

Національна академія наук України
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

ГАГОЛКІНА
Зоя Олександрівна

УДК 678.664:66.096.4:539.264:543.426:544.162

**ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ І ВВЕДЕНИХ
IN SITU ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК І КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ
МЕТАЛІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Дисертація
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник -
Клепко Валерій Володимирович,
доктор фізико-математичних наук,
професор

Київ - 2016

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	6
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ 3	
ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА/АБО 3	
МЕТАЛОКОМПЛЕКСАМИ (огляд літератури).....	16
1.1. Одержання, структура та властивості полімерів з вуглецевими нанотрубками.....	16
1.1.1. Основні методи одержання полімерних композитів, наповнених ВНТ	16
1.1.2. Отримання композитів ПУ/ВНТ шляхом полімеризації <i>in situ</i>	19
1.1.3. Особливості функціоналізації нанотрубок для створення полімерних композитів.....	22
1.1.4. Структура поліуретанів, наповнених ВНТ.....	24
1.1.5. Властивості поліуретанів, наповнених вуглецевими нанотрубками.....	26
1.1.5.1. Електропровідність композитів на основі полімерів, наповнених ВНТ	26
1.1.5.2. Теплопровідність ПУ, наповнених ВНТ.	28
1.1.5.3. Механічні властивості ПУ, наповнених ВНТ... ..	29
1.1.3.4. Термічні та інші властивості ПУ, наповнених ВНТ	31
1.2. Структура та властивості поліуретанів, модифікованих металокомплексами.....	32
1.2.1. Основні методи одержання полімерів, що містять металокомплекси....	33
1.2.2. Комплексоутворення у металовмісних поліуретанах	33
1.2.3. Мікрогетерогенна будова поліуретанів, модифікованих металокомплексами.....	34
1.2.4. Властивості металовмісних ПУ	36
1.2.4.1. Електричні та релаксаційні властивості ПУ, модифікованих металокомплексами.	37

1.2.4.2. Термічні та механічні властивості металовмісних поліуретанів.....	38
РОЗДІЛ 2 ВИБІР ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	41
2.2. Методи дослідження.....	44
2.2.1. Метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ).....	44
2.2.2. Метод електронної спектроскопії.....	44
2.2.3. Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).....	45
2.2.4. Методи рентгеноструктурного аналізу.....	46
2.2.5. Метод оптичної мікроскопії.....	49
2.2.6. Мікрозображення поверхні плівок.....	49
2.2.7. Метод парамагнітного зонда.....	49
2.2.8. Метод диференційної скануючої калориметрії (ДСК).....	50
2.2.9. Метод динамічної калориметрії (ДК).....	51
2.2.10. Метод дослідження швидкості проходження ультразвуку.....	51
2.2.11. Метод діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДСК).....	51
2.2.12. Метод термогравіметричного аналізу (ТГА).....	51
2.2.13. Фізико-механічні дослідження.....	52
2.2.14. Метод динамічного механічного аналізу (ДМА).....	52
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ ТА НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ.....	54
3.1. Контроль реакції уретаноутворення за даними ІЧ-спектроскопії	54
3.2. Залежність швидкості реакції уретаноутворення від будови металокомплекса.....	57
3.3. Комплексоутворення у СПУ з металокомплексами та/або ВНТ.....	58
3.3.1. Комплексоутворення в металовмісних СПУ за даними електронної спектроскопії.....	58
3.3.2. Стан комплексів металів у поліуретановій матриці за даними ЕПР аналізу.....	61
3.3.2.1. Стан йону Fe^{3+} в СПУ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$	61
3.3.2.2. Стан йону Cr^{3+} в СПУ/ $\text{Cr}(\text{acac})_3$	65

3.3.2.3. Стан йону Cu^{2+} в СПУ/ Cu_3MnNCS	66
3.3.2.3. Стан йону Cu^{2+} в СПУ/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Вплив часу формування.....	67
3.3.2.4. Стан купрумвмісного зонду в матриці СПУ.....	68
3.4. Мікрогетерогенна будова сітчастих поліуретанів з ВНТ та/або металокомплексами.....	70
3.3.1. Вплив металокомплексів та нанотрубок на характер ближнього впорядкування СПУ.....	70
3.3.2. Мікрогетерогенна будова СПУ з ВНТ та/або металокомплексами за даними методу малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП)...	75
3.3.2.1. Мікрогетерогенна будова СПУ з металокомплексами. Вплив кількості модифікатора та часу формування.....	75
3.3.2.2. Мікрогетерогенна будова сітчастих поліуретанів з введеними комплексами Cu_3Mn	77
3.3.2.3. Мікрогетерогенна будова систем СПУ/ВНТ.....	79
3.4. Гетерогенність сітчастих поліуретанів з ВНТ та/або металокомплексами за даними ЕПР аналізу з використанням нітроксильного парамагнітного зонду.....	80
3.5. Теплофізичні характеристики СПУ з ВНТ та/або металокомплексами за даними ДСК.....	84
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ НАНОТРУБОК ТА МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ НА ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ.....	88
4.1. Властивості систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$	88
4.1.1. Електропровідність сітчастих поліуретанів з ВНТ та металокомплексами.....	88
4.1.1.1. Залежність електропровідності систем СПУ/ВНТ від концентрації ВНТ	89
4.1.1.2. Залежність електропровідності систем СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ від концентрації ВНТ	91
4.1.2. Діелектрична стала композитів СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ з ВНТ та металокомплексами.....	94

4.1.3. Теплопровідність сітчастих поліуретанів з ВНТ та металокомплексами.....	95
4.1.3.1. Вплив концентрації нанотрубок на теплопровідність композитів СПУ/ВНТ.....	95
4.1.3.2. Вплив концентрації нанотрубок на теплопровідність композитів СПУ/ВНТ/1%Fe(acac) ₃	97
4.1.4. Особливості поширення ультразвуку у сітчастих поліуретанах з ВНТ та металокомплексами.....	97
4.1.4.1. Поширення ультразвуку у системах СПУ/ВНТ	98
4.1.4.2. Поширення ультразвуку у системах СПУ/ВНТ/1%Fe(acac) ₃	99
4.1.5. Фізико-механічні властивості систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig) _x	100
4.1.5.1. Фізико-механічні властивості СПУ/ВНТ.....	100
4.1.5.2. Фізико-механічні властивості систем СПУ/ВНТ/Fe(acac) ₃	101
4.1.5.3. Фізико-механічні властивості систем СПУ/ВНТ/Cu ₃ Mn.....	102
4.1.5.4. Фізико-механічні властивості СПУ/ВНТ за даними ДМА.....	103
4.1.6. Вплив концентрації ВНТ та будови металокомплексу на термічні властивості СПУ.....	104
4.1.6.1. Вплив концентрації ВНТ на термічні властивості систем СПУ/ВНТ	105
4.1.7. Релаксаційні властивості СПУ з ВНТ та металокомплексами.....	107
4.2. Властивості систем СПУ/ Me(lig) _x	108
4.2.1. Релаксаційні та діелектричні властивості металовмісних СПУ.....	108
4.2.2. Фізико-механічні властивості СПУ з металокомплексами.....	112
4.2.3 Термомеханічні властивості СПУ/Me(lig) _x за даними ДМА.....	115
4.2.4. Термічні властивості систем СПУ/Me(lig) _x	117
ВИСНОВКИ.....	124
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	126
ДОДАТКИ.....	147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ПУ	поліуретан
СПУ	сітчастий поліуретан
СПУ-0	вихідний сітчастий поліуретан
ПМ	перехідні метали
ГПЯ	гетерополіядерні сполук металів
ТДІ	толуїлендіізоціанат
ОПГ	олігопропіленгліколь
МДІ	макродіізоціанат
ТМП	триметилпропан
ДМФА	диметилформамід
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
УФ	ультрафіолет
ЕПР	електронний парамагнітний резонанс
ШКРРП	ширококутове розсіювання рентгенівських променів
МКРРП	малокутове розсіювання рентгенівських променів
ДСК	диференційна сканувальна калориметрія
ДМА	динамічний механічний аналіз
ТГА	термогравіметричний аналіз
ДРС	діелектрична релаксаційна спектроскопія
ТП	теплопровідність
СПУ/Cu(acac) ₂ , СПУ/Co(acac) ₃ , СПУ/Cr(acac) ₃ , СПУ/Fe(acac) ₃ ,	СПУ з ацетилацетонатами купруму (2+), кобальту (3+), хрому (3+),

СПУ/ Cu_3Mn	ферема (3+), відповідно СПУ з ГПЯ сполуками з металоцентрами Cu_3Mn
СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$	СПУ з ацетилацетонатами перехідних металів або ГПЯ комплексами
СПУ/ВНТ	СПУ, наповнені ВНТ
СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$	СПУ, наповнені ВНТ та модифіковані ацетилацетонатами перехідних металів або ГПЯ комплексами
Cu_3MnI_3	$\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{I}$
Cu_3MnBF_4	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{BF}_4$
Cu_3MnBr	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Cu_3MnNCS	$[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$
L	продукт конденсації саліцилового альдегіду та етаноламіну
ПМЗ	парамагнітний зонд
ТЕМПО	2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил
τ	час кореляції обертання зонду ТЕМПО
ДФПГ	дифенілпікрилгідазил
НТС	надтонка структура
h	константа Планка
ν	резонансна частота
$g_{\text{ДФПГ}}$	g-фактор ДФПГ
A	константа надтонкої структури
T_c	температура склування
T_d	температура деструкції
M	молекулярна маса полімеру
M_c	молекулярна маса між вузлами зшивки в полімері

δ_p	міцність на розрив
σ_{DC}	провідність при постійному струмі
ε_p	відносне подовження при розриві
E	модуль Юнга
χ_{kp}	частка кристалічності
L	ефективний розмір кристалітів
D	Брегівський період
R_g	радіус герації
D_f	фрактальна розмірність масового фракталу
D_s	фрактальна розмірність поверхневогофракталу
ε'	діелектрична проникність
ε''	діелектричні втрати
$tg \delta$	тангенс діелектричних втрат
σ'	дійсна частина провідності
σ''	уявна частина провідності
M'	дійсна частина комплексного електричного модуля
M''	уявна частина комплексного електричного модуля
σ_{dc}	провідність при постійному струмі
ΔC_p	стрибок теплоємності
ΔT	температурний інтервал склування
E^*, E', E''	комплексний модуль пружності, дійсна та уявна частини комплексного модуля пружності
$tg \delta$	тангенс механічних втрат

ВСТУП

На сьогоднішній день актуальною задачею полімерної хімії є одержання поліфункціональних матеріалів та покращення їх властивостей. Серед них все більш популярними стають полімерні композити з вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Полімери з ВНТ, знаходять своє використання як поліфункціональні матеріали та покриття [1-9], у електроніці [4, 5, 10, 13], сенсори [11, 12], конденсатори [3] та інше.

Серед полімерів, які використовуються для отримання композитів з ВНТ, використовують епоксидні смоли, поліетилен, полікарбонати, поліметилметакрилат, поліпропілен та інші полімери [14-21]. Поліуретани (ПУ) становлять невелику частку полімерів, на основі яких створюють полімерні композити з ВНТ. Серед них основна кількість належить лінійним ПУ, які змішують з ВНТ у вигляді розплаву [22] або розчину [22, 23], методом екструзії [20] тощо. Проте, саме сітчасті поліуретани (СПУ) є одними з перспективних матриць для створення такого роду композитів. Це можливо завдяки їх високим експлуатаційним властивостям, варіюванню хімічної будови СПУ в широкому діапазоні, а також можливості забезпечення рівномірного розподілу ВНТ, порівняно з усіма лінійними полімерами, завдяки їхній сітчастій будові.

Проте, отримання таких композитів на основі СПУ важко здійснити з використанням найпоширеніших методів, оскільки завдяки своїй сітчастій будові вони не плавляться і не розчиняються в розчинниках. Отримання композитів на основі СПУ можливе шляхом введення ВНТ методом *in situ* [23-25]. Створення композитів в такий спосіб дозволяє розподілити ВНТ більш рівномірно в об'ємі полімеру та зменшити агрегатоутворення ВНТ.

Однак, хоча розподіл ВНТ в полімерних, зокрема поліуретанових, композитах з ВНТ, створених методом *in situ* відносно рівномірніший, прискорення процесів полімероутворення, а отже і наростання в'язкості системи, могло б значно стабілізувати розподіл ВНТ в утвореному композиті. Це можливо завдяки введенню в систему каталізатора реакції полімеризації. Проте, відомо

лише декілька робіт, зокрема для ПУ [26-28], в яких вводився каталізатор на стадії утворення ПУ форполімеру. При цьому, зовсім не приділяється увага його впливу на процес розподілу та стабілізації ВНТ в матриці полімеру.

Одними з добре досліджених каталізаторів уретаноутворення є комплекси перехідних металів, зокрема β -дикетонати [29-31, 21]. Відомо, що такі комплекси металів можуть виступати не тільки в ролі каталізаторів і утворювати проміжні подвійні і потрійні комплекси з реагентами в процесі уретаноутворення, а і здатні формувати координаційні зв'язки з макроланцюгами вже сформованого ПУ, що сприяє додатковому структуруванню систем [15, 16].

Актуальність теми. Створення полімерних композитів з вуглецевими нанотрубками є одним з перспективних напрямів в сучасній полімерній хімії завдяки можливості одержання на їхній основі поліфункціональних матеріалів для різних галузей науки та техніки. Зокрема, такі композити використовують як електро- і теплопровідні матеріали та покриття з високими показниками термостійкості та механічної міцності. Це пов'язано зі здатністю вуглецевих нанотрубок утворювати електропровідну сітку в об'ємі полімерної матриці, а також армувати систему.

Найбільш розповсюджені методи отримання таких композитів базуються на введенні ВНТ до сформованого лінійного полімеру. Проте, ці композити характеризуються неомогенним розподілом нанотрубок в об'ємі полімеру та наявністю агрегатів ВНТ, що викликає необхідність збільшення вмісту наповнювача для досягнення цільових властивостей матеріалів на їхній основі. Тому, для створення композитів з ВНТ актуальним є підбір як полімерної матриці, так і методу введення наповнювача.

Зокрема, використання як полімерної матриці саме сітчастих поліуретанів (СПУ), які мають високі експлуатаційні характеристики, з метою надання їм функціональних властивостей за рахунок введення ВНТ, є перспективним та актуальним напрямком. Введення ВНТ *in situ* на стадії формування СПУ дозволяє досягнути більш рівномірного розподілу наповнювача в реакційній масі та в об'ємі полімерного композита за рахунок формування полімерної сітки і зростання в'язкості системи. Внаслідок цього зменшується вторинна агрегація та

відбувається кінетична і стерична стабілізація розподілу нанотрубок в сітці поліуретану. Це має сприяти ефективнішому переносу електронів у композиті та кращому армуванню систем. Проте, при перебігу реакції за звичайних умов, швидкість формування СПУ та зростання в'язкості систем може бути недостатнім для значного зниження ефектів вторинної агрегації наповнювача. Для вирішення цієї проблеми перспективним є використання як каталізаторів полімеризації комплексів перехідних металів, що дозволило б регулювати швидкість реакції уретаноутворення у широких межах. Перевага запропонованого підходу перед традиційними полягає в тому, що використані металокомплекси відіграють водночас роль каталізаторів, комплексоутворювачів і структурувальних агентів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі фізики полімерів у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України в межах тем: „Особливості структурної організації та переносу заряду в нанокомпозитах полімерних електролітів” (2011-2014 рр.) № держреєстрації 0111U007661, а також „Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі” (2012-2016 рр.) № держреєстрації 0111U009680.

Мета і задачі дослідження. Встановлення закономірностей формування систем на основі наповнених вуглецевими нанотрубками сітчастих поліуретанів з металокомплексами; дослідження впливу нанотрубок і металокомплексів на структуру та властивості композитів.

Основні задачі дослідження:

- розробка способів синтезу сітчастих поліуретанів, наповнених вуглецевими нанотрубками та модифікованих комплексами перехідних металів;
- дослідження особливостей комплексоутворення в сітчастих поліуретанах, модифікованих металокомплексами різної будови;
- вивчення впливу металокомплексів і вуглецевих нанотрубок на структуру поліуретанових композитів;
- дослідження залежності електропровідності, теплопровідності, механічних та термічних властивостей композитів від вмісту вуглецевих

нанотрубок і металокомплексів;

- встановлення зв'язку між складом, структурою та властивостями синтезованих поліуретанових композитів.

Об'єкт дослідження – створення нових функціональних матеріалів на основі поліуретанів та нанонаповнювачів.

Предмет дослідження – синтез, структура та властивості композитів на основі сітчастих поліуретанів, вуглецевих нанотрубок та комплексів перехідних металів.

Методи дослідження: Контроль реакції уретаноутворення та кінетичні дослідження процесу проводили за допомогою методів ІЧ-спектроскопії. Дослідження комплексоутворення аналізували вивчали за допомогою методів електронної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Дослідження структури систем проводили методами рентгенодифракційного аналізу (широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП та МКРРП, відповідно)), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та оптичної мікроскопії на просвіт. Електропровідність, йонну провідність та релаксаційні властивості систем досліджували методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС). Теплопровідність, теплофізичні та в'язкопружні властивості досліджували методами динамічної калориметрії (ДК), диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та динамічного механічного аналізу (ДМА) відповідно. Для визначення основних фізико-механічних показників композитів вимірювали міцність на розрив (δ_p) та відносне подовження при розриві (ϵ_p). Термоокиснювальну деструкцію та термостійкість систем оцінювали за даними термогравіметричного аналізу (ТГА). Швидкість проходження ультразвуку (v) оцінювали ехо-імпульсним методом.

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблено методику синтезу композитів з одночасно введеними *in situ* нанотрубками та каталітичноактивними металокомплексами (СПУ/ВНТ/Me(lig)_x). Вперше досліджено особливості формування електропровідної сітки ВНТ в умовах каталізу реакції уретаноутворення металокомплексами та встановлено їх вплив на стабілізацію розподілу нанотрубок в системах СПУ/ВНТ/Me(lig)_x. Вперше

досліджено вплив металокомплексів на структуру, електропровідність, теплопровідність та механічну міцність систем СПУ/ВНТ/Me(lig)_x. Вперше показано, що введення Fe(асас)₃ під час синтезу систем СПУ/ВНТ/Fe(асас)₃ внаслідок його каталітичного впливу на реакцію уретаноутворення та стабілізацію розподілу нанотрубок в об'ємі полімерної матриці сприяє підвищенню рівнів електронної провідності та зростанню механічної міцності систем, при цьому не змінюючи теплопровідність матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено способи отримання полімерних композитів з одночасно введеними *in situ* нанотрубками та металокомплексами. На основі синтезованих композитів можуть бути створені нові функціональні матеріали, які характеризуються підвищеними рівнями електропровідності, теплопровідності та міцності на розрив. Одержані матеріали можуть використовуватися як антистатичні покриття, електропровідні адгезиви, еластичні теплопровідні матеріали тощо.

Особистий внесок здобувача. У роботах, опублікованих у співавторстві, особисто автором виконано: синтез досліджуваних систем, обробка експериментальних даних, участь у обговоренні результатів, написанні статей. Постановку задач досліджень та обговорення результатів проведено разом з науковим керівником д.ф.-м.н., професором Клепком В.В. Планування окремих етапів роботи та обговорення результатів здійснено разом з к.х.н. Лобко Є.В. Проведення ЕПР досліджень та обговорення окремих результатів здійснювалося у співпраці з к.х.н. Козак Н.В. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації отриманих результатів брали участь к.х.н. Гомза Ю.П., к.ф.-м.н. Несін С.Д., інж. Бохван С.І. (рентгенодифракційний аналіз), м.н.с. Яковлев Ю.В., к.ф.-м.н. Фоменко А.О. (ДРС), к.ф.-м.н. Лисенков Е.А. (ДРС, ДК, проходження ультразвуку), інж. Нестеренко Г.М. (ТГА), інж. Воронцова Л.О. (оптична мікроскопія), інж. Ціцівко О.О., інж. Скорін В.Я. (фізико-механічні дослідження), м.н.с. Ткаліч М.Г. (ДМА), к.ф.м.н. Сухаржевський С.М. (ЕПР), пров. інж. Остапюк С.М. (ІЧ-спектроскопія), к.ф.-м.н. Давиденко В.В. (ДСК).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень за темою дисертації були представлені на міжнародних та всеукраїнських конференціях: VII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2012) (Київ, 2012); Восьмій Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених з міжнародною участю “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2013); XIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (ВМС-2013); 9th International IUPAC conference on polymer-solvent complexes & intercalates (POLYSOLVAT-9) (Kyiv, 2012); 6th International conference physics of liquid matter “Modern problems” (Kyiv, 2014); 4th International Gaussian symposium on polymers and advanced materials (ICSP&AM4) (Batumi, 2015); 1 Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини» (Миколаїв, 2015); 2nd International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Lviv, 2015).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 16 друкованих наукових працях: 7 статтях в наукових журналах, 6 з яких фахові, 9 тезах доповідей на українських і міжнародних конференціях.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, 4 додатків, списку використаних джерел, що налічує 184 посилання на вітчизняних і зарубіжних авторів. Основний зміст роботи викладено на 125 сторінках друкованого тексту, містить 22 таблиці, 54 рисунки, 2 схеми.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та основні завдання досліджень, коротко охарактеризовано наукову новизну та практичну значимість роботи.

У **першому розділі** узагальнено та систематизовано сучасні літературні дані щодо впливу вуглецевих нанотрубок і координаційних сполук металів на структуру та властивості наповнених та металовмісних СПУ. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень та запропоновано спосіб синтезу полімерних композитів, наповнених ВНТ, у

присутності комплексів металів з каталітичною активністю.

У **другому розділі** подано опис вихідних реагентів, умови синтезу СПУ у присутності вуглецевих нанотрубок та металокомплексів, методики та методи експериментальних досліджень, що були використані у роботі.

У **третьому розділі** розглядаються основні особливості формування сітчастих поліуретанів у присутності багат шарових вуглецевих нанотрубок та металокомплексів, досліджено комплексоутворення в металовмісних системах, а також проаналізовано мікрогетерогенну будову досліджуваних СПУ та фрактально-кластерну організацію систем.

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження впливу вуглецевих нанотрубок та металокомплексів на властивості досліджуваних СПУ.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ТА/АБО МЕТАЛОКОМПЛЕКСАМИ

(огляд літератури)

Структура та властивості полімерних композитів, залежить від типу наповнювачів або модифікаторів, від способів їх введення в полімерну матрицю та умов формування систем. Змінюючи природу наповнювачів та/або модифікаторів, а також варіюючи їх кількість, можна без зміни хімічної будови полімеру в широкому діапазоні регулювати характеристики отриманих полімерних матеріалів. Так, введенням в діелектричну полімерну матрицю вуглецевих нанотрубок можна отримати електропровідні та теплопровідні композиційні матеріали з підвищеною міцністю та іншими характеристиками.

1.1. Одержання, структура та властивості полімерів з вуглецевими нанотрубками

1.1.1. Основні методи одержання полімерних композитів, наповнених ВНТ. Для створення полімерних композитів з ВНТ використовують ряд матриць, серед яких найбільш поширеними є епоксидні смоли [14-17], поліаміди [32], поліакрилонітрили [33], полікарбонати [19], поліетилен різної молекулярної маси [18], поліанілін [36], поліметилметакрилат [35], поліпропілен [38], поліуретани [1-2, 6, 10, 11-13, 22-24, 27, 35-68], полівініловий спирт [69, 70], поліетилентерафталат, полівінілацетат, полівінілхлорид [6], політіюфен [71] та ін.

При виборі полімерної матриці для створення композита з нанотрубками керуються наступним: вибір потрібних властивостей самого полімеру залежно від області застосування матеріалу (міцність, твердість, еластичність, хімічна, термічна та зносостійкість, гідрофільність чи гідрофобність, плівкотвірність та ін.), геометрія та будова наповнювача (у випадку ВНТ, довжина, ширина та їх

відношення (аспектне відношення), кількість шарів, наявність, природа та кількість груп на поверхні), а також параметри, що визначають розподіл наночастинок наповнювача в полімері (адгезія, необхідний рівень в'язкості системи, теплостійкість) [71-73].

Слід зазначити, що основною проблемою при створенні полімерних композитів з ВНТ є висока поверхнева енергія наповнювача, яка зумовлює підвищену його здатність до агрегації. Саме тому, не дивлячись на широкий спектр методів отримання таких композитів, досі залишається актуальною задача вибору оптимального способу введення нанотрубок в полімер, для забезпечення рівномірнішого розподілу ВНТ, а також для запобігання агрегації ВНТ в процесі приготування композита (вторинної агрегації).

Серед найбільш поширених технологічних способів отримання полімерних композитів з ВНТ виділяють: 1) перемішування розплаву [47, 73]; 2) змішування у розчині [11, 22, 42, 47]; 3) полімеризація *in situ* [23]; 4) електроформування (електропрядіння) [24]; 5) метод перемішування сухих порошків з подальшим гарячим пресуванням [69]; 6) метод екструзії [24, 73]; 7) формування композитів з використанням ПАР [25] та інші способи, що є варіаціями головних і відрізняються незначними змінами технологічного процесу. Серед специфічних методів створення композитів з ВНТ можна назвати набухання, методи пошарового формування, електророзпилення, на основі золь/гель процесу [61, 69], просочування паперу полімерним композитом з ВНТ [54] та інші.

Враховуючи, що більшість полімерних матриць, які використовуються для отримання композитів з ВНТ, є лінійними полімерами, найбільш поширеним способом промислового значення для отримання таких композитів є перемішування ВНТ в розплаві полімеру. Найчастіше для ефективнішого розподілу наповнювача суміш обробляють ультразвуком (ультразвукове диспергування) [11, 22]. Проте, незважаючи на це, основним недоліком цього методу, порівняно з іншими, є нижча ефективність руйнування агрегатів ВНТ. Крім того, висока сила зсуву (течії) розплаву полімеру змінює орієнтацію наповнювача в композиті, погіршуючи якість кінцевого композита. Хоча цей

спосіб одержання композитів є найбільш технологічно простим, проте залишається енерговитратним і малоефективним.

Метод змішування сухих порошків з подальшим їх гарячим пресуванням є зручним, хоча і менш поширеним методом, який застосовується для обмеженого числа полімерів. Проте, його недоліком є так само нерівномірний розподіл наповнювача. Крім того, контакт наповнювача в об'ємі матриці обмежується розмірами зерна полімерного порошка. Проблеми з розподілом наповнювача в полімерній матриці виникають і під час формування композитів методом екструзії. Проте, наприклад, отримання цим методом поліуретанових композитів з ВНТ дозволяє отримувати нитки і волокна з підвищеними показниками міцності та досить високими рівнями провідності [24].

Змішування у розчині дозволяє вирішити ряд недоліків попередніх методів, забезпечуючи ефективну дезагрегацію нанотрубок на початкових стадіях приготування композита. Зокрема, створення поліуретанового композита за допомогою розчинника [11, 22, 37, 47] полягає у змішуванні розчину готового полімеру і попередньо отриманої дисперсії ВНТ у цьому ж або іншому розчиннику, та подальшому поєднанні розчину і дисперсії. Проте, недоліком такого способу отримання композитів є утворення вторинних агрегатів під час випаровування розчинника через низьку в'язкість розчину полімеру. Частковим вирішенням цієї проблеми є підбір оптимальної суміші розчинників [36]. Але головним обмеженням методу є неможливість його використання у випадку нерозчинних сітчастих полімерів. Ці ж недоліки спостерігаються і при створенні композитів з ВНТ на основі термопластичних поліуретанів [24].

Полімеризація *in situ* є одним з найперспективніших способів отримання композитів, оскільки забезпечує не лише рівномірний розподіл нанотрубок, а й значно покращує взаємодію між поверхнею вуглецевого наповнювача і полімерною матрицею.

Для цього способу характерним є введення ВНТ в процесі синтезу полімерного композита. Також серед особливостей полімеризації *in situ*: проведення диспергування наповнювача в мономері [27] або розчині

мономеру [23], олігомері [74], на стадії подовження [28, 75] чи зшивання [38] макроланцюгів, в тому числі, коли сам наповнювач виконує роль зшивача [38]; використання невеликої кількості ВНТ (найчастіше до 5%); можливе використання каталізатора [26, 23, 27, 45, 77-78]; частіше ніж для інших методів використовуються функціоналізовані ВНТ.

1.1.2. Отримання композитів ПУ/ВНТ шляхом полімеризації *in situ*. Поліуретани (ПУ) становлять невелику частку полімерів, на основі яких створюють полімерні композити з ВНТ. Серед них основна кількість належить лінійним ПУ, які змішують з ВНТ у вигляді розплаву [22] розчину [11, 22], методом екструзії [60], тощо. Проте саме сітчасті ПУ (СПУ) є одними з перспективних матриць для створення такого роду композитів. Це можливо завдяки їх високим експлуатаційним властивостям, варіюванню хімічної будови СПУ в широкому діапазоні, а також можливості забезпечення рівномірного розподілу ВНТ, порівняно зі всіма лінійними полімерами, завдяки їх сітчастій будові.

При отриманні композитів ПУ/ВНТ, ВНТ можуть використовуватись власне як наповнювач. У цьому випадку їх вводять до ПУ, під час формування останнього через адукт або через форполімер. Інша група методів ґрунтується на використанні функціоналізованих ВНТ для зшивання чи подовження полімерного ланцюга.

Випадки, коли немодифіковані ВНТ, вводять на стадії синтезу ПУ власне як наповнювач описані у [26, 27, 76, 77, 79]. У цьому випадку для диспергування ВНТ найчастіше використовують розчинник (ацетон [26], ксилол [27], толуол, метанол [57] або ін.). Дисперсію ВНТ додають до реагентів системи або до діізоціанату, якщо синтез проводять через адукт або до диспергують у гліколі (чи реагенті який містить гідроксильні групи), якщо синтез проводять через форполімер.

Існує декілька способів отримання композитів ПУ/ВНТ шляхом полімеризації *in situ* (Додаток А).

Один зі способів починається з додавання розрахованої кількості БШВНТ, модифікованих карбоксильними групами (БШВНТ- COOH) і 1,4-бутандіолу (БД), яку додавали до розчину форполімеру ПУ (стадія подовження ланцюга) [78]. Другий спосіб, описаний у цій статті починається з диспергування БШВНТ- COOH у полікапролактондіолі. Отриману дисперсію додають до дифенілметандіізоціанату (ДФМДІ). Остання стадія цього способу синтезу композитів полягає у додаванні БД. Для цього способу синтезу характерний кращий розподіл ВНТ, ніж в першому випадку [78].

Інший спосіб синтезу [44] також складається з двох етапів. Спочатку синтезують форполімер на основі ДФМДІ, ПКЛД та БД. Далі розраховану кількість БШВНТ з OH -групами (БШВНТ- OH) додають до форполімеру і проводять реакцію при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 150 хв.. Продуктом реакції є полімер, де зшивка здійснюється за рахунок реакції між OH -групами БШВНТ та NCO -групами форполімеру. Отримані композити ПУ/БШВНТ нерозчинні в ДМФА, ДМСО, ДМАА, ТГФ [44].

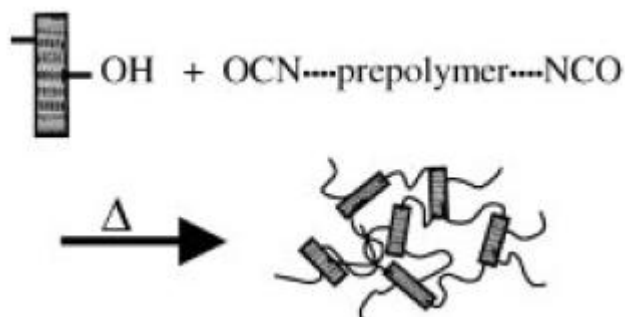


Рис. 1.1. Схема синтезу ПУ, де роль зшивача виконують ВНТ [44]

Для надання магнітних властивостей композитам ПУ/ВНТ проводили полімеризацію *in situ* з ВНТ та наночастинками Fe_3O_4 . [23].

У деяких роботах проводилось порівняння двох або більшої кількості способів отримання композитів з ВНТ. Так у роботі [54] порівнювали електропровідність плівок (підложка – скло) та зразків, що склались з паперу просоченого дисперсією ВНТ у ПУ.

Іноді використовують комбіновані способи отримання композитів ПУ/ВНТ, як, наприклад, спосіб описаний у роботі [28]. Він полягає у проведенні полімеризації *in situ* з етапом введення дисперсії ВНТ у розчиннику. При цьому поліпропіленадипінат (ПДА) і ДФМДІ у метилметакетоні нагрівали (75 °C) і додавали ДБДЛО. Отриманий форполімер розчиняють, отримуючи 30%-й розчин. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури і вводять до неї подовжувач ланцюга. Потім додають віддисперговані у ДМФА ВНТ, проводячи заключне диспергування і відливають отримані композити ПУ/ВНТ у скляні форми. Завершення реакції подовження ланцюга проходило вже у формах [28].

Іншим методом отримання є описаний у роботі [26]. У ньому олігопропіленгліколь поєднували з дисперсією ВНТ-СООН в ацетоні. На наступному етапі розчинник випарювали і до ВНТ і олігопропіленгліколю додавали діізоціанат, каталізатор (триетендіамін (ТЕА)) та TiO_2 при перемішуванні. При цьому варіювали склад як діізоціанатної компоненти (поліізоціанат або ТДІ), так і молекулярну масу олігопропіленгліколю (400, 1055, 2000, 500). При цьому вплив каталізатора на розподіл ВНТ не розглядався а триетендіамін використовувався лише для прискорення полімеризації.

У [36] попередньо функціоналізовані ізоціанатом ВНТ вбудовували в ланцюг ПУ (ковалентна взаємодія між ПУ і ВНТ), що суттєво покращувало розподіл наповнювача і позитивно впливало на теплопровідність, термостійкість та зносостійкість синтезованого композита у порівнянні з вихідними ПУ.

Відомий також спосіб введення ВНТ в поліуретанову матрицю через формування адукту до складу якого входить цей наповнювач [62, 36]. При цьому ВНТ, модифіковані наприклад аміно- або гідроксильними групами реагують з діізоціанатом [62].

Іноді до поверхні ВНТ прищеплюють молекули олігомеру, близького за будовою до майбутньої полімерної матриці. Так у [58] описано властивості ПУ на основі поліетиленоксидтетрагідрофурану з введеними ВНТ, поверхня яких попередньо оброблена розгалуженими олігоуретанами. Введення таких функціоналізованих ВНТ до поліуретану на стадії зшивання значно підвищує

сумісність наповнювача і полімерної матриці, оскільки з'ясовано [58], що розгалужені олігоуретани на поверхні ВНТ містять гідроксильні групи, які можуть взаємодіяти з ізоціанатними групами поліуретанової матриці.

Іноді при створенні композитів ПУ з одношаровими ВНТ використовують нанотрубки з прищепленими ПУ, це покращує взаємодію наповнювача з матрицею [58].

У деяких роботах проводилось порівняння двох або більшої кількості способів отримання композитів з ВНТ. Так у роботі [54] порівнювали електропровідність плівок (підложка – скло) та зразків, що склались з паперу просоченого дисперсією ВНТ у ПУ.

Важливо відмітити, що незважаючи на широкий спектр методів отримання композитів полімер/нанотрубки, назріла потреба модифікування традиційних способів змішування наповнювача з полімером і розробки нових, спеціально пристосованих для подолання вище вказаних обмежень.

1.1.3. Особливості функціоналізації нанотрубок для створення полімерних композитів. При використанні більшості способів одержання полімерних композитів з ВНТ, важливо також зосереджувати увагу на самому наповнювачі. А саме, на підвищенні здатності ВНТ до утворення ван-дер-Ваальсових зв'язків з полімером [25, 39]. Самі ВНТ, як відомо, характеризуються низькою взаємодією з полімерами, що пов'язано, згідно [39, 63, 67], зі значним переважанням площі зовнішньої поверхні над їх діаметром (площею внутрішньої поверхні). Саме тому вуглецеві нанотрубки здатні до агрегації між собою. Тому для поліпшення рівномірності розподілу, що у свою чергу, сприяє покращенню функціональних властивостей композиційних матеріалів використовують також різні способи функціоналізації поверхні ВНТ [39].

Основними підходами до зміни поверхні ВНТ з метою надання необхідних властивостей є: 1) ковалентне приєднання функціональних груп; 2) нековалентне утримування хімічних сполук поверхнею ВНТ за рахунок Ван-дер-Ваальсових зв'язків, електростатичної чи π -електронної взаємодії.

Наприклад, ковалентне прищеплення амінних, карбоксильних, епоксидних груп забезпечує гарну сумісність ВНТ з епоксидними смолами та зшивку “матриця-наповнювач” у процесі отвердження [39].

Для покращення сумісності наповнювача з ПУ різної хімічної природи, поверхню ВНТ зазвичай функціоналізують етерними, аміно-, карбоксильними, гідроксильними або ізоціанатними групи [40].

Одним з варіантів функціоналізації ВНТ є декорування поверхні наповнювача металами, що має на меті в тому числі покращення магнітних властивостей матеріалу, посилення електромагнітного екранування та зменшення діелектричних та магнітних втрат матеріалу [80, 81]. Металічна група може бути приєднана до функціональної групи на поверхні ВНТ як йонно, так і ковалентно. У загальному випадку процес отримання таких функціоналізованих ВНТ включає наступні стадії: підготовка вуглецевого носія, модифікація ВНТ функціональною групою і приєднання металічної сполуки до функціональної групи [41, 81, 82].

У [65] досліджувалися композити на основі ВНТ з осадженим на поверхні Fe_2O_3 та вкриті шаром поліаніліну. У іншому випадку, поверхню ВНТ обробляли наночастинками Ag і Cu . Внаслідок цього багатошарові ВНТ довше знаходяться у вигляді дисперсії ніж немодифіковані [10]. Створенні на основі таких ВНТ та термопластичного ПУ композити проявляють здатність до відновлення форми.

Поверхня нанотрубок може бути також декорована наночастинками електрокаталізатора, наприклад, діоксиду марганцю, що дозволяє створити електроди паливних елементів, які не поступаються по ефективності благородним металам [81]. На поверхню нанотрубок можуть також бути осажені наночастинки напівпровідникових і, зокрема, фотоактивних оксидів металів (наприклад, оксидів цинку і титану), що відкриває нові підходи для створення електрохімічних перетворювачів сонячної енергії [81].

Цікавий спосіб функціоналізації ВНТ – заміщення на їх поверхні гідроксильних груп металоорганічними, що здійснюють за допомогою комплексу $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [27]. Він дозволяє, як зазначають автори, отримати суспензії

функціоналізованих ВНТ у розчині ДМФА, що є стійкими протягом трьох місяців.

Також ВНТ можуть покривати шарами органічних і неорганічних речовин, зокрема ПАР [39, 68].

Для створення сенсорів на пари розчинників до поверхні ВНТ прищеплювали йонну рідину (1-бутил-3-імідазоліум хлорид) і вводили такі нанотрубки до ПУ. Встановлено, що цей тип модифікації поверхні покращує сумісність наповнювача з полімерною матрицею і знижує агрегатоутворення ВНТ [83].

1.1.4. Структура поліуретанів, наповнених ВНТ. На структуру композита полімер/ВНТ впливає як будова полімерної матриці на момент введення наповнювача так і особливості введення та будова ВНТ [69].

Так, при додаванні наповнювача може зростати загальна в'язкість системи. Це особливо важливо для полімерів, в яких ВНТ вводяться на стадії зшивання, оскільки це уповільнює дифузію компонентів системи [38]. Крім того, поверхневі групи ВНТ, як зазначалося раніше, можуть брати участь або впливати на реакцію зшивання [44]. Особливо це помітно при використанні попередньо функціоналізованих ВНТ. Так, у роботі [15] було відмічено збільшення кількості вузлів зшивання при використанні амінофункціоналізованих ВНТ для модифікування епоксидних полімерів. Також для кополімерів на основі поліхлоропрену і поліпропілену відмічалось збільшення густини зшивання при додаванні БШВНТ [84].

У [62] вивчалися також і реологічні властивості ПУ з ВНТ-NH₂. Встановлено, що при додаванні ВНТ-NH₂ у розплав полімеру, загальна в'язкість системи зростає. При збільшенні відсоткового вмісту ВНТ-NH₂ від 0,1 до 1% мас. також характерне зростання в'язкості. При 200 °С в'язкість розплаву композита істотно знижується, що пояснюється розривом водневих зв'язків між аміногрупами на поверхні ВНТ та ПУ.

У роботі [12] вивчався вплив будови композита на основі ПУ та ВНТ на його властивості. Було встановлено, що, при використанні ВНТ з карбоксильними

групами, між наповнювачем і уретановими групами ПУ формується низка водневих зв'язків (рис. 1.2), що приводить до покращення міцнісних та інших властивостей синтезованого композита.

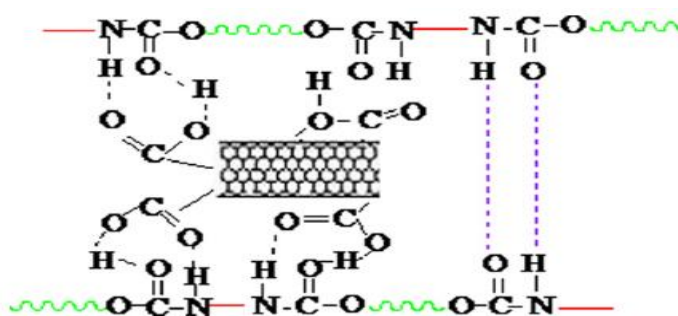


Рис. 1.2. Схематичне зображення водневого зв'язку між ВНТ-СООН і ПУ матрицею [12].

Також у ряді випадків було встановлено, що ВНТ впливають на ступінь кристалічності полімерів, здатних до кристалізації [42, 85], зокрема ПУ [42]. Зроблена спроба пояснити це орієнтацією гнучких сегментів термопластичного ПУ навколо ВНТ, що додатково підвищує міцність на розрив отриманих композитів [42].

У ряді робіт було встановлено, що для наповнених ВНТ ПУ композитів спостерігалось зростання ступеня кристалічності зі зростанням концентрації наповнювача [43-47]. Це автори пояснюють тим, що ВНТ відіграють роль зародків утворення кристалів [43-47].

Здатність ВНТ і графена виступати зародками кристалізації термопластичного ПУ на основі ДФМДІ (жорсткий сегмент) та БД або ϵ -капролактону порівнюється у [50]. Композити отримували шляхом перемішування розплаву полімеру і наповнювача. Внаслідок кращого розподілу у полімерній матриці зародками кристалізації переважно виступають ВНТ, порівняно з графеном. Для композита ПУ/ВНТ характерна найвища щільність в утворенні зародків кристалоутворення та найбільший середній розмір кристалів [50].

Проте, в інших роботах [48, 49] відмічалось, що ВНТ не впливають на ступінь кристалічності здатних до кристалізації ПУ.

1.1.5. Властивості поліуретанів, наповнених вуглецевими нанотрубками. Унікальна структура ВНТ з врахуванням того, що їх діаметр складає всього декілька нанометрів, а довжина – від одиниці до сотень мікрометрів, обумовлює можливість створення композиційних матеріалів з високими значеннями електропровідності [11, 16, 17, 24, 41-51, 53, 67, 81, 82, 84, 85, 86], міцності [42, 52, 59, 60, 72, 87], розширеним інтервалом робочих температур [62, 70, 88, 89], поглинання радіохвиль, світлорозсіювання, тощо [59, 87, 73].

1.1.5.1. Електропровідність композитів на основі полімерів, наповнених ВНТ. Додавання навіть незначної кількості ВНТ (на рівні 0,1%) до полімерної матриці може зумовлювати зростання електропровідності отриманого композита і навіть сприяє переведенню матеріалу із класу діелектриків у клас провідників [51, 67].

Для електропровідності полімерних композитів характерна перколяційна поведінка. Поріг перколяції можна визначити як вміст наповнювача (у даному випадку ВНТ), при якому спостерігається стрибок електропровідності матеріалу [67].

Значення рівнів електропровідності та порогу перколяції полімерного композита з ВНТ залежать як від вибору наповнювача (одно- (ОШВНТ) або багат шарові ВНТ (БШВНТ) та аспектного відношення нанотрубок), так і від будови полімеру.

Для ПУ з ОШВНТ поріг перколяції досягається при нижчих концентраціях, ніж для БШВНТ, значення провідності при постійному струмі при цьому вищі [51, 67].

Найбільша кількість літературних джерел щодо розгляду особливостей перколяційної поведінки ВНТ у полімерних матрицях, присвячена композитам на основі епоксидних полімерів. У композитах на основі епоксидних систем поріг перколяції нижчий, ніж у більшості матриць. Так, для композитів на основі поліепоксидів поріг перколяції знаходиться в межах від 0,009 до 5 % мас. При

цьому найвищі рівні електропровідності досягаються при 0,04 % мас. ОШВНТ і становлять 10^{-5} См/см (при аспектному відношенні ВНТ 150) [16].

У іншому випадку найбільше значення електропровідності досягається при 20 % мас. БШВНТ і сягає $2 \cdot 10^{-5}$ См/см при аспектному відношенні біля 20 [17]. Одне з найвищих значень провідності для наповнених ВНТ полімерів спостерігалось для систем на основі поліметилметакрилату та ОШВНТ, модифікованих SOCl_2 (10%) - 10^4 См/м (10^2 См/см).

Досить низькі значення порогу перколяції зафіксовано для сітчастих поліуретанів (СПУ) з введеними БШВНТ описаних у роботі [13] і становить 0,6-0,65 % наповнювача.

На сьогоднішній день в літературі описано ряд композитів ПУ/ВНТ, що можуть використовуватися як електропровідні матеріали з гарними показниками міцності. Так, для ПУ з БШВНТ (0,5-10 % об.) рівні провідності становили 10 См/см [42].

У [53] для ПУ, наповнених ОШВНТ, при вмісті наповнювача 20 % мас. спостерігали збільшення рівня електропровідності від $1,2 \cdot 10^{-14}$ до $2,2 \cdot 10^{-4}$ См/см. Для композитів на основі ПУ та модифікованих алкільними групами БШВНТ рівні електропровідності при вмісті ВНТ 0,5 та 10 % мас. становлять $8,9 \cdot 10^{-10}$ См/см та $1,2 \cdot 10^{-6}$ См/см, відповідно [55].

Для СПУ/ВНТ на основі ДФМДІ та полікапролактондіолу, зшитих ТМП, [11], було досягнуто наступних рівнів провідності: $8,5 \cdot 10^{-4}$ (3%мас. ВНТ), $4,8 \cdot 10^{-2}$ (5%мас.) та 0,12 См/см (7%мас.) та встановлено, що здатність до відновлення форми зростає зі збільшенням концентрації наповнювача.

При використанні ВНТ, попередньо оброблених сумішшю нітратної та сульфатної кислот, для наповнення ПУ, було відмічено зростання рівня провідності при постійному струмі на вісім порядків (до $1,2 \cdot 10^{-4}$ С/см), порівняно з ненаповненими системами [65].

У роботі [24] встановлено наявність перколяційного переходу та досліджено вплив температури формування ПУ/ВНТ на концентрацію, при якій досягається поріг перколяції. Зокрема, показано, що формування композитів при

вищих температурах веде до зменшення порогу перколяції (при 210 °C та при 190 °C поріг перколяції досягається відповідно при введенні 3 та 4 % мас.). Електропровідність при кімнатній температурі у цьому випадку для різних концентрацій коливається в межах $10^{-5} - 10^{-6}$ См/см.

1.1.5.2. Теплопровідність ПУ, наповнених ВНТ. Вивчення теплопровідності полімерних композитів є дуже важливим, якщо метою є створення теплопровідних або теплоізоляційних матеріалів. Однією з основних теплофізичних характеристик нанокompозитних матеріалів є теплопровідність, яка залежить як від структури та фізичного стану полімерної матриці, так і від концентрації, схильності наповнювача до утворення власних структур у композиційному матеріалі та характеру введення нанонаповнювача [91].

У роботі [58] проводили порівняння теплопровідності 2-х типів композитів на основі ПУ, синтезованих на основі поліетиленоксидтетрагідрофурану та двох типів ВНТ. Перший – звичайні багатошарові ВНТ, другий – ВНТ поверхня яких вкрита шарами розгалужених олігоуретанів (ВНТ-РОУ). У випадку композитів ПУ/1%ВНТ коефіцієнт теплопровідності (λ) зростав на 47,5% у порівнянні з вихідними ПУ. Для композитів ПУ/1%ВНТ-РОУ λ зростав вже на 67,5%. Також відмічалось зростання рівня теплопровідності композитів при збільшенні концентрації як звичайних ВНТ так і ВНТ-РОУ від 1 до 5%.

Для пінополіуретанів, які можуть використовуватися як теплоізоляційні матеріали було встановлено, що при малих концентраціях ВНТ (0,01, 0,05 та 0,1%) наповнювач сприяє утворенню бульбашок і, як наслідок, зниженню теплопровідності, порівняно з ненаповненими ПУ. Для більших концентрацій (0,5%) цей ефект нівелюється внаслідок того, що самі ВНТ володіють високими значеннями λ і сприяють поширенню фононів [59].

Для ПУ, в яких жорстким сегментом є функціоналізовані ізоціанатними групами ВНТ теплопровідність зростає на 30%, порівняно з немодифікованими композитами [36].

Суттєве зростання коефіцієнту теплопровідності (в середньому на 50% у порівнянні з вихідними системами) було зафіксовано для ПУ на основі термопластичного ПУ та ВНТ, поверхня яких була декорована наночастинками Ag і Cu [10].

1.1.5.3. Механічні властивості ПУ, наповнених ВНТ. Завдяки високій міцності та анізотрії форми ВНТ є одними з найкращих армуючих агентів.

В загальному випадку армуючий вплив ВНТ при формуванні тріщини у полімерному композиті представлено на рис.1.3 [71].

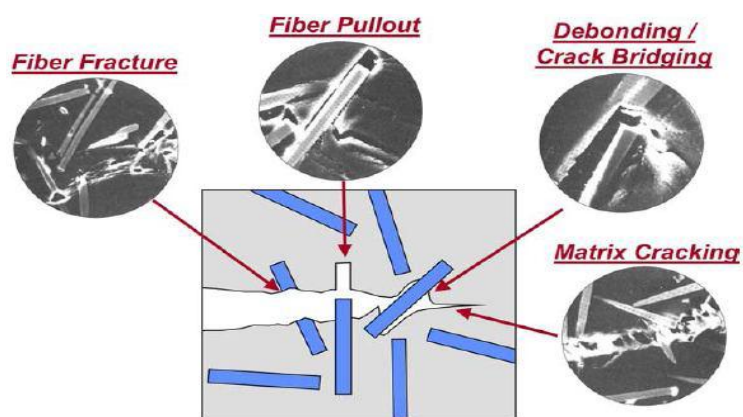


Рис. 1.3. Схематичне зображення розриву полімерного композита з ВНТ [71].

При дослідженні композитів епоксидна смола/ВНТ та полістирен/ВНТ [72] міцність на розрив зростає на 38%, а подовження при розриві знижується у 1,5 рази.

Порівняння показників міцності ПУ композитів при введенні БШВНТ та ОШВНТ вивчалися в роботах [28, 52, 73, 87].

Так, встановлено [52], що при введенні *in situ* 1 %мас. БШВНТ до ПУ (на основі ПДП 2000 та ізофорондіізоціанату) міцність на розрив, подовження при розриві та модуль Юнга зростають на 75%, 500% та 90%, відповідно. Також показано, що БШВНТ більшою мірою впливають на модуль еластичності, а ОШВНТ покращують значення міцності на розрив та подовження при розриві [52].

Проте, в [73] відмічалось, що для композитів з БШВНТ міцність на розрив та подовження при розриві зі збільшенням концентрації зростають, а при досягненні певної критичної концентрації ВНТ ці показники зменшуються. Автори пояснюють цей ефект утворенням великої кількості кластерів, що відіграють роль дефектів композиційного матеріалу. При цьому висловлюється припущення, що критична концентрація ВНТ для кожного типу матриці та для різних типів ВНТ різна. Так само, в [72] було показано, що при введенні великих концентрацій ВНТ, їх розподіл у полімерній матриці погіршується, що спричиняє погіршення контакту ВНТ-полімерна матриця. Це супроводжується утворенням агрегатів з ВНТ та руйнуванням композита (утворення мікротріщин відбувається по цим агрегатам).

В інших випадках відбувається лінійне зростання міцності на розрив та подовження при розриві при збільшенні концентрації ВНТ від 1 до 5%. Цю закономірність автори [42] пояснюють армуванням нанотрубками ПУ матриці. При цьому при досягненні критичного рівня міцності на розрив цей показник не змінюється.

При введенні ВНТ- NH_2 до матриці ПУ, особливо помітне зростання подовження при розриві, що є важливим для одержання еластичних композитів [62]. Разом з тим міцність композитів, модифікованих ВНТ- NH_2 (на 370% у порівнянні з вихідними ПУ).

Міцність на розрив композитів з 5% ВНТ-ОН збільшується на 103,81%, а з 10% ВНТ-ОН на 70,17 % [55]. Таке зменшення значень міцності на розрив при достатньо великому вмісті ВНТ (10%) обмежується агрегацією нанотрубок [55].

Розглядався також вплив введення ВНТ-ОН різного діаметру на міцнісні властивості ПУ [65]. Показано, що для композитів з ВНТ більшого діаметру значення міцності на розрив та модуля Юнга збільшуються.

1.1.5.4. Термічні та інші властивості ПУ, наповнених ВНТ. Існує декілька пояснень термічної стабільності полімерних композитів з ВНТ.

В одному з них уповільнення втрати маси композитом в інертній атмосфері пов'язується з фізичною адсорбцією полімерних молекул на поверхні ВНТ, або з поглинанням поверхнею активованого вуглецю вільних радикалів, що утворилися при розкладі композита [70]. В іншому вказується на вплив на термічну стабільність таких систем обмеження рухливості полімерних молекул. Це спричиняє зменшення напруження С-О-С зв'язку, що викликане тепловим збудженням і приводить до підвищення термічної стабільності [91]. ВНТ та їх агрегати також перешкоджають поширенню продуктів розкладу полімеру, що викликає зсув початку основних стадій деградації в сторону вищих температур [88].

Маросфой зі співавторами показав, що ефект термостабілізації композитів на основі ВНТ пов'язаний з міжфазною взаємодією між наповнювачем і полімером, що у свою чергу приводить до збільшення енергії активації стадій розкладу композита [89].

При введенні функціоналізованих аміногрупами ВНТ- NH_2 до матриці ПУ [62] термостійкість отриманих композитів зростає на 26°C (від 315 до 341°C).

При використанні функціоналізованих ТДІ ВНТ, стадія початку деструкції ПУ композита зсувається на 100°C , а повного розкладу - на 150°C , порівняно з вихідним ПУ [36].

В [58] порівнювали термостабільність вихідних ПУ, ПУ зі звичайними БШВНТ та ПУ з БШВНТ, функціоналізованими розгалуженими олігоуретанами (ПУ/ВНТ-РОУ). Встановлено, що для ПУ з введеними 1% звичайних ВНТ температура втрати 5% маси композита ($T_{5\%}$) та температура максимальної втрати маси ($T_{\text{макс}}$) зсуваються на $37,6$ та $8,2^\circ\text{C}$ у порівнянні з аналогічними показниками вихідних ПУ. Для систем ПУ/ВНТ-РОУ $T_{d5\%}$ та $T_{\text{макс}}$ зростають відповідно на $37,0$ та $26,6^\circ\text{C}$ у порівнянні з вихідними системами [58].

Для ПУ з ВНТ- NH_2 [62], спостерігали підвищення T_{max} порівняно як з вихідним ПУ ($315,2^\circ\text{C}$), так і зі збільшенням концентрації ВНТ- NH_2 (2 (315°C та 4% (325°C)).

ПУ, наповнені ВНТ, також характеризуються оптичним розсіюванням. ПУ матриця у цьому випадку є прозорою, а основний вклад в оптичне розсіювання здійснюють частинки наповнювача [61].

Існує також напрямок присвячений вивченню трибологічних властивостей ПУ, наповнених ВНТ. [36, 64]. Встановлено, що зі збільшенням кількості ВНТ в ПУ зносостійкість та коефіцієнт тертя таких покриттів істотно зростає [36].

Покращення магнітних властивостей матеріалу, посилення електромагнітного екранування та зменшення діелектричних та магнітних втрат матеріалу можна, вводячи в полімерну матрицю ВНТ, декоровані оксидами металів [80, 81]. Так, у [80] досліджувалися композити на основі ВНТ, з осадженим на поверхні Fe_2O_3 та вкриті шаром поліаніліну (20% ВНТ). Також показано, що діелектрична проникність таких композитів має комплексний характер і складається з діелектричної проникності поліаніліну та ВНТ.

1.2. Структура та властивості поліуретанів, модифікованих металокомплексами

Метали та їх сполуки досить часто використовуються для модифікування полімерів. Для створення полімерних композитів зазвичай використовуються металокомплекси з високою розчинністю та стійкістю в органічних розчинниках, також такі сполуки досить часто каталітичноактивні, характеризуються підвищеною електропровідністю, термостійкістю, міцністю на розрив тощо. Перелічені властивості у поєднанні з властивостями полімеру є запорукою для створення композитів зі специфічними властивостями (електропровідність, термостійкість, каталіз та ін.)

1.2.1. Основні методи одержання полімерів, що містять металокомплекси. Основні методи отримання полімерів з металовмісними сполуками можна поділити на три основні групи: хімічну [30, 93-96], фізичну модифікацію [30, 97, 98-101], а також наповнення [94].

Для хімічної модифікації використовують реакційноздатні сполуки металу, які при введенні в полімер формують хімічні зв'язки. Металовмісні ПУ, в яких йони металів хімічно зв'язані з полімерним ланцюгом одержують у результаті подовження [99, 100, 102, 103] або зшивання [104, 105], а також полімеризацією металовмісних прекурсорів, при цьому сполука металу може бути попередньо введена або у гліколеву, або діізоціанатну складову [91, 92].

Фізичні методи модифікації полімерних матеріалів дозволяють покращувати їх властивості і знизити матеріалоемність виробництва, не змінюючи основного складу полімерних композицій. Структурна або фізична модифікація – це зміна фізичних властивостей полімеру, його надмолекулярної структури без зміни хімічної будови і ступеня полімеризації шляхом фізичного впливу (орієнтація, направлена кристалізація та ін.).

Введення металів або їх сполук в полімерну матрицю може здійснюватися цілеспрямовано, внаслідок модифікації чи наповнення або випадково, наприклад як залишки каталізатора на ВНТ.

Для модифікування полімерної матриці найчастіше використовують як неорганічні (солі або оксиди) [31, 92], так і органічні [94, 95, 97, 106-108] металовмісні сполуки.

1.2.2. Комплексоутворення у металовмісних поліуретанах. У більшості випадків модифікація комплексами металів ПУ супроводжується утворенням додаткових вузлів зшивання за рахунок формування координаційних зв'язків між функціональними групами полімерної матриці та металокомплексами [109-110]. У металовмісних ПУ, йони металів виступають центрами наноструктурування *in situ* за рахунок формування комплексів, в яких полімерні ланцюги виступають макролігандами металокомплексу [111, 109-111].

Дослідження особливостей комплексоутворення на молекулярному рівні має на меті оцінити його вплив на макрохарактеристики полімерних систем.

ПУ характеризуються наявністю декількох електронно-донорних центрів різної сили, здатних до утворення комплексів з атомами металів [109].

ПУ, залежно від хімічної будови вихідних компонентів можуть містити метиленову ($-\text{CH}_2-$) етерну ($-\text{O}-$), естерну ($-\text{COO}-$), ароматичну ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), амідну ($-\text{CONH}-$), уретанову ($-\text{OCONH}-$) складову, які відрізняються ступенем полярності, і відповідно, і міцністю утворених ними фізичних зв'язків [112].

Йони металів (Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} , Mn^{2+}), введені в поліетеруретани у вигляді хлоридів, можуть взаємодіяти як з N-H і C=O групами жорстких сегментів, так і з етерними атомами кисню гнучких сегментів [110]. Сила взаємодій груп поліетеруретанів з атомами металів зростає в такому ряду: $\text{C-O-C} > \text{N-H} > \text{C=O}$.

Вплив на макрохарактеристики композитів може проявлятися через обмеження рухливості олігоестерної складової [101, 103, 113] та зміну ступеня упаковки у вузлі координаційного зшивання [114], зумовленого комплексоутворенням йону металу з киснем етерних груп у гліколевих фрагментах ланцюга ПУ.

При дослідженні комплексоутворення між матрицею сегментованих поліестеруретанів (на основі ДФМДІ та діетиленгліколю) та хлоридами купруму та хрому було доведено існування сітки координаційних зв'язків між йонами купруму та атомами нітрогену ПУ груп, що призводить до зшивання жорстких сегментів [115]. Також встановлено, що кількість зв'язаних йонів металу залежить від конформаційного стану поліестеруретанового ланцюга [35].

Розглядалася взаємодія хлоридів купруму та феруму з ПУ, зокрема на основі ТДІ і поліокситетраметиленгліколю-100. Показана можливість формування об'ємних координаційних сполук, в яких йон перехідного металу може бути зв'язаний як з атомами нітрогену, так і з етерними киснями ПУ або з атомами хлору [91].

У роботі [116] досліджувався вплив комплексоутворення на кінетику формування напіввзаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) на основі поліметилметакрилату (ПММА) і ПУ. Як каталізатори використовували ацетилацетонати Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} . Встановлено, що каталітичний вплив для реакцій цього типу зменшувався у такому ряду: $\text{Fe}(\text{acac})_3 > \text{Cu}(\text{acac})_2 > \text{Cr}(\text{acac})_3$. Це

пов'язували з тим, що атом Cr^{3+} вступає в координаційну взаємодію переважно з групами $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ та сприяє сегрегації ПУ в напів-ВПС, перешкоджаючи реакції. На відміну від цього атоми Fe^{3+} та Cu^{2+} взаємодіяли переважно з полярними групами ПММА та ПУ, сприяючи формуванню напів-ВПС.

1.2.3. Мікрогетерогенна будова поліуретанів, модифікованих металокомплексами. На ієрархію структурних одиниць у полімерах, модифікованих металокомплексами, окрім природи вихідних реагентів впливають також умови формування полімерної матриці, спосіб введення металу в матрицю, природа йона металу, кількість йонних центрів в металоорганічному модифікаторі та його структура [117].

Так, введення *in situ* координаційних сполук перехідних металів у СПУ впливає на структурування отриманих металовмісних систем, в яких відбувається формування нанорозмірних гетерогенностей [109, 118].

При модифікуванні поліуретансечовин солями CuCl_2 та FeCl_3 в об'ємі досліджуваних полімерних систем утворюються мікрообласті гетерогенності великого розміру, існування яких пояснюється появою полімерметалічних координаційних центрів за участю йонів металів та жорстких сегментів уретанового ланцюга [119].

Для ПУ, наповнених наночастинками CuO у кількості 1 та 5%, проводили структурні дослідження за допомогою рентгенодифракційного аналізу [66]. Встановлено, що при 1% наповнювача на дифрактограмах не спостерігається кристалічних рефлексів. Поява рефлексів, ідентичних рефлексам наповнювача спостерігається при концентрації 5%.

На рентгенівських дифрактограмах поліамідоуретанів (ПАУ), що синтезовані шляхом полімеризації металовмісних прекурсорів - ацетилацетонатів Zn^{2+} , Cu^{2+} та Pb^{2+} , з'являються додаткові дифракційні максимуми, які характерні для перерахованих ацетилацетонатів металів. Це вказує на те, що у реакції поліамідоутворення приймає участь не стехіометрична кількість комплексів металів, а їх частина. Непрореагований надлишок формує мікрокристалічні області в об'ємі ПАУ [100].

Для ПУ з введеними *in situ* гетерополіядерними комплексами з металоцентрами CuNiCo [113] показано наявність просторово впорядкованих областей з розмірами значно вищими, ніж у вихідних систем (крім ПУ, модифікованого $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2$ (де HDea – депротонований залишок діетаноламіну), для якого спостерігається порушення двофазної структури).

У роботі [120] оцінено розмір областей гетерогенності для ПУ, модифікованих ацетилацетонатом купруму та гетерополіядерним комплексом з фрагментом CuNiCo. Встановлено існування в межах просторово впорядкованих областей таких ПУ значних за розмірами областей гетерогенності. Для вихідних ПУ їх розмір становить 3 нм, для ПУ, модифікованого 1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ – 4 нм, а для ПУ/1% CuNiCo – 9 нм.

Досить цікаві структурні особливості ПУ, модифікованого гетероядерними комплексами 3d-4d елементів (CuCl_2 і MoCl_5). Було встановлено, що йони Mo(V) перешкоджають реалізації обмінної взаємодії між йонами купруму. Вбудовування 4d-йонів у колонку обмінно-взаємодіючих йонів купруму призводить до переривання ланцюга з атомів металів [87, 121].

За допомогою рентгенодифракційного аналізу (методу ШКРРП) для Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} -вмісних ПУ на основі ТДІ та ДФМДІ. Встановлена наявність аморфного гало, а для систем на основі ГМДІ - кристалічні рефлекси (відносна кристалічність 69, 73, 79%, відповідно для йонів металів) [122]. Ступінь кристалічності досліджуваних ПУ зменшується в ряду: $\text{ПУ(ГМДІ)} > \text{ПУ(ДФМДІ)} > \text{ПУ(ТДІ)}$.

Також встановлено [123], що на формування металовмісних мікрокристалічних областей у СПУ синтезованих у присутності ацетилацетонатів перехідних металів (1-5 % мас.) можуть впливати кінетичні умови формування плівок.

1.2.4. Властивості металовмісних ПУ. Фізична сітка зв'язків, утворена внаслідок комплексоутворення “полімер - йон металу” має значний вплив на весь комплекс фізико-хімічних і механічних характеристик ПУ.

Серед великої кількості сполук металів, що використовують для модифікування полімерів з метою надання їм функціональних властивостей привертають увагу β -дикетонати перехідних металів. Ці комплекси металів здатні каталізувати реакції радикальної полімеризації, мають високу розчинність та стійкість в органічних розчинниках, крім того хімічна будова β -дикетонатів дозволяє використовувати ці сполуки при одержанні металовмісних полімерів зі специфічними властивостями (електропровідність, термостійкість, каталітична активність та ін.) [96, 117].

Так, було показано [92, 109, 124-125], що формування полімерів у присутності малих кількостей координаційних сполук металів, у тому числі і гетерополіядерних, суттєво впливає на структуру і властивості отриманих гібридних систем.

1.2.4.1. Електричні та релаксаційні властивості ПУ, модифікованих металокомплексами. Полімери, модифіковані координаційними сполуками металів, викликають підвищений інтерес завдяки їх потенційно можливому використанню у металокомплексному каталізі [117] та створенні полімерів з електронним [92, 124] та йонним механізмами провідності [109, 125].

У [124] діапазон питомої електропровідності для двохкомпонентної системи, що складається зі сполуки металу і ПУ (0,1-5% мас. CuCl_2 , FeCl_3), є достатньо широким – від $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Ці значення відповідають рівню провідності напівпровідників.

Провідність поліуретанових композицій збільшується на кілька порядків за рахунок переносу електронів між координаційними центрами, до яких входить атом металу і частина макромолекули [87, 127]. Аналогічні структурні одиниці можуть бути сформовані у самій ПУ матриці при модифікуванні її комплексами металів, синтезованими з цією метою [87]. Характерною особливістю структури цих координаційних сполук є наявність йонів металів, зв'язаних хлоридними містками. Однією зі сполук, використаних для зшивання полімерної системи є продукт реакції FeCl_3 з етаноламіном.

Для ПУ систем в [87, 121] йони металів орієнтовані в ланцюг магніто-впорядкованих атомів, зв'язаних через хлоридні містки. При цьому, для гетероядерних комплексів колончастої структури на основі CuCl_2 - MoCl_5 , йони Mo^{5+} перешкоджають обміну між йонами Cu^{2+} , що веде до того, що значення питомого об'ємного електричного опору для ПУ з гетероядерними *3d-4d* координаційними сполуками практично не змінюються [121].

Низька T_c та, відповідно, висока сегментальна рухливість їхніх гнучких сегментів веде до високої мобільності йонів металів, що має наслідком відносно високу йонну провідність [95].

Встановлено [109, 125], що йонна провідність ПУ з іммобілізованим 1% мас. гетерополіядерних комплексів перехідних металів збільшується до трьох порядків. Але в останньому випадку не розглядався вплив зовнішньої координаційної сфери на рівень провідності та релаксаційні властивості модифікованих систем.

1.2.4.2. Термічні та механічні властивості металовмісних поліуретанів. Використання полімерних композитів, наповнених сполуками металів неможливе без детального вивчення таких важливих експлуатаційних характеристик композита як термічна деструкція та міцнісні властивості [127].

Термічні та механічні властивості металовмісних полімерних матеріалів залежать від особливостей комплексоутворення цих йонів з органічною матрицею, кількості введеного модифікатора та будови полімерної матриці [31, 35, 127].

У роботі [66] доведено, що для ПУ, наповнених CuO відсутній вплив наповнювача на термодеструкцію нижче 300°C , а отже і на деструкцію олігоетерної та уретанової компонент. Отже, на характер термодеструкції найчастіше впливають металовмісні сполуки, які або хімічно зшиті з полімером або здатні з ним до комплексоутворення.

Досліджено вплив йонів перехідних металів: хрому [31], кобальту [127], мангану, феруму, купруму [31, 35] на термоокисну деструкцію поліестеруретанів

на основі ДФМДІ, полі(етилен-ко-диетиленадипінат)діолу і етиленгліколю. Встановлено, що перелічені йони металів, введені у формі хлоридів, впливають на термоокисну деструкцію систем, модифікованих ними. Характер термічного розкладу синтезованих систем залежить як від кількості введеного модифікатора (його вплив на термоокисну деструкцію збільшується зі збільшенням концентрації) і має ряд особливостей у випадку кожного йону металу [31, 35, 114, 128]. Введення сполук, що містять йони хрому і купруму прискорює проходження другої стадій термодеструкції і, як наслідок, знижують термостабільність отриманого поліуретанового композита. Манган, кобальт і залізо сприяють деградації поліуретанів, але підвищують термічну стабільність на проміжних етапах (зсувають температуру розкладу проміжних продуктів у бік вищих температур). Також слід зазначити, що йони мангану впливають на загальний процес розкладу, в той час як йони купруму знижують термостійкість композита і каталізують кінцевий етап його розкладу, але підвищують термічну стабільність проміжних продуктів.

Йони кобальту знижують енергію активації кожної з основних стадій деструкції, впливають на конформацію поліуретанових ланцюгів, сприяють розриву поліуретанових зв'язків та пришвидшують деструкцію олігоетерної та ізоціанатної компонент. Але разом з тим у системах, модифікованих хлоридами цього металу втрата маси на стадіях менша, ніж в немодифікованих [127].

У роботах, де наведені дані щодо дослідження властивостей зшитих ПУ, модифікованих металокомплексами, значну увагу приділено фізико-механічним властивості цих композицій. Покращенню міцнісних властивостей порівняно з лінійними полімерами сприяють як вузли зшивки ПУ, так і утворення додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами полімеру та комплексами металів [128-130]. Це, разом з армуючою дією жорстких сегментів ПУ веде до покращення фізико-механічних властивостей, таких як міцність на розрив і відносне подовження при розриві.

Зокрема [131], показано, що механічні властивості зшитих ПУ з введеними краун-етерними комплексами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} залежать від природи металу та, як

наслідок, від здатності полімерної матриці формувати комплекси з йонами металів.

Полімерні системи з ВНТ були і залишаються актуальним для вивчення класом композитів. Визначальною властивістю ВНТ, що обумовлює різноманітність галузей їх використання є здатність цих наночастинок формувати суцільну розгалужену сітку в об'ємі полімерної матриці.

Серед полімерів, що використовують для створення систем ПУ не є широковикористовуваними. Однак високі експлуатаційні властивості ПУ можуть забезпечити перспективу створення матеріалів та покриттів на їх основі.

Одним з перспективних методів, що дозволяє досягнути рівномірного розподілу ВНТ є введення нанотрубок під час формування полімеру (*in situ*). Цей метод має ряд варіацій залежно від обраної полімерної матриці. Його також використовують при отриманні композитів ПУ/ВНТ.

При введенні ВНТ *in situ* іноді знаходять використання каталізатори але дослідження їх впливу на формування сітки ВНТ не вивчався. Використання ацетилацетонатів для прискорення реакції формування композитів ПУ/ВНТ раніше не вивчалось.

РОЗДІЛ 2

ВИБІР ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Синтез сітчастих металовмісних поліуретанів, наповнених вуглецевими нанотрубками

2.1.1. Вихідні речовини.

Реагенти: олігопропіленгліколь (ОПГ) ($M = 1000$) (Merck) зневоднювали вакуумуванням (1ГПа) при 120 °С протягом 3 год; толуїлендіізоціанат (ТДІ) – суміш 2,4-/2,6-ізомерів у процентному співвідношенні 80/20, $t_{\text{кип.}} = 101$ °С/13,3 ГПа); триметилолпропан (ТМП) зневоднювали вакуумуванням при 40-42 °С.

Розчинники: дихлорометан (CH_2Cl_2 , $t_{\text{кип.}} = 40$ °С), диметилформамід (ДМФА, $t_{\text{кип.}} = 152$ °С).

Модифікатори:

1. координаційні сполуки перехідних *d*-металів (ацетилацетонати купруму (2+) - $3d^{10}4s^1$, кобальту (3+) - $3d^74s^2$, хрому (3+) - $3d^54s^1$, феруму (3+) - $3d^64s^2$ ($\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, відповідно).

2. гетерополіядерні сполуки з металоцентрами Cu_3Mn з різним координаційним оточенням: $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, та $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{BF}_4$, де L – продукт конденсації саліцилового альдегіду та етеноламіну, (далі $[\text{Cu}_3\text{Mn}]\text{I}_3$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}]\text{Br}$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}]\text{NCS}$ та $[\text{Cu}_3\text{Mn}]\text{BF}_4$), синтезовані на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка в групі проф., д.х.н. Кокозея В.М.

Синтез та детальну інформацію щодо ацетилацетонатів представлено у роботі [119, 136], гетерополіядерних сполук Cu_3Mn у [132].

Наповнювачі: багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) довжиною (l) 5-10 мкм, зовнішнім діаметром ($d_{\text{зовн.}}$) 20 нм, площею поверхні (S) 190 м²/г та власною провідністю (σ) 10 См/см, виготовлені методом CVD на ВАТ «Спецмаш» (Україна).

2.1.2. Синтез систем СПУ/ВНТ, СПУ/Me(lig)_x та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x Реакційне формування СПУ здійснювали через стадію форполімеру взаємодією ОПГ-1000 та ТДІ (схема 2.1), взятих у співвідношенні 1:2. Синтез форполімеру проводили при 120 °С протягом 1,5 год. Проходження реакції контролювали за зменшенням кількості ізоціанатних груп за методикою [133]. Реакцію продовжували до вмісту ізоціанатних груп 6,0±0,1 % (%NCO_{теор.} = 6,2%).

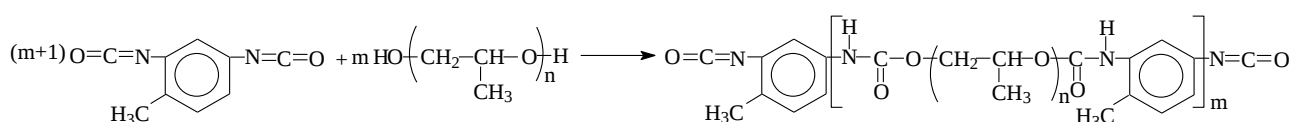


Схема 2.1. Реакція синтезу форполімеру на основі ППГ-1000 та ТДІ.

Зшивання форполімеру з утворенням СПУ проводили ТМП. Співвідношення форполімер:ТМП = 3:2. Розчинення ТМП в форполімері проводили на масляній бані при 63-64 °С протягом приблизно 20 хв (до вмісту %NCO ≈ 13±2%). Фрагмент вузла зшивання СПУ представлено на схемі 2.2. Після цього реакційну масу охолоджували до кімнатної температури.

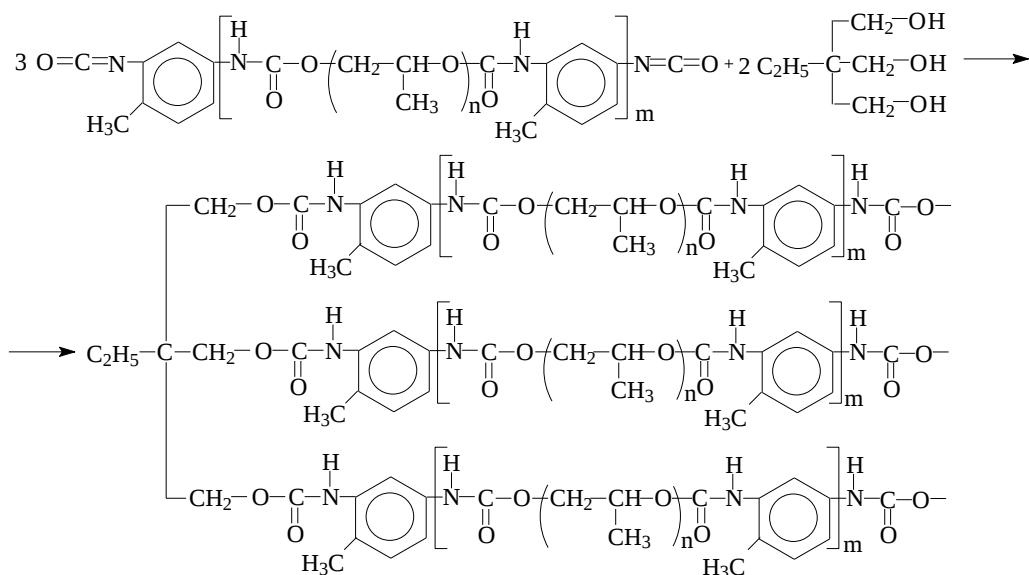


Схема 2.2. Реакція стадії зшивання СПУ на основі ОПГ та МДІ (1/2).

Фрагмент вузла зшивання.

1) Вихідний СПУ-0 синтезували, доливаючи до охолодженої реакційної маси CH_2Cl_2 при перемішуванні протягом 15 хв.

2) СПУ/ВНТ одержували введенням ВНТ до реакційної маси *in situ* на стадії зшивання. ВНТ вводили у вигляді дисперсії в CH_2Cl_2 . Дисперсію отримували УЗ-диспергуванням за допомогою штокового диспергатора при 22 кГц протягом 2,5 хв. Після введення дисперсії ВНТ до реакційної маси диспергування проводили ще 2,5 хв. Вводили ВНТ в кількості від 0,1 до 3%мас.

3) СПУ/ $\text{Me}(\text{Lig})_x$ одержували введенням металокомплексів (див. пункт 2.1.1) до реакційної маси *in situ* на стадії зшивання. Для забезпечення гомогенного введення металокомплексів в реакційну масу їх додавали у вигляді розчину в CH_2Cl_2 (для введення ацетилацетонатів металів) або ДМФА (для введення ацетилацетонатів та гетерополіядерних сполук) в кількості 1 та 5%мас. (вміст йонів металів становив від $7 \cdot 10^{-4}$ до $4,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Змішування реагентів проводили протягом 15 хв.

Додатково для дослідження впливу особливостей комплексоутворення в металовмісних СПУ та їх мікрогетерогенної будови на властивості систем варіювали час формування плівок металовмісних СПУ. Час формування плівок змінювали шляхом додавання різної кількості CH_2Cl_2 . Тобто готували 50, 35 та 25%-ні розчини реакційної маси в розчиннику (співвідношення всіх компонентів реакційної маси, в тому числі і металокомплексів, при цьому залишалося сталим). Системи відрізнялися лише часом видалення розчинника, а отже і часом формування плівок (далі СПУ-1, СПУ-2 та СПУ-3, відповідно для систем від найкоротшого до найдовшого часу формування). Час формування плівок СПУ-1, СПУ-2 та СПУ-3 складав приблизно 40, 80 та 100 год.

4) СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ одержували одночасним введенням ВНТ та металокомплексів до реакційної маси *in situ* на стадії зшивання. ВНТ з металокомплексами вводили у вигляді дисперсії в CH_2Cl_2 . Дисперсію також отримували УЗ-диспергуванням за допомогою штокового диспергатора при 22 кГц протягом 2,5 хв. Після введення дисперсії ВНТ з металокомплексами до

реакційної маси диспергування проводили ще 2,5 хв. ВНТ вводили в кількості від 0,1 до 3%мас. Металокомплекси вводили в кількості 1 та 5 %мас.

Реакцію утворення СПУ проводили в атмосфері аргону. Реакційне формування плівок СПУ здійснювали на тефлонових та скляних формах. Реакційну суміш у формі вакуумували протягом 3 год. при температурі 40°C, далі плівки витримували при 40°C протягом 40-120 год., після чого вакуумували сформовані плівки до постійної маси.

Всі досліджувані СПУ є еластичними плівками, які набухають в ДМФА, ацетоні, 1,4-діоксані та CH_2Cl_2 . СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)x чорного кольору. СПУ/Me(lig)x забарвлені в колір модифікаторів.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ). З метою контролю за ступенем перетворення реакційних груп та будови одержаних СПУ, а також аналізу комплексоутворення в металовмісних СПУ були проаналізовані ІЧ-спектри поверхні синтезованих плівок та ІЧ-спектри ВНТ. Реєстрація ІЧ-спектрів здійснювалась за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є перетворенням "Tensor-37" Bruker.

ІЧ-спектри на різних поверхнях ПУ плівок фіксували методом неповного порушеного внутрішнього відбиття (МНПВВ) в області хвильових чисел 4000–650 cm^{-1} . ІЧ-спектри ВНТ реєстрували в матриці KBr на просвіт в діапазоні 4000–400 cm^{-1} .

Віднесення характеристичних смуг поглинання проводили згідно [134-136]. Для визначення кількісних параметрів проводили нормування спектрів за інтенсивністю смуг, вибраних як внутрішній стандарт. Для ПУ систем за внутрішній стандарт вибрано смугу валентних коливань $\nu(\text{C-H})$ в ароматичному кільці при 2990 cm^{-1} .

2.2.2. Метод електронної спектроскопії. Електронні спектри розчинів комплексів металів та плівок металовмісних СПУ у видимій та

ультрафіолетовій області зняті за допомогою спектрофотометру SPECORD UV VIS, обладнаному двома джерелами випромінювання. Дейтерієва лампа D₂E імітує суцільний спектр в ультрафіолетовій області (діапазон від 54 000 см⁻¹ до 28 000 см⁻¹). Лампа розжарювання 6В випромінює безперервний спектр високої інтенсивності в області видимого світла (діапазон від 30 500 см⁻¹ до 12 500 см⁻¹).

Сpektри записані в режимі оптична густина (D) та оптичне пропускання (T, %).

2.2.3. Метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Сpektри ЕПР ВНТ, Fe(асас)₃, Co(асас)₃, Cu₃Mn, а також СПУ/ВНТ, СПУ/Fe(асас)₃, СПУ/Co(асас)₃, СПУ/Cu₃Mn реєстрували за допомогою ЕПР-спектрометра Bruker Elexsys E580. Реєстрацію спектрів проводили при температурі 27 та -163 °С.

Для реєстрації незбурених спектрів Fe(асас)₃, Co(асас)₃, Cu₃Mn, готували розчини вказаних металокомплексів в суміші розчинників хлороформ/толуол (60/40). Дані розчинники не взаємодіють з вказаними сполуками металів, а суміш цих розчинників заскловується при від'ємних температурах [105], що дає можливість отримувати розділені спектри металокомплексів і порівнювати їх параметри з параметрами цих комплексів в матриці з метою аналізу комплексоутворення в металовмісних СПУ.

Сpektри ЕПР також записували у термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміра ЧЗ-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками були дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ, g=2,0036) та йони оксиду мангану (2+) в матриці MgO (g= 2,0015).

Метод ЕПР базується на явищі резонансного поглинання електромагнітних хвиль парамагнітними речовинами у постійному магнітному полі, при умові:

$$h\nu = g\beta B, \quad (2.1)$$

де h – константа Планка ($6,625 \cdot 10^{-27}$ ерг·сек); ν - резонансна частота, сек⁻¹; β - магнетон Бора ($9,27 \cdot 10^{-21}$ ерг/Гс); g –фактор спектроскопічного розщеплення; B – індукція магнітного поля [137].

Розрахунок параметрів спектрів ЕПР (компонент g- і А-тензорів) йонів Cu^{2+} в СПУ проводили за стандартною методикою [137].

Величину g-фактора розраховували згідно:

$$g_i = \frac{h\nu}{\beta \times B_i}, \quad (2.2)$$

де g_i = g-фактор паралельної (||) та перпендикулярної ($\perp$) компоненти;
 B_i [мТл] - індукція поля, розрахована за формулою:

$$B_i = B_{\text{ДФПГ}} - \Delta B_i, \quad (2.3)$$

де $B_{\text{ДФПГ}}$ - значення індукції магнітного поля для спектру ДФПГ, знайдене з умови резонансу $B_{\text{ДФПГ}} = (h\nu / g_{\text{ДФПГ}}) \cdot \nu$.

Величину А-тензора визначали зі співвідношення:

$$A_i [\text{см}^{-1}] = A_i [\text{мТл}] \frac{\beta g_i}{h \times c}. \quad (2.4)$$

Реєстрували сигнали Cu^{2+} двох типів. Для дослідження оточення йонів Cu^{2+} та будови комплексів, що утворюються під час реакційного формування СПУ, записували власний сигнал металокомплексів в СПУ.

Для аналізу комплексоутворення координаційних сполук металів, які не є парамагнітними або область реєстрації спектрів яких лежить в слабких або високих полях, реєстрували сигнал зонду етилацетоацетату купруму (2+) ($\text{Cu}(\text{eacac})_2$). Зонд $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ вводили в СПУ з розчину в CH_2Cl_2 ($C = 10^{-2}\text{М}$).

Точність вимірювань g – факторів зі значеннями в області 2-3 становить до четвертого знаку, для g – факторів в області 4 – до третього знаку, для g – факторів вище 7 – до другого знаку після коми.

2.2.4. Методи рентгенодифракційного аналізу. Ширококутове розсіяння рентгенівських променів (ШКРРП). Для дослідження ближньої впорядкованості в просторовому розміщенні фрагментів макроланцюгів синтезованих СПУ використовували метод ШКРРП. Вимірювання проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 (4-07), рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера “на просвіт”, з використанням CuK_α – випромінювання ($\lambda = 0,1542 \text{ нм}$),

монохроматизованого Ni-фільтром. Джерелом характеристичного рентгенівського випромінювання була рентгенівська трубка, що працює в режимі: $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА. Дослідження здійснювали методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіювання (2θ) від 2 до 40 градусів, час експонування в точці дорівнював 10 с. Досліджувані зразки у вигляді плівок товщиною ≈ 1 мм вміщували в кювети, віконця яких заклеювали лавсановою плівкою, товщиною 20 мкм.

Міжплощинні відстані кристалічної ґратки (D) досліджуваних ПУ визначали згідно рівняння Брегга [119]:

$$D = n\lambda / 2\sin\theta_m, \quad (2.5)$$

де λ – довжина хвилі використаного в дослідженні характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 0,1542$ нм), θ_m – половина дифракційного кута при максимумі розсіювання.

Оцінку ефективного розміру кристалітів (L) здійснювали відповідно до рівняння Шеррера [119]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_m}, \quad (2.6)$$

де β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти («півширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіювання; k – коефіцієнт, що залежить від форми кристаліту (якщо форма не відома, то $k=0,9$); θ_m – кутове положення дифракційного максимуму.

Визначення відносного ступеня кристалічності ($\chi_{кр}$) здійснювали за методом Метьюза [138], що ґрунтується на зіставленні площі дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру ($Q_{кр}$), із загальною площею дифракційної кривої в обраному інформаційному кутовому інтервалі, що включає як кристалічну, так і аморфну частину ($Q_{ам}$) полімерної системи:

$$\chi_{кр} = \frac{Q_{кр}}{(Q_{кр} + Q_{ам})}. \quad (2.7)$$

Малокутове розсіяння рентгенівських променів (МКРРП). Мікрогетерогенну структуру ПУ досліджували методом МКРРП за допомогою рентгенівської камери КРМ-1, щілинна колімація якої задовольняє умовам нескінченної висоти первинного пучка випромінювання. Малокутові дифрактограми отримували в діапазоні кутів розсіювання від $0,03^\circ$ до $4,0^\circ$, що відповідає величинам хвильового вектора, q , від $0,022$ до $2,86 \text{ нм}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, де θ – половина кута розсіювання, λ -довжина хвилі рентгенівського випромінювання, що для мідного аноду дорівнює $0,1542 \text{ нм}$) та розміру мікрогетерогенних утворень ($d = 2\pi/q_m$) від 2 до 280 нм . Первинну обробку даних МКРРП за описаною вище схемою проводили використовуючи програму FFSAXS [139].

З даних, одержаних за допомогою МКРРП можна визначити параметри гетерогенної структури – середній квадрат флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) [139]:

$$\overline{\rho^2} = (2\pi / a^3 \lambda^3) \int_0^\infty x \tilde{I}(x) dx, \quad (2.8)$$

де $\tilde{I}(x)$ – абсолютні значення інтенсивності розсіювання, x – відстань від центру пучка до приймальної щілини детектора, a – відстань від зразка до приймальної щілини.

Інваріант Порода (Q), що характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання системою, розраховували згідно формули:

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq. \quad (2.9)$$

Для цього фрагменти кривих розсіювання, що відповідають областям з максимумами, побудовано у координатах $I(q)q^2$ від q та проінтегровано.

Оцінку кривих МКРРП здійснювали за допомогою фрактально-кластерного підходу. Розмірність поверхневих фракталів оцінено з параметру D_s . Розмірність масових фракталів – зі значень D_f

$$D_f = x; \quad (2.10)$$

$$D_s = 6-x. \quad (2.11)$$

де x – це кут нахилу кривої МКРРП.

Радіус обертання (інерції) частинок оцінювали за допомогою параметру R_g . Цей параметр характеризує розмір та форму частинки:

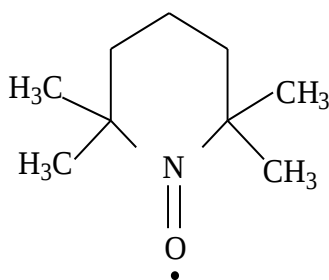
$$R_g = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\alpha \frac{3}{\lg(e)}} \quad (2.12)$$

де α – кут нахилу кривої МКРРП.

2.2.5. Метод оптичної мікроскопії. Мікрозображення ПУ плівок „на просвіт” були отримані з використанням оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 і системою обробки зображення AMCAP/VIDCAP (Microsoft).

2.2.6. Методом скануючої електронної мікроскопії. були отримані зображення за допомогою растрового електронного мікроскопу JSM-35-C (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю 3,5 нм, обладнаного пристроєм для збереження інформації у цифровому вигляді.

2.2.7. Метод парамагнітного зонда. Спектри ЕПР парамагнітного зонду (ПМЗ) записували у термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра PE-1306. Як ПМЗ використовували ТЕМПО – стабільний нітроксильний радикал 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду:



Калібрувальним зразком були йони оксиду мангану (2+) в матриці MgO. Введення зонду ТЕМПО в досліджувані ПУ проводили шляхом дифузії ТЕМПО в

ПУ матрицю із насичених парів зонду при 40 °С протягом 2 годин. Далі зразки витримували при кімнатній температурі протягом доби. Реєстрацію проводили при кімнатній температурі (19°С).

Час кореляції обертання (τ) ТЕМПО в металовмісних ПУ в області швидких рухів ($10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) розраховували за формулою [140]:

$$\tau = 6,65 \Delta H_{(+1)} (\sqrt{(I_{+1} / I_{-1})} - 1) \times 10^{-10} \text{ с}, \quad (2.13)$$

де τ - час, за який нітроксильний радикал змінить кут на 90°; $\Delta H_{(+1)}$ – ширина компоненти спектра ЕПР ТЕМПО у слабкому полі в досліджуваній системі, I_{+1} , I_{-1} – інтенсивності компонент спектра у слабкому та сильному полі, відповідно. Похибка вимірювань становить 2%.

2.2.8. Метод диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Визначення теплофізичних властивостей досліджуваних зразків проводилося з використанням диференціального скануючого калориметра Perkin Elmer DSC 2, модифікованого і оснащеного пакетом прикладних програм фірми IFA GmbH (швидкість нагрівання зразка 0,05-200 К/хв.; інтервал температур -50 – 480 °С) та калориметра Q2000, виробництва компанії TA Instruments. Принцип конструкції ДСК докладно розглянутий у [141]. Термопару, яка вимірює температуру досліджуваного полімеру, калібрували по реперним точкам. Як еталонні речовини з відомими температурами плавлення використовували бензойну кислоту, індій та свинець [142]. Похибка вимірювань не перевищувала 3%.

Молекулярну масу фрагменту, що бере участь у сегментальній рухливості в інтервалі склування (M), розраховували за формулою:

$$M \approx \frac{9RT_c^2 \Delta C_p}{(C_p^1 \Delta T_c)^2}, \quad (2.14)$$

де C_p^1 - теплоємність при $T > T_c$ [143].

2.2.9. Метод динамічної калориметрії (ДК). Теплопровідність досліджуваних зразків вимірювали методом динамічної калориметрії, використовуючи прилад ИТ-λ-400 (вимірювач теплопровідності), з

удосконаленою коміркою [144]. Вимірювач калібрували за допомогою вимірювання теплопровідності еталонних зразків кварцу та міді. Вимірювання проводились у режимі монотонного нагріву. Теплопровідність досліджуваних зразків розраховували за формулою:

$$\lambda = \frac{h}{R_s}, \quad (2.15)$$

де λ – теплопровідність; h – товщина зразка; R_s – тепловий опір.

Для підвищення точності вимірювання теплопровідність кожного зразка вимірювали три рази з подальшим усередненням результатів. Похибка вимірювання складала 4-5 %.

2.2.10 Метод дослідження швидкості проходження ультразвуку. Швидкість поширення і коефіцієнт затухання ультразвуку визначали ехо-імпульсним методом за допомогою вимірювача УС-12ИМ. Частота ультразвуку становила 5 МГц.

2.2.11. Метод діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДСК). Вимірювання діелектричних властивостей досліджуваних ПУ проводили в області температур від 20 °С до 140 °С в частотному діапазоні від 10^2 Гц до 10^6 Гц з використанням діелектричного спектрометра на базі моста змінного струму Р5083, детально описаного в [145].

Відомо [145], що вивчення релаксаційних властивостей з аналізу частотних залежностей діелектричної проникності $\varepsilon'(f)(\varepsilon''(f))$ не завжди інформативна через можливість «маскування» релаксації провідності поверхневими ефектами. Тому для аналізу результатів використовували формалізм електричних модулів $M'(M'')$, який дає можливість цього уникнути. Для розрахунку необхідних параметрів використовували наступні формули:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= C_1/C_0; \quad C_0 = R^2/3,6d; \quad \operatorname{tg} \delta = \omega RC_1; \quad \varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta; \quad \sigma' = \omega \varepsilon'', \quad \sigma'' = \omega \varepsilon'; \\ M' &= \varepsilon' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2), \quad M'' = \varepsilon'' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2), \end{aligned} \quad (2.16)$$

де ε' - діелектрична проникність, ε'' - діелектричні втрати, $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс діелектричних втрат, C_1 – ємність еталонного конденсатора, R – опір, еквівалентний втратам зразка, C_0 - ємність пустої комірки, ω – кругова частота, σ'

та σ'' – дійсна та уявна частини провідності, M' та M'' – дійсна та уявна частини комплексного електричного модуля.

Провідність при постійному струмі (σ_{dc}) ПУ систем визначали за формулою:

$$\sigma_{dc} = d / (S R_{dc}), \quad (2.17)$$

де S – площа зразка, d – товщина зразка, R_{dc} – об'ємний опір матеріалу, визначений з залежностей комплексного електричного опору $Z'' = f(Z')$ (діаграм Коул-Коула), як значення Z' , що відповідає мінімумам Z'' [145]. Залежність будували згідно:

$$Z' = M' / (\omega C_0), \quad Z'' = M'' / (\omega C_0). \quad (2.18)$$

Також за даними ДРС оцінювали вплив концентрації ВНТ та металокомплексів на ε' та $\tan \delta$ при 20 °С та 1000 Гц.

2.2.12. Метод термогравіметричного аналізу (ТГА). Динамічний ТГА аналіз проводили з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість зростання температури - 10 град/хв. Початкова маса зразків -50 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, що виключають механодеструкцію полімерів. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати ваги (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ) [146]. Аналіз теплового ефекту різних стадій розкладу СПУ оцінювали з кривих ДТА.

2.2.13. Фізико-механічні дослідження. Фізико-механічні вимірювання плівок досліджуваних ПУ проводили згідно [133] на розривній машині Р-50 з використанням гирі 50 кг (навантаження 0,5кН). Швидкість розтягування складала 10 мм/хв. Для кожного зразка проводили 5 вимірювань.

2.2.14. Метод динамічного механічного

аналізу. Термомеханічні властивості металовмісних поліуретанів досліджували за допомогою приладу Eplexor 25N device (Gabo Qualimeter, Ahlden, Germany). Вимірювання проводились в статичному та динамічному режимах (частота 10 Гц) в температурному інтервалі -100 до 100 °C зі швидкістю нагрівання 2 °C/хв. Були визначені та проаналізовані наступні параметри: температурні залежності комплексного модуля пружності (E^*), його дійсної (E') та уявної (E'') частин та тангенс механічних втрат ($\tan \delta$).

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ НАНОТРУБОК ТА МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ НА СТРУКТУРУ
СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

3.1. Контроль реакції уретаноутворення за даними ІЧ-спектроскопії

За допомогою методу ІЧ-спектроскопії здійснювали контроль реакції уретаноутворення. Типові спектри досліджуваних СПУ (на прикладі вихідного СПУ (СПУ-0)) представлені на рис. 3.1. Віднесення смуг коливань проводили згідно [147-148].

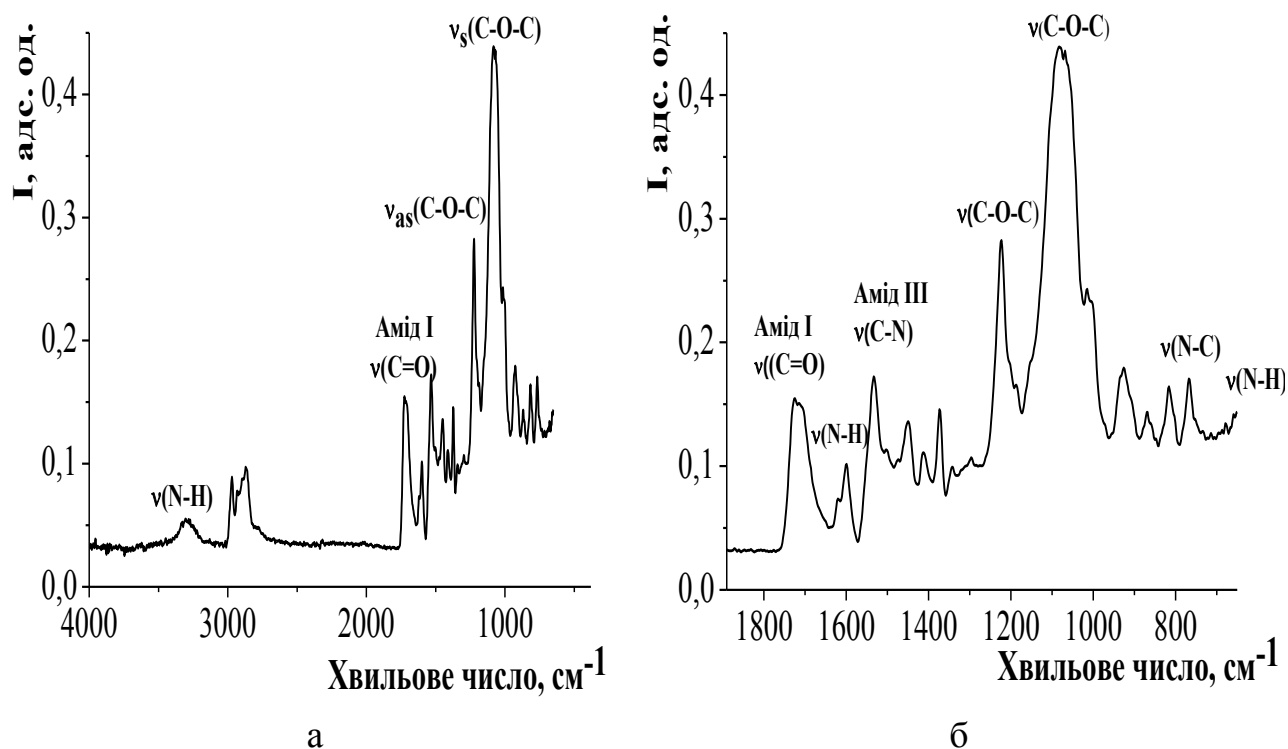


Рис. 3.1. ІЧ-спектр СПУ-0 в діапазоні від 4000-670 см⁻¹ (а) та 1890-670 см⁻¹ (б).

На проходження реакції уретаноутворення вказує поява всіх характеристичних для ПУ смуг валентних та деформаційних коливань (рис. 3.1, табл. 3.1).

Також про проходження реакції до кінця свідчить відсутність на ІЧ-спектрах сформованих плівок смуг валентних коливань ізоціанатної групи ν (N=C=O) при 2270 cm^{-1} [147, 148].

Таблиця 3.1

Смуги валентних та деформаційних коливань для вихідного СПУ

№ п/п	Смуги коливань	Частота, cm^{-1}
1	валентні коливання амідної групи ν (N-H)	3600-3020
2	валентні коливання карбонільної групи (Амід I) ν (C=O)	1726
3	деформаційні коливання амідної групи (Амід II) δ (N-H)	1533
4	валентні коливання (Амід III) ν (C-N)	1600
5	асиметричні та симетричні валентні коливання ν_{as} (C-O-C) та ν_{s} (C-O-C), відповідно	1224 1080
6	площинні деформаційні коливання (Амід IV) $\delta_{\text{плоч}}$ (N-C)	767
7	неплощинні деформаційні коливання (Амід V) $\delta_{\text{неплоч}}$ (N-H)	670
8	валентні коливання в ароматичних кільцях ν (CH)	2971, 2929, 2869
9	ножичні деформаційні коливання δ (CH ₂) _{нож.}	1450
10	віяльні деформаційні коливання δ (CH ₂) _{віял.}	1370
11	маятникові деформаційні коливання δ (CH ₂) _{маят.}	927, 870, 816

Слід зазначити, що ІЧ-спектри всіх досліджуваних систем, як вихідних, так і СПУ, наповнених ВНТ (СПУ/ВНТ) та/або модифікованих металокомплексами СПУ (системи СПУ/ВНТ/Me(lig)_x і СПУ/Me(lig)_x), мають подібний вигляд. Положення відповідних смуг коливань полімерної матриці в них змінюється в межах $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$, порівняно з СПУ-0 (табл. 3.1).

Відомо, що група N-H в ПУ приймає участь в утворенні Н-зв'язків з атомами кисню ПУ, а також може брати участь в утворенні донорно-акцепторних зв'язків (комплексоутворенні) [149]. Утворення таких зв'язків може супроводжуватися зсуванням смуги ν (N-H) коливань в область менших хвильових чисел, підвищенням

інтенсивності ($I_{\max}$) та збільшенням півширини на половині висоти ($\Delta\nu_{1/2}$) смуги ν (N-H) коливань [134]. Порівняння значень $I_{\max}$ та $\Delta\nu_{1/2}$ смуг ν (N-H) при 3300 см^{-1} (табл. 3.2) для досліджуваних систем вказує на збільшення $I_{\max}$ та $\Delta\nu_{1/2}$ смуги вищевказаних коливань для досліджуваних СПУ з ВНТ та/або металокомплексамі, порівняно з вихідним СПУ-0.

Таблиця 3.2

Параметри смуг валентних коливань N-H у вихідних, металовмісних та/або наповнених ВНТ СПУ

№ п/п	Система	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	$I_{\max}$
1	СПУ-0	112	0,017
2	СПУ/1% Fe(acac) ₃	118	0,018
3	СПУ/1% Cu ₃ MnBF ₄	124	0,020
4	СПУ/1% ВНТ	119	0,016
5	СПУ/1% ВНТ/1% Fe(acac) ₃	128	0,020

Це може вказувати на збільшення кількості NH-груп, які утворюють Н-зв'язки та/або координаційні зв'язки імовірно з металокомплексамі та з поверхневими групами нанотрубок в наповнених системах.

Крім того, смуга валентних коливань карбонільної групи ν (C=O) при 1729 см^{-1} (Амід I), має плече (рис. 3.1) і спостерігається перерозподіл інтенсивності у цій області.

Зсув смуги ν (N-H) коливань в область менших хвильових чисел та перерозподіл інтенсивності смуги коливань карбонільної групи можна пояснити збільшенням в системах кількості N-H-груп, що утворюють Н-зв'язок не з карбонілом уретанової групи, а з іншими донорами електронів [147, 148]. Роль донорів електронів у подібних системах можуть виконувати комплекси металів.

3.2. Залежність швидкості реакції уретаноутворення від будови металокомплексів

Відомо, що на швидкість реакції уретаноутворення впливає багато факторів (підбір вихідних реагентів, їх концентрація, використаний розчинник, продукти реакції, які утворюються, використаний каталізатор) [150]. Проте, при однаковому співвідношенні та будові вихідних реагентів, найсуттєвіше зсуває реакцію в бік утворення ПУ каталізатор. Добре відомим та вивченим є каталітичний вплив на формування ПУ β -дикетонатів металів (до яких належать і використані в роботі ацетилацетонати металів) [76, 96, 131]. Механізм уретаноутворення у присутності β -дикетонатів металів у загальному випадку ґрунтується на виникненні проміжного комплексу між каталізатором і, принаймні, одним з реагентів (ізоціанатною групою діізоціанату та/або гідроксильною групою гліколю). Таке комплексоутворення активує молекули і полегшує їх взаємодію, що приводить до прискорення утворення продукту реакції [148].

Дослідження кінетики формування (рис. 3.2) СПУ у присутності ацетилацетонатів металів проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії.

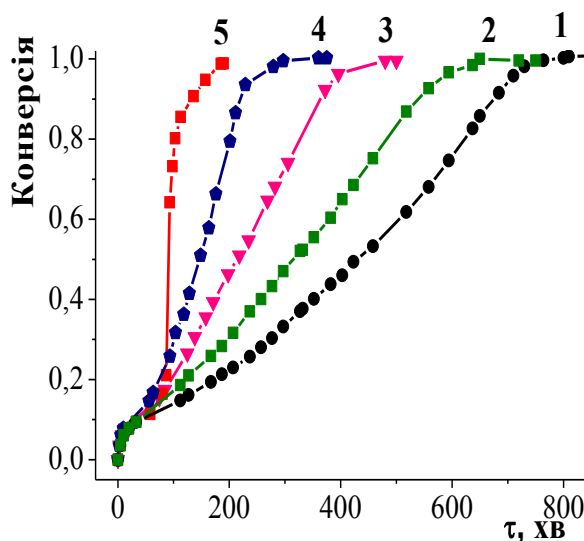
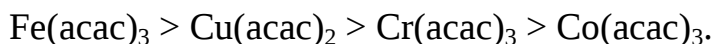


Рис. 3.2. Конверсія ізоціанатних груп при формуванні СПУ-0 (1), СПУ/ 1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (2), СПУ/ 1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (3), СПУ/ 1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (4) СПУ/ 1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (5).

Тобто, в ряду досліджуваних металовмісних СПУ ацетилацетонати за каталітичним впливом на реакцію уретаноутворення можна розташувати в такий ряд:



Зростання каталітичного впливу на реакцію уретаноутворення співпадає з рядом в [116] для ацетилацетонатів металів.

Також було досліджено вплив концентрації суміші вихідних компонентів на швидкість уретаноутворення при формуванні СПУ-0 та СПУ/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (Додаток Б). Встановлено, що при зміні концентрації вихідних компонентів швидкість реакції змінюється незначною мірою.

При цьому співвідношення ТДІ, ППГ та ТМП (для СПУ-0) та ТДІ, ППГ, ТМП та $\text{Co}(\text{acac})_3$ (для СПУ/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$) було однакове, змінювалася лише кількість розчинника, в якому відбувалася реакція.

Як було показано, збільшення кількості розчинника в усіх випадках незначно, проте все ж уповільнює реакцію утворення уретанових груп в СПУ.

3.3. Комплексоутворення у СПУ з металокомплексами та/або ВНТ

Як було зазначено вище, введення металокомплексів в СПУ на стадії формування полімеру може не лише каталізувати реакцію уретаноутворення, але й додатково структурувати систему за рахунок здатності функціональних груп СПУ до утворення координаційних зв'язків з металокомплексами. Тому, вивчення процесів комплексоутворення в досліджуваних системах було проведено за допомогою електронної спектроскопії та ЕПР аналізу.

3.3.1. Комплексоутворення в металовмісних СПУ за даними електронної спектроскопії. На відміну від вихідних СПУ-0 та СПУ/ВНТ, СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ характеризуються наявністю смуг поглинання у видимій області, які відповідають $d-d$ -переходам в йонах металів металокомплексів. Тому, для СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ за допомогою електронної

спектроскопії було проаналізовано стан металокомплексів, після введення в полімер та характер їхньої взаємодії з матрицею СПУ.

Електронні спектри у видимій області розчинів $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$ у CH_2Cl_2 представлені на рис 3.3, а.

Наявні смуги поглинання в області $20500\text{--}12500\text{ см}^{-1}$ (для $\text{Cu}(\text{acac})_2$), $20700\text{--}13000\text{ см}^{-1}$ (для $\text{Cr}(\text{acac})_3$), $19400\text{--}13800\text{ см}^{-1}$ (для $\text{Co}(\text{acac})_3$) пов'язані з $d\text{--}d$ -переходами в йонах металів (рис. 3.3, а, криві 1, 2, 3, відповідно).

На електронних спектрах плівок металовмісних СПУ (рис. 3.3, б) також спостерігаються смуги $d\text{--}d$ -переходів, характерних для ацетилацетонатів перехідних металів. Це свідчить про збереження хелатної структури металокомплексів в плівках СПУ.

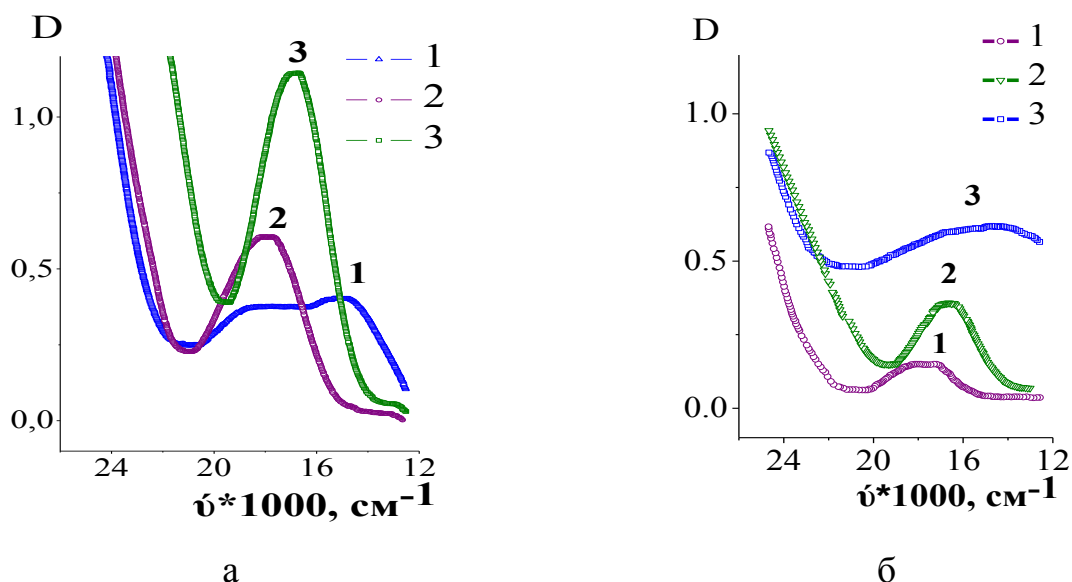


Рис. 3.3. Електронні спектри у видимій області (а) розчинів $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (1), $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (2), $\text{Co}(\text{acac})_3$ (3) в CH_2Cl_2 ($C = 10^{-2}\text{ M}$) та (б) плівок СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (1), СПУ/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (2), СПУ/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (3).

Згідно [151], смуги $d\text{--}d$ -переходів в йоні Cu^{2+} , в тому числі і в ацетилацетонаті Cu^{2+} , розкладаються на дві, кожна з яких в свою чергу складається ще з двох смуг поглинання. Найбільш довгохвильову смугу спектрів $\text{Cu}(\text{acac})_2$ відносять до переходу Δ_1 ($d_z^2 \rightarrow d_{xy}$ -перехід), наступну до Δ_2 ($d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ -перехід), а дві

короткохвильові смуги до переходів Δ_3 ($d_{xz} \rightarrow d_{xy}$ -перехід) та Δ_4 ($d_{yz} \rightarrow d_{xy}$ -перехід), відповідно.

З рис. 3.4. видно, що чіткіший розподіл на дві гауссові компоненти, що простежується на кривій, характерній для розчину $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (рис. 3.4, крива 1) в матриці СПУ згладжується (рис. 3.4, а, криві 2-4).

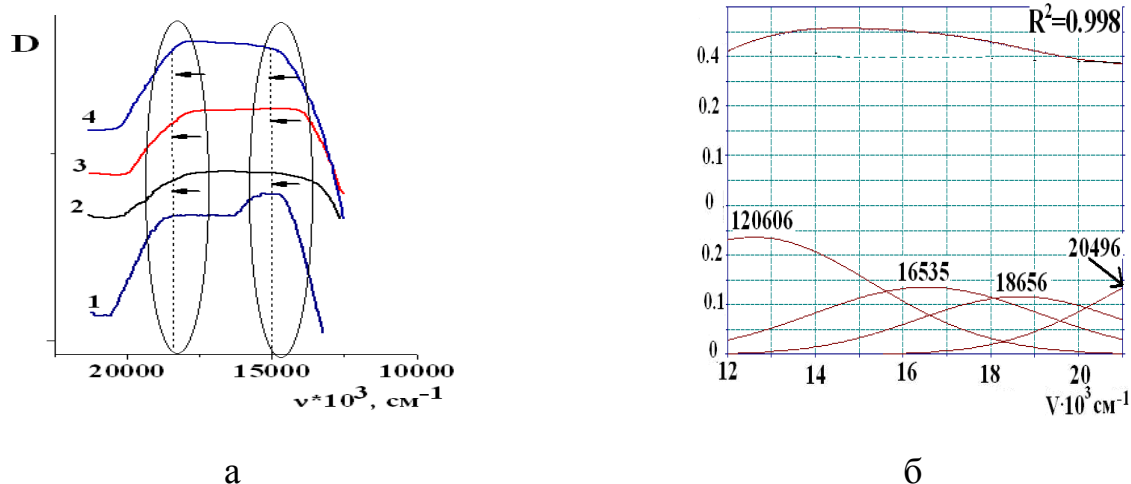


Рис. 3.4. Електронні спектри у видимій області (а) розчину $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в CH_2Cl_2 (1) та СПУ/1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ з різним часом формування: СПУ/1%Cu-1 (2), СПУ/1%Cu-2 (3) та СПУ/1%Cu-3 (4) та (б) розклад смуги поглинання на Гаусові компоненти для СПУ-1% Cu-2.

Крім того, спостерігається перерозподіл інтенсивностей, уширення та зміщення максимумів гаусових компонент (рис. 3.4, а, табл. 3.3), порівняно з тими ж параметрами, розрахованими для розчину $\text{Cu}(\text{асас})_2$.

Таблиця 3.3

Положення максимумів Гаусових компонент смуг $d-d$ -переходів у йонах Cu^{2+} для СПУ, модифікованих $\text{Cu}(\text{асас})_2$ з різним часом формування

№ ч. ч	Система	$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$			
		$d_z^2 \rightarrow d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$	$d_{xz} \rightarrow d_{xy}$	$d_{yz} \rightarrow d_{xy}$
1	Розчин $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в CH_2Cl_2	13500	14921	16807	19079
2	СПУ-1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ -1	12610	13475	16849	19895
3	СПУ- 1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ -2	12587	13552	15065	20496
4	СПУ-1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ -3	12630	12747	15816	19823

Це вказує на додаткове комплексоутворення йону Cu^{2+} з функціональними групами СПУ [131, 135, 152].

Зокрема, для СПУ/ $\text{Cu}(\text{асас})_2$ спостерігається гіпсохромний зсув смуги $d_{xz} \rightarrow d_{xy}$ та $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$ - переходів та батохромний зсув $d_z^2 \rightarrow d_{xy}$, $d_x^2 - y^2 \rightarrow d_{xy}$ - переходів у Cu^{2+} , порівняно з відповідними переходами в $\text{Cu}(\text{асас})_2$ у розчині.

3.3.2. Стан комплексів металів у поліуретановій матриці за даними ЕПР аналізу. Стан парамагнітних йонів Cu_3Mn , Cr^{3+} , Fe^{3+} та Cu^{2+} у СПУ можна безпосередньо проаналізувати використовуючи спектри ЕПР. Це здійснюється завдяки чутливості таких параметрів спіно-Гамільтоніану, як g (g -фактор) та A (константа надтонкої структури (НТС)).

3.3.2.1. Стан йону Fe^{3+} в СПУ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$. На рис. 3.5 приведені ЕПР спектри парамагнітного йону Fe^{3+} в $\text{Fe}(\text{асас})_3$, зареєстровані при температурах -163°C та 27°C в кристалічному стані, в розчині хлороформ/толуол (40/60) та в СПУ матриці.

Видно (рис. 3.5, а), що спектр кристалічного $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при -163°C , як і слід було очікувати, має ізоморфну будову зі значенням паралельного g -фактору $g_{\parallel} = 2,1800$. При цьому ширина лінії становить 2316 Гс.

Для розділення спектру обрано суміш розчинників хлороформ/толуол (40/60). При від'ємних температурах ця суміш розчинників застосовується, а молекули металокомплексів в ній стають ізольовані один від одного [148]. Це дає можливість розділити компоненти спектру, тобто отримати не ізотропний, а анізотропний спектр (рис. 3.5, б). Потрібно також зазначити, що компоненти суміші розчинників координаційно не взаємодіють з досліджуваними ацетилацетонатами металів. Це дає можливість оцінити координаційну взаємодію металокомплексів з додатковими компонентами, в даному випадку СПУ.

Так, на спектрі ізольованого $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в розчині хлороформ/толуол (40/60) при -163°C (рис. 3.5, б) спостерігається резонанс в низькопольовій частині

спектра з піками, яким відповідають значення g -факторів 4,50 та 7,96 (табл. 3.4). Це є типовим для високоспінових комплексів Fe^{3+} з ромбічною симетрією, проте з дещо спотвореною низькосиметричною будовою.

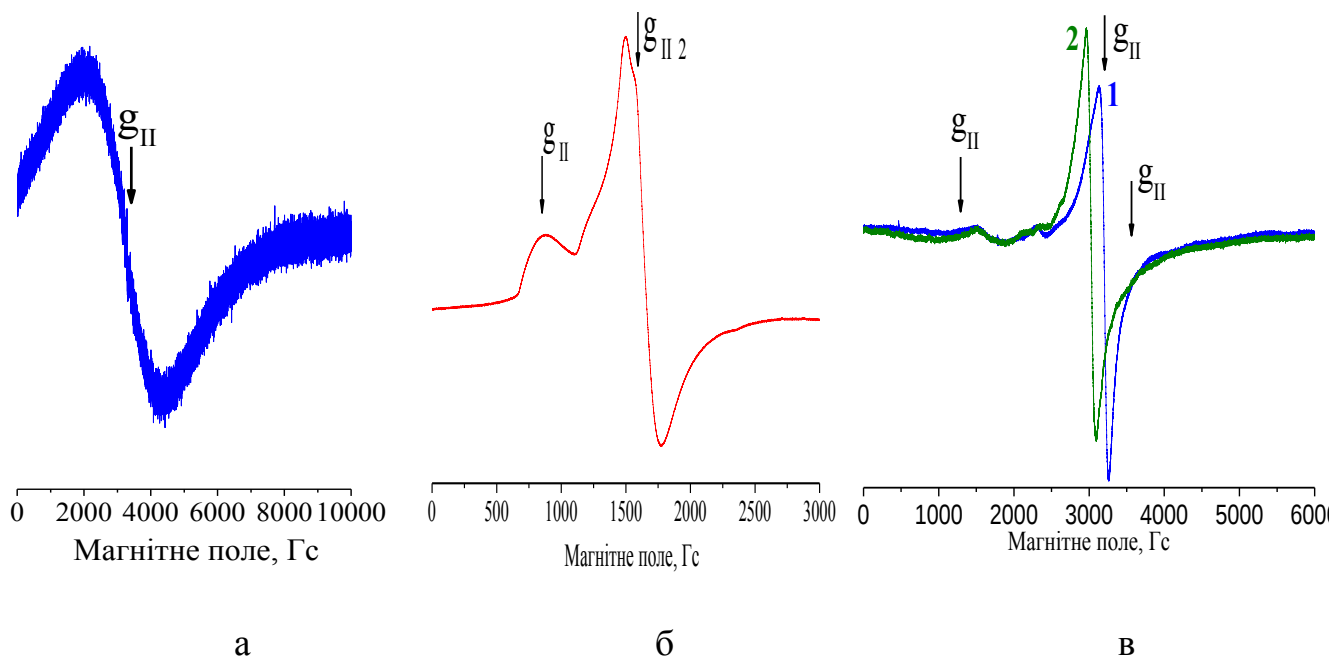


Рис. 3.5. ЕПР спектри Fe(асас)_3 в кристалічному стані при 27 °С (а), ізолюваного в матриці хлороформ/толуен (40/60) при -163 °С (б), в СПУ-1% Fe(асас)_3 при 27 °С (в, крива 2) та в СПУ-1% Fe(асас)_3 при 27 °С (в, крива 1).

Для системи СПУ/1% Fe(асас)_3 , як при 27 °С (рис. 3.5, в, крива 2), так і при -163 °С (рис. 3.5, в, крива 1), спостерігається декілька сигналів (рис. 3.5, табл. 3.4), що свідчить про формування кількох типів комплексів різної симетрії [165-168].

Так, сигнали з g -факторами 2,112, 2,210 та $2,286 \pm 0,001$ характерні для низькоспінового Fe^{3+} зі спотвореним октаедричним оточенням з аксіальною симетрією [155-156], що вказує на додаткове комплексоутворення Fe(асас)_3 з електронно-донорними групами СПУ. Разом з тим, частково зберігається і спотворена ромбічна симетрія комплексу з $g \approx 4,145 \pm 0,01$ (табл. 3.4).

Потрібно також зазначити, що охолодження плівки СПУ/1% Fe(асас)_3 в резонаторі приладу від 27 °С до -163 °С з кроком 10 градусів веде до зміщення сигналів в високопольову область. Схожі залежності спостерігаються у [155-156].

Для систем СПУ/ВНТ спостерігається вузький сигнал з $g_{\parallel} = 2,003$ та $g_{\perp} = 4,80$, що відповідає сигналу неспареного електрону на атомі вуглецю ВНТ (рис. 3.6 а, б, табл. 3.4) [157, 155, 156].

Таблиця 3.4

Параметри спин-Гамільтоніану комплексу $\text{Fe}(\text{асас})_3$ в ізольованому стані та в СПУ матриці

Система	$g_{\parallel}$	
	-163 °C	27 °C
Кристалічний порошок $\text{Fe}(\text{асас})_3$	-	2,180
$\text{Fe}(\text{асас})_3$ в засклованій матриці хлороформ / толуен (40/60)	4,50; 7,96	-
СПУ/1% $\text{Fe}(\text{асас})_3$	2,112; 2,286; 4,145	2,231; 2,291; 4,147
ВНТ	-	2,0028
СПУ/1% ВНТ	2,003; 2,208; 4,8	2,0028; 2,208
СПУ/0,1ВНТ%1% $\text{Fe}(\text{асас})_3$	2,003; 2,968; 4,6; 8,0	2,0028

При чому, сам сигнал (рис. 3.6 (а, б)) для зручності представлений нами у збільшеному масштабі (рис. 3.6, б), має неоднорідно уширену форму з шириною сигналу (при -163 °C) 3,9 Гс, тобто не відповідає чистій функції Гаусса чи Лоренца. Це може вказувати на вплив додаткових агентів в СПУ.

Додатково на спектрі СПУ/ВНТ проявляється компонента з $g_{\parallel} = 2,208$, яка можливо пов'язана з наявністю неспарених електронів на атомах кисню, який, як правило, присутній в незначній кількості на поверхні нанотрубок.

На рис. 3.7, крива 4 представлено спектр потрійної системи СПУ/0,1% ВНТ/1%Fe(асас)₃. Для зручності порівняння на рис. 3.8 також зведені спектри Fe(асас)₃ в розчині хлороформ/толуол (40/60), СПУ-1% Fe(асас)₃ та СПУ-1% ВНТ (-163 °C), представлені вище на рис. 3.5 та 3.6.

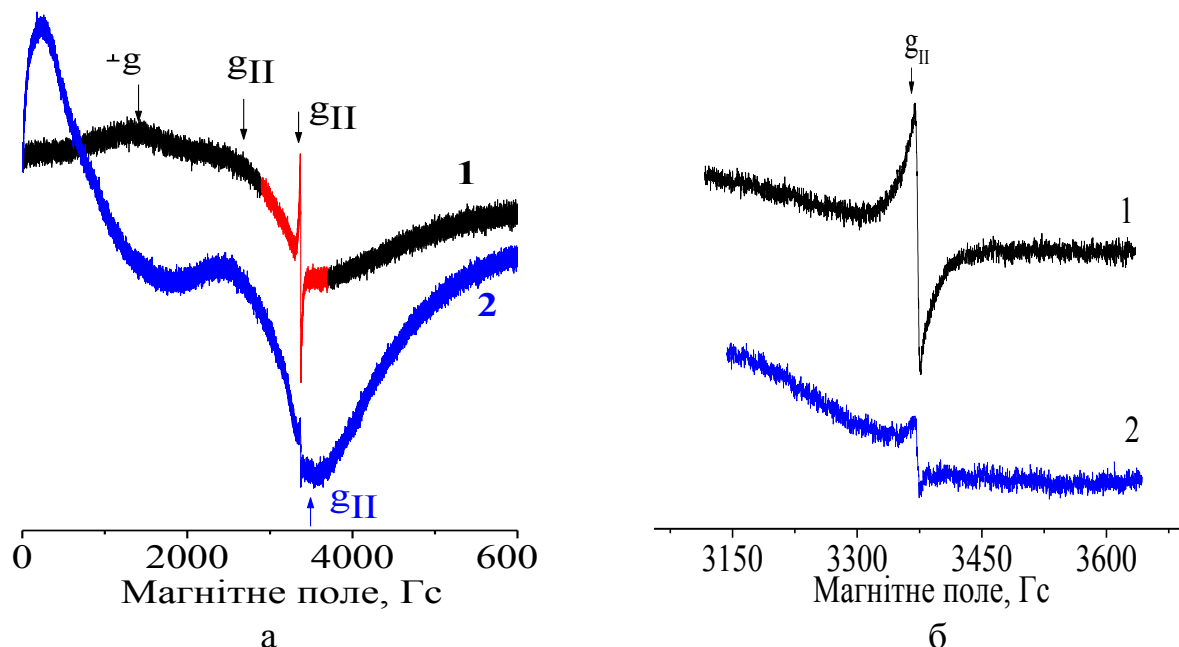


Рис. 3.6. ЕПР спектри ВНТ в СПУ (а) при -163°С (1) та 27 °С (2). та сигнал ВНТ в СПУ при значеннях магнітного поля від 3050 до 3700 Гс (б)

На рис. 3.7, крива 4 представлено спектр потрійної системи СПУ/0,1% ВНТ/1%Fe(асас)₃. Для зручності порівняння на рис. 3.8 також зведені спектри Fe(асас)₃ в розчині хлороформ/толуол (40/60), СПУ-1% Fe(асас)₃ та СПУ-1% ВНТ (-163 °C), представлені вище на рис. 3.5 та 3.6.

Для системи з СПУ/0,1%ВНТ/1%Fe(асас)₃ (рис. 3.7, крива 3) окрім сигналу від ВНТ спостерігаються компоненти присутні в йоні Fe³⁺, як в засклованій матриці хлороформ/толуол (рис. 3.7, крива 1), так і в СПУ (рис. 3.7 крива 2), що відповідає комплексам зі спотвореними ромбічною та октаедричною симетрією з переважанням першого типу.

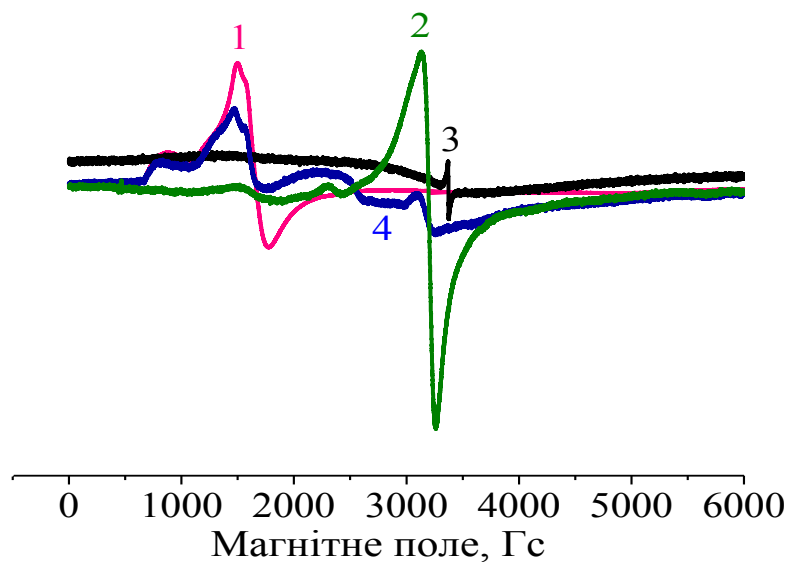


Рис. 3.7. ЕПР спектри ізолюваного в матриці хлороформ/толуен (40/60) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1), СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2), СПУ/1% ВНТ (3) та СПУ/0,1% ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (4) (-163 °C).

Проте, слід зазначити, що при 27 °C співвідношення комплексів різної симетрії практично рівне (не наведено).

3.3.2.2. Стан йону Cr^{3+} в СПУ/ $\text{Cr}(\text{acac})_3$. На рис. 3.8 представлені спектри $\text{Cr}(\text{acac})_3$ в засклованій матриці та в СПУ.

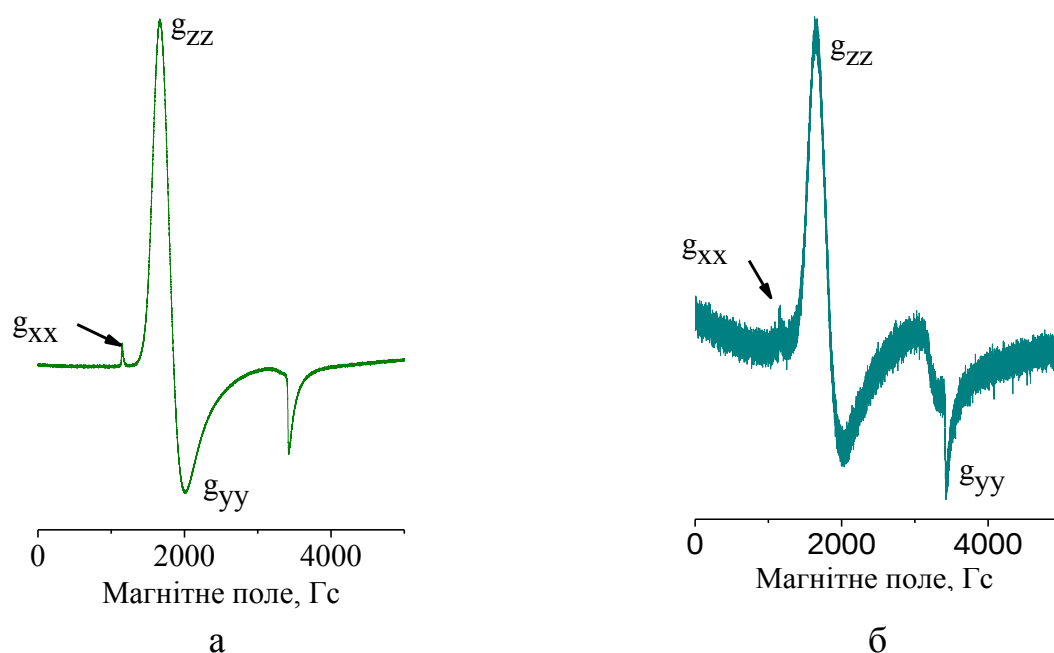


Рис. 3.8. ЕПР спектри ізолюваного в матриці хлороформ/толуен (40/60) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (а) та СПУ/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (б) (-163 °C).

На відміну від інших досліджуваних йонів парамагнітних металів йони Cr^{3+} в $\text{Cr}(\text{асас})_3$ в засклованій матриці (рис. 3.8, а) мають ромбоєдричну будову з розділенням компонент по осям x, y, z , яким відповідають значення $g_{xx} = 5,89$, $g_{zz} = 3,64$, $g_{yy} = 1,9700$. При введенні $\text{Cr}(\text{асас})_3$ в СПУ (рис. 3.8 б) симетрія комплексу залишається ромбоєдричною проте дещо деформованою по осям з деякою зміною g -факторів - $g_{xx} = 5,84$, $g_{zz} = 3,69$, $g_{yy} = 1,9500$. Це може вказувати на координаційну взаємодію $\text{Cr}(\text{асас})_3$ з групами СПУ.

3.3.2.3. Стан йону Cu^{2+} в СПУ / Cu_3MnNCS . спектр комплексу Cu_3MnNCS в засклованій матриці хлороформ/толуен (40/60) (рис. 3.9, а) характеризується анізотропією g -фактора та надтонкою структурою. При введенні металокомплекса в СПУ (рис. 3.9, б) спостерігається додаткове розщеплення компонент та зміна розрахованих параметрів (табл. 3.5), що вказує на формування координаційних зв'язків між функціональними групами матриці з металокомплексом з утворенням двох типів комплексів різної симетрії.

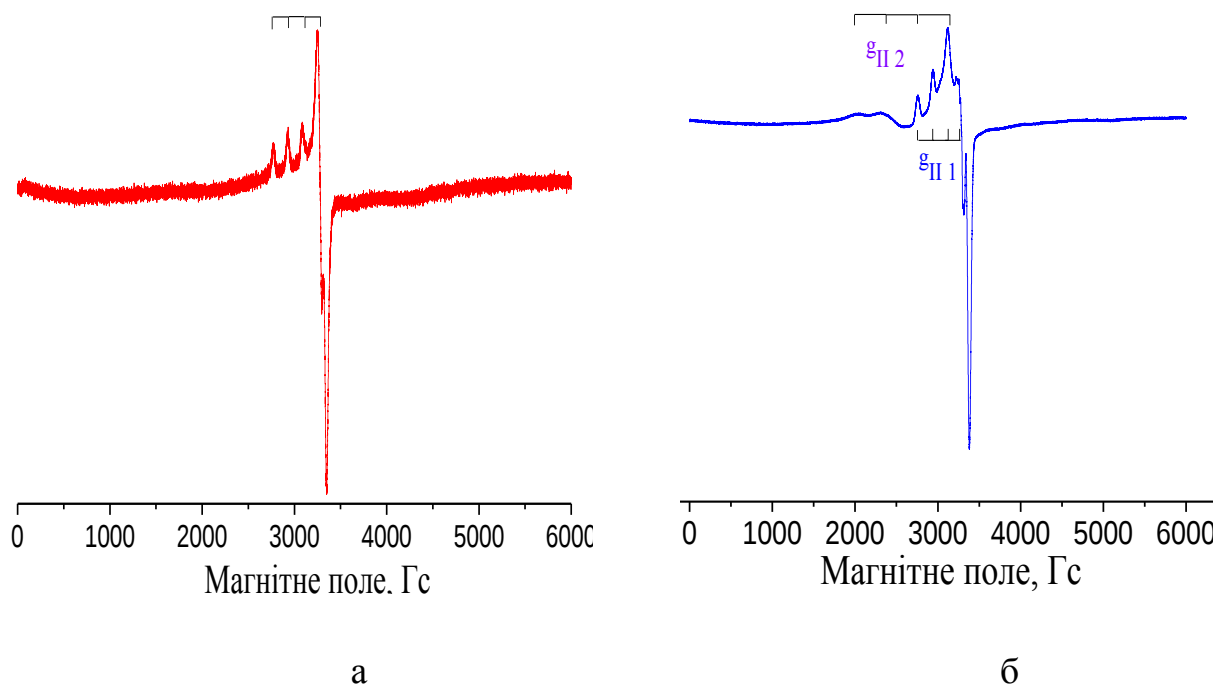


Рис. 3.9. ЕПР спектри ізолизованого в матриці хлороформ/толуен (40/60) (а) та введенного в СПУ в кількості 1% (б) комплексу Cu_3MnNCS (-163 °C).

Таблиця 3.5

Параметри спін-Гамільтоніану комплексу Cu_3MnNCS в ізольованому стані та в матриці СПУ

Система	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel}$, Гс	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$, Гс
Cu_3MnNCS в засклованій матриці хлороформ/толуен (40/60) (-163 °C)	2,2400	160	2,0400	22
СПУ-1% Cu_3MnNCS (-163 °C)	2,2110	184	2,0150	-
	2,6900	369	2,0160	-

3.3.2.3. Стан йону Cu^{2+} в СПУ/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Вплив часу формування. Завдяки найбільш чіткому розділенню компонент спектру β -дикетонатів Cu^{2+} , зокрема $\text{Cu}(\text{acac})_2$, а також багаторічному ґрунтовному дослідженню координаційної взаємодії цих сполук на модельних системах [76, 158], нами на прикладі систем СПУ/ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ було проаналізовано не лише стан йону Cu^{2+} при введенні в СПУ матрицю, а й додатково оцінено вплив часу формування систем на координаційне оточення йону Cu^{2+} .

Спектри ЕПР $\text{Cu}(\text{acac})_2$, як в ізольованому стані (рис.3.10), так і після введення в СПУ (рис. 3.10, б) характеризуються анізотропією g -фактора та наявністю надтонкої структури з розділеними паралельними та перпендикулярними компонентами та уширеними компонентами в області $g_{\parallel}$. У табл. 3.6 наведено розраховані параметри спектрів.

Тобто, спостерігається збільшення значень $g_{\parallel}$ з одночасним зменшенням значень $A_{\parallel}$ (табл. 3.6) для йону Cu^{2+} металокомплекса, введеного в СПУ з різним часом формування, порівняно з відповідними параметрами для йону Cu^{2+} в ізольованому стані. Це вказує на взаємодію металокомплексу з електронно-донорними групами СПУ з утворенням комплексів різного складу і симетрії зі збереженням їх тетрагональної структури. Такий вигляд спектру свідчить також про аморфність матриці, в якій знаходиться металокомплекс.

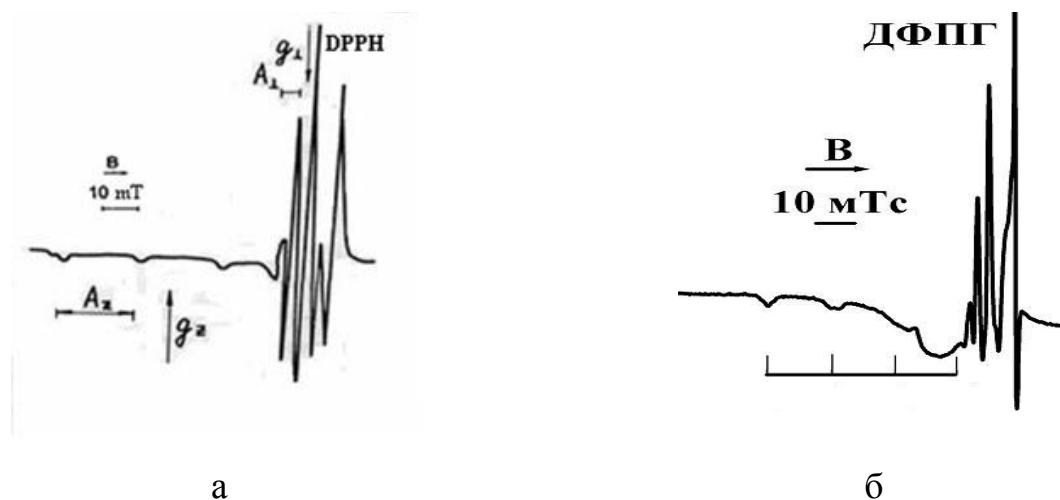


Рис.3.10. ЕПР спектр ізолюваного в матриці хлороформ/толуол (196 °C) $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (взято з [148]) (а) та СПУ/1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (б).

При порівнянні стану йону Cu^{2+} в СПУ з різним часом формування між собою спостерігали зменшення значень $g_{||}$ йону Cu^{2+} металокомплекса від 2,292 до 2,268 зі збільшенням часу формування систем. Це вказує на переважну взаємодію металокомплексу з NH-групою (значення $g_{||} > 2,8$) для системи з найдовшим часом формування, через C=O групи для системи з середнім часом формування до утворення комплексів переважно через C–O–C групи (значення $g_{||} > 2,6$) для систем з найнижчим часом формування [148].

Таблиця 3.6

Параметри спін-Гамільтоніану $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в ізолюваному стані та в СПУ

Система	g		$A, 10^4 \cdot \text{см}^{-1}$	
	$g_{ }$	$g_{\perp}$	$A_{ }$	$A_{\perp}$
* $\text{Cu}(\text{асас})_2$	2,250	2,052	189	24
СПУ-1%Cu-1	2,292	2,064	183	29
СПУ-1%Cu-2	2,274	2,057	169	29
СПУ-1%Cu-3	2,268	2,064	177	29
*ізолюваний комплекс $\text{Cu}(\text{асас})_2$ у засклованій матриці хлороформ/толуол (40/60) (при 196 °C) [148].				

При цьому, слід зазначити, що в усіх системах наявна взаємодія металокомплексу з усіма типами електроно-донорних груп СПУ, проте в різному співвідношенні, залежно від часу формування систем. Це зумовлено як зниженням в'язкості систем при формуванні, що усувають або зменшують стеричні та дифузійні перешкоди для утворення координаційних зв'язків, а також дозволяє утворювати найбільш енергетично вигідні зв'язки.

3.3.2.4. Стан купрумвмісного зонду в матриці СПУ. Оскільки металокомплекси з йонами Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} є парамагнітними центрами, можна оцінити безпосереднє оточення вказаного йону, досліджуючи ЕПР параметри йонів даних металокомплексів. При дослідженні зразків, в яких йон металовмісного модифікатора не є парамагнітним, наприклад йон Co^{3+} , можна вводити парамагнітний зонд (ПЗ), наприклад етилацетоацетат Cu^{2+} ($\text{Cu}(\text{eacac})_2$). Аналіз параметрів ЕПР спектрів такого зонду також може надати інформацію про тип та відносну кількість тих груп, які не взяли участь у комплексоутворенні з металовмісним модифікатором і залишилися вільними для взаємодії з самим зондом.

Оскільки, в нашому випадку, і зонд, і купрумвмісний металокомплекс належать до β -дикетонатів Cu^{2+} , спектри парамагнітного зонду в СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ з різним часом формування (рис. 3.11) схожі за симетрією до спектрів власного сигналу $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в засклованій матриці та у матриці СПУ (рис. 3.11, а, б).

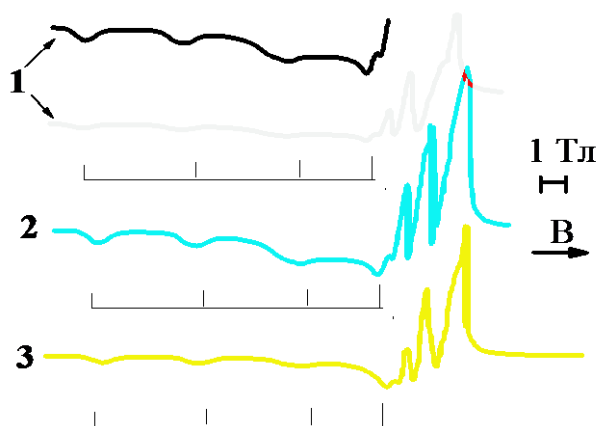


Рис. 3.11. ЕПР спектри зонду $\text{Cu}(\text{eacac})_2$, введеного в СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$: СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -1 (1), СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -2 (2), СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -3 (3).

Вони також характеризуються анізотропією g -фактора та наявністю надтонкої структури з розділеними паралельними та перпендикулярними компонентами та уширеними компонентами в області $g_{\parallel}$.

Збільшення значень $g_{\parallel}$ з одночасним зменшенням значень $A_{\parallel}$ (Додаток В) для йону Cu^{2+} зонда в СПУ, порівняно з відповідними параметрами для йону Cu^{2+} зонда в ізольованому стані, також свідчать про участь йону зонда в комплексоутворенні з електроно-донорними групами СПУ.

При цьому для систем СПУ/1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ з різним часом формування спостерігали протилежну залежність в значеннях $g_{\parallel}$, ніж для власного сигналу $\text{Cu}(\text{асас})_2$ в СПУ.

Для вихідних СПУ-0 та СПУ з 1, 5% $\text{Co}(\text{асас})_3$ та 5% $\text{Cu}(\text{асас})_2$, спостерігається схожа тенденція. Для СПУ, модифікованих $\text{Cr}(\text{асас})_3$ значення $g_{\parallel}$ залишаються майже незмінними, а значення $A_{\parallel}$ мають тенденцію до зниження. Для СПУ/1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ спостерігається зниження $g_{\parallel}$ та $A_{\parallel}$.

Серед груп, з якими може вступати в комплексоутворення йон металу ($-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ та $\text{N}-\text{H}$) зі збільшенням часу формування систем ймовірність утворення комплексів метал- N збільшується.

Отже, при введенні *in situ* $\text{Cu}(\text{асас})_2$ відбувається утворення комплексів між металокомплексом і матрицею СПУ з включенням додаткових агентів комплексоутворення у внутрішню координаційну сферу комплексу. Або ж у випадку ацетилацетонатів трьохвалентних йонів металів можлива взаємодія атомів кисню лігандів металокомплексів з функціональними групами СПУ, що веде за собою зміну симетрії комплексів.

3.4. Мікрогетерогенна будова сітчастих поліуретанів з ВНТ та/або металокомплексами

Введення в СПУ *in situ* ВНТ та/або металокомплексів різної будови, до того ж здатних утворювати координаційні зв'язки з електроно-донорними групами СПУ, може привести до додаткового структурування системи на

нанорівні [101, 109, 159]. З цією метою було досліджено вплив ВНТ та металокомплексів на структуру та характер ближнього впорядкування в досліджуваних системах.

3.4.1. Вплив металокомплексів та нанотрубок на характер ближнього впорядкування СПУ. На рис. 3.12-3.15 представлені ширококутові дифрактограми для СПУ з металокомплексами та/або ВНТ.

На дифрактограмах для всіх досліджуваних систем присутній максимум дифузного типу (рис.3.12 - 3.15) з кутовим положенням 20° і відповідним брегівським періодом 0,44 нм.

Такий вигляд дифрактограм є характерним для сегментованих СПУ і свідчить про збереження аморфної структури СПУ при введенні як металокомплексів, так і ВНТ.

Введення ВНТ в СПУ в кількості 1 та 3% не впливає на кутове положення максимумів дифузного типу та їх інтенсивність, порівняно з СПУ-0 (рис. 3.12).

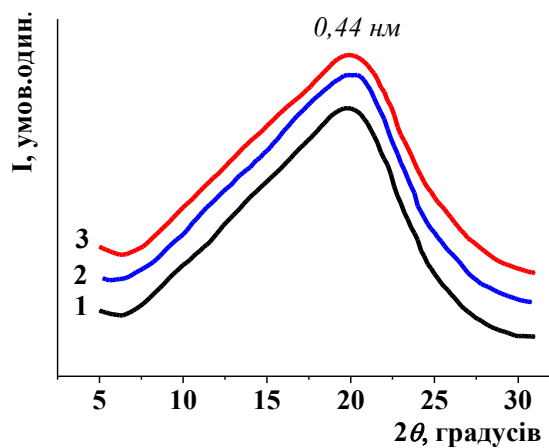


Рис. 3.12. Криві ШКРРП для СПУ-0 (1), СПУ/1%ВНТ (2), СПУ/3% ВНТ (3).

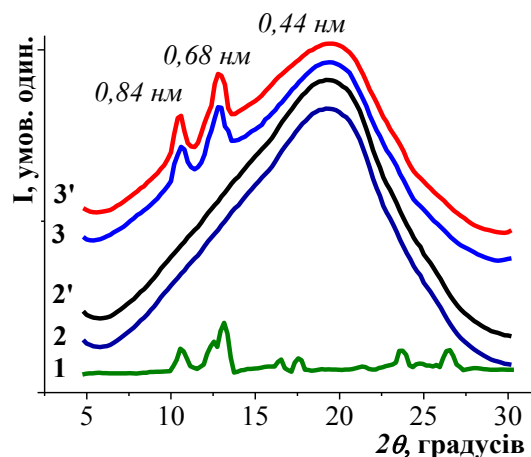


Рис. 3.13. Криві ШКРРП для кристалічного $\text{Co}(\text{асас})_3$ (1), СПУ-0 (2), СПУ/1%ВНТ (2'), СПУ/5% Co -1 (3), СПУ/5% $\text{Co}(\text{асас})_3$ /1%ВНТ (3').

Проте, при введенні $\text{Co}(\text{асас})_3$ спостерігається поява кристалічних рефлексів з кутовим положенням (2θ) $10,6$ та 13° з відповідним Брегівським

періодом 0,84 та 0,68 нм (рис. 3.13, криві 3, 3'). Положення вказаних рефлексів збігається з положенням аналогічних кристалічних рефлексів $\text{Co}(\text{асас})_3$ (рис. 3.13, крива 1).

Аналогічна картина спостерігається і для СПУ при введенні 1 та 5% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (рис. 3.14) та 1% $\text{Cr}(\text{асас})_3$.

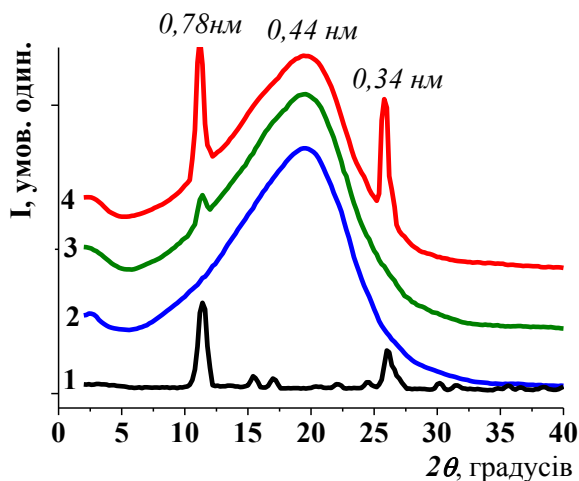


Рис. 3.14. Криві ШКРРП для $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (1), СПУ-0 (2), СПУ/1% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (3) та СПУ/5% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (4).

Так, для СПУ, вже при 1% вмісті $\text{Cu}(\text{асас})_2$, з'являється кристалічний максимум з кутовим положення $11,3^\circ$. При введенні 5% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ спостерігається вже 2 кристалічні рефлекси при $11,3$ та 26° , яким відповідає Брегівський період 0,78 та 0,34 нм (рис. 3.14).

Поява таких кристалічних рефлексів пов'язана з тим, що за рахунок координаційної взаємодії металокомплексів з електронно-донорними групами СПУ, ацетилацетонати металів нерівномірно розподіляються в об'ємі аморфної матриці і, внаслідок часткової сегрегації, утворюють кристалічні мікрообласті.

Вплив часу формування систем. В тому числі було проаналізовано вплив часу формування систем на розмір і характер розподілу кристалічних мікрообластей в СПУ/ $\text{Me}(\text{асас})_x$. Так, на рис. 3.15 представлено ширококутові рентгенограми для систем СПУ/5% $\text{Co}(\text{асас})_3$ з різним часом формування. У табл. 3.7 наведено розраховані зі спектрів параметри

кристалічності систем за формулами Шеррера (формула 2.6) та Метьюза (формула 2.7) (таб. 3.7.) [155].

З рис. 3.15 видно, що зі збільшенням часу формування систем інтенсивність кристалічних рефлексів зростає. При цьому спостерігається ще й помітний перерозподіл інтенсивності рефлексів при 10,6 та 13°. Це може бути пов'язано з перебудовою самих кристалів та зміною їх симетрії.

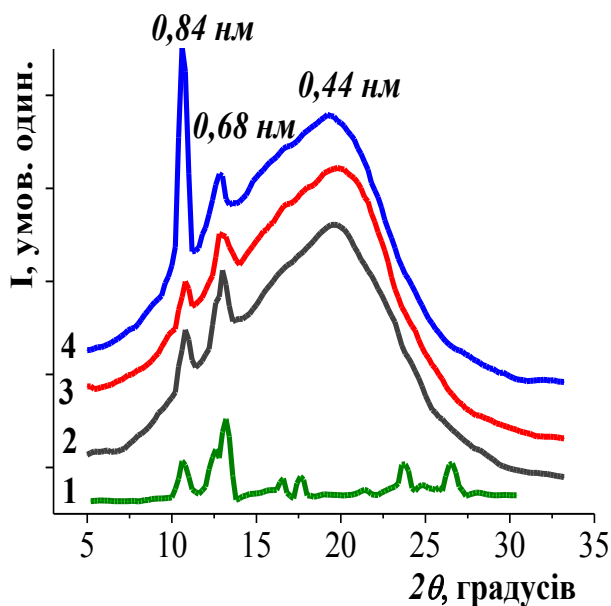


Рис. 3.15. Криві ШКРРП для кристалічного $\text{Co}(\text{acac})_3$ (1) та для СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ з різним часом формування: СПУ/5% Co -1 (2), СПУ/5% Co -2 (3) та СПУ/5% Co -3 (4).

Розрахований ефективний розмір кристалітів (L) за Шеррером, як і ступінь кристалічності ($\chi_{\text{кр}}$) за Метьюзом зі збільшенням часу формування також зростають (табл. 3.7).

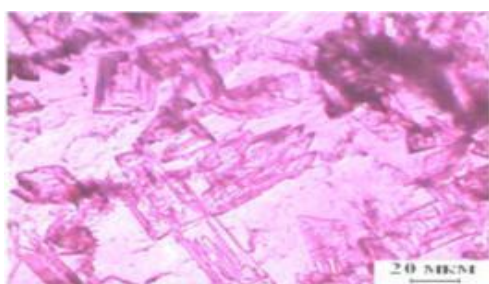
Так, для СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -1 L_1 становить 17 нм, а для СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -3 цей показник зростає до 24 нм (дані значення, розраховані зі значень кристалічних рефлексів при 10,6 градусах). Значення $\chi_{\text{кр}}$ зі збільшенням часу формування зростають від 0,94 до 1,5 %.

Таблиця 3.7

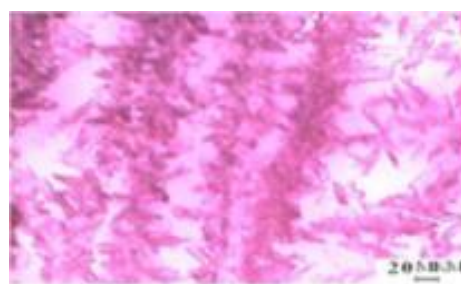
**Параметри кристалічності для СПУ/5% Со(асас)₃ з різним часом
формування**

Система	Розмір кристалітів за Шеррером		Доля кристалічності за Метьюзом $\chi_{кр}$, %
	$2\theta_1$, град.	L_1 , нм	
Со(асас) ₃	10,6	16,3	
СПУ-0	-	-	-
СПУ/5%Со(асас) ₂ -1	10,6	17	0,94
СПУ/5%Со(асас) ₂ -2	10,6	17	1,05
СПУ/5%Со(асас) ₂ -3	10,6	24	1,5

Дані оптичної мікроскопії на пропускання та скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.16) також показують присутність кристалів.



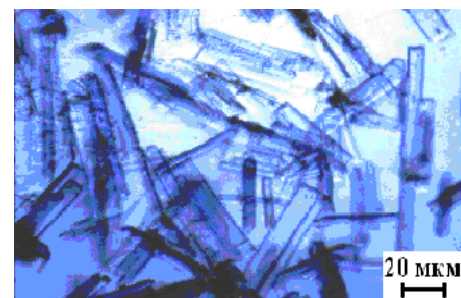
а



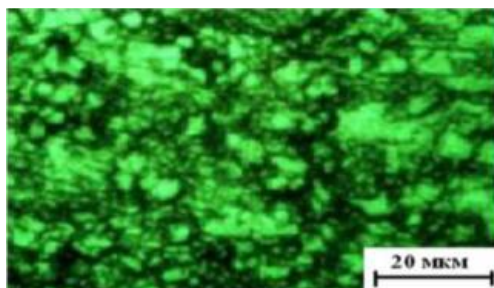
б



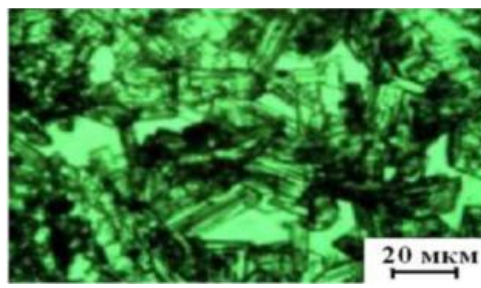
в



г



д



е

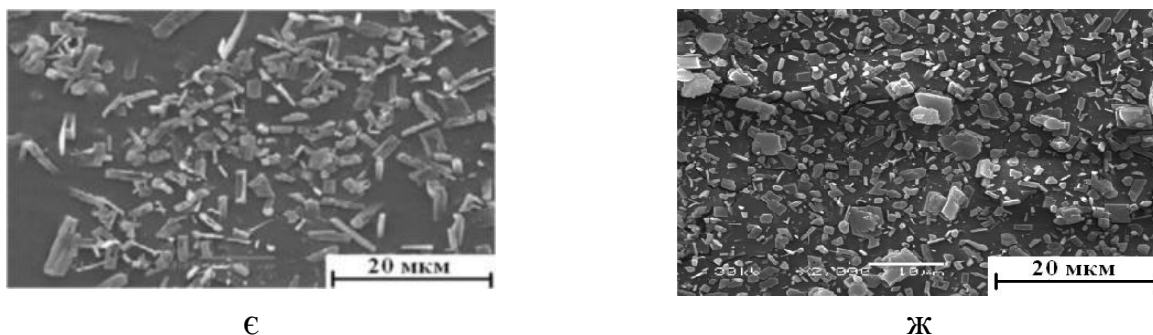


Рис. 3.16. Мікрофотографії оптичної мікроскопії (а-е) та СЕМ (є-ж) для СПУ/5%Cr(асас)₃-1 (а), СПУ/5%Cr(асас)₃-3 (б); СПУ/5%Cu(асас)₂-1 (в), СПУ/5%Cu(асас)₃-3 (г), СПУ/5%Co(асас)₃-1 (д, є), СПУ/5%Co(асас)₃-3 (є, ж).

Кристали забарвлених в колір модифікатора. Форма і розмір кристалів залежить від типу металокомплексу, його вмісту, а також часу формування системи. Аналіз мікрображень також дозволяє оцінити розмір кристалів.

Для СПУ/Cu(асас)₂ показано зростання розмірів кристалів зі збільшенням кількості металокомплексу. При зростанні концентрації введеного Cu(асас)₂ від 1 до 5% розмір кристалів зростає від 40 до 60 мкм (рис. 3.16, в і г).

Отже, досліджувані СПУ зберігають аморфну структуру. Проте, при введенні металокомплексів спостерігається сегрегація частини цих металокомплексів з об'єму аморфної СПУ матриці з утворенням кристалів, розмір, форма і розподіл яких залежить від умов формування систем.

3.4.2. Мікрогетерогенна будова СПУ з ВНТ та/або металокомплексами за даними малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП). Вище зазначалося, що введення металокомплексів в СПУ *in situ* не тільки прискорює реакцію уретаноутворення, а й може додатково структурувати полімерну матрицю внаслідок комплексоутворення між йонами металу та групами СПУ. Така взаємодія в системах повинна впливати на мікрогетерогенну структуру матеріалів. Крім того, додавання ВНТ, які можуть організовуватися в кластери з формуванням фрактальних структур, так само буде значно змінювати систему на рівні дальнього порядку. Тому, за допомогою методу МКРРП було

проаналізовано вплив ВНГ та/або металокомплексів на мікрогетерогенну структуру досліджуваних СПУ.

3.4.2.1. Мікрогетерогенна будова СПУ з металокомплексами. Вплив кількості модифікатора та часу формування. На рис. 3.17 наведено дифрактограми МКРРП для вихідного та кобальтвмісних СПУ.

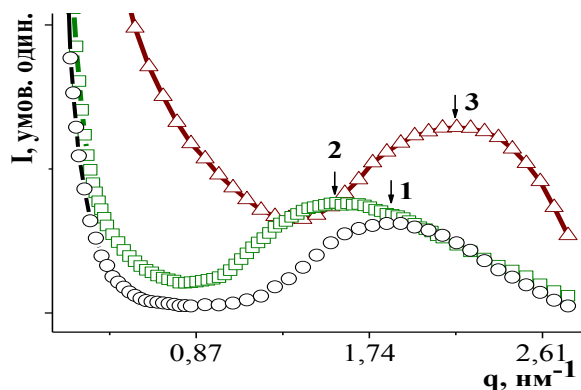


Рис. 3.17. Профілі МКРРП для СПУ-0-1 (1), СПУ/1%Co(асас)₃-1 (2), СПУ/5%Co(асас)₃-1 (3).

У табл. 3.8 наведено параметри мікрогетерогенної структури цих систем.

Таблиця 3.8

**Параметри мікрогетерогенної структури вихідного СПУ,
СПУ, з різним вмістом Co(асас)₃ та різним часом формування**

СПУ	q_m , nm^{-1}	d , nm	$\langle \Delta \rho^2 \rangle \cdot 10^3$, моль $\cdot e^2 / \text{cm}^6$	Q , відн.од.
СПУ-0-1	1,9	3,3	0,166	1,1
СПУ/1%Co(асас) ₃ -1	1,6	3,9	0,285	0,4
СПУ/5%Co(асас) ₃ -1	1,7	3,7	0,69	0,9
СПУ/5%Co(асас) ₃ -2	2,2	2,9	0,554	0,6

На профілях інтенсивності МКРРП (рис. 3.17) наявні інтерференційні максимуми дифузного типу з положенням (q_m) від 1,6 до 2,2 nm^{-1} та відповідними Брегівськими періодами від 3,9 до 2,9 nm (табл. 3.8). Ці максимуми є характерними для сегментованих ПУ і вказують на існування

періодичності у просторовому розташуванні елементів розсіювання з різною електронною густиною (чергування гнучких та жорстких блоків ПУ) [139, 160]. Проте, видно, що введення металокомплексів в різних кількостях супроводжується зсувом максимумів та збільшенням їх інтенсивності. Така картина спостерігається і для СПУ з іншими досліджуваними металокомплексами.

Так, при введенні $\text{Co}(\text{асас})_3$ спостерігається зсув максимумів у бік менших значень q_m , порівняно з СПУ-0 (рис. 3.17, табл. 3.8). Це може свідчити про збільшення періодичності в чергуванні гнучких і жорстких блоків СПУ. При цьому, спостерігається зростання значень середнього квадрату флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) та інваріанту Порода (Q), що вказує на ущільнення матриці за рахунок комплексоутворення з металокомплексами.

Навпаки, при збільшенні часу формування систем (рис. 3.18) максимуми зсуваються в сторону більших значень q_m зі зменшенням $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ та Q.

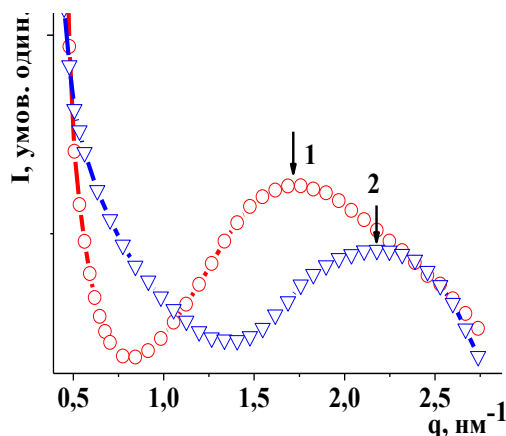


Рис. 3.18. Профілі МКРРП для СПУ/5% $\text{Co}(\text{асас})_3$ -1 (1), СПУ/5% $\text{Co}(\text{асас})_3$ -2 (2).

Це може вказувати на зменшення періодичності в чергуванні гнучких і жорстких блоків СПУ за рахунок формування відрелаксованішої системи і утворення координаційних зв'язків між металокомплексом та групами СПУ.

Підвищення інтенсивності дифракційних максимумів при введенні $\text{Co}(\text{асас})_3$ може вказувати на збільшення кількості елементів розсіювання в даному діапазоні.

3.4.2.2. Мікрогетерогенна будова сітчастих поліуретанів з введеними комплексами Cu_3Mn . Для СПУ з металокомплексами Cu_3Mn так само, як і для інших металовмісних систем спостерігається схожа картина. Проте, вона має деякі відмінності (рис. 3.19).

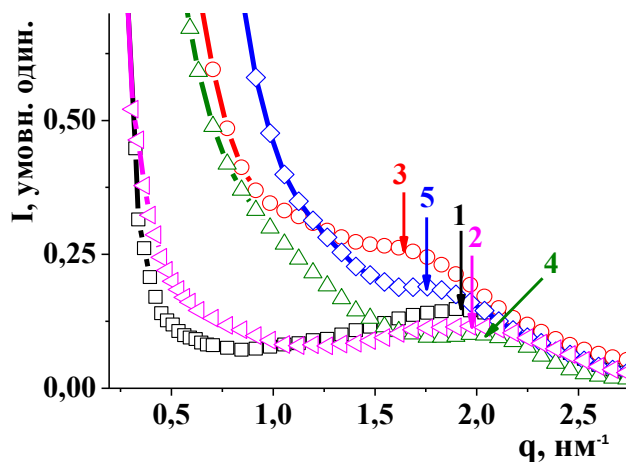


Рис. 3.19. Криві МКРРП для СПУ-0 (1) та СПУ з 1% Cu_3MnI_3 (2), Cu_3MnBr (3), Cu_3MnNCS (4), Cu_3MnBF_4 (5).

Періодичність в розташуванні областей з різною величиною електронної густини змінюється від 3,1 до 3,7 нм (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Параметри мікрогетерогенної будови СПУ з комплексами Cu_3Mn

№	Система	q , нм ⁻¹ 1	d , нм	$\langle \Delta\rho^2 \rangle \cdot 10^3$, моль $\cdot e^2 / \text{см}^6$	Q , відн. один.
1	СПУ - 0	1,9	3,3	0,121	0,73
2	СПУ/1% Cu_3MnI_3	1,9	3,3	0,172	0,67
3	СПУ/1% Cu_3MnBr	1,7	3,7	0,279	1,25
4	СПУ/1% Cu_3MnNCS	2,0	3,1	0,177	0,77
5	СПУ/1% Cu_3MnBF_4	1,8	3,6	0,337	1,60

При цьому для СПУ/1% Cu_3MnBr (рис. 3.19, крива 3) та СПУ/1% Cu_3MnBF_4 (рис. 3.19, крива 5) спостерігали збільшення інтенсивності та зсув максимумів в сторону менших значень q_m , а також найвищі значення $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ та Q , порівняно з характеристиками для інших досліджуваних СПУ.

Це вказує на збільшення періодичності в розташуванні компонент СПУ та зростання їх електронної густини за рахунок утворення комплексів переважно з жорсткою компонентою.

3.4.2.3. Мікрогетерогенна будова систем СПУ/ВНТ. Введення вуглецевих нанотрубок в СПУ приводить до ще більшого зростання рівнів гетерогенності систем порівняно з системами СПУ/Me(lig)x. При цьому малокутовий максимум, характерний для сегментованих ПУ, для систем з ВНТ практично не проявляється (рис.3.20, вставка). Для одержання інформації про розмір та характер просторового розподілу областей мікрогетерогенності в СПУ, наповнених ВНТ використовували “фрактальний підхід”. Моделювання кривих розсіювання проводили за допомогою рівнянь Порода (3.1) та Гіньє (3.2):

$$I(q) \sim q^{-x}, \quad (3.1);$$

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (3.2)$$

де $x = D_f$, при $1 < x < 3$; $x = 6 - D_s$, при $3 < x < 4$; D_f , D_s – фрактальні розмірності для “масових” та “поверхневих” фракталів, відповідно, R_g – радіус інерції мікрогетерогенностей.

Встановлено, що середній розмір мікрогетерогенностей (R_g) становить 14,5 нм для систем СПУ/3%ВНТ та 10,5 нм для системи СПУ/3%ВНТ/1% Fe(асас)₃. Зменшення R_g для систем, модифікованих Fe(асас)₃, пов'язано з кінетичною стабілізацією та зменшенням агрегатоутворення в системі за рахунок каталітичної дії металокомплексу.

Поверхня мікрогетерогенностей та їх просторовий розподіл характеризуються параметрами фрактальних розмірностей D_f та D_s . Для системи СПУ/3%ВНТ розраховані значення цих параметрів складали: $D_s = 2,1$ (гладка поверхня), $D_f = 2,9$ (щільна упаковка), для системи СПУ/3%ВНТ/1% Fe(асас)₃ - $D_s = 2,7$ (шорстка (розвинена) поверхня, $D_f = 2,7$ (розгалужений розподіл мікрогетерогенностей).

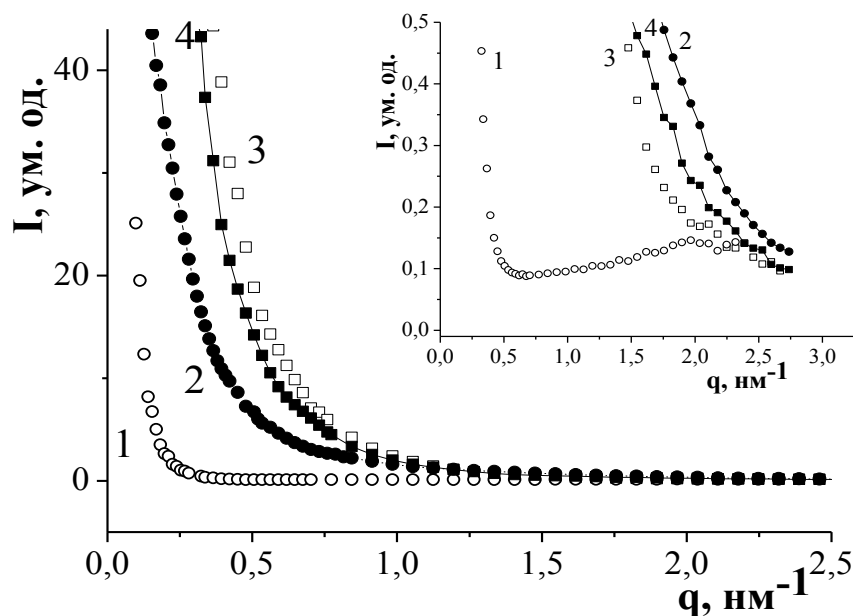


Рис. 3.20. Криві МКРРП для СПУ-0 (1), СПУ/1% Fe(асас)₃ (2), СПУ/3% ВНТ (3) та СПУ/1%ВНТ/1% Fe(асас)₃ (4).

Таблиця 3.10

Параметри мікрогетерогенної будови вихідного СПУ та СПУ з ВНТ та/або Fe(асас)₃

№	Система	D_f	D_s	R_g , нм
1	СПУ - 0	-	2,5	-
2	СПУ/1% Fe(асас) ₃	-	2,1	-
3	СПУ/3% ВНТ	2,9	2,0	14,5
4	СПУ/3%ВНТ/1% Fe(асас) ₃	2,7	3,0	10,5

Отже, введення комплексів металів впливає на періодичність в чергуванні сегментів СПУ. Введення в матрицю СПУ ВНТ сприяє формуванню поверхневих та масових фракталів. При формуванні потрібних систем вклад в мікрогетерогенну будову вносять як ВНТ, так і металокомплекси.

3.5. Гетерогенність сітчастих поліуретанів з ВНТ та/або металокомплексами за даними ЕПР аналізу з використанням нітросильного парамагнітного зонду.

Тоді як метод МКРРП вказує на наявність гетерогенності систем та зміну її при додаванні металокомплексів, а також дає можливість оцінити параметри цих систем, важливим залишається порівняння гетерогенності та щільності систем між собою. Це можна оцінити за допомогою введеного в СПУ парамагнітного зонду ТЕМПО, який здатен обертатися в електромагнітному полі. Таким чином, при потраплянні зонду в щільніші ділянки систем (жорсткі компоненти СПУ), обертання зонду буде ускладнене і тому повільнішим. І, навпаки, зонд буде рухатися відносно швидко при потраплянні в область з гнучкими компонентами СПУ.

Як видно з рис. 3.22, спектри ТЕМПО у СПУ не є ізотропними, на відміну від спектру ТЕМПО у гомогенному середовищі (рис. 3.21).

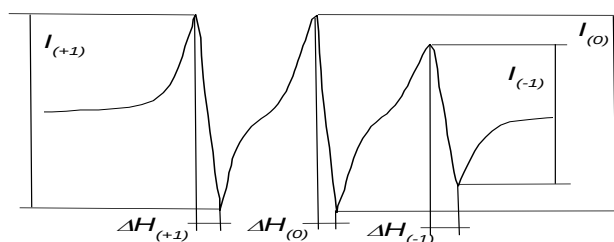


Рис. 3.21. Спектр ТЕМПО в гліцерині.

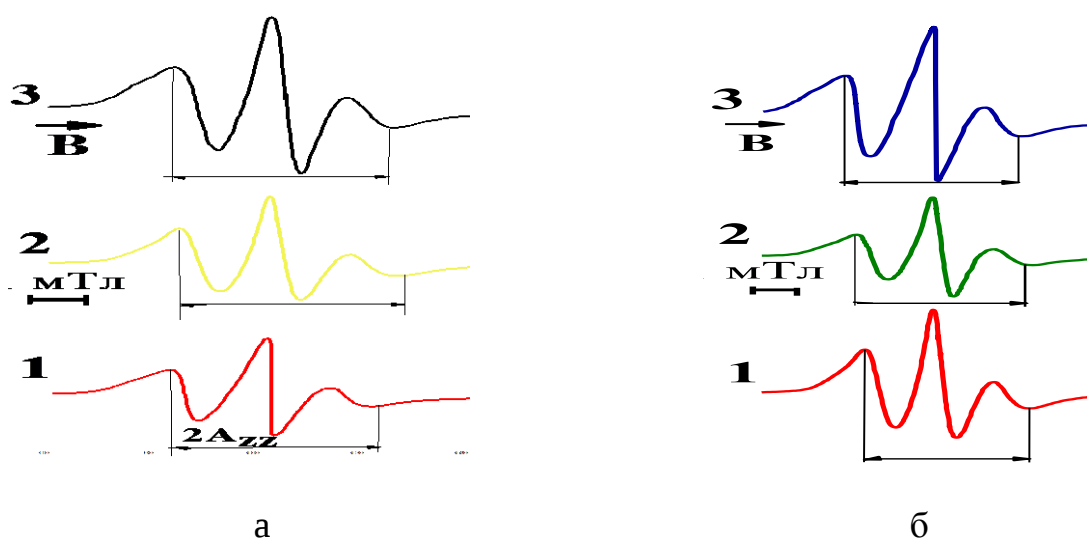


Рис. 3.22. Спектри пмз у СПУ-0 (1), СПУ/1% Co(асас)₃ (2) та СПУ/5% Co(асас)₃ (3) (а) та в СПУ з різним часом формування: СПУ/1% Co(асас)₃-1 (1), СПУ/1% Co(асас)₃-2 (2) та СПУ/1% Co(асас)₃-3 (б).

У табл. 3.11 приведені параметри гетерогенності систем залежно від обраного металокомплексу, введеного у кількості 1%.

Таблиця 3.11

Час кореляції обертання (τ) для СПУ, модифікованих $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ та $\text{Co}(\text{acac})_3$

№	Система	СПУ-1		СПУ-2		СПУ-3	
		$\tau_{\text{кор}}$	$2A_{zz}$	$\tau_{\text{кор}}$	$2A_{zz}$	$\tau_{\text{кор}}$	$2A_{zz}$
1	СПУ-0	80	5,85	82	4,06	74	3,80
2	СПУ/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$	79	4,15	93	4,06	101	4,22
3	СПУ/5% $\text{Cr}(\text{acac})_3$	83	4,68	91	4,31	111	4,39
4	СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$	52	3,10	95	4,15	98	3,57
5	СПУ/5% $\text{Cu}(\text{acac})_2$	96	4,19	73	4,06	83	3,83
6	СПУ/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$	88	4,07	93	4,15	94	4,15
7	СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$	78	4,15	91	4,15	93	4,23
8	СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	89	4,10	91	4,14	90,5	4,12
9	СПУ/5% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	94	4,14	96	4,11	97,5	4,08

Згідно даних табл. 3.11. у всіх випадках введення металокомплексів у СПУ впливає на величину $2A_{zz}$. Зокрема, для СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ спостерігається звуження спектру пмз, порівняно з СПУ-0. При цьому зменшення розрахованого значення τ для СПУ, що містять 1% модифікатора вказує на зростання рухливості зонда в таких СПУ. Зі збільшенням концентрації модифікатора величини $2A_{zz}$ та $\tau_{\text{кор}}$ зростають, що може бути наслідком зростання жорсткості та гетерогенності металовмісної системи і узгоджується з даними механічних досліджень та МКРРП [109].

Зі збільшенням тривалості формування спостерігається як зростання величини $2A_{zz}$ (ширини спектру пмз), так і величини $\tau_{\text{кор}}$ (загальмованість обертальної дифузії пмз), що вказує на подальше збільшення гетерогенності системи.

Цей результат узгоджується з оптичними мікрозображеннями металовмісних СПУ, які відмічають зростання кількості та/або розмірів металовмісних мікрокристалічних областей при збільшенні часу формування плівок (рис. 3.16).

З таблиці 3.11 видно, що зі зростанням часу формування для металовмісних СПУ, величина τ має тенденцію до зростання, тобто відбувається зменшення рухливості зонду. Цей результат, а також одночасне зростання величини $2A_{zz}$ можна пояснити зростанням кількості «повільних» пмз, внаслідок зростання кількості більш щільних мікрокристалічних областей у СПУ з металокомплексами. Тоді як тенденція до зростання $\tau_{\text{кор}}$ при значному зменшенні величини $2A_{zz}$ для пмз у СПУ-0 вказує на зменшення гетерогенності матриці та її ущільнення при збільшенні часу формування плівки.

Для СПУ, модифікованих ацетилацетонатами перехідних металів найвищі значення $\tau_{\text{кор}}$ спостерігаються для систем СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ та СПУ/5% $\text{Fe}(\text{acac})_3$,

Таким чином, згідно одержаних даних присутність сполуки металу у полімері веде до зростання жорсткості металовмісних СПУ, порівняно з безметальними СПУ-0. Збільшення асиметрії спектрів, тенденція до зростання величини часу кореляції $\tau_{\text{кор}}$ та одночасне зростання ширини спектру пмз $2A_{zz}$ у металовмісних СПУ зі зростанням тривалості формування свідчить про зростання гетерогенності полімерів та частки «повільних» пмз в них за таких умов. Натомість, для пмз у СПУ-0 незначна зміна $\tau_{\text{кор}}$ при помітному зменшенні величини $2A_{zz}$ при збільшенні часу формування плівки вказує на зменшення гетерогенності безметальної матриці та її ущільнення.

Гетерогенність сітчастих поліуретанів з ВНТ. Для наповнених ВНТ СПУ різна фрактально-кластерна організація структури може впливати на гетерогенність синтезованих композитів.

Для СПУ, наповнених ВНТ значення $\tau_{\text{кор}}$ представлені у табл. 3.11. У порівнянні з немодифікованими системами введення *in situ* $\text{Fe}(\text{acac})_3$ або наповнення матриці СПУ сприяє зростанню часу кореляції зонду (табл. 3.12).

Але введення металовмісного модифікатора дещо меншою мірою підвищує $\tau_{\text{кор}}$ $\text{Fe}(\text{acac})_3$, як зазначалося вище при введенні в поліуретанову матрицю на стадії

формування не здатний до утворення мікрокристалічних областей, але внаслідок комплексоутворення сприяє ущільненню матриці ПУ.

Таблиця 3.12

Час кореляції обертання ($\tau_{\text{кор}}$) для СПУ з ВНТ та/або $\text{Fe}(\text{acac})_3$

№	Система	$\tau_{\text{кор}} 10^{-10}, \text{с}$	$2A_{zz}$
1	СПУ-0	85	4,53
2	СПУ/1% ВНТ	103	4,97
3	СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	96	4,31
4	СПУ/0,1%ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	104	5,03
5	СПУ/3%ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	102	4,96

Для системи СПУ/1% ВНТ відбувається помітне зростання часу кореляції. Це можна пояснити тим, що внаслідок агрегації ВНТ, створюються перешкоди для вільного обертання зонду. Логічно було б передбачити, що для потрібних систем СПУ/ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ значення $\tau_{\text{кор}}$ повинне було б ще зростати у порівнянні з подвійними металовмісними або наповненими системами, але цього не відбувається. Це пояснюється тим, що внаслідок каталітичного ефекту $\text{Fe}(\text{acac})_3$ забезпечується рівномірний розподіл наповнювача в об'ємі матриці і загальна частка повільних і швидких зондів для систем знаходиться приблизно на однаковому рівні.

3.6. Теплофізичні характеристики СПУ з ВНТ та/або металокомплексами за даними ДСК

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) дозволяє оцінити зміни термодинамічної неоднорідності СПУ при введенні металокомплексів та /або ВНТ. Так, в табл. 3.13 показано зміну теплофізичних характеристик СПУ при введенні 1 % металокомплексів різної будови.

Так, T_c СПУ з металокомплексами знижується від $-10,9$ до $-16,3^\circ\text{C}$, порівняно з СПУ-0. Це скоріш за все пов'язано з утворенням координаційних зв'язків

металокомплекс - уретанова компонента СПУ, що сприяє вивільненню гнучкої олігоетерної компоненти СПУ від водневих зв'язків.

Це веде до підвищення рухливості гнучкої компоненти, T_c якої в результаті цього знижується. Ці дані узгоджуються також з даними по комплексоутворенню за результатами ЕПР. Серед представленого ряду вимірів найнижчою є T_c для систем СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Таблиця 3.13

Теплофізичні властивості вихідного СПУ та СПУ з металокомплексами

№	Системи	T_c , °C	ΔC_p , Дж/(г·°C)	$T_{\text{поч.}}$, °C	$T_{\text{кін.}}$, °C	ΔT
1	СПУ-0	-10,9	0,49	-22,1	0,8	22,9
2	СПУ/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$	-13,1	0,96	-27,6	1,6	29,2
3	СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$	-13,6	0,99	-28,6	1,3	29,9
4	СПУ/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$	-14,4	0,99	-27,1	-1,6	25,5
5	СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	-16,3	1,05	-31,5	-1,1	30,4

Збільшення значень ΔC_p в металовмісних системах так само пов'язано з вивільненням гнучкої компоненти в результаті комплексоутворення з жорсткою компонентою. Найбільший стрибок ΔC_p (хоча і не значно вищий, ніж для СПУ з іншими металокомплексами) також спостерігається для системи СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Розширення інтервалу склування відбувається в такому ряду:

СПУ-0 < СПУ/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ < СПУ/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ < СПУ/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ < СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Таке збільшення інтервалу склування металовмісних СПУ відповідає розширенню набору сегментів, які беруть участь у склуванні.

Також було досліджено вплив ВНТ на термодинамічні параметри СПУ. Так, в табл. 3.14 наведено результати вимірювання теплофізичних параметрів систем СПУ/ВНТ.

Таблиця 3.14

Теплофізичні параметри вихідного СПУ, СПУ з ВНТ та Fe(acac)₃

№	Системи	T _c , °C	ΔC _p , Дж/(г·°C)	T _{поч.} , °C	T _{кін.} , °C	ΔT
1	СПУ-0	-10,9	0,49	-22,1	0,8	22,9
2	СПУ/0,5% ВНТ	-10,6	0,49	-20,7	1,3	22,0
3	СПУ/3% ВНТ	-8,7	0,48	-20,7	-0,8	19,9
4	СПУ/3% ВНТ/1% Fe(acac) ₃	-10,1	0,49	-22,3	-0,8	21,5

При введенні ВНТ і збільшенні його концентрації спостерігається підвищення T_c. T_{поч.}, звужується ΔT та практично не змінюється ΔC_p (табл. 3.14). Для всіх систем СПУ/ВНТ спостерігається зсув T_c у бік вищих температур, що пояснюється підвищенням рухливості олігоетерної компоненти СПУ.

При введенні ВНТ і збільшенні його концентрації спостерігається підвищення T_c. T_{поч.}, звужується ΔT та практично не змінюється ΔC_p (табл. 3.14).

Для всіх систем СПУ/ВНТ спостерігається зсув T_c у бік вищих температур, що пояснюється підвищенням рухливості олігоетерної компоненти СПУ. Можливо це зумовлено тим, що ВНТ створюють стеричні перешкоди між сегментами макромолекул і зменшують можливість останніх до утворення водневих зв'язків. А також не можна виключати можливості взаємодії самих ВНТ з макромолекулами СПУ за рахунок перекривання π-π-орбіталей ВНТ та ароматичних кілець СПУ. Також на поверхні ВНТ знаходиться невелика кількість гідроксильних та карбоксильних груп, які також можуть утворювати Н-зв'язки з СПУ, тим самим вносячи свій вклад у вивільнення гнучких сегментів СПУ.

Для системи СПУ/3% ВНТ/1% Fe(acac)₃ T_c дещо знижується, порівняно з СПУ/3% ВНТ, проте залишається вище, ніж для СПУ-0, Це також пов'язано з комплексоутворенням в системах та стеричними перешкодами в середині неї.

Структурування системи під впливом металокомплексів внаслідок комплексоутворення між ними та функціональними групами СПУ та утворення фрактальних структур з ВНТ в об'ємі полімерної матриці значно впливають на властивості одержаних систем.

Каталітична дія металокомплексів впливає на розподіл ВНТ, введених *in situ* в матрицю ПУ. Так, для систем СПУ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ характерним є більш рівномірний розподіл ВНТ в композиті. Це проявляється у формуванні агрегатів меншого розміру, що доведено за допомогою рентгенодифракційного аналізу.

Системи з металокомплексами характеризуються наявністю періодичності в чергуванні областей гетерогенної структури полімеру, що залежить від природи використаної комплексної сполуки. При введенні $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ та $\text{Cu}(\text{acac})_2$, в СПУ в об'ємі полімерної матриці спостерігається поява мікрокристалів.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ НАНОТРУБОК ТА МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ НА ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

Додавання в полімер ВНТ веде до утворення матеріалу, в якому поєднано властивості наповнювача (наприклад, електропровідність, теплопровідність, міцність на розрив, термостійкість та інші) та полімерної метриці (міцність на розрив, еластичність, стійкість до стирання тощо). В загальному випадку, властивості матеріалу будуть залежати від концентрації наповнювача. Так, при досягненні певної концентрації ВНТ (порогу перколяції) буде спостерігатися різкий стрибок (перколяційний перехід) тих чи інших властивостей матеріалу [39, 67].

Формування таких композитів *in situ* у присутності металокомплексів впливає на розподіл наповнювача в полімерній матриці, тим самим зсуваючи поріг перколяції та/або підвищуючи значення певних властивостей систем. Тому, в цьому підрозділі для зручності порівняння та оцінки впливу металокомплексів на властивості СПУ систем буде розглянуто системи СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x.

4.1. Властивості систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x

4.1.1. Електропровідність сітчастих поліуретанів з В Н Т та металокомплексами. При введенні в діелектричну полімерну матрицю електропровідних наповнювачів, в тому числі ВНТ, можна отримати електропровідний матеріал. Одним з основних завдань при цьому є досягнення оптимальних рівнів електропровідності системи при якомога меншій концентрації наповнювача. А також зменшення значень порогів перколяції, тобто концентрації наповнювача, при якій спостерігається стрибок властивостей.

Це можна досягнути варіюванням не тільки будови полімерної матриці та геометрії ВНТ, а й вибором ефективного способу введення наповнювача для забезпечення рівномірного розподілу ВНТ в матеріалі. Також не менш важливою задачею є зменшення вторинної агрегації наповнювача в об'ємі полімеру в процесі його формування.

Тому, з метою аналізу впливу розподілу ВНТ в об'ємі сітки поліуретану та процесів вторинної агрегації на електропровідність систем, нами було отримано композити СПУ/ВНТ без та в присутності каталізатора реакції зшивання полімеру.

4.1.1.1. Залежність електропровідності систем СПУ/ВНТ від концентрації ВНТ. Залежність електропровідності при постійному струмі (σ_{DC}) від вмісту ВНТ для систем СПУ/ВНТ зображена на рис. 4.1. Ця залежність має нелінійний характер. При зростанні вмісту ВНТ електропровідність систем повільно зростає до концентрації 0,6 %. У діапазоні концентрацій ВНТ 0,6 - 0,8 % спостерігається різкий стрибок електропровідності (перколяційний перехід).

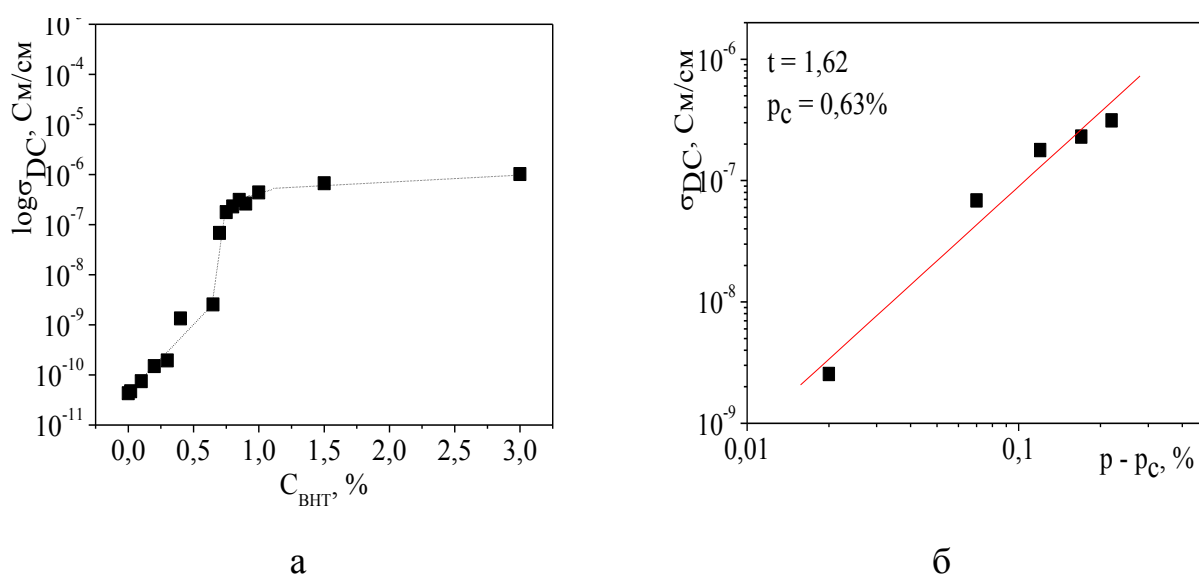


Рис. 4.1. Залежність електропровідності при постійному струмі від концентрації ВНТ у системах СПУ/ВНТ (а) та аналіз даних провідності за допомогою скейлінгового рівняння (б).

Таке різке збільшення електропровідності можна пояснити утворенням електропровідної сітки з ВНТ (перколяційного кластеру) [168, 169].

Перехід діелектрик-провідник, який спостерігається на рис. 4.1, б, можна описати у рамках перколяційної теорії, яка зазвичай використовується для встановлення відношення між мікроструктурою даних систем та їх фізичними властивостями [156, 160]. Згідно з перколяційною теорією, у системах вище порогу перколяції, співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [160]:

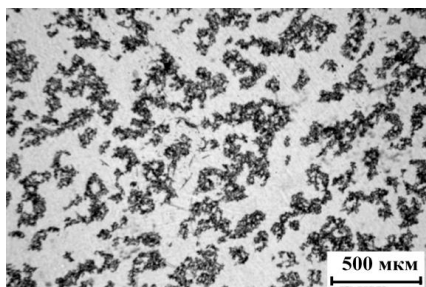
$$\sigma \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c, \quad (4.1)$$

де σ – електропровідність системи, p – масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка ВНТ при перколяційному переході (пори́г перколяції), t – показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

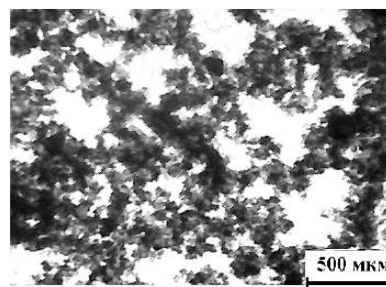
Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. 4.1 для опису експериментальних даних (рис. 4.1, а), визначали значення порогу перколяції p_c та критичного індексу t . Результати апроксимації представлені на рис. 4.1, б.

Розраховані значення $t = 1,62$ та $p_c = 0,63\%$. Критичний індекс електропровідності $t = 1,62$ корелює з теоретично розрахованим значенням $t = 1,6 - 2,0$ [156, 160] для 3D перколяційної сітки. Це вказує на те, що для композитів СПУ/ВНТ характерне формування 3-вимірної сітки з ВНТ, яка забезпечує такий характер провідності.

Утворення сітки з ВНТ при досягненні порогу перколяції підтверджується даними оптичної мікроскопії (рис. 4.2, б), порівняно з СПУ з вмістом ВНТ менше порогу перколяції (рис. 4.2, а), де спостерігається утворення окремих кластерів з ВНТ.



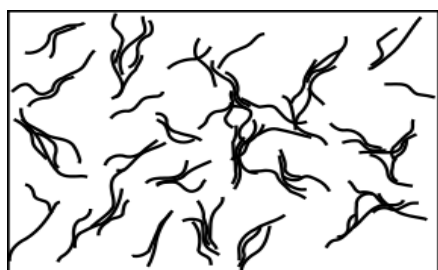
а



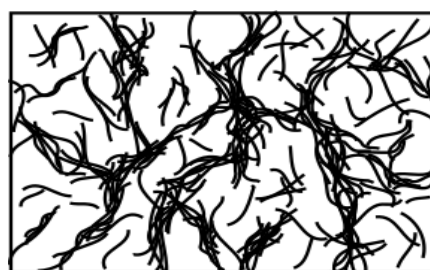
б

Рис. 4.2. Мікрозображення СПУ/0,4%ВНТ (а), СПУ/1%ВНТ (б).

Розподіл ВНТ до і після порогу перколяції можна представити схематично (рис. 4.3).



а



б

Рис. 4.3. Схематичне представлення розподілу ВНТ у СПУ до (а) та після (б) порогу перколяції.

Значення порогу перколяції 0,63 % для досліджуваних систем, порівняно з відповідними описаними в літературі значеннями для полімерних композитів з ОШВНТ і БШВНТ (від 0,02 до 15 %мас.) [16, 67] є достатньо низьким. Це пов'язано не тільки з анізотрією форми використаних ВНТ (аспектне відношення становить 200-300) [159], а й з особливістю розподілу ВНТ в полімерній матриці під час *in situ* формування СПУ.

При вмісті ВНТ вище 0,9 % електропровідність системи зростає менш стрімко і при концентрації 3 % становить 10^{-6} См/см.

Отже, введення ВНТ надає електропровідності діелектричній СПУ матриці, а зростання концентрації веде до зростання рівнів електропровідності матеріалу на 4 порядки від $4,3 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ См/см.

4.1.1.2. Залежність електропровідності систем СПУ/ВНТ/Me(lig)_x від концентрації ВНТ. При формуванні

композитів СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃ перколяційний перехід спостерігається вже при концентрації ВНТ 0,02% (рис. 4.4, а). Це супроводжується зростанням рівня електропровідності майже на 7 порядків від $4,5 \cdot 10^{-11}$ (для СПУ/1% Fe(асас)₃) до $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см (СПУ/3% ВНТ/1% Fe(асас)₃).

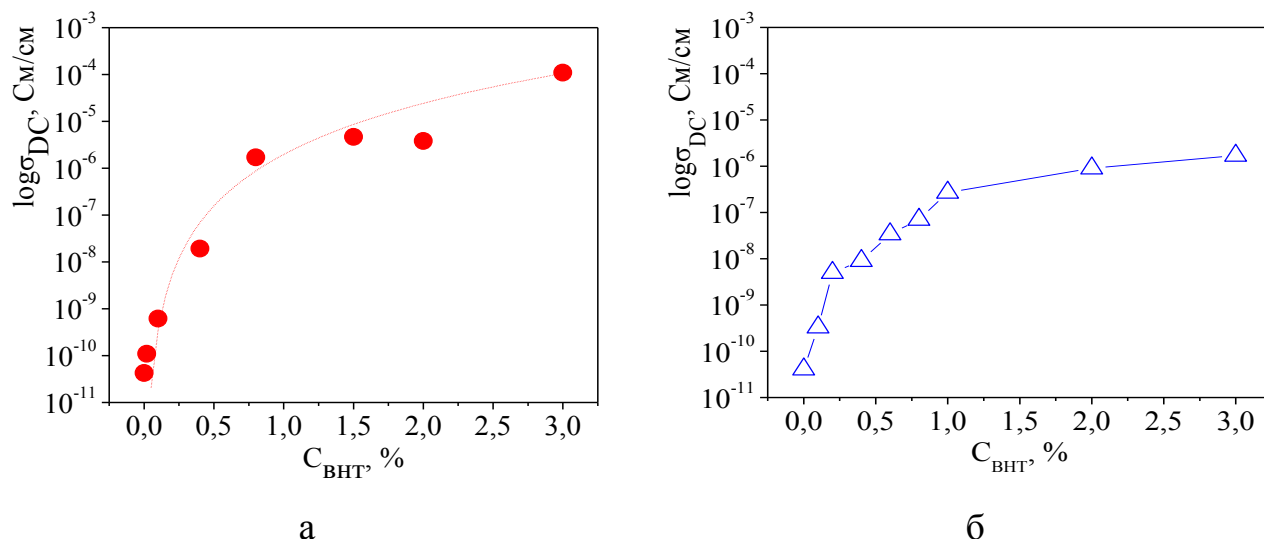


Рис. 4.4. Залежність рівня постійного струму від концентрації ВНТ у системах СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃ (а) та СПУ/ВНТ/1% Cu(асас)₂ (б).

Для систем СПУ/1% ВНТ/1% Fe(асас)₃ при однаковому вмісті ВНТ спостерігається рівномірніший розподіл ВНТ в об'ємі СПУ (рис. 4.5), порівняно з системою СПУ/1% ВНТ (рис. 4.1).

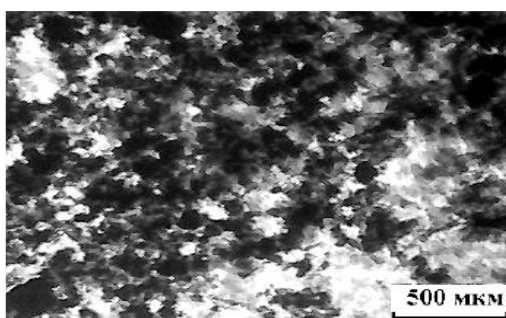


Рис. 4.5. Мікрозображення СПУ/1%ВНТ/1%Fe(асас)₃.

Це пов'язано, з кінетичною стабілізацією розподілу нанотрубок (зменшенням вторинної агрегації ВНТ) в об'ємі в'язкої системи при формуванні композитів. Це можливе, переважно за рахунок каталітичного впливу Fe(асас)₃, а

також завдяки координаційній взаємодії функціональних груп СПУ з металокомплексом, що підтверджено за допомогою ЕПР.

Розподіл ВНТ у присутності металокомплексів можна зобразити схематично (рис. 4.6).

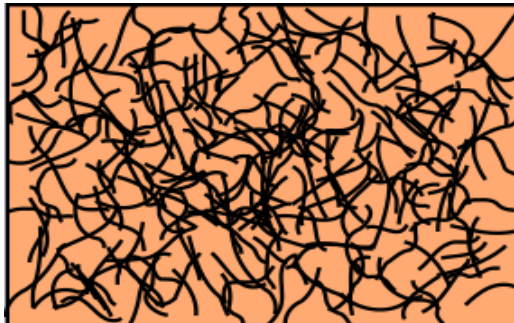


Рис. 4.6. Схематичне представлення розподілу ВНТ у СПУ, сформованих у присутності металокомплексів.

Так, при однаковому вмісті ВНТ для системи СПУ/1%ВНТ/1%Fe(асас)₃ (рис. 4.6) спостерігається рівномірніший розподіл ВНТ з утворенням більш розгалуженої сітки з ВНТ, порівняно з системою СПУ/1%ВНТ (рис. 4.2 , б).

Для композитів СПУ/ВНТ/1% Cu(асас)₂ (рис. 4.4, б) також спостерігається різкий (хоча і менший, ніж у випадку Fe(асас)₃) стрибок електропровідності - більше 5 порядків від $4,1 \cdot 10^{-11}$ до $1,7 \cdot 10^{-6}$ См/см. Це також пов'язано з каталітичним впливом Cu(асас)₂, а також його здатністю до комплексоутворення з матрицею. Поріг перколяції становить 0,02% (порівняно з СПУ/ВНТ – 0,63%).

Для композитів СПУ/ВНТ/1% Co(асас)₃ та СПУ/ВНТ/1% Cr(асас)₃ (рис. 4.7) також характерне різке зростання провідності вже при малих концентраціях наповнення. При цьому поріг перколяції становить близько 0,1 %. Проте не таке стрімке зростання провідності для систем з Co(асас)₃ та Cr(асас)₃, порівняно з системами з Fe(асас)₃ та Cu(асас)₂ спостерігається внаслідок меншої каталітичної активності цих комплексів, порівняно з каталітичною активністю останніх, на що вказують кінетичні дослідження швидкості уретаноутворення (рис. 3.2). Підвищення рівнів електропровідності для СПУ/ВНТ/1% Cr(асас)₃ становить

приблизно 5 порядків від $4,5 \cdot 10^{-11}$ до $1,8 \cdot 10^{-6}$ См/см. Для СПУ/ВНТ/1% Co(асас)₃ також ≈ 5 порядків від $3,9 \cdot 10^{-11}$ до $2,6 \cdot 10^{-6}$ См/см.

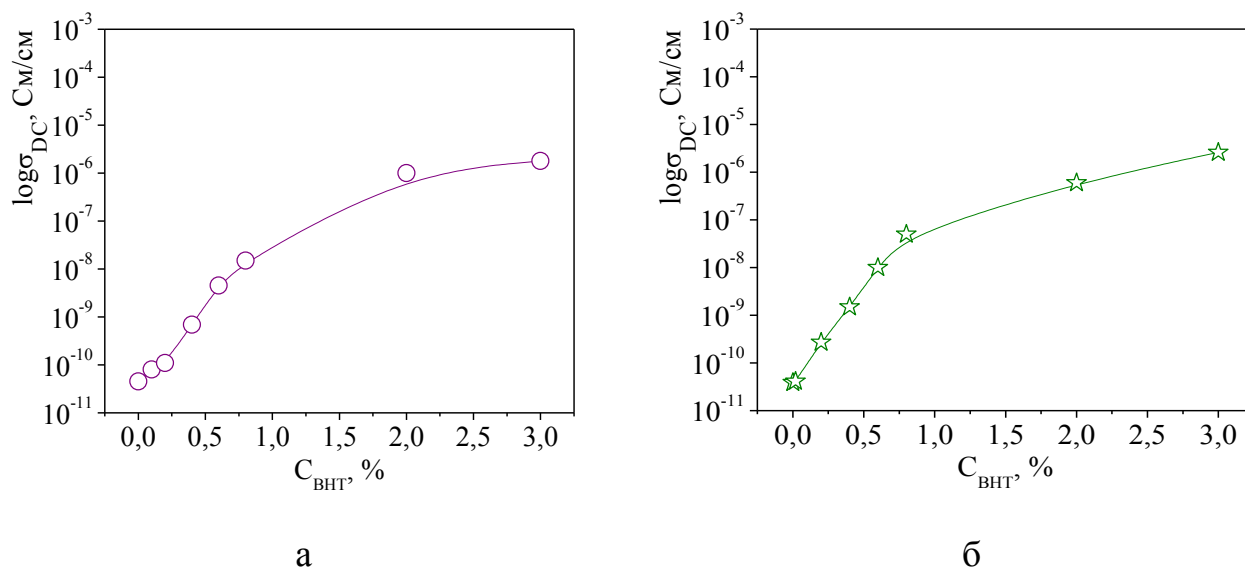
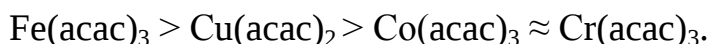


Рис. 4.7. Залежність рівня постійного струму від концентрації ВНТ у системах СПУ/ВНТ/1% Cr(асас)₃ (а) та СПУ/ВНТ/1% Co(асас)₃ (б).

Отже, формування композитів СПУ/ВНТ у присутності металокомплексів, що каталізують реакцію зшивання сприяє рівномірному розподілу та стабілізації ВНТ в об'ємі матриці полімеру, що веде до суттєвого зменшення значень порогів перколяції та в загальному випадку підвищення рівнів електропровідності систем при менших концентраціях наповнення. Така зміна вищевказаних параметрів тим більша, чим вища каталітична активність металокомплексів і знаходиться в ряду:



4.1.2. Діелектрична стала сітчастих поліуретанів з ВНТ та металокомплексами. На рис. 4.8 наведено залежність значень діелектричної сталої (ϵ') від концентрації ВНТ для систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x.

Видно, що зростання значень ϵ' для систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x також проявляють перколяційну поведінку рис. 4.8. При цьому, наприклад, для систем СПУ/ВНТ/1% Cu(асас)₂ та СПУ/ВНТ/Fe(асас)₃ високі значення ϵ' властиві вже при низьких концентраціях ВНТ рис. 4.8 (крива 3, 4).

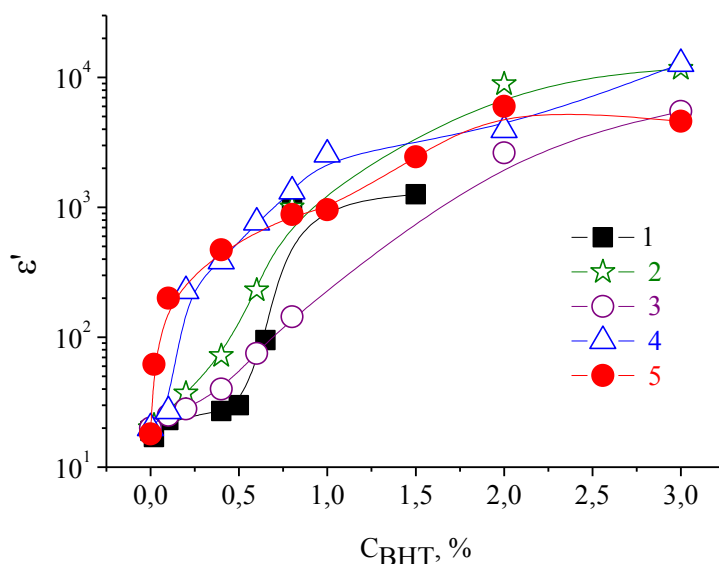


Рис. 4.8. Залежність значень діелектричної сталої від концентрації ВНТ у системах СПУ/ВНТ (1), СПУ/ВНТ/1% Co(acac)₃ (2), СПУ/ВНТ/1% Cr(acac)₃ (3), СПУ/ВНТ/1% Cu(acac)₂ (4), СПУ/ВНТ/Fe(acac)₃ (5).

Як відомо [4], для отримання, наприклад, елементів конденсаторів, потрібні матеріали з високими значеннями ϵ' . При цьому електропровідність таких систем має бути якомога нижчою. Системи СПУ/ВНТ/1% Cu(acac)₂ та СПУ/ВНТ/Fe(acac)₃ при низьких концентрація ВНТ, як видно з рис. 4.8, крива 3,4 задовольняють цим вимогам. Наприклад, для системи з СПУ/ВНТ/Fe(acac)₃ при 0,8% ВНТ значення ϵ' рівно 880, а при 0,4% ВНТ 470. При цьому, значення електропровідності цих систем мають порівняно низькі рівні $1,71 \cdot 10^{-6}$ та $1,92 \cdot 10^{-8}$ См/см, відповідно.

4.1.3. Теплопровідність сітчастих поліуретанів з ВНТ та метало комплексами. 4.1.3.1. Вплив концентрації нанотрубок на теплопровідність композитів СПУ/ВНТ. На рис. 4.9 приведені експериментальні результати залежності коефіцієнта теплопровідності (λ) від концентрації нанотрубок для систем СПУ/ВНТ.

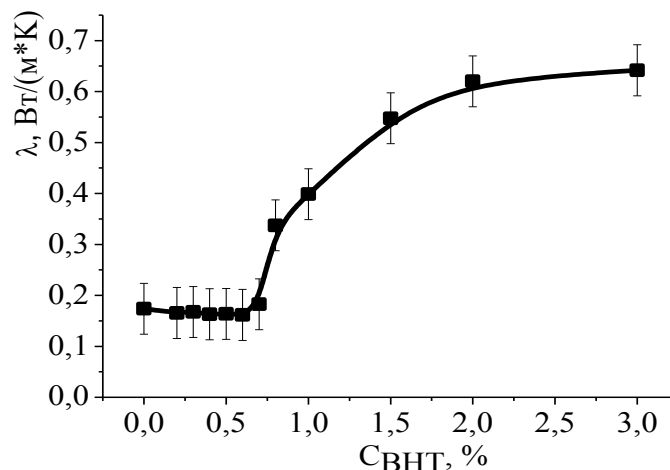


Рис.4.9. Залежність коефіцієнту теплопровідності композита від концентрації ВНТ для систем СПУ/ВНТ.

З рис. 4.9 видно, що концентраційна залежність коефіцієнта теплопровідності має нелінійний характер. До концентрації ВНТ 0,7 % теплопровідність систем майже не змінюється і знаходиться на рівні полімерної матриці. Проте, вже при вмісті ВНТ 0,8 % відбувається зростання значень λ , що пов'язано з вкладом кластера ВНТ в теплопровідність систем, оскільки ВНТ є більш тепловідною складовою композита. При концентрації ВНТ 2-3 % спостерігається вихід значень λ на поличку ($\approx 0,6$ Вт/м · К).

На рис. 4.10 наведено схему переносу фононів через кластер ВНТ.

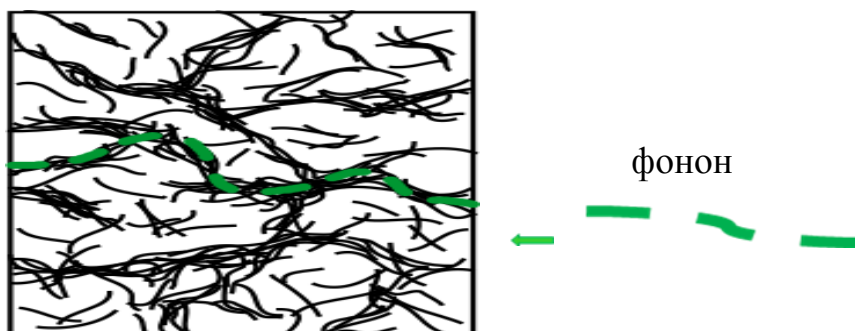


Рис.4.10. Схема механізму переносу фононів у копозитах СПУ/ВНТ.

Оскільки в системі при високих концентраціях ВНТ спостерігається утворення агрегатів з ВНТ, то перенос фононів через такі агрегати полегшується, що і проявляється в зростанні значень теплопровідності при вмісті ВНТ вище 0,8 %.

4.1.3.2. Вплив концентрації нанотрубок на теплопровідність композитів СПУ/ВНТ/1%Fe(асас)₃. Для систем СПУ/ВНТ/1%Fe(асас)₃ (рис 4.11) коефіцієнт теплопровідності зі збільшенням концентрації ВНТ не змінюється і, навіть має тенденцію до зниження.

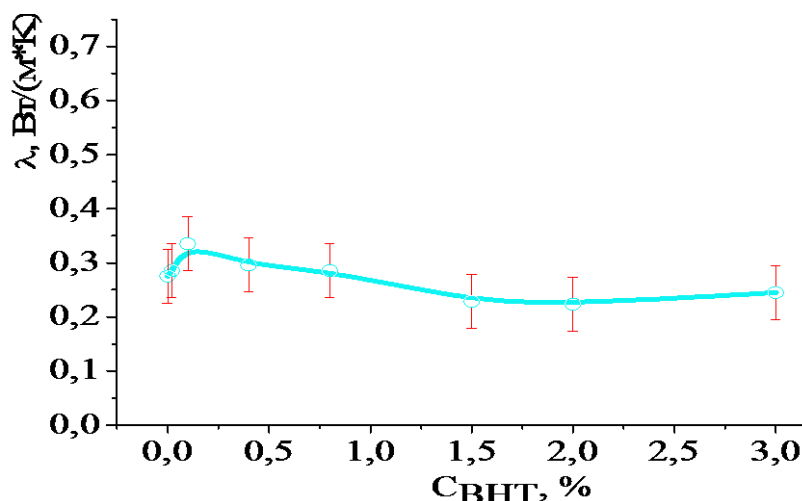


Рис.4.11. Залежність коефіцієнта теплопровідності композита від концентрації ВНТ для систем СПУ/ВНТ/1%Fe(асас)₃.

Це можна пояснити відмінностями у структурі теплопровідних каналів в системах СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/1%Fe(асас)₃. У випадку систем СПУ/ВНТ час формування систем довший і при порівняно високому вмісті ВНТ спостерігається утворення вторинних агрегатів з ВНТ, які краще проводять потік фононів. У системах СПУ/ВНТ/1%Fe(асас)₃ нанотрубки розподілені більш рівномірно, і між окремими ВНТ існує більша кількість проміжків, які є перешкодами для активного транспорту фононів. Тому в останньому випадку буде вищим розсіювання фононів.

Отже, досліджувані композити на основі СПУ та ВНТ в кількості більше 0,8 % є матеріалами з високими значеннями коефіцієнта теплопровідності. Системи СПУ/ВНТ/Me(lig)_x внаслідок більш рівномірного розподілу ВНТ характеризуються майже незмінними значеннями коефіцієнта теплопровідності незалежно від вмісту ВНТ.

4.1.4. Особливості поширення ультразвуку у сітчастих поліуретанах з ВНТ та металокомплексами.

4.1.4.1. Поширення ультразвуку у системах СПУ/ВНТ. Для вивчення впливу ВНТ на звукопоглинаючі характеристики нанокompозитів на основі СПУ вивчали особливості проходження ультразвуку через досліджувані зразки. Результати досліджень приведені на рис. 4.12.

З рисунка видно, що швидкість поширення ультразвуку зростає зі збільшенням вмісту ВНТ, проявляючи перколяційну поведінку. При цьому швидкість поширення звуку зростає від 300 м/с (для СПУ-0) до 850 м/с (для СПУ/3% ВНТ).

На рис.4.12. також приведено залежність коефіцієнта затухання ультразвуку від вмісту нанотрубок. Видно, що дана концентраційна залежність також проявляє перколяційну поведінку.

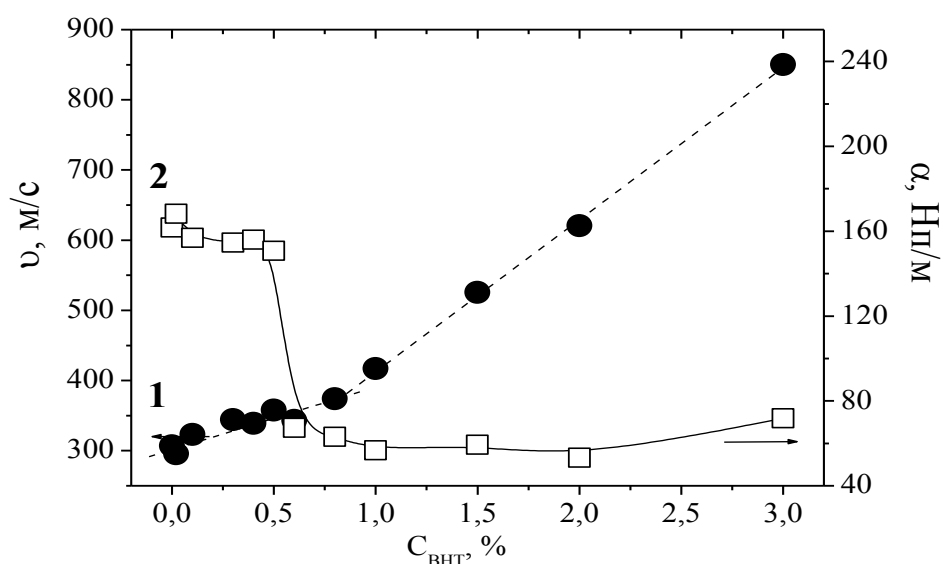


Рис.4.12. Залежність швидкості поширення ультразвуку (1) та коефіцієнта затухання (2) від вмісту ВНТ для нанокompозитів на основі СПУ.

В області концентрацій від 0,4 % до 1 % відбувається різка зміна коефіцієнта затухання з 150 Нп/м до 60 Нп/м. Таке падіння пов'язане з утворенням перколяційного кластера з ВНТ. При формуванні перколяційного кластеру утворюються провідні шляхи передачі фононів, які рухаються не розсіюючись. При цьому різко знижується розсіювання енергії ультразвукових хвиль.

Отже, досліджувані системи СПУ/ВНТ до порогу перколяції можуть використовуватися для створення демпфуючих та шумопоглинаючих покриттів.

4.1.4.2. Поширення ультразвуку у системах СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃. Результати досліджень особливостей проходження УЗ через композити СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃ приведені на рис. 4.13. Для зручності порівняно дані представлені в тих же координатах, що і на рис. 4.12.

З рис. 4.13 видно, що залежність ν та α від концентрації нанотрубок для систем СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃ має протилежну залежність, порівняно з відповідними параметрами для систем СПУ/ВНТ. Проте, ця поведінка подібна до теплопровідності систем.

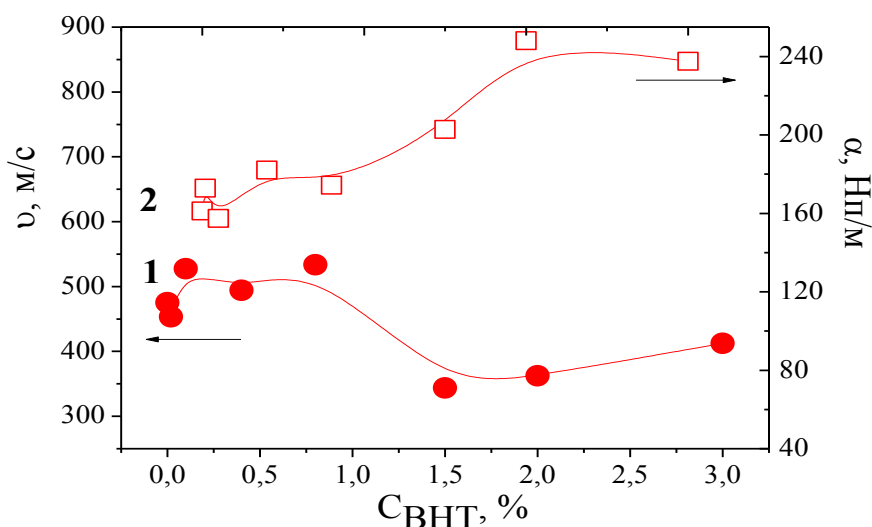


Рис.4.13. Залежність швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнта затухання від вмісту ВНТ для нанокомпозитів СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃.

Це може бути пов'язано з тим, що перенос УЗ – хвиль більш ефективний через агрегати нанотрубок, ніж через індивідуальні нанотрубки. Цей ефект схожий до різниці концентраційної залежності коефіцієнта теплопровідності для двох типів систем - СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃. Тому, порівняно зі швидкістю поширення УЗ в системах без металокомплекса, для систем СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃ не спостерігається зростання швидкості УЗ, а зміни цього параметру відбуваються в меншому діапазоні.

Зміна значень коефіцієнту затухання пов'язана з тими ж ефектами.

4.1.5. Фізико-механічні властивості систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$. Для полімерних композитів на основі ВНТ найбільш характерним є зростання міцності на розрив при зростанні концентрації ВНТ [90, 156, 160].

4.1.5.1. Фізико-механічні властивості СПУ/ВНТ.

Дослідження механічних властивостей показало поступове зростання міцності на розрив (δ_p) (рис. 4.14) та зниженням подовження при розриві (ε_p) зі зростанням концентрації введених ВНТ (рис. 4.15).

Найбільше значення δ_p досягається при концентрації ВНТ 0,75 %. Значення δ_p зростає від 4,3 МПа (для СПУ-0) до 14,3 МПа (при вмісті ВНТ 0,75%).

Таке підвищення значень δ_p для одержаних композитів очевидно пов'язане з армуванням поліуретанової матриці ВНТ [161].

При вмісті ВНТ 0,8% спостерігається поступове зменшення значень δ_p , що може бути пов'язано з утворенням агрегатів ВНТ, які можна розглядати як дефекти композитів СПУ/ВНТ, що зазначалося також в [150].

На відміну від значень δ_p , введення ВНТ в матрицю СПУ має протилежний вплив на значення ε_p (рис. 4.15).

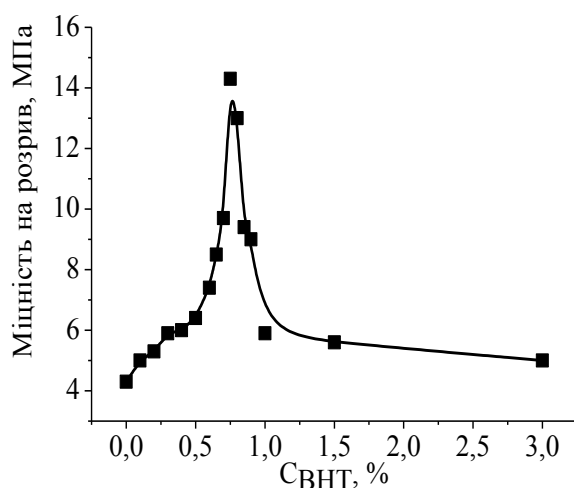


Рис.4.14. Міцність на розрив СПУ з процентним вмістом ВНТ від 0 до 3%.

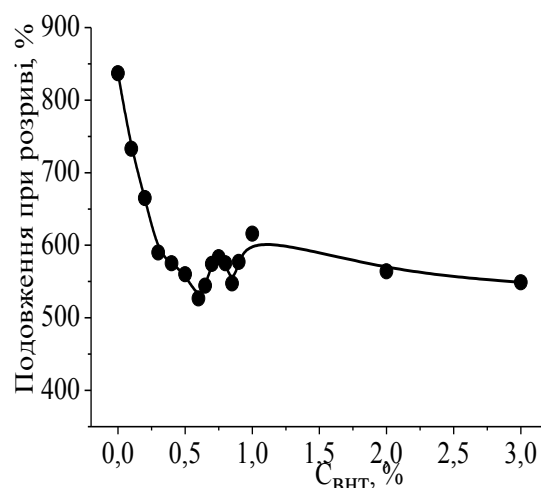


Рис. 4.15. Подовження при розриві СПУ з процентним вмістом ВНТ від 0 до 3%.

У діапазоні концентрацій ВНТ 0,6 - 0,9% відбуваються незначні коливання в значеннях ε_p . При концентрації 1% ВНТ відбувається підвищення значень ε_p до 616 %. Таке зниження значень ε_p , яке характеризує еластичність композитів, підтверджує армуючий вплив ВНТ.

4.1.5.2. Фізико-механічні властивості систем СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$. Логічно передбачити, що для потрійних систем на основі СПУ, металокомплексів та ВНТ можливе зростання показників міцнісних характеристик. З ряду використаних ацетилацетонатів перехідних металів найсуттєвіше сприяє підвищенню δ_p введення $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при одночасному використанні ВНТ (Додаток Г). Тому, потрійні системи СПУ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$ /ВНТ, враховуючи здатність ВНТ до армування полімерної матриці та сприяння металокомплексу формуванню сітки координаційних зв'язків, привертають увагу для вивчення їх міцнісних характеристик.

На рис. 4.16. представлено залежність міцності на розрив від концентрації ВНТ для потрійних систем СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$.

Залежність подовження при розриві для систем СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$ (рис. 4.17) має обернений характер порівняно з залежністю міцності на розрив.

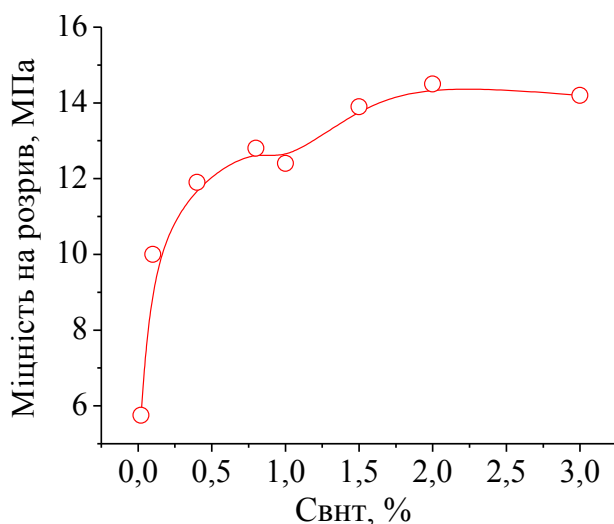


Рис. 4.16. Міцність на розрив для систем СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$.

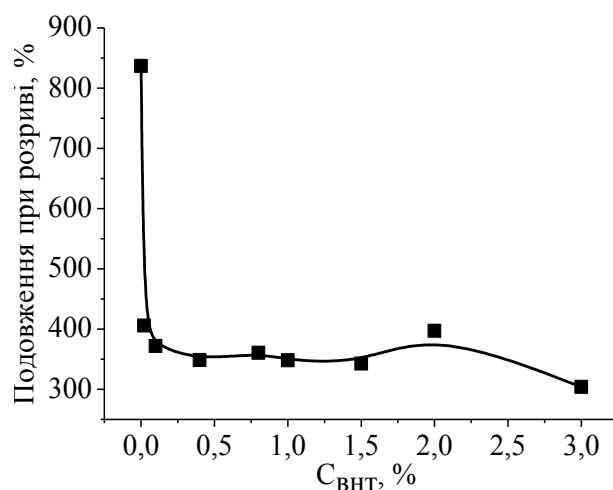


Рис. 4.17. Подовження при розриві для систем СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$.

Встановлено, що введення ВНТ до систем з 1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ дозволяє уникнути ефекту зниження міцності на розрив у концентраційному діапазоні 0,75-3%. Для СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ внаслідок комплексоутворення металокомплекса з групами СПУ і утворення додаткової сітки координаційних зв'язків, вдається знизити цей негативний ефект. Крім того, для систем СПУ/ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ спостерігаються вищі значення міцності на розрив в усьому діапазоні концентрацій ВНТ.

Подовження при розриві для СПУ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ /ВНТ зі зростанням концентрації нанотрубок знижується (рис. 4.17), що пояснюється зниженням еластичності композита при високих значеннях наповнювача завдяки армуванню матриці нанотрубками, а також не можна виключати вплив утворених координаційних зв'язків.

4.1.5.3. Фізико-механічні властивості систем СПУ/ВНТ/ Cu_3Mn . Оскільки для систем, модифікованих 1% комплексів Cu_3Mn спостерігається зниження міцності на розрив, було вирішено сприяти підвищенню цього показника завдяки додатковому армуванню СПУ/ВНТ/ Cu_3Mn нанотрубками. На рис.4.18. представлена залежність міцності на розрив систем СПУ/0,4%ВНТ/1% Cu_3Mn залежно від обраного металокомплекса.

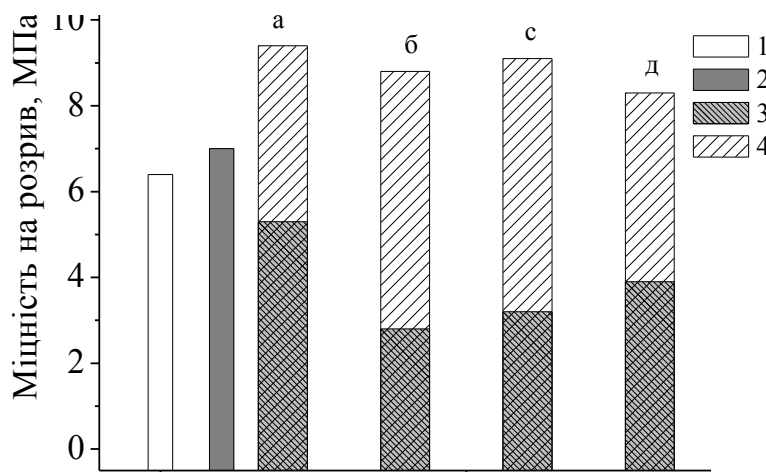


Рис. 4.18. Міцність на розрив СПУ-0 (1), СПУ/0,4%ВНТ (2), СПУ/1% Cu_3Mn (3) та СПУ/0,4%ВНТ/ Cu_3Mn (4) з металокомплексами Cu_3MnI_3 (а), Cu_3MnNCS (б), Cu_3MnBr (с) та Cu_3MnBF_4 (д).

Введення 1% комплексів Cu_3Mn зумовлює погіршення міцності на розрив отриманих композитів у порівнянні з СПУ-0. Так для всіх СПУ/1% Cu_3Mn значення δ_p не перевищують 5,3 МПа, тому для підвищення міцності таких систем було вирішено використати ВНТ.

Встановлено, що для потрійних систем СПУ/0,4%ВНТ/1% Cu_3Mn спостерігається зростання міцності на розрив у порівнянні з СПУ-0 та подвійними системами СПУ/1% Cu_3Mn (рис. 4.18). Так при введенні 0,4% ВНТ до систем з 1% Cu_3MnNCS показник δ_p зростає на 314%, для систем СПУ/0,4%ВНТ/1% Cu_3MnBF_4 на 213%, для СПУ/0,4%ВНТ/1% Cu_3MnBr на 285%, а для СПУ/0,4%ВНТ/1% Cu_3MnI_3 на 177%.

Отже, підвищити міцність на розрив металовмісних систем з комплексами Cu_3Mn можна шляхом введення до них ВНТ навіть у незначних кількостях.

4.1.5.4. Фізико-механічні властивості СПУ/ВНТ за даними ДМА. Вивчали вплив ВНТ на молекулярну рухливість ланцюгів СПУ та динамічно-механічні властивості досліджуваних композитів. На рис. 4.19 приведені температурні залежності модуля пружності (E') та тангенсу кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$) для систем СПУ/ВНТ.

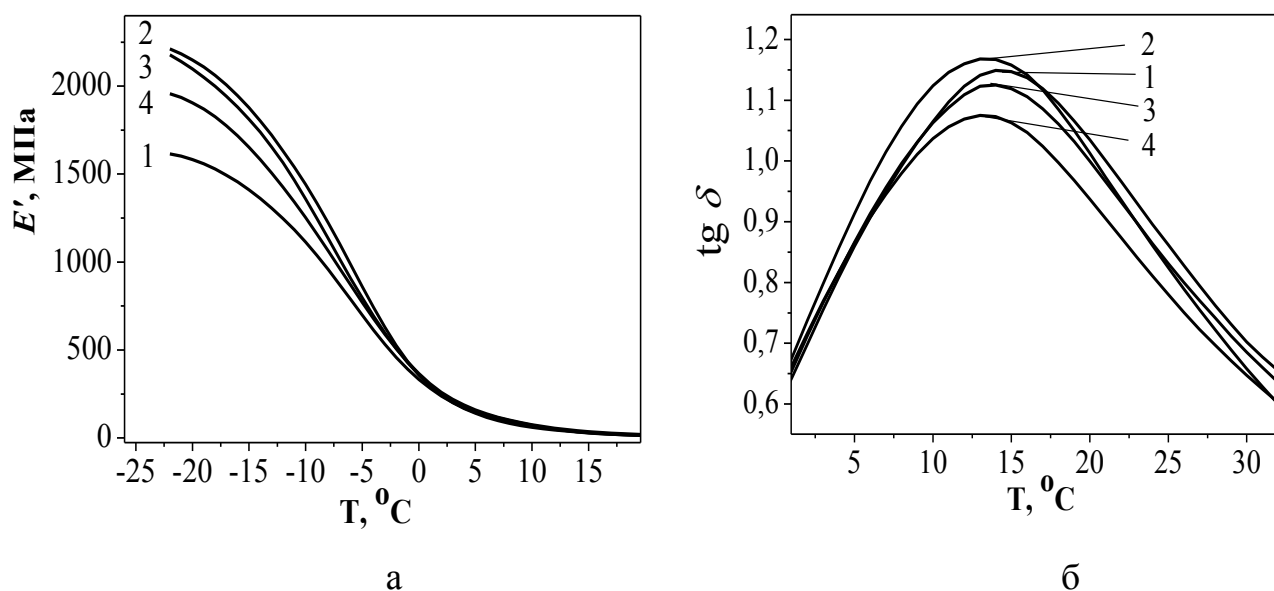


Рис.4.19. Залежність E' (а) та $\text{tg}\delta$ (б) від температури для систем СПУ-0 (1), СПУ/0,4%ВНТ (2), СПУ/1%ВНТ (3) та СПУ/3%ВНТ (4).

Залежності E' та $tg\delta$ мають екстремальний характер з максимумом в області перколяційного переходу (рис.4.20). При вмісті 0,4 % ВНТ значення E' системи зростає на 37 %.

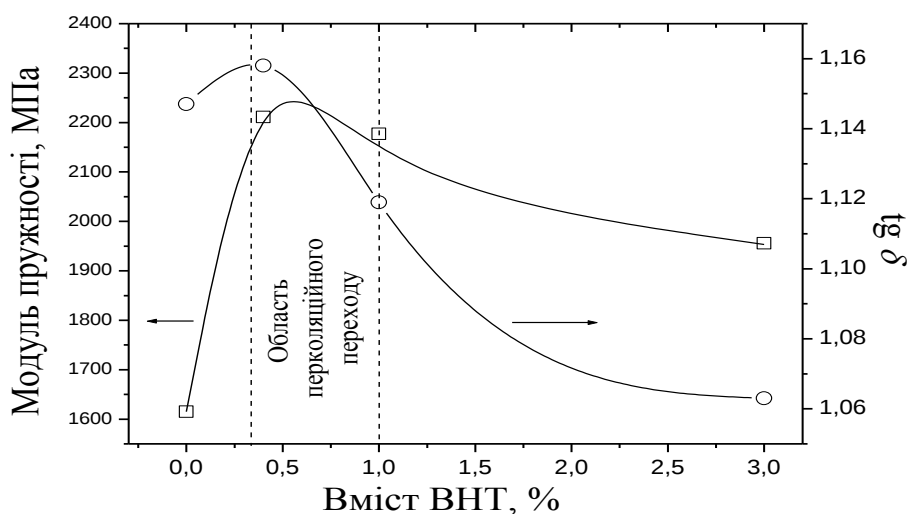


Рис.4.20. Залежність E' та $tg\delta$ від вмісту ВНТ для систем на основі СПУ при температурі -20°C .

Значне зростання модуля пружності в області 0,4–1 % пояснюється утворенням перколяційного кластера з ВНТ, який підвищує жорсткість матеріалу [65]. Подальше збільшення вмісту нанотрубок призводить до зниження E' завдяки утворенню агрегатів ВНТ. Значення $tg\delta$ спочатку зростає, з максимумом в області перколяційного переходу, а потім різко спадає. Зниження $tg\delta$ зі збільшенням вмісту ВНТ пов'язане зі зростанням жорсткості системи завдяки утворенню перколяційної сітки всередині полімерної матриці. Через значну взаємодію між ВНТ та полімерною матрицею обмежується рухливість ланцюгів СПУ, що викликає дисипацію енергії у системі під час високоеластичних деформацій [162].

4.1.6. Вплив концентрації ВНТ та будови металокомплексу на термічні властивості СПУ. Введення металокомплексів та ВНТ може суттєво впливати на термодеструкцію полімерних систем [31, 35, 128, 163].

4.1.6.1. Вплив концентрації ВНТ на термічні властивості систем СПУ/ВНТ. На рис. 4.21 представлено криві ДТГ для СПУ/1% ВНТ. Ці криві є типовими для всіх досліджуваних СПУ.

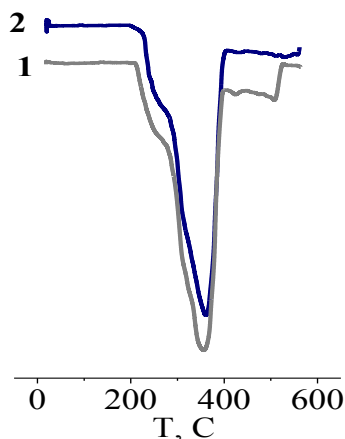


Рис. 4.21 Криві ДТГ для СПУ-0 (1) та СПУ/1% ВНТ (2).

На рис. 4.21 видно, що термодеструкція СПУ проходить в чотири основні стадії. На першій стадії в температурному інтервалі 30-100 °С відбувається видалення залишків молекул розчинника (до 10% мас.). Друга стадія з температурним інтервалом 205-295 °С відповідає термоокиснювальній деструкції уретанових зв'язків. Третя стадія, що характеризується найінтенсивнішою втратою маси та найпомітнішим тепловим ефектом в діапазоні температур 295-400 °С, пов'язана з термоокисною деструкцією олігоетерної компоненти. Четверта стадія пов'язана з вигоранням вуглецевого каркасу [164-165]. Оскільки для експлуатаційних властивостей матеріалів на основі досліджуваних СПУ найбільш показовими є друга та третя стадії термоокисної деструкції, в подальшому ми зосередимо увагу на їх основних температурних характеристиках (табл. 4.1.).

Було помічено, що втрата маси систем на другій стадії термодеструкції при введенні ВНТ збільшується (крім системи з 0,1 % ВНТ), порівняно з СПУ-0. При цьому спостерігається зміщення температур початку та кінця деструкції (T_n та T_k , відповідно) у бік вищих температур, зростання температури при максимальній швидкості деструкції та розширення температурного інтервалу деструкції (ΔT) (крім системи з 0,1 % ВНТ) при введенні ВНТ.

Таблиця 4.1

**Параметри основних стадій термоокисної деструкції вихідного СПУ та
СПУ/ВНТ**

№	Система	II стадія				III стадія			
		Втрата маси, %	$T_{II} - T_{K}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$	Втрата маси, %	$T_{II} - T_{K}, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	СПУ-0	23	205-295	265	90	85	295-400	360	105
2	СПУ/0,1%ВНТ	22,2	220-305	275	85	81	270-400	360	130
3	СПУ/0,4%ВНТ	36,4	210-330	280	120	79	245-390	365	145
4	СПУ/0,8%ВНТ	37	220-325	290	105	82	255-400	360	145
5	СПУ/1%ВНТ	33	205-310	280	105	82	275-390	350	115
6	СПУ/1%ВНТ/1% Co(acac) ₃	37	215-310	270	95	78,5	250-380	340	130

Також аналізувався вплив введення ВНТ на температуру втрати маси при деструкції 10% композита ($T_{d10\%}$) (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

**Деструкція при 10% втрати маси композита ($T_{d10\%}$) СПУ/ВНТ та
СПУ/ВНТ/Co(acac)₃**

Система	$T_{d10\%}, ^\circ C$
СПУ-0	267
СПУ/0,1%ВНТ	275
СПУ/0,4%ВНТ	251
СПУ/0,8%ВНТ	259
СПУ/1%ВНТ	267
СПУ/1%ВНТ/1%Co(acac) ₃	248

Встановлено, що введення ВНТ у більшості випадків знижує $T_{d10\%}$, крім систем СПУ/0,1%ВНТ. Отже, введення невеликих концентрацій ВНТ сприяє підвищенню $T_{d10\%}$. Найбільш сильно знижує $T_{d10\%}$ введення 1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ до систем, що містять 1% ВНТ.

Отримані дані свідчать про вплив ВНТ на термодеструкцію СПУ. При чому, введення ВНТ підвищує термостійкість систем від 5 до 15 °С на другій стадії термодеструкції, зсуваючи початок деструкції макромолекул СПУ у бік вищих температур. При цьому, на третій стадії навпаки спостерігається прискорення процесу термодеструкції.

4.1.7. Релаксаційні властивості СПУ з ВНТ та металокомплексами. Взаємодія металокомплексів з СПУ може суттєво впливати на релаксацію структурних елементів в полімері. Тому така релаксаційна поведінка гнучких сегментів макромолекул досліджена за допомогою ДРС.

З метою уникнення вкладів поверхневих поляризаційних ефектів, які є причиною зменшення інформативності частотних залежностей комплексної діелектричної проникності ϵ^* у використаному температурно-частотному діапазоні, був використаний формалізм комплексного діелектричного модуля M^* [166].

На кривих частотній залежності M'' (рис. 4.22) спостерігаються максимуми, пов'язані з α -релаксацією гнучких сегментів СПУ. Для систем СПУ-0 (рис. 4.22, крива 1) та для кривої СПУ/0,4% ВНТ (рис. 4.22, крива 8) таких максимумів в цьому температурно-частотному інтервалі не спостерігається. Для системи СПУ-0 ці максимуми спостерігаються при нижчих температурах. Проте, для потрібних СПУ з ВНТ та металокомплексами спостерігається зсув максимумів в високочастотну область.

Характер максимумів, пов'язаних з релаксацією сегментів СПУ вказує на зростання рухливості гнучкої компоненти при введенні металокомплексів у

СПУ/ВНТ. Це може бути пов'язано з тим, що комплексоутворення відбулося переважно між атомом металу та жорсткою компонентою СПУ.

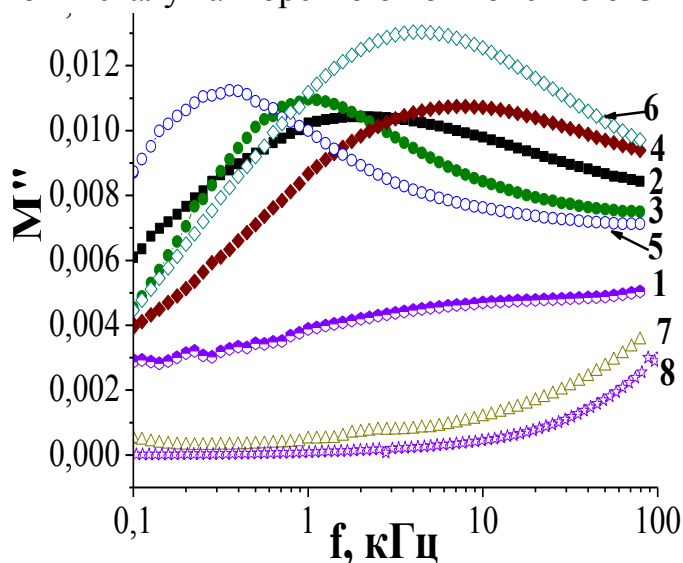


Рис. 4.22. Частотна залежність M'' для СПУ-0 (1) та СПУ/1% $\text{Me}(\text{lig})_x/\text{ВНТ}$ де $\text{Me}(\text{lig})_x$ $\text{Cu}(\text{асас})_2$ (2), $\text{Co}(\text{асас})_3$ (3), $\text{Cr}(\text{асас})_3$ (4), Cu_3MnBr (5), Cu_3MnI_3 (6), $\text{Fe}(\text{асас})_3$ (7) та СПУ/0,4% ВНТ (8) при 80 °С.

Найбільш помітний зсув максимумів у бік вищих частот спостерігається для систем СПУ/ВНТ/1% Cu_3MnI_3 та СПУ/ВНТ/1% $\text{Cr}(\text{асас})_3$. Це може бути викликане тим, що вищевказані металокомплекси є сильнішими комплексоутворювачами, ніж інші з представлених на рис. 4.22. Помітне збільшення інтенсивності максимумів вказує на збільшення кількості сегментів, які беруть участь в релаксації.

4.2. Властивості систем ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$

4.2.1. Релаксаційні та діелектричні властивості металовмісних СПУ. Введення *in situ* в СПУ ацетилацетонатів перехідних металів та гетерополіядерних комплексів Cu_3Mn супроводжується комплексоутворенням між ними та функціональними групами СПУ (Розділ 3). Це може впливати на рухливість сегментів СПУ, і проявлятися в зміні релаксаційної

поведінки в системах. Тому було досліджено релаксаційні властивості систем за допомогою методу ДРС.

Так, на рис. 4.23 приведена частотна залежність M'' для СПУ-0 та СПУ/1% Cu_3MnI_3 .

На (рис.4.23) спостерігаються максимуми в інтервалі температур 40 – 120 °С, що пов'язані з α -релаксацією гнучких сегментів в СПУ.

З підвищенням температури релаксаційні максимуми зсуваються в область вищих частот. Введення металокомплексу у всіх випадках також приводить до значного зміщення максимумів у бік вищих частот при відповідних температурах (рис.4.23, б), порівняно з СПУ-0 (рис.4.23, а).

Цей ефект пов'язаний зі збільшенням сегментальної рухливості гнучкої олігоетерної компоненти СПУ за рахунок формування комплексів переважно з уретановою компонентою СПУ. Ці дані підтверджуються також результатами електронної спектроскопії та ЕПР.

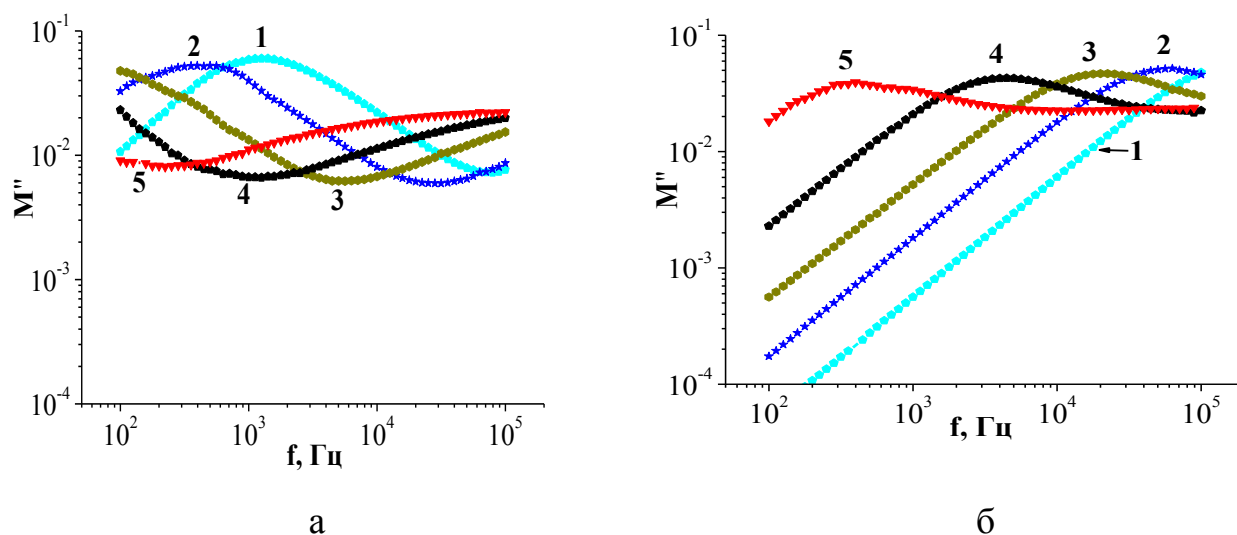


Рис. 4.23. Частотна залежність M'' для СПУ-0 (а) та СПУ/1% Cu_3MnI_3 (б) при 120° С (1), 100° С (2), 80° С (3), 60° С (3), 40° С (3).

Зсув максимумів M'' в сторону вищих частот для СПУ з металокомплексами Cu_3Mn збільшується у такому ряду:



Згідно отриманих даних найістотніший зсув спостерігається для металовмісних систем, з атомами галогену (I-, Br-) у зовнішній координаційній сфері металокомплекса. Ці атоми здатні до утворення додаткових координаційних зв'язків з уретановими групами. Таким чином, послаблюється зв'язування жорсткої і гнучкої компонент СПУ і підвищується рухливість гнучкої компоненти СПУ.

На частотній залежності дійсної частини комплексної провідності (σ') спостерігається наявність плато провідності в області температур 40 – 100 °C (рис.4.23).

Спектри часів релаксації для СПУ були розраховані за рівнянням:

$$\tau_{\max} = 1/(2\pi f_{\max}), \quad (4.5)$$

де $\tau_{\max}$ – час релаксації при $M_{\max}$, $f_{\max}$ – частота, визначена з положення максимуму на залежностях $M''(f)$.

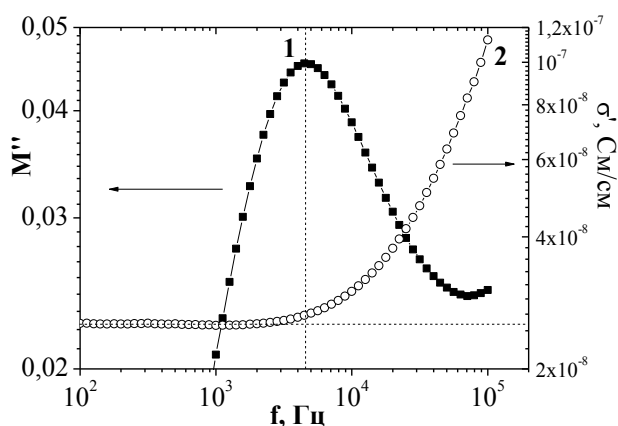


Рис. 4.24. Типова частотна залежність дійсної частини комплексної провідності (σ') (1) та уявної частини електричного модуля (M'') (2) для СПУ.

Температурна залежність часу $\tau_{\max}$ у координатах Арреніуса показана на рис.4.25.

Аналіз результатів показує, що введення в СПУ металокомплексів Cu_3Mn у всіх випадках веде до зменшення $\tau_{\max}$ у діапазоні температур 40-120°C. Це відповідає збільшенню молекулярної рухливості полімерної матриці з введенням металокомплексів Cu_3Mn . Як відмічалось вище, це можна пояснити збільшенням сегментальної рухливості гнучкої олігоетерної компоненти СПУ.

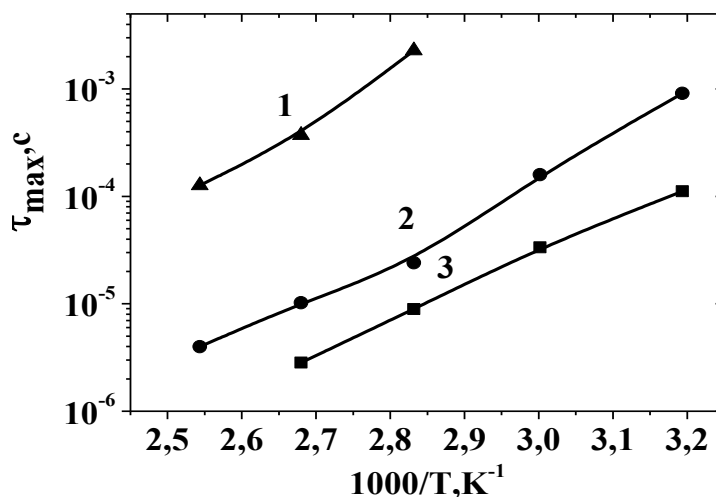


Рис.4.25. Залежність τ_{max} від $1000/T$ для СПУ-0 (1), СПУ/1% Cu_3MnBr (2), СПУ/1% Cu_3MnBF_4 (3).

Формалізм імпедансів $Z''(Z')$ був використаний для розділення втрат при передачі йонів в системах та поляризаційних ефектів на межі розділу між СПУ і електродом. Аналіз залежностей $Z''(Z')$ для ізотерм досліджуваних СПУ дає можливість обчислити значення провідності при постійному струмі (σ_{DC}). Температурні залежності σ_{DC} для СПУ наведено на рис. 4.26.

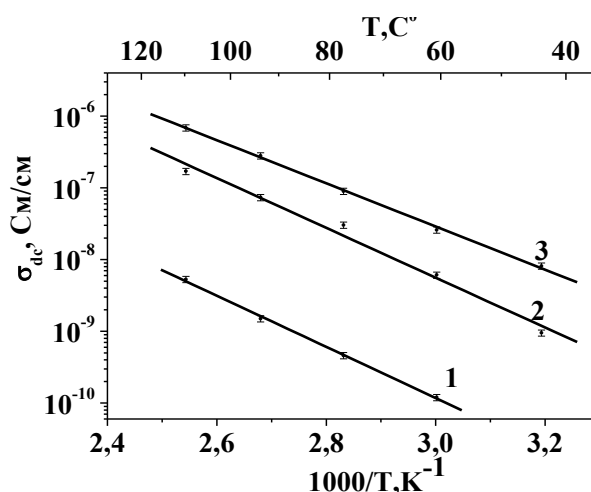


Рис.4.26. Залежність σ_{DC} від $1000/T$ для СПУ-0 (1), СПУ/1% Cu_3MnBr (2), СПУ/1% Cu_3MnBF_4 (3).

Як видно з рис. 4.26, значення σ_{DC} для СПУ зростає зі збільшенням температури, що є характерним для йонної провідності.

Параметр σ_{DC} для металовмісних СПУ збільшується на два порядки, порівняно з немодифікованими системами. Участь йонів металів у процесах провідності не є вирішальною через: 1) невеликий вміст ($\sim 0,14-0,175\%$ мас. від загальної маси системи) йонів Cu і Mn, введених в СПУ у складі комплексів Cu_3Mn ; 2) ковалентне зв'язування йонів металів з органічними лігандами та 3) іммобілізація комплексу у полімерній матриці за рахунок утворення координаційних зв'язків між сполуками металів та макроланцюгами.

Йонний механізм провідності і достатня кількість протонів, що наявні в матриці СПУ дозволяє припустити можливість, що головну роль при перенесенні заряду відіграють мігруючі протони гнучкої компоненти. Це припущення узгоджується з літературними даними, за якими для поліпропіленгліколя характерним є протонний тип провідності [167].

Для досліджених процесів температурна залежність σ_{DC} близька до лінійної. Таким чином, для апроксимації експериментальних даних було використане рівняння Арреніуса:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Енергія активації процесу переносу заряду для СПУ-0, СПУ/1% Cu_3MnBr та 1% Cu_3MnBF_4 еквівалентна 0,71, 0,64 та 0,60 еВ, відповідно.

Для СПУ з іншими досліджуваними металокомплексами спостерігається аналогічна релаксацийна поведінка. Провідність систем порівняно з СПУ-0 також зростає при введенні металокомплексів. Проте це зростання не таке показове як для СПУ з гетерополіядерними комплексами Cu_3Mn .

Також було зроблено спробу проаналізувати вплив тривалості формування систем на релаксацийні властивості СПУ. Зсуву максимумів при зміні часу формування СПУ/ $Me(lig)_x$ не спостерігали. Проте, відбувалося підвищення інтенсивності максимумів зі зростанням тривалості формування систем. Це вказує на зростання кількості сегментів, які бувають участь у релаксації.

4.2.2. Фізико-механічні властивості СПУ з металокомплексами. Введення металокомплексів в полімерну матрицю

у багатьох випадках викликає утворення сітки координаційних зв'язків і, як наслідок, покращення механічних характеристик отриманих композитів [31, 35, 87, 128, 126, 168]. Тому, були досліджені вплив будови металокомплексу, його кількості (1 та 5%), а також тривалості формування систем на міцність на розрив (δ_p), подовження при розриві (ϵ_p) та модуль Юнга (E) досліджуваних металовмісних СПУ.

Виміряні значення δ_p , ϵ_p та розраховані значення E для металовмісних СПУ (табл. 4.3) є характерними для сегментованих ПУ [126, 168].

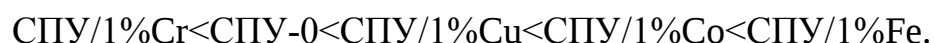
Таблиця 4.3

Механічні властивості досліджуваних СПУ/Me(lig)_x залежно від кількості металокомплексу та часу формування систем

№	Система	δ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
1	СПУ-0-1	3,7	185	0,17
2	СПУ-0-2	3,2	198	0,14
3	СПУ-0-3	4,9	226	0,21
4	СПУ/1%Cr-1	2,5	176	0,16
5	СПУ/1%Cr-2	2,6	169	0,21
6	СПУ/1%Cr-3	2,9	167	0,19
7	СПУ/5%Cr-1	2,6	160	0,18
8	СПУ/5%Cr-2	2,8	175	0,13
9	СПУ/5%Cr-3	3,3	159	0,43
10	СПУ/1%Co-1	5,1	176	0,19
11	СПУ/1%Co-2	4,8	205	0,18
12	СПУ-/1%Co-3	6,1	171	0,14
13	СПУ/5%Co-1	8,2	191	0,19
14	СПУ/5%Co-2	5,8	198	0,21
15	СПУ/5%Co-3	9,2	184	0,15
16	СПУ/1%Fe-1	5,1	165	0,18
17	СПУ/1%Fe-2	6,3	159	0,16
18	СПУ/1%Fe-3	7,6	153	0,17
19	СПУ/5%Fe-1	6,9	151	0,16
20	СПУ/5%Fe-2	7,9	149	0,18
21	СПУ/5%Fe-3	9,8	143	0,19
22	СПУ/1%Cu-1	4,2	167	0,17
23	СПУ/1%Cu-2	4,7	160	0,19
24	СПУ-/1%Cu-3	5,3	159	0,18

Як видно з табл. 4.3, введення металокомплексів у СПУ веде до зростання δ_p металовмісних СПУ, порівняно з СПУ-0. Така зміна міцнісних характеристик є наслідком як додаткового координаційного зшивання полімеру, внаслідок комплексоутворення (Розділ 3.1), так і наявності сегрегованих металовмісних кристалічних областей в СПУ (Розділ 3.2, рис. 3.15-3.16).

Значення δ_p для СПУ з 1% металокомплексів з найменшим часом формування зростають у такому ряду:



Отже, з досліджуваних металовмісних систем найбільшими значеннями δ_p характеризуються СПУ з $\text{Fe}(\text{асас})_3$.

Для систем СПУ/5% $\text{Cu}(\text{асас})_2$ значення δ_p аналогічно [168], знижуються, що пов'язано з випадінням надлишку металокомплекса, якій відіграє роль дефектів полімерної матриці.

Також, у загальному випадку, для металовмісних СПУ при збільшенні кількості металокомплекса від 1 до 5% спостерігається зростання значень δ_p та зниження ϵ_p . Це пов'язано з утворенням більшої кількості координаційних зв'язків в системі.

Зі зростанням часу формування СПУ (від СПУ-1 до СПУ-3) для металовмісних СПУ (крім СПУ-0) величина δ_p зростає, а ϵ_p знижується. Обернені тенденції в зміні значень δ_p та ϵ_p для СПУ-0 можливо пов'язані з перерозподілом водневих зв'язків в СПУ і зменшенням їх кількості зі збільшенням часу формування систем.

Введення металокомплексів Cu_3Mn (крім СПУ/1% Cu_3MnBF_4) в СПУ веде до зменшення значень δ_p та E і зростання ϵ_p , порівняно з відповідними значеннями для СПУ-0 (табл. 4.4). Для СПУ/1% Cu_3MnBr спостерігається зростання параметру ϵ_p майже в 2 рази (з 468 до 858 %).

Таблиця 4.4

Значення фізико-механічних параметрів для систем СПУ/1%Cu₃Mn

Система	δ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
СПУ-0	6,4	468	0,12
СПУ/1%Cu ₃ MnI ₃	5,3	626	0,07
СПУ/1%Cu ₃ MnBr	3,2	858	0,07
СПУ/1%Cu ₃ MnNCS	2,8	502	0,07
СПУ/1%Cu ₃ MnBF ₄	3,9	389	0,13

Отже, введення гетерополіядерних металокомплексів Cu₃Mn призводить до зниження міцнісних характеристик СПУ.

4.2.3 Термомеханічні властивості СПУ/Me(lig)_x за даними ДМА. Типові температурні залежності динамічного модуля пружності (E'), динамічного модуля втрат (E'') та коефіцієнта втрат (tg δ) досліджуваних СПУ представлені на рис.4.26.

Отримані результати корелюють з даними для СПУ з ацетилацетонатами Cu²⁺, Ni²⁺, Co³⁺, Cr³⁺ [169]. Проте вплив часу формування на термомеханічні властивості таких систем в [169] не розглядався.

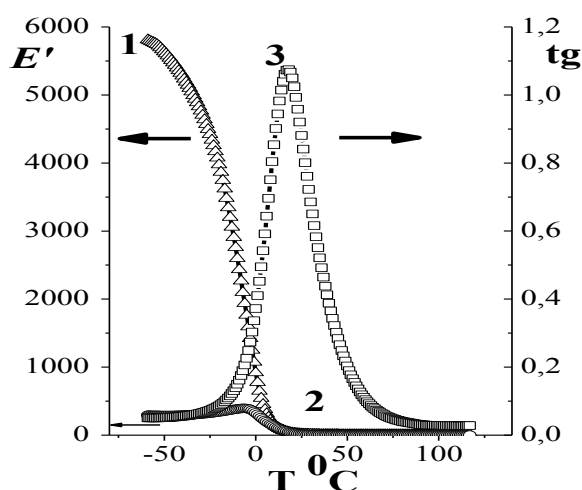


Рис. 4.26. Типові для СПУ криві температурних залежностей E', E'' і tg δ (на прикладі СПУ/5% Co(асас)₃) за даними ДМА.

Цей вплив був проаналізовано на прикладі систем СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (рис. 4.27).

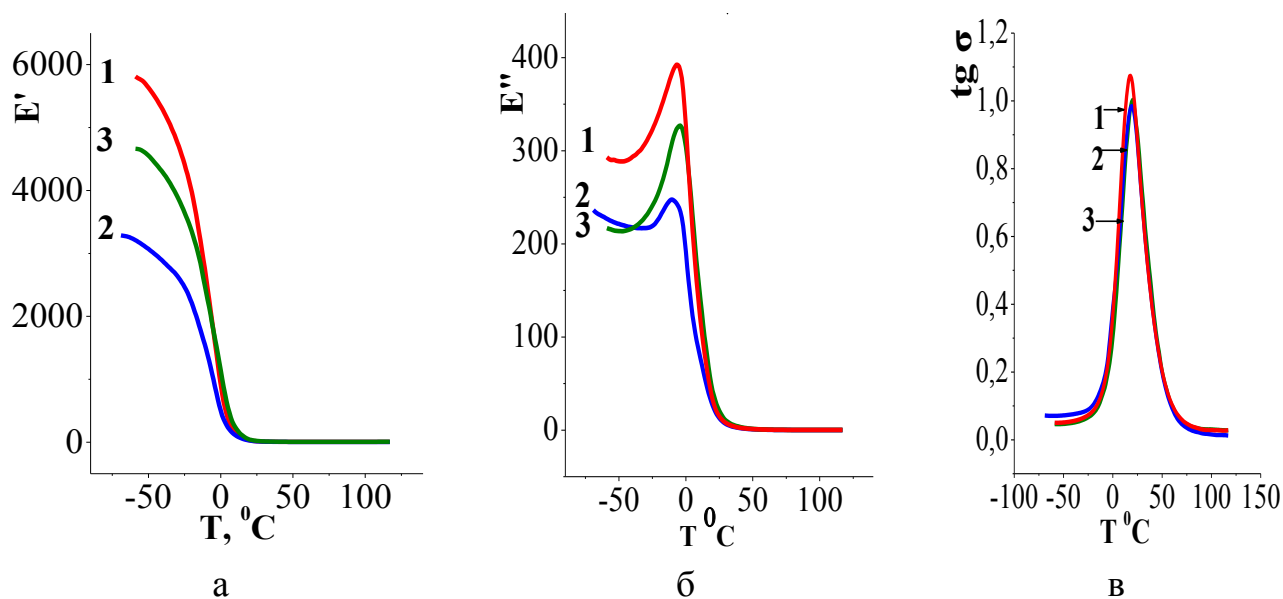


Рис.4.27. Температурні залежності E' (а), E'' (б) та $\text{tg } \delta$ (в) для СПУ/5%Co-1 (1), СПУ/5%Co-2 (2) та СПУ/5%Co-3 (3).

Температурні залежності E'' (рис. 4.27, б) та $\text{tg } \delta$ (рис. 4.27, в) характеризуються наявністю переходу, що відповідає температурі склування (T_g) гнучкого блоку (олігоетерної компоненти) СПУ (табл.4.5).

Таблиця 4.5

Значення T_g для вихідних та кобальтвмісних СПУ залежно від часу формування систем

№ п/п	Система	T_g , К
1	СПУ-0-1	264
2	СПУ-0-2	267
3	СПУ-0-3	267
4	СПУ-5%Co-1	268
5	СПУ-5%Co-2	268
6	СПУ-5%Co-3	267

З табл. 4.5 видно, що для СПУ-0 спостерігається незначне зростання T_c зі збільшенням часу формування систем. Для зразків з 5% металокомплекса збільшення часу формування практично впливає на значення T_c .

Після введення 5% металокомплекса, T_c для модифікованих систем зростає на 4 градуса для СПУ-1, що підтверджує формування додаткової сітки координаційних зв'язків між полімерною матрицею координаційною сполукою металу. Однак, для СПУ-2 та СПУ-3 змін у значеннях T_c не відбувається.

4.2.4. Термічні властивості систем СПУ/ $Me(lig)_x$. Дослідження термічних властивостей металовмісних СПУ проводили методом ТГА. Так як і для систем СПУ/ВНТ термодеструкція полімеру буде проходити в чотирі основних стадії (див. розділ 4.1.6). Проте, на відміну від нанотрубок, введення металокомплексів, які є каталізаторами реакції уретаноутворення може суттєво впливати на деструкцію систем. Тому, важливим є дослідження впливу будови та кількості металокомплексів на параметри термоокиснювальної деструкції СПУ. Крім того, проаналізовано вплив тривалості формування систем на термічні властивості досліджуваних СПУ.

На рис. 4.28 представлені криві ДТГ, а у табл. 4.6 наведено параметри термоокиснювальної деструкції для СПУ з 1 та 5% $Co(acac)_3$ з різним часом формування.

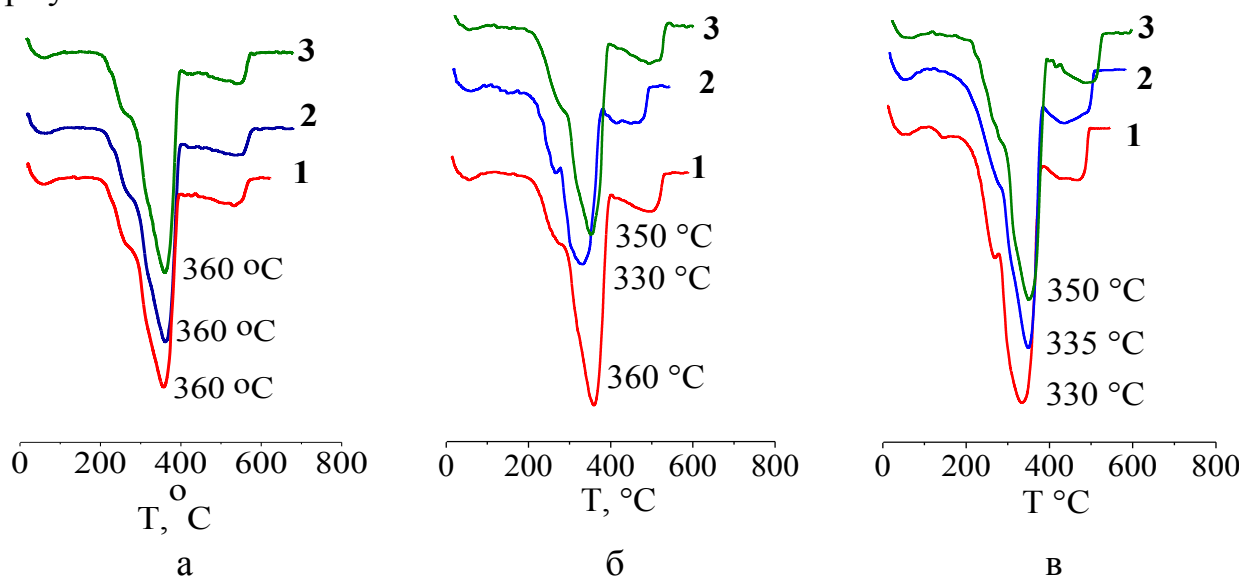


Рис. 4.28. Криві ДТГ для СПУ-0 (а), СПУ/1%Со (б) та СПУ-5%Со (в) з різним часом формування: СПУ-1 (1), СПУ-2 (2), СПУ-3 (3).

З рис. 4.28 та табл. 4.6 видно, що втрата маси на II стадії термодеструкції для СПУ-0 (18-24%) менша за втрату маси для СПУ/1%Со (40-59%) та СПУ-5%Со (36-65%). При цьому спостерігається зсув температури початку (T_n) II стадії термодеструкції на 5-15 °С в бік нижчих температур, а також підвищення температури кінця (T_k) II стадії на 5 °С (СПУ/1%Со-1), 30 °С (СПУ/1%Со-2) та 55 °С (СПУ/1%Со-3), порівняно з відповідними параметрами для СПУ-0 з аналогічним часом формування. Проте, температура при максимальній швидкості деструкції (T_{max}) для кобальтвмісних систем зсувається в бік вищих температур на 5-10 °С (для систем СПУ/1%Со-1,2 та СПУ/5%Со-1,2) та на 25 °С (для систем з найбільшим часом формування).

Зі збільшенням часу формування втрата маси на II стадії термодеструкції для СПУ/1%Со зростає від 41 до 59%.

Для систем СПУ/5%Со найбільша втрата маси спостерігається для системи з найменшим, а найменша – з середнім часом формування. У випадку СПУ-0 ситуація протилежна – втрата маси у ряду СПУ-0-1, СПУ-0-2, СПУ-0-3 зменшується.

Розраховані величини $E_{акт}$ для двох основних стадій відповідають деструкції зв'язків уретанової і олігоетерної компонент [183].

$E_{акт}$ та T_k зменшується, а T_{max} відповідно, збільшується в ряду:

$$\text{СПУ/1\%Со-2} < \text{СПУ/1\%Со-1} < \text{СПУ/1\%Со-3}.$$

Для систем СПУ-0 зі збільшенням часу формування на II стадії спостерігається звуження температурного діапазону (ΔT). Для СПУ/1%Со зі збільшенням часу формування температурний інтервал розширюється, порівняно з СПУ-0: на 22 (СПУ-1), на 52 (СПУ-3) та на 69 °С для СПУ/1%Со-3. Для СПУ/5%Со(асас)₃ зі збільшенням часу формування межі ΔT розширюються ще більше: на 117 (СПУ-1), 113 (СПУ-2) та 54 °С для СПУ/5%Со-3.

Для систем з СПУ/5%Со на II стадії термодеструкції зі зростанням часу формування $E_{\text{акт}}$ зменшується від 125 до 207 кДж/моль, T_k зростає від 280 до 330 °С, $T_{\text{макс.}}$ становить 270, 270 та 290 °С.

Таблиця 4.6

Стадії інтенсивної термоокисної деструкції для вихідних та модифікованих $\text{Co}(\text{асас})_3$ СПУ

№	Система	II стадія					III стадія				
		Втрата маси, %	$T_{\text{п}} - T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Втрата маси, %	$T_{\text{п}} - T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	СПУ-0-1	23	205-295	265	157	90	85,4	295-400	360	387	105
2	СПУ-0-2	24	212-295	270	195	83	85,2	295-400	360	329	105
3	СПУ-0-3	18	215-285	264	173	71	87,2	286-396	360	415	110
4	СПУ/1%Co-1	41	215-325	275	135	112	90,2	287-400	360	470	113
5	СПУ/1%Co-2	36	200-300	265	123	100	81	250-380	330	238	130
6	СПУ/1%Co-3	54	200-340	290	181	140	85	270-400	350	380	130
7	СПУ/5%Co-1	65	185-280	270	207	95	92	245-385	330	387	140
8	СПУ/5%Co-2	36	205-300	270	196	95	89	250-385	335	385	135
9	СПУ/5%Co-3	46	200-330	290	125	130	84,6	225-400	350	358	175

Дані залежності вказують на те, що $\text{Co}(\text{асас})_3$ прискорює процес термодеструкції уретанової компоненти СПУ, проте втрата маси відбувається при вищих температурах, що особливо помітно для систем з більшим часом формування (зсув $T_{\text{макс}}$ на $25 ^\circ\text{C}$ в бік вищих температур).

Для систем СПУ-0 втрата маси на III стадії термоокисної деструкції не залежить від $\tau_{\text{форм.}}$ ($\approx 85\%$), що практично відповідає втраті маси для СПУ/1%Со та СПУ/5%Со з найдовшим та середнім часом формування. В той час як втрата маси на III стадії деструкції для кобальтвмісних СПУ з найменшим часом формування найвища (90-92%). Тобто, при одержанні модифікованих 1 та 5% Со(асас)₃ СПУ з найменшим часом формування, відбувається прискорення процесу деструкції на III стадії.

Поряд з цим на III стадії для СПУ/1%Со та СПУ/5%Со, порівняно з СПУ-0, спостерігається розширення ΔT . Для СПУ/1%Со ΔT збільшується на 10-25 °С. Для СПУ/5%Со це розширення більш помітне (30 для СПУ-2, 35 для СПУ-1 та 65 °С для СПУ-3).

Тобто, в загальному випадку для досліджуваних СПУ модифікування комплексами Со(асас)₃ призводить до зниження енергії активації основних стадій термодеструкції систем, а саме сприяють розриву зв'язків як уретанової, так і олігоетерної компонент СПУ. Даний ефект проявляється сильніше зі збільшенням кількості металокомплекса від 1 до 5%.

Встановлено, що варіювання часу формування впливає на $T_{d10\%}$ як вихідних, так і систем із введенням Со(асас)₃ (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

$T_{10\%}$ для СПУ-0, СПУ/1%Со(асас)₃ та СПУ/5%Со(асас)₃ з різним часом формування

Система	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	Система	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
СПУ-0-1	267	СПУ/1%Со(асас) ₃ -3	267
СПУ-0-2	271	СПУ/5%Со(асас) ₃ -1	244
СПУ-0-2	269	СПУ/5%Со(асас) ₃ -2	269
СПУ/1%Со(асас) ₃ -1	252	СПУ/5%Со(асас) ₃ -3	262
СПУ/1%Со(асас) ₃ -2	252	-	-

Збільшення часу формування зсуває $T_{d10\%}$ у бік вищих температу. Ведення $\text{Co}(\text{acac})_3$ у загальному випадку викликає помітне зниження $T_{10\%}$. При цьому уникнути цього негативного ефекту можна збільшенням часу формування.

В загальному випадку термодеструкція плівок СПУ проходить повільніше, але при вищих температурах для досліджуваних систем з більшим часом формування, за рахунок утворення більш врівноважених систем. Ця залежність не є лінійною і справедлива для найменшого та найдовшого часу формування систем з 1% $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Вплив комплексів Cu_3Mn на термічні властивості сітчастих поліуретанів. На рис. 4.29 наведено диференційні криві ДТГ систем СПУ/ $\text{Cu}_3\text{M}(\text{lig})_x$.

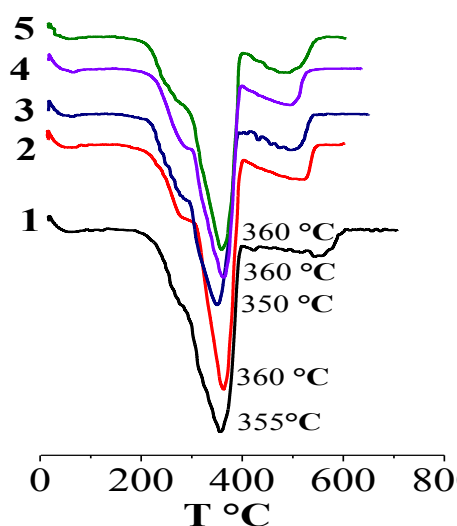


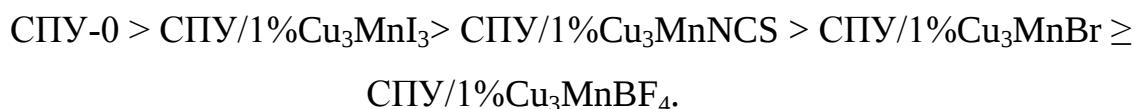
Рис. 4.29. Криві ДТГ для СПУ-0 (1), СПУ/1% Cu_3MnI_3 (2), СПУ/1% Cu_3MnBr (3), СПУ/1% Cu_3MnNCS (4) та СПУ/1% Cu_3MnBF_4 (5).

Для СПУ, модифікованих комплексами Cu_3Mn , як і для систем, модифікованих $\text{Co}(\text{acac})_3$, виділяють чотири основні стадії термоокисної деструкції. Як і у випадку систем СПУ/ $\text{Co}(\text{acac})_3$ нижче зосередимо увагу на температурних характеристиках II і III стадій термодеструкції (рис. 4.30, табл.4.8).

З даних табл. 4.8 видно, що втрата маси на II стадії термодеструкції для СПУ-0 (16,4%) менша за втрату маси для всіх СПУ/ Cu_3Mn . При цьому спостерігається зсув T_{II} II стадії термодеструкції на 5 °C (для СПУ/1% Cu_3MnI_3) та

40 °С (для СПУ/1%Cu₃MnBr) в бік вищих температур, а також підвищення T_к II стадії на 45 °С (СПУ/1%Cu₃MnBr), 55 °С (СПУ/1%Cu₃MnBF₄), 50 °С (СПУ/1%Cu₃MnI₃) та 25 °С (СПУ/1%Cu₃MnNCS), порівняно з відповідними параметрами для СПУ-0. Значення T_{max} для металовмісних систем зсувається в бік вищих температур на 4-14 °С.

Збільшення T_{max} для досліджуваних зразків відбувається в такому ряду:



Разом з тим відбувається розширення ΔT для II стадії. При цьому температура, при якій відбувається 10% втрати маси систем (T_{d10%}) (табл.4.8), для всіх систем приблизно однакова (крім СПУ/1%Cu₃MnBr). Тобто, термостійкість систем при модифікуванні не погіршується.

Таблиця 4.8

Параметри інтенсивних стадій термоокисної деструкції для вихідного СПУ та СПУ з комплексами Cu₃Mn

Система	II стадія				III стадія				T _{d10%} , °C
	Втрата маси, %	T _п - T _к , °C	T _{max} , °C	ΔT , °C	Втрата маси, %	T _п - T _к , °C	T _{max} , °C	ΔT , °C	
СПУ-0	16,4	210-285	276	75	84,4	265-400	355	135	267
СПУ/1%Cu ₃ MnI ₃	39	215-335	280	120	85	305-400	360	100	265
СПУ/1%Cu ₃ MnBr	44,3	250-330	290	80	86,4	295-400	350	105	258
СПУ/1%Cu ₃ MnNCS	26,4	200-310	285	110	84,8	275-400	360	125	263
СПУ/1%Cu ₃ MnBF ₄	45	210-340	290	130	84,7	270-400	360	130	267

Для III стадії були помічено, що для модифікованих СПУ T_p зсувається у бік вищих температур на 5-30 °C, порівняно з СПУ-0. При цьому T_k цієї стадії не змінюється (400 °C). Також відбувається зниження ΔT на 5-20 °C.

Отже, введення гетерополіядерних сполук Cu_3Mn змінює термічні властивості синтезованих металовмісних СПУ при цьому суттєво не погіршуючи термостійкість.

* * *

Тобто, в результаті введення ВНТ та металокомплексів в СПУ можна надати полімерній матриці нових властивостей (таких як, електропровідність, теплостійкість та інші) та покращити вже існуючі (механічні міцність, термостійкість). Введення ВНТ в присутності металокомплексів дозволяє найбільш ефективно впливати на структуру композитів та відповідно їх властивості. Так, найвищі значення електропровідності матеріалів при найменших концентраціях наповнення, високі значення діелектричної сталої, низька теплопровідність та підвищення міцності на розрив спостерігалися для систем СПУ/ВНТ/1 % $Fe(acac)_3$. Це пов'язано з каталітичним впливом металокомплексу на уретаноутворення в системі, і як наслідок структурування ВНТ, що і зумовило надання необхідного комплексу властивостей матеріалу. Для систем з іншими металокомплексами спостерігався аналогічний вплив на структуру та властивості СПУ, проте внаслідок їх меншої каталітичної активності, отримані результати були хоча і достатньо високими, проте не такими показовими як для систем з комплексом феруму (3+).

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав, що створення новітніх полімерних нанокомпозитів з покращеними функціональними характеристиками пов'язане як з пошуком ефективних методів введення нанонаповнювача в полімерну матрицю для забезпечення його рівномірного розподілу, так і зменшення кількості наповнювача при збереженні необхідних властивостей композитів. Для вирішення цієї проблеми в роботі застосовано метод введення нанотрубок в поліуретан *in situ* з одночасним додаванням в реакційну суміш каталітичноактивних структуроутворюючих металокомплексів.

1. Розроблено методику синтезу полімерних композитів на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) з одночасно введеними *in situ* вуглецевими нанотрубками (ВНТ) та комплексами перехідних металів ($\text{Me}(\text{lig})_x$).

2. Показано, що використання $\text{Me}(\text{lig})_x$ з металоцентрами Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} та гетерополіядерними комплексами з металоцентрами Cu_3Mn прискорює реакцію уретаноутворення від 1,5 разів у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$ до 5,5 разів для $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

3. Встановлено, що введені металокомплекси не лише каталітично активні, але і додатково структурують систему за рахунок комплексоутворення. Показано, що така подвійна дія металокомплексів зумовлює більш рівномірний розподіл ВНТ в СПУ.

4. Показано, що композити СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ аморфні, гетерогенні системи, рівень гетерогенності яких залежить як від вмісту наповнювача чи металокомплекса, так і від типу останнього. Встановлено, що введення ВНТ в СПУ приводить до формування неперервної структури наповнювача фрактально - кластерного типу. Введення $\text{Me}(\text{lig})_x$ в СПУ з ВНТ веде до зменшення середнього розміру гетерогенностей з 14,5 до 10,5 нм.

5. Показано, що більш рівномірний розподіл ВНТ в присутності металокомплексів веде до формування електропровідного кластера в

поліуретановій матриці вже при 0,02%. Без металокомплексів кластер формується при вмісті ВНТ 0,63%.

6. Встановлено, що введення каталітичноактивних металокомплексів з різними центральними атомами дозволяє підвищити електропровідність вихідних СПУ на 7 порядків (при вмісті 3 % ВНТ та 1 % $\text{Fe}(\text{асас})_3$), що пов'язано з рівномірним розподілом наповнювача. Теплопровідність модифікованих металокомплексами СПУ практично не змінюється.

7. Показано, що рівномірний розподіл ВНТ у присутності металокомплексів забезпечує ефективне армування поліуретанової матриці, що проявляється у зростанні міцності на розрив з 5,1 (для СПУ/1% $\text{Fe}(\text{асас})_3$) до 14,3 МПа (для СПУ/3 % ВНТ/1 % $\text{Fe}(\text{асас})_3$). СПУ/ВНТ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ характеризуються також покращеними характеристиками термостійкості.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 Coleman J.N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites / J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko // Carbon. – 2006. – V. 44. – № 9. – P. 1624–1652.
- 2 Wang C. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures / C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. // Progres in polymer science 2004. – V. 29. – P. 1079–1141.
- 3 Morgan P. Carbon fibers and their composites / Piter Morgan – Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. – Vol. 27. – 1153 p.
- 4 Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / Пётр Николаевич Дьячков. – М.: БИНОМ, 2010. – 488 с.
- 5 Бадамшина Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. – 2010. – № 11 – Т.9. – С. 1027–1064.
- 6 Breuer O. A review of polymer-carbon nanotube composites: Big Returns from Small Fibers / O. Breuer, U.Sundararaj // Polymer Composites 2004. –Vol. 25. –№ 6. –P. 630–645.
- 7 Belov M. S. Preparation of composite materials on the basis of polyvinyl chloride and nanomodifiers / M. S. Belov [et al.] // Russian jornal of applied chemistry. – 2011. – Vol.84. – № 12. – P. 2148–2151.
- 8 Наука за рубежом: ежемесячное обозрение. [Электронный ресурс] — 2012. — №11. — Режим доступа до ресурсу.: http://www.issras.ru/global_science_review
- 9 Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. /под ред. А.А. Берлина.. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
- 10 Raja M Influence of metal nanoparticle decorated CNTs on polyurethane based electro active shape memory nanocomposite actuators / M. Raja, A.M. Shanmugharaj, S.H. Ryu, J. Subha // Materials Chemistry and Physics. — 2014. — Vol.3. — № 129. — P 925 — 931.

- 11 Mahapatra S.S. Tailored and strong electro-responsive shape memory actuation in carbon nanotube-reinforced hyperbranched polyurethane composites / S.S. Mahapatra S. K. Yadav, H. J. Yoo [et al.] // *Sensors and Actuators*. — 2014. — № 193. — P. 384–390.
- 12 Luo Y.-L. Effect of soft–hard segment structure on vapor responsiveness of polyurethane conducting composite thin films loaded with multi-walled carbon nanotubes / Y.-L. Luo, B.-X. Wang, F. Xu // *Sensors and Actuators*. — 2011. — № 156. — P. 12–22.
- 13 Гаголкіна З.О. Електричні та механічні властивості систем на основі сітчастих поліуретанів, модифікованих багат шаровими вуглецевими нанотрубками / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Ю.В. Яковлєв [та ін.] // *Полімерний журнал*. — 2015. — Т. 86, №2. — С. 157–161.
- 14 Bryning M.B. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites M.B. Bryning, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh. // *Advanced Materials*. — 2005. Vol. 17. — № 9. — P 1186–91.
- 15 Srikanth I. Effect of amino functionalized MWCNT on the crosslink density, fracture toughness of epoxy and mechanical properties of carbon–epoxy composites / I. Srikanth, S. Kumar, A. Kumar [et al.] // *Composites*. — 2012. — № 43. — P. 2083–2086.
- 16 Bryning M. B., Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites / M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G Yodh. // *Adv Mater*. — 2005. — Vol. 17, № 9. — P.1186–91.
- 17 Pecastaings G. Role of interfacial effects in carbon nanotube/epoxy nanocomposite behavior / G. Pecastaings, P. Delhaes, A. Derre [et al.] // *Jornal Nanosciense and Nanotechnology*. — 2004. — № 4. — P. 838–843.
- 18 Дрокин Н.А. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками / Н.А. Дрокин, А.В. Федотова, Г.А. Глущенко, Г.Н. Чурилов // *Физика твердого тела*. 2010. — Т. — 52. № 3. — С.57—68.

- 19 Potschke P. Rheological behaviour of multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composites / P. Potschke, T.D. Fornes, D.R. Paul // *Polymer*. — 2002. — Vol. — №43. — P. 3247— 3255.
- 20 Svoboda P. Synthesis of PMMA-co-PMAA Copolymer Brush on Multi-Wall Carbon Nanotubes / P. Svoboda, P. Riha, R. Boruta, P. Saha // *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. — 2012. — № 2. — P. 221—226.
- 21 Andreas F. Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization. / F. Andreas, W. Kaminsky // *Composites science and technology*. — 2007. — Vol. 67. — № 5. — P. 906—915.
- 22 Gupta T.K. Designing of multiwalled carbon nanotubes reinforced polyurethane composites as electromagnetic interference shielding materials / T. K. Gupta, B. P. Singh, S. Teotia [et al.] // *Mathur J Polym Res*. — 2013. — № 20. — P. 169—175.
- 23 Cai Y. Magnetically-sensitive shape memory polyurethane composites crosslinked with multi-walled carbon nanotubes / Y. Cai, J.-S. Jiang, Z.-W. Liu [et al.] // *Composites*. — 2013. — Part A. — № 53. — P.16–23.
- 24 Zhang R. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite / R. Zhang, A. Dowden, H. Deng [et al.] // *Composites Science and Technology*. — 2009. — Vol. 69. — № 10. — P. 1499–1504.
- 25 Lau K. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites/ Kristian Lau // *Chemical Physics Letters*. — 2003. Vol. — 370. — № 3-4. — P. 399— 405.
- 26 Рябов С.А. Наномодифицированный полиуретан для горизонтальной дорожной разметки / С.А. Рябов, М.Б. Киселев, С.А. Булгакова, С.Д. Зайцев // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. — 2013. — Т. 1. — № 6— С. 101–106.
- 27 Yao Z. Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes

- / D. Wua, Ch. Chen, M. Zhang Z. Yao / Composites. – 2013. – № 50. – P. – 65–72.
- 28 Zhang C. Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites / C. Zhang, W. Wang, T. Liu [et al.] // Polymers & Polymer Composites. – 2008. – Vol. 16, № 8. – P. 423–430.
 - 29 Ліпатов Ю.С., Нізельський Ю.М., Косянчук Л.Ф. Особливості структури поліуретансечосвин на основі хелатів тривалентних металів / Ю.С. Ліпатов, Ю.М. Нізельський, Л.Ф. Косянчук // Доповіді АН України . – 1991. – №12. – С. 87–91.
 - 30 Ищенко С.С. Каталитические свойства β -дикетонатов меди в реакции образования полиуретанов / С.П. Ищенко, Ю.Н. Низельский, Т.Э. Липатова // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. – М.: Наука, 1982. – С.245–252.
 - 31 Низельский Ю.Н. Исследование влияния лигандов в координационных соединениях меди на их каталитическую активность в реакции образования уретанов / Ю.Н. Низельский, Т.Э. Липатова, С.С. Ищенко. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1975. – Т. 14. – № 6. – С. 1556–1560.
 - 32 Песецкий С.С. Структура и свойства полиамида 6, модифицированного в расплаве углеродными наноматериалами / С.С. Песецкий, С.А. Жданок, И.Ф. Бужков // Доклады НАНБ. – 2004. — Т. 48. — №6. — С. 102 – 107.
 - 33 Potschke P. Rheological behaviour of multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composites / P. Potschke, T.D. Fornes, D.R. Paul // Polymer. — 2002. — Vol. — №43. — P. 3247—3255.
 - 34 Wu T.-M. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites / T.-M. Wu, Y.-W. Lin, Ch.-S Liao //Carbon. — 2005. — Vol. 43. — P. 734 — 740.
 - 35 Moroi G. Aspects of polyesterurethane interaction with metallic ions II. Synthesis and thermal behavior of polyurethane interaction products with

- manganese and copper ions / G. Moroi, C. Ciobanu // *Thermochimica Acta*. — 2002. № 385. — P. 153 – 162.
- 36 Song H.-J. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating / H.-J. Song Z.-Z. Zhang , X. H. Men // *European Polymer Journal*.— 2007. — Vol. 43. – № 10. – P. 4092 – 4102.
 - 37 Zeng Z. Thin and flexible multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding / Z. Zeng, M. Chen, H. Jin [et. al] // *Carbon*. — 2016. — Vol. 96. — P. 768—777.
 - 38 Xiong J. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite / J. Xiong, Z. Zheng, X.Qin [et al.] // *Carbon*. — 2006. — № 44. — P.2701 — 2711.
 - 39 Jeon I.-Y. Functionalization of Carbon Nanotubes / I.-Y. Jeon, D. W. Chang, N. A. Kumar, J.-B. Baek // In *Tech. Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites*. — P. 91 — 111.
 - 40 Min X. Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Urea/Multiwalled Carbon Nanotube Composites T. Zhang, B. Gu, J. Wu, Q. Chen // *Macromolecules*. — 2006. — № 39. — P. 3540—3545.
 - 41 Raja M. Influence of metal nanoparticle decorated CNTs on polyurethane based electroactive shapememory nanocomposite actuators / M. Raja, A.M. Shanmugharaj, S. H. Ryu, J. // *Subha Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – № 129. – P. 925–931.
 - 42 Koerner H. Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube—thermoplastic polyurethane nanocomposites / H. Koerner, W. Liu, M. Alexander [et al.] // *Polymer*. – 2005. –№ 46. – P. 4405–4420.
 - 43 Fernandez M. Thermal and viscoelastic features of new nanocomposites based on a hot-melt adhesive polyurethane and multi-walled carbon nanotubes / M. Fernandez, M. Landa, M.E. Munoz, A. Santamaria. – *Macromol. Mater.*

- Eng. – 2010. – № 11. – P. 1031–1039.
- 44 Jung Y.C. Polymeric nanocomposites of polyurethane block copolymers and functionalized multi-walled carbon nanotubes as crosslinkers / Y.C. Jung, N.G. Sahoo, J.W. Cho // *Macromol. Rapid. Commun.* – 2006. – Vol. 27, № 2. – P. 126–134.
 - 45 Yoo H.J. Polyurethane - carbon nanotube nanocomposites prepared by *in situ* polymerization with electroactive shape memory / H. J. Yoo, Y. C. Jung, N. G. Sahoo, J. W. Cho // *J Macromol Sci.* – 2006. – № 45. – P. 441–450.
 - 46 Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites / B. Fernandez-dArlas, U. Khan, L. Rueda [et al.] // *Compos Sci Technol.* – 2011.– № 71. – P.1030–1038.
 - 47 Barick A.K. Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites / A.K. Barick, D.K. Tripathy // *Material Science Engenering.* – 2011.– № 18. B 176. – P. 1435–1042.
 - 48 Nguyen D.A. Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet / D.A. Nguyen. A.V. Raghu, H.M. Jeong [et al.] // *Polym. Int..* – 2009. – Vol. 58, №4. – P. 412. – 417.
 - 49 Raghu A.V. Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/functionalized grapheme sheet nanocomposites / A.V. Raghu, Y.R. Lee, H.M. Jeong, C.M. Shin. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 209, № 24. – P. 2487-2496.
 - 50 Landa M. Effect of MWCNTs and graphene on the crystallization of polyurethane based nanocomposites, analyzed via calorimetry, rheology and AFM microscopy / M. Landa, J. Canales, M. Fernandez [et al.] // *Polymer Testing.* – 2014. – № 35. – P. 101–108.
 - 51 Gang B. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane

- composites / B. Gang, H. Yi, M. Yanfeng [et al.] // Carbon. – 2007. – № 45. – P. 821 – 827.
- 52 Shuzhong G. Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites / G. Shuzhong C., Zhang, W. Wang [et al.] // Polymers & Polymar Composites – 2008. – Vol. 16, № 8. – P. 423–430.
 - 53 Zunfeng L. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites / L. Zunfeng, B. Gang, H.Yi [et al.] / Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P. 821 – 827.
 - 54 Arlas B. Study of the mechanical, electrical and morphological properties of PU/MWCNT composites obtained by two different processing routes / B. Arlas, U. Khan, L. Rueda [et al.] // Composites Science and Technology. –2012. – Vol. 72, № 18. – P. 235–242.
 - 55 Wang J. Preparation and Properties of Alkaline Functionalized Carbon Nanotubes Reinforced Polyurethane / J. Wang, H. Xu, D. Yang, Y. Wu // Composites Fibers and Polymers. – 2013. – Vol. 14, № 4. – P. 571– 577.
 - 56 Xia H. Preparation and characterization of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites / H. Xia, M. Song // Jornal Material Chemistri. – 2006. – № 16. – P. 1843–1851.
 - 57 Ali A. Synthesis and Physicochemical Behaviour of Polyurethane-Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites Based on Renewable Castor Oil Polyols / A. Ali, K. Yusoh, S. F. Hasany // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Vol. 14. – P 9.
 - 58 Zhao J.-C. Thermal conductive and electrical properties of polyurethane/hyperbranched poly(urea-urethane)-grafted multi-walled carbon nanotube composites /J.-C. Zhao, F.-P. Du, X.-P. Zhou [et al.] // Composites: Part B. – 2011. – № 42. – P. 2111 – 2116.
 - 59 You K. M. Preparation and characterization of conductive carbon nanotube-polyurethane foam composites / K. M. You, S. S. Park, C. S. Lee [et al.] //

- Jornal of Material Science. – 2011. – № 46. – P.6850 – 6855.
- 60 Grekov A. P. Effect of β -diketonates of transition metals on mechanical properties and thermal oxidative breakdown of polyurethanes having hydrazide fragments / A. P. Grekov, Y. V. Savel'yev, V. Y. Veselov // Polymer Science USSR. — 1987. — Vol. 29, №. 9. — P. 2091 – 209.
 - 61 Xu M. Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Urea/Multiwalled Carbon Nanotube / M. Xu, T. Zhang, B. Gu [et al.] // Composites Macromolecules. – 2006. – Vol. 39. – P. 3540–3545.
 - 62 Kuan H.-Ch. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite // H.-Ch. Kuan Ch.-Ch M. Ma, W.-P. Chang [et al.] // Composites Science and Technology. – 2005. – Vol. 65. P. – 1703–1710.
 - 63 Wang C. Effects of carbon nanotube diameter and functionality on the properties of soy polyol-based polyurethane / C. Wan, X. Chen, H. Xie, R. Cheng // Composites: Part A. – 2005. – № 42. – P. 1620–1626.
 - 64 Song H.-J. Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes / Z.-Z. Zhang, X.-H. Men // European Polymer Journal. – 2008. – Vol. 44, №. 4. – P. 1012–1022.
 - 65 Kwon J.-Y. Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposites / J.-Y. Kwon, H.-D. Kim // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 96, № 2. –P. 595–604.
 - 66 Nirmala R. Preparation and characterization of copper oxide particles incorporated polyurethane composite nanofibers by electrospinning / R. Nirmala, K. S. Jeona, B. H. Lima [et al.] // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 9651–9658.
 - 67 Елецкий А.В. Электрические характеристики композитов, содержащих углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185, №3. – С. 225–270.
 - 68 Декхант Йоханес Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия,

1976. – 470 с.. Беллами Л. Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. – М.Химия, 1957. - 590 с.
- 69 Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / Владимир Григорьевич Шевченко – М.: Издавництво МГУ, 2010. — 98 с.
 - 70 Shaffer M. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. / M. Shaffer, S.P. Windle // *Adv. Mater.* – 1999. – № 11. – 937– 94.
 - 71 Thostenson E. T. Nanocomposites in context / Ch. Li, T.-W. Chou E.T. Thostenson // *Composites Science and Technology.* – 2005. – № 65. – P.491–516
 - 72 Wonga M. Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface / M. Wonga, M. Paramsothyb, X.J. Xud [et al.] // *Polymer.* – 2003. – №44. – P.7757–7764.
 - 73 Chen W. Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers / W. Chen, X. Tao, Y. Liu // *Composites Science and Technology.* –2006. – № 66. –P. 3029–3034.
 - 74 Salipira K.L. Cyclodextrin polyurethanes polymerized with multi-walled carbon nanotubes: Synthesis and characterization / K.L. Salipira, R.W. Krause, B.B. Mamba, T.J. Malefetse, L.M. Cele, S.H. Durbach // *Materials Chemistry and Physics.* – 2008. – V. 111. – I 2–3, № 15. – P. 218–224.
 - 75 Xia H. Preparation and characterization of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites./ H. Xia, M. Song // *J Mater Chem.* – 2006. – №16. – 1843–1851.
 - 76 Kagan V.E. Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: Role of iron./ V.E. Kagan, Y.Y Tyurina, V.A. Tyurin [et al.] // *Toxicol. Lett.*– 2006. – Vol. 165. – P. 88–100.
 - 77 Jiang S. Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites. / S. Jiang, Q. Li, Y. Zhao, J. Wanga [et al.] // *Composites Science and Technology.*– 2015. – Vol. 110.

- P. 87–94.
- 78 Yoo H. J. Electroactive shape memory polyurethane nanocomposites from *in-situ* polymerization with carbon nanotubes / H. J. Yoo, Y. C. Jung, N. G. Sahoo, J. W. Cho // J Macromol Sci Part B Phys. – 2006. – №45. – P 441–451.
 - 79 Chen J. Functionalized Single-walled Carbon Nanotubes as Rationally Designed Vehicles for Tumor-Targeted Drug Delivery / J. Chen, S Chen, X. Zhao [et al.] Journal American Chemical Society . — 2010. —Vol. 49. — № 130 — P. 16778 – 16785.
 - 80 Wong S.S. Functionalization of Carbon Nanotubes with a Metal-Containing Molecular Complex Sarbajit Banerjee and Stanislaus / Stanislaus S. Wong // Nano letters. — 2002. — Vol. 2. — № 1.— P.49— 53.
 - 81 Кожитов Л.В. Нанотехнология на основе металлоуглеродных нанокомпозитов и углеродных нанокристаллических материалов – шаг в будущее электроники / Л. В. Кожитов, В. В. Крапухин, Г.П. Карпачева [и др.] // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2005. – № 3. – С. 64 – 67.
 - 82 Козлов В. В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК-нагрева полимеров. Дисс. д-ра техн. наук. / В. В. Козлов – М. : НИТУ «МИСиС», 2009. – 308 с.
 - 83 Shang S. Investigation on the electrical response behaviors of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composite in organic solvent vapors / W. Zeng, X. Tao // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012 Vol. 42. – № 20. – P. 330–337.
 - 84 Dubey K. A. Polychloroprene rubber/ethylene–propylene diene monomer/multiple walled carbon nanotube nanocomposites: synergistic effects of radiation crosslinking and MWNT addition / K.A. Dubey, Y.K. Bhardwaj, K. Rajkumar [et al.] // J Polym Res. – 2012. – № 19. – 9876–9885.

- 85 Qian D. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube–polymer composites. / D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. // *Appl Phys Lett*. – 2000. – № 76. – P. 2868–2874.
- 86 Гаголкіна З.О. Механічні властивості та оберտальна дифузія нітроксильного парамагнітного зонда у металовмісних сітчастих сегментованих поліуретанах / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак [та ін.] // *Полімерний журнал*. – 2012. Т.34 - №5.– С. 468-472.
- 87 Давлетбаева И.М. Мессбауэровские исследования структурно упорядоченных координационных соединений железа и структурированных ими полиуретанов / И.М. Давлетбаева, А.В. Пятаев // *ВМС, Серия А*. . – 2006. – Т.48, №6. . – С. 952–958.
- 88 Chatterjee A. Thermal stability of polypropylene/carbon nanofiber composite / A. Chatterjee, B.L. Deopura // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 100, № 5. – P. 3574–3578.
- 89 Marosfoi B.B. Thermal and spectroscopic characterization of polypropylene-carbon nanotube composites / B.B. Marosfoi, A. Szabo, G. Marosi [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – Vol. 86, № 3. – P. 669–673.
- 90 Lysenkov E. A. Characteristic Features of the Thermophysical Properties of a System Based on Polyethylene Oxide and Carbon Nanotubes / E.A. Lysenkov , V.V Klepko // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2015. – Vol. 88, № 4. – P 1008–1014.
- 91 Davletbayeva I. M. Electrical properties of polyurethane metal complexes / I.M. Davletbayeva, V. V. Parfenov, V. P. Dorozhkin, P. A. Kirpichnikov // *Polymer Science USSR*. — 1989. — Vol. 31, №. 6. — P. 1331–1337.
- 92 Davletbaev R. The modification of polyurethanes by highly ordered coordination compounds of transition metals / R. Davletbaev, I. Davletbaeva, O. Gumerov // *Polyurethane* / F. Zafar. — InTech, 2012. – 28 p.
- 93 Kalogeras I. M. Structure and relaxation dynamics of poly(amide urethane)s

- with bioactive transition metal acetyl acetonates in hard blocks / I. M. Kalogeras, M. Roussos, A. Vassilikou-Dova [et al.] // 2005. — Vol. 18. — P. 467–481.
- 94 Jayakumar R. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane–urea)s and poly(urethane–ether)s: a review / R. Jayakumar, S. Nanjundan, M. Prabakaran // *Reactive and Functional Polymers*. — 2006. — Vol. 66, No. 3. — P. 299–314.
 - 95 Gagolkina Z.O. Dielectric conductivity of cross-linked polyurethanes, modified with heteropolynuclear Cu_3Mn complexes / Z.O. Gagolkina Eu.V. Lobko, A.O. Fomenko, N.V. Kozak [et al.] // *Proceeding of VII International scientific conference in chemistry*. - Kyiv, 2014. – P.116-120.
 - 96 Senthilkumar N. Novel metallomesogenic polyurethanes: synthesis, characterization and properties / N. Senthilkumar, T. Narasimhaswamy, I.-J. Kim // *Materials Science and Engineering: C*. — 2012. — Vol. 32, No. 8. — P. 2258–2266.
 - 97 Bünzli J.-C. G. New opportunities for lanthanide luminescence / J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C. D. Vandevyver // *Journal of Rare Earths*. — 2007. — Vol. 25, №. 3. — P. 257–274.
 - 98 Eloi J.-C. Metallopolymers with emerging applications / J.-C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Hamley // *Materials Today*. — 2008. — Vol. 11, №. 4. — P. 28–36.
 - 99 Робота Л.П. Биодegradация и фунгистатичность полиуретанов, модифицированных соединениями металлов / Л.П.Робота, Н.А.Кузьмак, О.А.Савельева [та ін.] // *Полімерний журнал*. - 2005.- Т. 27, №3. – С. 186-193.
 - 100 Робота Л.П. Исследование структуры полиамидоуретанов с металлоорганическими фрагментами в цепи / Л.П. Робота, В.И. Штомпель, О.А. Савельев // *Полимерный журнал*. – 2005. – Т.27, №2. – С.83 - 87.
 - 101 Nizelskii Y. In situ nanostructured polyurethanes with immobilized transition metal coordination complexes / Y. Nizelskii, N. Kozak // *Journal of*

- Macromolecular Science, Part B. — 2007. — Vol. 46, № 1. — P. 97 – 110.
- 102 Lipatov Yu. .S Effect of metal compounds on the surface properties of the solid polyurethanes being formed in their presence / Yu.S. Lipatov, L.F. Kosyanchuck, N.V. Kozak [et al.] // J.Polym.Mater. – 1997. – Vol. 14., №3. – P. 263 – 268.
 - 103 Керча Ю.Ю. Исследование влияния природы металла на процесс сегрегации в металлоудлиненных полиуретановых иономерах / Ю.Ю. Керча, Л.А. Косенко, В.А. Кузьмина // Композ.полимер.материалы. – 1990. – Вып. 47. – С. 36 - 41.
 - 104 Клименко Н.С. Структурные особенности ионноносимых полиуретанов / К Н.С. Клименко, В.В. Шевченко, С.В. Лаптий, В.В. Ворона, Г.В. Титов // Композиц. полимер.материалы. -1990. – Вып.47. – С. 9 – 12.
 - 105 Низельский Ю.Н. Каталитические свойства бета-дикетонатов металлов: [монография] / Юрий Николаевич. – К.: Наукова думка, 1983. – 127 с.
 - 106 Stanley J. M. Luminescent lanthanide-containing metallopolymers / J. M. Stanley, B. J. Holliday // Coordination Chemistry Reviews. — 2012. — Vol. 256, №. 15-16. — P. 1520–1530.
 - 107 Lu J. Optical properties of Nd(TTA)₃(TPPO)₂ doped polymer and its potential laser application / J. Lu, K. Yu, H. Wang [et al.] // Optical Materials. — 2008. — Vol. 30, No. 10. — P. 1531–1537.
 - 108 Shibaev V.P., Photoactive liquid crystalline polymer systems with light controllable structure and optical properties / V.P. Shibaev, A.Yu. Bobrovsky, N.I. Boiko // Progress in Polymer Science. — 2003. — Vol.28. — №5. — P.729—836.
 - 109 Kozak N. Bottom-up nanostructured segmented polyurethanes with immobilized in situ transition and rare-earth metal chelate compounds – polymer topology – structure and properties relationship / N. Kozak, Eu. Lobko // Polyurethanes.: InTech. — 2012.– P. 51-78.
 - 110 Wang L.-F. Coordination and morphology of metal/polyetherurethane complexes / Li-Fen Wang // European Polymer Journal. — 2010. — № 46. — P. 2372 – 2380.

- 111 A. R. Prasath Thermal and dynamic mechanical behaviour of calcium containing co-polyurethanes / R. A. Prasath, S. Nanjundan, T. Pakula, M. Klapper // Polymer Degradation and Stability. — 2004. — Vol. 85, №. 2. — P. 911–923.
- 112 Кольцов Н. И. Полиуретаны / Н. И. Кольцов В.А. Ефремов // Соросовский образовательный журнал.— 2000.— Т. 6, № 9. — С. 31-36.
- 113 Nizelsky Yu. M. The effect of metal ions on the structure of ion-cross-lonced polyurethanes / Yu. M. Nizelsky, Yu.S. Lipatov, L.F. Kosyanchuk [et all] //Доклады АН Украины.— 1993.— №4. — С. 125-130.
- 114 Tabunshchikov V. V. Effect of the crosslink density of elastic polyurethane fibers on their mechanical properties / V. V Tabunshchikov, L. A. Vol'f, O. S. Lelinkov [et al.] // Polymer Mechanics.— 1976.— Vol. 12, № 3.— P 466–467.
- 115 Moroi G. Preparation and characterization of polyesterurethane/copper metallopolymer / Gabriela Moroi // Reactive & Functional Polymers.— 2008.— 68.— P. 268–283
- 116 Kosyanchuk L. F. Kinetics of formation of a linear polymernetwork system in the presence of 3d metal chelates / L. F. Kosyanchuk, N. V. Kozak, O. I. Antonenko [et al.] // Theoretical and Experimental Chemistry.— 2006.— Vol. 42, №. 6.— P. 68–74.
- 117 Moroi G. Transition metal ion-modified polyurethanes: spectroscopic and thermal studies on polyesterurethane/chromium metallopolymer / Gabriella Moroi // Polymer Degradation and Stability. — 2010. — Vol. 95, No. 3. — P. 289–297.
- 118 Jeschke G. Determination of the nanostructure of polymer materials by electron paramagnetic resonance spectroscopy / Gregory. Jeschke // Macromol. Rapid. Commun.— 2002. —№ 23. —P.227–246.
- 119 Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. — К., 2007 8. —247 с

- 120 Скакун Ю.В. Структура і властивості поліетеруретанів, сформованих у присутності моно- і полігетероядерних комплексів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – К., 2008. — 20, с.
- 121 Наумов А. В. Межмолекулярные взаимодействия в металлсодержащих полиизоцианатах и полиуретанах / А. В. Наумов. — Казань : 2009. —19 с.
- 122 Rajalingam P. Synthesis and characterization of metal-containing polyurethane-ureas / P. Rajalingam, G. Radhakrishnan, S.B. Devanathan et al. // *Acta Polym.* – 1989. – Vol. 41. – P. 560–564.
- 123 The influence of cooper (2+) chelate compounds on the short-range order structure in polyurethanes / Lobko Eu. V., Gagolkina Z.O. Hubina A.V. [et al.] // 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences. 16-21 April 2012. Corfu, Greece.
- 124 Давлетбаева И.М. Особенности формирования узлов пространственной сетки 3d-металлкоординированных полиуретанов / И.М. Давлетбаева, А.П. Рахматуллина, П.А. Кирпичников, А.И. Кузаев // *Высокомолекулярные соединения.* — 1998. — Т.40, № 4. — С. 667-671.
- 125 Kozak N. Formation of nanostructures in multi component systems based on organic polymer and coordination metal compound / N. Kozak, Y. Nizelskii, N. Mnikh // *Macromolecular Symposia.* — 2006. — Vol. 243, No. 1. — P. 247–260.
- 126 Давлетбаева И.М., Специфические взаимодействия в полиуретанах, содержащих металлокомплексы / И.М. Давлетбаева, П.А. Кирпичников, Р.А. Атова, В.П. Кулешов [та ін.] // *ЖПХ.* – 1994. – Т.67. – Вып.2. – С. 258–262.
- 127 Moroi G. Thermal behaviour of polyurethane interaction products with cobalt ions / G. Moroi, C. Ciobanu // *Polymer Degradation and Stability.* – 2002. – № 78. – P. 287–293.
- 128 Moroi G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions / Gabriela Moroi // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2004. – № 71. – P. 485–500.

- 129 Орлова С.А. Модификация эластичного полиуретана медной солью дибутилфосфорной кислоты / С.А. Орлова, С.А. Орлова, С.Н. Бондаренко [и др.] // Полимерные материалы пониженной горю чести: Тезисы 4 Междунар.конф. – Волгоград. - 2000. – С.61-62.
- 130 Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. - Киев: Наук.думка, 1970.-290с.
- 131 Косянчук Л.Ф. Механические свойства полиуретанов, сшитых ионами и их комплексами с краун эфирами / Людмила Францевна Косянчук // Высокомолекулярные соединения, Серия А. - 2003. – Т.45. – №7. – С. 1109 – 1115.
- 132 Kokozay V.N. Direct synthesis as a new approach to heteropolynuclear complexes / V.N. Kokozay, D.V. Shevchenko // Material Science-Poland – 2005. – Vol. 23, №1.– P. 287–312.
- 133 ГОСТ 14236-81 Плёнки полимерные. метод испытания на растяжение / Москва, 1981. – 12 с.
- 134 Беллами Л. Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. – М.Химия, 1957. – 590 с.
- 135 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. Григорьева А. И.– М.: Мир, 1966. – 411 с.
- 136 Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
- 137 Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов / Пер. с англ./ М.: Мир, 1970. – 217 с.
- 138 Липатов Ю. С. Рентгенографические методы исследования полимерных систем / Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк. — Киев: Наукова думка, 1982. – 297 с.
- 139 Kratky O. Wessangen der absolutintensitat der diffusen rontgenkleinwinkelstrennung der impulszahltechnik / O. Kratky // Monatshefte fur Chemie. — 1963. — Vol. 64, No. 5. — P. 981–987.

- 140 Вассерман А.М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / Вассерман А.М., Коварский А.Л., Бучаченко А.Л.. – М.: Наука, 1986. – 244 с.
- 141 Hoehne G. W. Differential scanning calorimetry / G. W. Hoehne, W. Heimminger, H.-J. Flammersheim. — Berlin : Springer-Verlag, 2003. – 298 p.
- 142 Kraftmakher Y. A. Compendium of thermophysical property measurement methods / Yaakov. Kraftmakher. — New York, London : 1984. – 591 p.
- 143 Берштейн В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. — Ленинград : Химия, 1990. – 256 с.
- 144 Dinzhos R. V. Analysis of the Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites Filled with Carbon Nanotubes and Carbon Black / R. V.Dinzhos, N. M. Fialko, E. A. Lysenkov / J. of Nano- Electron. Phys. – 2014. – Vol. 6, № 1. – P. 1015– 1021.
- 145 Шилов В.В. Релаксаційні властивості та йонна провідність системи поліетиленгліколь/LiClO₄ / В.В. Шилов, О.М. Жигір, М.М. Міненко [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии, 2003. - №1. – С. 84–89.
- 146 ГОСТ 29127-91 Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре / Москва, 1993. – 7 с.
- 147 Luo Y.-L. Effect of soft–hard segment structure on vapor responsiveness of polyurethaneconducting composite thin films loaded with multi-walled carbon nanotubes / Y.-L. Luo, B.-X. Wang, F. Xu // Sensors and Actuators.– 2011.– Vol. 156.– P. 12–22.
- 148 Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н.. -В кн.: Успехи химии полиуретанов. Киев: Наук.Думка, 1972, с.214-244.
- 149 Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. – К.: Наук. Думка, 1987. – 188 с.
- 150 Саундерс Д. Х. Химия полиуретанов / Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш. — М.:

- Hayka, 1968. – 215 с.
- 151 Deborah M. Preparation and Characterization of Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Glycine Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. Fuller. Nanotub / M. Deborah, A. Jawahar, T. Mathavan [et al.] // Carbon Nanostructures. – 2015 . – Vol. 23. – P. 583–590.
 - 152 Zaka, M. Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Purified Catalyst-free Single-Walled Carbon Nanotubes./ M. Zaka, Y. Ito, H. Wang [et al.] // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4, P. 7708–7716.
 - 153 Stauffer D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony, S. Kirkpatrick // Phys. Rev. Lett. — 197. — № 127. — P. 1722—1741.
 - 154 Kirkpatrick S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // Reviews of Modern Physics. — 1973. — Vol. 45, No. 4. — P. 454-574.
 - 155 Zhang J. Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold / J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, M.Matsuo // Carbon. — 2009. — Vol. 47, № 5. – P. 1311–1320.
 - 156 Xu Y. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube po-lymer matrix composites / Y. Xu, G. Ray, B. Abdel-Magid // Composites. – 2006. – Vol. 37.– P. 114–121.
 - 157 Штомпель В. И. Структура линейных полиуретанов. / В. И. Штомпель, Ю.Ю. Керча - К.: Наукова думка, 2007. – 247 с.
 - 158 Rui E. Change of surface morphology and structure of multi-walled carbon nanotubes film caused by proton irradiation with 170keV./ E. Rui, J. Yang, X. Li, C. Liu.// Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 287. – P.172–177.
 - 159 Lysenkov E. A., , Characteristic Features of the Thermophysical Properties of a System Based on Polyethylene Oxide and Carbon Nanotubes /E. A. Lysenkov V. V Klepko // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2015. – № xx. – P. xx (in press).
 - 160 Kim B.-W. Evidence of percolation related power law behavior in the thermal

- conductivity of nanotube/polymer composites / B.-W. Kim, S.-H. Park, R. S. Kapadia, P. R. Bandaru // APPLIED PHYSICS LETTERS. – 2013. – Vol. 102. – P. 243-255.
- 161 Hsieh K.-H. Thermoplastic polyurethanes / K.-H. Hsieh, D.-C. Liao, Y.C. Chern // Handbook of thermoplastics. — New York-Basel-Hong Kong : 1997. – P. 381–395.
 - 162 Alexander A. Density of states on fractals: “fractons”/ A. Alexander, R. Orbach // J. Physique. – 1982. – Vol. 43. – P. 625.
 - 163 Chattopadhyay D. K. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes / D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster // Progress in Polymer Science. — 2009. — Vol. 34, №. 10. — P. 1068–1133.
 - 164 Baker R.E., Mobility and Conductivity of Ions in and into Polymeric Solids / R.E. Baker // Pure and Appl. Chem. . – 1976, № 46. – P. 157-170.
 - 165 Козак Н.В. Фізико-механічні властивості сітчастих та лінійних поліуретанів, модифікованих координаційними сполуками металів / Н.В. Козак Лобко Є.В., Клепко В.В. //ВХиХТ. – 2012. – №1. – С. 46-51.
 - 166 Y. Luo Preparation, fabrication and response behavior of a HTBN/TDI/MWCNT composite sensing film by in situ dispersed polymerization / Y. Luo, C. Wang, Z. Li // Synthetic Metals. – 2015. – Vol. 157. – P. 390–400.
 - 167 Coutinho F. M. B. Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxy-terminated polybutadiene and different diisocyanates / F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, T. L. A. A. Alves // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 81. – P. 19 – 27.
 - 168 Jung Y. C. Electroactive shape memory performance of polyurethane composite having homogeneously dispersed and covalently crosslinked carbon nanotubes / Y. C. Jung, H. J. Yoo, Y. A. Kim [et al.] // CARBON. – 2010. – Vol. 48. – P. 1598–1603.
 - 169 Jung Y. C. Polymeric Nanocomposites of Polyurethane Block Copolymers and

- Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as Crosslinkers / Y. C. Jung, N. G. Sahoo, J. W. Cho // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006.–№ 27. – P. 126 – 131.
- 170 Ali A. Synthesis and Physicochemical Behaviour of Polyurethane-Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites Based on Renewable Castor Oil Polyols / A. Ali, K. Yusoh, S. F. Hasany // *Journal of Nanomaterials.* – 2014. – Vol. 14. – P. 9–17.
- 171 Wirpsza Z. *Polyurethanes* / Zenek Wirpsza. — London: Eliss Horwood Limited, 1997. – 517 p.
- 172 Cao M.-S. Ferroferric Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube vs Polyaniline/Ferroferric Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube Multiheterostructures for Highly Effective Microwave Absorption / M.-S. Cao, J. Yang, W.-L. Song [et al] // *Appl. Mater. Interfaces.* — 2012. — № 4. — P 6949–6956.
- 172 Svoboda P. Synthesis of PMMA-co-PMAA Copolymer Brush on Multi-Wall Carbon Nanotubes / P. Svoboda, P. Riha, R. Boruta, P. Saha // *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology.* — 2012. — № 2. — P. 221—226.
- 173 Andreas F. Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization. / F. Andreas, W. Kaminsky // *Composites science and technology.* — 2007. — Vol. 67. — № 5. — P. 906—915.
- 174 Каманина Н.В. Тонкопленочные поляризаторы для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе углеродных нанотрубок. / Н.В. Каманина, П.Я. Васильев, В.И. Студенов. // *Письма в ЖТФ.* — 2010. —Т. 36. —.15. — С.89—93.
- 175 Bower C. Deformation of carbon nanotubes in nanotube–polymer composites / C. Bower, R. Rosen, L. Jin [et al.] // *Appl Phys Lett.* – 1999. – Vol. 74. № 22. – P. 3317–3319.

- 176 Conductivity and Magnetic Susceptibility of Nanotube/Polypyrrole Nanocomposites / B.H.Chang, Z.Q. Liu, L.F. Sun [et al.] // Journal of Low Temperature Physics. – 2000. – № 119. – P. 41–48.
- 179 Jia Z. Probing multi-walled nanotube/poly(methyl methacrylate) composites with ionizing radiation / Z. Jia, Z. Wang, C. Xu [et al.] // Mater Science Engenering. – 1999. – № 271. – P. 395–400.
- 180 Zhang R.H. Dispersion and crystallization studies of hyper-branched poly(urea-urethane)s-grafted carbon nanotubes filled polyamide-6 nanocomposites / R.H. Zhang, Y.K. Yang, X.L. Xie, R.K.Y. Li // Composites: Appl Sci Manuf. – 2010. – № 41. – P. 670–678.
- 181 Lysenkov E. A. Characteristic Features of the Thermophysical Properties of a System Based on Polyethylene Oxide and Carbon Nanotubes / E.A. Lysenkov , V.V Klepko // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2015. – Vol. 88, № 4. – P 1008–1014.
- 182 You K. M. Preparation and characterization of conductive carbon nanotube-polyurethane foam composites / K. M. You, S. S. Park, C. S. Lee [et al.] // J Mater Sci. – 2011. – № 46. – P.6850–6855.
- 183 Thostenson E.T. Aligned multi-walled carbon nanotube- reinforced composites: processing and mechanical characterization / E.T. Thostenson, T.W. Chou.// J Phys D. – 2002. – Vol. 35. – 16. – P. 77–80.
- 184 Робота Л.П. Биодegradация и фунгистатичность полиуретанов, модифицированных соединениями металлов / Л.П.Робота, Н.А.Кузьмак, О.А.Савельева [та ін.] // Полімерний журнал. - 2005.- Т. 27, №3. – С. 186-193.

Додаток А

Основні реагенти та каталізатори в реакціях при введенні ВНТ *in situ*

ПУ			Каталізатор	ВНТ	Спосіб введення ВНТ	Джерело
Діізо- ціанат	НО-R'-ОН	Подовжувач/ зшивач				
ППЦ на основі 4,4'-ДФМДІ, ТДІ	Пропол (М=373, 400; 1055; 2000, 5003)	Касторова олія	Триетиламін (ТЕА)	ВНТ-СООН до 3% d=8-10нм l=2 мкм	Полімеризація <i>in situ</i> в ацетоні (ВНТ-СООН + НО-R'-ОН) + ОНС-R-NCO + ТЕА). ВНТ диспергували в ацетоні 5 хв, дисперсію додавали до гліколю, випарювали розчинник. Після цього додавали діізоціанат та каталізатор і відливали плівку.	[26]
2,4-ТДІ	-	1,4-БД, касторова олія	Дибутилди-лауреат олова (ДБЛО)	0.5%, 1%, 2% 3%.	Полімеризація <i>in situ</i> з ксилену	[27]
ГМДІ	Олігобута-діен-акрило-нітрил	1) МОСА (4,4-метилен - біс(хлоранілін , 2) 1,4-	ДБЛО (вводять разом з подовжувачем); ТЕА,	ВНТ-ОН 40% ВНТ-СООН	Полімеризація <i>in situ</i> з толуолу (ОБДАН+40% ВНТ-СООН або ВНТ-ОН в толуолі диспергують 4 год+діізоціанат і проводять реакцію ще	[45]

	(ОБДАН)	бутандіол, ТМП		(2,56% COOH) d=6-20 нм l=30-50 мкм	2 год. Потім додають ДБЛО і подовжувач ланцюга і при перемішуванні проводять реакцію ще 2 год.	
4,4'- ДФМДІ	ОТМГ- 1000	1) АПАЕТМС (амінопропіл аміноетил триметоксиси лан) 2) (ВНТ, функціонал- лізовані амінопропіл- триетокси- силаном) (ВНТ- АПТЕС)	Октаноат стануму (Sn(Oct) ₂) (каталіз реакції між оліготетраметиленокс идом і ДФМДІ	ВНТ (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 %) d=15-30 нм l=0,5-50 мкм	Полімеризація <i>in situ</i> , де як зшивач використовують ВНТ-АПТЕС. Функціонілізація ВНТ: ВНТ-ОН реагують з SOCl ₂ , потім додають АПТЕС. Форполімер синтезують з ОТМГ і ДФМДІ з використанням каталізатора. Додають подовжувач – АПАЕТМС. Реакцію проводять в ДМФА. Далі триетоксисиланові групи ВНТ взаємодіють з триметоксисилановими групами поліуретан-мочевин.	[76]
ДФМДІ	1) ПКЛД (полі-ε-	ВНТ-ОН	-	ВНТ-ОН d=10-20	1. Полімеризація <i>in situ</i> : ВНТ-ОН диспергують у ПКД і	[170]

	капролакто ндіол), 2) БД;			нм $l=20$ мкм	додають ДФМДІ; 2. ВНТ-ОН як зшивач форполімеру ПКД-ДФМДІ. Ефективність розподілу ВНТ зростає у такому ряду: композити з ВНТ, введеними до сформованого полімеру <i>in situ</i> <ВНТ як зшивач	
ТДІ (2,4-і 2,6- ізомери 80/20)	ПБАН з кінцевими ОН- групами	ТЕА, ДЕГ, Гліцерин	ДБЛО (додавали через 15 хв після додавання ТДІ)	$d=30-40$ нм	Полімеризація <i>in situ</i> через адукт: ПБАН розчиняли в толуолі, додавали ВНТ і диспергували, додавали ТДІ, проводили реакцію ще 15 хв, додавали ДБЛО і подовжувач або зшивач	[107]
ДФМДІ	ПКЛД	-	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (з метою каталізу розкриття цикла ПКЛД)	ВНТ- COOH $d=10-20$ нм; $l=20-30$ мкм;	Полімеризація <i>in situ</i> через форполімер: 1. ПКЛД, наночастинки Fe_3O_4 і ВНТ диспергували в ДМФА. Отриману дисперсію витримували при 70°C 30 хв. 2. Додавали ДФМДІ та каталізатор, розчинений в ДМФА до реакційної суміші. 3. Реакцію проводили при перемішуванні (110°C) ще 2,5 год.	[77]
ДФМДІ	ПДА-2000	1,4-БД	LiAlH_4 (вик-ть при		Полімеризація <i>in situ</i> через адукт:	[171]

			функціоналізації ВНТ)		1. отримують ВНТ з силановими групами (аміноетил амінопропіл триетоксисилан); 2. Диспергують функціоналізовані ВНТ у метанолі; додають ПДА, 3. Додають ДФМДІ; 4 БД.	
ТДІ	ППГ-4000	1,4-бутандіол	ДАБКО (на стадії подовження ланцюга)	d= 30–50 нм; l= 10–20 мкм. 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 та 1% мас.	Полімеризація <i>in situ</i> через адукт 1. ВНТ диспергують у суміші касторової і ППГ (50 °С) 2. Додають ТДІ (прикапують); 3. Додають подовжувач -1,4-бутандіол і каталізатор ДАБКО 4. Додають ДМФА і відливають плівки	[175]
ДФМДІ	ПКЛД	ВНТ-ОН	-	ВНТ-ОН d=10–20 l= 20 мкм	Полімеризація <i>in situ</i> через форполімер ДФМДІ-ПКЛД	[172]

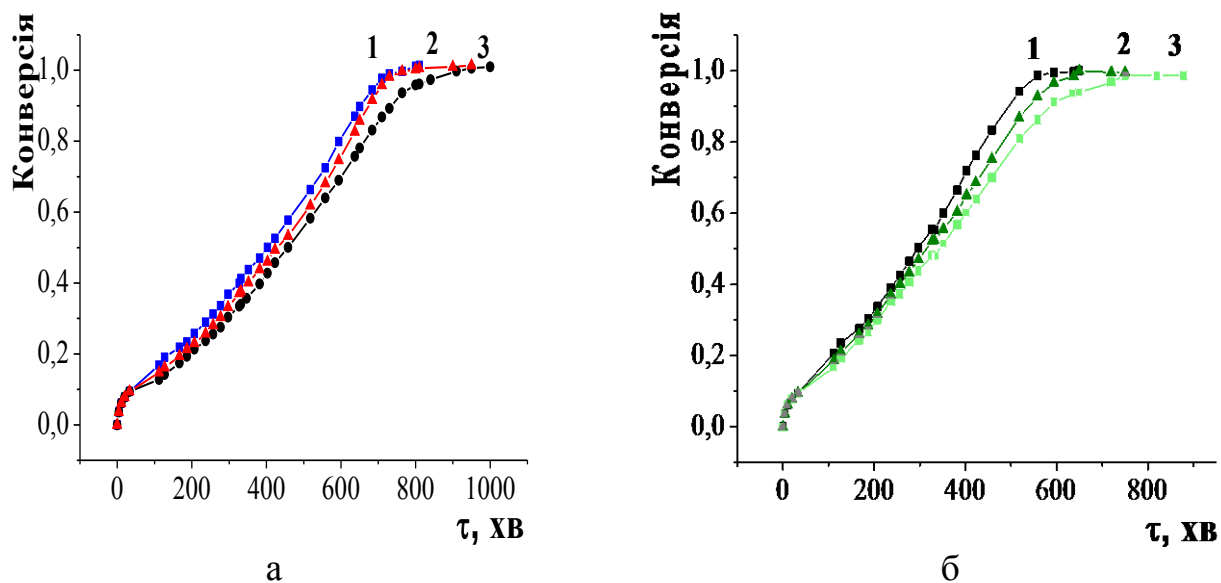


Рис. Конверсія ізоціанатних груп для немодифікованих СПУ: СПУ-0-1 (1), СПУ-0-2 (2) та СПУ-0-3 (2) (а) та для СПУ/1%Co(асас)₃: СПУ/1%Co(асас)₃-1 (1); СПУ/1%Co(асас)₃-2 (2); СПУ/1%Co(асас)₃-3 (3) (б).

Додаток В

Параметри купрумвмісного зонду $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ в ізольованому стані та в СПУ матриці залежно від часу формування

ДоСистема	g		A, $10^4 \cdot \text{см}^{-1}$	
	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$
*Cu(eacac) ₂	2,276	2,055	187	22
СПУ-0-1	2,300	2,048	170	23
СПУ-0-2	2,315	2,046	172	30
СПУ-0-3	2,309	2,048	171	23
СПУ/1%Cu-1	2,290	2,064	181	29
СПУ/1%Cu-2	2,286	2,057	180	29
СПУ/1%Cu-3	2,286	2,064	179	29
СПУ/5%Cu-1	2,290	2,069	197	30
СПУ/5%Cu-2	2,268	2,046	191	33
СПУ/5%Cu-3	2,295	-	189	-
СПУ/1%Co-1	2,273	2,041	165	34
СПУ/1%Co-2	2,278	2,041	163	32
СПУ/1%Co-3	2,278	2,052	163	32
СПУ/5%Co-1	2,278	2,048	174	32

Додаток В

Параметри купрумвмісного зонду $\text{Cu}(\text{eascac})_2$ в ізольованому стані та в СПУ матриці залежно від часу формування (продовження)

СПУ/5%Co-2	2,277	2,004	174	-
СПУ/5%Co-3	2,276	2,005	166	31,5
СПУ/1%Cr-1	2,278	2,041	163	30
СПУ/1%Cr-2	2,278	2,043	163	31
СПУ/1%Cr-3	2,277	2,038	168	33
СПУ/5%Cr-1	2,278	2,057	163	22
СПУ/5%Cr-2	2,277	2,048	152	33
СПУ/5%Cr-3	2,278	2,050	152	32
СПУ/1%Fe-1	2,278	2,048	176	24
СПУ/1%Fe-2	2,278	2,045	173	24
СПУ/5%Fe-2	2,277	2,041	179	21
СПУ/5%Fe-3	2,278	2,041	179	21

* ізольований комплекс $\text{Cu}(\text{eascac})_2$ у засклованій матриці хлороформ/толуен (40/60) (при -196°C), що не утворює комплексів з $\text{Cu}(\text{eascac})_2$ [31].

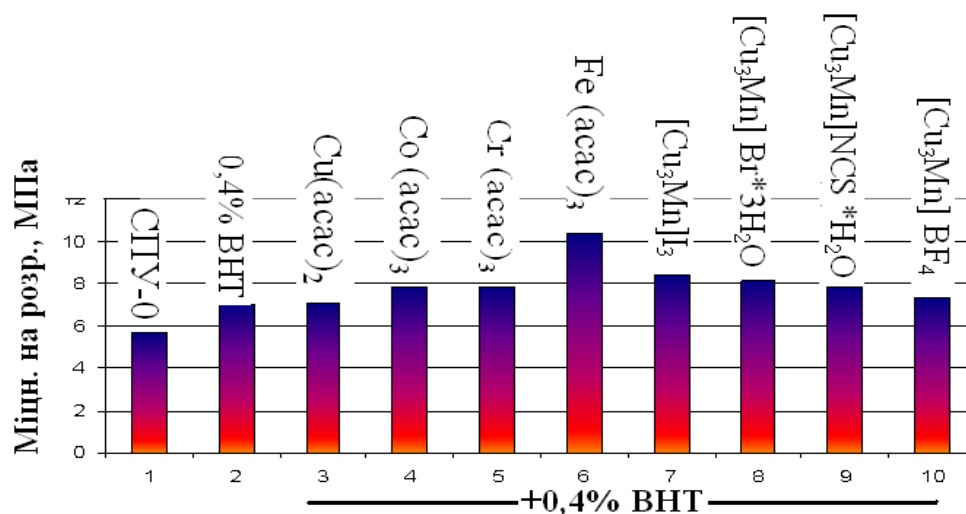


Рис. Міцність на розрив для СПУ-0 (1); СПУ/0,4% ВНТ (2); СПУ/0,4% ВНТ/1%Cu(acac)₂ (3); СПУ/0,4% ВНТ/1%Co(acac)₃ (4); СПУ/0,4%ВНТ/1%Cr(acac)₃ (5); СПУ/0,4% ВНТ/1%Fe(acac)₃ (6); СПУ/0,4% ВНТ/1%[Cu₃Mn]I₃ (7); СПУ/0,4% ВНТ/1%[Cu₃Mn]Br · 3H₂O (8); СПУ/0,4% ВНТ/1%[Cu₃Mn]NCS · H₂O (9); СПУ/0,4% ВНТ/1%[Cu₃Mn]BF₄ (10).