мас. використаних комплексних сполук не порушує аморфності ПУ матриці, свідченням чого є прояв на профілях інтенсивності ширококутового рентгенівського розсіювання променів (ШКРРП) безметального та металовмісних ПУ (рис. 3, а) одного несиметричного дифузного максимуму з кутовим положенням ($2\theta_m$) = 19.5 – 19.7° та відстанню між атомними шарами в об'ємі ПУ(d), відповідно до рівняння Брегга ($d = \lambda/2\sin\theta_m$), 0.44 нм.

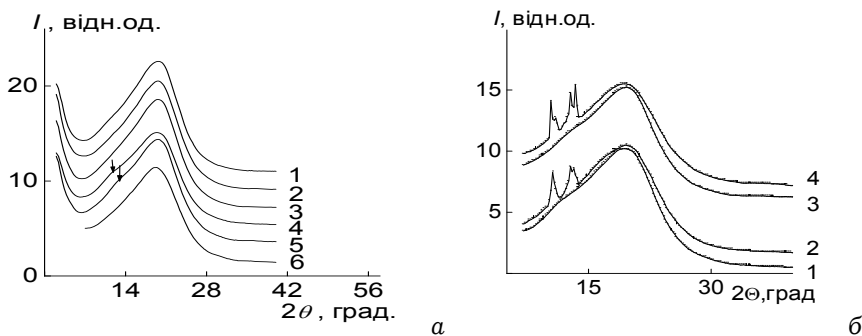


Рис. 3. Профілі інтенсивності ШКРРП ПУ:

а) ПУ-0 (1), ПУ- Cu (2), ПУ-Ni (3), ПУ-Cr (4), ПУ-Co (5), ПУ-CuCoNiNCS (6).

б) ПУ-Cr (1), ПУ-Cr5% (2), ПУ-Co (3), ПУ- Co5% (4).

При введенні в ПУ 1 % мас. β -дикетонатів тривалентних металів показано утворення в об'ємі аморфної полімерної матриці мікрообластей, збагачених надлишковою кількістю модифікатора, які, не змінюють її аморфність. Про це свідчить поява на профілях інтенсивності ШКРРП ПУ-Co та ПУ-Cr вторинного дифракційного максимуму дифузного типу (рис. 3, а) при $2\theta_m \approx 12.7^\circ$ (крива 5, а) і 11.9° (крива 4, а) з середньою відстанню між атомними шарами близько 0.69 нм (для ПУ-Co), 0.74 нм (для ПУ-Cr) (основна кількість фрагментів макроланцюгів є на відстані $d = 0.44$ нм).

Зі збільшенням вмісту $\text{Co}(\text{acac})_3$ і $\text{Cr}(\text{acac})_3$ до 5%, внаслідок подальшого зростання частини модифікатора, з яким немає фізичної взаємодії чи

комплексоутворення за участю полярних груп матричного ПУ, виявлено виділення його в окрему кристалічну фазу, що супроводжувалося появою на профілях ШКРРП ПУ-Со5%, ПУ-Сr5% (в області кутів реалізації вторинного дифузного максимуму) двох груп дифракційних максимумів дискретного типу (рис. 3, б).

4.3. Вплив комплексних сполук металів на мікрофазову структуру сітчастих ПУ за даними малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП)

ПУ, одержані у присутності β-дикетонатів перехідних металів.

Показано, що при модифікації ПУ 1% мас. β-дикетонатів дво-(Cu, Ni) та тривалентних (Cr, Co) металів зберігається типова для ПУ мікрогетерогенна структура, яка передбачає існування областей рівномірного розподілу жорстких і гнучких блоків та просторово впорядкованих областей з періодичним чергуванням мікрообластей гетерогенності, різних за величиною електронної густини. Про це свідчить існування на профілях інтенсивності МКРРП цих ПУ на фоні дифузного розсіювання одного слабо вираженого інтерференційного максимуму (рис. 4, а), положення якого залежить від валентності металу модифікатора. Для ПУ-Cu та ПУ-Ni показано зсув інтерференційного максимуму в область менших значень вектора розсіювання q_m ($q_m = (4\pi/\lambda)\sin\theta$), для ПУ-Cr та ПУ-Co — в область більших значень q_m . (рис. 4, а). Виявлені зміни положення інтерференційного максимуму позначились на відповідному зростанні періоду (D) чергування однотипних за величиною електронної густини елементів розсіювання, відповідно до рівняння Брегга $D=2\pi/q_m$, для ПУ-Cu та ПУ-Ni та зменшення D для ПУ-Cr та ПУ-Co (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри мікрогетерогенної структури ПУ, модифікованих β-дикетонатами металів

Полімер	ПУ-0	ПУ-Cu	ПУ-Ni	ПУ-Cr	ПУ-Co	ПУСо5%
$q_m, \text{нм}^{-1}$	1.65	1.48	1.54	1.90	2.01	3.1
$D, \text{нм}$	3.8	4.2	4.1	3.3	1.65	3.8

На основі змін структурних параметрів (q_m і D) показано залежність характеру структурування ПУ, модифікованих β-дикетонатами металів від валентності йона металу модифікатора, що узгоджується з висновками зробленими при дослідженні відповідних систем методом па-рамагнітного зонда.

З'ясовано відмінність у мікрофазовій структурі ПУ-Cr5% і ПУ-Co5%. Зокрема, для ПУ-Co5% показано збереження просторової впорядкованості областей мікрогетерогенності, свідченням чого є присутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності МКРРП (рис. 4, б), положення якого, як і значення періодичності D , збігалося зі значеннями відповідних величин для вихідної ПУ матриці (табл. 2). При введенні в ПУ 5% Cr(асас)₃ виявлено зникнення типового для ПУ мікрофазового розподілу, про що свідчить відсутність інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності МКРРП для відповідної системи.

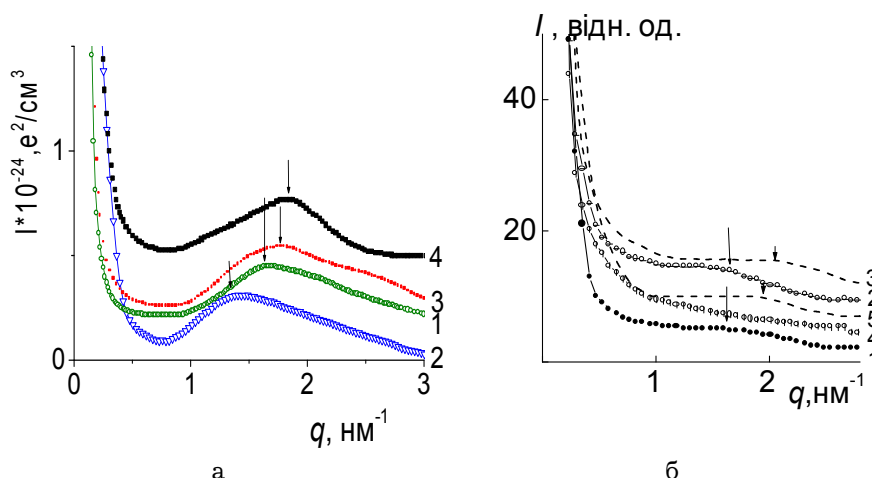


Рис. 4. Профілі інтенсивності МКРРП ПУ систем: а) ПУ-0 (1), ПУ-Cu (2), ПУ-Co (3), ПУ-Cr (4). б) ПУ-0 (1), ПУ-Co5%(2), ПУ-Co (3), ПУ-Cr5%(4), ПУ-Cr(5).

ПУ, одержані у присутності полігетерометалічних комплексних сполук.

Вперше досліджено вплив на мікрофазову структуру ПУ наявності в полімерній матриці полігетероядерних комплексних сполук металів, в яких одночасно поєднано декілька йонів металів, здатних до утворення комплексів різної просторової симетрії. За даними малокутової рентгенографії з'ясовано, що сформована *in situ* мікрогетерогенна структура ПУ синтезованих у присутності 1 % мас. полігетероядерних мідьвмісних металокомплексів має суттєві відмінності порівняно з ПУ-0 та ПУ-Cu, які полягають в існуванні в межах просторово впорядкованих областей таких ПУ значних за розміром мікрообластей гетерогенності (9 нм порівняно з 3 та 4 нм, для ПУ-0 та ПУ-Cu, відповідно (табл. 3)). У результаті для відповідних систем було відмічено значне зростання інтенсивності розсіювання в області значень вектора q від 0.1 до 0.6 nm^{-1} (рис. 5) з одночасним зростанням періоду D (табл. 3).

Для ПУ-CuNiCoH₂O показано формування значних за розміром областей гетерогенності при збереженні типового для ПУ мікрофазового розподілу. Натомість для ПУ-CuNiCoNCS зазначено МКРРП порушення двофазової структури. Виявлені зміни в мікроструктурі цих ПУ узгоджуються з результатами аналізу обертальної рухливості пмз ТЕМПО, наведеними в попередніх розділах. Порушення псевдодвофазової структури ПУ було виявлено і при введенні в ПУ 1% мас комплексної сполуки [Cd₂Cu₃Br₆(Me₂Ea)₄(dmsO₂)].

На підставі змін у мікроструктурі ПУ, сформованих у присутності полігетероядерних металоорганічних сполук, зроблено висновок про її залежність від особливостей будови модифікаторів.

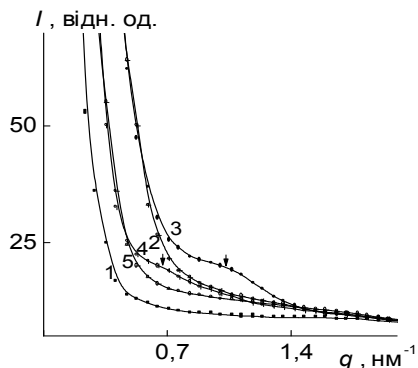


Рис. 5. Профілі інтенсивності МКРРП ПУ-0 (1), ПУ- $\text{Cu}_3\text{Cd}_2\text{Br}$ (2), ПУ- Cu_2ZnBr (3), ПУ- $\text{CuNiCoH}_2\text{O}$ (4), ПУ- CuNiCoNCS (5).

Таблиця 3

Параметри мікрогетерогенної структури ПУ, модифікованих полігетероядерними металокомплексами

Полімер	$q_m, \text{нм}^{-1}$	$D, \text{нм}$
ПУ-0	1.65	3.8
ПУ-Cu	1.48	4.2
ПУ- Cu_2ZnBr	1.04	6.0
ПУ- $\text{CuNiCoH}_2\text{O}$	0.68	9.2
ПУ- CuNiCoNCS	–	–

4.4. Структура ПУ, модифікованих β -дикетонатами тривалентних металів, за даними мікроскопічних досліджень

СЕМ зображення поверхні криогенного зламу ПУ має складчасту морфологію і містить гетерогенні утворення з розмірами, що можна оцінити від 1 до 100 нм. Матриця ПУ містить значну кількість сферичних утворень з розмірами порядку 1 – 10 нм рівномірно розподілених у матриці ПУ (рис. 6, 1) та кристалічні області розмірами від 100 нм (рис. 6, 2). Присутність кристалічних мікрообластей, збагачених металокомплексами також фіксують оптичні мікрознімки ПУ- $\text{Cr}5\%$ та ПУ- $\text{Co}5\%$ (рис. 7). Формування кристалічних структур у цих матрицях фіксують також криві ШКРРП (рис. 3).

Результати мікроскопічних досліджень системи ПУ- $\text{Cr}5\%$ та ПУ- $\text{Co}5\%$ є додатковим доказом існування межі насичення координаційними центрами тривалентних металів незалежно від природи розчинника, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу.

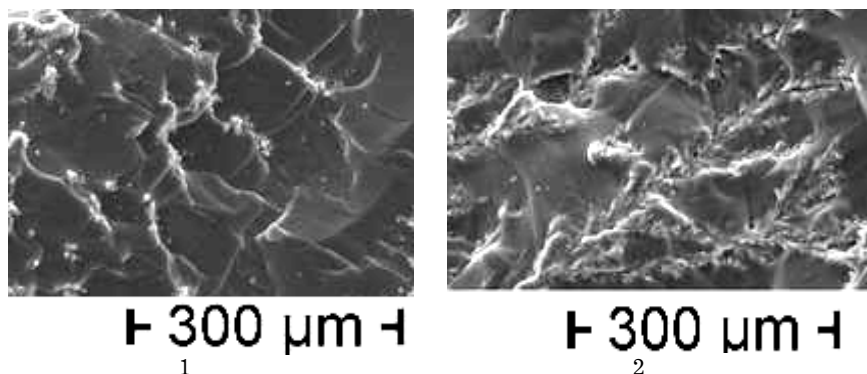


Рис. 6. СЕМ мікрознімки ПУ-Cr5% (ДМФА): Сферичні утворення у складчастій аморфній фазі (1), виділення кристалічної фази в ПУ-Cr(acac)3 5% (2).

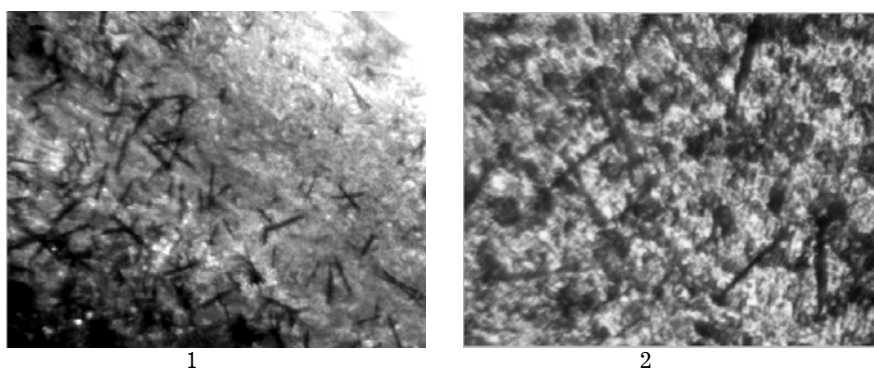


Рис. 7. Оптичні мікрознімки ПУ-Cr5% (1) та ПУ-Co5% (2) при збільшенні у 100 разів.

5. ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

5.1. Електрофізичні властивості металовмісних ПУ.

Досліджуючи діелектричні властивості зшитих ПУ, модифікованих полігетероядерними металорганічними сполуками методом ДРС та з використанням двоелектродного статичного методу, показано підвищення рівня їхньої провідності при постійному струмі на 2 – 3 порядки порівняно з вихідною ПУ матрицею (табл. 4).

Виявлені зміни рівня провідності при постійному струмі у випадку присутності в реакційній суміші додаткових агентів комплексоутворення, де використали розчинники з різною здатністю до комплексоутворення. Для ПУ-Cu₂Zn побудовано ряд зростання провідності при постійному струмі: ПУ-Cu₂Zn (1,4-діоксан) < ПУ-Cu₂Zn (дихлорометан) > ПУ-Cu₂Zn (ДМФА). Показано чутливість процесу релаксації провідності до будови металокомплексного модифікатора

Таблиця 4

Значення σ_{dc} ПУ виміряні методом ДРС^{а)} при різних температурах

ПУ система	σ_{dc} , См/см
T=40°C	
ПУ-Cu ₂ Zn (ДМФА)	2.3×10^{-8}
ПУ-Cu ₂ Zn (CH ₂ Cl ₂)	7.3×10^{-9}
ПУ-Cu ₂ Zn (1,4-діоксан)	3.0×10^{-9}
ПУ-CuCoNiNCS (ДМФА)	1.4×10^{-8}
T=80°C	
ПУ-Cu ₂ Zn (ДМФА)	5.5×10^{-7}
ПУ-Cu ₂ Zn (CH ₂ Cl ₂)	1.5×10^{-7}
ПУ-Cu ₂ Zn (1,4-діоксан)	6.6×10^{-8}
ПУ-0	4.7×10^{-10}

^{а)} у дужках зазначено розчинник, з використанням якого проводився синтез ПУ системи.

На підставі зростання провідності при постійному струмі зі збільшенням температури для досліджених зшитих ПУ зроблений висновок про йонний характер.

Враховуючи незначний вміст і координаційну іммобілізацію комплексних сполук металів у ПУ матриці, ми зробили припущення, що найбільш імовірними носіями заряду є протони. Залежність процесу перенесення заряду від вільного об'єму полімеру, визначеної з можливості описання експериментальних значень провідності при постійному струмі за допомогою рівняння Фогеля-Тамана-Фальчера ($\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0))$), підвищення рухливості протонів пов'язується з підвищення рухливості полімерних ланцюгів у результаті структурування ПУ комплексними сполуками металів. Це твердження узгоджується зі зміщенням процесу релаксації провідності металовмісних ПУ в високочастотну область, виявлене на спектрах електричних модулів і відсутністю ознак прояву дипольної релаксації в частотному діапазоні 102 – 106 Гц при температурах від –40 до 120°C на залежностях компонент комплексної діелектричної проникності і втрат.

Величини провідності при постійному струмі при 20°C, визначені методом ДРС, корелюють з даними двоелектродного статичного методу.

5.2. Термічні властивості металовмісних ПУ.

Згідно з даними методу термогравіметрії термоокиснювальна деструкція всіх досліджених ПУ є багатостадійним процесом.

Для ПУ, модифікованих β -дикетонатами перехідних металів, виявлена залежність термічної поведінки в області температур від 200°C до 370°C від валентності центрального йона металу. Деструкція ПУ-Co та ПУ-Cr розпочинається за нижчих температур, а ПУ-Cu та ПУ-Ni при вищих температурах порівняно з безметальним ПУ-0 (рис. 8).

У зазначеній області температур можна виділити три стадії розкладення ПУ, модифікованих β -дикетонатами тривалентних металів, на відмі-

ну від ПУ, модифікованих β -дикетонатами двовалентних металів, для яких ці стадії практично не розділені.

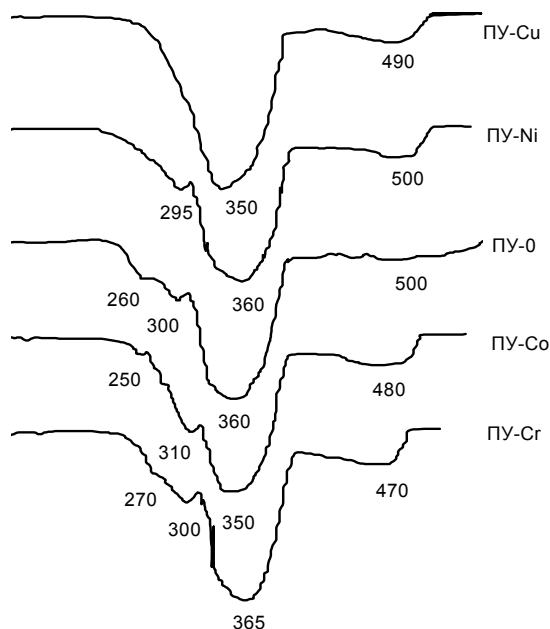


Рис. 8. Криві ДТГ безметальної та модифікованих ПУ систем.

Початок втрати ваги ПУ, модифікованих 1% мас. полігетероядерних металокомплексів, не змінюється порівняно з безметальною системою, температура максимальної швидкості розкладення в області температур від 290°C до 310°C для Cd-вмісних комплексів підвищується на 10 – 15°C а для Zn-вмісних залишається незмінною.

Про залежність термічної поведінки ПУ від валентності та кількості йонів металу в металовмісному модифікаторі свідчать дані ДСК (рис. 9).

Для ПУ, модифікованих 1% мас. β -дикетонатів перехідних металів температура склування гнучкого блоку змінюється зі змінною валентності центрального йона модифікатора.

У присутності в ПУ матриці 1% мас. полігетероядерних металоорганічних сполук відбувається зсув початку та кінця процесу склування олігоетерної складової ПУ в низькотемпературну область та звуження її температурного інтервалу склування. Це стає відчутнішим при збільшенні кількості йонних центрів у полігетероядерних модифікаторах. Введення координаційного модифікатора супроводжується зростанням стрибка теплоємності системи в області склування гнучкого фрагмента ПУ ланцюга. Збільшення рухливості гнучкої компоненти модифікованих ПУ корелює з даними ДРС та ЕПР.

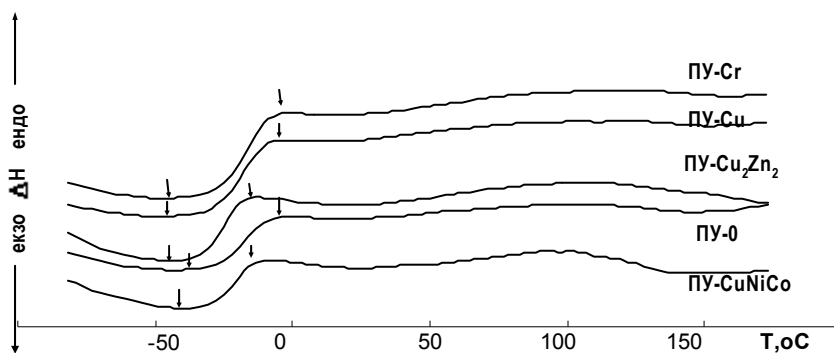


Рис. 9. Термограми нагрівання ПУ сіток.

6. ВИСНОВКИ

Реакційним формуванням у присутності β -дикетонатів перехідних металів і полігетероядерних металокомплексів одержано зшиті металовмісні поліуретани, в яких центрами координаційного структуроутворення є один або декілька йонних центрів різної природи та валентності в органічному оточенні.

Вперше методами ЕПР та рентгеноструктурного аналізу виявили залежність характеру структуровання ПУ, модифікованих β -дикетонатами перехідних металів, від просторової симетрії координаційних центрів, утворених катіонами металів різної валентності.

Рентгенографічними методами формування в матриці ПУ, структурованих β -дикетонатами перехідних металів і полігетероядерними металокомплексами мікрогетерогенностей різної природи (органічних і металовмісних), розмір та характер просторового розміщення яких залежить від симетрії координаційних центрів і від кількості йонів металів у гетероядерних центрах.

Для ПУ, модифікованих 5% мас. β -дикетонатів тривалентних металів, показано утворення кристалічних мікрообластей, збагачених комплексними сполуками, розмірами від 1 до 100 мкм, що фіксується рентгеновськими ширококутовими дифрактограмами та даними СЕМ і оптичної мікроскопії.

Визначено зростання провідності сітчастих ПУ, модифікованих полігетероядерними металокомплексами на 2–3 порядки порівняно з безметальним ПУ. Показано йонний характер провідності модифікованих ПУ. Вперше виявлено чутливість процесу релаксації провідності до будови металокомплексного модифікатора та присутності у реакційній суміші додаткових агентів комплексоутворення, здатних впливати на процес структуровання ПУ матриці.

Виявлено залежність термічної поведінки та термоокиснювальної деструкції ПУ від просторової симетрії координаційних вузлів зшивання та кількості йонів металу у металовмісному модифікаторі. Доведено, що у

присутності в ПУ 1% мас. полігетероядерних сполук відбувається зниження температури склування гнучкого блоку та звуження температурного інтервалу склування. З'ясовано, що модифікація ПУ комплексними сполуками металів супроводжується зростанням стрибка теплоємності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кластерные и наноструктурные материалы. В 3-х т. / А.П.Шнак, Ю.А.Кунцук и др. — К.: ВД „Академперіодика”. Т.1 (2001); Т.2 (2002); Т.3 (2005).
2. Процеси самоорганізації в матеріалах різної природи / А.П.Шнак, Ю.А.Кунцук и др. — К.: ІМ НАН України, 2004.
3. Polymer composites: from nano-to-macroscale / Klaus Fridrich, Stoyko Fakirov, Zhong Zhong. Springer: 2005.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под редакцией М.К.Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса. — М.: Мир: 2002.
5. Пул-мл. Ч, Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2006.
6. Суздальев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов — М.: Комкнига, 2006.
7. Низельський Ю.М., Козак Н.В., Штомпель В.І., Мніх Н.В., Грищук О.І. Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими *in situ* комплексами металів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.— 2005. — Т. 3, № 2. — С. 445 – 464.
8. Nizel'sky Yu., Lipatov Yu., Kosyanchuk L.F. et al. The effect of metal-ions on the structure of ion-cross-linned polyurethanes // Доп. АН України. — 1993. — № 4. — С. 125 – 129.
9. Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N. et al Effect of metal compounds on the surface properties of the solid polyurethanes being formed in their presence // J. Polymer Materials. — 1997. — Vol. 14, № 3. — P. 263 – 275.
10. Низельський Ю. Н., Козак Н. В., Косянчук Л. Ф., Несин С. Д. Роль молекулярного структурирования полу-ВПС под влиянием хелатов 3d-металлов в изменении микрогетерогенности полимерной матрицы на наноуровне // Теоретическая и экспериментальная химия. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 252 – 256.
11. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Низельський Ю.Н., Липатов Ю.С. Состояние иона меди в полиуретане, сшитом ацетатом меди или комплексом ацетата меди с дибензо-18краун-6 // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 2002. — Т. 44, № 7. — С. 1175 – 1184.
12. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Низельський Ю.Н., Антоненко О.И. Исследование методом парамагнитного зонда строения полиуретанов, сшитых ионами двухвалентных 3d-металлов // Теоретическая и экспериментальная химия. — 2000. — Т. 36, № 2. — С. 90 – 94.
13. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Низельський Ю.Н., Антоненко О.И. Влияние ионов Zn(2+), Cu(2+), Ni(2+) на строение сшитых сегментированных полиуретанов, изученное методом парамагнитного зонда // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 2000. — Т. 42, № 12. — С. 2104 – 2110.

14. Нізельський Ю.М., Штомпель В.І., Козак Н.В., Мніх Н.В. Наноструктурна неоднорідність поліуретанових сіток, сформованих у присутності β -дикетонатів металів // Доп. НАН України. — 2005. — № 10. — С. 142 – 148.
15. Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Штомпель В.І., Мніх Н.В., Грищук О.І. Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими *in situ* комплексами металів // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2005. — Т. 3, № 2. — С. 445 – 464.

SUMMARY

Yuri NIZELSKII, Nataliya KOZAK

NANOSTRUCTURING IN THE SYSTEMS CONTAINING ORGANIC POLYMERS AND METALS' COORDINATION COMPOUNDS *in situ*

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

A paper is devoted to peculiarities of cross-linked polyurethane (PU) structurization under influence of metals coordination compounds – mono-ionic transition metal β -diketonates and polyheteronuclear metal-organic compounds as well as influence of structural changes in the system on their properties.

The cross-linked metalcontaining PU have been obtained in the presence of transition metal β -diketonates and polyheteronuclear metal complexes. It was shown that metalcontaining modifiers favour formation of nanoscale coordination structuring sites in PU. The latter contain one or several metal ions in organic environment. The relationship was found between modified PU structure and spatial symmetry of coordination sites, formed by metal cations of various valencies. The effect was revealed of metal ion content in metal containing compounds on the PU networks microheterogeneity. It was found that there is a limit for saturation of PU with trivalent metal β -diketonate coordination centers. The electrical conductivity of PU networks modified by polyheteronuclear metal complex increases for 2 to 3 orders as compared with metalfree system. The ionic character of the modified PU was determined as well as effect on charge transfer process of additional complexing agent presence in reaction mixture. The influence of coordinaton junction points spatial symmetry and modifier metal ion content on modified PU networks thermal behavior and thermooxidative destruction was found.