Національна академія наук України ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

КОЗАК

Наталія Віталіївна

УДК 539.199 : 539.2 : 538.9 : 541.64 + 537.635

ПОЛІУРЕТАНОВІ СИСТЕМИ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ, СФОРМОВАНІ У ПРИСУТНОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Київ – 2016

3MICT

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,	
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	8
ВСТУП	10
РОЗДІЛ І. СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА	
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ (огляд літератури)	20
1.1 Процеси комплексоутворення у металовмісних полімерах	20
1.1.1 Іммобілізація сполук металу у полімерній матриці in situ та	
функції сполук металу, введених у полімер	20
1.1.2 Комплекси металів з полімерними лігандами	23
1.2 Наноструктурування у металовмісних полімерних системах	29
1.2.1 Полімери – природні наноструктуровані системи	29
1.2.2 Введення неорганічних блоків в органічний полімер на	
нанорівні	31
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних	
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах	34
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та	34
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб	34 34
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах	34 34
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем.	34 34 39
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. 1.4 Обґрунтування напрямку досліджень.	 34 34 39 44
 1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. 1.4 Обґрунтування напрямку досліджень. РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ 	 34 34 39 44
 1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. 1.4 Обґрунтування напрямку досліджень. РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛОКООРДИНОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ 	 34 34 39 44 46
 1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем 1.4 Обтрунтування напрямку досліджень РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛОКООРДИНОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ 2.1 Вихідні речовини і поліуретанові системи. 	 34 34 39 44 46 47
 1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. 1.4 Обґрунтування напрямку досліджень. РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛОКООРДИНОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ 2.1 Вихідні речовини і поліуретанові системи. 	 34 34 39 44 46 47 47
 1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. 1.4 Обгрунтування напрямку досліджень РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛОКООРДИНОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ 2.1 Вихідні речовини і поліуретанові системи. 2.1.1 Вихідні речовини, використані для синтезу. 2.1.2 Поліуретанові системи, сформовані у присутності 	 34 34 39 44 46 47 47
1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах 1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб 1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. 1.4 Обґрунтування напрямку досліджень. РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛОКООРДИНОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ 2.1 Вихідні речовини і поліуретанові системи. 2.1.1 Вихідні речовини, використані для синтезу. 2.1.2 Поліуретанові системи, сформовані у присутності координаційних сполук металів, хімічно не зв'язаних з	 34 34 39 44 46 47 47

2

2.1.3 Лінійні і зшиті поліуретани; що містять металовмісні центри,	
хімічно зв'язані з макроланцюгом	50
2.1.4 Лінійні поліуретани сформовані у присутності комплексів міді,	
іммобілізованих на поверхні високодисперсного наповнювача	52
2.1.5 Низькомолекулярні металовмісні прекурсори та модифікатори	52
2.2 Метод ЕПР для діагностики металовмісних полімерів	55
2.2.1 Нітроксильні парамагнітні зонди	56
2.2.1.1 Аналіз спектрів ЕПР нітроксильних радикалів	56
2.2.1.2 Обертальна дифузія нітроксильних зондів у полімерах	59
2.2.1.3 Умови використання нітроксильного пмз ТЕМПО у	
металокоординованих поліуретанах	60
2.2.2 Комплексні парамагнітні зонди та стан парамагнітних йонів	
міді у полімерній матриці	61
2.2.2.1 Спектри ЕПР хелатних комплексів міді(2+)	61
2.2.2.2 Спектри ЕПР мідь-вмісних парамагнітних зондів у полімері	65
2.2.2.3 Умови використання мідь-вмісного пмз у полімерах з	
іммобілізованими <i>in situ</i> координаційними сполуками металів	68
2.3 Методи дослідження властивостей та структури поліуретанів	69
2.3.1 Спектроскопічні методи	70
2.3.2 Методи розсіювання	71
2.3.3 Мікроскопічні методи	73
2.3.4 Релаксаційні дослідження	73
2.3.5 Термічні, теплофізичні та термомеханічні дослідження	74
2.3.6 Дослідження механічних, електричних, поверхневих	
властивостей	75
2.3.7 Методи молекулярної та квантової механіки	77
2.4 Висновки до розділу 2	78

3

РОЗДІЛ З ВПЛИВ ІММОБІЛІЗОВАНИХ <i>IN SITU</i>	
КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ НА ДИНАМІЧНІ	
ХАРАКТЕРИСТИКИ І СТРУКТУРУ ПОЛІУРЕТАНОВИХ СИСТЕМ	
РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ	80
3.1 Вплив координаційних сполук металів на обертальну дифузію	
нітроксильного парамагнітного зонду у поліуретанових матрицях	
різної топологічної складності та на ступінь їх гетерогенності	80
3.1.1 Обертальна дифузія нітроксильного пмз у сітчастих та	
лінійних поліуретанах	81
3.1.2 Обертальна дифузія ТЕМПО у напів-ВПС різного складу	84
3.1.3 Динаміка обертання нітроксильного пмз ТЕМПО у напів-ВПС	07
з різним вмістом модифікаторів	87
3.1.4 Вплив координаційних сполук металів на ступінь	
For a notice of the state of th	91
тетерогенності спчастого поліуретану та напів-впс	1
3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у	71
3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних	71
3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	95
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	95
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	95 95
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	95 95
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	9595103
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	9595103
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	9595103109
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	 95 95 103 109 110
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	 95 95 103 109 110
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	 95 95 103 109 110 114
 3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків	 95 95 103 109 110 114

3.3.1 Мікрогетерогенна структура зшитих поліуретанів з полімер-	
іммобілізованими <i>in situ</i> координаційними комплексами металів	118
3.3.2 Мікрогетерогенна структура лінійних поліуретанів з	
полімеріммобілізованими in situ комплексами металів	122
3.3.3 Мікрогетерогенна структура напів-ВПС з іммобілізованими іп	
situ хелатними сполуками металів	126
3.4 Ближній порядок в аморфних ПУ та утворення металовмісних	
центрів за даними ШКРРП та мікроскопії	129
3.4.1 Структура поліуретанів, модифікованих комплексними	
сполуками d- та f-металів, за даними ШКРРП	129
3.4.2 Масштаб гетерогенних утворень за даними мікроскопічних	
досліджень	135
3.5 Релаксаційні властивості металовмісних поліуретанів. Метод	
ДРА	142
3.5.1 Діелектрична релаксація і електропровідність зшитих поліуретанів	
наноструктурованих <i>in situ</i> комплексними сполуками металів	143
3.5.2 Вплив довжини гнучкого блоку на діелектричну релаксацію та	
електропровідність лінійних і зшитих поліуретанів	153
3.6 Висновки до розділу	166
РОЗЛЕЛ 4 ВПЛИВ ВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗУВАННЯ СПОЛУКИ	100
ΜΕΤΑΠΥ 3 ΜΑΚΡΟΠΑΗΙΙЮΓΟΜ ΗΑ CTPVKTVPVBAHHЯ	
ΠΟΠΙΜΕΡΥ ΙΝ SITU ΤΑ ΒΠΑCΤИΒΟCΤΙ ΜΕΤΑΠΟΒΜΙCΗИΧ	
полимеру и это и дляетности истолодинения	168
41 Вплив електронної конфігурації йона металу на линаміку і	168
	100
4.1.1. Видир йонів 3 <i>д</i> метадів на будову йонно знитих	
ч. т.т. Билив ионив за-металив на будову ионно-зшитих	160
1. 2. Сточ йоно міні и начінаточі очиточни очоточни стати	108
4.1.2 Стан иона міді у поліуретані, зшитому ацетатом міді або	175
комплексом ацетату міді з дібензо-18-краун-6	1/5

4.1.2.1 Стан йона міді	у матрицях СПУ _{Си} та СПУ _{Си-ЛБК}	176

6

4.2 Вплив валентного зв'язування координаційних центрів на поверхневі властивості та фізичне старіння металовмісних полімерів. 187

4.2.1 Залежність поверхневих властивостей металовмісних поліуретанів від способу введення координаційних сполук металів 187

 4.2.1.1 Вплив на поверхневий натяг поліуретанових сіток

 іммобілізації в них *in situ* хелатних сполук металу, не зв'язаних

 ковалентно з макроланцюгом
 192

4.2.1.2 Поверхневі властивості лінійних і сітчастих поліуретанів, що 197 містять β-дикетонат європію (3+)

 4.2.2 Вплив валентного зв'язування координаційних центрів на

 фізичне старіння металовмісних поліуретанів
 201

4.2.2.1Вплив валентного зв'язування координаційних центрів нафізичне старіння металовмісних поліуретанів за даними ЕПР..202

4.2.2.3 Структура та характер фізичного старіння лінійних поліуретанів, модифікованих високодисперсним наповнювачем з поверхневими комплексами міді 213

4.4 Висновки до розділу 4..... 218 РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ІММОБІЛІЗОВАНИХ IN SITU КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВИХ СИСТЕМ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ ΤA МЕТАЛОВМІСНІ МОДИФІКАТОРИ ПОЛІУРЕТАНІВ..... 220

5.1 Термічні, теплофізичні, термомеханічні та механічні	
властивості металовмісних полімерних систем	220
5.1.1 Теромоокиснювальна деструкція поліуретанів різної топології	
з іммобілізованими <i>in situ</i> координаційними сполуками металів	220
5.1.2 Вплив координаційних сполук металів на теплофізичні	234
характеристики металовмісних поліуретанів	
5.1.3 Зміна механічних та термомеханічних характеристик	239
поліуретанів у присутності сполук металів	
5.2 Вплив топології полімеру та вмісту модифікатора на	
люмінесцентні властивості поліуретанів	243
5.3 Металовмісні модифікатори та прекурсори для формування	
поліуретанових систем	247
5.3.1 Моно- і гетерополійонні координаційні модифікатори	247
5.3.2 Комплекси міді, іммобілізовані на поверхні модифікованих	
кремнеземів і полісахаридів	252
5.3.3 Функціоналізовані металовмісні прекурсори хелатного	
типу	258
5.4 Висновки до розділу.5	263
ВИСНОВКИ	265
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	268

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ЕПР	Електронний парамагнітний резонанс
ПМЗ	Парамагнітний (спіновий)зонд
КПРН	Квазіпружне розсіювання нейтронів
ШКРРП	Ширококутове розсіювання рентгенівських променів
МКРРП	Розсіювання рентгенівських променів під малими кутами
CEM	Сканувальна електронна мікроскопія
ДРА	Діелектричний релаксаційний аналіз
ΤΓΑ	Термогравіметрія
MO	Молекулярна орбіталь
g_i	Компоненти тензора фактора спектроскопічного розщеплення
A_i	Компоненти тензора константи надтонкої взаємодії
HTB	Надтонка взаємодія
HTC	Надтонка структура
τ	Час кореляції нітроксильного пмз
q_m	Положення максимуму на профілях розсіювання ШКРРП та
	МКРРП
D^F , D^L	Одночастинковий ("френкелівський") і колективний
	("лагранжів") коефіцієнти дифузії зондової рідини
°, 3 +, 3 = * 3	Комплексна діелектрична проникність
$\sigma^* = \sigma' + \sigma''$	Комплексна провідність
<i>M</i> *= <i>M</i> ′+ <i>M</i> ″	Електричні модулі
Z', Z"	Імпеданси
Ү тг	Поверхневий натяг на межі розподілу "тверде тіло - газ"
ТДІ	Толуїлендіізоціанат
ОПГ	Олігопропіленгліколь
ΟΤΜΓ	Оліготетраметиленгліколь
ТМП	Триметилолпропан

ДЕГ	Діетиленгліколь
БД	Бутандіол
ДМФА	Диметилформамід
ПУ	Поліуретан
ЛПУ	Лінійний поліуретан
СПУ	Сітчастий поліуретан
напів-ВПС	Напів-взаємопроникна сітка
ПУ-0	Безметальна поліуретанова матриця
ПУ-Ni, ПУ-	Поліуретани, модифіковані 1 %мас ацетилацетонатів Ni(acac) ₂ ,
Со, ПУ-Сг	Со(acac) ₃ та Сr(acac) ₃ , відповідно
ПУ-Си	Поліуретани, модифіковані 1 %мас етилацетоацетату міді
	$Cu(eacac)_2$
ПУ-Со5%,	Поліуретани, модифіковані 5 %мас ацетилацетонатів Co(acac) ₃
ПУ- Сr5%	та Cr(acac) ₃ , відповідно
ПУ-CuCd	Поліуретани, модифіковані 1% мас.
	$[Cd_2Cu_3Br_6(Me_2Ea)_4(dmso_2)]$
ПУ-CuZn	Поліуретани, модифіковані 1% мас. [Cu ₂ Zn(NH ₃)Br ₆ (Me ₂ Ea) ₃]
	або $[Cu_2Zn_2(NH_3)_2Br_2(HDea)_4]Br_2$
ПУ-СиСоNi	Поліуретани, модифіковані 1% мас.
	$[Ni(H_2Dea)_2][CoCu(Dea)(H_2Dea)(NCS)]_2Br_2,$
$\Pi \mathbf{y}_{\mathbf{Zn}},$	Поліуретани, зшиті або подовжені йонами Zn(2+), Cu(2+) і
$\Pi \mathbf{y}_{Cu} \Pi \mathbf{y}_{Ni}$	Ni(2+), відповідно
СПУ $_{Cu-ДБK}$	Поліуретани, зшиті комплексом "ацетат Cu(2+) - дибензо-18-
	корона-6"
ПММА	Поліметилметакрилат

ВСТУП

Стан проблеми. Створення, дослідження та застосування металовмісних полімерів привертають все ширшу увагу різних галузей науки, техніки та виробництва [1-5].

Органічні металовмісні полімери інтенсивно поширюються та вивчаються навіть в таких нетрадиційних для невпорядкованих гетерогенних систем напрямках як мікроелектроніка, фотоніка, сенсори, системи запису та зберігання інформації, нанолітографія, біоенергетика та ін. [4-10].

Взаємозв'язок їх молекулярної та субмолекулярної структури з механічними, електромагнітними, оптичними, релаксаційними та іншими властивостями широко досліджуються з використанням експериментальних фізичних методів і різних варіантів модельних розрахунків [3,4,6,11-16].

Серед металовмісних полімерних систем, окреме місце належить полімерам, які містять координаційні сполуки металів, здатні активно впливати на формування надмолекулярної структури органічної складової завдяки специфічній взаємодії з функційними групами макромолекул і утворенню додаткової просторової сітки лабільних (нехімічних) координаційних зв'язків в системі [4-6,9,11,17-18]. Введення навіть малих кількостей йонів металів в полімерні системи приводить до відчутних змін їх структури і властивостей. Утворення донорно-акцепторних комплексів "координаційна сполука металу – функційні групи макромолекули" під час супроводжується формування полімеру концентруванням конкретних (наприклад, полярних) груп макромолекул поблизу металовмісних центрів та організацією нової ієрархії структурних одиниць системи у порівнянні з безметальним аналогом [6,10].

координаційних Особливістю взаємодії сполук металів 3 макромолекулами є суттєвий взаємний вплив полімерної матриці 1 металовмісних центрів. Так. хелати перехідних металів **VТВОРЮЮТЬ** комплекси певної симетрії в залежності від електронної конфігурації (d^{10}, d^9)

 d^8 або інша) центрального йона [19,20]. Наслідком цього може бути прояв локальної анізотропії структури полімерної матриці в околі таких центрів, принаймні на відстанях, характерних для ближнього впорядкування в аморфних полімерах. З іншого боку, на імовірність комплексоутворення та стан йона металу у такій системі впливають гнучкість макромолекул, наявність полярних центрів в них, динаміка та топологічна складність полімеру. Дослідження подібного взаємного впливу є поодинокими. Аналіз впливу архітектури полімерної матриці на формування наночасток металів наведено у [2]. Аналіз впливу просторових топологічних обмежень на структуру і властивості полімерних систем з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів в літературі відсутній.

Аморфні органічні полімерні системи є суттєво наноструктурованими об'єктами [17,21]. В даний час запропоновано ряд моделей опису структури аморфних тіл, які тим або іншим чином враховують наявність в аморфних матеріалах нанорозмірних структурних утворень. Однак процес формування та модельний опис невпорядкованих систем з ближнім порядком, що містять нанорозмірні координаційно активні сполуки металів, поки залишається поза межами теоретичних досліджень. Значною мірою така ситуація пояснюється складністю картини, та відсутністю систематичних досліджень особливостей міжмолекулярної взаємодії та механізму структуроутворення у системах, в яких одночасно формуються органічні та металовмісні гетерогенності близького масштабу. Аналіз молекулярної та надмолекулярної структури і металовмісних макроскопічних характеристик полімерних систем 3 іммобілізованими in situ координаційними сполуками металів безумовно вимагає врахування процесів, що відбуваються на молекулярному рівні.

Механізм впливу координаційних сполук металів на структурування полімерних систем можна дослідити вивчаючи стан парамагнітних йонів металів, іммобілізованих у полімерній матриці, а також стан і структуру цієї ж матриці за допомогою методу ЕПР. Суттєвою перевагою застосування даного методу для систематичного вивчення полімерів, сформованих у присутності координаційних сполук металів, є можливість дослідження як процесів, що відбуваються на молекулярному рівні, так і для діагностики впливу координаційних сполук на структурну мікронеоднорідність та динаміку таких полімерів.

Інформацію щодо процесів, які відбуваються на молекулярному рівні можна отримувати з аналізу власного сигналу парамагнітних йонів координаційної сполуки, а для полімерів, що не містять парамагнітних модифікаторів, - з сигналів йонних парамагнітних зондів (пмз), параметри спектрів яких є чутливими до характеру комплексоутворення та симетрії найближчого оточення пмз [14,22,23]. Крім того, дослідження динаміки та гетерогенності локального полімерного оточення радикальних нітроксильних пмз дозволяє широко застосовувати метод ЕПР для діагностики структурної мікронеоднорідності і динаміки полімерних систем [24-27]. Важливе значення для підтвердження достовірності результатів, одержаних з використанням пмз різної природи, має їх порівняння з даними інших методів визнаних інформативними при вивченні структури полімерів: електронна мікроскопія. рентгенодифракційні методи. чисельне моделювання будови та розмірів металовмісних структурних елементів. Використання методів діелектричної релаксації, ДСК, термогравіметрії та інших дозволяє оцінити вплив змін молекулярної та субмолекулярної полімерів різної топологічної складності, сформованих у структури присутності координаційних сполук металів, на електричні, теплофізичні, релаксаційні та інші властивості металовмісних систем [28-35].

Актуальність теми. Серед металовмісних полімерних систем зі спеціальними функціями, які все частіше привертають увагу фахівців у різних галузях науки і техніки, окреме місце посідають полімери, сформовані у присутності координаційних сполук металів. Особливістю координаційних сполук металів є їх здатність до активної нехімічної взаємодії як з реагентами, так і з макроланцюгом. Комплексоутворення між функційними групами полімерної матриці та координаційними сполуками металів під час реакції істотно впливає на структуру та властивості полімерної матриці, сформованої у їх присутності, за рахунок утворення у системі додаткової сітки координаційних зв'язків.

На тлі успіхів у створенні металокоординованих полімерів механізм впливу координаційних сполук металів у таких системах мало вивчений і вимагає систематичних досліджень. Розуміння природи процесів, що перебігають за участі координаційних центрів одночасно з формуванням полімеру (*in situ*) є основою для керованого регулювання його структури на молекулярному рівні. Тому встановлення взаємозв'язку між молекулярними і субмолекулярними характеристиками металовмісних полімерів, та кінцевими структурними, фізико-механічними або функціональними характеристиками таких систем є актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділах фізики та фізичної хімії полімерів IXBC НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт IXBC НАН України, зокрема: «Пошук шляхів синтезу топологічних металовмісних полімерних систем» (1995-1996) № держ. реєстрації 195U003940, «Разработка теоретических принципов физического старения полимерных сплавов» (1996-1998) № держ. реєстрації 0196U020044; «Регулирование фазовой структуры многокомпонентных полимерных систем введением функциональных наполнителей, металлов, компатибилизаторов и поверхностно-активных (1999-2001) № держ. реєстрації 0199U00464; веществ» «Формування наноструктур у багатокомпонентних системах на основі органічних полімерів координаційних сполук металів» (2003-2006) № держ. реєстрації та 0103U006266; "Поліуретани з різною топологією активних центрів. термостійкі та органо-неорганічні полімери і гібридні наноструктуровані системи на їх основі" (2007-2010) № держреєстрації 0106U000013, «Особливості структурної організації та переносу заряду в нанокомпозитних полімерних електролітах» (2011-2014) № держреєстрації 0110U007661. Автор була відповідальним виконавцем та виконавцем окремих розділів цих робіт.

Мета і задачі дослідження. В основу досліджень покладена концепція, що базується на ролі у структуруванні системи процесів комплексоутворення між сполуками металів і функційними групами полімерного ланцюга, що формується.

Тому метою роботи є встановлення закономірностей (механізму) впливу міжмолекулярної взаємодії «сполука металу – макромолекула» на структуру та макроскопічні характеристики полімерів різної топології лінійні, зшиті та напів-взаємопроникні сітки (напів-ВПС), що формуються у присутності координаційних сполук металів.

Досягнення поставленої мети зумовило необхідність вирішення таких задач:

- вивчення характеру комплексоутворення в поліуретанах (ПУ), сформованих у присутності координаційних центрів, хімічно не зв'язаних з макроланцюгом, та дослідження з впливу утворення додаткової просторової сітки координаційних зв'язків на динамічні характеристики і гетерогенність металовмісних поліуретанів різної топології використанням системи нітроксильного та йонних парамагнітних зондів;

- встановлення структурних змін в поліуретанових системах, в яких координаційними центрами структурування *in situ* є один або кілька йонів різних металів в оточенні органічних лігандів та їх впливу на закономірності релаксаційної поведінки поліуретанів;

- визначення впливу хімічного зв'язування координаційних центрів структурування з макроланцюгом або з поверхнею наповнювача на характеристики металовмісних полімерів;

- дослідження властивостей (термічних, теплофізичних, термомеханічних, міцності, оптичних та ін.) поліуретанів у зв'язку з присутністю в них координаційних металовмісних центрів.

Об'єктом дослідження є особливості міжмолекулярних взаємодій і субмолекулярної структури аморфних полімерів, зумовлені присутністю у реакційній суміші координаційних сполук металів та утворенням додаткової сітки координаційних зв'язків у системі.

Предметом дослідження є міжмолекулярні взаємодії «полімер – координаційна сполука металу», структура, динаміка та властивості поліуретанових систем різної топологічної складності з іммобілізованими *in situ* координаційними центрами, координаційні металовмісні прекурсори (βдикетонати дво- і тривалентних перехідних та рідкісноземельних металів; гетерополіядерні комплекси Cu_iCd_k, Cu_mZn_n i, k, m, n = 1, 2, 3 та CuNiCo та ін., полійонні поверхневі комплекси міді) для формування наноструктурованих полімерних систем.

Методи дослідження. Основні експериментальні дані щодо взаємодії «координаційна сполука металу - полімер" та динаміки і структурної неоднорідності металокоординованих полімерних систем одержано методом ЕПР з використанням системи парамагнітних зондів (пмз): нітроксильний пмз та комплексний йонний пмз.

Особливості комплексоутворення координаційної сполуки металу з полімером аналізувались також з використанням електронної спектроскопії. При вивченні морфології та мікрогетерогенності полімерів дослідження проводились з використанням методів рентгенодифракційного аналізу і сканувальної електронної мікроскопії (CEM). Линамічні оптичної та характеристики систем досліджували також 38 допомогою метолів квазіпружного розсіювання нейтронів діелектричного теплових та релаксаційного (ДРА), термічні, теплофізичні, аналізу термомеханічні досліджували властивості полімерів методами термогравіметрії $(T\Gamma A),$ диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), динамічного механічного аналізу (ДМА). Моделювання будови металовмісного вузла зшивання та реакційної здатності функціоналізованих β-дикетонатів металів проводили з використанням методів молекулярної механіки та молекулярних орбіталей (MO).

Наукова новизна одержаних результатів.

• Вперше проведено комплексне дослідження механізму структуроутворення поліуретанових систем з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів у залежності від топологічної складності полімеру, від електронної конфігурації йона металу і кількості йонних центрів у металовмісних центрах структурування;

• Розроблена методика використання системи парамагнітних зондів (пмз) різної природи дозволяє при дослідженні металовмісних полімерів методом ЕПР діагностувати: (а) стан парамагнітного модифікатора за власним сигналом йона металу модифікатора, (б) міжмолекулярну взаємодію «координаційна сполука металу-полімер» з допомогою йонних пмз, (в) ступінь гетерогенності системи і (г) її динаміку з використанням нітроксильного пмз;

• Показано визначальний вплив координації функційних груп полімеру *in situ* при комплексоутворенні з хелатними сполуками металів та з гетерополіядерними комплексами перехідних металів різного складу на структурування металовмісних поліуретанів;

 Вперше експериментально підтверджено утворення просторової сітки фізичних зв'язків у металовмісному поліуретані з координаційними вузлами зшивання;

• Вперше досліджено вплив хімічного зв'язування координаційних металовмісних центрів з полімерним ланцюгом на релаксаційну поведінку та властивості металовмісних полімерних систем.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що встановлені закономірності формування полімерних систем з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів є основою створення нових наноструктурованих металовмісних полімерів введенням в систему координаційних центрів комплексоутворення для модифікування структури полімеру на молекулярному рівні.

Зокрема, встановлені закономірності міжмолекулярної взаємодії координаційних модифікаторів з компонентами полімерних сумішей дозволяють прогнозувати ефективність металохелатних компатибілізаторів для таких сумішей.

Металовмісні поліуретани з координаційними центрами структурування, утвореними кількома йонами перехідних металів зі спільними органічними лігандами, можуть бути використані як термостійкі еластичні мембрани з регульованою протонною провідністю напівпровідникового рівня або як покриття, здатні до дисипації електростатичного заряду.

Базуючись на особливостях взаємодії координаційних модифікаторів з полярною та неполярною компонентами гетероатомних макроланцюгів можна керовано змінювати величину поверхневого натягу полімеру.

Люмінесцентно активні зшиті та лінійні поліуретани, з іммобілізованими координаційними комплексами європію, тербію або гетерополіядерним комплексом [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4DMF·H₂O є перспективними матеріалами для фотоніки.

Особистий внесок автора полягає у виборі теми, формулюванні загальної проблеми і постановці задач дослідження, обґрунтуванні методологічних підходів, плануванні та організації експерименту, участі у експериментальних і теоретичних дослідженнях, інтерпретації та узагальненні результатів, написанні і підготовці публікацій, формулюванні висновків дисертаційної роботи.

Спільно з д.х.н. Ю.М.Нізельським та академіком НАН України Ю.С. Ліпатовим проводили планування окремих етапів робіт, вибір об'єктів дослідження та обговорення результатів. У виконанні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь: к.х.н.Н.В.Мніх, к.х.н.Ю.В.Скакун, к.х.н.Л.Ф.Косянчук, к.х.н.Є.В.Лобко, З.О.Гаголкіна (синтез полімерів), д.х.н. В.М. Кокозей, д.х.н. А.К. Трофимчук, к.х.н. В.А. Кузовенко (синтез металовмісних модифікаторів); к.ф.-м.н. С.Д.Несін, к.х.н. Ю.П.Гомза, д.х.н. В.І.Штомпель (рентгенодифракційний аналіз), д.ф.-м.н. В.В. Клепко (квазіпружне розсіювання нейтронів), к.ф.-м.н. О.М. Жигір, к.ф.-м.н. А.О. Фоменко, М.М.Міненко (динамічний релаксаційний аналіз), В.Д.Коновалюк (СЕМ), к.ф.-м.н. Р.В. Дінжос, к.х.н. Е.Г.Привалко (ДСК), к.х.н. О.І.Грищук, к.х.н. В.Ф.Росовицький (термомеханічний аналіз), Г.М. Нестеренко (ТГА).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень за темою дисертації були представлені на міжнародних та всеукраїнських конференціях: International Symposium «Polymers at the Boundary» (Lviv 1994), The 5th World Congress of Chemical Engineering (San Diego, USA 1996), 13th Polymer Network Group Conference. Polymer Networks 96 (Doorn, Holland 1996), Prague Meetings on Macromolecules. 17th Discussion Conference (Prague 1997), 9 Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ 2000), International conference «Functionalized materials: synthesis, properties and application» (Kyiv 2002), 21 Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Киев 2003), Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк 2004), 8th Europian Symposium on Polymer Blends and Eurofillers (Bruges, Belgium 2005), Polymer Reaction Engineering VI (Halifax, Canada 2006), 11 Українська конференція з високомолекулярних сполук (Дніпропетровськ 2007), IV International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (Kyiv 2008), European polymer congress, (Graz, Austria 2009), VI Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications» (Dnipropetrovsk 2010), 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences (Corfu, Greece 2012), 13 Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ 2013), The 2ndCEEPN workshop on Polymer science (Iasi, Romania 2014).

Публікації. Основні результати дисертації відображено у 41 публікації (36 статей у фахових журналах, 2 розділи у книгах, 2 патенти, тези).

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел; викладена на 299 сторінках комп'ютерного тексту, містить 116 рисунків і 38 таблиць. Список використаних джерел містить 316 посилань на праці вітчизняних та зарубіжних авторів.

У вступі викладено обґрунтування актуальності теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, подано загальну характеристику роботи, наукову та практичну цінність її результатів.

У першому розділі розглянуто стан досліджень комплексоутворення

йонів металу з макромолекулами, подано огляд літературних джерел з проблем дослідження металовмісних полімерів, зокрема, сформованих у присутності координаційних сполук металів, та взаємозв'язку їх властивостей зі структурою, описано сучасні уявлення про характер ближнього впорядкування та розмірні ефекти в аморфних полімерах.

У *другому розділі* представлено об'єкти дослідження та опис реакційного формування металовмісних і немодифікованих поліуретанових систем, обґрунтовано межі застосування використаних методів дослідження, умови проведення експерименту.

У *претьому розділі* наведено результати дослідження комплексоутворення «сполука металу – функційні групи полімеру», гетерогенності та молекулярної динаміки поліуретанів, сформованих у присутності малих добавок координаційних комплексів металів, не зв'язаних хімічно з макроланцюгом, залежно від топології полімеру та від симетрії, електронної будови або складу металовмісних модифікаторів, а також аналіз впливу міжмолекулярної взаємодії «полімер – сполука металу», на структуру і діелектричні властивості металовмісних поліуретанових систем.

У *четвертому* розглянуто полімери, які містять координаційні хелатні комплекси металів, хімічно зв'язані з макроланцюгом, проаналізовано вплив способу введення сполуки металу у полімер на поверхневі властивості та теплове старіння координаційно структурованих поліуретанів.

У *п'ятому розділі* проаналізований вплив координаційних центрів структурування на термічні, теплофізичні, механічні, оптичні властивості ПУ, охарактеризовано металовмісні координаційні модифікатори.

РОЗДІЛ 1

СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ

1.1 Процеси комплексоутворення у металовмісних полімерах

Полімери, сформовані у присутності координаційних сполук металів, викликають все ширший інтерес, зумовлений здатністю координаційних сполук металів до утворення комплексів з функційними групами реагентів або макромолекул. Цей процес може істотно впливати як на перебіг реакції, так і на структурування полімеру за рахунок виникнення у системі додаткової сітки нехімічних зв'язків та стереоспецифічності комплексоутворення [9-11,17,19,36-38].

Колективні міжмолекулярні та інтрамолекулярні невалентні взаємодії, зокрема і за участю йонів металів, можуть мати вирішальний вплив на структуроутворення та властивості полімерних тіл [17, 39-44]. Здатність сітки фізичних зв'язків легко перебудовуватися під дією зовнішніх впливів значною мірою впливає на фізико-механічні властивості полімерів та відгук системи на зовнішні впливи [9,14]. Так, для тривимірних зшитих поліуретанів (ПУ) відмічалось [40,41], що головна роль в них може належати не хімічним, а фізичним вузлам зшивання, утвореним в результаті міжмолекулярних взаємодій. У зшитому ПУ фізичні зв'язки макроланцюгів один з одним визначають ефективну густину зшивання ПУ [44], а при одночасному формуванні хімічної і фізичної просторових сіток фізична може накладати більш суттєве обмеження на процес сегрегації жорстких та гнучких блоків сегментованих ПУ ніж хімічна.

1.1.1 Іммобілізація сполук металу у полімерній матриці *in situ* та функції сполук металу, введених у полімер. Зміна умов формування полімерної матриці у присутності координаційних сполук металів внаслідок комплексоутворення між ними і донорними групами полімеру приводить до структурно-конформаційних змін у полімері, який формується, та до перерозподілу міжмолекулярних зв'язків у порівнянні з безметальним полімером [1,9,12,45-47]. Зокрема, кожна незаповнена низько розташована орбіталь d- та f-металів здатна утворити зв'язок з неподіленою електронною парою атому макромолекули - донору електронів. У комплексоутворенні з макромолекулою можуть приймати участь як йони металів комплексної сполуки, так і органічні ліганди, що їх оточують [4,46-53]. Внаслідок цього у полімері формуються "координаційні вузли зшивання" (рис.1.1).

Слід зауважити, що від способу введення металу в полімер, типу, рухливості і здатності до перегрупування полярних і неполярних груп макромолекул, залежить, в кінцевому рахунку, можливість реалізації подібних структурних (конформаційних) змін в полімері під впливом йонів металу [46-50].



Рис.1.1 - Будова координаційного вузла зшивання поліуретану за участю металовмісного комплексу.

Організація структури полімерної системи, що формується у присутності координаційної концентруванні сполуки металу, проявляється y електронодонорних груп поблизу металовмісних координаційних центрів, а також вона може проявлятись V просторовій стереоспецифічності розташування функційних груп полімеру в околі координаційного центру структурування [19,20] внаслідок реалізації певної симетрії внутрішньо- і зовнішньосферної координації. Стереоспецифічність (симетрія) такого

комплексоутворення полягає у тому, що при формуванні координаційних зв'язків йона металу з кількома донорами електронів, їх просторове розташування навколо металу залежить як від співвідношення йонних радіусів металу та донорів електронів, так і від електронної конфігурації йона металу [19,20,49,54]. Для ілюстрації на рис.1.2 наведені відповідні молекулярні моделі, побудовані за допомогою програми Нурегсhem.



а б а – симетрія хелатних комплексів заліза та міді, які мають електронні конфігурації 3d; б – координація центрального йона при різному співвідношенні йонних радіусів металу та атомів лігандів Рис.1.2 - Симетрія координаційних зв'язків в залежності від електронної конфігурації йона металу та від співвідношення йонних радіусів.

Такі просторово анізотропні гетерогенності, які виникають у ході полімеризаційного процесу у присутності координаційної сполуки, суттєво впливають на надмолекулярну структуру та властивості системи [41,44,55].

У випадках формування полімеру у присутності сполук металів, останні у реакційній суміші можуть виступати як: гомогенні каталізатори полімеризації [36,37]; ініціатори або сенсибілізатори термічної радикальної -[56], ініціатори або сенсибілізатори полімеризації радикальної фотополімеризації [57], цільові добавки - фотостабілізатори полімерів [58], модифікатори полімерів – активні наповнювачі і термостабілізатори, модифікатори полімерних сорбентів і мембран [59-61], модифікатори структури і морфології полімеру [2,6,12,19,38], мономери [62-68], реагенти зшивачі, подовжувачі макроланцюга [5,6,20,63,68-71], компатибілізатори компонентів полімерних сумішей [18,72].

Це далеко неповний перелік функціональних можливостей сполук реакційної суміші, i які металів, які вводять до залишаються іммобілізованими в полімерній матриці. Такі сполуки, окрім цільового впливати призначення, здатні додатково на властивості полімеру, або погіршуючи термостабільність покращуючи матеріалу. його електропровідність або біологічну активність та ін. [5-7,12,61].

Пояснити відмінності у структуруванні та властивостях згаданих вище та багатьох інших систем без врахування стереоспецифічності такого комплексоутворення (симетрія комплексів, електронна конфігурація йона) і без оцінки впливу комплексоутворення сполук і йонів металів з реагентами та макромолекулами неможливо. Важко переоцінити також значення аналізу такого комплексоутворення на молекулярному рівні у виявленні механізму впливу координаційних сполук металів та для визначення напрямків структуроутворення у подібних металовмісних полімерних системах *in situ*.

Вирішальна роль комплексоутворення та координаційних зв'язків, як структурних елементів при формуванні ієрархічно структурованих полімерів з динамічним відгуком на зовнішні впливи, відзначалась в роботах [1,9,10,49,63]. В [9] з використанням хелатуючих макролігандів біпиридинової та β-дикетонатної природи одержали блок-кополімери з дискретно розташованими металовмісними центрами. Такі системи завдяки процесам самоорганізації та наноструктуруванню проявляють цікаву реакцію на нагрівання, дію світла або хімічних агентів.

1.1.2 Комплекси металів з полімерними лігандами. Процеси комплексоутворення та додаткового координування функційних груп макроланцюгів сполуками металів досліджувалися різними методами [7-10,13,18, 36, 47, 73-78].

Характер зв'язку металу з полімерною матрицею безумовно впливає на комплексоутворення металів з макромолекулярними лігандами, оскільки формування оптимальної конфігурації комплексу "метал-полімерні ліганди" може бути утрудненим у випадку валентно зв'язаних з макромолекулою солей або комплексів. Утворення невалентних "динамічних" зв'язків з функційними групами полімеру сприяє динамічному відгуку металовмісної системи на зовнішні впливи [1,4,5,9]. При дослідженні комплексоутворення йонів Fe(3+), введених в лінійний гідразиновмісний поліуретан у вигляді солі FeCl₃, методами IЧ- і УФ спектроскопії [74, 75] показано координування йонами металу карбонільного кисню уретанової групи і кисню естерного фрагмента макроланцюга. Причому було виявлено, що такий комплекс руйнується під дією УФ-опромінення [75]. Монографія [47] присвячена дослідженню асоціації низькомолекулярних сполук, зокрема металовмісних, з макромолекулами кінетичними та спектроскопічними методами.

В результаті дослідження полімер-іммобілізованих металокомплексів dта f- елементів з гетерілформазанами (рис.1.3), їх структурної організації методами масс-спектрометрії, IЧ, ЕПР та ЯМР [77] для валентної та невалентної іммобілізації встановлена можливість керованого комплексоутворення йонів Cu(2+), Ni(2+), Co(2+), Cd(2+), Ag(1+) та Hg(2+).



Рис. 1.3 - Будова металокомплексів d- та f- елементів з гетерілформазанами [77].

Це можливо здійснити шляхом варіювання складу та будови ліганду і способу його іммобілізації на твердому носії. Причому, незалежно від таутомерного складу ліганду, атом металу виявляється координованим через атоми азоту формазанового ланцюга з утворенням чотирьох п'ятичленних металоциклів.

Методами ІЧ-спектроскопії і термомеханічних досліджень системи CuCl₂-диціанат - діізоціанат при еквімолярному співвідношенні реагентів показано утворення змішаних структур, в яких мідь (2+) координується i уретановим фрагментом одного карбонільною групою іншого макромолекулярного ланцюга [78]. В роботі [79] на основі уширення ліній та зміщення сигналів ¹Н ЯМР спектрів при додаванні різних кількостей CrCl₃·6H₂O до розчину поліуретану в дейтероацетоні, був зроблений висновок, що в даній системі реалізується взаємодія йонів Cr(3+) з NH- і СОО- групами ПУ. При цьому було показано, що існує можливість як міжмолекулярної, так і внутрішньо молекулярної взаємодії.

Дослідження комплексоутворення за участю нітратів міді, барію і плюмбію в поліуретанах на основі макроциклів 18-корона-6 показало [80], що катіони цих металів утворюють з макроциклами координаційні сполуки складу 1:1. Аналіз комплексоутворення в системі йони перехідних металів – суміш полівінілхлорид – поліуретан показали [18], що цей процес є багатофакторним, оскільки протікає на фоні мікрофазового розділення термодинамічно несумісних макромолекул, які відрізняються не лише гнучкістю, молекулярною масою, спорідненістю складових, але й насиченістю жорсткого блоку полярними групами різної природи. Завдяки участі в комплексоутворенні "макромолекула - метал" обох компонентів суміші ступінь їх змішуваності в системі суттєво покращується.

Дослідження структурної організації поліуретанів наповнених дисперсними частинками міді та її сполук (CuO i CuSO₄) методом малокутового розсіювання рентгенівських променів показали [81], що в результаті утворення атомами міді комплексів з аміногрупами та карбонільним киснем уретанової групи вже при вмісті 0,5 мас. % вузлами такої макрогратки були, в залежності від оточення атома міді, комплекси "метал-полярні групи жорстких блоків" [82], оксид металу-поліуретан або

C = Q

ΗN

координаційні центри, що мають вигляд [13]: HN O = C

Заміна міді на її оксид виключає можливість зв'язування карбоксильного кисню, проте складає конкуренцію йому за реалізацію водневих зв'язків з введенні NH-групами. При В систему, утворює ЩО уретан, металокоординованих похідних хлоридів міді або заліза [83,84], або βдикетонатів перехідних металів [48] в ролі координаційно активних наповнювачів, одночасно з хімічною сіткою формується сітка фізичних зв'язків, в якій комплексна сполука або йон металу (при використанні металокоординованих сполук) виступає координаційним зшивачем системи, завдяки його взаємодії (а у випадку β-дикетонатів перехідних металів і кооперативній взаємодії хелатних кілець) з функційними групами ПУ макромолекул – N(H)-C(O)-, -O-, Ph- [36].

Формування просторової сітки 3*d*-металокоординованих поліуретанів, одержаних введенні в систему, що утворює уретан, біядерних при координаційних сполук 3d-металів (Cu, Fe), синтезованих взаємодією CuCl₂ і FeCl₃ N.N-діетилгідроксиламіном [83] 3 здійснюється В результаті координаційного зв'язування 3*d*-йона металу з уретановими і естерними групами сусідніх ланцюгів у процесі синтезу.

Введення до складу жорстких блоків ПУ йонів двовалентних металів Mg, Cu i Zn в ролі йонних подовжувачів макроланцюга, здатних до координації полярних груп поліуретанових макролігандів, приводить до посилення їх самоасоціації і супроводжується перерозподілом системи міжмолекулярних водневих зв'язків [85]. Цей процес залежить від величин йонного радіусу та природи йона металу, які визначають здатність металів до комплексоутворення з атомом кисню олігоестерного сегмента і сприяє виділенню таких асоціатів із олігоефірної матриці у вигляді більш однорідних за складом доменів та підвищенню ступеню фазової чистоти гнучкої матриці [86].

Хімічні зшивки йонами металу є ефективними елементами структуроутворення в полімерах із слабко виявленою мікрогетерогенністю. Прикладом чого є покращення структурної впорядкованості та зростання мікрофазового розділення при координаційному зшиванні йонами міді (2+) або її комплексами з краун-ефірами лінійних поліуретанів, функціоналізованих діоксибензойною кислотою [87]. Згідно [50] полідіаміно метакрилати (ПДМ), одержані мікрохвильовим опроміненням, можуть координувати йони міді (2+) з утворенням комплексу Си-ПДМ. Одержаний комплекс "макромолекула - метал" проявляє каталітичну активність як гетерогенний каталізатор полімеризації метилметакрилату при кімнатній температурі з максимальним ступенем конверсії 92%. Будова комплексу досліджена методами ІЧ, ЕПР, ТГА і ДСК.

В результаті концентрування численних координаційних зв'язків між йонами металу та донорними атомами кисню ПУ змінюється ступінь упаковки у вузлі зшивання [70, 89] в залежності від його просторової симетрії. Так, утворення комплексів плоскоквадратної симетрії у зшитих йонами Ni(2+) та Cu(2+) сегментованих ПУ робить доступними йони металів для координаційної взаємодії з донорними центрами полімерного ланцюга і сприяє підвищенню густини упаковки ПУ матриці. Натомість тетрагональна конфігурація вузла зшивання йоном Zn(2+) перешкоджає додатковому комплексоутворенню йона металу з донорними центрами полімерного ланцюга та обумовлює зменшення густини упаковки ПУ матриці [87-89]. Для поліуретанових йономерів з йонною функцією в гнучкому сегменті завдяки комплексоутворенню в полімері поряд із характерною для сегментованих поліуретанів мікрофазовою жорстко-доменною структурою формуються йонні агрегати з мультиплетно-кластерною морфологією [90].

Одним з напрямків сучасної координаційної хімії є одержання комплексів металів в матриці полімеру (зокрема природного), в якій попередньо були іммобілізовані металовмісні сполуки - прекурсори. З трьох можливих варіантів подібної іммобілізації - хімічним зв'язуванням, іммобілізація внаслідок дисперсійних, орієнтаційних, індукційних та подібних фізичних взаємодій, а також комбінований варіант, в якому поряд з валентним реалізується невалентне зв'язування [1,2,8,80,91,92], найбільше розвиненими є способи за участю валентних взаємодій.

Особливості іммобілізації сполук металів у полімерній матриці, з якою вони не утворюють хімічних зв'язків досліджені значно менше, а роботи з аналізу взаємного впливу металовмісних сполук і полімерної матриці, сформованої в їх присутності, є поодинокими. Слід зауважити, що внаслідок комплексоутворення " макромолекула - метал" спостерігаються зміни в характеристиках як полімерної системи, так і металовмісного компоненту, навіть у випадку відсутності хімічного зв'язування йонів металу з полімером. На використанні такого ефекту, зокрема, базується формування кластерних комплексів металів. Комплексоутворення в масиві природного полімеру, в якому попередньо були іммобілізовані металовмісні сполуки, коли іммобілізація не супроводжується валентними взаємодіями (комплексоутворення в матриці), дозволяє проводити агрегацію металовмісних кластерів та наночасток, в тому числі і з заміщенням лігандів [91] (рис.1.4).



Рис. 1.4 - Іммобілізація сполук металів в матриці желатини за рахунок фізичних взаємодій [91].

Іншими прикладами впливу полімерної матриці на характеристики металовмісних комплексів, є зміна компатибілізуючої здатності хелатних сполук металів при зміні співвідношення органічних компонентів напів-ВПС на основі несумісної пари полімерів [72,88], і зміна ступеню окислення або лігандного оточення хлоридів перехідних металів в поліядерних поліуретан-

координованих комплексах [83,84]. Металокомплексне зв'язування полімерів є одним з перспективних і оригінальних способів структурування макроланцюгів, який дозволяє впливати на упаковку макромолекул, на характер їх внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій [4,93-98]. Завдяки цьому дослідження властивостей металокоординованих полімерів є одним із перспективних напрямків сучасної полімерної науки.

1.2 Наноструктурування у металовмісних полімерних системах

1.2.1 Полімери – природні наноструктуровані системи. Органічні полімери є наноструктурованими системами в силу умов їх [17,21,41,44,73,99]. формування Ix формування відбувається В мікрогетерогенних умовах, зумовлених міжмолекулярними взаємодіями, вплив яких зростає одночасно з формуванням макроланцюгів. Зміна рівня міжмолекулярних взаємодій у зв'язку з ростом макроланцюга в процесі полімеризації сприяє утворенню мікрогетерогенностей - мікрогелей, частинок колоїдних розмірів та ін. [44,55]. Подальша хімічна реакція, яка супроводжується вичерпанням реакційно здатних груп, може відбуватися як всередині утворених мікрогелей, так і між функційними групами на їх поверхні. Досягнення критичного значення концентрації мікрогелей має наслідком структурне гелеутворення, тобто утворення просторового гелю за рахунок зшивання частинок мікрогелю або безпосередньо між собою або через розгалужені макромолекули, які не увійшли до складу мікрогелевих частинок.

Утворення надмолекулярних структур, незалежно від того чи протікає реакція по одно- або двостадійному способу, відбувається одночасно з ростом молекулярних ланцюгів і утворенням мікрогелю. Для зшитих поліуретанів розміри агрегатів утворених частинками мікрогелю які можна вважати елементами найпростіших надмолекулярних структур ПУ сіток, корелюють з розмірами глобулярних утворень (за даними електронномікроскопічних досліджень 15—200 нм) [44]. Для безметальних поліізоціануратних і полікарбодіімідних сіток та напів-ВПС на їх основі рентгенодифракційними методами було показано, що зі збільшенням довжини полімерного фрагменту між вузлами зшивання розміри гетерогенних структур змінюються в межах від 1,1 – 4,1 нм [99] (лінійний розмір ізоціануратного циклу складає близько 0,5 нм). Для зшитих поліуретанів з різною молекулярною масою гліколевої компоненти рентгенографічні дані свідчать, що досліджені поліуретанові сітки є аморфними речовинами з негомогенною структурою та нанорозмірними гетерогенностями [100].

Завдяки природньому наноструктуруванню полімери є ідеальними будівельними блоками для формування наноструктур [101-104] в напрямку створення нових матеріалів. Розглядаючи нанорозмірні структурні утворення в полімерах (від лабільних Ван-дер-Ваальсових комплексів та міцел до хімічних макросполук складної архітектури, таких як фулерени або дендрімери) як нанореактори, в яких властивості реагентів залежать від розміру реактора (хімічний розмірний ефект), в [104] проаналізовано напрямки формування полімерних систем з новими можливостями в каталізі, оптичних перетворювачах, спінових системах та нанотехнологіях.

Заміна вузла зшивання (наприклад, органічного) на йон металу, який крім утворення хімічних зв'язків з макроланцюгом є також центром координування донорних груп макромолекули, впливає на процеси структуроутворення і молекулярну рухливість в полімері [70]. Для поліуретанів, зшитих функціоналізованими хелатами тривалентних Al, Fe, Cr, Co розміри гетерогенності сформованих сіток приймають значення 20,1; 20,7; 21,6 та 22,4 нм відповідно [68], тоді як максимальний лінійний розмір хелатного комплексу металу у вузлі зшивання не перевищує 2 нм.

Враховуючи характер структурування полімерів, органічні полімери, сформовані у присутності координаційних сполук металів, хімічно не зв'язаних з макроланцюгом, можна розглядати як системи з введеними активними нанорозмірними гетерогенностями, здатними впливати як на перебіг реакції, так і на структуроутворення та мікрогетерогенну будову полімеру, а отже і на його властивості.

1.2.2 Введення неорганічних блоків органічний В нанорівні. Формування нанорозмірних полімер на структур y багатокомпонентних основі органічних полімерів системах на та координаційних металоорганічних сполук дозволяє досліджувати такі наноструктуровані системи в двох напрямках:

- контрольований синтез структурно однорідних металовмісних полімерних матеріалів для отримання стабілізованих нанорозмірних часток металів шляхом спільного пролізу полімерної матриці з металовмісними прекурсорами [1,3,91,92,101], або

- структурний дизайн багатокомпонентних полімерних систем на молекулярному рівні для формування матеріалів з особливими властивостями [4-10,93-95,103-105].

Формування нанорозмірних часток металів у присутності спеціальним чином сформованої полімерної матриці є найпоширенішим шляхом одержання металополімерних нанокомпозитів, тоді як варіанти одержання *in situ* полімер-іммобілізованих металокомплексів є поодинокими.

Присутність координаційних металовмісних центрів при формуванні полімерної матриці сприяє створенню нової ієрархії структурної організації полімеру у порівнянні з безметальною системою. З метою надання певних функціональних властивостей та регулювання структури полімерних композиційних матеріалів до їх складу стали вводити метали, оксиди і солі металів, а також металовмісні координаційні сполуки складної архітектури, які обумовили розширення як набору фізичних (дисперсійних, водневих, індукційних ін.) міжмолекулярних зв'язків, так і ієрархії елементів гетерогенної структури полімерних композиційних матеріалів [2,4,6, 9-13, 62,63,80-98].

На ієрархію структурних одиниць та властивості металовмісних полімерів окрім природи та умов формування полімерної матриці впливає

також спосіб введення металу в матрицю (полімеризацією металовмісних прекурсорів, хімічним зв'язуванням з полімерним ланцюгом шляхом зшивання або подовженням ланцюга, наповненням), а також природа йона металу, структура та кількість йонних центрів в металоорганічному модифікаторі. Яскравим прикладом впливу способу введення металу на властивості ПУ модифікованих сполуками металів є зміна поверхневого натягу металовмісних поліуретанів [48]. Концентрування полярних груп на поверхні полімеру навколо хелатів перехідних металів, введених V поліуретан нанодисперсний наповнювач, підвищенню ЯК сприяє поверхневого натягу металовмісної системи. В той же час, для йонно-зшитих і йонно-подовжених поліуретанів, в яких полярні групи зв'язані йонами зафіксовані в об'ємі полімеру, спостерігаємо металів і зниження поверхневого натягу модифікованих сполуками металів поліуретанів. Шляхи структурування полімерної матриці металами та ïχ сполуками обговорюються в [10,63,101,103-105].

Існують різні шляхи структурування полімерної матриці металами та їх сполуками:

1) з використанням сполук металів як хімічно нейтральних координаційно активних модифікаторів [48];

2) використовуючи сполуки металів як агенти-зшивачі [20, 68-70];

3) використовуючи сполуки металів як подовжувачі ланцюга [48, 106];

4) введенням дисперсій сполук металів в розчин попередньо синтезованого лінійного ПУ або набуханням ПУ сітки в розчині металовмісної сполуки з наступним видаленням розчинника [107];

5) формуванням ПУ за умов коли один з реакційноздатних компонентів (ізоціанатна або гліколева складова містить у своєму складі метал [83,84].

В роботах [83,84] взаємодією ТДІ з галогенідами 3d-металів одержано полімеркоординовані поліядерні координаційні сполуки. Методами гельпроникаючої хроматографії, вольтамперометрії, мас-спектроскопії показано, що в результаті окиснювально-відновлювальних реакцій при взаємодії CuCl₂ з 2,4-ТДІ в середовищі ацетону формуються моно-, бі- і трьохядерні комплекси міді (І), в яких координаційні центри зв'язані між собою хлоридними містками. При подальшій взаємодії одержаних металокомплексів і ароматичних форполімерів з кінцевими ізоціанатними групами з олігоефірдіолами відбувається заміщення хлоридних містків складно ефірною групою та амідною складовою уретанової групи

Введення координаційних сполук перехідних металів певної симетрії безпосередньо в уретаноутворюючу систему під час синтезу дозволяє в значній мірі впливати на природу вузлів полімерної сітки уже в процесі її формування. Це дає можливість регулювати фізико-механічні властивості металокоординованих таким чином поліуретанів, зокрема приводить до появи електронної або протонної провідності, зміни температури склування та ін. [6,48,93].

Характеристики та спосіб одержання полімерних матриць 3 диспергованими металовмісними нанонаповнювачами розглянуті в [108]. Такі матеріали викликають інтерес в першу чергу завдяки унікальним властивостям неорганічних кластерів у їх складі [108]. Типовий розмір такого агрегату від 1 до 10 нм, і його властивості відрізняються як від індивідуальних атомів або молекул, так і від блочного матеріалу. Як уже згадувалось [101,104], завдяки наноструктуруванню органічної матриці її органічні нанорозмірні структурні утворення виконують роль нанореактора, в одній з мікрофаз якого виникають неорганічні нанокластери. Розміри цих нанокластерів обмежені величиною органічного нанореактора. Згідно [108] метод формування нанокомпозитів на основі блоккополімерів дозволяє отримувати різні надмолекулярні структури (ламелярна, гіроїдна, кубічна та ін.) в залежності від складу та хімічної будови полімерної матриці.

Згідно даних малокутової рентгенографії для поліуретанів, що містять дисперсні частинки Cu, CuO, CuSO₄, зміною оточення металу і концентрації мідьвмісного наповнювача, можна впливати на руйнування просторової макрогратки жорстких доменів під координаційним впливом міді на полярні групи жорстких блоків і паралельно формувати нову макрогратку, вузлами якої будуть комплекси "метал-полярні групи жорстких блоків", "оксид металу-Н-зв'язок поліуретану", або координаційні центри більш складної будови [82]. У багаторівневій структурі полімеру (хімічній, топологічній, надмолекулярній) кожний наступний масштабний рівень організації системи може суттєво залежати від попереднього рівня [109], тому характер взаємодії сполуки металу з функційними групами макромолекули може визначати зміни у ієрархії структурних одиниць та властивостях металовмісних полімерів у порівнянні з безметальними

1.3. Підходи до опису структуроутворення в аморфних металовмісних полімерах

1.3.1 Невпорядковані системи, області локального порядку та універсальний масштаб. Структура аморфного стану склоподібних полімерів є однією з найбільш дискусійних проблем полімерної науки. До появи робіт Каргіна [110], в яких вперше було висловлене припущення про існування локального (ближнього) впорядкування в полімерах, найбільш поширеним було уявлення про хаотичний випадковий розподіл в аморфному полімері макромолекул у вигляді статистичних клубків.



а – кристаліти зі складеними ланцюгами [111,112]; б -.кристаліти з
 витягнутими ланцюгами у міцелярних доменах [113]; в – кластери [114,115]
 Рис 1.5 - Основні типи структурних моделей областей локального
 порядку в полімері

Велику кількість моделей областей локального порядку в полімері умовно можна розділити на 3 напрямки (рис.1.5): кристаліти зі складеними ланцюгами [111,112]; міцелярні домени – певний аналог кристаліту з витягнутими ланцюгами. [113]; кластери – локально впорядковані колінеарні сегменти різних макромолекул з довжиною сегментів, рівною довжині статистичних сегментів цих молекул [114,115], які відіграють роль поліфункційних вузлів сітки фізичних зв'язків, і теж є певним аналогом кристаліта з витягнутими ланцюгами.

При цьому лінійні макромолекули розглядають як ізольований статистичний клубок з областями локального порядку [118]; як ланцюги довільної форми з зачепленнями, або як фрактальні клубки, одержані збиранням з мономерних одиниць [21,109, 119] (рис.1.6).



а - статистичний клубок; б - статистичний клубок із впорядкованими областями; в - зачеплення макроланцюгів; г - кластерний агрегат

Рис. 1.6 - Представлення форми та зв'язку макромолекул в різних моделях [21,109,118,119].

Згідно [109] в останньому випадку конформація макромолекули визначає її фрактальні властивості – макромолекула може бути фрактальним об'єктом, якщо вона приймає конформацію θ- клубка, в гарному розчиннику, або «клубка з проникненням». Лінійні макромолекули у глобулярній конформації або у стрижнеподібній конформації не є фракталами, оскільки для них не виконуються основні вимоги фрактальності – нецілі значення розмірності та принцип масштабної інваріантності [120].

Аналіз моделей опису фрактальних властивостей розгалужених структур показав, що для розгалужених макромолекул окрім конформаційних фрактальних розмірностей необхідно враховувати також їх конфігураційні характеристики [109,120,121], зумовлені взаємним розташуванням топологічних елементів – вузлів, бічних відгалужень, субланцюгів, вузлів зшивання, циклів і т.п. Підходи «перколяційного кластера" з порогом перетікання від обмеженого кластера до нескінченного при досягненні критичної концентрації вузлів [116]; модель ансамблю кластерів "граткові звірі" з рівноімовірною реалізацією будь-якої конфігурації [120]; та мультифрактальний формалізм [122,123] можуть виявитись плідними при дослідженні складно-організованих полімерів, зокрема біополімерів.

Велика кількість структурних концепцій, які не завжди можна представити у кількісній формі, зумовила і велику кількість підходів до опису склоподібного стану аморфних систем. Основою для нових підходів до теоретичного опису аморфних, і зокрема склоподібних тіл, є те, що безпорядок в них не є абсолютним. В межах кількох координаційних сфер в аморфних тілах зберігається властива кристалам впорядкованість у розташуванні атомів, яка далі певним чином порушується. Відстань, на якій ще зберігається впорядкованість в [124] характеризують радіусом кореляції структури R_c. Ця відстань за різними оцінками складає ~ 1 нм [116,124].

Неодноразовими були спроби опису аморфних тіл як "дефектних" металознавстві кристалів 3 використанням добре розвинених V дислокаційних підходів до опису аморфних полімерів. Однак відсутність кількісної концепції структури приводило в результаті до того, що подібні структурні дефекти не були пов'язані з полімером [116,125,126]. В інших аморфні тіла квазікристалічними, роботах вважають 3 хаотичними флуктуаціями міжатомних відстаней, що незначним чином відхиляються від
середнього значення. В цьому випадку можна ввести таку координатну шкалу, в якій потенціал ланцюга є приблизно періодичним [124,127]. Однак квазікристалічний опис аморфних систем не враховує топологічного характеру їх невпорядкованості, яку не можна ліквідувати малими переміщеннями атомів.

В роботі [116] запропоновано вважати дефектом в аморфних полімерах протилежне до кристалічних систем поняття, а саме, дефектом вважають абсолютної невпорядкованості i порушення утворення локальної впорядкованої структури. Для опису низькоенергетичних коливних збуджень значного поширення набула модель м'яких потенціалів [128, 129], та інші феноменологічні моделі дворівневих систем [130-132]. Однак мікроскопічна природа м'яких потенціалів є досі неясною. У рамках моделі гетерофазних флуктуацій з використанням уявлень, що скло успадковує ближній та проміжний порядок рідини, в [133] введено багатокомпонентний параметр порядку, що описує концентрації флуктуонів з різними типами ближнього порядку та кінетичний критерій спостереження поліаморфізму склоподібного стану. Автор роботи [124] звертає увагу на універсальний масштаб ~1 нм, структурних утворень в аморфних тілах (згідно даних рентгенодифракційних досліджень, розсіювання нейтронів, електронної мікроскопії, комбінаційного ін.). Масштаб розсіювання світла та цих утворень співпадає 3 експериментально оціненою величиною радіусу кореляції структури. Ідея наявності навіть у однофазному склі подібних мікронеоднорідностей була закладена ще у роботах А.А.Лебедєва [134], в яких була запропонована мікрокристалітна теорія будови склоподібних тіл. Головним аргументом проти використання для теоретичного опису аморфних тіл уявлення про наномасштабні структурні утворення було питання про будову межі розподілу між ними.

Починаючи з 70-х років минулого століття набули розвитку підходи, які пов'язують топологічну невпорядкованість аморфного тіла з такими елементами структури, як дисклінації (лінійні дефекти поворотного типу), які є результатом відображення на евклідовий простір кристалу з викривленого простору, в якому аморфне тіло має впорядковану структуру [135-137]. Неевклідовий підхід може розглядатись як окремий випадок введення неабелівських калібрувальних полів [138], яке дозволяє врахувати інваріантність структури аморфних тіл стосовно локальних поворотів.

Для дослідження локального порядку в аморфних полімерах перспективним є використання поняття дисипативних структур [119]. Такий підхід дозволяє використовувати математичний апарат синергетики для опису структури полімеру [139].





Багатошарові складчасті Бахромчаста міцела [43]. Кластерна сітка кристаліти [142]. фізичних вузлів [114,116].

Рис. 1.7 - Моделі будови аморфно кристалічних полімерів.

Для комбінованих аморфно-кристалічних полімерів на даний момент запропоновано дві кластерні моделі будови (рис.1.7).

Одна з них постулює формування вторинних кристалітів типу бахромчастої міцели після утворення певної кількості кристалітів зі складеними ланцюгами («пачки»). Сегменти ланцюгів, які виходять з кристалітів, утворюють аморфні області [116,43].

Друга постулює співіснування кластерів (аналог кристалітів з витягнутими ланцюгами) з розсклованими пухкими аморфними областями, в яких наявний інтенсивний броунівський рух зачеплених сегментів макромолекул [114,116]. Сітка кластерних зачеплень має термофлуктуаційний характер і її густина є функцією температури, тоді як сітка "звичайних зачеплень" зберігається і вище температури склування T_c. [114,141].

В обох моделях області впорядкування є вузлами фізичної сітки макромолекулярних зачеплень. Однак вплив механічного деформування на такі структури має бути різним при великих деформаціях оскільки для кластерів деформація буде проходити тільки за рахунок випрямлення (орієнтування). прохідних ланцюгів

1.3.2 Самоорганізація полімерних систем, кластероутворення та моделі металовмісних аморфних систем. Нерідко часова еволюція структури полімерної системи при її формуванні є дуже значною. В цьому випадку слід оцінювати всі рівні структурної організації – починаючи з елементарної ланки, і закінчуючи супрамолекулярною структурою (полікристалічною, невпорядкованою або комбінованою), враховуючи їх взаємний зв'язок.

В ґрунтовному огляді літератури з процесів самоорганізації в хімії матеріалів [143] відзначається, що природа самоорганізації в супрамолекулах або супрамолекулярних системах лишається практично недослідженою і стосується будь-яких видів спонтанного зв'язування компонентів, як за рахунок валентних, так і за рахунок невалентних взаємодій.

Незважаючи на те, що для полімерів найбільш характерним є опис структури з точки зору наявних валентних зв'язків, слабкі лабільні зв'язки – (водневі, донорноакцепторні, координаційні та ін.) також слід враховувати, як вирішальний фактор формування структури полімерного матеріалу. Це стосується і полімерних систем з дискретно розташованими металовмісними центрами. Такі системи є динамічними, чутливими до дії зовнішніх впливів і можуть бути ієрархічно структурованими [1,5,9].

За визначенням, даним в [144] самоорганізація стосується таких понять:

а) Охоплює взаємодію систем, здатних до спонтанного виникнення порядку в просторі або часі;

 б) Охоплює просторовий (структурний) і часовий (динамічний) порядок як у рівноважних, так і в нерівноважних дисипативних структурах;

в) Стосується тільки не валентного супрамолекулярного рівня;

г) Приводить до утворення полімолекулярних ансамблів за рахунок специфічно діючих актів розпізнавання компонентами одне одного.

Ієрархія та еволюція дисипативних структур в полімерах розглянуті в [119]. В рамках моделі кластерної структури аморфного полімеру з використанням фрактального підходу, наведено способи оцінки з експериментальних даних повного набору характеристик молекулярного, топологічного та надмолекулярного рівнів структури сітчастих полімерів.

Більшість наносистем знаходься далеко від рівноважного стану і їх властивості не є стабільними. Тому дуже важливою є задача дослідження і встановлення законів їх еволюції, дані щодо якої є лише поодинокими. Синергізм у еволюції окремих елементів складної системи з хаотичною поведінкою на мікрорівні нерідко аналізують в рамках нелінійної динаміки [143,145]. Розмірні ефекти самоорганізації у таких системах виявляються у тому, що зміна розмірів часток у дисперсній системі супроводжується зміною об'ємних властивостей системи за рахунок зміни характеру взаємодії часток. При цьому особливе значення набувають ефекти так званого розмірного квантування, коли властивості системи не можна пояснити лише збільшенням питомої поверхні і зростанням кількості поверхневих атомів при зменшенні розмірів часток. Для нанокластерів спостерігають немонотонну залежність властивостей від кількості атомів в кластері.

З використанням статистичної фізики полімерів та мікроскопічного підходу в [122,147] була застосована суперсиметрична схема для невпорядкованих гетерополімерів. Це іще один приклад використання калібрувальних полів, який дозволив авторам оцінити два типи перетворень при зміні зовнішніх умов, які можу відбуватись у невпорядкованому гетерополімері – мікрофазове розшарування з утворенням доменної структури із мезоскопічним періодом і перехід при Т_с у заморожений стан, який фіксує

конформацію (геометричну форму) макромолекул. Згідно [147] внаслідок склоподібному стані всіх мікроскопічних виморожування V станів макромолекул, за винятком кількох, можливість розділення виникає термодинамічних параметрів невпорядкованих гетерогенних систем на мікроскопічну складову (яка відповідає енергетичному спектру системи з залежним від температури розподілом по енергіям) і макроскопічну складову, характер якої фіксується замороженою невпорядкованістю. В результаті мікроскопічні величини визначаються температурою, а макроскопічні ступенем замороженої невпорядкованості.

Опис процесу склування В рамках перколяційного підходу 3 моделі використанням кластерної невпорядкованих полімерів було запропоновано у [114,116]. Згідно цих робіт утворення при Т_с кластерної структури різко змінює рухливість полімеру, надаючи йому типову для твердого тіла жорсткість. Тому можна вважати T_c порогом перколяції, за якого утворюється нескінченний (у межах зразка) кластер. Склування епоксиполімерів було проаналізовано з таких позицій в [114,141].

нанонеоднорідностей (кластероутворення) Утворення та процес склування в процесі формування багатокомпонентних поліуретанових сіток, в яких спільним зшивачем зшивались короткота довголанцюгові макромолекули досліджено в [148]. Для дослідження кінетичних та перколяційних характеристик процесу автори розробили просту середньопольову модель на основі статистичної теорії процесів зшивання.

Формування кластерів агрегацією часток або кластерів описують моделі дифузійно-обмеженої агрегації (ДОА) типу частинка-кластер і кластеркластер [120,149-152].

Численні моделі структури аморфних тіл (полімери, неорганічні аморфні тіла і стекла, біологічні середовища), які існують в даний час, тим або іншим чином враховують наявність у всіх аморфних матеріалів (незалежно від природи ближнього порядку) певних структурних утворень на масштабах ~1 нм.[109,116, 124, 153.]. Ряд спільних властивостей, характерних для аморфних тіл (лінійна залежність теплоємкості від температури і квадратична залежність теплопровідності від температури при Т \leq 1 К, залежність ФТФ для релаксаційних властивостей при високих Т, правило 2/3 для T_c і T_{пл} та ін.) в [124] пов'язують з наномасштабом структурної впорядкованості таких тіл, який розглядають як універсальний просторовий масштаб аморфних систем.

Аналіз експериментальних фактів і розглянутих моделей свідчить, що структурні неоднорідності, про які іде мова є не аналогами дефектів полімерної матриці, а скоріше структурними елементами, з яких побудовані аморфні (в тому числі склоподібні) тіла [17,21,116,124,153]. Металовмісні центри, як темплата для організації структури полімеру з дискретно розташованими такими центрами, розглянуті, зокрема, у [1,4-6,9-12,93-98,108].

У неорганічних аморфних системах особливості агрегації металовмісних центрів з утворенням нанорозмірних кластерних структур досліджують експериментальними і теоретичними методами [154]. Для стекол, керамік та ряду сполук на основі перехідних металів дослідники відзначають значний вплив симетрії угрупувань атомів у кластері (тетраедр, октаедр, ікосаедр та інші) на властивості матеріалу. Невпорядковані кластерні системи, до яких автори [155] відносять і аморфні металічні сплави, характеризуються як просторовим, так і "сортовим" ближнім порядком. А пояснення їх поверхневих і об'ємних властивостей неможливе без дослідження особливостей взаємодії у таких аморфних системах на атомному і молекулярному рівні.

Слід зауважити, що термін "кластер", використаний для опису структури органічних аморфних полімерів (див. наприклад, [116]) суттєво відрізняється за змістом, від загально прийнятого для неорганічних систем і сплавів. Спільним є масштаб характерних розмірів таких утворень, що складає 1 – 10 нм [116,154], і на думку автора [124], є універсальним масштабом для закономірностей у структурі, динаміці і явищах переносу для невпорядкованих твердих тіл

Формування нанорозмірних часток нейтральних металів у органічній полімерній матриці детально розглянуті для полімерів і блоккополімерів полістирол-полівініловий спирт у [2,3].



а – стадії формування наночасток металів у розчині полімеру, б- введення наночасток срібла у блоккополімер полістирол-полівініловий спирт
 Рис. 1.8 - Формування наночасток металів у полімерній матриці [2].

Самоорганізацію полімеру, що містить йони металу валентно або координаційно, зв'язані з макроланцюгом аналізують у [1,5,9].

Значна кількість досліджень присвячена статистичним (з випадковою локалізацією валентно зв'язаних йонних центрів) йономерам [156,157]. Так, введення йонних жорсткі сегменти поліуретану може груп В супроводжуватись утворенням катіономерів, аніономерів і цвіттерйономерів. Загальноприйнятим поглядом на структурну організацію таких систем є модель, згідно з якою йонні пари агрегують у вигляді квадруполів, секступолів та агрегатів більш високих порядків – мультиплетів з обмеженою рухливістю макроланцюгів в околі мультиплетів. У деяких системах з достатньо високим вмістом йонів можуть існувати кластерні агрегати [156].

При формуванні металовмісних областей структурного впорядкування одночасно з формуванням аморфних органічних полімерів виникає необхідність опису як агрегації в органічній матриці, так і агрегації та кластероутворення металовмісних центрів [153-157].



а – формування мультиплетів, б – утворення кластеру. Рис. 1.9 - Агрегація йонних центрів у поліуретановому йономері [157].

Використання концепції нанореакторів [101,103,104,108] при формуванні таких агрегатів може виявитись корисним, однак на даний момент не існує моделі, яка враховує взаємний вплив стереоспецифічного координаційного центру та полімерного органічного оточення (наприклад [82-84,88]). Враховуючи характер структурування полімерів і те, що формування надсегментальних структур в аморфному стані кодується на молекулярному рівні [116,120, 147], органічні полімери, сформовані у присутності координаційних сполук металів, можна розглядати як системи з введеними активними наногетерогенностями, здатними впливати як на перебіг реакції, так і на структуроутворення та мікрогетерогенну будову полімеру, а отже і на його властивості.

1.4 Обґрунтування напрямку досліджень

З аналізу літератури, присвяченої структуруванню невпорядкованих металовмісних полімерних систем, можна зробити висновок, що механізм структуроутворення та опис систем з ближнім порядком, що містять нанорозмірні координаційно активні комплекси металів, поки залишається поза межами систематичних досліджень. Окрім опису структури полімерів (зокрема поліуретанів) з металовмісними центрами з точки зору наявних у них валентних зв'язків, на особливу увагу також заслуговує такий фактор структуроутворення матеріалу як слабкі лабільні зв'язки.

Оскільки у багаторівневій структурі полімеру (хімічній, топологічній, надмолекулярній) кожний наступний масштабний рівень організації системи

суттєво пов'язаний з попереднім рівнем, то особливості взаємодії сполуки металу з функційними групами макромолекули здатні мати визначальний вплив на зміни у ієрархії структурних одиниць та на властивості металовмісних поліуретанів у порівнянні з безметальними.

Незважаючи на інтенсивні дослідження різноманітних комплексів металів з макромолекулами практично не досліджувався вплив просторової специфічності розташування функційних груп полімеру околі В координаційного певної симетрії організацію центру на структури поліуретанової системи, що формується у його присутності. Вивчення взаємодії "сполука металу – макромолекула" на молекулярному рівні дозволяє аналізувати невалентні механізми впливу координаційних сполук металів на мікрогетерогенну структуру та характеристики полімеру в залежності від симетрії, електронної будови або складу координаційних комплексів металів.

Недослідженими залишається також залежність характеру комплексоутворення сполуки металу з донорними центрами макроланцюга від архітектури полімеру та наявності або відсутності хімічного зв'язування йонного центра з макромолекулою. Дослідження структури та характеристик поліуретанів однакової хімічної природи але різної топологічної складності (лінійні, зшиті та напів-взаємопроникні сітки) сформованих у присутності координаційних комплексів металів, дозволяє аналізувати вплив топології полімеру на комплексоутворення металовмісного центру та структурування органічної матриці *in situ*.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛОКООРДИНОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Основними об'єктами дослідження були:

• Лінійні і зшиті поліуретани та напів-взаємопроникні сітки на основі зшитого поліуретану і лінійного поліметилметакрилат з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів, хімічно не зв'язаних з полімером;

• Лінійні і зшиті поліуретани; в яких металовмісні координаційні центри іммобілізовані за рахунок валентного зв'язування з макроланцюгом;

• Лінійні поліуретани сформовані у присутності комплексів міді, іммобілізованих на поверхні високодисперсного наповнювача;

• Низькомолекулярні металовмісні прекурсори та модифікатори для формування наноструктурованих металовмісних полімерних систем.

Методи дослідження:

• Основні експериментальні дані щодо взаємодії «координаційна сполука металу-полімер" та впливу сполук металів на динаміку і структурну неоднорідність металокоординованих поліуретанових систем одержано методом ЕПР з використанням розробленої системи парамагнітних зондів (пмз): нітроксильний пмз та комплексний йонний пмз;

Додатково: комплексоутворення координаційної сполуки металу з полімером аналізувались з допомогою електронної спектроскопії; структуру мікрогетерогенність полімерів досліджували та використанням 3 рентгенодифракційного аналізу і оптичної та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ); динамічні характеристики систем досліджували методами квазіпружного розсіювання нейтронів теплових та діелектричного релаксаційного аналізу (ДРА); термічні, теплофізичні та термомеханічні властивості полімерів досліджували методами термогравіметрії $(T\Gamma A),$ диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та динамічного механічного аналізу (ДМА); поверхневі та міцнісні характеристики поліуретанів оцінювали за стандартними методиками, моделювання будови металовмісного вузла зшивання та реакційної здатності функціоналізованих β-дикетонатів металів проводили з використанням методів молекулярної механіки та молекулярних орбіталей (MO).

2.1 Вихідні речовини і поліуретанові системи

2.1.1 Вихідні речовини, використані для синтезу. - толуїлендіізоціанат BASF - суміш 2,4-/2,6- при відсотковому вмісті 80/20 та 65/35 (ТДІ 80/20 $T_{\text{кип.}} = 101,0/13,3$ ГПа та ТДІ 65/35) (переганяли у вакуумі).

олігопропіленгліколь - Метск (ОПГ, ММ = 1025 та ММ=2000),
 сушили нагріванням у вакуумі за температури 120 °С (393 К) і тиску 1 ГПа (вміст води не перевищував 0,05 %);

• - оліготетраметиленгліколь - Merck (ОТМГ, ММ = 1000), сушили нагріванням у вакуумі за температури 120 °С (393 К) і тиску 1 ГПа (вміст води не перевищував 0,05 %);

подовжувачі ланцюга: діетиленгліколь НО-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-OH (ДЕГ)
 РІАП, *T*_{кип} = 245 °C (518 K); 1,4-бутандіол НО-(CH₂)₄-OH (1,4-БД), *T*_{кип} = 229,2 °C (502,2 K)); 3-гідроксибензойна кислота НО-С₆H₄-COOH , *T*_{пл}=201 C (474K), 3,5-дигідроксибензойна кислота (HO)₂-C₆H₄-COOH, *T*_{пл}=236 C (513K);

• зшивачі: – триметилолпропан – (ТМП, *T*_{пл}=60-62 °С (333-335К)) (сушили у вакуумі); ацетати металів (Сu(2+), Ni(2+), Zn(2+)), комплекс ацетату міді(2+) з макроциклом дібензо-18-краун-6 (ДБК)

 розчинники: диметилформамід (ДМФА, *T*_{кип.} = 152 °C (425 К)), дихлорометан (CH₂Cl₂, *T*_{кип.} = 40 °C (313 К), 1,4-діоксан (*T*_{кип.} = 101 °C (374 К).
 Всі розчинники попередньо переганяли.

2.1.2 Поліуретанові системи, сформовані у присутності координаційних сполук металів, хімічно не зв'язаних з макроланцюгом. Реакційне формування поліуретанів з введеними *in situ* координаційними сполуками металів, хімічно не зв'язаними з полімером, здійснювали через стадію форполімеру.

На першій стадії синтезували макродіїзоціанат (МДІ) взаємодією ОПГ-1000 або ОПГ-2000 та ТДІ-80/20 – у співвідношенні 1:2.



На другій стадії:

-лінійні поліуретани (ЛПУ) одержували взаємодією форполімеру з ДЕГ, як подовжувачем ланцюга, взятого в еквівалентній кількості до МДІ. Фрагмент одержаного ЛПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ має вигляд:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} H_{3}C \\ H_{2}-CH_{2}$$

Для синтезу металовмісних ЛПУ у колбу з наважкою форполімеру додавали наважку подовжувача ланцюга та приготовлений розчин сполуки металу. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури до отримання гомогенної маси та виливали у тефлонову форму, після чого 30 хвилин 13.3 ГПа. Реакцію вакуумували протягом за тиску уретаноутворення проводили для лінійних ПУ з подовжувачем ланцюга – ДЕГ і розчинником CH₂Cl₂, за температури 37°C (310 K) або з розчинником 1.4-діоксан – за температури 60° С (333 К) до повного вичерпання ізоціанатних груп з наступним доотвердненням протягом 40–160 годин (залежно від введеної металоорганічної сполуки). Проходження реакції контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії за падінням інтенсивності характеристичної смуги поглинання NCO-груп. Залишки розчинника видаляли вакуумуванням до досягнення постійної ваги зразків.

-зшиті поліуретани (СПУ) одержували взаємодією гідроксильних груп трифункційного зшивача ТМП з кінцевими ізоціанатними групами МДІ.

Для синтезу металовмісних СПУ комплексні сполуки металів вводили у реакційну суміш на стадії зшивання у вигляді розчинів у диметилформаміді, дихлорометані або 1,4-діоксані. Металовмісні комплексні сполуки вводили у кількості 1% та 5% від загальної маси реагентів. Фрагмент одержаного СПУ зі зшивачем ТМП має вигляд:



В реакційній колбі суміщали наважки МДІ та ТМП за температури від 60 °С до 62°С (333-335К) при перемішуванні протягом 10-15 хв. з наступним введенням в охолоджену реакційну суміш розчину комплексної сполуки. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі до одержання гомогенної маси та виливали у тефлонову форму, після чого вакуумували протягом 30 хвилин за тиску 13,3 ГПа. Реакційне формування проводили в атмосфері осушеного аргону за температури від 37 °С (310К) до 60°С (333К) (в залежності від введеної комплексної сполуки) протягом 2,5-3 годин з наступним доотвердненням протягом від 12 до 24 годин, в залежності від Проходження реакції контролювали за допомогою ІЧрозчинника. спектроскопії за падінням інтенсивності характеристичної смуги поглинання NCO-груп. Залишки розчинника видаляли отверднених плівок 3 вакуумуванням при кімнатній температурі до досягнення постійної ваги.

-напів-взаємопроникні сітки (напів-ВПС) на основі СПУ і лінійного поліметилметакрилату (ПММА)складу 50/50 та 70/30 одержували шляхом одночасного формування сітчастого поліуретану при взаємодії ТПМ з МДІ та радикальної полімеризації метилметакрилату (ММА). У реакційну суміш вводили ММА з розчиненим у ньому 2,2-азо-біс-бутіронітрилом (1,5х10⁻² моль/л). Тверднення композицій проводили за температури 60°С (333К) протягом 36 год. у кюветі, в якій суміш ізольована від вологи повітря. Одержані плівки вакуумували до досягнення постійної ваги.

Для синтезу металовмісних напів-ВПС на стадії формування композиції у реакційну суміш вводили ацетилацетонати Cr(3+), Fe(3+), Co(3+) у кількості 1% мас, 3% мас. і 5% мас або етилацетоацетат Cu (2+) у кількості 1% мас. та 2%, мас. Проходження реакції контролювали з використанням ІЧ-спектроскопії за падінням інтенсивності характеристичних смуг поглинання NCO- і >C=C< груп.

2.1.3 Лінійні і зшиті поліуретани; що містять

металовмісні центри, хімічно зв'язані з макроланцюгом. Лінійні та зшиті полімери, що містять металовмісні центри, хімічно зв'язані з макроланцюгом, одержували через стадію форполімеру.

Для одержання лінійних металовмісних ПУ (ЛПУ_{тет}), які містять йони металу в основному полімерному ланцюзі, готували форполімер з кінцевими карбоксильними групами взаємодією гідроксибензойної кислоти (ОБК) з макродіїзоціанатом на основі ОТМГ-1000 і ТДІ.



Лінійні металовмісні ПУ (ЛПУ_{met}) які містять йони металу в основному полімерному ланцюзі одержували при взаємодії кінцевих карбоксильних груп лінійного форполімеру з ацетатом металу (Cu(2+), Ni(2+), Zn(2+),), використаним як подовжувач ланцюга. Фрагмент одержаного ЛПУ з металовмісним подовжувачем ланцюга має вигляд:



Для одержання зиштих металовмісних ПУ (СПУ_{met}), в яких йон металу знаходиться у вузлі хімічного зшивання полімерної сітки, готували карбоксиловмісний лінійний форполімер з використанням макродіізоціанату на основі ОТМГ-1000 і ТДІ, який подовжували за допомогою дигідроксибензойної кислоти (ДОБК).



Зшиті металовмісні ПУ (СПУ_{met}) в яких йон металу знаходиться у вузлі хімічного зшивання полімерної сітки одержували реакційним формуванням за рахунок взаємодії карбоксиловмісного лінійного форполімеру з ацетатом металу (Cu(2+), Ni(2+), Zn(2+)), використаним як зшивач. Фрагмент одержаного СПУ з металовмісним зшивачем має вигляд:



Зшиті металовмісні ПУ (СПУ_{ДБК-met}), в яких йон металу знаходиться у вузлі хімічного зшивання полімерної сітки і одночасно у порожнині макроциклу, одержували взаємодією карбоксиловмісного лінійного форполімеру з комплексом "ацетат металу - дибензо-18-краун-6" (ДБК), використаним як зшивач [158]. Всі поліуретани в яких метал, хімічно зв'язаний з полімером, містять однакову молярну кількість йонів металу. Ця кількість визначається стехіометрією реакції.

Фрагмент СПУ зі зшивачем в оточенні краун-ефіру має вигляд:



2.1.4 Лінійні поліуретани сформовані V присутності комплексів міді, іммобілізованих поверхні на наповнювача. Лінійні (ЛНПУ) високодисперсного або зишті (СНПУ) наповнені поліуретани одержували взаємодією форполімеру на основі ОПГ-1000 та ТДІ з подовжувачем ланцюга ДЕГ або зшивачем ТМП, відповідно, взятих у еквівалентній кількості до МДІ, у присутності 1% мас. хімічно модифікованого силікагелю (СГ). Для синтезу металовмісних ЛНПУ або СНПУ на стадії подовження ланцюга або зшивання вводили у реакційну суміш у кількості 1 % від загальної маси реагентів хімічно модифікований СГ з різним вмістом іммобілізованих на поверхні хелатоподібних комплексів Cu(2+).

Крім того, одержували металовмісні поліуретани введенням сполуки металу в уже сформовані ПУ сітки. Для цього в уже сформований безметальний СПУ йони металу вводили шляхом набухання СПУ в розчині комплексної сполуки Cu(eacac)₂ або Cu(tfacac)₂ у диметилформаміді з наступним видаленням розчинника вакуумуванням до досягнення постійної ваги зразка.

2.1.5 Низькомолекулярні металовмісні прекурсори та модифікатори. Для формування наноструктурованих металовмісних поліуретанових систем було використано широкий ряд моно- і

гетерополіядерних комплексів металів різної симетрії і електронної конфігурації та хелатоподібні комплекси міді, іммобілізовані на поверхні СГ. У реакційну суміш у вигляді гомогенного розчину у різних розчинниках або у масі вводили 1% мас. гетеполіроядерних комплексів перехідних (*3d i 4d*) металів:

$$[k(Met_1) m(Met_2) n(Met_3) pR_1 qR_2 rR_3]$$
 tS



або 1 ,3 чи 5% мас. координаційних хелатних сполук $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$, $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$, $4d^{10}$ і 4f металів :



або неорганічний наповнювач, з поверхневими хелатоподібними комплексами Cu(2+): хімічно модифікований силікагель (СГ) Silika 60 - Merck, (питома площа поверхні, визначена за низькотемпературною сорбцією азоту по БЕТ, складає ~260 м²/г, середній діаметр пор 12 нм, фракція 0,06 - 0,16 мм).

Детальний опис металовмісних сполук і модифікаторів наведено у розділі 5.

Висока здатність координаційних сполук металів до нехімічної взаємодії з функційними групами реагентів та макромолекул (утворення донорноакцепторних комплексів) приводить до збагачення полімерної матриці структурами типу різнолігандних макрокомплексів 3d- 4d і 4f-металів, які виступають «координаційними вузлами зшивання» макроланцюгів Рис. 2.1 ілюструє можливі шляхи взаємодії донорних центрів макроланцюгів ПУ по вакантних координаційних місцях йона металу і шляхи реалізації донорно-акцепторних взаємодій функційних груп ПУ з лігандами координаційних модифікаторів.



Рис. 2.1 - Будова координаційного центру зшивання у системі ПУ-комплекс металу.

У розглянутих поліуретанових системах, сформованих у присутності хімічно нейтральних сполук металів, модифіковані ЛПУ містять тільки «координаційні вузли зшивання», модифіковані СПУ містять як «координаційні», так і хімічні вузли зшивання, модифіковані напів-ВПС містять «координаційні вузли», хімічні вузли зшивання, а також топологічні зачеплення

Надалі використані такі позначення для поліуретанових систем: ПУ-0 (ЛПУ, СПУ або напів-ВПС) – безметальні поліуретани (лінійний, сітчастий, або напів-ВПС, відповідно);

ПУ-Си, ПУ-Со, ПУ-Ni, ПУ-Сr, ПУ-Fe ПУ-Eu (ЛПУ, СПУ або напів-ВПС) – поліуретани (лінійний, сітчастий, або напів-ВПС, відповідно) модифіковані 1% мас. β-дикетонатів міді, кобальту, нікелю, хрому, заліза, європію;

ПУ-Со 5%, ПУ-Сг 5% - поліуретани, з 5% мас. β-дикетонатів кобальту і хрому;

ПУ-СиСd - поліуретани, модифіковані 1% мас. [Cd₂Cu₃Br₆(Me₂Ea)₄(dmso₂)];

ПУ-СиZп - поліуретани, модифіковані 1% мас. [Cu₂Zn(NH₃)Br₆(Me₂Ea)₃] або [Cu₂Zn₂(NH₃)₂Br₂(HDea)₄]Br₂;

ПУ- СоFе - поліуретани модифіковані 1% мас. [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4DMF·H₂O;

ПУ-СиСоNі - ПУ, модифіковані 1% мас.

[Ni(H₂Dea)₂][CoCu(Dea)(H₂Dea)(NCS)]₂Br₂

ПУ_{Си}, ПУ_{Ni}, ПУ_{Zn} - (ЛПУ або СПУ) – поліуретан (лінійний або сітчастий, відповідно), що містить у макроланцюзі йони міді, нікелю, цинку, відповідно; НПУ-0 (ЛПУ або СПУ) – безметальні поліуретани (лінійний або сітчастий), наповнений 1% мас. СГ;

НПУ-0,1Си та НПУ-10Си (ЛПУ або СПУ) - поліуретани (лінійний або сітчастий), наповнені 1% мас.СГ з різним вмістом поверхневих комплексів міді.

2.2 Метод ЕПР для діагностики металовмісних полімерів

У органічних полімерах іммобілізація *in situ* координаційних сполук металів супроводжується збагаченням полімерної матриці нанорозмірними структурами типу різнолігандних макрокомплексів металів [1,4,63,159] (рис.2.1, рис.2.2), які формуються одночасно з органічними нанорозмірними структурами, характерними для безметального полімеру [68,101,102,124,153].



Рис. 2.2 - Масштаб лінійних розмірів додаткового координаційного центру зшивання в системі "поліуретан - комплекс металу"

Перевагою застосування методу ЕПР для систематичного вивчення полімерів, сформованих у присутності координаційних сполук металів, є можливість дослідження як процесів комплексоутворення на молекулярному рівні, так і діагностики впливу сполук металів на структурну неоднорідність і динамічні характеристики полімерів [24-26,160-163] у шкалі розмірів, близьких до розмірів молекули спінового (парамагнітного) зонда [24,160]. Результати радіоспектроскопії корелюють з рентгенодифракційними, релаксаційними та іншими фізичними методами, а у певних випадках, ЕПР-спектроскопія дозволяє одержувати унікальні дані, недосяжні іншими методами.

Метод парамагнітних зондів (пмз) базується на залежності форми і параметрів спектрів ЕПР радикалів та/або парамагнітних йонів, спеціально введених у полімерну матрицю, або присутніх у ній як компонент системи, від молекулярної рухливості середовища, від області рухливості самого пмз, а також від характеру взаємодії пмз з полімером. Інформацію щодо локальної сегментальної рухливості макроланцюгів дозволяє отримувати аналіз динаміки нітроксильних парамагнітних зондів (пмз) або міток [24-26,160-163]. Інформацію щодо стану парамагнітного модифікатора та характеру його комплексоутворення у полімері можна отримувати з аналізу власного сигналу координаційної сполуки. Для полімерів, що містять діамагнітні модифікатори можна використовувати йонні пмз, електронно-спінові параметри яких є чутливими до локального оточення пмз [14, 22,23, 161,164].

Особливий інтерес серед йонних пмз являють хелатні сполуки міді, оскільки різними методами (електронна та ЕПР спектроскопія, квантовохімічне моделювання, рентгеноструктурний аналіз та ін.) детально вивчена їх будова та залежність параметрів спектрів ЕПР від природи та симетрії найближчого оточення і додаткового комплексоутворення [22,23,36,165-169]. Це дозволило нам використати подібні сполуки, як пмз, чутливі до характеру міжмолекулярного комплексоутворення у металовмісних полімерах.

2.2.1 Нітроксильні парамагнітні зонди

2.2.1.1 Аналіз спектрів ЕПР нітроксильних радикалів. Вивчення динаміки локального оточення нітроксильного зонда базується на аналізі загальмованості його обертальної дифузії у полімері, характеристикою якої є час кореляції *т*. Дослідження рухливості радикальних

пмз суттєво використовує аналіз уширення індивідуальної компоненти їх ЕПР в діамагнітній матриці, яке сигналу залежить від характеру релаксаційних процесів у системі. Теоретичні основи аналізу ширини лінії спектрів ЕПР нітроксильних радикалів викладені роботах У [25,26,162,170,172,173]. Ширина індивідуальної лінії ЕПР-спектру парамагнітної частинки може бути розкладена у степеневий ряд по проекції магнітного моменту *т* на напрямок постійного магнітного поля H_o y квадратичному наближенні як:

$$T_2^{-1}(m) = (A + Bm + Cm^2)\tau + X$$
(2.1)

де X - константа, яка враховує вклади в ширину лінії спектру ефектів, що не пов'язані з обертанням радикалу, A,B,C - залежать від електронноспінових параметрів радикалу - тензорів **g** та **A**, τ - час кореляції (реорієнтації) частинки у магнітному полі.

Спектри ЕПР нітроксильних радикалів мають гарно розділену надтонку структуру (НТС) з 3-х ліній від ядра азоту (рис. 2.3). Параметрами трикомпонентних спектрів ЕПР нітроксильних зондів для визначення часу кореляції τ є ширина і відносна інтенсивність індивідуальних ліній спектру, відстань між крайніми компонентами спектру 2 A_{zz} . За значенням τ спектри стандартної ЕПР-спектроскопії нітроксильного радикалу, наприклад ТЕМПО

- спектри високочутливі до молекулярної рухливості пмз (рис. 2.3а) в області швидких рухів (10^{-11} c< τ < 10^{-9} c);

- спектри малочутливі до ефектів зміни рухливості пмз (рис.2.3б) в області повільних рухів (10⁻⁸< τ < 10⁻⁷с);

- в області надповільних рухів пмз (10⁻⁶c< τ < 10⁻⁵c), які є "замороженими" для традиційної ЕПР-спектроскопії, чутливості форми спектрів ЕПР до рухів пмз досягають в умовах НВЧ насичення.



Рис. 2.3 - Форма спектру ЕПР нітроксильного радикалу в різних діапазонах часу кореляції.

Формули, які пов'язують величину часу кореляції τ з параметрами тих або інших компонент спектру ЕПР радикалу в області швидких рухів мають

вигляд:
$$\tau = 6,65\Delta H_{(+1)}(\sqrt{(I_{(+1)}/I_{(-1)})} - 1)10^{-10}c$$
 (2.2)

$$\tau = 6,73\Delta H_0 \left(\sqrt{(I_0/I_{-1})} - 1\right) 10^{-10} c \text{ Ta } \tau = 6,8\Delta H_0 \left(\sqrt{(I_0/I_{+1})} - \sqrt{I_0/I_{-1}}\right) 10^{-10} c \quad (2.3)$$

де H_0 , $H_{(+1)}$ – ширина центральної компоненти спектру та компоненти у слабкому полі, відповідно, у гаусах; I_0 , $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ інтенсивності центральної компоненти спектру та компонент у слабкому та сильному полі, відповідно (рис.2.3 с).

У випадку ізотропного монохроматичного обертального руху радикалу використання формул (2.2) і (2.3) для розрахунку величини τ є рівнозначним. Згідно [25] точність обчислення τ за рівняннями (2.2) та (2.3) складає до 5%, якщо використані "стандартні" головні значення тензорів **g** та **A**. В області повільної обертальної дифузії нітроксильних радикалів у інтервалі часів кореляції (10⁻⁸c $<\tau < 10^{-5}$ c) τ можна виразити як функцію параметра $S = A'_{zz} / A_{zz}$,що пов'язує відстані між екстремумами крайніх ліній спектра ЕПР в умовах повільного та "замороженого" пмз.

$$\tau = a(1 - S^b) \tag{2.4\7}$$

де параметри *а* та *b* залежать від моделі дифузії пмз у середовищі.

Для надповільних зондів, коли частота обертання пмз є малою у порівнянні з константою НТВ (у частотних одиницях) чутливості форми спектрів ЕПР до рухів пмз можна досягнути з допомогою різних методів реєстрації спектрів в умовах НВЧ насичення [26,162,163,172,174].

Обертальна дифузія нітроксильних зондів 2.2.1.2 y полімерах. Метод спінових (парамагнітних) зондів або міток широко застосовується для дослідження молекулярної і фазової структури та динаміки полімерів [24,25,160-163]. За формою та кількістю компонент спектри нітроксильних пмз у полімерах подібні до спектрів у модельних розчинах та системах. Однак суттєвою відмінністю спектрів пмз у полімерах є їх неоднорідна будова. Вони часто мають асиметричну форму компонент, інколи спостерігається додаткове розщеплення крайніх компонент спектрів. Таку форму спектрів ЕПР нітроксильних радикалів у твердих полімерах інтерпретують як суперпозицію сигналів від "швидких" і "повільних" зондів для сферично симетричних пмз, або для радикалів з великим форм-фактором на основі анізотропії обертання пмз [24,25,27]. На користь існування суперпозиції сигналів від пмз з різною обертальною рухливістю буде говорити звуження спектру і його компонент та зростання його ізотропності при підвищенні температури до значень T>T_c компонент гетерогенного полімеру. Приклади спектрів ЕПР нітроксильного ПМЗ ΤΕΜΠΟ V поліуретанах за різних температур наведені на рис.2.4

Варто зауважити, що наближення монохроматичності обертальної дифузії пмз полімері, на якому базується використання формул (2.2 та 2.3) для розрахунку τ , частково порушується навіть в однокомпонентних твердих полімерних системах завдяки існуванню в них розподілу за частотами сегментальних рухів. Тому значення τ , які вимірюють у полімерах, є усередненими. Температура, за якої розщеплення крайніх компонент НТС A_{zz} досягає значення 5 мТл ($T_{5мTл}$), корелює з температурою склування T_c і дозволяє оцінити відношення об'єму пмз до об'єму сегменту (шкала розмірів складає $1\div10^2$ нм), рухливість якого відповідає за склування за цієї температури [27,160].



а - суперпозиція сигналів від "швидких" і "повільних" зондів у гетерогенній матриці; б – покращення симетрії та звуження компонент спектру пмз при підвищенні температури; в - уширення центральної компоненти в умовах насичення

Рис. 2.4 - Спектри ТЕМПО у гетерогенних полімерних системах

При наявності суперпозиції кількох сигналів на спектрі пмз можна розподілу кореляції говорити про існування за часами обертання нітроксильного радикалу в полімері. На користь цього твердження свідчить і різниця величин τ, одержаних методами з НВЧ насиченням (T≤T_c) та із традиційних спектрів (T>T_c). Ширина такого розподілу за величиною т може слугувати характеристикою ступеню динамічної гетерогенності системи. Оскільки традиційна ЕПР-спектроскопія реєструє високочастотну частину розподілу (10^{-11} c< $\tau < 10^{-9}$ c), а ЕПР з переносом насичення дає середні по розподілу значення (10^{-5} с < τ < 10^{-11} с), то різниця часів кореляції, одержаних з НВЧ насиченням та із звичайних спектрів дає числове значення нижньої межі ширини такого розподілу [26].

2.2.1.3 Умови використання нітроксильного пмз ТЕМПО у металокоординованих поліуретанах

При вивченні динаміки обертання нітроксильного пмз у досліджуваних полімерних системах пмз ТЕМПО вводили у них дифузією з насиченої пари ТЕМПО при 35°С у закритому контейнері протягом 2 годин. Після цього

зразки витримували при 20°С протягом доби. Зразки зберігали у закритих ампулах. Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306 в інтервалі температур 20 - 150°С. Калібрувальними зразками були дифенілпікрилгідразил (ДФПГ) з g=2,0036 та йони двовалентного мангану в матриці MgO з g=2,0015. Нагрівання досліджуваних зразків проводили ступенево, зразки витримували при заданій температурі протягом 15 хв., після чого записували спектр. Час кореляції обертання ТЕМПО τ в області швидких рухів (10⁻¹¹ < τ < 10⁻⁹с) розраховували за формулами (2.2) та (2.3).

Для оцінки ширини розподілу за часами кореляції обертання ТЕМПО окрім Х-смуг ЕПР-спектрів в умовах далеких від насичення, записували ЕПР-спектри пмз шляхом реєстрації першої гармоніки сигналу поглинання у фазі з модулюючим полем в умовах НВЧ насичення при температурі 20°С (293К) і частоті модуляції 100 кГц. Обертальну рухливість ТЕМПО при переносі НВЧ насичення оцінювали згідно [26].

2.2.2 Комплексні парамагнітні зонди та стан парамагнітних йонів міді у полімерній матриці. Дослідження стану гетерогенних систем, які містять координаційні сполуки металів, що приймають участь в утворенні міжмолекулярних комплексів, вимагає чутливості параметрів спектру ЕПР пмз до збурення, викликаного утворенням лабільних комплексів.

2.2.2.1 Спектри ЕПР хелатних комплексів міді(2+). Теоретичні основи аналізу спектрів ЕПР комплексів міді викладені у роботах [164,165,173, 174-179]. Дослідження комплексів Cu(2+) представлені великою кількістю публікацій [15,22,23,36,164-169,178-186]. Спектри ЕПР комплексів міді у розчинах найчастіше мають добре розділену НТС з 4-х ліній від ядер ізотопів міді, ядерний спін яких дорівнює 3/2 (рис.2.5).

Із ЕПР-спектрів розчинів комплексів двовалентної міді у діамагнітних розчинниках визначають ізотропні значення електронно-спінових параметрів g₀ та a₀ (усереднені за напрямком магнітного поля внаслідок швидкого

обертання частинки). Значення анізотропних компонент тензорів g- та A - $g_{II}, g_{\perp}, a_{II}, a_{\perp}$ одержують із спектрів ЕПР для відповідних низькотемпературних діамагнітно розбавлених стекол.



а - полікристалічний зразок; б - розчин у діамагнітному розчиннику; в засклована діамагнітна матриця

Рис. 2.5 - Спектри ЕПР- ацетилацетонату міді.

Ізотропні та анізотропні значення параметрів пов'язані співвідношеннями

$$g_0 = \frac{1}{3}(2g_\perp + g_{II})$$
 i $a_0 = \frac{1}{3}(2A_\perp + A_{II})$ (2.5)

Основному стану ізольованого йона міді відповідає десятикратно вироджений терм ²D з орбітальним та спіновим числами L=2 та S=1/2, відповідно. У постійному магнітному полі *H* Зеєманівське розщеплення вироджених енергетичних рівнів з даним значенням *J* де (*J*=*L*+*S*) має величину $E_{m_J} = m_J g \beta H$ де m_J магнітне квантове число, β - магнетон Бора, а у змінному магнітному полі з частотою *v* умовою резонансу буде

$$hv = g\beta H \tag{2.6}$$

У комплексі орбітальне виродження терма ²D, характерне для вільного йона Cu(2+), під впливом поля лігандів (яке має певну симетрію) частково знімається. На рисунку 2.6 наведена схема розщеплення електронних рівнів йона Cu(2+) під впливом поля лігандів різної симетрії, спін-орбітальної взаємодії та магнітного поля.



Рис. 2.6 - Розщеплення електронних рівнів йона Cu(2+) під впливом полів різної симетрії, спін-орбітальної взаємодії та магнітного поля.

Взаємодії неспареного електрона з найближчим оточенням у комплексі перехідного металу, які детектує метод ЕПР, у ефективному спіновому гамільтоніані записуються у декартових координатах наступним чином [175]:

$$H_{\tilde{n}\tilde{i}\tilde{e}\tilde{i}} = \beta(g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + D(S_z^2 - 1/2S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) + A_z S_z I_z + A_y S_z I_x + A_y S_y I_y) + X \quad (2.7)$$

де g_i , H_i , S_i , та A_i компоненти вздовж осей х, у, z. g-фактора, магнітного поля, оператора спіна відповідно, Величини D та $E \in$ мірою спотворення кристалічного поля від кубічної та аксіальної симетрії, відповідно, X включає члени, внесок яких є малим

Визначені експериментально зі спектрів ЕПР головні значення тензорів \hat{g} та \hat{A} є і параметрами ефективного спін-гамільтоніана (2,7). В рамках наближення МО ЛКАО (молекулярні орбіталі є лінійною комбінацією атомних орбіталей) це дозволяє аналізувати стан зонду з використанням теорії поля лігандів. Зокрема, для тетрагональних комплексів міді в рамках наближення МО ЛКАО кожен з 4-х атомів органічних лігандів має 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z орбіталі для утворення молекулярних орбіталей (MO) з 3*d*орбіталями (3*d_{xy}*,3*d_{xz}*,3*d_{yz}*,3*d_{x²-y²}*,3*d_{2z²-x²-y²}*) та *4s* і *4p* орбіталями міді.

Розмістивши чотири ліганди для плоских аксіально симетричних комплексів міді (2+) вздовж ±х та ±у осей з нумерацією за годинниковою стрілкою починаючи з +х, в [164] одержані антизв'язуючі орбіталі, наведені

далі у порядку зростання їх енергії. Неспарений електрон знаходиться на основному рівні В₁₀.

Орбіталь $B_{10} = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha'(-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})/2$ характеризує σ -зв'язування у площині хелатного циклу, орбіталь $B_{20} = \beta_1 d_{xy} - \beta_1' (p_y^{(1)} + p_x^{(2)} - p_y^{(3)} - p_x^{(4)})/2$ характеризує π - зв'язування у площині хелатного циклу, орбіталь $A_{10} = \alpha_1 d_{3x^2-r^2} - \alpha_1' (\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} - \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})$ не впливає на магнітні параметри у другому порядку, орбіталь $E_0 = \{ \frac{\beta d_{xz} - \beta'(p_z^{(1)} - p_z^{(3)})/2^{1/2}}{\beta d_{yz} - \beta'(p_z^{(2)} - p_z^{(4)})/2^{1/2}}$ характеризує позаплощинне π -

зв'язування між центральним йоном і лігандами.

А коефіцієнти α^2 та β^2 характеризують ступінь ковалентності σ -з'язку метал-ліганд, та π -зв'язок між центральним йоном і лігандами, відповідно.

Для коефіцієнтів МО виконуються співвідношення нормування $\alpha^2 + {\alpha'}^2 - 2\alpha \alpha' S = 1$ і $S = 2 \langle d_{x^2 - y^2} | - \sigma_x^{(1)} \rangle$, де S - інтеграл перекривання між екваторіальною d-орбіталлю йона та σ -орбіталями лігандів

Аналогічні співвідношення можна записати і для інших МО.

Згідно [23,164,173,175] головні значення g-фактора та константи НТВ можна виразити через коефіцієнти МО комплексу $\alpha_i \alpha_i' \beta_i \beta_i'$. Визначивши головні значення тензорів g, та A зі спектрів ЕПР комплексу і енергії відповідних переходів з електронних спектрів можна оцінити коефіцієнти МО, які характеризують σ - та π - зв'язки метал-ліганд у комплексі. Зокрема:

$$\alpha^{2} = \frac{7}{6} \left[\frac{|A_{z}| - 0.5(|A_{x}| + |A_{y}|)}{P} + (g_{z} - 2) - \frac{5}{28}(g_{x} + g_{y} - 4) \right] + 0.03$$
(2.8)

Коефіцієнт α^2 характеризує ступінь ковалентності σ -зв'язку металліганд у площині хелатного кільця комплексу (чим ближче значення α^2 до 0.5, тим більш ковалентним є зв'язок) і може бути визначеним на основі тільки даних ЕПР. Для обчислення коефіцієнтів β^2 та β_1^2 , які характеризують π зв'язки між центральним йоном і лігандами, окрім радіоспектроскопічних даних необхідно з оптичних спектрів визначати енергії відповідних переходів у комплексі.

2.2.2.2 Спектри ЕПР мідь-вмісних парамагнітних зондів у полімері. Для дослідження процесів комплексоутворення, які можуть істотно на перебіг реакції, так і на структурування впливати як металовмісного полімеру, як нові спінові зонди являють інтерес βдикетонати міді (2+), оскільки параметри спін-гамільтоніана таких сполук (тензори g-фактора і константи надтонкої взаємодії А) є чутливими до симетрії оточення йона i природи та характеру додаткового комплексоутворення. На рис.2.7 зображена структура В-дикетонатів міді з хелатним кільцем (20,20).

$$\begin{pmatrix} \mathbf{R}_{3} \\ \mathbf{R}_{2} \\ \mathbf{C}_{3} \\ \mathbf{C}_{3} \\ \mathbf{C}_{3} \\ \mathbf{C}_{3} \\ \mathbf{C}_{3} \\ \mathbf{R}_{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{1} \\ \mathbf{C}_{2} \\ \mathbf{C}_{3} \\ \mathbf{R}_{1} \\ \mathbf{R}_{2} \\ \mathbf{R}_{3} \\ \mathbf{R}_{3} \\ \mathbf{R}_{1} \\ \mathbf{R}_{2} \\ \mathbf{R}_{3} \\ \mathbf{R}$$

Рис. 2.7 - Аксіально симетричні хелати міді (2+) β-дикетонатної будови.

Вплив міжмолекулярних взаємодій на магнітний стан аксіальнокомплексів Cu(2+)пов'язаний симетричних можливістю 3 ШИХ координаційних сполук приєднувати до себе додаткову молекулу розчинника або матриці з утворенням аддуктів – міжмолекулярних комплексів конкретної будови та симетрії. Аналіз одержаних зі спектрів ЕПР головних значень тензорів g та A хелатних сполук міді дає інформацію щодо стану йона Cu(2+) у таких плоских комплексах, іммобілізованих у діамагнітному полімері, та щодо змін, які можуть відбуватись у металовмісному модифікаторі при взаємодії з полімерною матрицею [164, 173,175]. Детальні експериментальні дослідження ефекту зміни електронного стану йона Cu(2+) у плоских комплексах при взаємодії з діамагнітним розчинником у рідкому та засклованому стані проведені у [22,23,167].

За формою, проявом анізотропії та кількістю компонент спектри ЕПР тетрагональних комплексів міді (2+) у полімері дозволяють робити висновки щодо рухливості зонду в полімері, наявності аморфної або кристалічної структури тощо (рис.2.8). 4-компонентні спектри тетрагональних комплексів

міді у рідких полімерах подібні до спектрів у модельних розчинах і дозволяють досліджувати їх динаміку. У твердих полімерах прояв анізотропії g-фактора є тестом на аморфність матриці, а прояв надтонкої структури та СНТС вказують на характер рухливості парамагнітної частинки та на її можливості утворювати комплекси певної симетрії і складу з різними електронодорними лігандами в полімері.



 а - розчин у рідкому олігомері; б - твердий аморфний полімер; в - частково сегрегована гетерогенна полімерна система; г - полімер з наявністю кристалічної фази

Рис. 2.8 - Спектри ЕПР β-дикетонатів міді у діамагнітних полімерах.

Спектри ЕПР мідь-вмісного пмз у твердих аморфних полімерах характеризуються уширеними компонентами надтонкої структури, внаслідок спотворення геометрії пмз, зумовлене просторовими, конформаційними або іншими обмеженнями макролігандів. Лінії перпендикулярної компоненти gфактора у багатьох випадках виявляються не розділеними внаслідок перекривання уширених компонент. При наявності у макромолекулах кількох типів донорних центрів на спектрі може спостерігатись суперпозиція сигналів від різних комплексів.

Велика кількість експериментальних досліджень впливу додаткової координації йона міді на структуру її тетрагональних комплексів та

параметри спектрів ЕПР виявила кореляції між величинами g-фактора, частотами електронних переходів, та ступенем спотворення симетрії комплекса [22,23].

У полімері взаємодія тетраедричних комплексів міді 3 електронодонорними центрами макромолекул супроводжується утворенням 5- та 6-координованих комплексів міді, в яких полімерні ланцюги виступають макролігандами. Вплив цього комплексоутворення проявляється як аксіальне збурення введеного у полімер 4-координованого комплексу. квантовохімічних Згідно MO ЛКАО розрахунків збурення таке супроводжується ослабленням та видовженням площинних зв'язків металліганд і зменшенням ковалентності цих зв'язків внаслідок зниження ступеню перекривання орбіталей. Відповідно змінюється енергія переходу $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$ та величина доданків, які залежать від енергій відповідних переходів. Всі ці зміни відповідають збільшенню величини g_{II} та зменшенню величини A_{II} .

Згідно експериментальних даних аддуктоутворення хелатів міді з електроно-донорними центрами супроводжується регулярним зростанням g_{II} і зменшенням константи НТС при збільшенні стійкості комплекса. Це дозволяє диференціювати різні електронодонорні центри у полімері при використанні β-дикетонатів міді як пмз. Наприклад, за величиною електронодонорної здатності у комплексі [етилацетоацетат міді - донорна група полімеру] функційні групи поліуретанової матриці можуть бути розташовані в ряд : -O-, C=O, -N(H)-. Порівняння значень A_{II} і g_{II} в досліджених матрицях з їх значеннями у модельних матрицях хелат мідіметанол і хелат міді-піридин g_{II} =2,287; A_{II} =163 та g_{II} =2,298; A_{II} =166, відповідно [22, 23] (або іншими кисневмісними та азотовмісними модельними сполуками) та незбуреному етилацетоацетаті міді [183] дозволяє припустити переважну взаємодію хелатної сполуки міді (2+) з тими, або іншими функційними групами поліуретану.

Нами було запропоновано використання хелатних сполук міді як пмз, що вводять до вже сформованої полімерної матриці. Застосування такого пмз

у полімерних системах з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів дозволяє одержувати інформацію щодо функційних груп макромолекул, які приймають участь у комплексоутворенні з діамагнітним модифікатором на основі аналізу функційних груп макромолекул, які залишились доступними для взаємодії з пмз.

Таблиця 2.1

Система	g ₀	$a_0 \times 10^4$,	g _{II}	$A_{II} \times 10^4$,	g⊥	Al×10 ⁴ ,
		см ⁻¹		см ⁻¹		CM ⁻¹
Cu(eacac) ₂ (1×10 ⁻² моль/л	2,150	61	-	-	-	-
розчин у 1,4-діоксані,						
20°C)						
Cu(eacac) ₂ (1×10 ⁻² моль/л	2,130	77	-	-	-	-
розчин у суміші,						
хлороформ/толуол 40/60,						
$20^{\circ}\mathrm{C})^{\mathrm{a}}$						
Cu(eacac) ₂ (1×10 ⁻² моль/л	2,130	77	2,270	187	2,050	22
розчин у суміші,						
хлороформ/толуол 40/60,						
засклований при -196°С) ^а						
напів-ВПС-Си (20°С) ⁶	2,115	84	2,245	165	2,050	43
напів-ВПС-Си (-196°С) ^б	2,116	83	2,248	168	2,050	40
а) [183]; б) власний сигнал модифікатора						

Параметри спін-гамільтоніана для Cu(eacac)₂

2.2.2.3 Умови використання мідь-вмісного пмз у полімерах з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками металів. Введення комплексного мідь-вмісного пмз (етилацетоацетату міді) у досліджувані системи проводили набуханням плівок у 0,02 моль/л розчину зонда в дихлорометані при 20°С протягом 20 хв. з наступним вакуумуванням при цій же температурі до досягнення постійної маси зразків.

Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра РЕ-1306 в інтервалі температур 20 - 100°С та за температури -196°С. Резонансну частоту вимірювали за допомогою

частотоміра Ч3-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками були дифенілпікрилгідразил (ДФПГ) з g=2,0036 та йони двовалентного мангану в матриці MgO з g=2,0015. Запис спектрів за температури рідкого азоту проводили у кварцовій посудині дьюара

При дослідженні впливу теплової обробки на характер комплексоутворення в системі нагрівання досліджуваних зразків проводили зі швидкістю 10°/ хв., зразки витримували при заданій температурі протягом 15 хв., після чого записували спектр, охолоджували зразок до температури 20°С за допомогою повітряного обдування і знову записували спектр. Повторний запис спектру обробленого зразка проводили через 24 години.

Розрахунок параметрів спектрів ЕПР парамагнітного йона міді, що входить до складу комплексного пмз проводили традиційним способом [183]. Значення індукції магнітного поля, що відповідає резонансному поглинанню, знаходили із умови

 $hv = g \times \beta_{A \phi \Pi \Gamma} \times B_0$, де h – стала Планка , v - резонансна частота, β - магнетон Бора, $g_{A \phi \Pi \Gamma}$ – g-фактор ДФПГ.

Величини анізотропних компонент g-фактора для етилацетоацетату міді знаходили із співвідношення

 $g_i = \frac{hv}{\beta \times B_i}$, *i* = //, *⊥*, та $B_i = B_0 - \Delta B_i$ де ΔB_i - визначається зі спектру

розщепленої "і"-тої компоненти

$$A_i[cM^{-1}] = A_i[MT\pi] \frac{v}{c \times B_i}$$
(2.9)

де с – швидкість світла

Точність визначення g_{II} при порівнянні з атестованими зразками складала від 0,002 до 0,004.

2.3 Методи дослідження властивостей та структури поліуретанів

Дослідження "взаємозв'язку структура- властивості" металовмісних поліуретанів та впливу структурних змін у полімерних системах на їх властивості проводили з використанням методів ІЧ- та електронної спектроскопії [32,33,193-196], методів розсіювання (ширококутова та малокутова рентгенографія, квазіпружне розсіювання нейтронів) [28,29,34,197-202], мікроскопічних методів (СЕМ та оптична мікроскопія), релаксаційних досліджень (діелектричний релаксаційний аналіз, динамічна механічна спектроскопія) [35,203-205], термічних характеристик (ДСК,ТГА, ДМА) [30,31,206-210], стандартизованих методик вимірювання поверхневих, механічних, електричних та інших властивостей полімерів [211-215], для моделювання структури комплексів та низькомолекулярних компонентів використовувались методи молекулярної і квантової механіки [43,216-220].

2.3.1 Спектроскопічні методи. <u>*ІЧ-спектри*</u> для лінійних та сітчастих ПУ реєструвались на приладі TENSOR 37 "Bruker" за кімнатної температури методом багатократного порушеного повного внутрішнього відбиття (БППВВ), для напів-ВПС та полімерних систем з валентно зв'язаними комплексами металів - на приладі Specord IR-75 в таблетках KBr в області хвильових чисел від 4000 до 400 см⁻¹.

Віднесення характеристичних смуг поглинання було зроблено згідно з [193,194]. Кількісну обробку спектрів проводили на основі закону Ламберта-Бера, нормовану інтенсивність смуг у ІЧ-спектрах визначали за співвідношенням оптичної густини смуги, яка аналізується (*A*_i) до оптичної густини смуги, вибраної за внутрішній стандарт (*A*_{вн.ст}) [32]:

$$A^{1}_{\text{HOPM}} = A_{i} / A_{\text{BH,CT}}$$

$$(2.10)$$

У області хвильових чисел від 3500 до 3369 см⁻¹ нормування проводили за смугою 2928 см⁻¹ валентних коливань зв'язків СН в СН₂-групі, в області хвильових чисел від 1800 до 900 см⁻¹ за сугою 1607 см⁻¹ валентних коливань С-С-зв'язків площини бензольного кільця у вихідній суміші.

Оцінку перерозподілу водневих зв'язків у модифікованих ПУ проводили з аналізу положення, ширини та інтенсивності смуги валентних коливань NH в уретановій групі, чутливих до міжмолекулярних взаємодій (зокрема водневих зв'язків).

<u>Електронні спектри в УФ- і видимій областях</u> реєстрували з використанням двопроменевого спектрофотометра Specord UV-Vis (Zeiss, Німеччина). Електронна спектроскопія у видимій області використовувалась для аналізу *d-d**–переходів в йонах міді (2+) у хелатному вузлі і дослідження комплексоутворення: β -дикетонатів металів Cu(2+), Co(3+), Cr(3+), Fe(3+) з функційними групами ПУ за зміною положення та інтенсивності характеристичних смуг поглинання металу. Електронна спектроскопія в УФ-області використовувалась для визначення енергії π - π *–переходів в йоні європію (3+) [195-196]. Спектри розчинів β -дикетонатів металів у 1,4-діоксані та дихлорометані реєстрували у кварцовій кюветі товщиною 1 см за кімнатної температури. Згідно до закону Бугера-Ламберта-Бера [33]:

$$4 = \lg I_0 / I = \varepsilon c l, \tag{2.11}$$

де: A – величина оптичної густини, %; I – інтенсивність випромінювання, яке проходить через зразок; I_0 – інтенсивність випромінювання, яке падає на зразок; ε – молярний коефіцієнт гасіння; c – концентрація речовини, моль/л; l – товщина кювети або плівки, см.

Розклад смуг поглинання на гаусові компоненти проводили за допомогою програми PeakFit.

2.3.2 Методи розсіювання. <u>Методом ширококутового</u> <u>розсіювання рентгенівських променів (ШРРП)</u> з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера [197] визначали Брегівський параметр ближнього порядку у аморфних зразках:

$$d = 2\pi / q_m, \tag{2.12}$$

де $q_m = (4\pi/\lambda) sin\theta_m$, $2\theta_m$ - кутове положення асиметричного дифузного максимума $I(\theta_m)$ на ШРРП дифрактограмі. З профілів ШРРП, які містять дискретні максимуми оцінювали розміри (*L*) "кристалічних" агрегатів у ПУ за формулою Шерера [198]:

$$L = k\lambda / (\beta \cos \theta_m), \qquad (2.13)$$

де довжина хвилі рентгенівського випромінювання $\lambda = 1,54$ Å, фактор форми k = 0,9, L - середній діаметр кристалів у ангстремах, θ_m –Брегівський кут у градусах, β -ширина кристалічного рефлексу на половині висоти у радіанах.

За даними <u>методу малокутового розсіювання рентгенівських променів</u> (МРРП) з використанням малокутової рентгенівської камери КРМ-1, щілинна колімація якої задовольняла умови нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [199] проводили вивчення мікрогетерогенної структури полімерних систем. Отримані профілі інтенсивності МКРРП нормували на величину фактора послаблення первинного пучка досліджуваними зразками композитів та їх розсіювальний об'єм.

Для модифікованих і немодифікованих ЛПУ та СПУ процедуру приведення до точкової колімації виконували за методом Шмідта [200]. З даних розсіювання рентгенівських променів визначали: період *D* чергування однотипних за густиною доменів, згідно з рівнянням Брегга.

$$D = 2\pi / q_m, \tag{2.14}$$

де: q_m — положення дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі, поданій у вигляді функції $\tilde{I} - f(q)$, при цьому \tilde{I} – інтенсивність розсіювання рентгенівських променів при щілинній колімації первинного пучка, q – величина вектора розсіювання у зворотному просторі ($q = (4\pi / \lambda)$ sin θ); діапазон гетерогенності l_p [198]:

$$l_p = \varphi_2 < l_1 > = \varphi_1 < l_2 >, \tag{2.15}$$

де φ_1 , φ_2 – об'ємна частка мікрообластей 1 і 2 типів ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$); $\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$ – усереднений діаметр, який безпосередньо пов'язаний із середнім розміром різних за величиною електронної густини мікрообластей гетерогенності у двофазній системі [201].

У випадку використання для модифікованих і не модифікованих ЛПУ, СПУ та напів-ВПС процедури приведення первинного пучка до точкової колімації за методом Краткі з даних розсіювання рентгенівських променів визначали: Брегівський період D чергування, та значення $\Delta \rho^2$ середнього квадрату флуктуації електронної густини [28,29,202] як характеристики ступеню мікрогетерогенності системи.

<u>Метод квазіпружного розсіяння теплових нейтронів (КПРН)</u> [34], реалізований на базі багатодетекторного спектрометру по часу прольоту "NURMEN" на атомному реакторі ВВР-М ІЯД НАН України, використовували для дослідження динаміки молекул низькомолекулярних рідин та процесів їх самодифузії у вихідних і металовмісних полімерах.

Виділення квазіупружної складової із загального спектру розсіяння нейтронів як функції переданого імпульсу і енергії проводили за допомогою
апроксимації Лоренца. З аналізу уширення квазіупружного піка ΔE від квадрату переданого імпульса $\Delta E(q^2)$

$$\Delta E = 2\hbar D^{L} q^{2} + \frac{2\hbar}{\tau_{o}} \left[1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D^{F} q^{2} \tau_{o}} \right], \qquad (2.16)$$

визначали $2\hbar D^L q^2$ - одночастинковий ("френкелівський") вклад в енергетичне уширення квазіпружного піку; і $\frac{2\hbar}{\tau_o} \left[1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D^F q^2 \tau_o} \right]$ - колективний ("лагранжевий") вклад в енергетичне уширення квазіпружного піку, а також D^F (одночастинковий коефіцієнт дифузії) і D^L (колективний коефіцієнт дифузії).

2.3.3 Мікроскопічні методи. <u>Мікрознімки скануючої електронної</u> <u>мікроскопії (СЕМ)</u> поперечного кріогенного зламу полімерних плівок одержані з допомогою обладнання JSM-5400 (Jeol) або JSM-6060 (Jeol) та системи обробки зображення Digital Image Processing System 2.3 Point Electronic GmbH.

<u>Оптичні мікрознімки</u> "на просвічування" досліджених полімерних систем отримували за допомогою оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM532 та USB-інтерфейсом. Зображення обробляли за допомогою програмного забезпечення Microsoft AMCAP і VIDCAP.

2.3.4 Релаксаційні дослідження. <u>Метод діелектричного</u> <u>релаксаційного аналізу (ДРА)</u> використовували для оцінки діелектричних властивостей полімерів, провідності при постійному струмі та рухливості полімерних ланцюгів у досліджуваних системах.

Визначення діелектричних характеристик досліджуваних систем проводили в області температур від -40 до 100 °C (233–373 К) в частотному діапазоні від 10^2 до 10^5 Гц з використанням діелектричного спектроскопа на базі моста змінного струму Р5083. Для аналізу експериментальних даних діелектричних досліджень використовували підхід [35,203] із застосуванням різних формалізмів опису релаксаційних процесів:

- <u>діелектричної проникності ε' та діелектричних втрат ε'' </u>,

$$\varepsilon' = C_1 / C_o, \ tg \ \delta = \omega \ R \ C_1$$
 ta $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg \ \delta,$ (2.17),

де - C_1 – ємність еталонного конденсатора в умовах резонансу вимірювального контуру; R – опір, еквівалентний втратам зразка tg δ ; ω – циклічна частота, C_0 - ємність пустої комірки;

- комплексної провідності
$$\sigma^* = \sigma' + \sigma''$$

 $\sigma' = \omega \varepsilon'' \operatorname{тa} \sigma'' = \omega \varepsilon'$
(2.18),

- комплексного електричного модуля М*= M'+ M''

- імпедансів

$$Z' = M''/(\omega C_o), Z'' = M'/(\omega C_o),$$
 (2.20).

Провідність при постійному струмі (σ_{dc}) ПУ систем визначали згідно [204] оцінюючи частотну область постійних значень дійсної частини (σ') комплексної провідності σ^* , тобто за умови, що $\sigma_{dc} = \sigma'(\omega)$, при $\omega \rightarrow 0$ за формулою:

$$\sigma_{dc} = d / (A R_{dc}), \qquad (2.21)$$

де- A – площа зразка; d – товщина зразка; R_{dc} – об'ємний опір матеріалу, визначений як значення Z', яке відповідає мінімумам Z'' на залежностях комплексного електричного опору Z'' = f(Z) (діаграми Коул-Коула) в частотному діапазоні домінування поверхневих процесів над об'ємними [205].

2.3.5 Термічні, теплофізичні та термомеханічні дослідження. *Термогравіметричний аналіз (ТГА)* використовували при дослідженні процесів деструкції полімерів для одночасного контролю температури зразка, зміни його маси, швидкості зміни маси та зміни ентальпії [30,31,206].

Динамічний термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q–1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 800 °C (293–1073 К) в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість піднімання температури складала 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 50 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, які обмежують механодеструкцію. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних 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 істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ). Кінетичні параметри деструкції розраховували згідно з методиками, наведеними в [207-209]. Точність вимірювання маси складала 0,0001г.

<u>Методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК)</u> з використанням диференціального сканувального калориметра Perkin Elmer DSC 2, оснащеного пакетом прикладних програм фірми IFA GmbH (швидкість нагрівання зразка 0,05-2 град/хв.) та калориметра Q2000, виробництва компанії TA Instruments (швидкість нагрівання 10 град/хв..), досліджували теплофізичні властивості (T_c та інкремент ізобарної теплоємності ΔC_p) вихідних та металовмісних поліуретанів [30,31,290] в інтервалі температур від 150 до 450 К (від -123 до 177 °C). Як еталонні речовини- використовували бензойну кислоту, індій, свинець. Похибка визначення теплових ефектів не перевищувала 3 %.

<u>Термомеханічні властивості</u> 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 від -100 до +100°C зі швидкістю нагрівання 2 град/хв. Також динамічні механічні характеристики поліуретанів одержували методом вимушених повздовжніх коливань при частоті 100Гц у діапазоні температур від -100 до +200°C. Визначали температурну залежність тангенса кута механічних втрат tgδ, модуля пружності Е' і модуля втрат Е'' з використанням установки, описаної в [210].

2.3.6 Дослідження механічних, електричних, поверхневих властивостей. <u>Механічні властивості</u>лінійних ПУ досліджено за кімнатної температури згідно зі стандартизованим методом [211], який базується на розтягуванні з визначеною швидкістю дослідного зразка вільної плівки ПУ до розриву. Випробування зразків у вигляді лопаток

шириною 5 мм і довжиною робочої частини 10 мм проведено на розривній машині 2166 Р-5 при швидкості рухомого зажиму 50 мм/хв.

<u>Двоелектродний метод вимірювання питомого опору</u> при постійному струмі [213]. Електропровідність лінійних та зшитих поліуретанів при постійному струмі визначали двоелектродним методом під дією напруги в 10В за допомогою тераометра E6–13А. Досліди проводилися за температури 20 °C (273 K). Зразки полімерів готували у вигляді шайб діаметром 30 мм та товщиною 1,5 мм, які вміщувалися між металевими електродами. Питому електропровідність σ (См/см) розраховували з рівняння: $\sigma = I / (U \cdot S)$, де: I струм (A),U – напруга на електродах (B), S – площа електродів (см²).

<u>Поверхневий натяг полімерів вимірювали</u> згідно Вільгельмі [214] з використанням води як рідини змочування при 20°С.

Поверхневий натяг на межі розподілу тверде тіло-газ визначали як

$$\gamma_{m2} = 1/2\gamma_{p2} \left(1 + \cos\theta\right) \tag{2.22}$$

де γ_{pr} –поверхневий натяг на межі розподілу рідина – газ; θ - крайовий кут змочування (натікання); $\cos \theta = \frac{g}{P} (\Delta M + \rho S h) / \gamma_{pr}$; γ_{pr} – поверхневий натяг рідини змочування, виміряний на платині; g – гравітаційне прискорення; Р – периметр пластинки; ΔM – різниця ваги меніску до і після занурення пластинки у рідину змочування; ρ - питома густина рідини; S - площа поверхні пластинки; H – глибина занурення.

Визначення поверхневого натягу (γ_{TF}) на різних поверхнях плівок ПУ визначали за величиною рівноважного кута змочування (θ_p) поверхні краплиною рідини з відомим поверхневим натягом (γ_{pF}) за Елтоном [215].

$$\gamma_{\rm TT} = 0.5 \ \gamma_{\rm pr} \ (1 + \cos \theta_{\rm p}).$$
 (2.23)

Рівноважні кути змочування θ_p вимірювали методом «крапля на пластину», використовуючи горизонтальний мікроскоп МГ, оснащений 48 мм об'єктивом та 10-ти кратним окуляром з гоніометричною шкалою, яка дозволяє безпосередньо вимірювати крайовий кут змочування. Точність вимірювання кута змочування становить ± 0,5 кутового градуса. Кількість зразків для усереднення - 5.

2.3.7 Методи молекулярної та квантової механіки. Для моделювання будови, оцінювання очікуваних розмірних та геометричних параметрів комплексів "метал – макромолекула" використані методи: потенціалом молекулярної механіки з Леннарта-Джонса (6-12) 3 оптимізацією параметрів, а також МО ЛКАО напівемпіричні у наближенні неемпіричні квантово-хімічні половина-електрона та розрахунки y мінімальному базисі (СТО-ЗG) [215-219].

<u>Побудову конформаційних карт</u> в моделі жорсткої "дзиги" при варіюванні лише торсійних кутів виконували з використанням потенціальних функцій вигляду:

$$U_{\hat{e}\hat{i}\hat{l}\hat{o}} = U(\{r_{il}\})_{\hat{l}\hat{a}\hat{a}\hat{a}\hat{e}} + U_{\hat{o}\hat{l}\hat{o}\hat{n}}$$

$$(2.24)$$

де для обчислення енергії взаємодії валентно незв'язаних атомів використовували двопараметричний потенціал $F(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$ з параметрами Скотта і Шераги. Торсійні поправки приймали пропорційними (1-cos2 ϕ), (1-cos3 ϕ) або (1+cos3 ϕ) для досліджуваних зв'язків базуючись на літературних даних або на напів-емпіричних оцінках бар'єрів обертання навколо досліджуваних зв'язків.

<u>В рамках методу ММ2</u> оптимізацію геометрії проводили з використанням алгоритмів найшвидшого спуску або Ньютона-Рафсона до досягнення середньоквадратичних значень градієнту енергії величини меншої ніж 0,01 ккал/моль.

<u>В наближенні МО ЛКАО напівемпіричних та неемпіричних квантовохімічних</u> методів аналіз наявності активних центрів на ненасиченому зв'язку β-дикетонатів перехідних металів проводили виходячи з вузлової будови граничних молекулярних орбіталей (ГРМО) молекулярних систем з закритими оболонками, одержаних в комплексі програм молекулярного моделювання HyperChem 6.0 в рамках обмеженого метода Хартрі-Фока.

Вузлова будова ГРМО – верхньої заповненої (ВЗМО) та нижньої вакантної (НВМО) є інформативною для становлення дозволеності або заборони на напрямок взаємодії таких кумульованих систем як ізоціанати та

вінільні мономери [218], а розрахунок молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП) [219,220] ізольованих молекул дозволяє оцінити канали протонування і зробити оптимальний вибір початкової конфігурації для аналізу комплексоутворення і процедури оптимізації геометричних параметрів комплексів.

З використанням найпростішої донорно-акцепторної класифікації

$$\left|E_{\mathcal{A}}^{B3MO} - E_{A}^{HBMO}\right| < \left|E_{A}^{B3MO} - E_{\mathcal{A}}^{HBMO}\right| \tag{2.25}$$

оцінювали електронодонорну здатність компонентів в парі імовірний донор – імовірний акцептор електрона.

Оптимізація геометричних параметрів при використанні напівемпіричного методу ZINDO/1 (наближення ¹/₂ електрона для йонів перехідних металів) для пошуку локального мінімуму енергії зв'язування системи проводилась з використанням алгоритмів спряжених градієнтів з

точністю до $\max \left| \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{i=1,3} \le 1$ ккал/моль на 1Å. Під час моделювання варіювали центральний йон металу та ізомерне положення і хімічну будову активного ненасиченого замісника у комплексі металу.

2.4 Висновки до розділу 2

Таким чином, для дослідження впливу невалентних координаційних взаємодій на структуру та властивості металовмісних полімерів було обрано сегментовані поліуретани різної топології, з іммобілізованими *in situ хімічно нейтральними* координаційними монойонними сполуками $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$, $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$, $4d^{10}$ і 4f металів та гетерополіядерними комплексами перехідних металів. В розглянутих системах лінійні полімери містять тільки "координаційні вузли" зшивания, зшиті полімери містять як "координаційні вузли", так і хімічні вузли зшивання, модифіковані напів-ВПС містять "координаційні вузли", хімічні вузли зшивання і топологічні зачеплення. Оцінювання впливу хімічного зв'язування координаційних центрів на їх здатність модифікувати структуру і властивості металовмісного полімеру проведено для поліуретанів різної топології, у яких координаційні центри знаходяться у полімерному ланцюгу або у вузлі зшивання, а також на поверхні високодисперсного наповнювача.

Основним методом для вивчення досліджуваного явища було обрано метод ЕПР, який дозволяє одержувати інформацію одразу за кількома напрямками: дослідження динаміки і гетерогенності локального полімерного оточення радикальних нітроксильних парамагнітних зондів та оцінка впливу присутності у реакційній суміші координаційних сполук металів на ступінь динамічної гетерогенності полімеру за шириною розподілу часів реорієнтації нітроксильних пмз, що знаходяться у областях з різною сегментальною рухливістю; аналіз стану парамагнітних йонів металовмісного модифікатора та характер його комплексоутворення у полімері, оцінка комплексоутворення металовмісної полімерної матриці, що містить діамагнітні модифікатори (для цього було вперше використано як йонний пмз хелатні сполуки міді), аналіз впливу теплової обробки на комплексоутворення макромолекула - сполука металу.

Для підтвердження достовірності результатів, одержаних методом ЕПР було використано дані інших методів, визнаних інформативними при вивченні молекулярної структури полімерів, та впливу змін їх молекулярної та субмолекулярної структури на властивості металовмісних систем таких, як електронна мікроскопія і рентгенографічні методи, моделювання будови і розмірів металовмісних структурних елементів методами молекулярної механіки та квантової хімії у наближенні молекулярних орбіталей, методи діелектричної релаксації, ДСК, термогравіметрії та інші.

РОЗДІЛ З

ВПЛИВ ІММОБІЛІЗОВАНИХ *IN SITU* КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ НА ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І СТРУКТУРУ ПОЛІУРЕТАНОВИХ СИСТЕМ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ

Присутність координаційних сполук металів під час реакції формування полімеру істотно впливає на структуру та властивості полімерної матриці за рахунок утворення додаткової сітки нехімічних зв'язків в системі. Більш чітко роль слабких взаємодій координаційної сполуки металу з полімером проявляється у випадку хімічно нейтральних але координаційно активних сполук металів, не зв'язаних хімічно з полімерним ланцюгом.

Такі полімерні системи на основі поліуретанів (ПУ) однакової хімічної природи але різної топологічної складності, одержані з використанням одного і того ж макродіїзоціанату (на основі ТДІ та ОПГ-1000), відрізняються тим, що модифіковані ЛПУ містять тільки "координаційні вузли" зшивання, модифіковані СПУ містять як "координаційні вузли", так і хімічні вузли зшивання, модифіковані напів-ВПС містять "координаційні вузли" зшивання, хімічні вузли зшивання, а також топологічні зачеплення. вихідних і модифікованих поліуретанових систем Для використані позначення, наведені параграфі 2.1.5 розділу «Об'єкти дослідження та полімерів". характеристик металокоординованих методи вивчення Металовмісні поліуретанові плівки забарвлені завдяки присутності у полімері забарвлених комплексів металів, які виступають додатковими координаційним "зшивачами" для ПУ [63,221].

3.1 Вплив координаційних сполук металів на обертальну дифузію нітроксильного парамагнітного зонду у поліуретанових матрицях різної топологічної складності та на ступінь їх гетерогенності

Аналіз динаміки нітроксильного пмз в залежності від температури та в залежності від зміни рухливості локального полімерного оточення зонда

внаслідок модифікування комплексами металів та/або ускладнення топологічної будови ПУ, дозволяє одержувати інформацію щодо локальної сегментальної рухливості макроланцюгів. Аналіз розподілу за рухливістю локального оточення пмз надає додаткову інформацію щодо впливу модифікатора на гетерогенність ПУ різної топології.

Оцінку обертальної дифузії нітроксильного пмз 2,2,6,6,тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО) досліджували в ПУ системах, які містять йони, Cu(2+), Ni(2+), Zn(2+), Cr(3+), Co(3+), Cd(2+), введені в реакційну суміш у складі відповідних ацетилацетонатів і гетерополіядерних комплексів. Час кореляції обертання зонда обраховували за формулою (2.5) [25,222].

3.1.1 Обертальна дифузія нітроксильного пмз у сітчастих та лінійних поліуретанах. На рис.3.1 наведені спектри ЕПР нітроксильного пмз ТЕМПО в досліджених ПУ матрицях, записані за температури 20°С (293К). Вони мають складну будову з несиметричними і в багатьох випадках розщепленими компонентами. Така форма зумовлена суперпозицією сигналів пмз, що знаходяться в середовищі з різною рухливістю, і безпосередньо фіксує сигнали від "швидких" і "повільних" зондів. Можна спостерігати розщеплення низькопольової компоненти спектру ТЕМПО, суттєве збільшення інтенсивності центральної компоненти і помітне розщеплення компоненти у високих полях.



а - ЛПУ-Си, б – СПУ-Си, в – СПУ-Со5%

Рис.3.1 - Спектри ЕПР нітроксильного пмз у поліуретанах.

На користь існування спектру часів кореляції за температури 20°С(293К) (тобто гетерогенності досліджених ПУ) свідчить звуження компонент та збільшення ізотропності форми спектру ТЕМПО при нагріванні зразків до температур на 10-20° вищих ніж температура, характерна для розм'якшення жорсткого блоку ПУ. Тоді рухливість пмз, які знаходяться в гнучкій та жорсткій компонентах ПУ, стає близькою, сигнал від більш повільних пмз зникає, і спектр ЕПР пмз набуває форми, характерної для монохроматичної обертальної дифузії нітроксильного пмз в області швидких рухів.



ЛПУ-Си (а) та СПУ-Си (б) за температури 20°С (293К); ЛПУ-Си (в) та СПУ-Си (г) за температури 120°С (393К), Рис. 3.2 - Спектри ЕПР ТЕМПО в ПУ матрицях.

Розраховані за формулою (2.5) величини часу кореляції т наведені в таблиці 3.1. Вони є величинами одного порядку і відповідають «швидкій» фракції пмз, що знаходяться у поліуретановій матриці за температури 20°С (293К).

Як видно з даних таблиці 3.1 вплив монойонних хелатних сполук металів на рухливість нітроксильного пмз у СПУ і ЛПУ залежить від валентності центрального іона в модифікаторі.

Більш утрудненим є обертання ТЕМПО у Cr(3+)- та Co(3+)-вмісних сітках, більш вільним - у Cu(2+)- та Ni(2+)-вмісних у порівнянні з СПУ-0.

Таблиця 3.1

Матриця	τ,	Матриця	τ,
	$\times 10^{-10}$ c		$\times 10^{-10}$ c
СПУ-0	47	СПУ-CuCd	45
СПУ-Си	43	СПУ-CuZn	32
СПУ-Ni	42	СПУ-CuNiCo	51
СПУ-Cr	50	ЛПУ-0	48
СПУ-Со	49	ЛПУ-Си	69
СПУ-Fe	53	ЛПУ- Со	42

Величини часів кореляції для «швидкої» фракції ТЕМПО в СПУ і ЛПУ

За ступенем загальмованості обертальної дифузії ТЕМПО зшиті системи, модифіковані хелатними комплексами металів, можна розташувати в ряд:

 $\tau_{C\Pi Y-Cr} \approx \tau_{C\Pi Y-Co} > \tau_{C\Pi Y-0} > \tau_{C\Pi Y-Cu} > \tau_{C\Pi Y-Ni}$

Помітні зміни в величині часу кореляції спостерігаються при введенні у реакційну систему триметальної гетерополіядерної сполуки (обертальна рухливість загальмована), а також гетерополіядерних комплексів, що містять цинк і мідь (обертальна рухливість суттєво збільшується).

Вплив монойонних хелатних сполук двовалентних і тривалентних металів на рухливість нітроксильного пмз у ЛПУ також є протилежним у порівнянні з ЛПУ-0 (табл.3.1).

На значну роль комплексоутворення у зміні динаміки пмз у металовмісних СПУ вказує також виразна залежність характеристик обертальної дифузії ТЕМПО в СПУ від присутності у реакційній суміші додаткових агентів комплексоутворення.

Як видно із даних таблиці 3.2 на обертальну дифузію нітроксильного пмз у сформованій плівці впливають також здатність до комплексоутворення і природа розчинника, присутнього в реакційній системі (CH₂Cl₂ або ДМФА), де він виступає додатковим та/або конкурентним комплексоутворювачем. Більша обертальна рухливість ТЕМПО (менші значення т) в СПУ-0 (ДМФА), СПУ-Со (ДМФА) і СПУ-Со5% (ДМФА) у порівнянні з відповідними

поліуретанами, сформованими у присутності CH₂Cl₂, вказує на формування більш розпушеної ПУ-сітки у присутності ДМФА.

Таблиця 3.2

Система	Розчинник, використаний	$\tau \times 10^{10}$, c
	при формуванні ПУ	
СПУ-0		45
СПУ-Со1%	ДМФА	49
СПУ-Со5%		49
СПУ-0		48
СПУ-Со1%	CH_2Cl_2	54

Вплив розчинника на час кореляції ТЕМПО в СПУ

3.1.2 Обертальна дифузія ТЕМПО у напів-ВПС різного складу. Напів-взаємопроникні полімерні сітки (напів-ВПС) на основі термодинамічно несумісних полімерів являють собою системи, в яких процес фазового розшарування є штучно загальмованим (утрудненим) внаслідок зшивання одного із компонентів. Ступінь незавершеності фазового розшарування значною мірою зумовлює кінцеву морфологію напів-ВПС і залежить від способу формування напів-ВПС (постадійне чи одночасне), відносних швидкостей реакцій поліприєднання (кінетичних характеристик реакції), присутності третього компоненту (наповнювач, компатибілізатор, пластифікатор і т.п.) [223-225]. Важливим фактором, що впливає на кінцеву морфологію напів-ВПС, є специфічні взаємодії між компонентами системи та/або компатибілізатором [225-227].

Хелати багатьох металів здатні до сильних донорно-акцепторних взаємодій зі сполуками, що містять полярні групи [6,9,46-52,228]. Вони виступають центрами комплексоутворення, яке супроводжується зростанням концентрації тих або інших функційних груп полімеру поблизу "координаційного вузла". Тип функційних груп полімерної матриці, які утворюють комплекси зі сполукою хелатної будови значною мірою залежить як від їх електроно-донорної здатності, так і від електронної конфігурації йона металу [18,19,46,49].

Дослідження динаміки нітроксильного пмз (ТЕМПО) проводили у напів-ВПС складу 50:50 та 70:30, сформованих *in situ* у присутності хелатних сполук Cu (2+), Cr(3+) та Fe(3+). Для формування ПУ компоненти цих напів-ВПС був використаний макродіізоціанат на основі ОПГ-1000 та ТДІ, сполуки металів вводили у матрицю без використання розчинника. Розраховані значення т нітроксильного пмз наведено у таблиці 3.3

Таблиця 3.3

Час кореляції обертальної дифузії нітроксильного пмз у напів-ВПС, СПУ та ПММА

~	10 -				
Система	τ×10 ⁻¹⁰ , с при 25°С (298К)				
Напів-ВПС складу ПУ/ПММА= 50/50					
напів-ВПС-0	102				
напів-ВПС-Ге	149				
напів-ВПС-Си	129				
напів-ВПС-Сг	85				
Напів-ВПС складу	ПУ/ПММА =70/30				
напів-ВПС-0	64				
напів-ВПС-Ге	104				
напів-ВПС-Си	84				
напів-ВПС-Сг	47				
ПММА					
ПММА-0	125				
ПММА Fe	165				
ПММА Cu	157				
ПММА Cr	169				
CI	ΙУ				
СПУ-0	48				
СПУ Fe	56				
СПУ Си	43				
СПУ Сг	57				

Як видно з таблиці 3.3, у топологічно зв'язаній системі ПУ/ПММА вплив присутності сполуки металу на рухливість ТЕМПО не корелює з валентністю центрального йона. Для напів-ВПС, модифікованих хелатними сполуками Cr(3+), Cu(2+) та Fe(2+), спостерігають подібний вплив Cu та Fe– вмісних металокомплексних модифікаторів на властивості напів-ВПС і протилежний вплив Сг-вмісної сполуки. Для напів-ВПС як складу 50:50 так і складу 70:30, величини часу кореляції можуть бути розташовані у ряд:

 $au^{ ext{ Hanib-B\Pi C-Fe}} > au^{ ext{ Hanib-B\Pi C-Cu}} > au^{ ext{ Hanib-B\Pi C-0}} > au^{ ext{ Hanib-B\Pi C-Cr.}}$

У напів-ВПС складу 70:30 зменшення частки ПММА зумовлює зростання обертальної рухливості ТЕМПО у системі (зменшення величин т) у порівнянні з відповідними напів-ВПС складу 50:50. При порівнянні рухливості ТЕМПО у компонентах напів-ВПС та у подвійних системах видно, що вона є найвищою у ПУ матрицях. Обертальна дифузія є найбільш загальмованою у ПММА. Для всіх напів-ВПС складу 50/50 загальмованість обертання пмз є більшою у порівнянні з будь-якою розглянутою напів-ВПС складу 70/30. Останнє узгоджується зі зменшенням частки ПММА компоненти в напів-ВПС складу 70/30.

На рис.3.3 наведено характерні спектри нітроксильного пмз, введеного у компоненти напів-ВПС та у подвійні системи різного складу.

За н.у спектри ТЕПМО у напів-ВПС на основі несумісних компонентів мають виражену складну будову з несиметричними розщепленими компонентами, які є характерними для суперпозиції сигналів пмз з різною рухливістю. Спектр ЕПР ТЕМПО в матриці СПУ-0 має значно більш ізотропну форму на відміну від різко анізотропного спектру ТЕМПО у ПММА-0 та напів-ВПС-0. Лінії спектру напів-ВПС-0 значно уширені в порівнянні з ізольованими ПУ і ПММА. Уширені і розщеплені компоненти та несиметрична форма сигналу ТЕМПО у напів-ВПС безпосередньо фіксують сигнали від "повільних" та "швидких" зондів і є результатом існування спектру часів кореляції пмз у напів-ВПС. В даному випадку це є свідченням гетерогенності матриці напів-ВПС.

Нагрівання безметальної системи до температури 120°С супроводжується помітним зростанням ізотропності спектру, однак суттєвого звуження компонент, подібного до того, яке спостерігали для СПУ та ЛПУ, не відбувається, що можна пояснити мікрофазовим розшаруванням ПММА та СПУ у подвійній системі.



а - 70/30 напів-ВПС-0 (1); 50/50 напів-ВПС-0 (2); теоретичний спектр ТЕМПО в області повільних рухів (3); теоретичний спектр ТЕМПО в області швидких рухів; б – ПММА- 0 (1), ПММА-2%Си (2), СПУ- 0 (3), СПУ-2%Си (4); в - напів-ВПС-0 50/50 при 77К (1), 20°С(293К) (2) та при 120°С (393К) (3)

Рис. 3.3 - ЕПР-спектри нітроксильного пмз ТЕМПО у напів-ВПС і компонентах напів-ВПС та їх зміна з температурою.

3.1.3 Динаміка обертання нітроксильного пмз ТЕМПО у напів-ВПС з різним вмістом модифікаторів. Дослідження обертальної дифузії нітроксильного пмз проводили для напів-ВПС складу 50:50, сформованих *in situ* у присутності хелатних сполук Cu (2+), Cr(3+), Fe(3+) та Co(3+), введених у реакційну суміш у кількості 1 %, 2%, 3% або 5% мас.

У випадку, коли складний сигнал не може бути розділено на сигнали від зондів з різною рухливістю, криві температурної залежності т можуть бути використані для оцінки однорідності середовища. Величини т було використано для розрахунків коефіцієнтів обертальної дифузії

$$D_{\text{obept}} = 1/6\eta \tau \tag{3.1}$$

а також енергії активації обертального руху радикала E_a , виходячи з ареніусівської залежності $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/RT)$. Значення E_a визначали із залежності lg D_{ofept} - 1/T. Залежності $\tau(T)$ і lg $D_{ofept}(\frac{1}{T})$ для вихідних компонентів та напів-ВПС, що містять різні кількості Cu(eacac)₂, наведені на рис. 3.4 і 3.5



ПММА (1); СПУ-0 (2); СПУ-2%Си (3); напів-ВПС-0 (4); напів-ВПС -2%Си (5); напів-ВПС-3%Си (6); напів-ВПС -5%Си (7)

Рис. 3.4 - Температурні залежності часу кореляції (а) та log D_{об}(б)

З рисунку видно, що рухливість пмз у всьому розглянутому інтервалі температур найвища в ПУ матриці, найбільш загальмована в матриці ПММА, а у матриці напів-ВПС вона приймає значення проміжне між ПУ та ПММА. Тобто у всьому розглянутому інтервалі температур виконується співвідношення: $\tau_{CПY} < \tau_{Hanibe-BIIC} < \tau_{ПMMA}$.

Залежність $\tau(T)$ для компонентів напів-ВПС (СПУ та ПММА) є монотонно спадаючою. Тоді як для комбінованої системи ПУ/ПММА залежність $\tau(T)$ є різко немонотонною зі зміною кута нахилу поблизу 30°С (303К) та 50°С (323К). Такі додаткові температурні переходи з'являються тільки в бінарній системі і можуть бути зумовлені її негомогенністю, що не протирічить і прояву складної форми ЕПР-спектрів ТЕМПО у бінарній

системі. Серед причин, які можуть викликати утворення перегинів на температурній залежності часу кореляції, потрібно відмітити можливість існування різних коефіцієнтів термічного розширення в областях з різною морфологією, зміну характеру зв'язку рухів пмз із рухами кінетичних елементів середовища при зміні температури, існування спектру значень часу кореляції при T< T_g та ін.



СПУ-0 (1); напів-ВПС-3%Сг (2); напів-ВПС-3%Со (3); напів-ВПС-0 (4); ПММА (5); напів-ВПС-5%Сг (6); напів-ВПС-5%Со (7)

Рис. 3.5 - Температурна залежність τ для металовмісних напів-ВПС-3% (а) та напів-ВПС-5% (б).

Введення координаційно здатної сполуки у напів-ВПС в кількості 2, 3 та 5% мас. в усіх випадках супроводжується суттєвим збільшенням монотонності залежності τ (T) і лінеаризацією залежності $lgD_{ofept}(\frac{1}{T})$. Майже у всіх випадках введення в полімерну систему ацетилацетонатів Cr(3+), Fe(3+) і Co(3+) супроводжується зникненням перегину при 25-50^oC і збільшенням монотонності кривих τ (T) в цій області температур.

Залежність $lgD_{obept}(\frac{1}{T})$ для напів-ВПС з іммобілізованими β -дикетонатами металів має лінійний характер з коефіцієнтом достовірності лінійної

апроксимації (R²) рівним від 0,997 до 0,990. Для безметальної комбінованої системи ПУ/ПММА, залежність $\tau(T)$ якої є немонотонною, відповідну залежність lgD_{оберт}($\frac{1}{T}$) можна представити у вигляді трьох відрізків зі зміною кута нахилу поблизу 30°С (303К) та 50°С(320К). Що стосується компонентів напів-ВПС, то для ПУ лінійність зберігається в інтервалі температур 15–90°С (288-373К), в той час як для ПММА лінійність залежності lgD_{оберт}($\frac{1}{T}$) спостерігається за вищих температур 90°С–150°С (373-423К).

Розраховані виходячи з ареніусівської залежності $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/RT)$ величини активаційних параметрів обертання пмз у полімерах в температурних інтервалах, в яких достовірність лінійної апроксимації залежності $lgD_{obept}(\frac{1}{T})$ перевищувала значення 0,980 наведені у таблиці 3.4.

Лінеаризація залежності $lgD_{obept}(\frac{1}{T})$ для модифікованих сполуками металів напів-ВПС та зникнення переходу на температурній залежності часу кореляції обертання ТЕМПО у матриці металовмісних напів-ВПС може вказувати на збільшення однорідності модифікованих систем зумовлену утворенням у досліджених напів-ВПС міжмолекулярних комплексів між йоном металу та/або хелатними кільцями і функційними групами поліуретанової сітки та ПММА. Це можна трактувати як свідчення зростанню ступеня суміщення компонентів напів-ВПС за рахунок утворення в системі різнолігандних макрокомплексів між хелатом металу і компонентами полімерної системи завдяки здатності β -дикетонатів утворювати сітку донорно-акцепторних зв'язків і виступати для поліуретанових систем координаційним зшивачем [36,37,221,228-230].

З даних таблиці 3.4 видно, що енергії активації обертання зонда для безметальних матриць вихідних компонентів змінюються в наступній послідовності: $E_a^{\Pi MMA} < E_a^{\text{ напів-ВПС}} < E_a^{C\Pi Y}$.

Одержані величини Е_a є характерними для обертального руху радикалів і не суперечать, описаним в літературі [25,27 53,222].

Таблиця 3.4

Характеристики обертальної дифузії ТЕМПО в напів-ВПС в розглянутому інтервалі температур та її активаційні параметри

	$\tau \times 10^{-10}$ c	Е _а , кДж/моль		
Система	при 15°С	$(\Delta T, {}^{o}C)$	$\tau_0 \times 10^{-15} c$	$D_{o \overline{o} e p T} \times 10^{-2}$
СПУ-0	17	14,7 (15-90)	$2,24 \times 10^4$	9,8
СПУ-2%Си	30	15,88 (15-120)	$2,45 \times 0^2$	5,6
ПММА	160	7,7 (90-120)	2,24×10 ⁻¹	1,04
Напів-ВПС-0	41	52,0 (20-30)	5,62	4,5
		15,0 (50-90)		
напів-ВПС-2%Си	43	9,86 (15-120)	5,03	2,8
напів-ВПС-5%Си	49	8,83 (30-120)	7,20	3,3
Напів-ВПС-3%Сг	28	15,5 (25-120)	1,20	6,0
Напів-ВПС-5%Сг	25	10,7 (25-90)	1,86×10 ⁻²	6,7
Напів-ВПС-5% Fe	62	7,6 (25-120)	9,7×10 ⁻³	2,7
Напів-ВПС-3%Со	43	15,5 (25-120)	4,46	3,9
Напів-ВПС-5%Со	67	15,5 (25-90)	8,71	2,5

Розраховані величини енергії активації обертального руху пмз для всіх модифікованих напів-ВПС є близькими до значення енергії активації безметальної напів-ВПС в області температур від 50° C до 90° C і втричі нижчі, ніж значення енергії активації для безметальної напів-ВПС в області температур від 20° C до 30° C.

3.1.4 Вплив координаційних сполук металів на ступінь гетерогенності сітчастого поліуретану та напів-ВПС. Використання формул (2.5, 2.6) для розрахунку т із спектрів ЕПР базується на наближенні монохроматичності обертальної дифузії ПМЗ в напів-ВПС. Варто зауважити, що це наближення частково порушується навіть в однокомпонентних твердих полімерних системах завдяки існуванню в них розподілу за частотами сегментальних рухів. У гетерогенному полімері величини т для "швидких" і "повільних" пмз можуть відрізнятись на кілька порядків, характеризуючи динамічну гетерогенність системи. Кількісна

оцінка ступеню такої гетерогенності базується на визначенні найменшого значення (нижньої межі) ширини розподілу за часами кореляції пмз $\Delta \tau_{min}$ як різниці часів кореляції, одержаних з НВЧ насиченням (середнє по розподілу значення) τ_{HBY} та із звичайних спектрів (характеризує високочастотну складову).

Для оцінки нижньої межі ширини розподілу за часами кореляції обертання ТЕМПО при даній температурі були записані спектри ЕПР пмз у СПУ-0 та напів-ВПС-0, а також у модифікованих хелатними сполуками міді та заліза матрицях СПУ та напів-ВПС, відповідно, з використанням в реєстрації першої гармоніки сигналу поглинання в фазі з модулюючим полем в умовах насичення при температурі 20⁰С (293К) [24]. Для визначення обертальної рухливості ТЕМПО при переносі НВЧ насичення використали метод, запропонований у [26, 172].

Параметр насичення *Z*(+1) розраховували із спектрів ЕПР, записаних в умовах насичення, з використанням формули

$$Z(+1) = [B_{(1)}I_{(0,+1)}] / [B_{(0,1)}I_{(+1)}]$$
(3.2)

де $I_{(+1)}$, $I_{(0,+1)}$ - інтенсивності компоненти з m=1 при амплітуді модуляції $B_{(1)}$ та $B_{(1,0)}$ насичуючого та ненасичуючого полів, відповідно.

Відповідні значення τ визначали з калібрувальної залежності Z(+1) і τ .

Рисунок 3.6 ілюструє зв'язок параметру насичення Z(+1) і часу кореляції τ для ТЕМПО в етанол-гліцериновій суміші у температурному інтервалі 0-20°С та калібрувальну криву, одержану апроксимацією експериментальних точок поліноміальною регресією Y(X) 3-го порядку (3.3).

$$Y = A + B1 \times X + B2 \times X^{2} + B3 \times X^{3}$$
(3.3)

де A= 2,94333; B₁=-1,88927; B₂=-0,77056; B₃=-0,06731 з коефіцієнтом кореляції R=0,99017.



Рис.3.6 - Зв'язок *Z*(+1) з *т* для ТЕМПО у суміші гліцерин/етанол 90/10 об. (символи) та калібрувальна крива (лінія).

На рисунку 3.7 наведено спектри ЕПР нітроксильного пмз за нормальних умов і в умовах насичення.



а- в умовах далеких від насичення, б- при переносі НВЧ насичення по спектру Рис. 3.7 - Спектри ЕПР ТЕМПО у напів-ВПС-0.

Величини т, визначені двома методами за температури 20°С для безметальних СПУ-0, напів-ВПС-0 і модифікованих СПУ-Си і напів-ВПС-5% Fe, а також і розраховані значення $\Delta \tau_{\min} = \tau_{HBY} - \tau$ наведено у таблиці 3.5.

Як видно з наведених даних, значення $\Delta \tau_{\min}^{\text{напів}-B\Pi C}$ відповідає значно більшому рівню гетерогенності напів-ВПС-0 на основі несумісної пари ПУ-ПММА ніж зшитий поліуретан СПУ-0.

Ступінь гетерогенності ПУ-систем, як нижня межа ширини

розподілу рухливості пмз за часами кореляції ^Δ au_{min} за температури 20°С (293К)

Система	СПУ-0	СПУ-Си	напів-ВПС-0	напів-ВПС-5% Fe
$\tau \times 10^{-9}$, c	5	4	9	4
$ au_{HBY} imes 10^{-9}$, c	60	7	400	75
$\Delta \tau_{\rm min} \times 10^{-9}$, c	55	66	391	71

Іммобілізація хелатної сполуки міді (2+) у СПУ-Си приводить до зростання ширини розподілу, що відповідає збільшенню гетерогенності металовмісної сітки. Внаслідок іммобілізації сполуки заліза у напів-ВПС-Fe ширина розподілу між «швидкими» і «повільними» пмз скорочується вдвічі. Значне звуження ширини розподілу для напів-ВПС-5%Fe вказує на суттєве покращення однорідності системи. Такі зміни ступеню гетерогенності матриці металовмісної напів-ВПС можна трактувати як свідчення поліпшення сумісності (компатибілізації) компонентів напів-ВПС з іммобілізованою сполукою заліза.

Цьому результату не суперечить лінеаризація температурної залежності коефіцієнту обертальної дифузії $D_{ofept} = 1/(6\eta\tau)$, а також зниження енергії активації обертального руху радикала E_a , визначеної з Ареніусівської залежності $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/RT)$ для напів-ВПС-Fe.

Одержані величини є близькими до розрахованих для теоретичних спектрів з прямокутним розподілом за часами кореляції (10^2 с) і відрізняються від таких для спектрів з гаусовим розподілом (10^4) [231,232]. Цей результат може вказувати на те, що розподіл за обертальною рухливістю пмз не є неперервним і складається хоча б з 2-х мод - "швидких" і "повільних". Для СПУ він може бути пов'язаний з сегрегацією гнучких і жорстких блоків, властивою сегментованим поліуретанам і, найбільш імовірно, реалізується в температурному інтервалі, який знаходиться в області температур між температурами склування гнучкої і жорсткої компонент поліуретану $T_c^{r} < T < T_c^{*}$.

3.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах та формування просторової сітки координаційних зв'язків. Електронна конфігурація йона перехідного металу, що знаходиться у координаційному вузлі зшивання полімеру, визначає здатність координаційної сполуки до утворення комплексу певної симетрії, а також визначає особливості додаткового комплексоутворення цього йона з функційними групами полімеру. Безпосередню інформацію про стан йона металу у такому координаційному вузлі зшивання можна одержати для модифікаторів, що містять парамагнітні йони, зокрема йони Cu(2+).

Форма спектру ЕПР та електронно-спінові параметри йона двовалентної міді в координаційних сполуках хелатного типу залежать від природи та симетрії найближчого оточення металу, ступеню ковалентності зв'язку метал -ліганд, природи функційних груп, які приймають участь в додатковому комплексоутворенні по вакантних координаційних місцях йона металу та в донорно-акцепторних взаємодіях з лігандами. Враховуючи це, можна порівняти стан ізольованого комплексного модифікатора та іммобілізованого у полімері. Крім того, дані про ширину та інтенсивність компонент спектру, наявність надтонкої структури (НТС) чи анізотропії і т.п. дають інформацію про особливості будови матричного полімеру.

3.2.1 Стан парамагнітного йона мідь-вмісних координаційних центрів структурування, іммобілізованих у поліуретановій матриці. На рис.3.8 представлено спектри ЕПР мідьвмісних комплексних модифікаторів – ізольованих та іммобілізованих в матриці СПУ. Розрахунок параметрів спектрів ЕПР парамагнітного йона міді, що входить до складу моно- та полігетероядерних центрів структурування полімерної матриці, проводили традиційним способом [183].



a – Cu(eacac)₂ у засклованій за температури -196°С матриці хлороформтолуол [183]; б - СПУ–Си за 20°С; в - [Cu₂Zn₂(NH₃)₂Br₂(HDea)₄]Br₂ полікристалічний зразок за 20°С; г - СПУ-СиZn за 20°С

Рис.3.8 - Спектри ЕПР мідь-вмісних комплексних модифікаторів, записані для кристалічних зразків та в поліуретановій матриці

Спектр етилацетоацетату міді у монокристалі або у засклованій діамагнітній матриці характеризується вузькими лініями, наявністю надтонкої структури (НТС) та анізотропією g-фактора (рис.3.8а), які свідчать про тетрагональну (D_{2h} або D_{4h}) симетрію хелатного вузла. Поява НТС та анізотропії спектру Cu(eacac)₂ в твердій ПУ матриці може слугувати тестом на аморфність цієї матриці (рис.3.8б). Цей спектр зберігає характерний вигляд для тетрагональних комплексів міді.

Особливістю спектру Cu(eacac)₂ у зшитому ПУ є прояв анізотропії gфактору та НТС уже при кімнатній температурі, що свідчить про іммобілізацію координаційної сполуки металу у полімері за н.у., достатню для зняття усереднення сигналів парамагнітних центрів внаслідок їх обертального руху.

Величини електронно-спінових параметрів ізольованих мідних

Система	g	$A_{ } \times 10^4$, cm ⁻¹			
$Cu(eacac)_2$	2,276	187			
СПУ-Си	2,294	150			
$[Cu_2Zn_2(NH_3)_2Br_2(HDea)_4]Br_2$	2,370	122			
	2,370	132			
СПУ-CuZn ^{a)}	2.300	142			
а) оцінені електронно-спінові параметри двох комплексів, сигнали					
яких можна розділити у спектрі ЕПР СПУ-СиZN					

комплексів та іммобілізованих у поліуретанових сітках.

Із наведених у таблиці 3.6 даних видно, що розраховані значення g-факторів і констант НТС міді в ПУ-Си відрізняються від параметрів незбурених мідьвмісних сполук, що підтверджує участь модифікатора в комплексоутворенні з функціональними групами ПУ. Враховуючи точність визначення g (\pm 0,002) і те, що зміни g_{II} хелатів міді відбуваються у достатньо вузькому інтервалі 2,29-2,40, одержану різницю величин головних значень тензорів **g-** и **A-** йона міді при іммобілізації мідь-вмісних сполук у полімері можна вважати суттєвою.

Згідно літературних даних [23,233], аддуктоутворення хелатів міді з електроно-донорними центрами супроводжується регулярним зростанням g_{II} і зменшенням константи НТС при збільшенні стійкості аддукту.

За величиною констант стійкості аддукти "етилацетоацетат міді електронодонорна група" можна розташувати в ряд: -O-, C=O, -N(H)-. Порівняння значень A_{II} і g_{II} в досліджених матрицях з їх значеннями у модельних матрицях хелат міді-метанол і хелат міді-піридин [23,183] дозволяє припустити переважну взаємодію хелата міді з етерними атомами кисню в СПУ.

Спектри мідь-вмісних полігетероядерних комплексних сполук у полікристалічних зразках мають анізотропний вигляд зі слабко вираженою НТС в області паралельної компоненти g-фактора внаслідок уширення цієї компоненти (рис.3.6в). Враховуючи здатність таких комплексів до утворення

монокристалів та дані рентгеноструктурного аналізу [190], це може свідчити про деяке спотворення тетрагональної симетрії оточення іона міді у поліядерному комплексі. Введення мідь-вмісних полігетероядерних комплексів у зшитий поліуретан супроводжується значним зменшенням інтенсивності ЕПР-сигналу йона Cu(2+) (рис.3.6г) а в деяких випадках і повним зникненням сигналу. Такий вигляд резонансної кривої свідчить про утворення в зшитому ПУ, модифікованому [Cu₂Zn₂(NH₃)₂Br₂(HDe)₄]Br₂, комплексів модифікатора і полімерної матриці різного складу та будови. Не виключена і можливість існування в такій матриці поряд з аморфними областями, кристалічних мікрообластей орієнтованих хаотично.

Спостереження для деяких зразків гетерополіядерних комплексів суттєвого зменшення інтенсивності ЕПР-сигналу йонів Cu(2+), що знаходяться в модифікованому ПУ, в області значень індукції магнітного поля, характерних для тетрагональних комплексів, може бути викликане наступними причинами – утворення Cu(2+)-Cu(2+) обмінних пар зі спіном не рівним $\frac{1}{2}$ [179,234], зміна ступеню окиснення йона міді внаслідок протікання окисно-відновних реакцій в системі [83,84]. Найбільш імовірною, причиною спотворення ЕПР-сигналу, характерного для двовалентної тетрагональної міді, в ПУ-CuCd, ПУ-CuNiCo, ПУ-CuZn є значне уширення компонент НTC внаслідок суттєвого зростання кількості можливих варіантів складу та будови комплексів гетерополіядерних сполук з ПУ-матрицею.

На рис.3.9 та рис.3.10 представлені спектри ЕПР розчину Cu(eacac)₂ у 1,4-діоксані (1×10^{-2} моль/л) при кімнатній температурі; засклованого при - 196°C розчину Cu(eacac)₂ у суміші хлороформ/толуол (40/60), яка не утворює комплексів з етилацетоацетатом міді та мідь-вмісних ЛПУ з подовжувачем ланцюга – 1,4-БД або з подовжувачем ланцюга - ДЕГ при 20°C: В дужках після назв поліуретанових зразків відмічено розчинник, використаний для введення металовмісної сполуки у полімер.



а - Cu(eacac)₂ розчин у 1,4-діоксані за 20 °С (293К) ; б - Cu(eacac)₂ розчин у суміші хлороформ/толуол (40/60), засклований за -196°С (77К); в - ПУ-

1-Си (1,4-діоксан, 20°С); г- ПУ-3-Си (1,4-діоксан,20°С(293К)).

Рис.3.9 - Спектри ЕПР мідь-вмісних координаційних комплексів у ЛПУ – 1,4-БД

В таблицях 3.7, 3.8 наведено розраховані величини електронноспінових параметрів Cu(eacac)₂ ізольованого та іммобілізованого у матрицях ЛПУ з подовжувачем ланцюга – 1,4-БД та іммобілізованих у матрицях ЛПУ з подовжувачем ланцюга – ДЕГ, відповідно.



Рис.3.10 - Спектри ЕПР ЛПУ з подовжувачем ланцюга – ДЕГ при 20°С

Прояв HTC та анізотропії спектру Cu(eacac)₂ діамагнітно розбавленого у твердій ЛПУ матриці може слугувати також тестом на аморфність цієї матриці. Як і у випадку сітчастих ПУ, особливістю спектрів ЕПР ЛПУ-Си є поява HTC уже при кімнатній температурі, що свідчить про іммобілізацію координаційної сполуки металу у полімері. Спектр ЕПР незбуреного Cu(eacac)₂ (рис.3.9,б) у засклованій діамагнітній матриці хлороформ/толуол (40/60),яка не утворює комплексів 3 координаційною сполукою, характеризується вузькими лініями, наявністю надтонкої структури (НТС), анізотропією д-фактора та електронно-спіновими параметрами, наведеними у таблиці. Порівняння його спектру з сигналом Cu(eacac), іммобілізованого у матриці ЛПУ-Си, вказує на збереження НТС та анізотропії д-фактора, характерних для комплексів міді з тетрагональною симетрією хелатного вузла.

Уширення компонент НТС в області паралельної компоненти g-фактора спектру Cu(eacac)₂ може бути зумовлене утворенням комплексів сполука металу-полімерна матриця, склад та симетрія яких різняться між собою і дещо відрізняються від симетрії незбуреного комплексу.

Таблиця 3.7

Система	\mathbf{g}_0	$a_0 \times 10^4$,	gII	$A_{II} \times 10^4$,	g⊥	A1×10 ⁴ ,
		CM ⁻¹		CM ⁻¹		CM ⁻¹
Cu(eacac) ₂ (1×10 ⁻² моль/л	2,150	61	-	-	-	-
розчин у 1,4-діоксані,						
20°C)						
Си(eacac) ₂ (засклований						
розчин хлороформ/толуол,	2,128	77	2.276	187	2,053	22
-196°C) [183]						
ПУ-1-Си (20°С)	2,140	68	2,300	158	2,060	24
ПУ-3-Си (20°С)	2,140	74	2,300	176	2,060	24

Електронно-спінові параметри Cu(eacac)₂, ізольованого та іммобілізованого у ЛПУ з подовжувачем ланцюга 1,4-БД

Введення мідь-вмісного гетерополіядерного комплексу [Cu₂Zn(NH₃)Br₃(Me₂Ea)₃] у полімерну матрицю ЛПУ з подовжувачем ланцюга - ДЕГ супроводжується значним зменшенням інтенсивності ЕПРсигналу йона Cu(2+) в області значень індукції магнітного поля, характерних для тетрагональних комплексів (в околі 300 мТл), що може бути зумовлено тими ж причинами, які обговорювались для іммобілізованих в СПУ полігетероядерних комплексів.

Таблиця 3.8

Система	g_0	$a_0 \times 10^4$,	g _{II}	$A_{II} \times 10^4$,	gı	A1×10 ⁴ ,
		CM^{-1}		CM ⁻¹		CM ⁻¹
Сu(tfacac) ₂ (розчин 1×10 ⁻²	2,160	59,40	-	-	-	-
моль/л у 1,4-діоксані, 20°С)						
Сu(tfacac) ₂ (засклований	2,113	81	2,243	192	2,048	25
розчин хлороформ/толуол,						
-196°C) [106]						
ПУ-Cutf (1,4-діоксан), 20°С	2,153	70	2,300	169	2,080	21
ПУ-Cutf (CH ₂ Cl ₂), 20°С	2,153	65	2,301	165	2,080	15
Сu(eacac) ₂ (засклований						
розчин хлороформ/толуол,	2,128	77	2,276	187	2,055	22
-196°C) [183]						
ПУ-Си (1,4-діоксан), 20°С	2,137	78	2,292	172	2,060	32
ПУ-Си (CH ₂ Cl ₂), 20°С	2,143	68	2,290	170	2,070	27

Електронно-спінові параметри мідь-вмісних комплексів, ізольованих та іммобілізованих у ЛПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ

Більш імовірною, причиною спотворення ЕПР-сигналу в ЛПУ-Cu₂ZnNH₃ (CH₂Cl₂) і ЛПУ-Cu₂ZnNH₃(1,4-діоксан), характерного для двовалентної тетрагональної міді, є значне уширення компонент НТС (рис.3.10) в результаті утворення дуже різних за складом та будовою комплексів гетерополіядерний модифікатор — матриця ЛПУ. Разом з тим, не виключена також можливість існування в таких матрицях поряд з аморфними областями (про наявність яких свідчить присутність НТС на спектрах ЕПР металовмісних ПУ), кристалічних мікрообластей орієнтованих хаотично.

Із таблиці 3.8 видно, що розраховані значення паралельної компоненти g-фактора і константи НТС йона міді Cu(eacac)₂, іммобілізованого у полімерній матриці, відрізняються від відповідних параметрів для незбуреного Cu(eacac)₂. При введенні металокомплексу в ЛПУ g_{II} зростає з одночасним зменшенням константи НТС для ЛПУ-Cu (1,4-діоксан) та для ЛПУ-Cu (CH₂Cl₂). Зростання g_{II} і зменшення константи НТВ як для ЛПУ-Cu (1,4-діоксан), так і для ЛПУ-Cu (CH₂Cl₂) у порівнянні з параметрами незбуреного вказує на участь електроно-донорних центрів ЛПУ матриці у комплексоутворенні з ним.

На рис.3.11 представлені спектри ЕПР трифторацетилацетонату міді (Cu(tfacac)₂) у 1,4-діоксані і ЛПУ з подовжувачем ланцюга – ДЕГ,



а -Cu(tfacac)₂ розчин у 1,4-діоксані (1×10⁻² моль/л); б - ЛПУ-Cutf (1,4-діоксан).

Рис. 3.11 - Спектри ЕПР Сu(tfacac)₂ у різних матрицях при 20°С (293К). модифікованого 1 % мас. Cu(tfacac)₂. Спектр полікристалічного зразка Cu(tfacac)₂ представляє собою широкий синглет.

У розчині 1,4-діоксану спектр ЕПР β -дикетонату Cu(2+) має ізотропну форму і характеризується наявністю 4-компнентної НТС, ЕПР-спектри ЛПУ-Cu (1,4-діоксан) та ЛПУ-Cu (CH₂Cl₂) уже при кімнатній температурі є анізотропними з добре розділеними компонентами в області g_{II} та g_⊥ Подібні спектри є характерними для хелатів Cu(2+). Уширення паралельної складової спектру β -дикетонату Cu(2+) в матриці ЛПУ зумовлене деяким спотворенням геометрії хелатного вузла внаслідок комплексоутворення, а також участю в таких комплексах різних функційних груп ПУ. 3.2.2 Комплексоутворення координаційних сполук металів у поліуретанах різної топологічної складності за даними йонного пмз. При введенні координаційних комплексів інших металів, у тому числі β-дикетонатів не парамагнітних йонів Ni(2+), Cr(3+), Co(3+), Fe(3+) та Eu(3) відомості про характер комплексоутворення у системі можна одержати з аналізу природи функційних груп, не зв'язаних в комплекси з металовмісним модифікатором і доступних для взаємодії з комплексним мідь-вмісним пмз, спеціально введеним у вже сформований полімер, наприклад, з етилацетоацетатом міді.

Спектри Cu(eacac)₂ в різних середовищах: ізольований незбурений комплекс, власний сигнал мідь-вмісного модифікатора, пмз у модифікованих і не модифікованих напів-ВПС ілюструють рисунки 3.12 і 3.14. Розраховані значення електронно-спінових параметри комплексного зонду наведені у таблиці 3.9.

Одержані спектри ЕПР комплексного пмз у ПУ є характерними для тетрагональних комплексів міді. Прояв НТС та анізотропії спектрів уже за н.у., свідчать про аморфність металовмісних ПУ та про іммобілізацію комплексів у полімері за н.у. Уширення компонент НТС у порівнянні з ізольованими сполуками зумовлене як утворенням у полімері комплексів різного складу та будови, так і тетраедричним спотворенням симетрії оточення йона міді при взаємодії з макролігандами.

На участь пмз у комплексоутворенні з електронодорними групами ПУ вказують зростання величини g_{II} та зменшення величини A_{II} для йонів міді (2+) в СПУ, ЛПУ і напів-ВПС у порівнянні з ізольованим пмз. Слід нагадати, що при порівнянні електронно-спінових параметрів парамагнітних часток (враховуючи точність визначення величини g_{II} та характерні значення цього параметру для атестованих сполук, використаних для калібрування магнітного поля -2.0036 (ДФПГ) та 2.0015 (Mn^{2+}) ми можемо вважати одержані зміни електронно-спінових параметрів в межах до 0.002 значущими, а в межах до 0.01 суттєвими.



а – напів-ВПС-0, б – ізольований незбурений пмз, в – пмз у напів-ВПС-Си, г – власний сигнал етилацетоацетату міді, д - напів-ВПС-Fe, е – напів-ВПС-Сг

Рис. 3.12 - Спектри ЕПР етилацетоацетату міді у різних матрицях.

Спектр ЕПР хелатного пмз, введеного в безметальну напів-ВПС, являє собою суперпозицію декількох сигналів зондів, що знаходяться у різному оточенні (рис 3.12). При цьому розраховані параметри (табл.3.9) спектру (I) являються характерними для комплексів пмз с азот- та/або кисень-вмісними групами, з високою донорною здатністю (наприклад, уретанова або естерна групи), а параметри g_{II} и A_{II} спектру (II) є характерними для комплексів пмз з кисень-вмісними донорами типу етерної групи.

Подібний вигляд спектру пмз в безметальній матриці зумовлений наявністю в ній просторово розділених областей, збагачених -N(H)C(O)-та/або –C(O)O- групами, а також областей, збагачених -C-O-C- групами.

Таблиця 3.9

Електронно-спинові параметри комплексного пмз у напів-ВПС

Система	g.	A _{II}	$g_0^{a)}$			
$C\Pi Y/\Pi MMA = 50/50$						
Напів-ВПС-0	2.273	164	2.119			
Напів-ВПС-Fe	2.267	171	2.117			
Напів-ВПС-Си	2.273	164	2.116			
Напів-ВПС-Сг	2.284	164	2.123			
СПУ/ПММА= 70/30						
Напів-ВПС-0	2.277	169	2.134			
Напів-ВПС-Fe	2.277	169	2.131			
Напів-ВПС-Си	2.271	169	2.129			
Напів-ВПС-Сг	2.283	170	2.133			
Сигнал незбуреного етилацетоацетату Си (2+):	2.243	192	2.113			
^{а)} Ізотропне значення (g_0) <i>g</i> -фактора, розраховане за формулою: $g_0 = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$.						

В спектрах ЕПР комплексного хелатного зонду, введеного y металовмісні напів-ВПС, не спостерігається помітного розділення сигналів від зондів із областей з різним складом. Власний сигнал Cu(2+)-вмісного модифікатора у матриці напів-ВПС характеризується значенням ди більшим, а константи НТВ А₁₁ – меншим, ніж у незбуреного етилацетоацетату міді. Це підтверджує участь металовмісних модифікаторів також в комплексоутворенні з нуклеофільними центрами напів-ВПС.

Зміни параметрів спектру ЕПР пмз введеного до Fe(3+)-вмісної напів-ВПС, вказують на те, що для комплексоутворення с зондом лишаються вільними переважно функційні групи з відносно низькою донорною здатністю. В розглянутій матриці ПУ/ПММА це можуть бути етерні групи. Така ж тенденція спостерігається і для пмз, введеного у Cu(2+)-вмісну матрицю. В протилежність до цього, у Cr(3+)-вмісній напів-ВПС до комплексоутворення з пмз залучені групи з більш високою донорною здатністю, такі як --N(H)C(O)- та/або –C(O)O-. Тобто у матрицях напів-ВПС безметальній і Cr-вмісній частка незв'язаних уретанових і естерних груп вища, ніж у Fe(3+) та Cu(2+)-вмісних. Такий результат відповідає переважному комплексоутворенню ацетилацетонату хрому з гліколевою компонентою ПУ, на відміну від хелатів заліза та міді, параметри спектрів яких дозволяють віддати перевагу утворенню комплексів як з ПУ, так і з ПММА- компонентою. Рис.3.13 ілюструє різні комплекси, які утворюють хелати заліза, міді і хрому у напів-ВПС складу 50:50.

Одержані результати дозволяють корелюють з виявленими за допомогою нітроксильного пмз особливостями динамічних характеристик напів-ВПС і дозволяють пояснити їх особливостями комплексоутворення різних модифікаторів з полімером.

Для дослідження впливу хелатів металів, на сумісність компонентів напів-ВПС різного складу методом ЕПР були досліджені процеси комплексоутворення в напів-ВПС складу 70:30 та напів-ВПС складу 50:50 з використанням йонного пмз (табл.3.9, рис.3.14).

Зміни величин g_{\parallel} та A_{\parallel} пмз у залізо- та мідь-вмісних матриць при зміні складу напів-ВПС вказують на зміну характеру комплексоутворення модифікатора при переході від напів-ВПС ПУ/ПММА = 50/50 до напів-ВПС ПУ/ПММА = 70/30. При цьому характер комплексоутворення Cr(3+)вмісного модифікатора не змінюється. Цей результат узгоджується з даними, які показали переважну взаємодію Cr(acac)₃ з поліетерною компонентою СПУ незалежно від його частки у напів-ВПС. У обох напів-ВПС як складу 70:30, так і 50:50 характер комплексоутворення хелатної сполуки хрому сприяє виділенню ПУ та фазовому розшаруванню.



Рис.3.13 - Комплексоутворення сполук Fe(3+), Cu(2+) або Cr(3+)у напів-ВПС складу 50/50

Дані табл.3.9 показують, що система складу 70:30 є менш чутливою до заміни центрального йона металу у модифікаторі ніж система складу 50:50. Величини параметрів g_{\parallel} , A_{\parallel} для всіх комплексів у напів-ВПС складу 70:30 є характерними для комплексів зв'язаних переважно з поліуретановою компонентою. Це узгоджується зі зростанням до 70% ПУ частки у таких напів-ВПС

Комплекси β-дикетонатів міді та заліза з уретановими групами (ПУ) та естерними групами (ПММА) є більш вигідними та стабільними завдяки більшій електроно-донорній здатності уретанової та естерної групи у порівнянні з етерними групами [235], а утворення комплексів з обома компонентами напів-ВПС сприяє взаємному проникненню ПУ та ПММА у присутності цих хелатних сполук металів.

У напів-ВПС складу 70:30 одній уретановій групі відповідає втричі більша кількість етерних груп (ПУ) ніж естерних груп (ПММА), тому імовірність утворення комплексів хелату металу, з уретановими та етерними групами ПУ є більшою імовірності утворення комплексів між полярними групами ПУ та ПММА у порівнянні з напів-ВПС складу 50:50. У напів-ВПС складу 70:30 комплекс, який утворює ацетилацетонат хрому з гліколевою компонентою ПУ, (рис.3.13) є характерним для хелатних сполук всіх розглянутих 3d-металів.



а – напів-ВПС-0 складу 50/50; б – напів-ВПС-Fe складу 50/50; в – напів-ВПС-0 складу 70/30; г- напів-ВПС –Сг складу 70/30
 Рис. 3.14 - Спектри ЕПР комплексного пмз у напів-ВПС різного складу

різного Пояснення причини характеру комплексоутворення електронодонорних центрів з хелатами заліза і міді з одного боку та хрому - з іншого можна зробити на основі існуючої в неорганічній хімії класифікації акцепторів. Згідно [54], мідь та залізо належать до одного типу акцепторів, а хром - до іншого. При введенні цих сполук у напів-ВПС складу 50:50 різниця у характері їх комплексоутворення з макролігандами може бути викликана різницею у електронній конфігурації центральних йонів металів. Така різниця зумовлює формування комплексів з різними геометричними характеристиками. Реалізація яких залежить в свою чергу від гнучкості макроліганду [54,236]. Одержаний результат узгоджується з даними роботи [237] де спостерігали різний характер комплексоутворення солей заліза та солей хрому з полісахаридами. У напів-ВПС на основі пари СПУ:ПММА складу 70:30 зростання частки гнучкої компоненти СПУ супроводжується
відповідним зростанням кількості комплексів сполука-металу-поліуретан, наслідком чого є виявлена незалежність характеру комплексоутворення від типу центрального йона хелатної сполуки.

Для оцінювання впливу температури на комплексоутворення пмз та металовмісного модифікатора з компонентами напів-ВПС були записані також спектри комплексного пмз у напів-ВПС з різним вмістом хелатів тривалентних металів та у безметальній матриці напів-ВПС-0 при нагріванні полімеру в інтервалі температур від 15 до 120°С (від 288 до 393К). Величина паралельної складової д-тензора комплексного пмз в матриці напів-ВПС-0 має тенденцію до зниження від значення 2,300 при 20°С (293К) до значення 2,270 при 120°С (393К). Це відповідає вивільненню етерних киснів для взаємодії з пмз під час нагрівання зразка. Величина паралельної складової дфактора металовмісних напів-ВПС зберігає стабільне значення 2,278 в усьому дослідженому інтервалі температур. Такі результати можуть означати, що частина полярних груп напів-ВПС в присутності хелатів металів зв'язана за рахунок утворення комплексів полімерна матриця комплексний наповнювач і рухливість цих груп з підвищенням температури в межах до 120°С (393К) не зростає. Вони у вказаному інтервалі температур є "заморожені" і недосяжні для взаємодії з комплексним пмз.

3.2.3 Линаміка низькомолекулярних зондів y поліуретанових сітках, сформованих присутності V Со(асас)₃. Ще одним методом оцінки динаміки зондових молекул в полімерній матриці, є метод квазіупружного розсіяння нейтронів (КПРН) [34]. Сітка хімічних зв'язків в об'ємі СПУ-0 накладає перешкоди на "вільну" (у порівнянні з розчинником) дифузію зондових молекул дихлорометану. СПУ-Со вузлів Утворення V координаційного зшивання можна експериментально зафіксувати внаслідок накладання додаткових просторових перешкод для самодифузії зондових молекул. Це повинно впливати на величину загального коефіцієнту самодифузії, коефіцієнтів одночастинкової і колективної дифузії зондових молекул розчинника в СПУ- Со5% у методі КПРН, а також на характеристики обертальної дифузії нітроксильного пмз. Отже результати КПРН (з використанням молекул протоновмісного розчинника дихлорометану як зондових молекул) та ЕПР (з використанням нітроксильного пмз) дозволяють дослідити вплив координаційних зшивачів на структурування полімеру, а метод ЕПР з комплексним пмз – виявити особливості комплексоутворення в системі.

3.2.3.1 Дифузія зондових молекул за даними методу КПРН. Одержані енергетичні спектри розсіяння теплових нейтронів представляють собою суму квазіпружного та непружного розсіяння з уширеним завдяки наявності низько енергетичних дифузійних рухів в системі квазіупружним піком. Для кожного кута розсіяння, виділяючи із загальних спектрів за допомогою Лоренцової апроксимації квазіупружні піки, були визначені величини енергетичного уширення падаючої монохроматичної лінії ΔE як функції квадрату переданого імпульсу q^2 .

На рис.3.15 представлено типовий спектр повної інтенсивності розсіяння теплових нейтронів модифікованими металовмісними ПУ плівками, набухлими в дихлорометані, та внесок квазіпружного розсіяння.

Результатом взаємодії нейтрона з дифузійними ступенями свободи є енергетичне уширення падаючої монохроматичної лінії. При розсіянні нейтронів змінюється їх імпульс $\Delta p = \hbar |q|$. Згідно міркувань, наведених у [34, 238, 239], для великих значень переданого імпульсу q час спостереження за молекулою в КПРН малий і проявляються головним чином коливальні рухи молекул рідини. При зменшенні q час спостереження за молекулою збільшується і нейтрон "відчуває" як асимптотичну дифузійну поведінку, такі рухи молекул подібні до рухів у кристалі. У відповідності до ієрархії часових масштабів (швидких одночастинкових рухів та більш повільних колективних), уширення квазіпружного піка може бути представлене як $\Delta E = \Delta E^{L} + \Delta E^{F}$, де ΔE^{L} і ΔE^{F} – відповідно, колективний ("лагранжевий") та одночастинковий ("френкелівський")вклади В енергетичне уширення квазіпружного піку.

$$\Delta E = 2\hbar D^L q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_o} \left[1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D^F q^2 \tau_o} \right],\tag{3.4}$$

де $2\hbar D^L q^2$ - колективний вклад; $\frac{2\hbar}{\tau_o} \left[1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D^F q^2 \tau_o} \right]$ одночастинковий вклад;

 $q=(4\pi/\lambda)sin(\theta/2); \lambda$ - довжина хвилі нейтронів, θ - кут розсіювання; D^F – одночастинковий ("френкелівський") і D^L – колективний ("лагранжів") коефіцієнт дифузії.



Рис.3.15 - Спектри повного (експериментальні точки) та квазіпружного (лінія) розсіяння теплових нейтронів набухлими у дихлорометані СПУ, модифікованими 5% Со(асас)₃. Кут розсіяння 40,5°.

При використанні рівняння (3.4) для опису уширення квазіпружного піка, можна визначити загальний коефіцієнт дифузії $D=D^F+D^L$ з аналізу експериментальних залежностей $\Delta E(q^2)$ при малих значеннях $(q^2 \rightarrow 0)$, а при великих значеннях $(q^2 \rightarrow \infty)$ можна: визначити параметр D^L (рис.3.16).

На рис. 3.17 наведено експериментальні (символи) та теоретичні (лінії) залежності енергетичного уширення квазіпружного піка ΔЕ від квадрату переданого імпульсу q² для набухлих у розчинниках плівок:





Рис.3.16 - Одночастинковий і колективний внески в енергетичне уширення квазіпружного піка

Рис. 3.17 - Залежності ∆Е від q² для ПУ-0 (CH₂Cl₂) (1), ПУ-Со5% (ДМФА) (2) і ПУ-Со5% (CH₂Cl₂) (3)

Таблиця 3.10

Дифузійні параметри зондових молекул дихлорометану у набухлих плівках та розчинах, одержаних після набухання плівок

Система	$D \cdot 10^{-6}, cm^2/c$	$D^{F} \cdot 10^{-6}, cm^{2}/c$	$D^{L} \cdot 10^{-6}$, cm ² /c	D ^L /D,%
Зондова рідина	3,52	3,18	0,35	8,0
Розчин Со(асаса) ₂ 5%	3,33	3,04	0,29	8,7
мас. у зондовій рідині				
СПУ-0 (СН ₂ Сl ₂)	2,71	2,40	0,31	11,5
ПУ-Со5% (СН ₂ Сl ₂)	1,85	1,32	0,53	28,6
ПУ-Со5% (ДМФА)	1,25	0,89	0,36	28,8

У таблиці 3.10 представлені чисельні значення розрахованих дифузійних параметрів D, D^F *i* D^L та частки D^L у загальному коефіцієнті D для досліджених систем, одержані з використанням рівняння (3.4) та його асимптот при малих та великих q.

Як видно з одержаних даних (табл.3.10) для набухлого гелю металовмісних ПУ спостерігається значне зменшення загального коефіцієнту самодифузії зондових молекул рідини та його одночастинкової складової і одночасне зростання частки колективної складової у порівнянні з аналогічними параметрами для "чистої" рідини та набухлої плівки ПУ-0. Причому відношення D^L/D для металовмісних зразків зростає більше, майже втричі. Даний ефект свідчить про вплив просторових перешкод ПУ сітки на динаміку молекул зондової рідини, а також про різний рівень взаємодії в системі сітка-рідина для металовмісних та безметального ПУ. З іншого боку, перерозподіл дифузійних мод між одночастинковими та колективними при модифікації ПУ сіток може свідчити про зростання щільності структури для ПУ систем, модифікованих комплексами металу.

таблиці 3.10 3 також Щ0, практично однаковому видно, при співвідношенні дифузійних мод, загальні коефіцієнти самодифузії молекул дихлорометану для ПУ-Со5% (CH₂Cl₂) та ПУ-Со5% (ДМФА) відрізняються по абсолютній величині, що є свідченням різної структурної морфології таких полімерів і вказує на формування у присутності ДМФА, який характеризується значно вищою, ніж CH_2Cl_2 здатністю ДО комплексоутворення, більш "розпушеної" полімерної матриці. Таку суттєву ефектів залежність просторових від присутності додаткових комплексоутворювачів при формуванні ПУ матриць ми спостерігали і при їх дослідженні 3 допомогою нітроксильного ПМЗ. a також рентгенодифракційними, мікроскопічними і релаксаційними методами у [240-242], результати яких обговорюються в наступних параграфах.

Збільшення вкладу в загальний коефіцієнт самодифузії дихлорометану колективної дифузії його молекул для металовмісних ПУ-Со5% вказує на значне зростання в ПУ-Со5% частки молекул "зв'язаного" дихлорометану, самодифузія яких відбувається за колективним механізмом. У той же час абсолютні значення параметру D^{L} залишаються практично незмінними, що колективна мобільність свідчить про що молекул "зв'язаного" те, дихлорометану не відчуває впливу просторових перешкод. Подібний ефект спостерігали також при дослідженні самодифузії молекул води В желатинових та поліакриламідних гелях [34].

3.2.3.2 Комплексоутворення Со(асас)³ **з полімерною матрицею за даними методу ЕПР.** Ступінь загальмованості обертальної рухливості пмз (у нашому випадку ТЕМПО) в модифікованих матрицях ПУ, що містять йони Co(3+), введені в реакційну суміш у складі 1% та 5% ацетилацетонату кобальту, оцінювали за величиною часу кореляції пмз у магнітному полі.

Час кореляції обертання зонда в різних ПУ, обрахований за формулою (2.5) наведено у таблиці 3.11. Спектри ТЕМПО в досліджених СПУ мають складну будову, асиметричну форму і є суперпозицією спектрів пмз з різною рухливістю. спектрах обертальною В деяких можна спостерігати розщеплення низькопольової компоненти спектру ΤΕΜΠΟ, суттєве збільшення інтенсивності центральної компоненти і помітне розщеплення компоненти у високих полях. Розраховані величини часу кореляції є величинами одного порядку і відповідають «швидкій» фракції пмз, що знаходяться у поліуретановій сітці.

Існування в матриці Со-вмісних СПУ додаткових просторових перешкод зумовлених формуванням вузлів координаційного зшивання позначається на зростанні загальмованості обертання пмз в матриці СПУ-Со, у порівнянні з його рухливістю в безметальному СПУ-0, на що, згідно [25,222], вказує зростання часів кореляції обертальної дифузії ТЕМПО в матрицях СПУ-Со, у порівнянні з їх величинами для безметального (СПУ-0) аналогу.

Як видно із даних табл.3.11 природа розчинника (CH₂Cl₂ або ДМФА) присутнього В реакційній системі. де він виступає додатковим обертальну дифузію комплексоутворювачем, також впливає на нітроксильного пмз у сформованій ПУ плівці.

Як і при дослідженні трансляційної та коливальної дифузії зондових молекул у методі КПНР, більша обертальна рухливість (менший час кореляції τ) ТЕМПО в СПУ-0 (ДМФА), СПУ-Со1%(ДМФА) і СПУ-Со5%(ДМФА) у порівнянні з відповідними поліуретанами, сформованими у

присутності CH₂Cl₂, вказує на формування більш розпушеної ПУ-сітки у присутності ДМФА.

Таблиця.3.11

Величини часу кореляції обертальної дифузії нітроксильного пмз ТЕМПО в поліуретанах, сформованих у присутності різних розчинників

Система	Розчинник,	$\tau \times 10^{10}$, c	Система	Розчинник,	$\tau \times 10^{10}$, c
СПУ-0	ДМФА	45	СПУ-0	CH ₂ Cl ₂	48
СПУ-Со		49	СПУ-Со		54

На зміну характеру комплексоутворення в ПУ матриці у присутності Co(acac)₃, згідно даних методу ЕПР з використанням комплексного пмз Cu(eacac)₂, вказує зміна електронно-спінових параметрів пмз чутливих до хімічної природи та симетрії найближчого оточення центрального йона металу.

У зшитих ПУ, які містять хелатні сполуки кобальту у внутрішній або зовнішній координаційній сферах йона металу можуть брати участь етерні та уретанові групи ПУ, а також можлива взаємодія π -системи фрагментів ТДІ з π -системою хелатних кілець комплексу металу. Згідно літературних даних [23,233] комплексоутворення зонда з донорами електронів супроводжується зростанням величини $g_{||}$ (в межах значень від 2,290 до 2,400) та зменшенням константи НТС $A_{||}$ зі зростанням донорної здатності адденду.

В таблиці 3.12 наведені величини електронно-спінових параметрів йона міді комплексного пмз в різних матрицях. Рисунок 3.18 ілюструє типові спектри ЕПР цього пмз в ПУ.

Спектр етилацетоацетату міді у монокристалі або у аморфній засклованій діамагнітній матриці характеризується вузькими лініями, наявністю надтонкої структури (НТС) та анізотропією g-фактора які свідчать про тетрагональну (D_{2h} або D_{4h}) симетрію хелатного вузла.



а - Cu(eacac)₂ діамагнітно ізольований у засклованій (77К) матриці хлороформ-толуол, що не утворює комплексів з пмз [183]; б - Cu(eacac)₂ у СПУ-0; в- Cu(eacac)₂ у СПУ-Со; г - Cu(eacac)₂ у СПУ-Со5%

Рис.3.18 - Типові спектри ЕПР комплексного пмз.

Поява НТС та анізотропії спектру $Cu(eacac)_2$ в твердій ПУ матриці може слугувати тестом на аморфність цієї матриці. Особливістю спектру пмз у зшитих ПУ є поява НТС уже при кімнатній температурі. Цей спектр зберігає характерний вигляд для тетрагональних комплексів міді. Вигляд спектру ЕПР ПУ-Со5%, який є суперпозицією анізотропного з НТС та широкого синглетного сигналів комплексного пмз, може вказувати на значну частку мікрокристалічних областей в такій матриці, хаотично орієнтованих відносно напрямку магнітного поля.

Із таблиці 3.12 видно, що розраховані значення g-факторів і констант НТС пмз в СПУ відрізняються від параметрів незбуреного пмз, що підтверджує його чутливість до комплексоутворення з полярними групами ПУ. Спектр ЕПР хелатного пмз, введеного у СПУ-0 є суперпозицією кількох сигналів зондів, що знаходяться в різному хімічному оточенні. За величиною констант стійкості комплексів пмз - електронодонорна група функційні групи ПУ можуть бути розташовані в ряд: -O-, C=O, -N(H)-. Розраховані параметри сигналу (I) є характерними для комплексів з групами, що мають високу електронодонорну здатність (уретанова група в СПУ-О), а параметри g_{\parallel} и A_{\parallel} сигналу (II) є характерними для комплексів з донорами електронів етерного типу. Такий характер спектру пмз свідчить про існування у СПУ-О просторово розділених мікрообластей збагачених групами -N(H)C(O)-, а також областей, збагачених групами -C-O-C-.

Деякі спектри ЕПР комплексного зонда, введеного до металовмісних ПУ, також мають складну будову і є суперпозицією сигналів зонду з областей різного складу, однак у всіх випадках зміна параметрів g_{\parallel} та A_{\parallel} комплексного пмз, вказує на те, що для комплексоутворення з зондом у металовмісних системах залишаються вільними переважно функційні групи з відносно низькою електронодорною здатністю (етерні групи -O- олігоетерної складової ПУ). Тому з іммобілізованим *in situ* Co-вмісним модифікатором беруть участь в комплексоутворенні переважно уретанові групи ПУ.

Таблиця 3.12

Величини електронно-спінових параметрів ізольованого Cu(eacac)₂ та в матриці поліуретанів

Система	g		А ×10 ⁴ , см ⁻¹		
	I комплекс II комплекс		I комплекс	II комплекс	
$Cu(eacac)_2$	2,276	-	187	-	
ПУ-0	2,306	-	164	-	
ПУ-Со	2,287	2,269	159	170	

Беручи до уваги одержані результати та висновки [23,241] можна стверджувати, що у присутності Co(acac)₃ в ПУ матриці дійсно формується додаткова сітка координаційних зв'язків з електроно-донорними центрами присутніми в системі (переважно з уретановими групами (рис 3.19). Крім того такими центрами можуть виступати неподілені електрони атомів кисню етерних фрагментів макроланцюгів ПУ, π-системи фрагментів ТДІ, і також деякі молекули розчинника (рис.3.196, в).



а – електроно-донорні центри ПУ, б - дихлорометан, в - ДМФА Рис. 3.19 - Шляхи можливої координації ацетилацетонату кобальту

Отже при одночасному аналізі комплексоутворення модифікатора методом ЕПР та динаміки низькомолекулярних зондів у ПУ методами квазіпружного розсіювання нейтронів та ЕПР експериментально показано формування додаткової просторової сітки фізичних зв'язків у ПУ з іммобілізованими координаційними комплексами металів для СПУ-5%Со.

3.3 Вплив координаційних сполук металів на мікрогетерогенну структуру поліуретанів різної топології за даними методу МКРРП

3.3.1 Мікрогетерогенна структура зшитих поліуретанів з полімеріммобілізованими *in situ* координаційними комплексами металів. Мікрогетерогенну будову розглянутого ряду сітчастих ПУ досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП).

На рисунках 3.20 - 3.22 наведені профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) досліджуваних ПУ. В таблиці 3.13 наведені розраховані параметри мікрогетерогенної структури модифікованих поліуретанів.

З аналізу профілів МКРРП на рис.3.20 видно, що спільним для всіх досліджуваних СПУ є прояв одного максимуму інтенсивності на їх профілях розсіювання. Це вказує на існування періодичності у просторовому

розташуванні елементів розсіювання, що відрізняються величиною електронної густини. Максимуми інтенсивності на профілях розсіювання поліуретанів з координаційними центрами, утвореними хелатами дво- та тривалентних металів, знаходяться при різних значеннях вектора розсіювання q ($q = (4\pi/\lambda)sin\theta$).



СПУ-0 (1), СПУ-Си (2), СПУ-Ni (3), СПУ-Cr (4), СПУ-Со (5). Рис. 3.20 - Профілі МКРРП для сітчастих поліуретанів.

Таблиця 3.13.

Параметри мікрогетерогенної структури сітчастих поліуретанів,

модифікованих координаційними комплексами металів

Полімер	q_{m}	<i>D</i> ,	l_p ,	Е,
полттер	HM^{-1}	HM	HM	HM
СПУ-0	1,65	3,8	4,5	0,87
СПУ-Си	1,48	4,2	3,7	1,03
СПУ-Ni	1,54	4,1	3,7	1,10
СПУ-Cr	1,90	3,3	4,1	1,05
СПУ-Со	2,01	3,1	6,7	1.05
СПУ-Сг5%	-	-	14,0	-
СПУ-Со5%	1,65	3,8	5,4	-
СПУ-CuCd	-	-	4,9	-
СПУ-CuZn	1,04	6,0	12,0	-
СПУ-CuNiCo	0,68	9,2	5,3	-

Період (D) чергування однотипних за величиною електронної густини елементів розсіювання, відповідно до рівняння Брегга ($D=2\pi/q_m$, де q_m –

положення максимуму на профілях розсіювання), для СПУ-Си і СПУ-Nі є більшим, а для СПУ-Сr і СПУ-Со є меншим ніж для вихідного СПУ-0 (табл. 3.13), що свідчить про відмінність процесів структуроутворення у ПУ з іммобілізованими координаційними центрами різної симетрії.

Це корелює з висновками на основі даних ЕПР для нітроксильного пмз. Зокрема, за рентгенографічними даними для модифікованих СПУ, можна побудувати ряд: $q_m^{C\Pi Y-Cr} \approx q_m^{C\Pi Y-Co} > q_m^{C\Pi Y-O} > q_m^{C\Pi Y-Cu} \approx q_m^{C\Pi Y-Ni}$

Такий же ряд можна побудувати за часом кореляції пмз:

 $\tau_{C\Pi Y-Cr} \approx \tau_{C\Pi Y-Co} > \tau_{C\Pi Y-0} > \tau_{C\Pi Y-Cu} > \tau_{C\Pi Y-Ni}$ (параграф 3.1.1).

Для диференціації розмірів мікрогетерогенних утворень різної природи в досліджуваних СПУ (органічних або металовмісних) можна використати таку характеристику як діапазон гетерогенності (l_p) , безпосередньо пов'язану із середнім розміром різних за величиною електронної густини мікрообластей гетерогенності у псевдодвофазній системі [201,243].

$$l_p = \varphi_2 < l_1 > = \varphi_1 < l_2 > \tag{3.5}$$

де φ_1 , φ_2 і l_1 , l_2 – об'ємна доля та діаметр мікрообластей гетерогенності 1 і 2 типів. ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

Оцінка діапазону гетерогенності для СПУ-Сг і СПУ-Со показує, що для цих систем $l_p > D$. Оскільки для однофазної системи таке співвідношення є неможливим, то одержаний результат може вказувати на існування в об'ємі розглянутих ПУ сіток мікрогетерогенностей різних типів і розмірів. Одні з них, (утворені, ймовірно, координаційними центрами, що містять тривалентні метали) мають розмір більший за величину D, а інші (які є результатом сегрегаційних процесів жорстких і гнучких блоків органічного полімеру) – менший, ніж D.

Проведена за методом авторів роботи [244] оцінка товщини перехідного шару (*E*), що існує в реальних двофазних системах між різними за величиною електронної густини мікрообластями, виявила, що наявність в об'ємі СПУ координаційних центрів сприяє зростанню величини цього структурного параметра (табл.3.13).



СПУ-0 (1), СПУ-Со5% (2), СПУ-Со (3), СПУ-Сr5% (4), СПУ-Сr(5).



СПУ-0 (1), СПУ-CuCd (2), СПУ-CuZn (3), СПУ-CuNiCo (4).

Рис. 3.21 - Профілі МКРРП для СПУ з різним вмістом координаційних центрів. Рис. 3.22 - Профілі МКРРП СПУ з моно- та полійонними комплексами

Як видно з рис. 3.21, на профілях розсіяння СПУ-Со і СПУ-Сг інтерференційний максимум зсунутий в область більших значень вектора розсіяння д, порівняно з СПУ-0, що вказує на зменшення Брегівського періоду D просторового розташування різних за величиною електронної густини гетерогенностей у СПУ, модифікованих сполуками Co(3+) і Cr(3+). Однак збільшення кількості металовмісних центрів структурування у СПУ-Со 5.% і СПУ-Сг 5% викликає зворотній процес. У випадку СПУ-Со5% максимум на профілі розсіяння зсувається в область менших значень q, а на профілі СПУ-Сг5% – максимум взагалі відсутній. Відсутність максимуму на МКРРП СПУ-Сг5% профілі може бути зумовлена порушенням псевдодвофазної структури в такій системі внаслідок утворення при даній кристалічних мікрообластей, концентрації збагачених сполукою тривалентного металу.

За даними малокутової рентгенографії мікрогетерогенна структура СПУ, модифікованих дво- чи триметальними гетерополіядерними комплексами

значно відрізняється від вихідного СПУ-0 та СПУ-Си (рис. 3.22). Якщо, наприклад, для СПУ-Си спостерігається лише незначне зростання інтенсивності інтерференційного максимуму, та його зсув в область менших значень вектора розсіяння порівняно з максимумом на профілі СПУ-0 (табл.3.13, та рис.3.20), то при модифікуванні СПУ дво– та триметальними сполуками структурні зміни є суттєво більшими.

З аналізу профілів МКРРП можна зробити висновок про існування в об'ємі таких СПУ мікрообластей гетерогенності значно більших за розміром, ніж у СПУ-0, зі значно більшим Бреггівським періодом D чергування однотипних (за величиною електронної густини) мікрообластей гетерогенності, ніж в об'ємі СПУ-0 та СПУ, модифікованих монойонними сполуками металів. На це вказує висока інтенсивність розсіювання в області значень вектора q від 0,1 до 0,6 нм⁻¹ (криві 2–4) і прояв інтерференційного максимуму у вигляді "плеча" при q_m \approx 1,04 нм⁻¹ на профілі розсіяння зразка СПУ-СиZn.

Отже, процеси структуроутворення у сітчастих поліуретанах, що містять координаційні сполуки металів, є чутливими як до просторової симетрії таких центрів і валентності катіонів монойонних модифікаторів так і суттєво залежать від кількості йонів у металовмісних центрах структурування СПУ.

3.3.2 Мікрогетерогенна лінійних структура поліуретанів полімеріммобілізованими in situ 3 комплексами металів. Лінійні поліуретани (ЛПУ), одержані методом реакційного формування з полімеріммобілізованими in situ координаційними сполуками d- та f- металів, а також гетерополіядерними сполуками з різною кількістю йонних центрів містять координаційні вузли зшивання, утворені за рахунок комплексоутворення сполуки металу з полімерною матрицею, і характеризуються наявністю сітки координаційних зв'язків та відсутністю сітки хімічних зв'язків.

На рис. 3.23-3.25 наведені профілі інтенсивності МКРРП ЛПУ одержаних із дихлорометану. В таблиці 3.14 наведені розраховані параметри

мікрогетерогенної структури модифікованих ЛПУ, модифікованих 1 або 5 % мас. хелатів металів Cu(eaca)₂, Ni(acac)₂, Cr(acac)₃, Co(acac)₃, a також 1% мас полігетероядерного комплексу металів.



ЛПУ-0 (1), ЛПУ-Си (2), ЛПУ-СиZn (3) Рис. 3.23 - Профілі інтенсивності МКРРП для ЛПУ, модифікованих моно-та полійонними сполуками



ЛПУ-0 (1) ЛПУ-Со (2), ЛПУ-Еи (3) Рис. 3.24 - Профілі інтенсивності МКРРП для ЛПУ, модифікованих хелатами металів (щілинна коллімац.)

Із аналізу представлених профілів МКРРП лінійних ПУ (рис.3.23 та 3.24) можна зробити висновок, що ЛПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ є мікрогетерогенними полімерними системами. Для ЛПУ, модифікованих 1 % мас. β -дикетонатів d-, f-металів (Co(3+), Eu(3+)) є характерною періодичність у просторовому розміщенні мікрообластей з різною об'ємною електронною густиною. Брегівський період D чергування однотипних мікрообластей гетерогенності у об'ємі ЛПУ-Еи є дещо більшим (4,8 нм) по відношенню до ЛПУ-Со (3,9 нм).

Присутність на дифрактограмах малокутового розсіювання рентгенівських променів всіх досліджуваних ЛПУ з подовжувачем ланцюга – ДЕГ (рис.3.24) одного слабко вираженого інтерференційного максимуму на фоні дифузного розсіювання свідчить про збереження у присутності 1 % мас.

β-дикетонатів d-та f-металів просторового впорядковування, типового для ЛПУ [28], яке передбачає існування як областей рівномірного розподілу жорстких та гнучких блоків, так і просторово впорядкованих областей з періодичним чергуванням мікрообластей гетерогенності, різних за величиною електронної густини.

Таблиця 3.14.

Параметри мікрогетерогенної структури ЛПУ із подовжувачем ланцюга - ДЕГ, модифікованих β – дикетонатами d –металів та полігетероядерним металокомплексом

ПУ	Розчинник	q _m ,	D,	$\Delta \rho^2 \cdot 10^3$,	
система		HM^{-1}	HM	e ² /cm ⁶	
ПУ-0		1,6	3,9	0,136	
ПУ-Си	CH_2Cl_2	1,8	3,5	0,172	
ПУ-Cu ₂ ZnNH ₃		-	-	0,540	
де $\Delta \rho^2$ - середній квадрат флуктуації електронної густини					

Для ЛПУ-Си з подовжувачем ланцюга – ДЕГ період чергуванням мікрообластей гетерогенності є дещо меншим ніж для безметального ЛПУ-0 (табл. 3.14). Для ЛПУ-СиZn з подовжувачем ланцюга – ДЕГ на профілях інтенсивності МКРРП (рис.3.14, крива 3) спостерігаємо значне зростання інтенсивності розсіювання в області значень q від 0,6 нм до 1,5 нм і зростання величини $\Delta \rho^2$ (табл. 3.14). Це вказує на значно більший рівень гетерогенності ЛПУ-СиZn у порівнянні з ЛПУ-0 та ЛПУ-Си. Крім того, відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності МКРРП для ЛПУ-СиZn може свідчити про відсутність впорядкованості у просторовому розподілі областей мікрогетерогенності у об'ємі ЛПУ-СиZn. Для розглянутих ЛПУ з подовжувачем ланцюга – ДЕГ різниця просторової будови координаційних центрів, утворених катіонами d-, f-металів різної валентності, є вирішальним фактором у формуванні мікрогетерогенної структури.

Як впливає будова макроланцюга на зміну мікрогетерогенності ЛПУ, модифікованих Cu(eaca)₂, демонструють профілі МКРРП для ЛПУ з

подовжувачем ланцюга 1,4-бутандіол і різним вмістом ізоціанатної компоненти у форполімері, який впливає на вміст жорстких блоків у макроланцюгах (рис.3.25). Для таких ЛПУ використані позначення ЛПУ-1 (містить 31 % мас. жорстких блоків), ЛПУ-2 (містить 35 % мас. жорстких блоків), ЛПУ-3 (містить 40 % мас. жорстких блоків).



а б в а – ЛПУ-1-0 (1), ЛПУ-2-0 (2), ЛПУ-3-0 (3); б –ЛПУ-1-0 (1), ЛПУ-1-Си (2); в – ЛПУ-2-0 (1), ЛПУ-2-Си (2)

Рис. 3.25 - Профілі інтенсивності МКРРП для ЛПУ з подовжувачем ланцюга 1,4-бутандіол і різним вмістом жорсткого блоку.

Зокрема, прояв чіткого не дуже інтенсивного інтерференційного максимуму при $q_{\Pi y-1}=0,73$ нм⁻¹ на МКРРП профілі для ЛПУ-1-0, що містить 31 % мас. жорстких блоків, в об'ємі цього полімеру існує чітка псевдодвофазна морфологія – жорсткі домени та мікрообласті, збагачені гнучкими блоками, між якими є міжфазна область з невеликим розподілом за розмірами. Також має місце чітка періодичність у просторовому розміщенні жорстких і гнучких доменів (рис. 3.25*a*, крива 1).

Профіль інтенсивності МКРРП для ЛПУ-2-0 з більшим вмістом жорстких блоків у макроланцюгах (35 % мас.), характеризується проявом більш інтенсивного, але менш виразного (у формі плеча) інтерференційного максимуму на профілі розсіювання при $q_{(ЛПУ-2)} \approx 0,56$ нм⁻¹ < $q_{(ЛПУ-1)}$ (рис. 3.25*a*, крива 2). Це вказує на значно більшу дисперсію розмірів жорстких

доменів, ніж в об'ємі ЛПУ-1, що зумовлено значним розподілом за довжинами жорстких блоків, який зростає зі збільшенням вмісту жорстких блоків у ЛПУ [245,246].

Для ЛПУ-3-0 з найбільшим вмістом жорстких блоків (40 % мас.) найменша інтенсивність в області значень q від 0,6 нм до 1,5 нм і відсутність інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності МКРРП (рис. 3.25*a*, крива 3) вказують на менший рівень гетерогенності структури системи, ніж ЛПУ-1-0 і ЛПУ-2-0. Зміщення інтерференційного максимуму в напрямку менших значень *q* вказує на зростання періоду чергування жорстких і гнучких доменів $D_{ЛПУ-3-0} > D_{ЛПУ-1-0}$.

Для ЛПУ, модифікованих 1 % мас. *β*-дикетонату міді, на всіх профілях інтенсивності МКРРП відбувається розмивання інтерференційного максимуму (рис.3.25*б-в*). Для ЛПУ-1-Си спостерігається зменшення інтенсивності інтерференційного максимуму, а для ЛПУ-2-Си і ЛПУ-3-Си цей максимум взагалі відсутній.

Слід зазначити, що у роботі [247] також спостерігали відсутність інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності МКРРП поліуретану з металохелатними циклами Cu(2+) в основному ланцюзі. Відсутність максимуму на профілях інтенсивності МКРРП автори [247] пов'язували з присутністю у металовмісному ЛПУ дефектних жорстколанцюгових надмолекулярних утворень з незначною упорядкованістю в них жорстких блоків. Згідно одержаних даних можна вважати, що для ЛПУ-2-Cu і ЛПУ-3-Cu, синтезованих у присутності β-дикетонату міді, розташування в просторі жорстких і гнучких доменів стає стохастичним.

3.3.3 напів-ВПС Мікрогетерогенна структура 3 іммобілізованими *in situ* хелатними сполуками металів. Мікрогетерогенну структуру одночасних напів-ВПС складу 50:50 на основі основі несумісної пари сітчастий поліуретан лінійний на _ поліметилметакрилат, утворення яких проходило за різними механізмами (поліконденсаційним та радикальним, відповідно), сформованих у присутності хелатних сполук Cu (2+),Cr(3+),Fe(3+) та Co(3+), введених у реакційну суміш у кількості 1 % мас. досліджували методом МКРРП.

На рис.3.26 наведено профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваними металовмісними та вихідною напів-ВПС. В таблиці 3.16 наведені параметри мікрогетерогенної структури напів-ВПС, модифікованих β – дикетонатами дво- та тривалентних металів.

З аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів видно, що напів-ВПС, які містять у своєму об'ємі координовані катіони Cu(2+) і Fe(3+), відрізняються за характером структуроутворення від безметальної системи та тієї, що містить у своєму об'ємі координаційні центри, утворені катіонами Cr(3+).

Як це спостерігалось і раніше при використанні пмз різної природи (параграфи 3.1.2 та 3.2.2) характер змін в оцінених параметрах мікрогетерогенної структури напів-ВПС з іммобілізованими β -дикетонатами металів є подібними для Cu(2+) і Fe(3+)–вмісних напів-ВПС і є протилежним для Cr(3+)-вмісної у порівнянні з безметальною напів-ВПС.

Спільним для всіх досліджуваних напів-ВПС є те, що на їх профілях розсіювання має місце прояв одного максимуму інтенсивності, який вказує на існування періодичності у просторовому розташуванні елементів розсіювання, що відрізняються величиною електронної густини.

інтенсивності профілях розсіювання Максимумам на систем 3 центрами, утвореними катіонами Cu(2+) і координаційними Fe(3+)відповідають більші значення вектора q по відношенню до безметальної матриці. Навпаки, максимуму інтенсивності на профілі розсіювання системи, що містить координаційні центри, утворені катіонами Cr(3+), відповідає менше значення вектора q порівняно з безметальною матрицею. Аналогічні тенденції спостерігаються і для розрахованих параметрів мікрогетерогенної структури напів-ВПС (табл. 3.16).



1 – напів-ВПС-Сг; 2 – напів-ВПС-0; 3 – напів-ВПС-Си; 4 –напів-ВПС-Fe Рис.3.26 Малокутові дифрактограми напів-ВПС (точкова колімація)

Таблиця 3.15

Параметри мікрогетерогенної структури напів-ВПС, модифікованих β – дикетонатами дво- та тривалентних металів

Система	q , нм	D, нм	$\Delta \rho^2$, molx e^2/cm^6
ПУ/ПММА	1.53	4.1	0.611×10^{-3}
ПУ/ПММА+1%Cr	1.36	4.6	0.73×10 ⁻³
ПУ/ПММА+1%Си	1.93	3.3	0.138×10 ⁻²
ПУ/ПММА+1%Fe	1.81	3.5	0.141×10 ⁻²

Період (*D*) чергування однотипних за величиною електронної густини елементів розсіювання, відповідно до рівняння Брегга ($D=2\pi/q_m$, де q_m – положення максимуму на профілях розсіювання), для вихідної системи має значення проміжне між Cu (2+) і Fe(3+)-вмісними та Cr(3+)-вмісною системою.

Таким чином, згідно рентгенографічних досліджень, структуроутворення одночасних напів-ВПС є чутливим до зміни катіону металу в координаційних центрах. На відміну від лінійних і сітчастих систем зміни в мікрогетерогенній

структурі модифікованих напів-ВПС, не корелюють з валентністю центрального йона. За всіма наведеними в табл.3.15 параметрами вони є подібними для Си та Feвмісних систем і протилежними для Сr-вмісної системи у порівнянні з немодифікованою напів-ВПС.

Порівняння інтенсивності розсіювання в області максимумів на профілях МКРРП напів-ВПС, лінійних та сітчастих ПУ свідчить про суттєве зниження такої інтенсивності при зростанні ступеню топологічної складності системи. Звертає на себе увагу те, що на відміну від металовмісних лінійних та сітчастих ПУ, для яких характер структуроутворення залежить від валентності йона металу у модифікаторі, максимуми інтенсивності на профілях розсіювання напів-ВПС з координаційними центрами, утвореними катіонами Cu(2+) і Fe(3+), у порівнянні з Cr(3+)-центрами знаходиться при різних значеннях вектора розсіювання q ($q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$) по відношенню до безметальної матриці. Згідно даних ЕПР причиною відмінностей впливу таких координаційних центрів на мікрогетерогенну структуру у випадку комбінованої системи ПУ\ПММА є альтернативне комплексоутворення координаційної сполуки металу з одним із компонентів або з обома компонентами напів-ВПС.

3.4 Ближній порядок в аморфних ПУ та утворення металовмісних мікрообластей за даними рентгенодифракційного аналізу та мікроскопії

3.4.1 Структура поліуретанів, модифікованих комплексними сполуками d та f-металів, 38 даними ШКРРП. Результати дослідження металовмісних ΠУ методом ширококутової дифракції рентгенівських променів вказують на формування аморфних гетерогенних систем з ближнім порядком у просторовому розміщенні фрагментів макроланцюгів. На ширококутових дифрактограмах рентгенівських променів (ШКРРП) всіх досліджених ПУ наявний основний несиметричний максимум дифузного типу з кутовим положенням $(2\theta_m)19,7^{\circ}$ -19,9°, характерний для аморфних поліуретанових систем з параметром

ближнього порядку *d*, одержаним з рівняння Брегга $d=2\pi/q_m$ (де $q_m=(4\pi/\lambda)sin\theta_m$, $2\theta_m$ положення основного максимуму $I(\theta_m)$ на ШКРРП дифрактограмах) рівним 0.44 нм.

Аморфність розглянутих ПУ підтверджує також наявність НТВ в розглянутих вище ЕПР-спектрах комплексного пмз та мідь-вмісних модифікаторів діамагнітно ізольованих у матриці ПУ (параграфи 3.2.1 та 3.22). Тим не менше спостерігається різний характер структурування ПУ, що містять комплекси металів різної симетрії.

Таблиця 3.16

Система	Дифузні максимуми				
	Основний		Вторинний		
	$2\theta m$	d	$2\theta m$	d	L
	град	HM	град	HM	НМ
СПУ-Си	19.7	0.44	-	-	-
СПУ-Ni	19.7	0.44	-	-	-
СПУ-Сг	19.7	0.44	11.9	0.74	3.7
СПУ-Со	19.7	0.44	12.7	0.69	3.0
ЛПУ-0	19.9	0.44	-	-	-
ЛПУ-Со	19.9	0.44	12.6	0.69	3.0
ЛПУ-Еи	19.9	0.44	13.3	0.60	5.2
Основний дифузний максимум		Дискретні максимуми			
СПУ-Со5%	19.7	0.44	11.9	0.74	
СПУ-Сr5%.	19.7	0.44	12.7	0.69	

Дані ШКРРП для зшитих і лінійних поліуретанів

На рис. 3.27-3.29 наведені профілі інтенсивності ШКРРП досліджуваних ПУ. В таблиці 3.16 наведені параметри мікрогетерогенної структури модифікованих сітчастих поліуретанів.

Аналіз наведених на рис.3.27 профілів інтенсивності ширококутового розсіювання рентгенівських променів зразків СПУ показує, що як безметальна матриця (СПУ-0), так і СПУ, що містять координовані двовалентні (Сu, Ni) та тривалентні (Сr, Co) метали (СПУ-Cu, СПУ-Ni, СПУ-Cr, СПУ-Co), характеризуються ближнім порядком у просторовому розміщенні фрагментів макроланцюгів. Про це свідчить існування на дифрактограмах СПУ-0 та СПУ-Cu і СПУ-Ni одного несиметричного

130

дифузного максимуму з кутовим положенням ($2\theta_m$), що становить 19,7° (криві 1-3), а на дифрактограмах СПУ-Сг та СПУ-Со – двох дифракційних максимумів дифузного типу при $2\theta_m = 19,7^\circ$ та $2\theta_m \approx 11,9^\circ$ (крива 4) чи 12,7° (крива 5).



СПУ-0 (1), СПУ- Си (2), СПУ-Ni (3), СПУ-Cr (4), СПУ-Co (5) Рис. 3.27 - Ширококутові рентгенівські дифрактограми СПУ



СПУ-Сг (1), СПУ-Сг5% (2), СПУ-Со (3), СПУ- Со5% (4). Рис. 3.28 - Ширококутові рентгенівські дифрактограми: СПУ з різним вмістом модифікатора

Виходячи з положення основного дифракційного максимуму при $2\theta m = 19,7^{\circ}$, основна відстань між атомними шарами в об'ємі матричного СПУ, відповідно до рівняння Брегга ($d = \lambda/2sin\theta m$), становить 0,44 нм.

Якщо прояв головного максимуму на дифрактограмах характеризує ближній порядок у просторовому розташуванні фрагментів макроланцюгів органічної компоненти досліджуваних СПУ, то існування вторинного максимуму дозволяє зробити висновок про існування ближнього порядку у взаємному розміщенні фрагментів макроланцюгів ПУ, що приймають участь у взаємодії з координаційними центрами, утвореними ацетилацетонатами тривалентних Со і Сг. Середня відстань між цими фрагментами становить близько 0,69 нм для СПУ-Со та 0,74 нм для СПУ-Сг. Відсутність на ширококутових дифрактограмах поліуретанів СПУ-Си і СПУ-Ni вторинного дифракційного максимуму дифузного типу вказує на іншу будову таких координаційних центрів, ніж у випадку СПУ-Сг та СПУ-Со. Це узгоджується з плоскоквадратною симетрією хелатного вузла β-дикетонатів двовалентних міді і нікелю та октаедричною симетрією хелатного вузла β-дикетонатів тривалентних хрому та кобальту.

На відміну від роботи [106] в даному дослідженні хелатні сполуки двовалентних металів не зв'язані хімічно з СПУ та ЛПУ. Однак, згідно з даними ШКРРП, не спостерігається їх сегрегація в матрицях ПУ, що вказує на координаційну іммобілізацію сполук металу у полімері на молекулярному рівні. Вторинні дифузні максимуми є характерними для ширококутових дифрактограм ПУ, що містять хелати тривалентних металів, причому ступінь сегрегації металовмісної зростає зі збільшенням вмісту модифікатора.

При введенні 5 мас. % Со(асас)₃ чи Сг(асас)₃ в об'єм сітчастого ПУ на дифрактограмі (в області кутів реалізації вторинного дифузного максимуму СПУ, що містять 1% мас. модифікатора) проявляються дві групи дифракційних максимумів дискретного типу (рис.3.28). Виходячи з кількості і кутової напів-ширини таких дифракційних максимумів можна зробити висновок про утворення в об'ємі аморфного ПУ кристалічних мікрообластей, збагачених β-дикетонатами металів. Ці результати підтверджені наведеними в наступних параграфах мікрознімками плівок СПУ, що містять 5% мас Со(асас)₃ чи Сг(асас)₃.

Середні розміри мультиплетно кластерних центрів сегрегації металовмісних комплексів, оцінені із величин уширення рефлексів на дифрактограмах СПУ- за формулою Дебая-Шерера [198]

 $d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$, де d-середній розмір кристалітів, λ - довжина хвилі використаного випромінювання λ (CuK_a=1?54051), β - ширини піка на половині висоти, θ - дифракційний кут, k=0,9, наведені у таблиці 3.16

Як видно з рис. 3.29 зразки ПУ, модифікованого 1 мас. % як Cu(eacac)₂, так і дво- (CuCd, CuZn) та триметальними (CuCoNi) мідь-вмісними комплексами, також є аморфними. Про це свідчить прояв на дифрактограмах

єдиного дифракційного максимуму дифузного типу, кутове положення ($2\theta_{\rm m}$) якого становить в середньому ~19,5°. Основна відстань між атомними шарами в об'ємі матричного ПУ, відповідно до рівняння Брегга ($d = \lambda/2sin\theta m$), становить 0,44 (0,435) нм.





СПУ-0 (1), СПУ-Си (2), СПУ-СиСd (3), СПУ-СиZn (4) СПУ-СиNiCo (5).

Рис. 3.29 - Ширококутові рентгенівські дифрактограми СПУ ЛПУ-0 (1), ЛПУ-Со (2), ЛПУ-Euf (3)

Рис. 3.30 - Ширококутові рентгенівські дифрактограми ЛПУ

Згідно наведених на (рис.3.30) ширококутових рентгенівських дифрактограм ЛПУ, у ролі подовжувача ланцюгу жорстких блоків яких використовували ДЕГ, ці полімери є аморфними, про що свідчить присутність на дифрактограмах безметального та металовмісних ЛПУ дифракційного максимуму дифузного типу ("аморфного гало"), кутове положення ($2\theta_m$) якого становить 19,9°. Слід відмітити, що на дифрактограмах ПУ, модифікованого β-дикетонататами Со(3+) (рис.3.12, крива 2) та Eu(3+) (рис.3.12, крива 3), міститься чіткий, але мало інтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \sim 13,3^\circ$, який характеризує прояв надлишкової кількості β-дикетонату кобальту Со(3+) та європію Eu(3+) у об'ємі поліуретанової матриці.

Подібно до СПУ, які містять йони тривалентних металів Co(3+) та Cr(3+), прояв двох дифракційних максимумів дифузного типу. дозволяє зробити висновок про існування ближнього порядку у взаємному розташуванні

фрагментів макроланцюгів, що утворюють октаедричні координаційні центри, при цьому середня відстань між цими фрагментами макроланцюгів складає 0,69 нм для ЛПУ-Со і 0,60 нм для ЛПУ-Еи. Відсутність вторинних дифракційних максимумів на ШКРРП дифрактограмах ЛПУ з іммобілізованими хелатами двовалентних металів або полігетероядерними комплексами говорить про інший характер структурування цих ПУ.

В роботі [106] на ширококутових рентгенівських дифрактограмах поліамідоуретанів, що містили стехіометричну кількість хімічно зв'язаних з макроланцюгом ацетилацетонатів двовалентних Zn, Pb i Cu, спостерігали появу вторинного дифракційного максимуму, зумовлену виділенням непрореагованих ацетилацетонатів Zn, Pb, які сприяли утворенню кристалітів, ефективний розмір яких складав близько 9,1 нм, тоді як розмір кристалітів жорстких блоків поліамідоуретанів на основі оліготетраметиленгліколю з MM=1000 складав приблизно 5,3 нм.

Імовірною причиною формування *in situ* кристалів за участі комплексної сполуки металу при збільшенні концентрації хелатних тривалентних модифікаторів може бути сегрегація надлишкових координаційних центрів структурування в області поліефірної компоненти, яка характеризується більшою рухливістю сегментів і значно меншою стійкістю комплексів етерних груп з хелатом металу у порівнянні з комплексами за участю уретанової групи. Це підвищує імовірність взаємодії комплексів металів між собою з формуванням мікрокристалічних утворень. Враховуючи те, що полімерна матриця формується у присутності координаційних сполук металів, поява надлишкових центрів у поліефірній компоненті при зростання концентрації модифікатора може свідчити про "координаційне насичення" матриці ПУ внаслідок вичерпання вільних для комплексоутворення уретанових (більш полярних) груп збільшенні концентрації при модифікатора.

Враховуючи гомогенний спосіб введення модифікаторів в полімер у вигляді розчину в спільному для всіх реагентів розчиннику і їх іммобілізацію в полімері

(згідно даних ЕПР, КПРН, ШКРРП, електронної спектроскопії) можна спостережене явище охарактеризувати як «координаційне насичення» поліуретанової матриці. Воно залежить як від співвідношенням різних за здатністю до комплексоутворення функційних груп в полімері - уретанових та простих ефірних (етерних), так і від насиченості координаційної сфери сполуки металу. згідно схеми, наведеної на рис.3.31.



а б в сильний електронодонор - внутрішньосферна координація (а); сильний донор – зовнішньосферна координація (б); слабкий донор –зовнішньосферна координація (в)

Рис.3.31 - Характер комплексоутворення β-дикетонатів дво-і тривалентних металів з функційними групами ПУ

3.4.2 Масштаб гетерогенних утворень 3 a даними мікроскопічних досліджень. Наявність кристалічних областей у плівках металовмісних ПУ спостерігається також на СЕМ і оптичних мікрознімках лінійних і сітчастих поліуретанів. На рис. 3.32-3.36 наведені СЕМ зображення поверхні поперечного кріогенного зламу плівок СПУ, сформованих V присутності координаційних сполук металів та немодифікованого СПУ-0, а також напів-ВПС різного складу.



а - збільшення 100 разів; б - деталь зображення "а", що містить складчасті фрагменти; в-деталь зображення "а", з кристалічними фрагментами; г- кристалічні фрагменти ПУ-Сr5% збільшення 2000 разів

Рис. 3.32 - СЕМ зображення поперечного криогенного крихкого зламу СПУ-Сг5%

Поверхня зламу металовмісного СПУ має складчасту морфологію і містить гетерогенні утворення різного типу. Згідно одержаних СЕМ зображень одні гетерогенності мають розміри від 10 до 100 нм., тоді як інші характеризуються лінійними розмірами від 10 до 100 µm.

На мікрозображеннях СЕМ привертає увагу наявність на поверхні зламу помітної кількості сферичних утворень з розмірами порядку 1-10 нм рівномірно розподілених в аморфній матриці ПУ, а також виділення (сегрегація) кристалічних агрегатів у ПУ, модифікованих 5% мас. хелатних сполук тривалентних металів (ПУ-Сr5%, ПУ-Со5% (утворення яких фіксувалось також і рентгенографічними методами, зокрема ШКРРП).

Як видно з рис.3.33, ці кристали утворені невеликими сферичними або еліптичними частками, розміри яких відповідають наношкалі.



а -СПУ-0 збільшення в 5000; б -СПУ-Сr5% збільшення 5000; в-СПУ-Сr5% збільшення 15000; г - СПУ-СиСоNi збільшення 10000.

Рис. 3.33 - Характерні СЕМ зображення поверхні кріогенного поперечного зламу СПУ плівок

Слід зауважити, що форма описаних вище гетерогенних утворень у металовмісних ПУ сітках не дозволяє пов'язати їх виникнення з процесом руйнування плівки.

Полігетероядерні координаційні комплекси металів формують у поліуретанових сітках неоднорідності більш складної будови з розмірами, які відповідають мікронній шкалі. Значно більший розмір гетерогенностей які, формуються у ПУ в присутності гетерополіядерних координаційних сполук металів можна констатувати і згідно даних МКРРП.

Цікаво, що у випадку спонтанного кріогенного руйнування поверхні металовмісних ПУ внаслідок "виморожування" залишків розчинника, характер руйнування залежить від валентності металовмісного модифікатора.

137

б

Г

Цей факт ілюструють наведені на рисунку 3.34 СЕМ мікрознімки зруйнованої поверхні плівок ПУ-Си та ПУ-Сг.



а - СПУ- Си; б – фрагмент зі стороною 100 µк; в - СПУ-Сг; г – фрагмент зі стороною 100 µк

Рис. 3.34 - Особливості руйнування СПУ, модифікованих хелатними сполуками Cu(2+) і Cr(3+) при "виморожуванні" розчинника згідно СЕМ

На залежність структурування ПУ від валентності центрального йона хелату металу вказували і результати МКРРП.

Зміну розмірів гетерогенних утворень в напів-ВПС різного складу на основі несумісної пари СПУ/ПММА у присутності хелатних сполук хрому та заліза ілюструють СЕМ мікрозображення поверхні криогенного поперечного зламу напів-ВПС на рис.3.35 та рис.3.36.

З рис. 3.35 та 3.36 видно протилежний вплив хелатних сполук заліза та хрому на гетерогенність напів-ВПС різного складу. Подібні висновки були зроблені також на основі даних ЕПР та МКРРП.

В

Г



а – напів-ВПС-0, збільшення 300; б – фрагмент зі стороною 100 μк; в – напів-ВПС-Fe, збільшення 300; г – фрагмент зі стороною 100 μк Рис. 3.35 - СЕМ зображення напів-ВПС складу 50/50



 а – напів-ВПС-0, збільшення 300; б – фрагмент зі стороною 100 μк; в – напів-ВПС-Сг, збільшення 300; г – фрагмент зі стороною 100 μк
Рис.3.36 - СЕМ зображення напів-ВПС складу 70/30

В

В

Г

Оптична мікроскопія з її відносно невеликим збільшенням, якщо порівнювати з будь-яким типом електронної мікроскопії, має таку важливу перевагу як, безпосереднє вимірювання. Оптична мікроскопія на просвічування дає зображення плівки такою, яка вона є, не використовуючи додаткових процедур, здатних вплинути на результат та/або зруйнувати зразок

На рис.3.37 – рис. 3.38 наведені мікрофотографії " на просвічування" плівок СПУ та ЛПУ





Оптичні мікрознімки сітчастих поліуретанів, що містять 5% мас хелатів Co³⁺ та Cr³⁺ також фіксують утворення в СПУ системах кристалічних мікрообластей. Це узгоджується з даними ШКРРП та даними СЕМ.

Припущення, зроблені при аналізі ширококутових рентгенівських дифрактограм та СЕМ зображень, що такі області збагачені комплексами металів підтверджується результатами оптичної мікроскопії. Спостережені кристали мають колір подібний до відповідного хелату металу Cr(acac)₃ (червоний), Co(acac)₃ (зелений), Cu(eacac)₂ (синій) і т.п., а кристали, утворені в матриці ЛПУ-Еи проявляють інтенсивну люмінесценцію в червоній області видимого спектру при експонуванні у нефільтрованому УФ-випромінюванні. Оптичні мікрозображення фіксують утворення мікрокристалів також і у ЛПУ-Со і ЛПУ-Еи та в ЛПУ-Си і ЛПУ-СиZn, утворення яких не проявляється у вигляді кристалічних рефлексів на дифракційних кривих.



а -ЛПУ-0; б - ЛПУ-Еи; в- ЛПУ-Си5%; г- ЛПУ-Со5% Рис. 3.38 - Характерні оптичні мікрозображення ЛПУ плівок:

Враховуючи забарвлення кристалів, аморфність використаних олігоетерної та ізоціанатної компонент та здатність хелатів перехідних

металів утворювати кристали, можна зробити висновок, що мікрокристалічні області збагачені комплексами металів. Ці області можуть бути утвореними молекулами модифікатора, що не взаємодіють з ПУ матрицею, та/або структурами типу різнолігандних макрокомплексів 3d-металів з переважною зовнішньосферною координацією. На даний момент не можна надати перевагу жодному з перерахованих припущень, а також не виключеною є можливість реалізації кількох типів кристалів в залежності від використаного координаційного модифікатора полімеру.

Як і у випадку металовмісних СПУ, імовірною причиною формування кристалів комплексної металу бути ..надлишок" сполуки може координаційних центрів структурування в області поліефірної компоненти з менш полярними етерними киснями. Ця область характеризується більшою рухливістю сегментів і меншою стійкістю комплексів, що підвищує імовірність взаємодії комплексів металів між собою з формуванням мікрокристалічних утворень. На користь зробленого припущення говорить той результат, що агрегація металовмісних кристалічних утворень для ЛПУ, рухливість гнучких сегментів яких не гальмується хімічними зшивками, спостерігається більш виразно i при менших концентраціях металокомплексного модифікатора ніж у хімічно ідентичних СПУ.

3.5 Релаксаційні властивості металовмісних поліуретанів Метод ДРА

Дослідження впливу на релаксаційні властивості поліуретанів їх структурування внаслідок іммобілізації в полімерній матриці *in situ* координаційно активних нанорозмірних комплексів металів проводили з використанням методу ДРА діелектричних характеристик зшитих і лінійних ПУ, наноструктурованих моно- і полігетероядерними комплексами металів $(Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{3+})$ в залежності від складу металовмісних модифікаторів та присутності в реакційній суміші додаткових центрів комплексоутворення. Додатковими агентами, здатними до комплексоутворення як з реагентами,

так і з модифікатором виступали різні за комплексоутворюючою здатністю розчинники - диметилформамід (ДМФА), дихлорометан та 1,4-діоксан.

Для розділення та ідентифікації вкладів різних релаксаційних процесів в системах, що досліджуються використовували традиційний підхід [35,248] до аналізу експериментальних даних діелектричних досліджень із застосуванням формалізмів різного типу: діелектричної проникності є' та діелектричних втрат є", комплексної провідності σ^* , електричних модулів М* та імпедансів Z', Z".

Значення є', є" розраховували із експериментальних результатів вимірів ємності еталонного конденсатора C_1 та опору R еквівалентного втратам зразка tg δ

$$\varepsilon' = C_1 / C_0$$
, tg $\delta = \omega R C_1$ ta $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot tg \delta$ (3.6)

де C₀ – ємність вимірювального конденсатору, ω – циклічна частота.

Для розрахунку інших параметрів використовували формули (2.18)-(2.20):

Провідність при постійному струмі (о_{dc}) визначали за умови

або використовуючи формулу: $\sigma_{dc} = d/(AR_{dc})$, (3.7) де A, d – площа та товщина зразка, R_{dc} - об'ємний опір матеріалу, визначений як значення Z', що відповідає мінімумам Z'' на залежностях

$$Z'=M'/(\omega C_o), Z'' = M''/(\omega C_o)$$
 (3.8)

3.5.1 Діелектрична релаксація і електропровідність зшитих поліуретанів наноструктурованих *in situ* комплексними сполуками металів. Для встановлення впливу на релаксаційні властивості зшитих ПУ іммобілізації в них координаційних комплексів металів, не зв'язаних хімічно

з полімерним ланцюгом діелектричні властивості досліджували для СПУ наноструктурованих моно- та полігетерометалічними комплексами Cu(2+), Zn(2+), Ni(2+) та Co(3+).

На рис. 3.39. представлені залежності діелектричної проникності та діелектричних втрат для СПУ, що містить 1 % мас. комплексної сполуки [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN, введеної у дихлорометані (ПУ-CuZn).



а - діелектрична проникність; б- діелектричні втрати Рис. 3.39 - Температурно-частотні залежності діелектричної проникності та діелектричних втрат для СПУ-CuZn (CH₂Cl₂).

3 СПУ рисунків металовмісних наведених видно, ЩО ДЛЯ область спостерігається одна дисперсії на спектрах діелектричної проникності та діелектричних втрат, пов'язана з сумісним вкладом ефекту блокування електродів (поверхневий процес) та процесу релаксації провідності (об'ємний процес), оскільки високі значення є' та є" при низьких частотах та відносно високих температурах, згідно з [205,248] пов'язані з ефектом блокування електродів, викликаним поляризацією просторового заряду. Поява релаксації провідності зумовлена тим, що з підвищенням частоти виникненню заряду на поверхні між матеріалом та електродом бракує часу, тому відбувається процес переносу заряду в об'ємі матеріалу (процес релаксації провідності).

На рис.3.40 представлені залежності діелектричної проникності та діелектричних втрат для безметального СПУ-0.


а - діелектрична проникність; б - діелектричні втрати

Рис.3.40 - Залежність діелектричної проникності та діелектричних втрат від частоти для СПУ-0

На частотній залежності діелектричної проникності СПУ-0, яка відповідає температурі 60°°С, спостерігаються дві області дисперсії, на відміну від металовмісних СПУ. Немонотонний характер діелектричних втрат СПУ-0 при температурі 60°С пояснюється проявом сумісного вкладу поверхневого процесу та процесу релаксації у низькочастотній області, а у високочастотній - дипольної релаксації макроланцюга ПУ [35, 203].

На залежностях діелектричних втрат СПУ-0 при температурах 20, 30 та 40 °С можна побачити максимуми з характеристичними частотами, що відповідають процесу дипольної релаксації. Відсутність ознак дипольної релаксації на залежностях діелектричних втрат в частотному діапазоні 10^2-10^6 Гц для металовмісного СПУ (рис. 3.39) пояснюється більш високим частотним діапазоном протікання цього процесу.

Зважаючи на те, що для металовмісних ПУ в частотному діапазоні 10^2 - 10^5 Гц та дослідженому температурному інтервалі спостерігаємо прояв тільки процесу релаксації провідності, який на залежностях є'(f) і є"(f) при низьких частотах в інтервалі температур 60 – 100 С маскується ефектами блокування електродів, доцільно провести аналіз їх діелектричних характеристик із застосуванням формалізму електричних модулів М*, який дозволяє спостерігати ефекти, що не проявляються на частотних залежностях є'(f) та є"(f). Зокрема, використання такого формалізму дозволяє уникнути маскування релаксації провідності поверхневими ефектами.

На рис.3.41 представлені дійсна та уявна частини комплексного електричного модуля для СПУ-СиZn.



а

б

а - дійсна частина комплексного електричного модуля; б - уявна частина комплексного електричного модуля

Рис.3.41 - Температурно-частотні залежності дійсної та уявної частин комплексного електричного модуля для СПУ-СиZn

На залежностях M'(f) СПУ-CuZn (CH₂Cl₂) спостерігається область дисперсії, пов'язана з релаксацією провідності, і на залежностях M"(f) СПУ-CuZn (CH₂Cl₂), в температурному інтервалі від 20 до 80° C спостерігаються максимуми, які пов'язують з ефектами релаксації провідності [205,248]. З ростом температури вершини цих максимумів зсуваються в область більш високих частот (рис.3.41).



а

б

а - дійсна частина комплексного електричного модуля; б - уявна частина комплексного електричного модуля

Рис.3.42 - Залежність дійсної та уявної частини комплексного електричного модуля від частоти для СПУ-0.

Для СПУ-0, на відміну від металовмісних СПУ, на температурночастотних залежностях комплексного електричного модуля (як і у випадку залежностей є' (f)) при високих температурах спостерігаються дві області дисперсії. Причому, низькочастотна область електричного модуля пов'язана з релаксацією провідності, а високочастотна область - із дипольною релаксацією макромолекули ПУ [205, 249, 250]. На залежностях М" (f) (рис.3.42) при низьких частотах спостерігаються максимуми, положення яких відповідають низькочастотній області дисперсії залежностей М'(f) (рис.3.42).

Зростання частотного положення максимуму на ізотермах М"(f) для СПУ-СиZn у порівнянні з СПУ-0 є свідченням відповідного зростання рухливості макроланцюгів у цьому СПУ, тому аналіз спектрів електричних модулів та аналіз залежностей є' (f) та є" (f) свідчать про підвищення молекулярної рухливості СПУ при модифікуванні металоорганічними комплексними сполуками.

На рис.3.43 представлені тепературно-частотні залежності дійсної та уявної частин комплексної провідності для СПУ-CuZn (CH₂Cl₂).



а - дійсна частина комплексної провідності; б - уявна частина комплексної провідності

Рис. 3.43 - Залежність дійсної та уявної частини комплексної провідності від частоти для СПУ-CuZn (CH₂Cl₂).

Частотна область постійних значень σ' , згідно [204], відповідає провідності постійного струму σ_{dc} . Як видно, з ростом температури значення σ_{dc} зростає, що є свідченням йонного механізму провідності.

Механізм прояву йонної провідності у досліджених металовмісних СПУ залишається на даний момент дискусійним. Враховуючи низький вміст йонів металу у СПУ (менше ніж 10^{-4} моль/л), їх ковалентне зв'язування з полімері мобілізованими комплексами та характерну для ОПГ (у гомологічному ряду оксидів олефінів) протонну природу провідності за міграційним механізмом, можна припустити, що у СПУ-CuZn (CH₂Cl₂) провідність реалізується за цим механізмом, а її зростання у СПУ-CuZn (CH₂Cl₂) пов'язане зі збільшенням рухливості протонів внаслідок структурування системи. Це твердження узгоджується і з висновками зробленими вище при аналізі спектрів електричних модулів та залежностей є' (f) та є" (f) про підвищення молекулярної рухливості гнучких сегментів полімерного ланцюга модифікованих поліуретанових сіток у порівнянні з безметальним СПУ-0.

Слід зауважити, що на електричні властивості металовмісних полімерних систем значним чином впливає спосіб введення металу в полімер. Найбільш простим способом надання полімерним матеріалам електропровідних властивостей є наповнення їх дисперсними струмопровідними речовинами часто з відсотковим вмістом наповнювача, зокрема, він досягає 70-90 г електропровідного порошку на 30-10 г уретанового форполімеру [213,251]. Введення йонної функції (Na, Li, K) до гнучкого ланцюга поліуретанових йономерів дозволяє одержувати рівень провідності 10^{-6} См/см., а до жорсткого блоку $-10^{-7} - 10^{-8}$ См/см [252-256] за рахунок рухливих йонів металів. Провідність комбінованої системи на основі фосфор-вмісного триізоціаната, ОЕГ і літієвої солі естеру сульфокислоти досягає при 60°С (333К) 2·10⁻⁴ См/см [255]. Для ковалентного зв'язування йонів металів з макроланцюгом ПУ сполуки металів використовують як реагенти [69,70, 83,84,257] висновок, щодо природи носіїв заряду в таких системах можна зробити базуючись на температурній залежності рівня провідності.

Згідно наведених вище даних ДРА вплив на електричні властивості зшитих ПУ іммобілізації в них *in situ* координаційних комплексів металів, не зв'язаних хімічно з полімерним ланцюгом, для СПУ наноструктурованих моно- та гетерополіядерними комплексами Cu(2+), Zn(2+), Ni(2+) та Co(3+) виявляється у реалізації йонного (імовірно протонного) механізму переносу заряду, зумовленого структурними змінами у полімері.

На рис.3.44 представлені параметричні залежності комплексного електричного опору Z''=f(Z') для СПУ-CuZn (CH₂Cl₂). З них було визначено провідність при постійному струмі: $\sigma_{dc} = d/(AR_{dc})$, де A – площа зразка. Значення провідності при постійному струмі досліджуваних ПУ при деяких температурах наведені в таблиці



Рис.3.44 - Залежність комплексного електричного опору для СПУ-СиZn (CH₂Cl₂)

Ізотерми залежностей Z''(Z') (діаграми Коул-Коула) в класичному варіанті являють собою півкола, що мають відхилення в низькочастотній області. Згідно з [205,248], при частотах, нижчих за частоту, що відповідає мінімуму Z'', поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення Z' цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу R_{dc} . Слід відзначити, що область частот на залежності Z''(Z'), в якій переважають поверхневі процеси, відповідає області частот великих значень є' та є''.

З одержаних даних видно, що найнижчим рівнем провідності при постійному струмі характеризується безметальна сітка СПУ-0. Введення координаційної сполуки в СПУ у всіх випадках супроводжується зростанням рівня провідності. Для СПУ, одержаних з дихлорометану: СПУ-0 та СПУ-СиZn, при температурі 80°С (353К) (див. табл.), спостерігається зростання рівня провідності на 3 порядки.

Слід відмітити, що зміни рівня провідності СПУ (ДМФА), сформованих у присутності 1% мас різних полігетероядерних модифікаторів -([Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN або [Ni(H₂Dea)₂][CoCu(Dea)₂(H₂Dea)(NCS)]₂(NCS)₂, коливаються у межах одного порядку (табл.3.17). Для СПУ систем, сформованих у присутності полігетероядерних комплексів CuCoNiNCS та CuCoNiH₂O, які відрізняються хімічним складом одного із лігандів, відмінності провідності при постійному струмі також є незначними

Таблиця 3.17

Зразок	<i>σ</i> _{dc} , См/см					
T=20°C						
СПУ-CuCoNiH ₂ O (ДМФА) ^{a)}	1,6x10 ⁻⁹					
СПУ-CuCoNiNCS (ДМФА)	1,3x10 ⁻⁹					
T=40°C						
СПУ-Си ₂ Zn (ДМФА)	$2,3x10^{-8}$					
СПУ-Си ₂ Zn (дихлорометан)	7,3x10 ⁻⁹					
СПУ-Си ₂ Zn (1,4-діоксан(3,0x10 ⁻⁹					
СПУ-CuCoNiNCS (ДМФА)	1,4x10 ⁻⁸					
T=80°C						
СПУ-Си ₂ Zn (ДМФА)	$5,5 \times 10^{-7}$					
СПУ-Си ₂ Zn (дихлорометан)	1,5x10 ⁻⁷					
СПУ-Си ₂ Zn (1,4-діоксан)	6,6x10 ⁻⁸					
СПУ-0	$4,7x10^{-10}$					
а) в дужках вказаний розчинник з використанням якого						
синтезували СПУ						

Значення провідності при постійному струмі СПУ при різних температурах

Одержані результати підтверджують суттєвий вплив структурування модифікованих систем на зміну рівня їх провідності. Ще одним аргументом на користь такої думки є помітний вплив на рівень провідності СПУ присутності в реакційній суміші додаткового комплексоутворювача (розчинника) окрім координаційної сполуки металу.



1 - СПУ-0; 2 - СПУ-Си₂Zn(1,4-діоксан); 3 – СПУ-Си₂Zn (дихлорометан); 4 – СПУ- Си₂Zn (ДМФА).

Рис.3.45 - Експериментальні (символи) та теоретичні (лінії) залежності провідності при постійному струмі від оберненої температури для СПУ

На рис.3.45 представлені залежності провідності при постійному струмі від оберненої температури безметальної (СПУ-0) і металовмісних (СПУ-Cu₂Zn) систем, одержаних з використанням різних розчинників, та наведені теоретичні криві, розраховані з допомогою рівняння Фогеля-Тамана-Фальчера (ФТФ) $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0)).$

Як видно з наведених даних, для металовмісних СПУ, одержаних у присутності додаткових агентів комплексоутворення (в ролі яких були використані розчинники з різною здатністю до комплексоутворення) рівень провідності суттєво змінюється. В деяких випадках заміна розчинника в СПУ з тим самим комплексом металу впливає на провідність більше, ніж заміна полійонного комплексу в присутності одного і того ж розчинника (див. таблицю).

З рис. 3.45 також можна побачити зростання провідності при постійному струмі зі збільшенням температури, що свідчить про йонний характер провідності в розглянутих металовмісних ПУ системах. Залежність ln(σ_{dc}) від

оберненої температури має нелінійний характер. Криві, побудовані за допомогою рівняння ФТФ, гарно описують експериментальні залежності, що вказує на вплив вільного об'єму на процес переносу заряду в досліджуваних системах [205,258].

Таким чином, дослідження релаксаційних характеристик СПУ - аналіз спектрів електричних модулів і частотних залежностей компонент комплексної діелектричної проникності - вказує на зростання молекулярної рухливості координаційно модифікованих СПУ у порівнянні з безметальною релаксації провідності є чутливим системою. Процес до будови металокомплексного модифікатора та до присутності у реакційній суміші додаткових агентів комплексоутворення, здатних впливати на процес структурування полімерної матриці in situ. Аналіз температурних залежностей провідності свідчить про йонний характер провідності модифікованих СПУ та вплив вільного об'єму на процес переносу заряду.

3.5.2 Вплив довжини гнучкого блоку на діелектричну релаксацію електропровідність лінійних та i зшитих Враховуючи поліуретанів. вільного вплив об'єму та зрослої рухливості металовмісних молекулярної СПУ ïΧ релаксаційні на характеристики та провідність викликає інтерес порівняти з використанням методу діелектричного релаксаційного аналізу вплив ефекту структурування полімерної матриці на молекулярну рухливість та провідність як зшитих, так і лінійних металовмісних ПУ наноструктурованих *in situ* координаційними сполуками металів різної будови та з різною кількістю йонних центрів.

На рис. 3.47 наведені температурно-частотні залежності компонент комплексної діелектричної проникності для ПУ різної топології.



Рисунок 3.47 - Температурно-частотні залежності діелектричної проникності є' (а, в, д) і діелектричних втрат є" (б, г, е) для металовмісних ПУ, сформованих з дихлорометану: СПУ-CuZnNCS (1,2), СПУ-Сu (3,4) та ЛПУ-CuZnNH₃(5,6)

Слід згадати, що в розглянутих полімерних системах, одержаних з використанням одного і того ж макродіізоціанату, модифіковані ЛПУ містять тільки "координаційні вузли" зшивання, а модифіковані СПУ містять як "координаційні вузли", так і хімічні вузли зшивання, які можуть суттєво впливати на характер структурування в системі та рухливість макроланцюгів.

З наведених на рис. 3.47 залежностей видно, що для всіх металовмісних ПУ (і сітчастих і лінійного) модифікованих як моно- так і полійонними комплексними сполуками металів на спектрах діелектричної проникності та діелектричних втрат спостерігається одна область дисперсії, пов'язана з сумісним вкладом ефекту блокування електродів (поверхневий процес) та процесу релаксації провідності (об'ємний процес). Свідченням того, що для металовмісних ПУ на частотах 100-1000 Гц при температурах 60 - 120 °С має місце ефект блокування електродів, викликаний поляризацією просторового заряду, є, високі значення є' та є" [205,248], у відповідних температурночастотних діапазонах.



Рис. 3.46 - Структура етилацетоацетату міді $Cu(eacac)_2$ (a) та полігетероядерного металокомплексу $[Cu_2Zn(NCS)_3(Me_2Ea)_3]$ CH₃CN (б).

Цей ефект виражений яскравіше для металовмісних СПУ, діелектричні дослідження яких проводили при вищих температурах, які досягали 120° С, ніж лінійних систем, досліджених в температурному інтервалі від мінус 40° до 60° С.

Якщо порівняти спектри діелектричної проникності та діелектричних втрат металовмісних ПУ з відповідними спектрами для їх безметальних аналогів (рис.3.48), то видно, що на частотній залежності діелектричної проникності як

сітчастих, так і лінійних безметальних ПУ при температурі 60°С спостерігаються дві області дисперсії: низькочастотна область пов'язана з процесом релаксації провідності та високочастотна – із дипольною релаксацією макроланцюга ПУ [35,203].



Рис. 3.48 - Температурно-частотні залежності діелектричної проникності є' (а, в) і діелектричних втрат є'' (б, г) для безметальних ПУ: СПУ-0, синтезованого з дихлорометаном (а, б) та ЛПУ–0, синтезованого в масі (в, г)

Одночасний прояв обох релаксаційних процесів - релаксації провідності та дипольної релаксації зумовлює для розглянутих безметальних систем немонотонний при температурі 60°С (333К) характер залежностей діелектричних втрат. А при нижчих температурах - 20, 40°С (293-313К) на спектрах діелектричних втрат обох безметальних полімерів мають місце максимуми з характеристичними частотами, що відповідають процесу дипольної релаксації (рис.3.48). Відсутність ознак дипольної релаксації на залежностях діелектричних втрат у частотному діапазоні 10^2 - 10^5 Гц для металовмісних ПУ, сформованих *in situ* у присутності координаційних сполук металів: сітчастих - в інтервалі температур від мінус 40°C до 100°C та лінійного - в інтервалі температур від мінус 40°C (313K) до 60 °C (333K) (рис.3.47), ймовірно пов'язана з проявом дипольної релаксації для досліджених металовмісних ПУ за більш високих частот.

Зважаючи на те, що для металовмісних ПУ в дослідженому температурно-частотному інтервалі спостерігаємо прояв тільки процесу релаксації провідності, який на залежностях є'(f) і є"(f) при низьких частотах та відносно високих температурах (60° C – 100° C (333K-373K) для розглянутих систем) маскується ефектами блокування електродів, доцільно провести аналіз їх діелектричних даних з використанням формалізму електричних модулів М* щоб уникнути впливу поверхневих ефектів.

З рис. 3.49 видно, що для всіх металовмісних ПУ на температурночастотних залежностях дійсної частини комплексного електричного модуля М' (f) (рис. 3.49) має місце область дисперсії пов'язана з релаксацією провідності, якій, згідно з [205,248], відповідають максимуми з характеристичними частотами на залежностях уявної частини комплексного електричного модуля М" (f). З ростом температури максимуми для всіх розглянутих металовмісних систем зміщуються в область високих частот.

Слід зазначити, що на відміну від температурно-частотних залежностей уявної частини комплексного електричного модуля М" (f) металовмісних ПУ (рис.3.49), на яких при 60°С (333К) присутні максимуми пов'язані з ефектами релаксації провідності, залежності М" (f) їх безметальних аналогів при цій же температурі мають немонотонний характер (рис.3.50). При цьому для безметальних ПУ при 60°С (333К) і на залежностях М'(f) (рис. 3.50), і на залежностях є' (f) (рис.3.48) при цій температурі, спостерігаються дві області дисперсії.



Рис. 3.49 - Температурно-частотні залежності дійсної (М') та уявної (М'') частин комплексного електричного модуля для металовмісних ПУ, одержаних з дихлорометану: СПУ-CuZnNCS (а, б), СПУ-Сu (в, г) та ЛПУ-CuZnNH₃(д, е).

Зазначені відмінності у характері залежностей є', є", М', М" при температурі 60°С (333К) для безметальних систем у порівнянні з їх металовмісними аналогами є результатом одночасного прояву для них при цій температурі двох релаксаційних процесів - релаксації провідності (низькочастотна область (та дипольної релаксації макромолекул ПУ (високочастотна область) [205, 249].



а, б - СПУ-0 (CH₂Cl₂); в, г – ЛПУ-0 Рис.3.50 - Температурно-частотні залежності дійсної М' (а, в) та уявної М" (б, г) частин комплексного електричного модуля ПУ-0

В табл.3.18 представлені значення характеристичних частот процесу релаксації провідності $f_{M''}$, визначені для СПУ із положення максимумів на залежностях уявної частини комплексного електричного модуля.

Зростання частотного значення положення максимуму на ізотермах M''(f) є свідченням відповідного зростання рухливості макроланцюгів Співставлення в межах однієї температури значень характеристичних частот процесу релаксації провідності $f_{M''}$ дає змогу виявити, що зростання рухливості полімерних макроланцюгів сітчастих ПУ відбувається в ряду:

Слід нагадати, що в такому ж ряду відбувається і зростання провідності розглянутих систем (табл.3.17).

Таблиця 3.18

Значення характеристичних частот процесу релаксації провідності $f_{M''}$ при деяких температурах для сітчастих металовмісних ПУ, синтезованих у присутності в реакційній суміші дихлорометану

Системи	$f_{M"}$, Гц при температурі ⁰ С				
	40	60	80	100	
СПУ-0	-	-	-	340	
СПУ-Си	-	410	1717	5640	
СПУ-Cu ₂ ZnNCS	2137	12870	41139	-	

Таким чином, при аналізі спектрів електричних модулів як СПУ, так і ЛПУ виявлені кореляції між змінами провідності та величинами характеристичних частот процесу їх релаксації.

Для пояснення, за рахунок чого може зростати рухливість гнучких сегментів макроланцюгів координаційно модифікованих ПУ, зауважимо, що, металовмісні комплексні сполуки, сприяють додатковому структуруванню матриці ПУ, утворюючи вузли координаційного зшивання з функційними групами ПУ. Зважаючи на це можна припустити, що зростання рухливості гнучких сегментів макроланцюгів, координаційно модифікованих ПУ є результатом перерозподілу водневих зв'язків між уретановою та олігоетерною складовою ПУ внаслідок додаткового комплексоутворення з металовмісним модифікатором.

Аргументом на користь такого припущення є залежність релаксації провідності СПУ, модифікованих 1% (мас.) [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN, від присутності в реакційній суміші додаткових агентів комплексоутворення. Такими додатковими агентами є розчинники з різною здатністю до

комплексоутворення - диметилформамід (ДМФА), дихлорометан (CH₂Cl₂), 1,4-діоксан.

Таблиця 3.19

Значення провідності при постійному струмі при 100 °С (373К) для СПУ, одержаних з різними розчинниками

Розчинник	σ _{dc} , См/см за температури 100°С (373К)				
	СПУ-0	СПУ-Cu ₂ ZnNCS			
ДМФА	$1 \cdot 10^{-10}$	19·10 ⁻⁷			
CH_2Cl_2	$14 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-7}$			
1,4-діоксан	$7 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-7}$			

Вплив додаткового агента комплексоутворення на рухливість макроланцюгів СПУ може мати наслідком його вплив на провідність розглянутих систем. Дійсно, характеристичні частоти $f_{M''}$ процесу релаксації провідності СПУ-Си₂Zn, сформованих за участі різних розчинників, за однакової температури співвідносяться наступним чином:

$$f_{M}^{1,4-\partial i o \kappa c a \mu} < f_{M}^{CH_{2}Cl_{2}} < f_{M}^{ZM \Phi A}$$

Таким же чином співвідносяться величини провідності розглянутих систем за однакової температури (табл.3.20).

Зокрема, у всьому температурному інтервалі провідність СПУ-СиZn, сформованих у присутності 1% мас. комплексної сполуки [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN зростає в ряду:

СПУ-CuZn(1,4-діоксан) > СПУ-CuZn (CH₂Cl₂) > СПУ-CuZn (ДМ Φ A)

Вплив розчинника на рухливість макроланцюгів ПУ та пов'язану з нею провідність може виявлятись у сольватації уретанових груп і етерних груп ПУ, а також в утворенні комплексів з металовмісним модифікатором.



Рис. 3.51 - Шляхи можливої координації розчинників у металовмісних поліуретанах.

Таблиця 3.20

Провідність при постійному струмі та характеристичні частоти f_M, СПУ, сформованих з різними розчинниками для введення 1%мас. комплексної сполуки [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN

	f _M	», Гц	σ _{dc} , См/см		
Розчинник	за темпе	ратури, ⁰ С	за температури, ⁰ С		
	40	60	40	60	
ДМФА	6068	32757	23·10 ⁻⁹	14.10^{-8}	
CH ₂ Cl ₂	2137	12870	7,3·10 ⁻⁹	4,3·10 ⁻⁸	
1,4-діоксан	615	4026	3,0.10-9	1,7.10-8	

Будова полімерної матриці також суттєво впливає не тільки на її релаксаційні властивості і рухливість макроланцюгів, але і на провідність поліуретанів. Згідно даних ДРС ЛПУ-0, як і їх сітчасті аналоги є гарними діелектриками з рівнем провідності при постійному струмі в межах до 10⁻¹³ См/см. Модифікування ЛПУ полігетероядерними координаційними сполуками металів супроводжується підвищенням рівнів провідності ЛПУ на 1-2 порядки у порівнянні з безметальними системами.

Величини провідності, визначені шляхом оцінки частотної області постійних значень дійсної частини комплексної провідності σ', та з використанням параметричної залежності Коул-Коула співпадали між собою.

Система	σ_{dc} , См/см при температурі, °С						
	20 ^{a)}	40	60	80	100		
ЛПУ-0	4,57 10 ⁻¹³	^{б)} 0,80·10 ⁻¹¹	^{б)} 0,87·10 ⁻¹⁰				
СПУ-0	1,78 10 ⁻¹²	^{б)} 1,30·10 ⁻¹¹	⁶⁾ 0,95·10 ⁻¹⁰	0,47.10-9	1,40·10 ⁻⁹		
ЛПУ-Си	1,04 10 ⁻¹¹	3,30.10-10					
СПУ-Си	-		2,00.10-9	$0,70 \cdot 10^{-8}$	$2,10.10^{-8}$		
ЛПУ-Cu ₂ Zn	2,86 10 ⁻¹¹	2,20.10-9	1,50.10-8				
СПУ-Cu ₂ Zn	2,47 10-9	7,30·10 ⁻⁹	4,30·10 ⁻⁸	1,50.10-7	4,10·10 ⁻⁷		
а) за двоелектродним методом; б) σ _{dc} з екстраполяції залежності σ'(f) при f→0							

Провідність ЛПУ і СПУ при постійному струмі

Характер температурних залежностей о' всіх металовмісних ПУ вказує на йонну природу носіїв заряду в них. Крім того, максимуми на температурночастотних залежностях уявної частини електричних модулів для всіх розглянутих металовмісних систем з ростом температури зміщуються в область високих частот.

Однак, при співставленні в межах однієї температури значень провідності та характеристичних частот процесу релаксації провідності для СПУ та ЛПУ можна бачити, що вказані величини для сітчастого полімеру є помітно вищими їх значень для лінійного полімеру для всіх розглянутих температур.

Частотні положення максимумів для уявної частини електричних модулів СПУ та ЛПУ вказують і на меншу рухливість макроланцюгів у плівках лінійних ПУ у порівнянні з сітчастими.

Розглядаючи лінійні поліуретани як модель системи з максимально можливою довжиною гнучкої компоненти, можна зробити висновок про



екстремальну залежність провідності ПУ систем від довжини гнучкої компоненти.

а – М'' для СПУ-Си $_2$ Zn и СПУ-0; б – М'' для ЛПУ-Си $_2$ Zn; в - σ ' для СПУ-Си $_2$ Zn; г- σ ' для ЛПУ-Си $_2$ Zn

Рис. 3.52 - Температурно-частотні залежності діелектричних характеристик для ЛПУ та СПУ.

Тому для пошуку поліуретанів з підвищеними рівнями провідності були дослідженні діелектричні властивості СПУ, що мають подвоєну довжину ефірної компоненти (ОПГ-2000), як проміжних систем за довжиною гнучкої компоненти.



ЛПУ-0 (1), ЛПУ-Си (2), ЛПУ-СиZnNH₃ (3) при температурі 40 °C

Рис. 3.53 - Частотні залежності дійсної частини комплексної провідності σ' для ЛПУ, одержаних з дихлорометану



Рис. 3.54 - Температурні залежності провідності при постійному струмі для СПУ з різною довжиною гнучкої компоненти

На рисунку3.54 наведені температурні залежності провідності при постійному струмі для ПУ сіток з різною довжиною гнучкої компоненти (ППГ-2000 та ППГ-1000).

Дослідження діелектричних властивостей поліуретанових сіток з подвоєною довжиною гнучкої компоненти вказує на зростання рухливості макромолекулярних ланцюгів модифікованих координаційними комплексами металів ПУ з одночасним збільшенням провідності таких систем при постійному струмі (до 10⁻⁷ См/см при 40°С). Слід зауважити, що найбільш чітко цей ефект проявляється при температурах до 60°С. Збільшення температури нівелює відносне зростання досліджених величин для ПУ з різною довжиною гнучкої компоненти.

3.6 Висновки до розділу 3

- Дослідження характеру комплексоутворення, динамічних та релаксаційних характеристик і структури поліуретанових систем однакової хімічної природи але різної топології, сформованих у присутності координаційних сполук металів хімічно не зв'язаних з макроланцюгом, показало, що такі полімери є мікрогетерогенними аморфними системами, в яких зафіксовано прояв додаткових рівнів ближнього впорядкування, і в яких одночасно формуються наногетерогенності різної природи – органічні, властиві i металовмісні, сегментованим поліуретанам, утворені просторово специфічним концентруванням полярних груп макроланцюгів в околі координаційних центрів певної симетрії.

- Комплексоутворення з полімером таких координаційно активних модифікаторів і формування вузлів координаційного зшивання та відповідної просторової сітки фізичних зв'язків є вирішальним фактором впливу *in situ* на структуру і властивості розглянутих полімерів різної топології. Зміна електронно-спінових параметрів та форми спектрів ЕПР парамагнітних модифікаторів, або комплексних пмз підтверджує участь координаційних модифікаторів у такому комплексоутворенні. Формування у металовмісних поліуретанах додаткової просторової сітки зафіксовано експериментально

Структуроутворення металовмісних полімерів залежить від симетрії координаційної сполуки металу. Для лінійних і зшитих поліуретанів вирішальним фактором у формуванні мікрогетерогенної структури є різниця просторової будови координаційних центрів, утворених дво- і тривалентними катіонами металів. Для напів-ВПС на механізм структурування впливають також топологічні зачеплення і участь у взаємодії функційних груп несумісних компонентів напів-ВПС 3 різною здатністю ЛО комплексоутворення. У порівнянні з безметальною напів-ВПС вплив сполук Cu(2+) і Fe(3+) на структуру полімерів, їх динамічні характеристики і характер комплексоутворення є подібним протилежним для сполуки Cr(3+).

- Вплив гетерополіядерних координаційних сполук суттєво відрізняється від впливу монойонних хелатних сполук завдяки можливій реалізації незвичної координації йонів металів і одночасної дії координаційних центрів різної симетрії. Зокрема, збільшення кількості йонів у координаційних центрах супроводжується збільшенням на 1-2 порядки розмірів гетерогенностей (це проявляється у суттєвому зростанні інтенсивності розсіювання МКРРП в області низьких значень *q* і фіксують СЕМ мікрозображення) і зростанням на 2-3 порядки йонної провідності поліуретанів різної топології та суттєвим зростанням рухливості макроланцюгів.

- Зафіксована з допомогою нітроксильного пмз динамічна гетерогенність поліуретанових систем є наслідком їх структурної гетерогенності. Ступінь такої гетерогенності складає не менше одного порядку для безметального зшитого поліуретану та двох порядків для напів-ВПС. Введення *in situ* сполуки міді в СПУ приводить до зростання його гетерогенності. У напів-ВПС-Fe5% значне звуження ширини розподілу вказує на суттєве покращення однорідності системи, яке можна трактувати як поліпшення сумісності (компатибілізації) компонентів полімерної системи з іммобілізованою *in situ* сполукою, що утворює комплекси з обома компонентами напів-ВПС.

При збільшенні концентрації в-дикетонатів тривалентних металів, рентгенодифракційні дослідження "координаційного виявили ефект насичення" полімерної матриці, який супроводжується частковою сегрегацією слабко зв'язаних з полімером металовмісних центрів та агрегацією їх у вигляді мікрокристалів. Цей ефект пов'язаний з більш рухливою поліетерною компонентою, яка характеризується значно меншою стійкістю комплексів етерних груп з хелатом металу у порівнянні з

- Дані щодо впливу кількості йонних центрів і симетрії сполук металів та топології поліуретанів, одержані рентгенодифракційними, мікроскопічними, релаксаційними методами і методом ЕПР з використанням парамагнітних зондів, корелюють між собою.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗУВАННЯ СПОЛУКИ МЕТАЛУ З МАКРОЛАНЦЮГОМ НА СТРУКТУРУВАННЯ *IN SITU* ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛОВМІСНИХ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Дослідження впливу йонів металів, які знаходяться у полімерному ланцюгу, на властивості високомолекулярних сполук викликають постійний інтерес [52,62,105,106,225]. Хімічне зв'язування координаційного комплексу з макроланцюгом значно знижує рухливість металовмісних центрів структурування полімеру, однак здатність йона металу до додаткового комплексоутворення і формування макролігандних комплексів певної геометричної будови і симетрії залишається одним з вирішальних факторів впливу *in situ* на властивості і структуру таких. полімерів.

4.1 Вплив електронної конфігурації йона металу на динаміку і структуру йонно-зшитих поліуретанів

4.1.1 Вплив йонів 3d-металів на будову йонно-зшитих поліуретанових сіток. Структура та властивості лінійних і зшитих сегментованих поліуретанів (ПУ) визначаються природою, молекулярною масою та будовою олігоетерного компоненту, будовою ізоціанатного компоненту та їх співвідношенням [40,68]. Введення металу в полімерний ланцюг вносить свої зміни в характеристики полімерів, що утворюються. В [69,70] було виявлено, що ступінь впливу сполук металів на характеристики металовмісних ПУ залежить не тільки від типу та масової частки введеної сполуки металу але й від способу її введення в ПУ (подовжувач ланцюга, зшивач, наповнювач і т.п.). Електронна конфігурація йона перехідного металу, що знаходиться у вузлі зшивання полімеру, визначає здатність цього йона до утворення координаційного вузла зшивання певної геометрії та симетрії, а також визначає здатність цього йона ДО додаткового комплексоутворення з функційними групами полімеру.

Впливу хімічно подібних, але різних за електронною будовою, йонів 3*d*-металів на характеристики йонно-зшитих ПУ було досліджено для поліуретанів на основі толуїлендіїзоціанату (ТДІ), оліготетраметилегліколю (ОТМГ-1000) та діоксибензойної кислоти (ДОБК), у вузлах зшивання яких містяться йони двовалентних металів Ni(d^8), Cu(d^9), Zn(d^{10}). Синтез (див.п. 2.1.3) та ідентифікацію йоно-зшитих полімерів проводили згідно [70].

При дослідженні вказаних поліуретанів методом ЕПР були використані пмз двох типів: стабільний нітроксильний радикал ТЕМПО та парамагнітна хелатна сполука Cu(eacac)₂. Порівнювали обертальну рухливість ТЕМПО та параметри спін-гамільтоніану етилацетоацетату міді в поліуретанових сітках, що містять йони Ni(2+), Cu(2+), Zn(2+) у вузлі зшивання – СПУ_{Ni}, СПУ_{Cu} та СПУ_{Zn}, відповідно.

Час кореляції нітроксильного пмз розраховували за формулами 2.2, 2.3: $\tau = 6,65 M_{(+1)} (\sqrt{(I_{(+1)}/I_{(-1)})} - 1) 10^{10} c_{abo} \tau = 6,73 M_0 (\sqrt{(I_0/I_{-1})} - 1) 10^{-10} c$

Чутливість електронно-спінових параметрів йона міді в хелатних координаційних сполуках до природи та симетрії найближчого оточення металу, ступеню ковалентності зв'язку метал-ліганд, природи функційних груп, які приймають участь в додатковому комплексоутворенні з зондом дозволяє одержувати інформацію щодо функційних груп, які взаємодіють з зондом. Використовуючи співвідношення між головними значеннями тензорів g- і A-, коефіцієнтами молекулярних орбіталей, величинами розщеплення *d*-рівнів та ін. [51,183,259], та аналізуючи форму спектру ЕПР хелату міді можна оцінювати здатність зонда до проникнення в ті або інші області гетерогенної матриці.

Зі спектру ЕПР мідь-вмісного СПУ_{Си} можна також оцінити параметр α^2 що характеризує ступінь ковалентності зв'язку центрального йона з лігандом

(формула 2.8)
$$\alpha^2 = \frac{7}{6} \left[\frac{|A_z| - 0.5(|A_x| + |A_y|)}{P} + (g_z - 2) - \frac{5}{28}(g_x + g_y - 4) \right] + 0.03$$

Спектри ЕПР зондів ТЕМПО і $Cu(eacac)_2$ в СПУ_{Ni}, СПУ_{Cu} та СПУ_{Zn} наведено на рис.4.2 та 4.3.

Власний ЕПР сигнал мідь-вмісного вузла зшивання СПУ_{Си} є характерним для плоскоквадратних хелатних комплексів (рис.4.3). Оцінка згідно формули (4.5) ступеню ковалентності σ -зв'язку метал-ліганд у площині хелатного кільця дає значення $\alpha^2 = 0,72$. Базуючись на цьому на рис. 4.1 представлено будову вузла зшивання. При цьому, якщо для Cu(2+)– вмісного СПУ геометрична будова вузла зшивання у вигляді 4-членного хелатного циклу з геометрією плоского квадрата підтверджується даними ЕПР, то для Zn(2+) та Ni (2+) вмісних СПУ, можлива також і монодентатна координація карбоксильної групи ДОБК через кисень гідроксилу. В літературі дані, які стосуються будови подібних сполук відсутні.

Розраховані значення часу кореляції зонда ТЕМПО і електронноспінові параметри етилацетоацетату міді в цих матрицях при температурі 20°С, та незбуреного комплексного пмз в засклованій при -196°С матриці хлороформ/толуол складу 40/60, яка не утворює комплексів з використаним пмз [183] наведені в Табл.4.1.



Рисунок 4.1 – Хелатоподібна будова йонного вузла зшивання поліуретану

Величини часу кореляції ТЕМПО та електронно-спинові параметри

	Час ко x10	реляції ⁻¹⁰ с	g ₀ ^{a)}	g _{II}	A _{II}	g⊥	A_{\perp}
Матриця	τ_1	τ_2			х10 ⁻⁴ см ⁻¹		х10 ⁻⁴ см ⁻¹
СПУ _{Zn}	12	16	2,112	-	-	2,045	29
СПУ _{Си}	17	21	2,134	2,288	168	2,057	27
СПУ _{Ni}	99	101	2,135	2,294	167	2,055	27
Незбурений	-	-	2,128	2,276	187	2,055	22
$Cu(eacac)_2^{\delta}$							
а) ізотропне значення g_0 розраховували за формулою $g_0 = (g_{11} + 2g_{\perp})/3$;							
б) засклована за -196° С суміщ хлороформ (40%)-толуол (60%), яка не утворює							

етилацетоацетату міді

6°С суміш хлороформ (40%)-толуол (60%), яка не утворює комплексів з хелатами Cu(2+) [183].

На рис.4.2 наведені ЕПР-спектри ТЕМПО в СПУ $_{Ni},$ СПУ $_{Cu}$ та СПУ $_{Zn}$, конфігурацією відрізняються що електронною валентної оболонки центрального йона.



а - матриці СПУ_{Ni}, СПУ_{Cu}; б - СПУ_{Zn}, та калібрувальні спектри ДФПГ і Mn(2+) в матриці MgO (III і IV компоненти)

Рис.4.2 - Спектрі нітроксильного пмз, записані за температури 20°С

171

Видно, що природа йона металу у вузлі зшивання СПУ впливає на обертальну рухливість нітроксильного радикалу в полімері. Спектри ТЕМПО є ізотропними для СПУ_{Cu}, та СПУ_{Zn}, а для СПУ_{Ni} форма компонент спектру відрізняється від симетричної.. Розраховані величини часу кореляції зонда для досліджуваного ряду ПУ знаходяться в області $10^{-10} \div 10^{-9}$ с і можуть бути розташовані в ряд:

$$\tau_{Ni} \gg \tau_{Cu} > \tau_{Zn}$$

Використання формули (2.2) або формули (2.3) для розрахунку часу кореляції приводить до зміни абсолютних значень τ в середньому на 10%, але співвідношення часів кореляції для СПУ_{Ni}, СПУ_{Cu} та СПУ_{Zn} зберігається і не залежить від схеми розрахунку, вказуючи на ізотропність обертальної дифузії ТЕМПО в СПУ [25].

Велике значення часу кореляції для СПУ_{Ni} вказує на загальмоване обертання нітроксильного радикалу в цій матриці. Можна допустити найбільшу щільність пакування полімерних ланцюгів в цьому полімері, тоді як для Zn-зшитого ПУ, час кореляції нітроксильного пмз для якого є найменшим, можна чекати найбільш розрихленого пакування макроланцюгів у дослідженому ряду СПУ.

Несиметрична форма компонент спектра ТЕМПО в СПУ_{Ni} в області швидких рухів може вказувати на суперпозицію двох сигналів ТЕПМО, що характеризуються різними часами кореляції. Це свідчить про наявність в СПУ_{Ni} сегрегованих областей з різною щільністю упаковки/

На рис.4.3 наведені ЕПР-спектри комплексного пмз в матрицях СПУ_{Ni}, СПУ_{Cu}, СПУ_{Zn} та власний сигнал двовалентного йона міді безпосередньо з вузла зшивання СПУ. Ці спектри зберігають вигляд, характерний для тетрагональних комплексів міді з симетрією D_{2h} або D_{4h} в засклованих аморфних матрицях.

Спектр зонда у СПУ_{Zn} не відповідає аморфній матриці. Він має вигляд інтенсивного широкого синглету і подібний до спектру полікристалічних

зразків, який є суперпозицією багатьох ЕПР-сигналів парамагнітних часток, хаотично орієнтованих відносно зовнішнього магнітного поля.

Такий вигляд резонансної кривої дозволяє допустити існування в СПУ_{Zn}, поряд з аморфними областями, кристалічних мікрообластей орієнтованих хаотично. Не виключена і можливість спотворення структури зонда внаслідок сильних взаємодій в Zn-вмісному ПУ (наприклад взаємодія зонда з йоном металу у вузлі зшивання, який є доступним для пмз у розрихлений матриці СПУ_{Zn}).

Із таблиці 4.1 видно, що розраховані значення g-факторів і констант НТС в ПУ-матрицях зшитих йонами металів відрізняються від параметрів незбуреного зонда у засклованій матриці хлороформ-толуол, яка не утворює комплексів із зондом [183]. Це вказує на участь зонда в комплексоутворенні з функційними групами поліуретанових матриць.



а - СПУ_{Ni} ; б - СПУ_{Cu}; в - СПУ_{Zn}; г – сигнал Cu(2+) у вузлі зшивання.

Рис.4.3 - Спектри етилацетоацетату міді(2+), введеного як пмз, у поліуретанові плівки, зшиті йонами різних металів, записані при температурі 20°С (293К).

Зменшення значень A_{II} і зростання величини g_{II} для $C\Pi Y_{Ni}$ і $C\Pi Y_{Cu}$ у порівнянні з незбуреним зондом вказує на участь пмз в комплексоутворенні з електроно-донорними групами. Враховуючи точність визначення д можна вважати суттєвими відмінності в розрахованих параметрах спектрів ЕПР комплексного пмз в ПУ матрицях які порівнюються (див. табл.4.1).

Оскільки аддуктоутворення хелатів міді з електроно-донорними центрами супроводжується регулярним зростанням ди і зменшенням константи НТС А_{II} при збільшенні електроно-донорної здатності комплексу [23,51,183,259], a за величиною констант стійкості комплексів 3 етилацетоацетатом міді групи ПУ можуть бути розташовані в ряд : -О-, С=О, -N(H)-, то порівняння значень A_{II} і g_{II} в досліджених матрицях з їх значеннями в модельних матрицях хелат міді-метанол і хелат міді-піридин [183] дозволяє припустити переважну взаємодію хелатного зонда з етерними атомами кисню в СПУ_{Си} і з уретановими групами - в СПУ_{Ni}.

Зменшення величини ізотропного g-фактора g_0 в СПУ_{Zn} у порівнянні з незбуреним зондом і значне спотворення виду і форми спектра зонда в цій матриці ми не можемо пов'язати тільки з описаними вище взаємодіями. В Zn(2+)-зшитому ПУ, можливо необхідно враховувати імовірність проникнення хелатного пмз безпосередньо до йону металу у вузлі зшивання.

Для зшивання досліджуваних ПУ були використані йони металів однакової валентності, які мають близькі значення йонних радіусів, і які всі є перехідними. Стехіометрична кількість введених йонів двовалентних металів однакова і складає 0,24 моль/л. Тим не менше застосовуючи метод пмз ми спостерігаємо значні відмінності в характеристиках йонно-зшитих ПУ, які відрізняються тільки йонами вказаних металів у вузлі зшивання.

Використані йони 3*d*-металів мають різні електронні конфігурації - $Ni(d^8)$, $Cu(d^9)$, $Zn(d^{10})$. Закономірно припустити, що, як і у випадку низькомолекулярних комплексних сполук цих металів, різна електронна конфігурація йонів, спричиняє і різну геометрію вузла зшивання [54,260,261].

Особливістю розглянутих полімерних металовмісних систем є утворення додаткових комплексів йон металу - полімерна матриця, ланцюги якої одночасно виконують роль макролігандів.

Внаслідок цього зміна електронної конфігурації йона металу у вузлі впливаючи на локальне оточення вузла зшивання, може впливати і на будову та властивості ПУ в цілому. Це знаходить відображення в зміні часу кореляції нітроксильного радикалу та електронно-спінових і морфологічно чутливих характеристик хелатного зонду. Таке твердження узгоджується з даними роботи [20], згідно яких механічні властивості йонно-зшитих ПУ суттєво залежать від того, який метал знаходиться у вузлі зшивання.

4.1.2 Стан йона міді у поліуретані, зшитому ацетатом міді або комплексом ацетату міді з дібензо-18-краун-6. Враховуючи суттєвий вплив координаційних взаємодій "йон металу – полімерний ланцюг" на характеристики металовмісних ПУ цікаво було дослідити системи, в яких йон металу ізольований від полімерного ланцюга (наприклад з допомогою спеціальним чином введеного хімічно нейтрального макроциклу [262,263]).



Рис.4.4 - Металовмісний вузол зшивання модельних поліуретанових сіток СПУ_{Си} та СПУ_{Си-ДБК}

З цією метою були синтезовані і досліджені методом ЕПР поліуретани, зшиті йонами Cu(2+) або зшиті комплексом Cu(2+) - дибензо-18-краун-6 (ДБК), СПУ_{си} та СПУ_{си-ЛБК}, відповідно (рис.4.4). Поліуретанові сітки СПУ_{си} та СПУ_{Си-ЛБК} синтезували (параграф 2.1.3) зшиванням лінійного поліуретану з кінцевими карбоксильними групами за допомогою ацетату міді або комплексом ацетат міді-ДБК, відповідно [264]. Участь йона міді у хімічній карбоксильними групами ЛПУ і утворення ПУ сітки взаємодії 3 демонстрували також порівнюючи ЕПР-спектр ЛПУ з введеним ацетатом міді зі спектрами СПУ_{Си} і СПУ_{Си-ДБ}. Для цього ацетат міді вводили у плівку ЛПУ при набуханні її протягом 3 годин у 0,00М розчині ацетату міді у ДМФА, розведеним вдвічі CH₂Cl₂. Потім набухлу плівку висушували та вакуумували без нагрівання (в умовах, що запобігають взаємодії ацетату міді з функційними групами ЛПУ). На рис.4.5 представлені спектри ЕПР розчину хелатної сполуки ацетилацетонату міді при температурі 20°С у матриці суміші хлороформ(40%)-толуол(60%), що не утворює комплексів з βдикетонатами міді [183], і у засклованій матриці такої суміші за температури -196°С суміші хлороформ(40%)-толуол(60%), спектри ЕПР йона Сu(2+) в СПУ_{Си-ЛБК} і в СПУ_{Си} (спектр 4); а також спектр ЕПР ацетату міді в ЛПУ.

4.1.2.1 Стан йона міді у матрицях СПУСи та СПУСи-ЛБК. Парамагнітні властивості йона Cu(2+)дозволяють застосувати високочутливий метод ЕПР для одержання інформації про стан йона металу безпосередньо у вузлі зшивання досліджуваних систем. Як видно з рис.4.5, і СПУ_{Си-БЛК} температури $20^{\circ}C$ спектри йона міді В СПУ_{Си} за характеризуються анізотропією g-фактора, наявністю HTC (e 4компонентними в області g_{II}) з розщепленням близько 15 мТл. Ці спектри значно відрізняються від 2-компонентного з розщепленням близько 4 Тл спектра ацетату міді, введеного в ЛПУ. Останній є подібним до спектрів ЕПР димерних карбоксилатів міді (s=1) у присутності азот-вмісних лігандів [237], синглет в області ДФПГ відповідає домішкам недимерних комплексів міді.

Спектри ЕПР зшитих систем СПУ_{Си} і СПУ_{Си-ДБК} не містять сигналу, ацетату міді. Форма і параметри спектрів ЕПР цих СПУ є характерними для кисневмісних тетрагональних комплексів Cu(2+) (подібно до хелату міді) [23,51,166,183]. Ці результати дозволяють зробити висновок, що у полімерних системах СПУ_{Си} і СПУ_{Си-ДБК} йон міді є включеним до вузла зшивання, структура якого представлена на рис.4.6, де роль лігандів відіграють фрагменти ПУ ланцюгів.



а- розчин Cu(acac)₂ у суміші хлороформ/толуол 20°C (293К); б - засклований розчин Cu(acac)₂ у суміші хлороформ/толуол -196°C (77К); в - СПУ_{Cu} 20°C (293К); г - СПУ_{Cu-БДК} 20°C (293К); д – ацетат міді у ЛПУ 20°C (293К)

Рис.4.5 - Спектри ЕПР йона міді (2+) у різних матрицях



Рис.4.6 – Хелатоподібна будова йонного вузла зшивання

Наявність НТС та розщеплення паралельної і перпендикулярної компонент g-фактора свідчить про аморфність досліджених матриць СПУ, що узгоджується з даними ШКРРП [69,264].

Система	T, °C	$g_0^{a)}$	\mathbf{g}_{\perp}	g	$A_{ }$	ΔB_{II} , ⁶⁾
					10^4 см ⁻¹	мТл
$\mathrm{C}\Pi\mathrm{Y}_{\mathrm{Cu-}\mathrm{Д}\mathrm{b}\mathrm{K}}$	20	2.155	2.066	2.334	160	5,2
$C\Pi Y_{Cu-ДБK}$	50	2.155	2.067	2.330	169	5,7
СПУ _{Си-ДБК}	75	2.141	2.054	2.314	176	9,3
СПУ _{Си-ДБК}	100	-	2.061	-	-	-
СПУ _{Си-ДБК} охоложд.	20	2.151	2.066	2.321	159	6,0
ΠY_{Cu}	20	2.160	2.065	2.346	161	6,7
ΠY_{Cu}	50	2.156	2.066	2.338	161	7,2
ΠY_{Cu}	75	-	2.066	-	-	-
ΠY_{Cu}	100	-	2.066	-	-	-
ПУ _{Си} охолодж.	20	-	2.066	-	-	-
$Cu(acac)_2 y$	-196	2.118	2.052	2.250	189	2,0
засклованій суміші ^{в)}						
Cu(acac) ₂ розчин у	20	2.118	-	-	-	4,0
суміші в)						
ДФПГ		2,0036	-	-	-	0,15
Mn(2+) в матриці		2,0015	-	-	-	0,07
MgO						

	•	•	•••	••	•••
Клекті	понно-спінов	і пяряметг	NU UOHIR	лвовя пентної	мілі
LUCKI		mapanter		ADODATIONTIO	178 8/4

а) g_0 розраховували як: $g_0 = 1/3(2g_{\perp} + g_{\parallel})$.

б) ΔB_{II} – оцінювали як середнє значення розщеплення перпендикулярної компоненти виміряне на половині висоти; для ДФПГ, Mn(2+) і розчину Cu(acac)₂ наведена ширина ізотропних компонент.

в) суміш хлороформ (40%)-толуол (60%), яка не утворює комплексів з хелатами Cu(2+) [183].

На рис.4.7 наведені ЕПР-спектри СПУ_{Си} і СПУ_{Си-ДБК} за температур 20°С (293К), 50°С (323К), 75°С (348К) та 100°С (373К) і спектри цих же СПУ одразу після швидкого (обдуванням резонатору радіоспектрометра повітрям з температурою 20°С (293К) протягом 10 хв.) до 20°С (293К). Параметри спектрів наведені у табл..4.2.

Порівняння величин параметрів ЕПР-спектрів, які характеризують резонансне поглинання йона міді у СПУ_{Си} і СПУ_{Си-ДБК} з параметрами

незбуреного хелату міді за температури -196°С (77К) при вказує на зростання g_{II} , зменшення константи НТС A_{II} та деяке уширення ліній паралельної компоненти. Цей факт свідчить про участь Cu(2+) у додатковій координаційній взаємодії з електроно-донорними центрами. Враховуючи точність визначення g_{II} (0,001), зростання значень цього параметра у СПУ_{Си} и СПУ_{Си-ДБК} можна вважати суттєвими.

Одержані величини g_{II} і A_{II} є характерними для кисневого оточення йона міді [23,51,183], тому додаткове зв'язування йона у вузлі зшивання СПУ також має відбуватись за рахунок взаємодії з кисневими атомами. Ці дані узгоджуються з формою електронних спектрів дифузного відбиття зразків СПУ_{Си} і СПУ_{Си-дБК} у видимій області (рис.4.7), які характеризуються широким максимумом в області від 14300 до 14000 см⁻¹, характерній для d-d-переходів кисневмісних тетрагональних комплексів міді.



а- СПУ_{Си}; б - СПУ_{Си-ДБК}

Рис. 4.7 - Електронні спектри дифузного відбиття йонно зшитих СПУ.

Виходячи зі схеми формування розглянутих зшитих металовмісних ПУ можна чекати, що у СПУ_{Cu} кисневе оточення йона Cu(2+) утворене атомами поліуретанового ланцюга, а в СПУ_{Cu-дБK} етерними киснями макроциклу ДБК. Однак на цьому етапі дослідження не можна однозначно розділити атоми кисню краун-етера і атоми кисню полярних груп ПУ матриці.

Важливу роль комплексоутворення металовмісного центру з макроланцюгом ілюструє відмінність релаксації структури полімеру після

теплової обробки розглянутих СПУ_{Си} та СПУ_{Си-ДБК}, в якому йон металу ізольований від взаємодії з полімером макроциклом.

Зміни спектрів ЕПР досліджених СПУ при нагріванні полімеру ілюструє рис.4.8, розраховані параметри спектрів наведені у таблиці 4.2



Рис. 4.7 - Спектри ЕПР СПУ_{Си} і СПУ_{Си-дБК} за різних температур.

Видно, що спектри обох зразків змінюються з температурою. Зокрема, відбувається уширення смуг НТС (від $\Delta B_{20}=6$ мТл до $\Delta B_{75}=9$ мТл) і спрощення тонкої структури спектрів. За температури 75°С (348К) спектр ЕПР СПУ_{Си-дБК} ще зберігає помітну анізотропію g-фактора, тоді як спектр СПУ_{Си} набуває форми розмитого синглету. За температури 100°С (373К) спектри ЕПР обох СПУ мають форму широкого синглету. Таке значне спрощення форми спектрів ЕПР може бути результатом зрослої рухливості полімерних ланцюгів при високих температурах або результатом значного спотворення симетрії та/або структури вузла зшивання при нагріванні.

Спектри ЕПР швидко охолоджених СПУ дають додаткову інформацію. Вони відображають стан та структуру СПУ за температури 100°С (373К), не замасковану зрослою молекулярною рухливістю макроланцюгів. Ця структура фіксується у охолоджених СПУ завдяки швидкому охолодженню (загартуванню) систем та наявності в них комплексоутворюючих центрів.
Видно, що спектр охолодженого СПУ_{Си} зберігає вигляд широкого синглету, тоді як спектр охолодженого СПУ_{Си-ДБК} свідчить про суттєве відновлення початкової структури вузла зшивання СПУ, в якому знаходиться йон міді. Для охолодженого СПУ_{Си-ДБК} анізотропія g-фактора та величини $g_{II}=2,321$ і $A_{II}=159\times10^{-4}$ см⁻¹ є практично такими ж як і у вихідного СПУ_{Си-ДБК} (табл. 4.2).

Процеси релаксації структури у твердих полімерах (в тому числі охолоджених після теплової обробки) є тривалими і можуть тривати тижнями та роками [265]. Миттєве відновлення структури і параметрів спектру ЕПР СПУ_{Си-дБК} після термічної обробки вказує на те, що будова вузла зшивання і стан йона металу в ньому слабко залежать від нагрівання полімерної матриці. Спрощення ж форми спектру ЕПР цього СПУ при 100°С є результатом, зрослої внаслідок нагрівання, молекулярної рухливості, і після охолодження таке спрощення форми спектру зникає.

Навпаки, спрощення ЕПР-спектру СПУ_{Си} за температури 100°С, яке зберігається при швидкому охолодженні, відображає зміни у симетрії та/або структурі найближчого оточення йона міді при нагрівання ПУ матриці.

Можна спробувати пов'язати відмінності в спектрах ЕПР СПУ_{Си-дБК} і СПУ_{Си} при нагріванні з присутністю макроциклу в одному із зразків. Суттєве послаблення взаємодії йона Cu(2+) з нагрітою полімерною матрицею у СПУ_{Си-дБК} у порівнянні з СПУ_{Си} може відбуватись, якщо всі координаційні місця йона міді у вузлі зшивання СПУ_{Си-дБК} зайняті атомами кисню ДБК і є недосяжними для взаємодії з полярними групами полімерних ланцюгів. Висновок про екранування йона Cu(2+) від полімерних ланцюгів узгоджується з результатами роботи [88].

Наслідком просторової ізоляції йона Cu(2+) від полімерних ланцюгів ПУ може бути більша рухливість полімерних ланцюгів СПУ_{Cu-ДБК} у порівнянні з СПУ_{Cu} [88] і часткове зменшення мікрофазової неоднорідності СПУ_{Cu-ДБК} у порівнянні з СПУ_{Cu} згідно даних МКРРП [264].

4.1.2.2 Моделювання структури вузла зшивання в СПУ_{Си} та СПУ_{Си-дБК} методами молекулярної механіки. Не формулюючи будь-яких міркувань щодо механізму утворення вузла зшивання в розглянутих СПУ ми провели оптимізацію геометричної будови модельних комплексів методом молекулярної механіки з використання потенціалу Леннарта-Джонса в рамках методу MM2 [266] для оцінювання імовірної кінцевої будови вузла зшивання за участю йонів міді. Модельними комплексами були вибрані: комплекс ДБК з мідною сіллю диметилового етеру α -резорцинової кислоти (α PK) тетрагональної симетрії та комплекс ДБК з тетрагональним фрагментом ланцюга СПУ_{Си-ДБК}

{[HO(CH₂)₄OC(O)N(H)C₆H₃(CH₃)N(H)C(O)O] ₂C₃H₃C(O)O}₂Cu⁺ДБК.

Як початкові геометричні параметри при моделюванні будови комплексів методом MM2 були взяті стандартні значення довжин зв'язків та валентних і діедричних кутів. Початкова конформація ДБК була вибрана згідно з даними [263] у анти-гош формі. Оптимізація геометрії виконувалась з використанням алгоритму Флетчера-Ривса до досягнення середньоквадратичного значення градієнта енергії, меншого ніж 0,0042 кДж/моль.

Оптимізовані геометричні параметри комплексів та індивідуальної низькомолекулярної солі αРК наведені у табл. 4.3. Рис.4.9 ілюструє оптимізовані конформації модельних комплексів. Для наглядності на рис.4.10 представлені ізольовані мідна сіль αРК, тетрагональний фрагмент ланцюга СПУ_{Си-дБК} і ДБК у конформаціях, які вони приймають в оптимізованих комплексах, наведених на рис.4.9.

Утворення тетрагональної комплексної сполуки міді є енергетично вигідним в мідній солі αРК, у вузлі зшивання СПУ_{Си} з розтягнутою конформацією ланцюга і у вузлі зі згорнутою конформацією ланцюга. Утворення комплексу ДБК з мідною сіллю αРК і комплексів ДБК з фрагментами полімерного ланцюга також є вигідним.

Система *) Енергія, Валентні кути, град Діедричні кути, град r_{Cu-O}, O_1CuO_2 $O_1CuO_3 O_1CuO_4$ 0000 $O_1CuO_4C_5$ $CuO_3C_5C_6$ кДж/ моль А 1,76 179,9 αPK-Cu^{б)} 671,130 73,3 130,0 130,0 128,0 128,0 (тетраедр) αPK -Cu^{δ)} 643,933 1,78 68,9 97,9 0,6 69,6 179,3 126,6 (квадратна піраміда) 70,2 0,9 179,7 Фрагмент 1352,720 1,73 87,0 128,5 69,1 ланцюга розтягнутий 1124,268 70.2 88.2 128.2 0.9 71.9 Фрагмент 1.73 174,7 ланцюга згорнутий αРК -Си-ДБК в) 730,544 68,5 90,1 128,5 0,3 1,78 70,0 176,8 Фрагмент 1420,084 69,5 89.2 129,9 0.5 179.9 1.73 71.5 ланцюга розтягнутий -ДБК Фрагмент 1195,397 1,73 69,7 90,8 131,5 0,9 75,4 166,78 ланцюга згорнутий -ДБК 597,908 $Cu(OAc)_2$ 1,79 68,8 88,2 127,4 0.0 70.5 179.9 тетрагональна конформація Енергії вихідних низькомолекулярних сполук, кДж/моль Ельк=76.150 $E_{\alpha PK} = 27.197$ Елпу фрагмент ланцюга = Еуксусна кислота=0.837 380.335 ^{а)} Симетрія найближчого оточення йона міді – квадратна піраміда, якщо не вказано інше ^{б)} Мідна сіль аРК ^{в)} Комплекс ДБК з мідною сіллю аРК

Оптимізовані геометричні параметри модельних комплексів

Під час оптимізації геометрії мідної солі αРК були знайдені два локальних мінімуми енергії. Перший мінімум з енергією 643,933 кДж/моль відповідає тетрагональній (квадратна піраміда) структурі, типовій для комплексів Cu(2+). Другий

мінімум з енергією 669,456 кДж/моль відповідає тетраедричній структурі солі.



а – комплекс мідної солі αРК з ДБК; б – комплекс фрагменту ланцюга СПУ_{СидБК} (розтягнута конформація) з ДБК; в – комплекс фрагменту СПУ_{Си-ДБК} (згорнута конформація) з ДБК

Рис. 4.9 - Оптимізована будова модельних комплексів мідної солі з ДБК, виділеним чорним кольором.

Тетраедрична структура не є типовою для комплексів мідних солей, однак в літературі, присвяченій координаційним комплексам перехідних металів [189] наведені приклади монойонних і гетерополіядерних сполук з такою структурою комплексів міді.

Згідно до даних розрахунків, теплоти утворення двох розглянутих конформацій фрагментів макроланцюга СПУ (розтягнута і згорнута) відрізняються на 230,126 кДж/моль. Теплоти утворення комплексів цих фрагментів відрізняються на 225,941 кДж/моль. В обох випадках згорнута конформація є більш енергетично вигідною.

Порівняння модельних сполук з молекулою ацетату міді і комплексу ДБК з ацетатом міді не виконували з огляду на те, що такий комплекс може містити асоціати молекул ацетату міді [237]. На користь цього припущення свідчать і ЕПР-спектр ЛПУ з введеним у його матрицю ацетатом міді (рис.4.5). Результати розрахунків демонструють зміну конформації краун-етеру у присутності мідної солі. Видно, що у порожнину макроциклу можуть бути частково втягнуті С(О)О-групи α–резорцилової кислоти, тоді як атом міді частково виходить з площини краун-ефіру.



а – комплекс мідної солі αРК з ДБК; б – комплекс фрагменту ланцюга

СПУ_{Си-дьк} (розтягнута конформація) з ДБК; в – комплекс фрагменту СПУ_{Си-дьк} (згорнута конформація) з ДБК

Рис.4.10 - Конформації в оптимізованих комплексах (1) мідь-вмісних фрагментів (2) і ДБК (3).

Всі атоми кисню знаходяться всередині макроциклу завдяки взаємодії Cu(2+)- корона таким чином, що йон металу ізольований від інших додаткових взаємодій. Цей результат узгоджується з даними ЕПР.

Слід зауважити, що у СПУ_{Си-ДБК} комплекс Сu(2+) – ДБК формально створює топологічне зачеплення ланцюгів ПУ з макроциклом, з яким, полімер не зв'язаний хімічно. Дійсно, вузли зшивання СПУ_{Си-ДБК} складаються з краун-етеру, який містить у своїй порожнині координаційно

іммобілізований йон Cu(2+), зв'язаний хімічно з двома полімерними ланцюгами.

Донедавна утворення топологічних зачеплень за участі ДБК вважалось малоймовірним внаслідок малих розмірів його порожнини. Однак проникнення йона міді у порожнину такого краун-етеру є цілком імовірним (йонний радіус міді - 0,96Å, а діаметр порожнини ДБК 2,6-3.2Å [15]) і утворення вузлів зшивання такої будови є енергетично вигідним (табл. 4.3).



Рис. 4.11 - Схема топологічної будови СПУ_{Си-ДБК.}

Таким чином, температурні залежності параметрів спектрів СПУ_{Си} і СПУ_{Си-ДБК} дозволяють зробити висновок, що за рахунок екранування координаційної взаємодії йона Cu(2+) з ПУ ланцюгами відбувається стабілізація вузла зшивання щодо теплової обробки.

Порівняння одержаних результатів з даними робіт [14,20,48,166] і результатами моделювання відповідних комплексів міді, свідчить, що в СПУ_{Си} і СПУ_{Си-дБК} вузол зшивання утворений йоном міді, хімічно зв'язаним з полімерними ланцюгами, які відіграють роль макролігандів. У СПУ_{Си-дБК} йон металу іммобілізований всередині порожнини макроциклу координаційними зв'язками з атомами кисню ДБК. Структуру вузлів зшивання СПУ у присутності ДБК, наведену на рис.4.11, запропоновано розглядати як полімерний метало-катенанд подібно до структури, описаної у монографії [267].

4.2 Вплив валентного зв'язування координаційних центрів на поверхневі властивості та теплове старіння металовмісних полімерів

Вплив йонів металу на ступінь гетерогенності полімеру і утворення ними донорно-акцепторних зв'язків з полярними групами макролігандів має наслідком вплив на поверхневі властивості металовмісних полімерів та на релаксаційні процеси, які відбуваються у полімері з часом.

Залежність 4.2.1 поверхневих властивостей металовмісних поліуретанів від способу введення координаційних металів. сполук Регулювання поверхневих властивостей полімерів важливою проблемою € при створенні композиційних матеріалів у зв'язку з їх адгезією до твердих поверхонь. Існує два шляхи регулювання властивостей полімерної поверхні сполуками металів - модифікація вже сформованої поверхні (наприклад за рахунок введення металовмісних добавок шляхом плазмової обробки, набуханням полімеру у розчинах сполук металів, іммобілізацією сполук металів на полімерній поверхні за рахунок комплексоутворення або хімічного прищеплення і т.п.), або модифікування полімерної поверхні одночасно з її формуванням на стадії синтезу [48,70, 268-270].

Для оцінювання впливу характеру зв'язування сполуки металу з макроланцюгом на поверхневі властивості поліуретанів *in situ* (одночасно з формуванням поверхні) були розглянуті металовмісні ПУ, в які сполуки металів вводили різними способами:

I – зшиті поліуретанові системи зі сполуками металу, використаними як хімічно нейтральний координаційний модифікатор, диспергування якого на молекулярному рівні відбувалось за рахунок його введення у реакційну суміш у вигляді розчину (СПУ-метал);

II – зшиті поліуретанові системи зі сполуками металів, використаними як
зшивач (СПУ_{метал});

III – лінійні поліуретани зі сполуками металів, використаними як подовжувач ланцюга (ЛПУ_{метал});

IV - системи порівняння – безметальні поліуретани та поліуретани, в які сполуки металу вводили набуханням уже готового полімеру у розчині координаційної сполуки металу.

Синтез всіх полімерів проводили через стадію форполімеру. Спочатку одержували макродіізоціанати (МДІ) з використанням олігоефірів: ОТМГ-1000, ОТМГ-1500, ОПГ-1000, олігоетиленглікольадипінат (ОДА-800), та ізоціанатів: ТДІ, ГМДІ, ДФМДІ, які зшивали або подовжували для одержання сітчастих або лінійних поліуретанів, відповідно.

Сполуки металів у ПУ вводили наступним чином:

За способом I – ацетилацетонати перехідних металів загальної формули Met(+n)(acac)_n де Met=Fe(3+), Co(3+), Cr(3+), Cu(2+), вводили у реакційну суміш у кількості 1% мас. на стадії зшивання МДІ триметилолпропаном. Ці хелатні сполуки металів могли виконувати у СПУ-Fe, СПУ-Co, СПУ-Cr, СПУ-Cu, одразу функції нанорозмірного модифікатора структури полімеру і каталізатора, (рис.4.12а).

За способом II – поліуретани зшиті йонами Ba(2+) та Pb(2+) - СПУ_{Ва} СПУ_{Рь}, відповідно, одержували зв'язуванням йонами металів карбоксильних груп МДІ, подовженого трифункційною сполукою ДОБА [70], а зшиті карбамідовмісні СПУ_{Со} та СПУ_{Сг}, одержували зв'язуванням МДІ функціоналізованими хелатами тривалентних металів (рис.4.126) [69]

За способом III – йонно-подовжені ЛПУ_{Со}, ЛПУ_{Мп}, ЛПУ_{Сd}, ЛПУ_{Сu} одержували зв'язуванням йонами металів карбоксильних груп МДI, подовженого двофункційною сполукою ОБА, (рис4.12 в)

Всі полімери, які містять йони металів хімічно зв'язані з макроланцюгом містять однакову молярну кількість йонів металу. Ця кількість задається стехіометрією реакції.

За способом IV - йони міді вводили в уже сформовану матрицю СПУ набуханням у розчині трифлюороацетилацетонату міді Cu(tfacac)₂ або ацетилацетонат міді у диметилформаміді.



а







В

а - I спосіб; б - II спосіб; в - III спосіб

Рис. 4.12 - Введення йонів металу у полімерну матрицю in situ

Поверхневий натяг поліуретанів вимірювали згідно Вільгельмі [214, 268] з використанням води як рідини змочування при 20°С. Поверхневий натяг на межі розподілу тверде тіло – газ визначали за рівнянням (2.23): $\gamma_{m_2} = 1/2 \gamma_{p_2} (1 + \cos \theta)$. Значення cos θ визначали за співвідношенням

$$\gamma_{pz}\cos\theta = \frac{g}{P}(\Delta M + \rho Sh) \tag{4.1}$$

де γ_{pr-} поверхневий натяг рідини змочування, виміряний на платині, g – гравітаційне прискорення; Р – периметр пластинки, ΔM – різниця ваги меніску до і після занурення пластинки у рідину змочування, ρ питома густина рідини, S - площа поверхні пластинки, H – глибина занурення.

Похибка визначення γ_{TT} , оцінена з 5 окремих вимірювань, не перевищувала 0,5 мН/м. Тому різниця між величинами γ_{TT} різних полімерів, яка дорівнює 1,0 мН/м є значущою з довірчим інтервалом 0,95. Одержані результати наведені у таблиці 4.4.

Слід звернути увагу на те, що у розглянутих полімерних системах вміст йонів металу суттєво відрізняється для ПУ, одержаних різними способами. Одержані дані свідчать, що зміна величини $\gamma_{\tau\tau}$ не корелює з кількістю металу у зразку.

Варіювання вмісту йонів металу можливе лише для наповнених ПУ, причому для деяких йонів лише у вузькому інтервалі концентрацій (до 1% мас.) зумовленому каталітичною активністю сполук таких металів. У всіх інших методах синтезу металовмісних ПУ це неможливо, оскільки кількість введеного металу визначається стехіометрією реакції.

В залежності від способу введення металу в полімер величина поверхневого натягу або зростає (спосіб І) або знижується (способи ІІ- IV) у порівнянні з поверхневим натягом плівок, що не містять метал,

Наприклад, для зразків, які містять йони кобальту (зразки 3,6,14 і 17), зміни величини γ_{TT} складають 2,3 мН/м, 4,9 мН/м, 1,7 мН/м та 3,2 мН/м, відповідно при вмісті металу у зразках 0,17%; 0,17%; 3,5 % та 2,7%, відповідно. Для зразків ПУ, які містять йони міді (2,6,21 і 24) зміни величини γ_{TT} складають, 0,7 мН/м; 4, мН/м; 1,7 мН/м; 0,0 мН/м, відповідно при вмісті металу у цих зразках0,24%, 0,24%, 4,7% і 4,9 %, відповідно.

Таблиця 4.4

191

Спосіб	N⁰	Склад системи	Система	γ _{tγ} ,	Вміст
введен	зразка			мН/м	металу,
НЯ					% мас.
1		ОПГ,ТДІ,ТМП	-	44,3	-
Ι	2	ОПГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Си	45,0	0,24
	3	ОПГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Со	46,6	0,17
	4	ОПГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Fe	48,5	0,16
	5	ОТМГ,ТДІ,ТМП	-	41,2	-
	6	ОТМГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Си	45,4	0,24
	7	ОТМГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Со	46,1	0,17
	8	ОТМГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Fe	48,0	0,16
	9	ОТМГ,ТДІ,ТМП	СПУ-Cr	49,0	0,18
II	10	ПДА,ГМДІ,ДОБА	-	41,0	-
	11	ПДА,ГМДІ,Ва-сіль ДОБА	СПУ _{Ва}	39,7	10,8
	12	ПДА,ГМДІ,Рb- сіль ДОБА	СПУ _{Рb}	39,4	15,1
	13	ОТМГ,ДФМДИ,ЕДА	-	41,5	-
	14	ОТМГ,ДФМДІ	СПУ _{Со}	39,8	3,5
	15	ОТМГ,ДФМДІ	СПУ _{Cr}	38,6	3,2
	16	ОТМГ-1500,ДФМДІ,ЕДА	-	39,9	-
	17	ОТМГ-1500,ДФМДІ	СПУ _{Со}	36,7	2,7
III	18	ОТМГ,ТДІ,ОБА	-	39,9	-
	19	ОТМГ, ТДІ, Со-сіль ОБА	СПУ _{Со}	39,5	4,4
	20	ОТМГ,ТДІ, Cd-сіль ОБА	СПУ _{Сd}	39,8	7,9
	21	ОТМГ, ТДІ, Си-сіль ОБА	СПУ _{Си}	38,2	4,7
	22	ОТМГ, ТДІ, Мп-сіль ОБА	СПУ _{Мп}	41,8	4,1
IV	23	ОПГ,ГМДІ,ТМП	СПУ-0	43,4	-
	24	ОПГ,ГМДІ,ТМП	СПУ-0(Си)	43,4	4,9

Поверхневий натяг поліуретанових плівок при змочуванні водою

Кореляції не спостерігаємо і для інших металів. Можна припустити, що величина зміни поверхневого натягу не пов'язана безпосередньо з кількістю металу у зразку. В розглянутих системах зміна величини поверхневого натягу є більш чутливою до способу введення координаційної сполуки металу в полімер, ніж до її вмісту.

Причини, які впливають на зміну поверхневих властивостей металовмісних полімерів, можуть полягати також і у зміні умов формування полімерної поверхні у присутності сполук металів, які детально можна оцінити при аналізі властивостей ПУ у зв'язку зі способами їх одержання, описаними вище.

4.2.1.1 Вплив на поверхневий натяг поліуретанових сіток іммобілізації в них *in situ* **хелатних сполук металу, не зв'язаних валентно з макроланцюгом.** Результати, наведені в таблиці для зразків 1-9, вказують, що введення хелатів Fe(3+), Cr(3+), Co(3+), Cu(2+) на стадії синтезу ПУ плівок приводить до зростання поверхневого натягу у порівнянні з поліуретаном, синтезованим за відсутності сполуки металу.

Величини $\gamma_{T\Gamma}$ для плівок поліуретанів на основі ОПГ можна розташувати в ряд: $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Fe) > $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Co) > $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Cu) > $\gamma_{T\Gamma}$ (ПУ-0)

Величини $\gamma_{T\Gamma}$ для плівок поліуретанів на основі ОТМГ можна розташувати в ряд: $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Сг) > $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Fe) > $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Со) > $\gamma_{T\Gamma}$ (СПУ-Си))> $\gamma_{T\Gamma}$ (ПУ-О)

Зростання величини поверхневого натягу таких металовмісних систем пов'язати i3 здатністю хелатних сполук металів можна до комплексоутворення з полярними групами полімеру, що формується. Це специфічної організації приводить ЛО макроланцюгів на поверхні сформованої плівки. Дійсно, навіть при рівномірному розподіленні наповнювача (ацетилацетонатів металів) у об'ємі полімеру частина хелатів металів, розташована у поверхневих шарах ПУ, може помітним чином впливати на величину утг. Це зумовлено тим, що утворення комплексів між розташованою на поверхні сполукою металу і полярними групами ПУ приводить до їх переорієнтації та зсуву (виходу) до поверхні полімеру.

В результаті площа поверхні ПУ, заповнена полярною компонентою зростає, а разом з нею зростає і величина γ_{TT} . На користь утворення множини

координаційних зв'язків сполука металу - полімер у розглянутих ПУ свідчать спектри ЕПР, зареєстровані для плівок, які містять сполуки міді (рис.4.13).



а – СПУ-Си; б – Си(асас)₂ - розчин у ДМФА Рис. 4.13 - Спектри ЕПР Си(асас)₂ у твердій і рідкій матрицях.

Наявність надтонкої структури в спектрі ацетилацетонату міді. іммобілізованому у СПУ, та яскраво вираженої анізотропії спектра за кімнатної температури (для розчинів мідних сполук НТС спостерігається лише у заморожених за -196°C склоподібних розчинах) вказує на сильне комплексоутворення йона Cu(2+) по 5 координаційному місцю (при цьому "заморожуються" броунівські коливання) та на додаткове комплексоутворення сполуки міді з електроно-донорними атомами полярних груп ПУ (при цьому "заморожується" також і броунівське обертання). На додаткове комплексоутворення сполуки міді вказує і зміна електронноспінових параметрів міді (2+) у СПУ у порівнянні з ізольованим комплексом.

Отже, під структуруванням поверхні ПУ внаслідок комплексоутворення зі сполукою металу *in situ* слід розуміти переорієнтацію полярних та неполярних груп полімерних ланцюгів на рівні конформаційних змін навколо металовмісних центрів, розташованих біля поверхні полімеру.

4.2.1.2 Вплив сполук металу, валентно зв'язаних 3 поверхневий натяг поліуретанів. макроланцюгом на Ha противагу до наповнених систем величини ут йонно-зшитих ПУ-плівок (зразки 10-17) мають тенденцію до зниження у порівнянні з безметальними полімерами. В цьому випадку ковалентне зв'язування СООН-групи з йоном металу сильно обмежує його рухливість і унеможливлює вихід металу до поверхні плівки. Навіть більше – йони металу у об'ємі полімеру оточені оболонкою із поліуретанових макроланцюгів і екрануються ними. Завдяки здатності металів координувати полярні групи ПУ навколо йонних центрів такі "оболонки" формуються полярними групами ПУ, втягнутими всередину, і неполярними групами, які лишаються назовні. В результаті сумарний ефект зниження величини поверхневого натягу в таких системах забезпечують неполярні групи ПУ, які переважають на поверхні полімеру.

Непрямим свідченням зв'язування йонів металу не тільки валентно але і координаційно з полярними групами ПУ є результати методів ДСК та ДМС. Утворення значної кількості координаційних зв'язків йона металу на додачу до його хімічного зв'язування з макроланцюгом зумовлює падіння тангенсу механічних втрат і зсувом його в бік більш високих температур при дослідженні в'язкопружних властивостей металовмісних полімерів. З такою ж причиною пов'язане зниження ΔC_p гнучких блоків йонно-зшитих ПУ, як наслідок падіння їх рухливості, згідно даних ДСК [70].

В лінійних ПУ, в яких сполуки металів входять до складу макроланцюга і є подовжувачем ланцюга (зразки 18-22) величина поверхневого натягу також має тенденцію до зниження. Як і у випадку йонно-зшитих ПУ зниження величини $\gamma_{\rm TT}$ йонно-подовжених ПУ може бути викликане комплексоутворенням йонів металу з полярними групами ПУ та наступним екрануванням металу макроланцюгами.



а – полярна і неполярна оболонки навколо сполуки металу,

б - наповнені ПУ; в - йонно-зшиті і йонно-подовжені ПУ

Рис 4.14 - Формування структури ПУ під впливом комплексоутворення з металами

Процес структурування полімерної поверхні відбувається в даному випадку на фоні більшої рухливості металовмісних центрів у порівнянні з йонно-подовженими ПУ.

Як і у випадку йонно-зшитих ПУ зниження величини γ_{rr} йонноподовжених ПУ може бути викликане комплексоутворенням йонів металу з полярними групами ПУ та наступним екрануванням металу макроланцюгами. Процес структурування полімерної поверхні відбувається в даному випадку на фоні більшої рухливості металовмісних центрів у порівнянні з йонно-подовженими ПУ. Подібність взаємного розташування полярних груп, координаційно зв'язаних з металом та неполярних фрагментів макромолекул в ПУ, одержаних за ІІ ті ІІІ способами, зумовлені хімічним зв'язуванням йонів металу з макроланцюгом.

Одержані значення утг для йонно-подовжених ПУ утворюють ряд:

 $\gamma_{\text{TT}} (\Pi Y_{Mn}) > \gamma_{\text{TT}} (\Pi Y_0) > \gamma_{\text{TT}} (\Pi Y_{Cd}) > \gamma_{\text{TT}} (\Pi Y_{Co}) > \gamma_{\text{TT}} (\Pi Y_{Cu}).$

Запропоноване пояснення відповідає зміні поверхневого натягу всіх досліджених лінійних і зшитих ПУ за винятком ЛПУ, подовженого йонами Мп. На даний момент невелике зростання величини γ_{TT} Мп-вмісного ЛПУ пояснити, виходячи з особливостей будови його координаційної сфери неможливо.

Як видно із даних таблиці 4.4 введення йонів металу за IV способом шляхом дифузії координаційної сполуки металу із розчину в уже сформовану поліуретанову плівку (зразки 23 та 24), не змінює поверхневого натягу ПУ, синтезованого за відсутності сполуки металу.

Одержаний результат підтверджує значний вплив структурування ПУ *in situ* у присутності йонів металу на зміну величини γ_{TF} . Під час набухання у розчині ПУ, синтезованого за відсутності металу, металовмісна сполука дифундує в уже сформовану матрицю. В ній рухливість полярних і неполярних фрагментів буде суттєво зниженою у порівнянні з їх рухливістю під час формування поверхні, коли процеси комплексоутворення і формування проходять паралельно.

В загальному випадку можна зробити висновок, що зміна умов формування поверхні ПУ у присутності сполук металів за рахунок комплексоутворення між ними і різними донорними групами полімеру приводить до структурно-конформаційних змін у ПУ від час його формування і відіграє суттєву роль у зміні величини үт у порівнянні з безметальними ПУ. Величина ефекту суттєво залежить як від рухливості полярних та неполярних компонент ПУ (що в кінцевому рахунку визначає можливість реалізації конформаційних змін, зумовлених присутністю металу), так і від рухливості металу у полімері, що формується, а отже і від способу введення сполуки металу у полімер. Інакше кажучи, одержані дані свідчать, що поверхневі властивості ПУ, сформованих у присутності координаційних сполук металів визначаються не тільки кількістю металу, введеного тим або іншим способом, але, головним чином, структуруванням полімеру під впливом металовмісних сполук.

4.2.1.2 Поверхневі властивості лінійних і сітчастих поліуретанів, що містять β -дикетонат європію (3+). При реакційному формуванні ПУ-плівок у тефлонових формах поверхні плівок, сформовані на різних межах розподілу, мають різний вигляд: матова - на межі розподілу полімер-підкладка (надалі матова поверхня) і глянцева – на межі розподілу полімер-повітря (надалі глянцева поверхня), що може бути наслідком впливу межі розподілу на структуру поверхневих шарів і поверхневі властивості полімеру. Модифікування ПУ координаційними сполуками європію не впливає на таку різницю вигляду поверхонь.

Щоб диференціювати поверхневий натяг на різних поверхнях лінійних та сітчастих поліуретанів з іммобілізованою *in situ* хелатною сполукою 4fметалу - трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонат європію(3+) нами був використаний метод «крапля на пластину» [215]. Величину поверхневого натягу (γ_{rr}) на різних поверхнях плівок ПУ визначали за формулою (2.23). Для вимірювання рівноважного кута змочування θ_p поверхонь плівок використовували як рідину змочування етиленгліколь (ЕГ) та гліцерин (ГЛ). Значення поверхневого натягу використаних рідин на межі розподілу ЕГповітря та ГЛ-повітря складають $\gamma_{\rm ЕГ-пов} = 48,36$ мН/м та $\gamma_{\rm ГЛ-пов} = 63,16$ мН/м, відповідно. Результати вимірювання контактного кута змочування та розрахунку $\gamma_{\rm TT}$ на глянцевій та матовій поверхнях плівок СПУ і ЛПУ наведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

.СПУ - еталонна рідина – етиленгліколь						
Вміст	θ, град.		γ _{ЕГ-ПУ} , мН/м			
Eu (FOD) ₃ , %	θ_1	θ_2	γ1	γ ₂	$\Delta \theta = \theta_1 -$	$\Delta \gamma = \gamma_2 - \gamma_1,$
	(матова	(глянцева	(матова	(глянцева	θ ₂ , град.	мН/м
	поверхня)	поверхня)	поверхня)	поверхня)		
0	65	55	34,50	38,06	10	3,56
0,5	68	55	33,25	38,06	13	4,81
1	64	53	34,67	38,74	11	4,07
3	66	51	33,95	39,39	15	5,44
5	64	56	34,77	37,70	8	2,93
ЛПУ - еталонна рідина – етиленгліколь						
0	70	58	32,45	37,00	12	4,55
0,5	68	54	33,25	38,39	14	5,14
1	67,5	61	33,43	35,95*	6,5	2,52
3	73	67,5	31,25	33,43	5,5	2,18
5	74,5	59	30,64	36,63*	15,5	5,99
ЛПУ - еталонна рідина - гліцерин						
0	87,5	76	32,96	39,22	11,5	6,26
0,5	91	80	31,03	37,15	11	6,12
1	91	86,5	31,03	33,51	4,5	2,48
3	95	90	28,82	31,58	5	2,76
5	91,5	88,5	30,75	32,41	3	1,66

Контактний кут змочування та поверхневий натяг плівок СПУ та ЛПУ

Схематичне зображення векторів сил і кута змочування для краплі рідини на поверхні твердого тіла та мікрозображення краплі еталонної рідини (етиленгліколю) на нееквівалентних поверхнях СПУ-5%Еи наведено на рис.4.15.



a а - схематичне зображення краплі рідини та кута змочування на поверхні твердого тіла; б - мікрозображення краплі етиленгліколю на глянцевій поверхні СПУ-1%Еи; в - та матовій поверхні Рис.4.15 - Крапля рідини на поверхні твердого тіла

б

З результатів таблиці 4.5 видно, що кут змочування на глянцевій поверхні СПУ на 8 - 15 градусів менший, порівняно з кутом змочування на матовій поверхні. Враховуючи точність визначення кута змочування, різниця його значень на різних поверхнях є значущою, а у ряді випадків - значною. Відповідно, і розрахована величина поверхневого натягу на глянцевих поверхнях більша, ніж на матовій на 3,00 - 5,44 мН/м. Варіювання вмісту металовмісного модифікатора у СПУ від 0,5 до 5% мас. практично не впливає на величину поверхневого кута змочування.

Для плівок ЛПУ, так же як і для плівок СПУ, незалежно від використаної у вимірюваннях рідини змочування, величина поверхневого натягу на глянцевій поверхні плівки (межа розподілу полімер-повітря) більша, ніж на матовій поверхні плівки (межа розподілу полімер-підкладка). Відмінністю поверхневих властивостей ЛПУ від зшитих полімерів є залежність поверхневого натягу від вмісту β-дикетонату європію. При зміні

В

вмісту металовмісної сполуки в межах від 0,5 до 3% мас. відбувається монотонне зменшення поверхневого натягу лінійного полімеру з обох сторін.

Враховуючи, що більш полярні речовини, мають більшу поверхневу енергію та поверхневий натяг [269-271], можна зробити висновок, що для СПУ і ЛПУ, глянцева поверхня характеризується більшою концентрацією полярних фрагментів макроланцюгів, тоді як на матовій поверхні концентруються менш полярні групи.

Наведена на рис.4.16 типові мікрозображення глянцевих (а, в) та матових (б, г) поверхонь плівок європійвмісних ПУ також вказують на відмінності будови цих поверхонь. На матовій поверхні ПУ як сітчастої, так і лінійної будови, що містять 1, 3 та 5% мас. Eu(FOD)₃, спостерігаємо кристалічні утворення, середній розмір яких збільшується зі збільшення вмісту модифікатора (від 50 мкм до 200 мкм). На глянцевій поверхні ПУ кристалоутворення є значно слабшим з середнім розміром кристалів від 5 мкм до 20 мкм.

Особливості формування металовмісних мікрокристалічних областей у сегментованих поліуретанах з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками *3d*-металів обговорювались у параграфах 3.4.1 і 3.4.2, де сегрегацію металовмісних центрів пов'язують з менш полярною гнучкою компонентою ПУ, оскільки вона характеризується достатньо великою рухливістю ($T_{кімн.} > T_{скл}$), а також утворює відносно нестійкі комплекси з координаційною сполукою металу, у порівнянні з полярною компонентою ПУ або з самою координаційною сполукою металу.

Дослідження ΠУ поверхневого натягу на різних поверхнях узгоджуються з таким поясненням. Концентрування неполярних груп макроланцюгів на матовій поверхні (згідно вимірювання поверхневого натягу), які утворюють слабкі комплекси зі сполукою металу, сприятиме європій-вмісних центрів агрегації сегрегації та їх 3 утворенням мікрокристалічних областей на цій поверхні.

4.2.2 Вплив валентного зв'язування координаційних центрів на фізичне старіння металовмісних поліуретанів. Необхідність встановити, як зберігаються у часі властивості полімерних матеріалів, в яких не відбувається хімічних перетворень, обумовила інтерес до вивчення процесів їхнього фізичного старіння. Тверді полімерні системи часто є істотно нерівноважними внаслідок значного перевищення швидкості формування полімеру над швидкостями релаксаційних процесів у ньому, а також в результаті зовнішніх впливів під час формування, таких як вплив підкладки або силових полів різної природи. При фізичному старінні полімеру відбувається повільна релаксація матеріалу від початкового нерівноважного стану до рівноважного, тобто у "заморожених" під час формування характеристиках (ентальпія, об'єм, конформації полімерних ланцюгів і т.п.) можуть відбуватися істотні зміни.

Фізичному старінню аморфних полімерів присвячена монографія [272], а фізичному старінню окремих полімерів і полімерних композицій - роботи [273,274]. У той же час у літературі відсутні дані з дослідження фізичного старіння полімерів, що містять сполуки металів (це можуть бути гомогенні каталізатори, різні добавки, стабілізатори) або йони металів, спеціально введені в полімерний ланцюг. Становило інтерес визначити вплив йонів металів на процес фізичного старіння ПУ, у які введені хімічно інертні сполуки металів, або в яких йони металів зв'язані з полімерними ланцюгами йонними зв'язками.

Полімерними об'єктами слугували ПУ на основі оліготетраметиленгліколю (ОТМГ) ММ-1000 або олігопропіленгліколю (ОПГ) ММ-1000 і ТДІ, в які метали були введені трьома різними способами, описаними в 4.2.1: у вигляді хімічно інертного модифікатора (І); як йонний вузол зшивання (ІІ); а також як йонний подовжувач ланцюга (ІІІ) [48,69,70]. Плівки ПУ після синтезу були охарактеризовані, потім їх зберігали в ізольованих ампулах при кімнатній температурі і аналізували зміну досліджених характеристик з часом. Розглянуті СПУ мають дві температури склування - T_{g1} в області 0°С (273К) і T_{g2} в області 100°С (373К) завдяки мікрогетерогенності, зумовленою сегрегацією гнучких і жорстких фрагментів сітки. Фізичне старіння вивчених ПУ проходило при температурі $T_{g1} < T < T_{g2}$ тобто нижче температури склування жорстких фрагментів.

Дослідження проводили методом ЕПР, методом динамічної механічної спектроскопії (ДМС) і вимірюванням поверхневого натягу.

Методом ЕПР вивчали зразки, що містять парамагнітні центри. Використовуючи залежність параметрів і форми спектрів ЕПР таких сполук від стану парамагнітного йону [23,36,51,166,238,275]. Динамічні механічні характеристики ПУ [273] в процесі фізичного старіння аналізували методом вимушених повздовжніх коливань при частоті 100Гц у діапазоні температур від –100°С до +200°С. Визначали температурну залежність тангенса кута механічних втрат tgδ, модуля пружності Е' і модуля втрат Е''. Використовували установку, описану в роботі [210]. Оцінку поверхневого натягу ПУ плівок при змочуванні водою проводили за методом Вільгельмі, відповідно до методики [214]..

4.2.2.1 Вплив валентного зв'язування координаційних центрів на фізичне старіння металовмісних поліуретанів за даними ЕПР. На рис.4.15 наведений спектр ЕПР поліуретанової плівки на основі ОТМГ-ТДИ-ТМП із введеним у неї *біс*-етилацетоацетатом міді, записаний при кімнатній температурі. Для порівняння наведений спектр *біс*етилацетоацетата міді в розчині суміші хлороформ-толуол, яка не утворює комплексів з етилацетоацетатом міді і яка засклована за температури -196°С (77К) [183].

У анізотропному спектрі ЕПР хелата міді, що знаходиться у ПУ матриці, проявляється надтонка структура з чіткими лініями в паралельній і перпендикулярній орієнтаціях g-фактора. Такий вид спектра ЕПР є тестом на те, що поліуретан знаходиться у аморфному стані. А уширення ліній спектру β-дикетоната міді у СПУ матриці, у порівнянні зі спектром ЕПР незбуреного пмз свідчить про взаємодію полімеру з хелатом.



а - матриця СПУ на основі ОТМГ-ТДІ-ТМП при 20⁰ С;

б- розчин у суміші хлороформ-толуол, засклований за -196°С [183]. Рис. 4.17 - Спектри ЕПР Си(eacac)₂у різних середовищах.

У наведеному спектрі можна виділити в області паралельної орієнтації g-фактора сигнали від двох комплексів, які сформувались у ПУ системі.

Спектри ЕПР, зняті безпосередньо після синтезу СПУ плівок на основі ОТМГ-ТДІ-ТМП і *біс*-етилацетоацетату міді за температури 25° є характерними для іммобілізованих тетрагональних комплексів міді і також містять сигнали від двох типів комплексів з параметрами g_{\parallel} і $A_{\parallel} \times 10^4$ см⁻¹ 2,251 і 170 та 2,277 і 179,-відповідно.

Параметри двох комплексів, які можна виділити для сигналу йона двовалентної міді у СПУ на основі ОПГ-ТДІ-ТМП, наведено у таблиці 4.5.

Спостерігаємо збільшення g_{\parallel} і зменшення значення A_{\parallel} для комплексів етилацетоацетату міді у СПУ у порівнянні з незбуреною системою. Це свідчить про додаткове аддуктоутворення *біс*-етилацетоацетату міді з ПУ матрицею [36,51,183].

На рис.4.18. наведені характерні спектри ЕПР мідь-вмісних ПУ сіток, зняті в різні роки.



а – записаний одразу після синтезу; б - записаний через п'ять років
Рис.4.18 - Спектри ЕПР СПУ-Си на основі ОТМГ-ТДІ–ТМП,
синтезованого в присутності Cu(eacac)₂

Як уже відмічалось, спектр СПУ плівки на основі ОТМГ-ТДІ- ТМП і *біс*-етилацетоацетату міді, знятий безпосередньо після синтезу (рис.4.18а) є суперпозицією сигналів йонів двовалентної міді, що знаходяться в складі двох типів комплексів, які утворились у ПУ матриці відразу після синтезу.

Спектр ЕПР цієї ж плівки, записаний через 5 років має зовсім інший вигляд: зберігається анізотропія спектра, але можна виділити компоненти тільки одного комплексу в паралельній орієнтації g-фактора з параметрами $g_{+}=2,238$ та $A_{+}=183 \times 10^{-4}$ см⁻¹, які можна віднести до комплексу *біс*етилацетоацетата міді з NH групами матриці. Компоненти перпендикулярної орієнтації g-фактора сильно уширені, перекриваються в одну компоненту, яка, до того ж, перекривається з піком додаткового поглинання [166].

Лінії в паралельній орієнтації також значно уширені, що вказує на взаємодію матриці і хелата, але характер цієї взаємодії відрізняється від того, що спостерігався відразу після синтезу.

Зміни спектрів для ПУ плівок на основі ОПГ-ТДІ-ТМП і *біс*етилацетоацетату міді в процесі старіння аналогічний.

Уширення як паралельної, так і перпендикулярної компонент g-фактора і спрощення тонкої структури спектрів зістарених зразків наповнених йонами міді ПУ вказує на збільшення рухливості пмз [51] у полімерній матриці, що може бути викликано зростанням рухливості полімерних ланцюгів. З іншого боку, зросла рухливість зонда може бути зумовлена зміною взаємодії пмз з матрицею, тобто перерозподілом донорно-акцепторних зв'язків у фізичній сітці. На рухливість пмз у металовмісній ПУ матриці можуть впливати обидві згадані причини, оскільки спрощення структури спектра в процесі старіння супроводжується зникненням резонансного поглинання від кількох типів комплексів і зміною параметрів спектра, чутливих до комплексоутворення йона металу.

Таблиця 4.6

Система	Щойно синтезована плівка		Зістарений зразок		
	g _{II}	A _{II} •10 ⁴ , см ⁻¹	g _{II}	$A_{II} \bullet 10^4$, cm ⁻¹	
СПУ-Си	2,286	180	2,238	183	
	2,295	176	-	-	
СПУ _{Си}	2,320	152	2,321	159	

Зміна параметрів спектрів ЕПР поліуретанів з часом

У випадку йонно-зшитих і йонно-подовжених ПУ, синтезованих із систем, що містять ДОБК і ОБК, йони металів входять у структуру ланцюга як зшивач або подовжувач. Відповідні структури ІІ і ІІІ мають подібну будову в тому сенсі, що йон металу і хімічно, і координаційно зв'язаний із полімерною матрицею.

На рис.4.19 наведені спектри йонно-зшитих СПУ_{си}, зняті в різні роки.

Для цих спектрів також спостерігається тенденція до спрощення надтонкої структури в процесі старіння. Однак, на відміну від зразка, з хімічно нейтральною сполукою міді, даний спектр характеризується істотним збільшенням анізотропії g-фактора при значеннях параметрів його паралельної компоненти, що практично не змінилися (табл.4.6).

Значне збільшення анізотропії g-фактора (величина $\Delta g=g_{\parallel}-g_{\perp}$) вказує на спотворення симетрії плоского квадрата в оточенні йона металу, а збереження значень параметрів спектра $g_{\parallel}=2,320$ $A_{\parallel}=152 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ характеризують незмінність хімічного оточення *біс*-етилацетоацетата міді.

Іншими словами, кисневе оточення Cu(2+) у таких зразках зберігається, однак відбувається спотворення його геометрії за рахунок зрослої рухливості полімерної матриці і додаткових донорно-акцепторних зв'язків із полярними групами макромолекул.



а – СПУ_{Си} на основі ОТМГ-ТДІ-ДОБК одразу після синтезу; б - СПУ_{Си} одразу після синтезу і через п'ять років; в – зістарений СПУ-0 на основі ОТМГ-ТДІ-ТМП із введеним пмз Си(еасас)₂ до (1) і після (2) термообробки.

Рис. 4.19 - Зміна спектрів ЕПР Си(2+) у поліуретанах у процесі старіння та термообробки.

Додаткову інформацію можна одержати з експерименту з теплової обробки зістареного безметального зразка СПУ-0, у який введено *біс* – етилацетоацетат міді (пмз) набуханням у розчині пмз. Режим теплової обробки являв собою нагрівання зі швидкістю 1 град/хв. до температури 120°С (393К) (~ вищої T_{g2}) і охолодження до кімнатної температури обдуванням зразка у резонаторі радіоспектрометра повітрям кімнатної температури.

Спектр ЕПР пмз у зразку на основі з ОТМГ-ТДІ-ТМП, що не містить металу, має анізотропну структуру з вираженою НТС у паралельній компоненті з параметрами $g_{\parallel}=2.278$ і $A_{\parallel}=171\times10^{-4}$ см⁻¹. Вид спектру вказує на існування одного типу комплексу пмз в матриці, що вже відрелаксувала

(рис.4.186 та рис.4.19в). Таким комплексом є комплекс пмз з полярною функціональною групою гнучкого блоку. Нагрівання зразка ПУ у зазначеному вище режимі супроводжується розморожуванням додаткових ступенів свободи жорсткого блоку і система прагне до рівноваги при даній (підвищеній) температурі. Охолодження у присутності комплексоутворювача (сполуки міді) дозволяє зафіксувати цей стан, яки за нормальних умов не є рівноважним. Спектр пмз у СПУ-0 після теплової обробки являє собою суперпозицію ЕПР сигналів від різних комплексів (рис.4.19в) і відповідає рівноважному стану ПУ сітки при T>T_{g2}, зафіксованому за рахунок швидкого охолодження. Вивчаючи зміну в часі спектра ЕПР зразка, що пройшов теплову обробку, можна моделювати релаксаційні процеси в даній системі в залежності від різних параметрів (швидкості охолодження, наявності зовнішніх впливів і т.п.).

Слід зауважити, що згідно даних ДМС, введення зонда не впливає на в'язкопружні характеристики ПУ.

4.2.2.2 Вплив валентного зв'язування координаційних центрів на фізичне старіння металовмісних поліуретанів за даними ДМС і вимірювання поверхневого натягу. <u>Зміни</u> в'язкопружної поведінки металовмісних ПУ з часом можна аналізувати за трьома напрямками :

 вплив наповнення сполукою металу на релаксаційні переходи і молекулярну рухливість поліуретану;

2) вплив хімічно зв'язаних із макромолекулою йонів металів на структуру сітки;

3) особливості в'язкопружної поведінки розглянутих ПУ в процесі старіння.

На рис.4.20а наведені температурні залежності механічних втрат СПУ «наповнених» *біс*-етилацетоацетатом міді і ацетилацетонатом хрому та безметального СПУ. На рис.4.20б подано температурні залежності механічних втрат для ПУ, що містять хімічно зв'язані з макроланцюгами йони Cu(2+).



а – СПУ складу ОТМГ-ТДІ–ТМП: СПУ-Си (1), СПУ-Сг(2), СПУ-0 після старіння (3), зістарений СПУ-0, із введеним зондом (4), СПУ-0 вихідний (5); б- ЛПУ-0 складу ОТМГ-ТДИ–ОБК (1), ЛПУ-Си (2), СПУ-0 складу ОТМГ-ТДИ–ДОБК (3), СПУ- Си, після старіння (4), СПУ-Си, вихідний (5)

Рис. 4.20 - Температурні залежності тангенса механічних втрат *tg δ* для поліуретанів.

Для розглянутих зразків СПУ характерним є прояв максимуму $tg\delta$ в області від 40 до 70 °C(313-343К) із збільшенням його інтенсивності при наповненні. Такий перехід звичайно пов'язують із розпадом значної частки водневих зв'язків між поліетерною і ізоціанатною складовою ПУ [276]. Для металовмісних СПУ зростання інтенсивності максимуму на температурній залежності $tg\delta$ можна пояснити присутністю активного нанодисперсного координаційного наповнювача, яка супроводжується утворенням додаткових фізичних зв'язків, наслідком чого є зростання інтенсивності цього переходу.

3 рис.4.20а, випливає, що при обраному способі наповнення спостерігається зсув Т_g поліетерної компоненти в бік високих температур у порівнянні з безметальним СПУ. Для СПУ-Сг Т_д змінюється від -12°С (261К) до +2°С (275К) (крива 2), для СПУ-Си - від -12°С (261)до +15°С (крива 1). Відзначимо, що настільки істотний зсув температури склування при 1 мас. % подібний перевищує ефект наповнення значно для традиційних наповнювачів [270,277]. На рис.4.20а – крива 1 спостерігається також плече механічних втрат при -30°С (243К), тобто в області склування гліколевої компоненти зразка, що не містить металу. Його появу ми пояснюємо тим, що деяка частка поліетерної компоненти в процесі утворення СПУ не зв'язується координаційною сполукою металу. Різниця температурної залежності tga у цій області для зразків мідь- і хром-вмісних СПУ може бути пояснена різницею електронної і просторової будови хелатів цих металів. Йон хрому стерично екранований хелатними кільцями і недоступний для утворення координаційних зв'язків із ПУ. У той же час етилацетоацетат міді здатний утворювати такі зв'язки, але містить меншу кількість хелатних кілець.

З температурних залежностей механічних втрат для ПУ, що містять хімічно зв'язані з макроланцюгами йони Cu(2+) (рис.4.20б) як і у випадку попередньо розглянутих СПУ спостерігається обмеження молекулярної рухливості поліетерної складової ПУ. Для зразка лінійного ПУ, що містить йон Cu(2+), зсув температури склування незначний у порівнянні з безметальним ПУ (криві 1 і 2), а у випадку зшитого йонами міді ПУ спостерігається зсув T_g із -18°C до 0°C (криві 3 і 5). Докладно ефекти впливу двовалентного йона міді на молекулярну рухливість ПУ описані у [88].

Зсув температури склування поліетерної компоненти у йонно-зшитому СПУ_{Си} менше помітний у порівнянні з «наповненим» СПУ-Си.

На рис.4.20 наведені залежності tgδ=f(T) як для вихідних зразків ПУ, так і для зістарених протягом 5 років. У процесі фізичного старіння помітно збільшується молекулярна рухливість поліетерної компоненти ПУ.

У зразку, зшитому триметилолпропаном, T_g падає від +10°C до -18 °C (Рис.4.20 а криві 5 і 3), а у зшитому йонами міді - від 0°C до -12°C при розмитому максимумі тангенса механічних втрат. Водночас, з температурних залежностей E'=f(T), отриманих у цих же експериментах, видна відсутність змін, які б вказували на деструкцію ПУ сітки. Підвищення молекулярної рухливості ПУ, що містять йони міді, цілком погоджується з результатами ЕПР досліджень, викладеними вище. При цьому, оцінені в рамках методу ДМС температурні залежності динамічного модуля пружності для щойно синтезованих і зістарених зразків не мають відмінностей, які могли б свідчити про деструкцію хімічної сітки.

Результати ДМС відзначають падіння рухливості гнучких блоків у щойно синтезованих ПУ, які містять сполуки металів, у порівнянні із системами, що не містять металів. Це пояснюється частковим зв'язуванням гнучкого блоку ПУ завдяки комплексоутворенню з хелатом або йоном металу. Відсотковий вміст ефірного кисню у вивчених зразках майже на порядок вищий, ніж вміст уретанових груп. Наприклад. для макродіїзоціанатів на основі ОТМГ-1000 дане співвідношення складає 14:2. Тому фізична сітка в щойно синтезованих ПУ буде містити значну частку комплексів типу (-О-) → хелат металу.

У процесі фізичного старіння відбувається перерозподіл зв'язків фізичної сітки таким чином, що рівновага зміщується в бік більш стійких комплексів (-C(O)-N(H)-) \rightarrow хелат металу. При цьому вивільняються ефірні кисні гліколевої компоненти, яка в умовах експерименту (T>T_{g1}) знаходиться у високоеластичному стані і має можливість встановлення оптимальної (рівноважної) за даних умов конформації. Результатом таких послідовних кооперативних процесів, можливо, є збільшення рухливості ланцюгів ПУ і посилення взаємодії сполуки металу з ізоціанатною компонентою ПУ за рахунок утворення більш міцних комплексів. Такі висновки погоджуються з результатами ЕПР для металонаповнених ПУ, що відзначають зростання від декількох типів комплексів і зміну параметрів g_{\parallel} і A_{\parallel} тобто утворення нових комплексів.

Хімічно зв'язані з полімерною матрицею йони металу в ПУ, які мають структуру ІІ і ІІІ, не тільки менш рухливі, ніж у наповнених ПУ, але і стерично менш доступні для несусідніх із вузлом зшивання ланцюгів ПУ. Тому збільшення рухливості полімерних ланцюгів при $T>T_{g1}$ не може істотно змінити типи комплексів ПУ \rightarrow йон металу, однак здатне спотворити геометрію вузла зшивання. Такі висновки узгоджуються з результатами ЕПР, що відзначають спотворення симетрії D_{2h} йонного вузла зшивання при практично незмінних параметрах g_{\parallel} і A_{\parallel}, а також із результатами ДМС.

У результаті фізичного старіння очікуються зміни і поверхневих властивостей ПУ. Це особливо істотно для обліку адгезійних властивостей відрелаксованих ПУ.

Вимірювання поверхневого натягу (утг) поліуретанових плівок при змочуванні водою дає можливість прояснити ті зміни, що відбуваються з поверхневими властивостями плівок у результаті старіння зразків.

Отримані дані дозволили вперше встановити явище, яке ми назвали "поверхневим старінням".

Як видно з таблиці 4.7 у результаті фізичного старіння величина γ_{TT} наповнених поліуретанів падає. При цьому спостерігається певна кореляція інтенсивності змін. Вона полягає в тому, що чим більше відчувався вплив йона металу на зміну величини γ_{TT} щойно синтезованих поліуретанових плівок, тим більшим є падіння поверхневого натягу цієї плівки внаслідок старіння.

Падіння поверхневого натягу поліуретанових плівок може бути пов'язане з кількома процесами: із хімічною деструкцією поліуретанової сітки, із збільшенням частини неполярних компонент поліуретану на поверхні плівки, із випотіванням низькомолекулярних сполук на поверхню плівки (залишки розчинника, зшивача та ін.). Результати ДМС свідчать про незмінність розмірів M_c зістарених плівок і тому внеском першого процесу можна знехтувати.

Таблиця 4.7

N⁰		Вміст	γ _{тг} , мН/м,	γ _{тг} ,мН/м
п/п	Склад поліуретану	металу,	синтезовані	зістарені
		% мас.	зразки	зразки
1	СПУ-0 (ОПГ,ТДІ, ТМП)	-	44,3	-
2	СПУ-Си	0,24	45,0	30,6
3	СПУ-0 (ОТМГ-ТДІ-ТМП)	-	41,2	32,4
4	СПУ-Си	0,24	45,4	32,9
5	СПУ-Сг	0,18	49,0	33,3
6	ЛПУ ₀ (ОТМГ-ТДІ-ОБК)	-	39,9	-
7	ЛПУ _{Си}	4,7	38,2	35,3
8	ЛПУ _{Мп}	4,1	41,8	40,4

Поверхневий натяг поліуретанових плівок при змочуванні водою

збільшення рухливості Висновок про гнучкої компоненти металонаповнених ПУ, зроблений на підставі результатів EΠP. підтверджується падінням ут таких зразків. Оскільки гнучкий блок містить неполярні фрагменти, то зменшення величини ут унаслідок їхнього виходу на поверхню, є найбільш ймовірним процесом. На переважний вихід на поверхню плівок неполярних фрагментів сітки в результаті фізичного старіння зразків вказує також кореляція значень змін величини ут внаслідок старіння і внаслідок введення у плівки сполук металів.

Якщо основною причиною зміни поверхневого натягу з часом є вихід на поверхню ПУ-плівок (випотівання) низькомолекулярних речовин, то падіння величини поверхневого натягу внаслідок цієї причини не повинно відрізнятися для ПУ, що містять йони різних металів. Виміри величини γ_{TT} відзначають протилежне. Крім того, якщо вихід на поверхню низькомолекулярних речовин має місце, то їхня кількість є незначною, і внеском цього процесу в зміну γ_{TT} також можна знехтувати.

Величина $\gamma_{\rm tr}$ для зістарених йонно-зшитих і йонно-подовжених плівок не має таких значних змін як у випадку металонаповнених ПУ. Приймаючи до

уваги особливості "екранування" йонів металу полімерними ланцюгами [6], а також результати ЕПР про незмінність типів комплексів ПУ → йон металу, можна припустити, що структура таких ПУ в процесі старіння змінюється незначним чином.

Висновок про збільшення з часом рухливості гнучкої компоненти металонаповнених ПУ, зроблений на підставі результатів ЕПР, узгоджується з даними дослідження в'язкопружної поведінки ПУ методом ДМС та з падінням величини поверхневого натягу ($\gamma_{\rm tr}$) таких зразків.

Зросла рухливість полімерних ланцюгів внаслідок перерозподілу міжмолекулярних зв'язків і утворення енергетично більш вигідних комплексів збільшує імовірність виходу на поверхню неполярних фрагментів гнучкого блоку. Для плівок зістарених йонно-зшитих і йонно-подовжених поліуретанів _{7тг} не має таких значних змін.

4.2.2.3 Структура та характер фізичного старіння лінійних поліуретанів, модифікованих високодисперсним наповнювачем з поверхневими комплексами міді. Як було показано у попередніх розділах процеси структурування в полімерах та їх вплив на властивості металовмісних полімерних систем залежать від кількості природи, валентності i йонів металу координаційних модифікаторах. Вплив кількості зумовлений як можливістю реалізації незвичайної координації йонів металів у таких комплексах, так і утворенням полігетеройонних центрів комплексоутворення полімер-модифікатор.

Як вихідний неорганічний наповнювач був використаний силікагель (СГ) Silika 60 фірми Merck, (питома площа поверхні, визначена за низькотемпературною сорбцією азоту по БЕТ, складає ~260 м²/г, середній діаметр пор 12 нм, фракція 0,06 - 0,16 мм). Всі хімічно модифіковані силікагелі, одержували за однаковою методикою з використанням як модифікаторів З-амінопропілтриетоксисилану, З-диетилдіамінопропіл триетоксисилану і пропілтриетоксисилану. В процесі синтезу утворюються хімічно модифіковані силікагелі, (див. табл. 5.2).

Згідно даних ЕПР-спектроскопіїі [278] комплекси міді(2+), іммобілізовані на поверхні таких СГ мають хелатну будову. Переважне утворення на поверхні модифікованого силікагелю або хітозану хелатних комплексів Cu^{2+} тетрагональної симетрії робить їх цікавими координаційно активними модифікаторами полімерних систем *in situ* та дозволяє використовувати для їх опису результати досліджень на системах з хелатними комплексами металів.

Свідченням цього є прояв на профілях інтенсивності ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) як не модифікованого, так і металовмісних ПУ, одного несиметричного дифузного максимуму з кутовим положенням (2 θ_m) від 19,5 до 19,7° та відстанню між атомними шарами в об'ємі ПУ(d), відповідно до рівняння Брегга ($d = \lambda/2\sin\theta_m$), яка дорівнює 0,44нм. На відміну від ненаповненого ЛПУ-0 та наповнених НЛПУ-10Си і НЛПУ-0,1 Си (модифікованих металовмісним силікагелем), профіль ШКРРП наповненого безметального НЛПУ-0, сформованого у присутності 1% мас. безметального СГ з прищепленими на поверхні реакційно здатними аміновмісними лігандами. характеризується наявністю основного та вторинного дифракційних максимумів дифузного типу кутовим 3 положенням $2\theta_m$ рівним 19,6° та 11,8°, відповідно.

Як видно з рис.4.21, присутність у лінійному поліуретані 1% мас. використаних модифікаторів з комплексами металу, іммобілізованими на поверхні високодисперсного СГ, не порушує аморфності ПУ матриці.

Дослідження можливих змін характеру ближнього впорядкування внаслідок релаксації у часі структури лінійних ПУ від початкового стану до більш рівноважного проводили для зразків не модифікованого ЛПУ-0 та НЛПУ-0,1Сu (наповненого модифікатором, одержаним із 0,1М розчину мідної солі).



Рис. 4.21 – Профілі інтенсивності ШКРРП лінійних поліуретанів.

Плівки ПУ синтезували в 2006 р., вони зберігалися в ізольованих ампулах при кімнатній температурі. На рис. 4.22 наведені профілі інтенсивності ШКРРП для синтезованих ПУ та для тих же зразків через 1 рік. Порівняння профілів інтенсивності ШКРРП на рис. 4.22 дозволяє зробити висновок про зміну характеру ближнього порядку у взаємному розташуванні макроланцюгів як немодифікованого, так і металовмісного ПУ внаслідок фізичного старіння. При цьому, прояв вторинного дифракційного максимуму дифузного типу з кутовим положенням $2\theta_m = 11,6^\circ$ на дифрактограмах зразків, знятих через рік після синтезу ПУ, може бути зумовлений існуванням ближнього порядку у взаємному розташуванні фрагментів макроланцюгів, сегрегація яких відбулась у «зістарених» ПУ.





1 рік після синтезу

Рисунок 4.22 – Профілі інтенсивності ШКРРП лінійних ПУ.

Основний максимум відповідає ближньому порядку з середньою відстанню між макромолекулярними шарами 0,44 нм, а другий відповідає існуванню ближнього порядку у взаємному розташуванні фрагментів макроланцюгів, з середньою відстанню між цими фрагментами близько 0,74.

Моделювання теплового старіння наповнених лінійних поліуретанів

Моделювання процесу фізичної (теплової) релаксації ПУ було проведено відпалюванням зразків лінійних ПУ при температурі, яка на 20°-30° перевищує температуру розм'якшення жорсткої компоненти. Швидкість піднімання температури при проведенні відпалювання складала 2°/хв. Плівки ПУ масою до 5 г витримували за температури 140°С (413К) протягом 10 хв., після чого охолоджували до температури 25°С (298К) обдуванням повітрям. Слід зауважити, що, згідно даних ТГА, (див. розділ 5.2.3.3) початку втрати
ваги лінійних ПУ на основі ППГ та ТДІ внаслідок термоокиснювальної деструкції відповідають температури, які на 20-50° перевищують температуру, використану для відпалювання.

На рис.4.23 наведено профілі інтенсивності ШКРРП для вихідних та відпалених зразків лінійних ПУ, наповнених металовмісним СГ та безметальним СГ, відповідно. Для порівняння на рис. 4.23 наведено профіль інтенсивності ШКРРП для ОПГ з молекулярною масою 1000.

Згідно одержаних даних теплова релаксація лінійних ПУ, наповнених металовмісним СГ, супроводжується суттєвим зростанням інтенсивності вторинного дифузного максимуму (з кутовим положенням $2\theta_m=11,6^\circ$) на профілях інтенсивності ШКРРП. На відміну від металовмісних ПУ, профілі інтенсивності ШКРРП вихідного та відпаленого зразків для наповненого безметального ПУ практично співпадають і характеризуються наявністю основного і вторинного дифузних максимумів.



а-НЛПУ-0,1Си; б-НЛПУ-0

Рис.4.23 – Профілі інтенсивності ШКРРП для наповнених ЛПУ при моделюванні теплової релаксації полімеру: 1 – ППГ-1000 2 – відпалений зразок, 3 – вихідний зразок.

Порівнюючи одержані дифрактограми з профілем інтенсивності ШКРРП ізольованого ОПГ-1000, який характеризується проявом слабко розділеного вторинного дифузного максимуму у вигляді плеча з кутовим положенням, яке відповідає кутовому положенню вторинних дифузних максимумів зістарених лінійних ПУ, можна припустити, що прояву вказаних вище вторинних максимумів відповідають вивільнення та сегрегація поліефірної компоненти ПУ. Це припущення узгоджується з результатами ЕПР дослідження зміни з часом динамічних характеристик металовмісних СПУ, дослідження змін поверхневого натягуз часом та з даними ДМА.

Отже, у металовмісних гетерогенних полімерних системах зміни фізичних властивостей при температурах нижчих температури склування жорсткого блоку пов'язані із зміною у часі міжмолекулярних взаємодій за участю йонів металів. Базуючись на одержаних результатах у сукупності з даними по фізичному старінню металовмісних ПУ і взаємопроникних полімерних сіток [273] слід зауважити, що внаслідок дуже тривалого часу зміни фізичних властивостей після синтезу у складних мікрогетерогенних (зокрема двофазних) полімерних системах, опис їх властивостей має супроводжуватися характеристиками фізичного старіння таких систем. Такі дані дозволять більш строго порівнювати властивості гетерогенних систем, отриманих при різних умовах.

4.4 Висновки до розділу 4

- Хімічне зв'язування координаційного комплексу з макроланцюгом значно знижує рухливість металовмісних центрів структурування полімеру, однак додаткове комплексоутворення йона металу і формування макролігандних комплексів певної геометричної будови і симетрії залишається одним з вирішальних факторів впливу *in situ* на властивості і структуру таких. полімерів.

- Дійсно, зміна електронної конфігурації йонів 3*d*-металів - Ni(d^{δ}), Cu(d^{9}), Zn(d^{10}) у вузлі зшивання ПУ супроводжується значною зміною динаміки нітроксильного пмз та електронно-спінових параметрів хелатного

пмз. Це узгоджується з дослідженнями механічних властивостей йоннозшитих ПУ, які залежать від того, який йон знаходиться у вузлі зшивання.

- Для йонно-зшитих ПУ, в яких йон металу ізольований від взаємодії з полімером макроциклом (дибензо18-краун-6) за рахунок екранування координаційної взаємодії йона Cu(2+) з ПУ ланцюгами відбувається стабілізація вузла зшивання щодо теплової обробки.

Урахування здатності металів координувати полярні групи ПУ навколо йонних центрів та особливостей структурно-конформаційних змін у ПУ під час його формування у присутності сполук металів, введених у полімер різними способами, які приводять до зміни умов формування поверхні ПУ, дозволяють пояснити суттєве зростання величини поверхневого натягу (утг) "металонаповнених" ПУ та зниження цієї величини для йонно-зшитих або йонно-подовжених ПУ не залежно від кількості введених йонів металу.

- Дослідження процесу фізичного старіння металонаповнених, йоннозшитих і йонно-подовжених ПУ виявило збільшення з часом рухливості полімерної матриці. За відсутності ковалентного зв'язування йонів металу з макроланцюгом цей процес супроводжується зміною міжмолекулярних взаємодій за участю йонів металів та, найбільш імовірно, вивільненням олігоетерної компоненти ПУ. Для систем, в яких йон металу і хімічно, і координаційно зв'язаний із полімерною матрицею, хімічне оточення йонів металу при старінні зберігається, однак відбувається спотворення його геометрії за рахунок зрослої рухливості полімерної матриці і додаткових донорно-акцепторних зв'язків із полярними групами макромолекул.

ВПЛИВ ІММОБІЛІЗОВАНИХ *IN SITU* КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВИХ СИСТЕМ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ ТА МЕТАЛОВМІСНІ МОДИФІКАТОРИ ПОЛІУРЕТАНІВ

РОЗЛІЛ 5

5.1 Термічні, теплофізичні, термомеханічні та механічні властивості металовмісних поліуретанових систем

5.1.1 деструкція поліуретанів Термоокиснювальна різної топології іммобілізованими in situ 3 координаційними сполуками металів. Термоокиснювальна деструкція ПУ, сформованих у присутності β-дикетонатів перехідних металів та гетерополіядерних координаційних сполук Cu(2+), Ni(2+), Co(3+), Cd(2+), багатостадійним $Zn(+) \in$ процесом, характерним для безметальних сегрегованих поліуретанів [61,279-281].

Присутність у матриці іммобілізованих *in situ* металовмісних центрів в загальному випадку може як покращувати термічну стійкість металовмісної [36,58], i каталізувати так процеси термічного i системи термоокиснювального розкладу. Такий вплив зумовлений у першому випадку здатністю хелатних сполук металів до утворення радикальних часток при підвищених температурах [56-58], а у другому – каталітичною координаційних сполук металів [36,37]. активністю Шоло впливу гетерополіядерних сполук на термічну стійкість полімерних матриць різної топології, то у відомій нам літературі такі дослідження відсутні.

Для термоокиснювальної деструкції сітчастих поліуретанів, з іммобілізованими ацетилацетонатами тривалентних металів (СПУ-Сг та СПУ-Со) у присутності в реакційній суміші ДМФА є характерними 4 стадії розкладу, як і для безметальної ПУ матриці, одержаної у присутності того ж розчинника. На рис.5.1 наведені типові криві ТГА для СПУ. На рис.5.2 наведено диференційні криві втрати маси (ДТГ) СПУ, одержаних у присутності моно- та гетерополіядерних координаційних сполук металів.



а – СПУ-Со; б – СПУ-0 Рис.5.1 - Типові криві ТГА для СПУ: ТГ (1), ДТГ (2), ДТА (3).

Першу стадію відносно низької швидкості втрати ваги СПУ в інтервалі температур від 100°С до 270°С найчастіше пов'язують з можливістю перебігу в таких системах хімічних перетворень, не пов'язаних з окиснювальною деструкцією, зокрема, внаслідок термічного деблокування NCO-груп [282,283]. Друга та третя стадії швидкої втрати ваги, які супроводжуються інтенсивним тепловиділенням в температурному інтервалі від 275°С до 310°С та від 335°С до 360°С є характерними для окиснювальної деструкції карбамідних зв'язків[280-284] та окиснення продуктів деструкції, що утворились на попередніх стадіях. Процеси, які відбуваються в інтервалі температур від 410°С до 580°С (високотемпературна стадія) найчастіше пов'язують з вигоранням вуглецевого каркасу [280,281,283-285].

Введення у ПУ 1% мас. β-дикетонатів тривалентних металів сприяє зниженню температур початку деблокування NCO-груп та розширенню температурного інтервалу його перебігу в 2-2,5 рази в порівнянні з відповідними параметрами для безметального ПУ. Одночасно присутність у матриці ПУ 1% мас. хелатних сполук як дво-, так і тривалентних металів приблизно у 2 рази прискорює вигорання вуглецевого скелету, початок якого зміщується в бік вищих температур.

221

б



а – монойонними двовалентними;

б – монойонними тривалентними; в – гетерополіядерними
 Рис. 5.2- Диференційні криві втрати ваги СПУ, модифікованих координаційними комплексами металів

Як видно з табл.5.1лишевведення в СПУ 1% мас хелатних сполук Co(3+) або Cr(3+) залишає без змін температурний інтервал та втрату ваги стадії початку інтенсивного розкладу (стадія II) у порівнянні з СПУ-0. У всіх інших випадках термічна стабільність системи покращується.

Згідно даних ТГА температура максимальної швидкості втрати ваги та кінцева температура розкладу на стадії ІІІ приблизно такі ж як і для безметальної матриці, а температура початку розкладу на цій стадії зростає в ряду: СПУ-Сu<СПУ-Ni~СПУ-Co<СПУ-Cr.

Присутність комплексних модифікаторів впливає на температурні характеристики останньої високотемпературної стадії розкладу. Слід зазначити, що незалежно від природи хелатної сполуки підвищення її вмісту у СПУ до 5% супроводжується розширенням високотемпературної стадії розкладу на 20-40 °C з одночасним зміщенням її в бік нижчих температур на 15-35 °C (табл.5.1) та появою коксового залишку.

Характеристики термоокиснювальної деструкції СПУ, одержаних за

a]	[стаді	Я		II cı	гадія			III c	гадія		зий
Систем	Втрата	T _n , °C	Т макс,	Втрата	T _{II} , °C	Т макс,	ΔT, °C	Втрата	T _{II} , °C	Т _{макс} ,	ΔT,°C	Коксон
СПУ-0	6,9	240	260	16,3	245	300	80	58,8	310	360	100	-
СПУ-Си	-	-	-	-	-	-		56,3	275	350	135	-
СПУ-Ni	-	-	-	16,3	225	295	135	60,0	295	360	115	-
СПУ-Cr	9,4	230	270	18,8	235	300	115	60,0	300	365	115	-
СПУ-Сг5%				21,9	240	300	105	60,0	295	360	115	5,3
СПУ-Со	6,0	210	250	25,0	250	310	120	58,8	290	350	120	-
СПУ-Со5%	-	-	-		245	300	100		-	360	-	
СПУ-	-	-	-	26,9	240	310	105	53,8	300	350	100	4,4
Cu_2Cd_2												
СПУ-	-	-	-	25,0	245	315	120	56,3	295	350	105	3,1
Cu_3Cd_2												
СПУ-Cu₂Zn	-	-	-	30,0	250	310	100	47,5	300	340	100	3,1
СПУ-Cu₂Zn	-	-	-	16,3	245	295	90	43,8	295	335	100	1,9
СПУ-Cu ₂ Zn ₂	-	-	-	11,3	240	300	90	46,3	280	340	120	7,3
СПУ-	-	-	-	20,0	230	300	95	67,5	295	375	115	-
CuNiCoNCS												
СПУ- CuNiCo	-	-	-	-	-	-	-	58,8	265	360	145	2,5

участі ДМФА

При модифікуванні СПУ 1% мас. гетерополіядерних металокомплексів температура максимальної швидкості розкладу на І стадії для СПУ у присутності йонів Cd підвищується на 10-15°C, у присутності йонів Zn залишається незмінною для всіх досліджених гетерополіядерних комплексів.

Крім того, відбувається розширення інтервалу розкладу в області температур від 240°С – до 365 °С на 10-40 °С. Термоокиснювальна деструкція СПУ, модифікованих гетерополіядерними комплексами супроводжується утворенням коксового залишку, що не спостерігалося при деструкції СПУ, модифікованих термоокиснювальній в-дикетонатами перехідних металів.

Здатність комплексоутворення розчинника, присутнього до У реакційній суміші, впливає як на характер структурування СПУ, так і на характеристики їх термоокиснювальної деструкції. Зокрема, для більшості СПУ інтенсивний розклад (II стадія), полімеру сформованого у присутності ДМФА починається за температури на 10°С вищої, ніж відповідна температура для СПУ систем, сформованих у присутності діоксану чи дихлорометану. Тенденція до покращення термостійкості у присутності ДМФА зберігається і для СПУ модифікованих гетерополіядерними метало комплексами і для СПУ з іммобілізованими β-дикетонатами металів. В цілому найбільш термостійким у всьому температурному інтервалі є СПУ-Cu₂Cd₂, синтезований у присутності ДМФА. Найменш термостійким на початковій стадії розкладу є СПУ-Си₂Сd₂, одержаний у присутності дихлорометану.

<u>Термоокиснювальна деструкція лінійних поліуретанів</u> модифікованих комплексними сполуками металів, досліджувалась для ЛПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ.

На рис. 5.3 наведені характерні криві ТГА ЛПУ, отриманих у присутності 1 % мас. β-дикетонатів із різних розчинників. На рис.5.4 наведено диференційні криві втрати ваги ЛПУ. Оцінені за кривими ДТГ температурні характеристики термоокиснювальної деструкції ЛПУ наведено в табл. 5.2. Згідно з даними ТГА термоокиснювальна деструкція ЛПУ, як і для зшитих СПУ, це багатостадійний процес, для якого можна виділити у більшості випадків 4 стадії розкладу.

Перекривання стадій II та III для ЛПУ (ДЕГ) є подібним до перекривання II і II стадій для СПУ. Подібність характеру кривих ДТГ для СПУ та ЛПУ може бути зумовлена тим, що подовжувач ланцюга ДЕГ є двофункційним аналогом зшивача ТПМ. Це зумовлює і подібність термічних та окиснювальних перетворень фрагментів ПУ, які їх містять. Крім того, як і у випадку СПУ, присутність комплексних сполук металів і гетерополіядерного комплексу не приводить до погіршення термостійкості металовмісних ЛПУ систем у порівнянні з безметальними.



а –ЛПУ-0; б –ЛПУ-Си; в – ЛПУ-Еи

Рис. 5.3 - Типові криві ТГА для ЛПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ.

Згідно з даними табл. 5.2 введення у матрицю ЛПУ *β*-дикетонату міді (2+) сприяє зростанню температури початку його деструкції та розширенню стадій розкладу в інтервалі від 200°С до 400 °С.Однак присутність сполуки металу у ЛПУ супроводжується підвищенням втрати ваги на стадіях інтенсивної деструкції у порівнянні збезметальнимЛПУ-0.

Початок втрат ваги в області температур від 30°С до 130 °С, зважаючи на широкий ендотермічний пік низької інтенсивності на кривих ДТА ЛПУ, можна пов'язати з видаленням низькомолекулярних сполук і залишків розчинників.



a

Рис. 5.4 - Диференційні криві втрати ваги лінійних ПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ, модифікованих комплексними сполуками у присутності дихлорометану.

Інтенсивний розклад ЛПУ в інтервалі температур від 100°C до 400°C відбувається у одну стадію, для неї характерна швидка втрата ваги та значне тепловиділення. Окислювальна деструкція металовмісних ЛПУ починається за тих же температур, що і розклад безметального ЛПУ-0, але досягає максимальної швидкості втрати ваги в інтервалі від 200°С до 315 °С за нижчих температур та має вужчий температурний інтервал цієї стадії. Разом з тим, для ПУ-Euf температура початку стадії інтенсивного розкладу в інтервалі температур від 225°С до280 °С зсувається на 25 °С в бік вищих що температур, звуження стадії викликає значне вказаної термоокиснювальної деструкції.

Втрати ваги на II стадії розкладу ЛПУ, модифікованих 1 % мас. β дикетонатів металів зменшуються на 14–20,5 % у порівнянні з безметальним ПУ (втрата ваги дорівнює 38 %). Втрати ваги на III стадії розкладу модифікованих ПУ приблизно такі ж, як і для безметальної матриці, дещо зростають для ПУ, модифікованих Co(3+) та Cr(3+).

Наявність комплексних модифікаторів впливає на температурні характеристики останньої високотемпературної стадії розкладу. Так для модифікованих систем у присутності в реакційному середовищі 1,4-діоксану

226 б спостерігається зростання температури початку розкладу на IV стадії та зростання температури максимальної швидкості розкладу та кінця розкладу в ряду: Fe<Cr<Cutf<Cu<Euf<Ni<Co.

Таблиця5.2

Термічні характеристики лінійних ПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ, синтезовані у присутності дихлорометану

	Ι	I стадія II стадія				III стадія					
Система	Δm, %	$T_{ m n}, {}^{\circ}{ m C}$	$T_{ m makc}, \ ^{\circ} m C$	Δm, %	$T_{ m n}$, °C	$T_{ m Makc}, \ ^\circ m C$	$\Delta T, {}^{\circ}\mathrm{C}$	Δm, %	T_{n} , °C	$T_{ m Makc}, \ ^\circ m C$	$\Delta T, {}^\circ\mathrm{C}$
ЛПУ-0	1,0	40	65	19,0	200	270	115	45,0	255	325	130
ЛПУ-Си	1,0	40	70	19,0	200	265	90	47,0	250	325	125
ЛПУ-Cr	1,5	30	65	18,5	185	275	155	42,0	255	320	125
ЛПУ-Со	1,2	40	65	25,2	200	280	105	48,0	265	325	110
ЛПУ-Еи	1,0	35	60	25,5	225	270	55	54,5	245	335	145
ЛПУ-Cutf	1,0	30	60	20,5	190	275	120	49,0	255	330	125
ЛПУ-Fe	1,0	40	70	20,5	200	260	85	49,0	250	310	130
ЛПУ-Си ₂ Zn	-	35	-	24,5	210	285	95	52,0	260	330	120

<u>Термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС</u>, що містять від 0 до 5 % ваг. ацетилацетонатів Fe, Cr, Co a також безметальних ПУ та ПММА, досліджену методом термогравіметрії, порівнювали з термоокиснювальної деструкцією модельних механічних сумішей компонентів напів-ВПС..

На рис. 5.5 представлені криві ДТГ напів-ВПС з різним вмістом модифікаторів, компонентів напів-ВПС та модельних сумішей. Оцінені за кривими ДТГ температурні інтервали області рівномірного розкладу, втрата ваги на момент досягнення максимальної швидкості розкладу на стадії та відповідна їй температура наведені в таблиці 5.3.Рис.5.6 ілюструє кореляцію змін, що спостерігаються в процесі термоокиснювальної деструкції модифікованих напів-ВПС, та змін характеристик обертальної дифузії парамагнітного зонду ТЕМПО в цих напів-ВПС.



а – ПММА; б – ПУ; в - суміш ПУ+ПММА; г - напів-ВПС; д - суміш ПУ+ПММА+5% Со; е- напів-ВПС+5%Со

Рис. 5.5 - Криві ДТГ термоокиснювальної деструкції напів-ВПС і сумішей

Криві ТГА ізольованих компонентів системи вказують на близькі значення температурних інтервалів та інтенсивностей розкладу ПУ (330°С) та ПММА (280°С і 360°С) в області температур від 250°С до 350°С. Криві ТГА механічної суміші ПУ/ПММА, взятих у співвідношенні 50/50, є простою суперпозицією кривих ТГА для ізольованих компонентів.

Характеристики термоокиснювальної деструкції напів-ВПС істотно відрізняються від деструкції суміші. Стадії розкладу немодифікованої матриці перекриваються частково. З кривої ДТГ напів-ВПС видно, що зменшується інтенсивність розкладу в області 330°С у порівнянні з деструкцією суміші, а стадія розкладу в області 360°С зсувається в бік вищих температур, при цьому інтенсивність стадії розкладу в області 410°С істотно збільшується.

Хімічне прищеплення компонентів напів-ВПС у відсутності координаційно здатних модифікаторів є мало імовірним згідно [286]. Тому відмінність кривих ТГА напів-ВПС від кривих ТГА сумішей, аналогічних за хімічним складом, можне бути пов'язана з відмінностями у структурі досліджуваних зразків.

Таблиця 5.3

	I ста	ідія	II ста	адія	III ста	дія	ΔT	л %
Система	Втрата	Т _{макс} ,	Втрата	Т _{макс} ,	Втрата	Т _{мак}	рівномір	ВИ
	ваги,	⁰ C	ваги,	⁰ C	ваги, %	c, ⁰ C	ної	xco
	%		%				втрати	Кол
							ваги,0С	33
ПУ	22,0	330	72,0	420	91,0	510	-	2,5
ПММА	10,0	280	52,0	360	-	-	-	0,0
ПУ+ПММА	14,0	265	34,0	355	91,0	480	-	0,0
	25,0	320	63,0	410				
Напів-ВПС	25,0	330	43,8	410	28,0	500	-	4,0
Напів-ВПС-Со3%	22,5	320	52,5	410	22,0	490	10	0,0
Напів-ВПС-Со5%	10,0	190	58,8	400	18,2	470	140	6,0
$\frac{\Pi Y + \Pi M M A +}{50(Ga(a a a a))}$	4,0	210	37,5	370	91,0	490	-	1,5
5%CO(acac) ₃	19,0	330	75,0	405				
Напів-ВПС-Сг3%	23,8	320	41,2	410	27,0	490	55	0,0
Напів-ВПС-Сг5%	18,8	315	45,0	410	27,4	495	80	1,5
Напів-ВПС-Fe3%	24,4	300	41,6	405	28,7	490	30	3,0
Напів-ВПС-Fe5%	12.5	300	46.5	405	29.0	495	55	4,5

Термічні характеристики напів-ВПС

Введення хелатів тривалентних металів у напів-ВПС супроводжується покращенням розділення І і ІІ стадій на кривих ДТГ за рахунок появи області рівномірної втрати ваги між цими стадіями. Температурний інтервал області постійної швидкості втрати ваги залежить від центрального йона металу хелатної сполуки (Сr, Со чи Fe) та корелює з кількістю введеного хелату для кожного із розглянутих йонів (табл.5.3).

Розширення області між І та ІІ стадіями втрати ваги відбувається головним чином за рахунок зниження характерної температури І стадії. Одночасно майже вдвічі знижується втрата ваги на цій стадії при збільшенні вмісту сполуки металу від 3% ваг. до 5% ваг. У присутності Со(асас)₃ характеристики процесу лишаються незмінними у порівнянні з безметальною

сумішшю. Введення сполук заліза та хрому дещо прискорює деструкцію суміші в області температур, характерній для розкладу ПММА. Слід зауважити, що введення металоорганічних сполук може мати і протилежний вплив, так введення хелату міді уповільнює процес деструкції суміші в області температур, характерній для ПУ. Останнє узгоджується з даними [61]. За інтенсивністю термоокиснювальної деструкції розглянуті системи можуть бути розташовані в ряд:

напів-ВПС-Fe>напів-ВПС-Cr>напів-ВПС-Со≈ напв-ВПС-0>напів-ВПС-Си

В загальному випадку температурні зміни при деструкції модельних сумішей з різними модифікаторами складають 5-10 °C, а зміни падіння ваги не перевищують 5%. Це дозволяє нехтувати каталітичним впливом хелатних модифікаторів при дослідженні термоокиснювальної деструкції напів-ВПС.

Привертає увагу той факт, що вплив кількості введеного модифікатора в залежності від природи йона металу (Cr, Co aбo Fe) є подібним як для кривих ТГА, так і для кривих $\tau(T)$. Дійсно, криві ДТГ напів-ВПС-0 та напів-ВПС-Со3% відрізняються мало (рис.5.6-б криві 1 і 2), те ж можна сказати і про відповідні залежності $\tau(T)$ (рис.5.6-а криві 1 і 2). Введення в систему 5% Co(acac)₃ супроводжується різкими змінами як у кривій ДТГ так і у залежності $\tau(T)$.

У випадку модифікування системи ацетилацетонатом хрому уже при введенні 3% модифікатора спостерігаються помітні відмінності кривих ДТГ для напів-ВПС-0 та напів-ВПС-Сг3%, а також відповідних $\tau(T)$. Збільшення кількості модифікатора до 5% приводить до подальших незначних змін в характері кривої ДТГ та залежності $\tau(T)$ у порівнянні з безметальною напів-ВПС-0. Аналогічні кореляції можна спостерігати і для напів-ВПС, модифікованих ацетилацетонатом заліза.



а –т(Т) для напів-ВПС-0 (1), напів-ВПС-Со3% (2), напів-ВПС-Со5% (3); б- т(Т) для напів-ВПС- 0 (1), напів-ВПС- Сr3% (4), напів-ВПС- Сr5% (5); в – ДТГ для напів-ВПС-0 (1), напів-ВПС-Со3% (2), напів-ВПС-Со5% (3); г -ДТГ для напів-ВПС- 0 (1), напів-ВПС- Сr3% (4), напів-ВПС- Сr5% (5);

Рис. 5.6 - Вплив кількості іммобілізованих сполук металів на криві ДТГ та криві температурної залежності обертальної дифузії ТЕМПО.

Кореляцію результатів дослідження методами ЕПР та ТГА впливу модифікування напів-ВПС хелатами тривалентних металів на такі різні характеристики системи, як термоокиснювальна деструкція та обертальна дифузія нітроксильного зонду, можна пов'язати зі структурними змінами у напів-ВПС при модифікуванні.

<u>Особливості термоокиснювальної деструкції ЛПУ, що містять полійонні</u> комплекси міді, іммобілізовані на поверхні модифікованого силікагелю ілюструють рис.5.7, рис.5.8 і табл.5.4.

При описові кривих ТГА використані такі позначення розглянутих полімерних вихідний ЛПУ (ЛПУ-0); систем: наповнений ЛПУ 3 немодифікованим безметальним (НЛПУ); ЛПУ наповнювачем 3 модифікованим безметальним наповнювачем (НЛПУ-0); ЛПУ, що містить поверхневі хелатні комплекси міді (НЛПУ-0,1Cu); ЛПУ, що містить надлишок поверхневих хелатних комплексів міді (НЛПУ-10Си).



Рис.5.7 - Типові криві ТГА лінійних поліуретанів.

На кривих ТГА термоокиснювальної деструкції для немодифікованої ПУ системи можна виділити 3, а для наповнених ПУ можна виділити 4 достатньо розділені стадії втрати ваги:

I - низькотемпературна стадія в області температур від 50 до 120°С з максимальною швидкістю втрати ваги при 70-80 °С характеризується втратами ваги приблизно 1% мас., супроводжується неінтенсивним ендотермічним піком на кривій ДТА і може бути пов'язана з видаленням низькомолекулярних домішок і вологи в процесі нагрівання.

Слід зауважити, що термічна деструкція гібридних органо-неорганічних поліуретанових систем y випадку одночасного протікання кількох або послідовних паралельних елементарних процесів, зсунутих ПО температурній шкалі, приводить до часткового перекривання піків на кривій ДТГ на конкретній стадії. У випадку широкого температурного інтервалу стадії це приводить навіть до повного перекривання таких піків, які стають асиметричними. Подібна картина спостерігається на наступних стадіях падіння ваги досліджених зразків ЛПУ.

II і III - стадії в області температур від 200°С до 400 °С характеризуються максимальною швидкістю розкладу (на II стадії падіння ваги від 12% до 20% та на III стадії - від 44% до 60%), сильним екзотермічним ефектом і є характерною для термоокиснювальних процесів. Висока швидкість падіння

ваги вказує на переважне утворення на цій стадії газоподібних продуктів деструкції.



1 – ЛПУ-0; 2 – НЛПУ-0,1Си; 3 – НЛПУ-10Си; 4 – НЛПУ; 5 – НЛПУ-0

Рис.5.8 - Диференційні криві втрати ваги досліджених ЛПУ

Таблиця 5.4

Система	II стадія			III c	I стадія IV стадія			I	й %		
	$\Delta m \%$	T _{II} , °C	Т _{макс} ,	$\Delta m \%$	T _{II} , °C	Т макс,	ΔT,°C	$\Delta m \%$	T _{II} , °C	T _{Makc} ,	Коксови
ЛПУ-0	20,4	200	270	54,8	255	325	130	-			0
НЛПУ	12,1	200	260	44,6	240	315	140	92,3	445	520	3,9
НЛПУ-0	17,9	215	275	44,7	215	315	160	90,0	430	510	5,4
НЛПУ- 0,1Cu	37,5	235	305	62,8	285	340	105	96,1	450	520	0
НЛПУ- 10Cu	36,2	230	300	58,7	275	330	110	93,6	455	515	2,7

Термічні характеристики досліджуваних систем

Як видно з наведених даних, присутність в ЛПУ 1 мас. % безметальних немодифікованого та модифікованого СГ суттєво розширює температурний інтервал стадії інтенсивного розкладу поліуретану, але незначним чином впливає на втрату ваги зразка на цій стадії.

Наповнення ПУ металовмісним СГ у всіх випадках супроводжується суттєвим зростанням характеристичної температури II та III стадій термоокиснювальної деструкції (стадії інтенсивного розкладу) та звуження їх температурного інтервалу у порівнянні з вихідним та наповненими безметальними ЛПУ. Наповнення ЛПУ безметальним немодифікованим та модифікованим СГ приводить до зсуву першої стадії падіння ваги у бік вищих температур і незначним чином впливає на стадії інтенсивного розкладу у порівнянні з вихідним ЛПУ.

Введення безметального дисперсного наповнювача суттєво ускладнює картину термоокиснювальної деструкції, як для модифікованого, так і для немодифікованого силікагелю. Наповнення супроводжується проявом великої кількості вузьких стадій розкладу в області температур кожної із розглянутих раніше основних стадій втрати ваги ЛПУ. Такий процес не є характерним для хімічно однорідної системи і може бути зумовлений зростанням частки макроланцюгів, ковалентно зв'язаних з поверхнею наповнювача, деструкція яких та/або формування суттєво відрізняється від цих процесів у об'ємі ЛПУ.

5.1.2 Вплив координаційних сполук металів на теплофізичні характеристики металовмісних поліуретанів. Хід кривих температурних залежностей теплоємності зшитих поліуретанів: безметального СПУ та СПУ, сформованих у присутності βдикетонатів перехідних металів і гетерополіядерних металоорганічних сполук є ідентичним (рис.5.9).

На термограмах всіх досліджуваних ПУ систем в області від'ємних температур спостерігаються екзотермічні максимуми, які пов'язані з переходами із склоподібного у високо еластичний стан гнучкої компоненти макроланцюга СПУ і відповідають величині її температури склування (T_c) [287-289]. Загальним для всіх кривих є відсутність високотемпературної ендодерми



Рис5.9 - Термограми нагрівання СПУ з різними модифікаторами (а) та з різним вмістом (% мас.) ацетилацетонату міді (б).

З даних табл.5.5 можна побачити незначне підвищення температури склування олігоетерної складової макромолекул ПУ при введенні у СПУ 1%мас. β-дикетонатів двовалентних Cu і Ni та деяке її зниження для ПУ, сформованих у присутності 1% мас. β-дикетонатів тривалентних Co i Cr.

Виявлена залежність термічної поведінки СПУ, модифікованих βдикетонатами перехідних металів від валентності центрального йона металу хелатних сполук узгоджується з результатами досліджень впливу цих модифікаторів на структурні особливості розглянутих модифікованих ПУ систем рентгеноструктурним методом та методом ЕПР із використанням парамагнітного зонду, наведеними в попередніх розділах.

Слід також відзначити, що для СПУ, які містять координовані йони двовалентних Си і Ni та тривалентного Cr спостерігається звуження температурного інтервалу склування у порівнянні з безметальним СПУ-0.Звуження температурного інтервалу склування, з відповідним зсувом температур початку та кінця процесу склування олігоетерної компоненти в область низьких температур (табл.5.5), спостерігали також при введенні в СПУ матрицю 1% мас. гетерополіядерних металокомплексів.

Таблиця 5.5

	Т _с , К								
Система	Т _{поч.}	Т _{кін.}	T _{cep.}	ΔΤ					
СПУ-0	247	266	256	19					
СПУ-Си	246	264	255	18					
СПУ-Ni	246	263	254	17					
СПУ-Со	246	266	256	20					
СПУ-Cr	248	265	257	17					
СПУ-Cu ₂ ZnNCS	246	262	254	16					
СПУ-Cu ₂ ZnBr	244	262	253	18					
СПУ-Cu ₂ Zn ₂ NH ₃	240	255,5	248	16					
СПУ-CuNiCoH ₂ O	245	260	252,5	15					
СПУ-CuNiCoNCS	244	259	252	15					
ПУ-Cu ₂ Cd ₂ J	243	260	251	17					
ПУ-Cu ₃ Cd ₂ Br	242	258	250	16					

Температурні характеристики металовмісних СПУ

Одночасно, для СПУ, модифікованих гетерополіядерними металокомплексами відбувалося зниження температури склування олігоетерної компоненти. Температурні зміни для ПУ, модифікованих гетерополіядерними металокомплексами, ставали виразнішими при зростанні кількості йонних центрів в гетерополіядерних модифікаторах.

Тенденція до зниження температури склування та звуження інтервалу склування для ПУ, модифікованих β-дикетонатами двовалентних металів та гетерополіядерними металоорганічними сполуками може свідчити про зростання рухливості гнучкої компоненти та ступеню фазової чистоти олігоетерної складової металовмісних ПУ, зумовлені перерозподілом міжмолекулярних зв'язків між гнучкою олігоетерною складовою та уретановими групами жорстколанцюгової компоненти ПУ матриці в результаті координації уретанових груп металовмісними модифікаторами.

Вплив вмісту ацетилацетонату міді (Cu(acac)₂), на теплофізичні властивості СПУ ілюструє рис. 5.9. Зі зростанням кількості сполуки міді від 0.5 до 3% у ПУ сітках спостерігається збільшення стрибка теплоємності (ΔC_{p}) порівняно з безметальною сіткою. Крім того, при вмісті комплексу металу 3% спостерігається зміщення температури склування в область вищих температур та розширення температурного інтервалу склування. Виявлені ефекти пов'язані з утворенням у СПУ додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами поліуретану та комплексом міді (2+) (згідно даних електронної спектроскопії та електронного парамагнітного резонансу). Підсилення впливу такого комплексоутворення внаслідок зростання густоти координаційної сітки при збільшенні вмісту координаційної сполуки у поліуретані узгоджується з одержаними даними. Дійсно, зростання величини T_c та ΔC_n при зростанні вмісту Cu(acac)₂ відповідає збільшенню частки сегментів, рухливість яких знижена внаслідок комплексоутворення. Також, розширення інтервалу склування СПУ при збільшенні вмісту Cu(acac)₂ відповідає розширенню набору сегментів різної конформації, які беруть участь у склуванні.

Хід кривих температурної залежності теплоємності ЛПУ з подовжувачем ланцюга ДЕГ, безметального та сформованого у присутності гетерополіядерного металоорганічного комплексу є ідентичним(рис.5.10). На термограмах нагрівання всіх досліджуваних ЛПУ в області від'ємних температур спостерігаються екзотермічні максимуми, які пов'язані з переходами із склоподібного у високо еластичний стан гнучких блоків макроланцюгів ЛПУ і відповідають за величину їх температури склування (T_c) [287-289].

З даних, наведених у табл. 5.6 видно незначне підвищення температури склування олігоетерної складової макромолекул ЛПУ та інкременту теплоємності (ΔC_p) при введенні у ЛПУ 1 % мас. гетерополіядерного

металокомплексу. Зниження $\Delta C_{pповт}$ при повторному нагріванні для ПУ-Си₂Zn вказує на зростання рухливості гнучкої компоненти.



Рис. 5.10 - Криві температурної залежності теплоємності при повторних прогріваннях ЛПУ(ДЕГ), синтезованих у присутності дихлорометану.

Таблиця 5.6

ПУ	Розчинник	Т _с ,	ΔT_{j}	ΔC_{p} ,Дж/(г·
система		К	К	К)
ЛПУ-0		257	57	0,68
ЛПУ–Си	CH_2Cl_2	257	31	0,45
ЛПУ–Со		259	40	0,50
ЛПУ-Cu ₂ ZnNH ₃		258	54	0,73
ЛПУ-0		257	45	0,60
ЛПУ–Си	1,4-диоксан	254	50	0,55
ЛПУ–Со		251	41	0,58
ЛПУ-Cu ₂ ZnNH ₃		258	48	0,68

Температурні характеристики лінійних ПУ

5.1.3 Зміна механічних та термомеханічних характеристик металовмісних поліуретанів. У табл.5.7 наведено значення міцності на розрив (σ_p), подовження при розриві (ϵ_p) та модуля пружності (Е) для сітчастих та лінійних поліуретанів, що містять різну кількість комплексів міді (2+).

При введенні у ЛПУ мідь-вмісних модифікаторів та зі збільшенням їх

кількості спостерігається зростання значень σ_p , ε_p та **E** металовмісних полімерів. Це можна пов'язати з утворенням додаткових вузлів координаційного зшивання поліуретанових сегментів за рахунок фізичних взаємодій. Подібна залежність спостерігається і для СПУ, що містять трифторацетилацетонат міді (2+) (Cu(tfacac)₂).

Таблиця 5.7

Система	σ _p ,	ε _p , %	E,	Система	σ _p ,	ε, %	Е,
	МПа		Па		МПа		Па
ЛПУ-0	4,0	6116	0,10	СПУ-0	4,9	2428	0,34
ЛПУ-	6,1	7082	0,12	СПУ-	8,1	3097	0,10
0,5%Cu(tfacac) ₂				0,5%Cu(tfacac) ₂			
ЛПУ-	6,2	9398	0,19	СПУ-	9,0	3229	0,11
1%Cu(tfacac) ₂				1%Cu(tfacac) ₂			
ЛПУ-	6,1	9424	0,19	СПУ-	9,5	3604	0,20
3%Cu(tfacac) ₂				3%Cu(tfacac) ₂			
ЛПУ-	6,9	9424	0,24	СПУ-	9,6	3832	0,20
5%Cu(tfacac) ₂				5%Cu(tfacac) ₂			
ЛПУ-	4,1	6302	0,16	СПУ-	4,3	2600	0,13
0,5%Cu(acac) ₂				0,5%Cu(acac) ₂			
ЛПУ-	4,2	6420	0,14	СПУ-	4,3	2026	0,11
1%Cu(acac) ₂				1%Cu(acac) ₂			
ЛПУ-	6,4	6769	0,14	СПУ-	4,7	1700	0,17
3%Cu(acac) ₂				3%Cu(acac) ₂			
ЛПУ-	5,5	5620	0,18	СПУ-	4,1	1753	0,31
5%Cu(acac) ₂				5%Cu(acac) ₂			

Механічні характеристики СПУ та ЛПУ

Для СПУ, що містять Cu(acac)₂ або Cu(eacac)₂ введення сполуки металу призводить до зменшення величин механічних показників з поступовим зростанням їх значень зі збільшенням кількості модифікатора. У всіх випадках наявність фтору в лігандах модифікатора підвищує характеристики міцності зразків.

На рис.5.11 наведено термомеханічні криві (ТМ-криві) зняті в статичному та динамічному режимах для СПУ, що містять 1 та 5% мас. ацетилацетонатів дво- та тривалентних перехідних металів. У табл. 5.8 наведено значення T_c для металовмісних СПУ, визначені з ТМ-кривих при статичному та динамічному навантаженні. На рис. 5.12 наведено

температурні залежності дійсної та уявної частини комплексного модуля пружності та тангенса механічних втрат для СПУ.



Рис. 5.11 - Температурна залежність відносного подовження при розриві для металовмісних СПУ.

Як видно з ТМ-кривих СПУ з ацетилацетонатами 3*d*-металів, знятих у динамічному режимі (рис. 5.11а), відносна деформація полімеру при розриві в температурних інтервалах, що відповідають склоподібному (СП) та високо еластичному (ВЕ) станам, практично не залежить від температури та присутності модифікатора і становить 0 та 3%, відповідно. Однак характер стрибка в значеннях є, що відповідає переходу полімеру від СП до ВЕ стану, є чутливим до присутності металовмісної сполуки. Введення комплексів металів у всіх випадках (крім СПУ-1%Ni(acac)₂) веде до зсуву температур склування в бік вищих температур,що можна пов'язати з утворенням у ПУ додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами поліуретану та комплексами металів

З рис.5.11 . видно, що при статичному навантаженні для всіх систем перехід у ВЕ стан відбувається за нижчих температур, причому *T_c* зсуваються в область більших температур для СПУ-Со і СПУ-Сг, а для СПУ-5%Со, СПУ-5%Сг та СПУ-Ni і СПУ-Си спостерігається зсув в область менших температур, порівняно з безметальним поліуретаном.

Таблиия 5.8

Температури склування СПУ, оцінені з термомеханічних кривих,

<i>Т</i> _{<i>c</i>} , К,	СПУ-0	СПУ-Си	СПУ-Cr	СПУ- NI	СПУ-Со	СПУ-5%Со	СПУ-5% CR
дин	276	268	277	269	276	271	267
стат.	245	248	253	243	245	244	241

одержаних у динамічному та статичному режимах

На рис.5.12 наведено температурну залежність модуля пружності E^* , E', E'' з ацетилацетонатами дво- та тривалентних *3d*-металів, введених у кількості 1 та 5% мас.; температурну залежність уявної частини модуля пружності(E'') для всього розглянутого ряду СПУ і тангенса механічних втрат ($tg\delta$) в температурному інтервалі склування для цього ряду СПУ.



1 – СПУ-0; 2 – СПУ-Си; 3 – СПУ-Сг; 4 – СПУ-Ni; 5 – СПУ-Со; 6 – СПУ-5%Сг; 7 – СПУ-5%Со

Рис. 5.12. Температурні залежності E^* , E' та E'' для СПУ-Си (а); E' та E'' для СПУ (б); $tg\delta$ для СПУ (в)

Характер температурної залежності кривих модуля пружності на рис.5.12 а є типовим для сітчастих поліуретанів [289,290]. Комплексний модуль пружності практично співпадає з його дійсною частиною, що залежить від конформаційної гнучкості ланцюга. В області від'ємних температур на температурній залежності *E*^{*} (рис.5.12, а і б) спостерігається максимум, інтенсивність якого для металовмісних систем зростає, порівняно з вихідним полімером в ряду:

 $E^{"}_{C\Pi Y-0} < E^{"}_{C\Pi Y-Cr} < E^{"}_{C\Pi Y-Co} < E^{"}_{C\Pi Y-Ni} < E^{"}_{C\Pi Y-Cu} < E^{"}_{C\Pi Y-5\%Co} < E^{"}_{C\Pi Y-5\%Cr},$

Слід відмітити, що положення максимумів на залежностях $tg\delta(T)$ для металовмісних СПУ є чутливими не тільки до кількості введеного модифікатора :

СПУ-5%Сr< СПУ-5%Со<<u>СПУ-0</u><СПУ-Со< СПУ-Сr,

але і до валентності центрального йона:

СПУ-Си<СПУ-Ni<<u>СПУ-0</u><СПУ-Со<СПУ-Сr

Ці зміни є протилежними для двовалентних та тривалентних йонів металів. Такий вплив комплексів двовалентних та тривалентних металів на релаксаційні механічні характеристики металовмісних СПУ корелює з рентгеноструктурними даними та даними електронного парамагнітного резонансу які також відзначали протилежний вплив валентності центрального йона модифікатора на структурні та динамічні характеристики металовмісних СПУ.

Структурні зміни у лінійних поліуретанах, сформованих у присутності хелатних координаційних сполук дво- та тривалентних металів, впливають на механічні характеристики металовмісних систем у порівнянні з немодифікованими ЛПУ.

Визначені для модифікованих та немодифікованих ЛПУ згідно зі стандартизованим методом [211] міцність при розриві (σ) та відносне подовження при розриві (ε) наведені у таблиці5.9.

Одержані невисокі значення σ і великі значення ε є характерними для лінійних поліуретанів. Введення у реакційну суміш хелатних сполук металів у більшості випадків покращує обидві ці характеристики ЛПУ у порівнянні з ЛПУ-0. Іншу залежність спостерігали [52] при хімічному модифікуванні поліуретансульфосемікарбазидів ацетилацетонатами Zn(2+) та Pb(2+). Для цих систем знижується як ε , так і міцність при розриві у порівнянні з безметальним ЛПУ.

На роль комплексоутворення у змінах механічних характеристик ЛПУ вказує вплив на ці характеристики присутності додаткових агентів комплексоутворення у реакційній суміші (розчинників з різною здатністю до комплексоутворення). Така присутність суттєво впливає на міцність і подовження при розриві всіх досліджених ЛПУ а також їх термічні властивості [291-293].

Таблиця 5.9

Система	Розчинник	ε,	σ,
		%	МПа
ЛПУ-0		1180	1,35
ЛПУ-Си	ан	4511	0,17
ЛПУ-CuF	omen	1086	1,46
ЛПУ-Еи	богл	1429	4,27
ЛПУ-Fe	хид	1477	2,29
ЛПУ-0		1217	0,17
ЛПУ-Си	сан	3098	0,36
ЛПУ-CuF	1,4-діок	1504	1,55
ЛПУ-Еи		1326	1,59
ЛПУ-Fe		1517	0,99

Механічні характеристики лінійних поліуретанів

5.2 Вплив топології полімеру та вмісту модифікатора на люмінесцентні властивості поліуретанів

Лінійні сітчасті поліуретани іммобілізованими та 3 in situ координаційними сполуками європію (3+), тербію (3+) та гетерополіядерним [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4DMF·H₂Опроявляють люмінесцентні комплексом властивості. ПУ-Еи демонструють фотолюмінесценцію в червоній області видимого спектру при УФ-опроміненні: інтенсивну широку смугу в області $\lambda = 610-635$ нм (⁵D₀-⁷F₂-перехід) та смуги малої інтенсивності переходів ⁵D₀-⁷F_{0,1,3,4} (580, 600, 660, 680 нм)[294]. На інтенсивність люмінесценції ПУ-Еи впливають як вміст сполуки європію, так і топологія полімерної матриці. При збільшенні вмісту $Eu(fod)_3$ від 0.5% до 5% відносна інтенсивність смуги переходу ${}^5D_0 {}^7F_2$ в СПУ- Еи зростає як 1:3.3:9,2. Інтенсивність смуги цього переходу в ЛПУ- Еи зростає зі збільшенням вмісту модифікатора як 1:1,8:2,4 (рис.5.13).



1 - 0.5%; 2 - 1%; 3 - 5%;

Рис.5.13 - Спектр люмінесценції: Eu(fod)₃ (a),смуги переходу ${}^{5}D_{0}{}^{-7}F_{2}$ для СПУ-Eu (б) та ЛПУ- Eu (в) з різним вмістом Eu(fod)₃, УФ-опромінення (λ =365 нм)

Люмінесценція комплексів європію (3+) введених у ПУ матриці є значно інтенсивнішою ніж люмінесценція ізольованих комплексів. Це можна пояснити як зменшенням концентраційного гасіння люмінесценції так і додатковою зовнішньосферною координацією йона лантаніда завдяки комплексоутворенню з функційними групами ПУ. Присутність додаткових лігандів у зовнішній координаційній сфері Eu (3+) сприяє підсиленню люмінесценції. Це підтверджується і значно більш високою інтенсивністю люмінесценції тетракоординованих комплексів Eu(3+) у порівнянні з трикоординованим $Eu(fod)_{3}$ a також зростанням інтенсивності люмінесценції при введенні тетракоординованих комплексів європію у поліуретанову матрицю (рис.5.14). Для дослідження впливу додаткової координації та модифікування СПУ були використані β-дикетонати f-металу

європію (3+) з різними лігандами, а саме трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонат європію (3+) (Eu(fod)₃), теноїлтрифлуорацетонат європію (3+) (Eu(TTA)₃) в зовнішній координаційній сфері якого знаходяться 1,10-фенатролін (phen) або трифенілфосфіноксид (TPPO). Об'єктами дослідження були також плівки сітчастого поліуретану, модифікованого 1% вищезазначених комплексів.



. 1 - Eu(TTA)₃phen; 2 - Eu(TTA)₃TPPO; 3 - Eu(TTA)₃; 4 - Eu(fod)₃.

Рис. 5.14 - Спектри фотолюмінесценції (λ_{збудж.} = 365 нм) твердих комплексів європію (а) та :плівок сітчастих поліуретанів, модифікованих різними комплексами європію (3+) у кількості 1% (б)

На рис. 5.15 представлені спектри збудження люмінесценції та спектри люмінесценції кристалічного гетерополіядерного комплексу [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4ДМФА·H₂O, його розчину в ДМФА і металовмісних СПУ. У табл. 5.10 наведено довжини хвиль збудження та люмінесценції кристалічного комплексу [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4ДМФА·H₂O, його розчину в ДМФА та у матриці СПУ. умови реєстрації спектрів однакові

Для твердого комплексу люмінесценція спостерігається в червоній області спектру при 740 нм. Стоксів зсув для твердого комплексу становить 377 нм (рис. 5.15, а). На відміну від твердого комплексу Стоксів зсув для

систем за участі розчинника або полімерної матриці складає до 80 нм. Всі досліджені системи при опроміненні ультрафіолетовим світлом з довжиною хвилі 358-365 нм характеризуються достатньо інтенсивною люмінесценцією в блакитній (короткохвильовій) області видимого спектру при 445 нм. Малоінтенсивна смуга люмінесценції спостерігається також у довгохвильовій області спектру при 611 нм.



а- кристалічний комплекс [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4ДМФА·H₂O; б - СПУ-0,5%Co₄Fe₂

Рис.5.15 - Спектри збудження люмінесценції (1) та спектри люмінесценції (2) [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4ДМФА·H₂O в різних середовищах.

Таблиця 5.10

Люмінесцентні характеристики комплексу [Co₄Fe₂O(Sae)₈]·4ДМФА·H₂O

В	різних	середовищах.	

Система	λ _{3б} ,	λ _{люм} ,	I _{люм} ,	Щілина
	HM	HM	відн. од.	
[Co ₄ Fe ₂ O(Sae) ₈]·4ДМФА·	365	740	115000	12-12
H ₂ O				
[Co ₄ Fe ₂ O(Sae) ₈]·4ДМФА·	358	445	25000	7-7
Н ₂ О у ДМФА				
СПУ-0,5%Со ₄ Fe ₂	365	445	177000	3-3
СПУ-1,0%Со ₄ Fe ₂	365	445	300000	3-3

Інтенсивність люмінесценції гетерополіядерного комплексу $[Co_4Fe_2O(Sae)_8]$ ·4ДМ Φ A·H₂O у твердому стані значно менша, ніж відповідного комплексу у розчині і особливо в СПУ матриці (табл.5.10, рис.5.15). Враховуючи великі зміни значення Стоксового зсуву можна комплексоутворення переважною причиною. вважати яка викликає підсилення інтенсивності люмінесценції та її спектрального зміщення.

При збільшенні кількості гетерополіядерного комплексу в СПУ інтенсивність люмінесценції системи зростає. Зокрема, при збільшенні вмісту комплексу від 0.5 до 1%мас. інтенсивність люмінесценції СПУ при 445 нм зростає на 123000 відн. од.

5.3 Металовмісні модифікатори та прекурсори для формування поліуретанових систем

5.3.1 Моно- і гетерополійонні координаційні модифікатори. Характерною особливістю металовмісних координаційних сполук є висока здатність до комплексоутворення. Це привертає увагу до таких сполук, як до активних агентів, здатних до хімічного та/або фізичного модифікування структури та властивостей полімерної матриці *in situ*.

Монойонні хелатні сполуки металів:

β-дикетонати перехідних металів загальної формули:

$$R_3$$

 R_2 С C_2 С R_1 , $R_3 = H$, CH_3 , CF_3 , C_2H_5O , Ph-, C_2 CH₂, $-H_2C$ -HC=CH₂ та ін.
 R_1 , $R_3 = H$, CH_3 , CF_3 , C_2H_5O , Ph-, C_2 CH₂, $-H_2C$ -HC=CH₂ та ін.
 $R_2 = H$
Met (n+) Met = йони перехідних металів
n

та β-дикетонати рідкісноземельних металів є широко відомими координаційними сполуками. Найбільш повна інформація про них представлена в [36, 295-297]. У таких координаційних сполуках металів йон металу уже знаходиться в оточенні органічних лігандів. Це є сприятливим

фактором для кращої сольватації комплексу в органічній полімерній матриці при модифікуванні. Крім того, β-дикетонати міді (2+) являють інтерес і як нові спінові зонди, 4-компонентні спектри ЕПР яких чутливі до утворення міжмолекулярних комплексів і залежать від природи та симетрії найближчого оточення йона металу.

В роботі використовували такі монойонні координаційні сполуки:ацетилацетонат кобальту Co(acac)₃ (T_{пл}=202-205°C) Черкаський $Cr(acac)_3$ (T_{кип}=339-341°C) завод хімреактивів; ацетилацетонат хрому Черкаський завод хімреактивів; ацетилацетонат заліза Fe(acac)₃ (Т_{пл}=180-183°С) Черкаський завод хімреактивів; ацетилацетонат міді Cu(acac) $(T_{\kappa\mu\eta} = 160^{\circ}C)$ Черкаський завод хімреактивів;ацетилацетонат нікелю $Ni(acac)_2(T_{KUII}=220-235^{\circ}C)$ Черкаський хімреактивів; завод трифторацетилацетонат міді (Cu(3facac)₂(Aldrich);трет-бутил-фторпропіл-2,4діонат європію (Eu(fod)₃) (Merck); а також а також етилацетоацетат міді (Cu(eacac)₂), який синтезували згідно [36,37]суміщенням при перемішуванні наважки оцтовокислої міді зі спиртовим розчином ацетооцтового етеру. виділявся Комплекс, подвійною який при цьому очищували перекристалізацією з етанолу.

Для аналізу стану йону міді (2+) окрім ЕПР-спектроскопії використовується також електронна спектроскопія. На рис.5.16 наведено типові електронні спектри поглинання Cu(eacac)₂ у різних середовищах – ізольованого комплексу, у розчиннику та у лінійних поліуретанах (ЛПУ).

Поглинання хелатними сполуками міді (2+) випромінювання у видимій області спектра пов'язане з $d-d^*$ - переходами у йоні міді. Спектри поглинання Cu(eacac)₂ складаються із широкої гаусової смуги поглинання з положенням максимуму 15000 см⁻¹, характерної для кисневого оточення йона міді (2+). Збереження смуг $d-d^*$ - переходів β -дикетонатів металів у модифікованих ПУ свідчить про те, що при включенні в полімерну матрицю вони не руйнуються.



(a) - 1×10⁻² моль/л розчин у 1,4-діоксані (1) та у ЛПУ з подовжувачем ланцюга 1,4 бутандіол (2); (б) – полікристалічний зразок (1) та у ЛПУ з подовжувачем ланцюга діетиленгліколь (2); (в) гаусові компоненти розкладу для смуги поглинання у ЛПУ з подовжувачем ланцюга діетиленгліколь

Рис.5.16 - Смуги d-d-переходів йона міді у Cu(eacac)₂

Зміна інтенсивності і форми смуги поглинання, пов'язаної з d-d*переходами у йоні міді, при іммобілізації модифікатора у ЛПУ вказує на зміну характеру комплексоутворення Cu(eacac)₂ у поліуретановій (ПУ) матриці у порівнянні з розчинником та ізольованим комплексом вплив комплексоутворення в полімері на енергії d-d-переходів для використаних сполук міді ілюструють дані табл.5.11, в якій наведено положення максимумів гаусових компонент 4-компонентного розкладу смуги d-dпереходів в електронних спектрах дифузного відбиття (ЕСДВ) та у розчиннику для Cu(eacac)₂

Таблиця 5.16

	υ, cm ⁻¹									
Система	Переходи в п.	лощині кільця	Аксіальні переходи							
	$\Delta^1(d_z^2 \rightarrow d_{xy}).$	$\Delta^2(d_x^2 \xrightarrow{2} J \to d_{xy})$	$\Delta^3(d_{xz} \rightarrow d_{xy})$	$\Delta^4(d_{yz} \rightarrow d_{xy})$						
$Cu(eacac)_2^*$	13180	14330	16580	18500						
ЛПУ-Си	13490	14460	15720	17080						
*) електрони	*) електронний спектр дифузійного відбиття (ЕСДВ)									

Положення максимумів гаусових компонент розкладу смуги d-dпереходів йона міді

Полійонні координаційні сполуки металів:

Якщо хелатні комплекси металів типу β-дикетонатів вивчені достатньо детально і були використані нами як для модифікування, так і для зондування полімерних систем [14,48,179,233], то гетерометалічні та олігометалополімерні комплекси до останнього часу були практично невідомі як модифікатори. Для таких комплексів часто є характерною незвична координація металів з лігандами. Вони є цікавими як модифікатори полімерної матриці, оскільки можуть приводити до формування матеріалів з новими, несподіваними властивостями. Крім того, порівняння властивостей полімерів, модифікованих моно-, бі- та полі-металовмісними комплексами дозволяє оцінити вплив кількості йонних центрів в модифікаторі на властивості полімеру. Нами для аналізу були вибрані біметалічні (Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Ge) комплекси, синтезовані кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Національного на університету ім. Т.Шевченка (м.Київ). Додатковою перевагою обраних комплексів з нашого погляду є наявність в них парамагнітних йонів міді, що може дозволити з використанням методу ЕПР одержувати інформацію безпосередньо з координаційного центру структурування полімеру.

Далі розглянуто гетерополіядерні металоорганічні комплекси, що поєднують у собі декілька йонів Cu(2+), Cd(2+), Zn(2+), Ni(2+), Co(3+) та інших металів синтезовані на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Національного університету ім. Т.Шевченка (м.Київ), як і у кристалічному стані мають поліядерну молекулярну, катіонно-аніонну будову [298-300].



Рис.5.17 - Кристалічна (а,в) [298,299] та оптимізована (б,г) будова гетерополіядерних комплексів $[Cd_2Cu_3Br_6(Me_2Ea)_4(dmso_2)]$ (а,б) і $[Cu_2Zn(NH_3)Br_3(Me_2Ea)_3]$ (в,г)

Оптимізація геометричних параметрів поліядерних ізольованих комплексів методом молекулярної механіки з використанням потенціалу Леннарта-Джонса в параметричному методі ММ2 дозволяє оцінити молекулярні характеристики таких комплексів (відстані йон металу – донорний атом кисню або азоту та відстані метал-метал) на емпіричному рівні у порівнянні з кристалографічними даними. Оптимізовані геометричні параметри наведені у табл.5.12.

Таблиця 5.12

		L		
Йони металів	Cu ₂ Zn-NCS	Cu ₂ Zn-Br	Cu ₂ Cd ₄	Cu ₃ Cd ₂
у комплексах				
r _{Cu-O} , Å	1,8	2,2/1,8	1,88(1,94)	2,2/1,8(1,96)
r _{Cu-N} , Å	1,9	1,9	1,9(2,05)	1,9
r _{Cu-Cu}	3,2	3,88	8,01	3,14
r _{Cu-Cd} , Å	-	-	3,0(3,39)	4,2
r _{Cu-Zn} , Å	2,8	3,13	-	-
r _{Cd-O} , Å	-	-	2,1	2,1/2,5(2,37/2,5)
r _{Zn-O} , Å	1,95	1,9	-	

Молекулярні геометричні параметри, оптимізовані з використанням методу MM2, для ізольованих гетерополіядерних комплексів металів

Порівняння одержаних молекулярних геометричних параметрів з відповідними кристалічними величинами [298,299] (наведеними в табл.5.12 у дужках), показує незначне зменшення відстаней між атомними центрами у металовмісних поліедрах в ізольованих молекулах. Наприклад, середні відстані в комплексі [Cd₄Cu₂Cl₆(Me₂Ea)₆(H₂O)₂] молекулярні та кристалічні складають дляг_{Cu-O}1,88 Å і 1,94 Å, відповідно, а для r_{Cu-N} складають 1,9 Å та 2,0 Å, відповідно. Одержані результати з урахуванням можливих відмінностей молекулярної і кристалічної структури комплексів, а також точності моделювання структури з використанням молекулярної механіки є цілком задовільними.

Для подальшого аналізу нами були вибрані біметалічні комплекси, які містять йони міді. Наявність парамагнітних йонів міді є додатковою перевагою обраних комплексів, оскільки дозволяє використовувати для їх дослідження метод ЕПР і одержувати інформацію безпосередньо з координаційного центру структурування полімеру. На рис.5.18 наведені спектри ЕПР порошкоподібних зразків розглянутих комплексів, зняті за температури 298К

полібним спектрів EPP ϵ всіх Вигляд лля лослілжених гетерополіядерних комплексів. Вони мають виразну анізотропію форми, надтонку структуру (HTC) в області g_{II}, характерні для тетрагональних комплексів міді. Для більшості спектрів спостерігається значне уширення компонент тонкої структури спектрів та суперпозиція сигналів від двох типів комплексів. Розраховані параметри спектрів (g_{II} та константи HTC A_{II}) знаходяться для Cu-Cd комплексів в межах: g_{II} від 2,25 до 2,31 та А_{II} від 165×10⁻⁴см⁻¹ до 152×10⁻⁴см⁻¹, відповідно. Такі параметри характеризують хімічне оточення йона міді в досліджених комплексах як киснево-азотне, що має конфігурацію октаедра, а суперпозиція сигналів може вказувати на існування в комплексах йонів міді з нееквівалентним оточенням.



Си₃Cd₂ Cu₂Cd₄ Cu₂Cd₂ Рис 5.18 - Спектри ЕПР ізольованих комплексів та типова термограма лля Си–вмісних біметалевих комплексів

На рис.5.18 наведена також типова ДСК термограма для біметалевих комплексів, які містять галогенові містки в поліедрі. Хід кривих ДСК для цих комплексів характеризується інтенсивними тепловими ефектами у вузькому температурному інтервалі від 440К до 480К, які можна пов'язати з дегалогенізацією. На користь такого пояснення свідчить також відсутність подібних ефектів на термограмах біметалевих гетерополіядерних комплексів, що не містять галогенових містків.

5.3.2 Комплекси міді, іммобілізовані на поверхні модифікованих кремнеземів і полісахаридів. Комплекси перехідних металів, одержані на поверхні неорганічних (силікагелі) та органічних полімерних (хітозан) адсорбентів, як правило, є координаційно ненасиченими по відношенню до прищеплених лігандів. Це робить цікавим
дослідження таких наповнювачів з іммобілізованими на поверхні комплексами металів як координаційно активних модифікаторів полімерних систем *in situ*.

Комплекси міді на поверхні хімічно модифікованих силікагелів

Особливості утворення комплексів Cu(2+) на поверхні змішанолігандних хімічно модифікованих силікагелів досліджували методами ЕПР та електронної спектроскопії у видимій області для систем, які містять різному мольному співвідношенні амінопропільні одночасно V або етилендіамінні та меркаптопропільні або пропільні групи, ковалентно зв'язані з поверхнею силікагеля. На рис.5.19 представлені типові електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) комплексів міді на поверхні хімічно модифікованих силікагелів для різних співвідношень прищепленого ліганду та сорбованого металу.



1 - 20; 2 – 18; 3 – 11; 4 – 7; 5 – 4; 6 – 0,4 мг на 1г сорбенту; а - CuSO₄ ; б - CuCl₂.

Рис.5.19 - Спектри ЕСДВ сорбатів Cu(2+) на поверхні хімічно модифікованих етилендіамінопропільних силікагелів з різним вмістом йонів міді:

В електронних спектрах відбиття поверхневих комплексів міді смуга dd-переходів є суперпозицією сигналів від комплексів різного складу. Спектри поверхневих комплексів міді, одержаних як з сульфатних, так і з хлоридних розчинів мідних солей мають однаковий характер, що вказує на розташування хлорид- та сульфат йонів у зовнішній сфері та на входження молекул води в координаційну сферу йона міді.

Базуючись на наближенні поля лігандів у відповідності з правилом середнього оточення частота смуги d-d-переходів зростає при збільшенні різниці в силі поля, що створюється лігандами, розташованими на осі

симетрії. Для азотовмісних аквакомплексів Cu(2+) збільшення сили поля, що створюється лігандами, супроводжується зміщенням смуги поглинання від 13500 см⁻¹(800 нм) до 17000 см⁻¹(600 нм) для аміачних комплексів Cu(NH₃)_n(H₂O)_{6- n} і від 14500 см⁻¹ до 18000 см⁻¹для етилендіамінових комплексів Cu(en)_n(H₂O)_{6- 2n} при зростанні n від 1 до 4 [301,302].

В одержаних електронних спектрах можна виділити дві смуги d-dпереходів в області хвильових чисел $\lambda_{max} = 670-680$ нм, $\lambda_{max} = 630$ нм, які відповідають координації Cu(2+) з двома та трьома аміногрупами, відповідно. Інтенсивність поглинання, відповідно, і концентрація, комплексів різного складу зменшується в ряду: Cu(2+)(2N,2O) >> Cu(2+)(3N,O)>Cu(2+)(4N). Зі збільшенням часу (t) експонування сорбенту у розчині відбувається процес перегрупування координаційних зв'язків та перерозподілу комплексів від стерично більш доступних (t=10 хв.) до енергетично більш вигідних (t=24 год.). Зі збільшенням концентрації йонів поверхні силікагелю після металу на вичерпання доступних ДЛЯ комплексоутворення донорних поверхні оптимального груп частка енергетично менш вигідних комплексів міді знову зростає. Дані електронної спектроскопії корелюють з результатами методу ЕПР.



N/SH=0,28/0,54 (1); - N/SH=0,5/0,5 (2); N/SH=0,8/0,2 (3); N/SH=1/0 (4)

Рис.5.20 - Спектри ЕПР комплексів Cu(2+) на поверхні силікагелів з амінопропільними групами:

Спектри ЕПР комплексів Cu(2+), утворених на поверхні моно- і білігандних силікагелів характеризуються анізотропією і наявністю надтонкої структури сигналу в області паралельної компоненти g-фактора. Така форма спектру є характерною для комплексів Cu(2+) з тетрагональною симетрією. На рис.5.20 представлені спектри ЕПР поверхневих комплексів міді. В таблиці 5.13 наведені розраховані значення електронно-спінових параметрів йона Cu(2+) в цих комплексах. Одержані величини електронноспінових параметрів g_{II} , g_{\perp} , g_0 , A_{II} є характерними для поверхневих комплексів складу Cu(2N,2O) [302-304]. При збільшенні заповнення поверхні носія йонами Cu(2+) не спостерігається помітної зміни складу та будови комплексів міді на поверхні, що вказує на незначну частку комплексів складу Cu(3N,O) та Cu(4N).

Таблиця 5.13

Ковалентно	Концентра	Кількість	g _{II}	g⊥	g ₀	$A_{II} \cdot 10^{-4}$,
закріплені	ція	Cu(2+),				CM ⁻¹
ліганди	лігандів,	ммоль/г				
	N:SH	сорбенту				
(CH ₂) ₃ NH ₂	0,88 : 0,0	0,006-0,30	2,260	2,047	2,118	177
	0,17:0,0	0,006 - 0,06	2,253	2,048	2,116	177
(CH ₂) ₃ NH ₂	0,57 : 0,0	0,006-0,27	2,251	2,041	2,111	177
(CH ₂) ₂ CH ₃	0,20 : 0,0	0,006-0,14	2,254	2,047	2,111	177
⊢(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH	0,70 : 0,0	0,016 -0,23	2,199	2,033	2,088	180
	0,78 : 0,19	0,016 -0,47	2,200	2,037	2,091	179
(CH ₂) ₃ SH	0,51 : 0,50	0,016 - 0,49	2,202	2,038	2,092	180
\vdash (CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	0,28 : 0,54	0,016 -0,60	2,206	2,040	2,095	180

Параметри спектрів ЕПР комплексів Cu(+2), що утворюються на поверхні білігандних модифікованих силікагелів

Як видно з даних таблиці 3 одержані значення g_{II} , g_{\perp} , g_{0} і A_{II} · мало змінюються і при зміні концентрації амінопропільних груп на поверхні білігандних силікагелів, що свідчить про збереження складу поверхневих комплексів міді з амінопропільними групами і корелює з даними електронної спектроскопії. Монотонне зростання константи НТВ при зменшенні концентрації амінопропільних груп можна пояснити зменшенням електронодонорної здатності ліганду, що приєднується по 5 координаційному місцю йона міді. У зразках з меншою концентрацією амінопропільних груп по п'ятому координаційному місцю координується переважно кисень.

З розрахованих параметрів також видно, що не відбувається утворення на поверхні розглянутих силікагелів тіо- (4S) або змішанолігандних (N,S) комплексів Cu(2+), для яких g_{II} приймає значення від 2,085 до 2.150, згідно [23,164,179,304,305]. Формування комплексів Cu(2+) лише за участі азоту (дані ЕПР) та Cu(1+) лише за участю сірки (дані люмінесцентного аналізу) і відсутність змішаних N,S- комплексів можна пояснити наявністю просторового розділення етилендіаміно- і меркаптопропільних груп на поверхні досліджених силікагелів.

Комплекси міді на поверхні хітозану

Хоча дослідженню будови комплексів міді на поверхні хітозану присвячені численні публікації [306-309], однак єдиної думки, щодо будови та симетрії подібних комплексів в них не існує. Значною мірою це зумовлене наявністю на поверхні хітозану декількох центрів комплексоутворення різної природи та різними умовами синтезу. На рис.5.21а наведені електронні спектри дифузійного відбиття мідних комплексів хітозану.



спектри ЕСДВ (a):1 – 1:9,3; 2 –1:2; спектри ЕПР: (б) 1- С_L:С_{Cu} 45:1, 2- 15:1 3- С_L:С_{Cu} 1:142 Рис. 5.21 - Спектри комплексів Сu(2+) на поверхні хітозану з різним співвідношенням метал / ліганд:

В ЕСДВ комплексів Cu²⁺ з хітозаном спостерігається широка смуга d-dпереходів в області хвильових чисел $\lambda_{max} = 670-680$ нм (14000 см⁻¹), інтенсивність якої збільшується пропорційно вмісту йонів міді (2+), а положення не змінюється. Ця смуга може відповідати координації Cu(2+) з двома аміногрупами.

Враховуючи, що для азотовмісних аквакомплексів Cu(2+) збільшення сили поля, що створюється лігандами, супроводжується зміщенням смуги поглинання у короткохвильову область, а також що симетрія оточення йона Cu²⁺ та порядок розташування електронних рівнів обумовлені

тетрагональним та тригональним викривленням октаедричної структури, та порівнюючи одержані ЕСДВ досліджених нами мідних комплексів хітозану з даними [179,301,305] можна зробити висновок, що на поверхні досліджених хітозанів переважаючий комплекс має склад Cu(2N,2O) з тетрагональною симетрією.

При варіюванні кількості йонів міді на поверхні хітозану у вивченому інтервалі концентрацій інтенсивність смуги 14400 см⁻¹ збільшується пропорційно вмісту йонів міді (2+) при незмінному її положенні в комплексах, що вказує на незмінність складу комплексу.

Спектри ЕПР для комплексів Cu²⁺ на поверхні хітозану, зняті для зразків різної дисперсності та різного ступеню деацилювання при варіюванні співвідношення Cu:L наведені на рис.5.216, розраховані параметри представлені в табл.5.14

Таблиця 5.14

Зразок	$C_{Cu} C_L$:		gII	$A_{II} \text{ cm}^{-1} \times 10^{-4}$
Хітозан	1:45		2.223	174
	1:15	Ι	2.223	174
		II	2.315	151
	1:12,5	Ι	2.229	174
		II	2.315	151
	1:9,3	Ι	2.229	174
		II	2.315	151

Параметри ЕПР спектрів комплексів міді на поверхні хітозану

Спектри ЕПР комплексів Cu(2+), утворених на поверхні досліджених зразків, характеризуються асиметричною формою, анізотропією та наявністю надтонкої структури сигналу в області g_{II} . Форма ліній та одержані значення параметрів спектрів є характерними для координаційних комплексів Cu(2+), що мають тетрагональну будову. Розраховані зі спектрів параметри g_{II} і A_{II} . відповідають комплексам з хелатним вузлом (2N,2O). Вони є також близькими і до величин, характерних для комплексів Cu(2+) з 4 атомами азоту [23,179,305].

Розташування атомів азоту та кисню на глюкопіранозному кільці та дані ЕСДВ, а також ступінь виділення смуги додаткового поглинання (ДП) у спектрах ЕПР дозволяють віддати перевагу тетрагональній симетрії комплексів Cu(2+) на поверхні хітозану з вузлом складу (2N,2O) трансбудови [23,179].

Варіювання співвідношення йон металу : ліганд практично не впливає на значення параметрів спектрів ЕПР комплексів міді на поверхні хітозану, що вказує на незмінність складу утворених комплексів. Варто зауважити, що при зростанні мольного співвідношення Cu:L в спектрах ЕПР можна виділити сигнали поглинання двох комплексів (5.14). Зі збільшенням значень Cu:L після вичерпання доступних для оптимального комплексоутворення донорних груп поверхні частка комплексів з викривленою геометрією може зростати. Так для хітозану зі ступенем деацилювання 92 при C_M/C_L>1:15 окрім комплексу з g_{II} від 2.224 до 2.228 та A_{II} =174×10⁻⁴см⁻¹ з'являються смуги комплексу з g_{II} =2.315 та A_{II} =151×10⁻⁴см⁻¹. Такі параметри є характерними для комплексів міді з тетраедричним викривленням геометрії а також для комплексів з аксіальною координацією сильних донорів по 5 та 6 координаційним місцям [301].

5.3.3 Функціоналізовані металовмісні прекурсори хелатного типу. Комплекси металів хелатного типу є перспективними металовмісними мономерами у випадку, коли один або два замісники містять ненасичений зв'язок або іншу реакційноздатну групу[65,310,311].

 $\begin{pmatrix} R_{3} \\ R_{2} \\ R_{1} \\ R_{1} \\ R_{1} \\ R_{2} \\ R_{3} \\ R_{3} \\ R_{1} \\ R_{3} \\ R_{1} \\ R_{1} \\ R_{2} \\ R_{3} \\ R_{3} \\ R_{1} \\ R_{2} \\ R_{3} \\ R_{1} \\ R_$

Аналіз спектрів ЕПР та електронних спектрів у видимій області таких сполук дозволив розрахувати величини коефіцієнтів антизв'язувальних молекулярних орбіталей (α^2 , γ^2 , δ^2), які характеризують σ - та π -зв'язки між лігандами і *3d*- орбіталями міді в тетрагональних комплексах міді (2+)

[310](чим ближче їх значення до 0,5, тим більш ковалентним є зв'язок), використовуючи зв'язок цих коефіцієнтів з параметрами спінгамільтоніану аксіальної симетрії (див. п. 2.2.1).

Формула для оцінки ступеню ковалентності зв'язків, утворених 3dорбіталями міді у площині хелатного кільця α^2 містить тільки визначені із спектру ЕПР параметри спін-гамільтоніана.

$$\alpha^{2} = \frac{7}{6} \left[\frac{|A_{z}| - 0.5(|A_{x}| + |A_{y}|)}{P} + (g_{z} - 2) - \frac{5}{28}(g_{x} + g_{y} - 4) \right] + 0.03$$
(5.1)

Для розрахунків коефіцієнтів, що характеризують π -зв'язки між центральним атомом та лігандами, водночає з параметрами спектрів ЕПР g_{II} і g_{\perp} необхідно знати енергії переходів, які визначаються з електронних спектрів: $\Delta^{1}(d_{z}^{2} \rightarrow d_{xy}); \Delta^{2}(d_{x}^{2} \xrightarrow{2} \rightarrow d_{xy}); \Delta^{3}(d_{xz} \rightarrow d_{xy}); \Delta^{4}(d_{yz} \rightarrow d_{xy}).$

Електронні спектри поглинання функціоналізованих β -дикетонатів міді (2+) мають традиційний вигляд. для плоскоквадратних комплексів міді (2+) з двома широкими смугами d-d переходів. Спектри ЕПР функціоналізованих хелатів міді мають вигляд характерний для тетраедричних комплексів Cu(2+) У спектрах ЕПР засклованих розчинів за температури 77К проявляється надтонка структура (HTC) від ядра міді в області паралельної та перпендикулярної орієнтації. Розраховані значення g_{II} для комплексів лежать в межах від 2,251 до 2,300, а відповідні їм значення A_{II} від 192 х10⁻⁴см⁻¹до 171×10⁻⁴см⁻¹; а значення g_⊥ та A_⊥ лежать в межах 2,045 -- 2,059 та 15 -- 26×10⁻⁴см⁻¹, відповідно.

Оцінка стану подвійного зв'язку в замісниках і, відповідно, реакційної здатності ненасичених β -дикетонатів як мономерів була проведена в рамках МОЛКАО з використанням методу ZINDO/1 в наближенні ½ електрона. Оптимізацію геометричних параметрів при пошуку локальних мінімумів повної енергії системи проводили за методом спряжених градієнтів Флетчера-Рівза з точністю до $\max \left| \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{i=1.3} \leq 1$ ккал/моль на 1Å.. При моделюванні варіювалось положення ненасиченого замісника α - або γ -,

будова ненасиченого замісника - алільний або вінільний, а також

260

центральний йон (Ni aбo Cu). В[312,313]при оцінюванні реакційної здатності кумульованих систем з закритими оболонками базуючись на результатах [314] та аналізі складу та будови граничних молекулярних орбіталей (ГРМО) таких систем було показано, що розкриття ненасиченого зв'язку є більш імовірним при заповненні нижньої вакантної (НВМО) орбіталі, будова якої залежить від конформації молекули і полярності її фрагментів.

Аналіз (ГРМО) β -дикетонатів Cu(2+) або Ni(2+) з вінільними замісниками в α -положенні хелатних кілець відмічає наявність реакційних центрів на C=C-зв'язку на відміну від сполук з алільними замісниками в γ положенні хелатних кілець, які не мають реакційних центрів на C=C-зв'язку. Цим можна пояснити зниження реакційної здатності подвійного зв'язку в розглянутій системі. Крім того, НВМО β -дикетонатів міді та нікелю з вінільними α -замісниками мають вузол на C=C-зв'язку, тобто заповнення цієї орбіталі сприяє розкриттю подвійного зв'язку. Згідно одержаних результатів нікель-вмісні мономери є більш активними у порівнянні з мідьвмісними.

Цей результат узгоджується з даними експерименту [65,312,313,315].

Виходячи з одержаних даних, нікель-вмісні хелатні комплекси є більш перспективними як мономерні прекурсори. З іншого боку, використання парамагнітних йонів Cu(2+) дозволяє досліджувати стан йонів металу в таких системах методом ЕПР. Крім того, базуючись на зроблених оцінках реакційної здатності, можна запропонувати новий шлях для одержання біметаловмісних полімерів на основі одночасної полімеризації Ni та Cu прекурсорів з приблизно однаковою реакційною здатністю, наприклад, хелатного комплексу міді з вінільними α -замісниками хелатного комплексу міді з вінільними або хелатного комплексу міді з вінільними α -замісниками хелатного комплексу міді з вінільними або хелатного комплексу міді з вінільними α -замісниками.

Вузлова будова ГРМО метилметакрилату робить більш імовірним активацію цього зв'язку в присутності донора електрону (радикальний ініціатор, електрон, електронодонорний каталізатор).

Аналіз складу та будови граничних молекулярних орбіталей βдикетонатів Cu(2+) з алільними замісниками в γ-положенні хелатних кілець показує, що такі системи не мають реакційних центрів на C=C-зв'язку. Цим можна пояснити зниження реакційної здатності подвійного зв'язку в розглянутій системі.





Рис. 5.22 - Схематичне зображення граничних молекулярних орбіталей функціоналізованих хелатів

В той же час, для β -дикетонату міді Cu(2+) з вінільними замісниками в α -положенні хелатних кілець розраховані ГРМО вказують на наявність реакційних центрів на C=C-зв'язку. Як і для поляризованого C=C-зв'язку метилметакрилату НВМО β -дикетонату міді Cu(2+) з вінільними α замісниками також має вузол на подвійному зв'язку і може активуватись в присутності електроно-донорної сполуки. Порівняння складу та будови Cu та Ni-вмісних ненасичених хелатів з алільним замісником в γ -положенні показує відсутність та наявність реакційних центрів на ненасиченому заміснику комплексу, відповідно.

Будова комплексів γаСиН та ανСиН з нумерацією атомів, енергії (ккал)

Енергії Е _{взмо} та Е _{нвмо} , ккал		Склад Е _{взмо} та Е _{нвмо} ,		
γaCuH		20-21 21 26-21 26-21		
Е _{взмо} =-0.0799	B3MO=+0.3 d_{yz} Cu-0.14 d_x 2- $_y$ 2Cu+0.5 d_{xy} Cu +0.32 p_y O ²¹ -0.22 p_x O ²² +0.25 p_y O ²² -0.32 p_y O ²⁵ +0.16 p_x O ²⁶ +0.15 p_z O ²⁶			
Е _{НВМО} =+0.2088	HBMO=+0.11sCu-0.14 p_y Cu+0.43 p_x C ¹⁹ -0.18 p_z C ¹⁹ - 0.43 p_x C ²⁰ +0.26 p_z C ²⁰ +0.24 p_x O ²¹ -0.15 p_z O ²¹ +0.11 p_z O ²² ++0.19 p_z O ²⁵ - 0.16 p_z O ²⁶ +0.3 p_z C ²⁷ -0.33 p_z C ²⁹			
ανCuH				
$E_{B3MO} = -0.0665$	B3MO=-0.3 d_{yz} Cu+0.23 $d_x 2_{-y} 2$ Cu-0.48 d_{xy} Cu+ 0.32 p_y O ¹⁰ + 0.13 p_x O ¹¹ -0.3 p_y O ¹¹ +0.13 p_z O ¹¹ +0.32 p_y O ¹⁴ +0.25 p_y O ¹⁵ -0.2 p_x O ¹⁵			
Е _{НВМО} =+0.1982	$\begin{array}{c} HBMO = +0.12p_{y}Cu + 0.15p_{x}C^{3} - 0.33p_{z}C^{3} - 0.24p_{x}C^{8} \\ +0.28p_{x}C^{9} - 0.16p_{x}O^{10} + 0.13p_{x}O^{11} - \\ 0.26p_{z}O^{14} + 0.24p_{z}O^{15} - \\ 0.38p_{z}C^{16} + 0.43p_{z}C^{18} + 0.16p_{z}C^{20} - \\ -0.16p_{x}C^{24} + 0.13p_{z}C^{24} \end{array}$			

та склад граничних молекулярних орбіталей

Отже, згідно одержаних результатів, реакційна здатність ненасичених вінільних α-замісників в хелатних сполуках міді має бути вищою, ніж реакційна здатність ненасичених алільних γ-замісників. Крім того, нікельвмісні мономери є більш активними у порівнянні з мідь-вмісними. Розглянуті комплекси за їх реакційною здатністю можуть бути розташовані в ряд: αvNi>αvCu>γaNi>γvCu≈αaCu≥γaCu .

Цей результат узгоджується з експериментальними даними, описаними в літературі [67,310,311,315] та нашими результатами.

Виходячи з одержаних даних, використання нікель-вмісних хелатних комплексів як мономерних прекурсорів є більш перспективним. З іншого боку, використання парамагнітних йонів Cu(2+) дозволяє досліджувати стан йонів металу в таких системах методом ЕПР. Серед мідь-вмісних мономерів найвищу реакційну здатність має комплекс αvCu , що містить ненасичений вінільний замісник в α -положенні хелатного кільця. Використовуючи одержаний ряд, можна запропонувати новий шлях для одержання біметаловмісних полімерів на основі одночасної полімеризації Ni та Cu прекурсорів з приблизно однаковою реакційною здатністю, наприклад, αvCu та γvNi або αvCu та αaNi .

5.4 Висновки до розділу

- Іммобілізація *in situ* малих добавок координаційно активних сполук металів в загальному випадку не погіршує термостійкість ПУ, є чутливою до топології полімеру і кількості йонних центрів сполуки металу. У присутності додаткових агентів комплексоутворення найкращу термостійкість демонструють системі, сформовані у присутності ДМФА. Наявність атомів фтору у лігандах координаційної сполуки підвищує термостійкість системи.

- Дані ДСК та термомеханічних досліджень засвідчують тенденцію до зростання температури склування і збільшення або зменшення температурного інтервалу переходу «скло-високоеластичний стан» СПУ і ЛПУ в залежності від валентності центрального йона монойонних сполук та зростання температури переходу при збільшенні вмісту мідь-вмісного модифікатора. - Міцність на розрив поліуретанів зростає при збільшенні кількості металокомплексів у полімері та залежить від топології полімеру. Покращення механічних властивостей більш яскраво виражене для лінійних поліуретанів. Наявність фтору в лігандах модифікатора підвищує міцнісні характеристики зразків.

- Лінійні та сітчасті поліуретани з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками європію (3+), тербію (3+) та гетерополіядерним комплексом $[Co_4Fe_2O(Sae)_8]$ ·4DMF·H₂O мають люмінесцентні властивості. Інтенсивність люмінесценції різнолігандних комплексів Eu(3+) при їх іммобілізації *in situ* у ПУ суттєво зростає і залежить від топології системи. Поява додаткових лігандів у зовнішній координаційній сфері Eu (3+) сприяє зростанню інтенсивності його люмінесценції.

- Для гетерополіметалічних координаційних комплексів, практично невідомих донедавна як модифікатори полімерів, незвична координація металів з лігандами часто приводить до формування матеріалів з новими, несподіваними властивостями за рахунок локальної анізотропії полімерної матриці поблизу таких координаційних центрів.

- Координаційна ненасиченість комплексів перехідних металів, утворених на поверхні неорганічних та органічних полімерних адсорбентів, та одержані дані про переважне утворення на поверхні модифікованого силікагелю або хітозану хелатних комплексів Cu²⁺ тетрагональної симетрії робить їх цікавими координаційно активними модифікаторами полімерних систем *in situ* та дозволяє успішно використовувати для їх опису результати досліджень на системах з хелатними комплексами металів.

- Аналіз реакційної здатності функціоналізованих ненасиченими групами β-дикетонатів металів, дозволив надати перевагу сполукам нікелю з вінільними замісниками в α-положенні хелатних кілець.

ВИСНОВКИ

Встановлення впливу характеру взаємодії «макромолекула - метал» на структуру і властивості металовмісних полімерів при одночасному формуванні органічних та металовмісних гетерогенностей близького масштабу є актуальним для розуміння механізму процесів, що протікають в полімерах різної топології *in situ* за участі координаційних сполук металів.

• Систематичне дослідження впливу координаційних взаємодій на структуру та властивості сегментованих поліуретанів різної топології з іммобілізованими *in situ* хімічно нейтральними координаційними сполуками $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$, $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$, $4d^{10}$ і 4f металів а також гетерополіядерними комплексами перехідних металів показало, що їх комплексоутворення з макроланцюгом і формування вузлів координаційного зшивання та відповідної просторової сітки фізичних зв'язків є вирішальним фактором впливу на структурування і властивості розглянутих поліуретанів. Зміна електронно-спінових параметрів та форми спектрів ЕПР парамагнітних сполук, або йонних парамагнітних зондів вказують на участь координаційних модифікаторів у такому комплексоутворенні. Формування у металовмісних поліуретанах додаткової просторової сітки підтверджено експериментально за зміною рухливості та коефіцієнтів «одночастинкових» і «колективних» рухів зондових молекул.

Суттєвим фактором впливу на динамічні характеристики лінійних і зшитих поліуретанів і на формування їх мікрогетерогенної структури є різниця просторової будови координаційних центрів, утворених дво- і тривалентними катіонами металів. Для напів-ВПС на механізм структурування впливають також топологічні зачеплення і участь у взаємодії напів-ВПС функційних компонентів різною здатністю груп 3 ДО комплексоутворення. У порівнянні 3 безметальною напів-ВПС комплексоутворення і вплив на характеристики полімерів сполук Cu(2+) і $Fe(3+) \in$ подібним і протилежним до впливу сполуки Cr(3+).

• Динамічна гетерогенність поліуретанових систем є наслідком їх структурної гетерогенності. За даними нітроксильного пмз ступінь такої гетерогенності складає близько одного порядку для безметального зшитого сегментованого поліуретану та двох порядків для безметальної напів-ВПС. Введення *in situ* сполуки міді в СПУ приводить до зростання його гетерогенності. У напів-ВПС-Fe5% зменшення ступеню гетерогенності майже на порядок вказує на суттєве поліпшення сумісності компонентів напів-ВПС з іммобілізованою *in situ* сполукою Fe(acac)₃, яка утворює комплекси з обома компонентами системи.

• Вплив гетерополіметалічних координаційних комплексів, практично невідомих донедавна як модифікатори полімерів, суттєво відрізняється від впливу монойонних хелатних сполук внаслідок незвичної координації йонів металів і одночасної дії координаційних центрів різної симетрії. Зокрема, збільшення кількості йонів у координаційних центрах супроводжується збільшенням на 1-2 порядки розмірів гетерогенностей і зростанням на 2-3 порядки йонної провідності поліуретанів та суттєвим зростанням рухливості макроланцюгів.

• Обмеження рухливості координаційного центру структурування при його хімічному зв'язуванні проявляється у залежності характеристик поліуретанів, зшитих ацетатами двовалентних $Ni(d^8)$, $Cu(d^9)$, $Zn(d^{10})$ від електронної конфігурації йона металу у вузлі зшивання а також у особливостях фізичного старіння систем з валентно зв'язаними з полімером йонами металів, при якому хімічне оточення йонів металу зберігається, тоді як за відсутності валентного зв'язування йонів металу з макроланцюгом процес фізичного старіння супроводжується зміною міжмолекулярних взаємодій за участю йонів металів з утворенням більш енергетично вигідних комплексів.

• Здатність сполук металів координувати полярні групи полімеру навколо йонних центрів приводить до зміни умов формування поверхні поліуретанів і супроводжується зростанням до 10 мН/м величини поверхневого натягу поліуретанів з хімічно нейтральним «рухливим»

модифікатором та зниженням цієї величини для йонно-зшитих або йонноподовжених поліуретанів.

• Температура склування металовмісних систем має тенденцію до зростання, а збільшення або зменшення температурного інтервалу переходу «скло-високоеластичний стан» лінійних і сітчастих поліуретанів також є чутливим до просторової будови координаційних центрів, утворених дво- і тривалентними катіонами металів. Термостійкість металовмісних поліуретанів в загальному випадку не погіршується і є чутливою до топології полімеру та кількості йонних центрів сполуки металу.

• Міцність на розрив поліуретанів зростає при збільшенні вмісту металокомплексів у полімері та залежить від топології полімеру. Покращення механічних властивостей більш яскраво виражене для лінійних поліуретанів.

• Інтенсивність люмінесценції координаційних сполук європію (3+), тербію(3+) та гетерополіядерного комплексу $[Co_4Fe_2O(Sae)_8]\cdot 4DMF\cdot H_2O$, іммобілізовані *in situ* у поліуретані, залежить від топології системи, є вищою у зшитих ніж у лінійних поліуретанах і суттєво перевищує люмінесценцію ізольованих комплексів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- Metal-containing and metal supramolecular polymers and materials: [ed. Shubert U.S. et al.] Washington DC:Am .Chem.Soc., 2006. -928 p.
- 2 Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос.хим.ж. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 64 73.
- 3 Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд.– Москва :Химия, 2000.- 672 с.
- Eloi J.-C. Metallopolymers with emerging applications / J.-C. Eloi, G.R.Wittel,
 L.Chabane, I.Manners // Materialstoday.-2008.-Vol.11, № 4.-P.28-36.
- 5 Abd-El-Aziz F.S. Frontiers in metal-containing polymers / F.S.Abd-El-Aziz, I. Manners.–Hoboken: Wiley, 2007.-463 p.
- 6 Mössbauer study of structurally ordered iron coordination compounds and polyurethanes crosslinked by them / [M.Davletbaeva, A.V.Pyataev, K.E.Kalachev et al.] // Polymer.Sci. Ser.A.- 2006.- Vol. 48, № 6.-P. 952–958.
- Novel Europium and Osmium complexes for pure red light emitting diode applications/ [X.Jiang, G.Philan, B.Carlson et al.] // Macromolecular Symposia.
 Macromolecule Metal Complexes (MMC9). 2002. Vol. 186.- P. 171-176.
- RivasB.L. Water-soluble polymer-metal ion interactions / B.L.Rivas,E.D.Pereira,
 I.Moreno-Villoslada//Prog.Polym.Sci. -2003. -Vol.28. -P.173-208.
- 9 Bender J.L. Metal complexes with polymeric ligands: modular synthesis of multifunctional materials for applications in biomedicine and nanotechnology / J.L.Bender, R.M.Jonson, A.P.Smith C.L.Fraser // Macromolecular Symposia. Macromolecule Metal Complexes (MMC9)– 2002. - Vol. 186. P. 161-164.
- 10 Lohmeijer B.G.G. Playing LEGO with macromolecules: Design, synthesis, and self-organization with metal complexes / B.G.G.Lohmeijer, U.S. Schubert // J.Polym.Sci.Part A. - 2003. - V. 41. - P. 1413–1427.
- Khalatur P.G. Computer simulation of self-assembling polymer systems // Polymer.Sci.Part C.-2000.-Vol. 42, № 2.-P.229-260.

- 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.] // The European Physical Journal E Soft Matter. 2005. Vol. 18. P. 467-481.
- Взаимодействие дисперсных металлов с доменной структурой сегментированных полиуретанов / [В.А.Виленский, В.И.Штомпель, Ю.Ю.Керча и др.] // Укр.хим.журн. 1995. Т. 61, № 1-2. С. 53-58.
 - 14 Электронный парамагнитный резонанс ацетилацетоната ванадила в ориентированном поливинилхлориде / [И.В.Овчинников, В.Н.Константинов, И.Г.Биквантаев и др.] // Высокомолекулярные соединения.Сер.А.-1977.-Т.19,№3.-С.607-623.
- 15 Alonso-AmigoM.G., Schlick S. Determination of distance between paramagnetic centers from electron spin resonance spectra at L, S, and X bands. Copper(2+) in nafion ionomers / M.G.Alonso-Amigo, S.Schlick // Macromolecules.-1989.-V.22.-P.2628-2634.
- Vedani A. A new force field for modelling metalloproteins / A.Vedani,
 D.W.Huhta // J.Amer.Chem.Soc. 1999. Vol. 112.- P. 4759-4767.
- 17 Иржак В.И.Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки / В.И.Иржак, Г.В.Королев, М.Е.Соловьев // Успехи химии.- 1997.- Т. 66, № 2.- С. 179-200.
- 18 Al-Salah H.A. Transition-metal coordination for complexing poly-(vinyl chloride)-polyurethane blends / H.A.Al-Salah, I.A.Al-Raheil // J. Applied Polymer Science. 1992. Vol. 45, No. 9. P. 1661–1666.
- 19 Morris P.J. Stereoselective formation of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) chelates of histidine / P.J.Morris, R.B.Martin // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1970. - Vol. 32,№9. - P. 2891 – 2897.
- 20 Механические свойства полиуретанов, сшитых ионами Ni(2+), Cu(2+), Zn(2+) и их комплексами с краун эфирами / Л.Ф.Косянчук, Ю.С.Липатов, В.Ф.Бабич, Л.Н.Перепелицына // Высокомол.соед. Сер.А. 2003. Т. 45, № 7. С. 1109-1115.

- 21 Башоров М.Т. Полимеры как естественные нанокомпозиты: исследование структуры и свойств методом ЭПР // Материаловедение.-2010.-№ 8.-Р.33-39.
- 22 Ануфриенко В.Ф., Радиоспектроскопическое исследование слабых возмущений парамагнитных систем : автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. физ.-мат. наук :спец. 01.04.15 «Молекулярная физика» / В.Ф.Ануфриенко - Казань, 1979. – 43 с.
- 23 Шкляев А.А. Исследования взаимодействий бис-хелатов меди (II) с электронодонорными основаниями методами ЭПР и ЯМР / А.А.Шкляев, В.Ф.Ануфриенко, // Журн.структ.химии. - 1975. - Т. 16. - № 6. - С. 1082-1096.
- Veksli Z. ESR spectroscopy for the study of polymer heterogeneity / Z.Veksli,
 M.Andreis, B.Rakvin // Progress. Polym. Sci. 2000. Vol. 25, № 7. P. 949-986.
- 25 Вассерман А.М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. – Москва : Наука, 1986. – 245 с.
- 26 "Сверхмедленные" вращения спиновых зондов в твердых полимерах / Лившиц В.А., Кузнецов В.А., Барашкова И.И., Васерман А.М. // Высокомол.соед. Сер.А. - 1982. - Т. 24, № 5.- С. 1085-1093.
- 27 Harvey R.D. Study of morphology in interpenetrating polymer networks using paramagnetic spin probes / R.D.Harvey, S.Schlick // Polymer. - 1989. - Vol. 30, January.- P. 11-19
- 28 Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С.Липатов,
 В.В.Шилов, Ю.П.Гомза, Н.Е.Кругляк. Киев : Наук. думка, 1982. 297 с.
- 29 Klung H.P. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials / H.P. Klung, L.E.Alexander. – New York : Wiley, 1962. – 716 p
- 30 Kraftmakher Y.A. Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods. – New York, London: Plenum press, 1984.- 1. – 591 p.
- 31 Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт; [пер. с англ. под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна]. М.: Мир, 1978. 526 с.

- 32 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото; [пер. с англ. А.И. Григорьева]. Москва : Мир, 1966. 411 с.
- 33 Левшин Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – Москва : Московский университет, 1994. – 219 с.
- Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ/Л.А.Булавін,
 Т.В.Кармазіна, В.В.Клепко, В.І.Слісенко. Київ: Академперіодика, 2005. –
 635 с.
- Pissis P. Broadband dielectric relaxation spectroscopy at 10-4 1010 Hz /
 P.Pissis, A.Kanapitsas // J. Serb.Chem.Soc. 1996. Vol. 61, № 9. P. 703-715.
- 36 Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. /
 Ю.Н.Низельский. Киев : Наук.Думка, 1983. 127 с.
- 37 Низельский Ю.Н. Гомогенный катализ реакций полиприсоединения комплексными соединениями: дис. ...доктора хим. наук: 02.00.06 / Низельский Юрий Николаевич. – Киев, 1989. – 539 с.
- 38 Self-organized Nanostructures of poly(4-vinylpyridine), polyaniline and polyamides due to metal complexation // [S.Valkama, J.Hartikainen, M.Torkkeli, et al.]Macromolecular Symposia. Macromolecule Metal Complexes (MMC9)// 2002/ - Vol. 186. - P.87-92.
- 39 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Москва : Научный мир, 2007. 573 с.
- 40 Липатов Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С.Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М.Сергеева. – Киев : Наукова Думка, 1970. - 290 с.
- Липатова Т.Э. Механизм образования сеток в реакциях поликонденсации и полиприсоединения //Высокомолек.соед.Сер.А. 1973. Т. 15, № 2. С. 327-341.
- 42 Бартенев Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев.
 Москва : Химия, 1983. 391с.
- 43 Тодзе Р. Физическая химия полимеров / Р.Тодзе, Т.Каваи [пер. с японского Привалко В.П.]. – Москва : Химия, 1977. – 296 с.

- 44 Липатова Т.Э. Кинетика образования сетчатых полиуретанов /
 Т.Э.Липатова, В.К. Иващенко // Высокомолек.соед.Сер.А. 1969. Т. 13. С.
 2217-2221.
- 45 Хобза П. Межмолекулярные комплексы. Роль Ван-дер-Ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах / П.Хобза, Р.Заградник : [пер.сангл.Розенберг Е.Л.].–Москва: Мир,1989.-270 с.
- 46 Self-assembled and crystallized composites made from poly(ether-amine) and montmorillonite in the presence of copper(II) ions / [R.J.Lee, W.C.Tsai, W.T.Cheng et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 119, № 6. –P. 3437–3445.
- 47 Бектуров Е.А. Ассоциация полимеров с малыми молекулами / Е.А. Бектуров,
 Р.Е.Легунец. Алма-Ата: Наука Каз.ССР, 1983.-208 с.
- 48 The effect of metal compounds on the surface properties of the solid polyurethanes being formed in their presence / [Yu.S.Lipatov, N.V.Kozak, L.F.Kosyanchuk et al.] // J.Polym.Materials. -1997. - Vol.14, No.3.- P. 262-268.
- Belfiore L.A. Macromolecule- metal complexes: ligand field stabilization and thermophysical property modification / L.A.Belfiore, M.P.McCurdie, P.K.Das // Polymer. - 2001. - Vol. 42. - P. 9995-10006.
- 50 Coordination of nitrogen containing polymer with Cu(2+) ion and its catalysis to methyl methacrylate[електронний pecypc]/ [G. Yeshu, <u>L. Jianmei</u>, W. Jianfei, et al.] // C. J.I. - 2003. – Vol. 5, No. 12. - Р. 89. - Режим доступу до журн. : /<u>http://www.chemistrymag.org//cji/2003</u>/05c089pe.htm.
- 51 Низельский Ю.Н. Комплексообразование между β-дикетонатами меди и полиоксипропиленгликолями / Ю.Н.Низельский, С.С.Ищенко // Теорет. и эксперим.химия. - 1987. - Т. 23. -С.40-45.
- 52 Процессы комплексообразования в полиуретанах, содержащих гидразидные фрагменты, с некоторыми β-дикетонатами металлов / [Ю.В. Савельев, О.М. Федоренко, А.П. Греков и др.] //Укр.хим.журн.–1990.–Т.56,№3.–С.306-310.

- 53 Иванов А.И.Исследование комплексов иминоксильного радикала с уретанами и спиртами методом инфракрасной спектроскопии / А.И.Иванов, Г.П.Сафонов, С.Г.Энтелис // Журн.физ.химии.-1971.- Т.45, № 11.- С. 166-167.
- 54 Дей К. Теоретическая неорганическая химия / К.Дей, Д.Селбин.- Москва : Химия, 1976. - 460 с.
- 55 Америк Ю.Б. Роль анизотропных состояний в полимеризационных процессах / Ю.Б.Америк, Б.А.Кренцель // Успехи химии и физики полимеров [ред. А.А.Берлин и др.].- Москва: Химия,1973.- С.97-127.
- Arnett E.M. Destructive autooxidation of metal chelates. III Effect of additives on the reaction of metal chelates. Metal acetylacetonates as radical sources / E.M.Arnett, M.A.Mendelsson // J. Amer.Chem.Soc.-1962.- Vol. 84, №20.- P.3821-3824.
- 57 The ultraviolet induced cross linking of the polyvinyl methoxymethacrylamide films containing the transition metal β-diketonates / [Yu.S.Lipatov, N.V.Kozak, Yu.M.Nizelskii et al.] //Mendeleev Communication.– 1996. – No. 4.-P.148-150.
- 58 Крюков А.И. Фотохимия комплексов переходных металлов / А.И. Крюков, С.Я.Кучмий. – Киев: Наук.думка, 1989.-238 с.
- 59 Трофимчук А.К. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилсульфидными группами / А.К.Трофимчук, Н.А.Дьяченко, А.В.Легенчук, В.Н. Лосев // Укр.хим.журн. -2004. - Т. 70, №1. - С. 34-37.
- 60 Получение, ранозаживляющее и противоязвенное действие комплекса хитозана с родием (II) / [Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Муллагалиев и др.] // Хим.-фарм. журнал. 2000. Т. 34, № 5. С. 26-27.
- 61 Низельский Ю.Н. Влияние β-дикетонатов меди на термическую устойчивость полиуретанов / Ю.Н. Низельский, С.С. Ищенко, К.В. Запунная // Укр. хим. журнал. 1983. Т. 49, № 1. С. 81–84.

- 62 Помогайло А. Д. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе /
 А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов. Москва : Химия, 1988. 250 с.
- 63 Kickelblick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // Pogr.Poly.Sci. 2003. V. 28. P. 83-114.
- 64 Синтез, будова і радикальна полімеризація β-дикетонатних комплексів металів з ненасиченими замісниками / [Є. Мазуренко, О.Бержницька, В.Зуб та ін.] // Композиційні полімерні матеріали. 2001. Т. 23, № 1. С. 3-8.
- 65 Волошановский И.С. Функциональные полимеры на основе β-дикетонов и порфиринов: автореф. дис. на соиск. уч. степени докт.хим. наук : спец. 02.00.06 "Химия высокомолекулярных соединений / И.С.Волошановский. — К., 2001. — 36 с.
- 66 Бережницька О.С. Синтез, будова та полімеризація β-дикетонатних комплексів 3d металів (Со, Ni, Cu) з ненасиченими α- та γ-замісниками: автореф. дис. на здобуття наук.ступеня канд.хім.наук : спец. 02.00.01 "Неорганічна хімія" / О.С.Бережницька. К., 2002. 18 с.
- 67 Мовчан Т.И. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 35. Радикальная полимеризация метакроилацетонатов некоторых переходных металлов / Т.И.Мовчан, И.С.Волошановский, А.Д.Помогайло // Изв. Акад наук. Сер.Химич.-1993.-№12.-С.2060-2064.
- 68 Структурные особенности полимерных систем на основе макродиизоцианатов и хелатов трехвалентных металлов / [Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук, Л.А.Косенко и др.] // Высокомол.Соед.Сер.А.-1992.-Т.34.-№1.-С.129-137.
- 69 Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф. Влияние природы диизоцианатных фрагментов на структуру сегментированных линейных металлосшитых полиуретанов / Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук // Высокомолек.coeд.Cep.A. – 1998. - Т. 40, № 12. - С. 2022-2028.

- Структура карбоксилсодержащих полиуретанов, сшитых ионами металлов (II) / [Ю.Н.Низельский, Л.Ф.Косянчук, Ю.С.Липатов и др.] // Высокомолек.соед.Сер.А. 1993. Т. 35, № 7. С. 793-797.
- 71 Вплив термообробки на термічні властивості та вологопоглинання епоксидних композицій, затверднених кислим фосфатом алюмінію / [Є.В.Лебедєв, М.І.Шандрук, Ю.М.Нізельський та ін.] // Композиційні полімерні матеріали. – 2002.- Т. 24. - № 2. – С. 104-107.
- 72 Rollick K. Color control of polyester-cobalt compounds and polyester-cobalt compositions / <u>K.</u>Rollick, <u>G.Ferrari</u> // Patent EP2780408 A1.- 24.09. 2014.-C08K5/00, <u>C08L67/02</u>.- <u>M&G USA Corporation</u>,
- 73 Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.– Киев: Наук.думка, 1974. –196с.
- 74 Греков А.П. Исследование комплексообразование уретанов с хлоридом железа(III) / А.П.Греков, С.В.Кузнецов, С.Г.Корвяков // Композ.полим.матер. 1990. № 45. С. 14-17.
- 75 Влияние УФ-облучения на комплексы полиуретанов с хлоридом железа (III)
 / А.П.Греков, С.В.Кузнецов, В.А. Храновский, Т.С. Яцимирская // Доклады
 АН УССР. Сер. Б. 1988. № 12. С. 36-38.
- Metal complex polymer for second harmonic generation and electroluminescence applications / [X.T.Tao, H.Suzuki, T.Watanabeetal.] // Applied Physics Letters. 1997. Vol. 70, No. 12. P. 1503-1505.
- Липунова Г.Н. Синтез и комплексообразующие свойства полимерных формазанов / Г.Н.Липунова, И.Г.Первова, И.Н.Липунов // Высокомол. соед. Сер.А. 1997. Т. 39, № 9. С. 1-4.
- 78 Устяк В.В. Металлополимерные системы на основе дицианатов и диизоцианатов / В.В.Устяк, В.Н.Николаев, Н.А.Долгова // Ж.прикл.химии. -1996. – Т. 69, № 10. - С. 1731-1734.
- NMR Unter Chrom (3+)-Chlorid / [Hiller W., Gahde J., Gehrke R. et al.] //
 J.Inf.Rec.Mater. 1990. № 1. S. 71-76.

- 80 Помогайло А.Д.Пространственная организация макромолекулярных металлохелатов/А.Д.Помогайло, В.В.Устяк, В.Н.Николаев, Н.А.Долгова //Успехи химии. - 1995. – Т. 64, № 9. – С. 913-934.
- 81 Влияние состояния атома меди на структуру и термические свойства полиуретановой композиции / [В.А.Виленский, В.И.Штомпель, Ю.Ю. Керча и др.] // Укр.хим.ж.-1994. – Т. 60, № 9-10. – С. 723-727.
- 82 О роли ионных центров в процессе сегрегации в сегментированных полиуретанах / [В.А.Виленский, Ю.Ю.Керча, Ю.С.Липатов и др.] //Доклады АН СССР. – 1985. –Т.281, № 5. – С. 1137-1141.
- 83 Особенности формирования узлов пространственной сетки 3dметаллкоординированных полиуретанов /И.М.Давлетбаева,
 А.П.Рахматуллина, П.А.Кирпичников, А.И.Кузаев // Высосокомол.соед. – 1998. – Т.40, №4. – С. 667-672.
- 84 Давлетбаева, И.М. Исследование влияния природы координирующих центров на процессы электронного переноса в металлкоординированных полиуретанах / И. М. Давлетбаева, А.В. Наумов, В.Ф. Шкодич // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. – № 4. - С. 215-219.
- 85 Исследование влияния природы металла на процесс сегрегации в металлудлиненных полиуретановых иономерах / [Ю.Ю. Керча, Л.А. Косенко, В.А. Кузьмина и др.] //Композ.полим.материалы. -1990. – Вып.47. – С. 36-41.
- 86 Структурные особенности ионносшитых полиуретанов / [Н.С. Клименко,
 В.В. Шевченко, С.В. Лаптийи др.] // Композиц полим.материалы. 1990. –
 Вып. 47. С. 9-12.
- 87 Reaction Kinetics and Macromolecule Metal Chelate Complex Formation in Metal Containing Semi-Interpenetrating PolymerNetworks Based on Cross-Linked Polyurethane and Linear Poly(methyl methacrylate) / [L.F.Kosyanchuk, N.V.Kozak, O.I.Antonenko et al.] // Chemistry and Chemical Technology.-2008.-Vol. 2, No. 4. -P. 263-270.

- 88 Влияние ионов меди и ее комплексов с краун-эфирами на молекулярную подвижность сшитого сегментированного полиуретана / Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук, В.Ф. Росовицкий., Н.В. Бабкина // Высокомолек.coeд. Сер.А – 1998. –Т.40, №2. – С.292-296.
- 89 Влияние ионов Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ на строение сшитых сегментированных полиуретанов / [Козак Н.В., Косянчук Л.Ф.,Липатов Ю.С. и др.] // Высокомолек.соед. Сер.А-Б 2000. Т. 42, № 12. С. 2104-2110.
- 90 Молекулярний дизайн в фізичних дослідженнях полімерів / [В.В.Шевченко, В.В.Шилов, С.І.Скиба та ін.] // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. - 1998. - Вип. 6. - С. 12-14.
- 91 Михайлов О.В. Желатин, как матрица в координационной химии [електронний ресурс] // Природа. - 2000. - №8. – Режим доступу до журн. : http://vivovoco.rsl.ru/vv/journal/nature/08_00/gel.htm#5
- 92 A D Pomogailo Polymer-immobilised nanoscale and cluster metal particles // Rus. chem.rev. - 1997. - Vol.-66, No. 8. - P.-679-716.
- 93 Койфман О.И. Координационные полимеры на основе металлопорфиринов /
 О.И.Койфман, Т.А. Агеева // Рос.хим.ж. 2004. Т. 48, № 4. С. 140-153.
- 94 Kitagawa S. Functional porous coordination polymers / S.Kitagawa, R.Kitaura,
 S.-I. Noro // Angew.Chem.int.ed.-2004.–Vol.43.–P. 2334-2375.
- Batten S.R. Interpenetrating nets: ordered, perioded entanglement / S.R.Batten,
 R.Robson // Angew.Chem.int.ed.-1998.-Vol.33.-P. 1460-1494.
- 96 Napier G.D.R. Oligomeric acetylacetonate complexes containing Td(3+) and Co (2+) or Ni (2+) ions / G.D.R. Napier, T.M. Shepherd // J. inorg.nucl.chem. -1976.-V.38.-P.1587-1589.
- Hojo N. Complex formation between poly (vinyl alcohol) and metallic ions in aqueous solution / N. Hojo, H.Shirai, S.Hayashi / J.polym. sci. Symp. 1974, No. 47. P. 299-307.
- 98 Topological kinetic effects: complexation of interlocked macrocyclic ligands by cationic species / A.-M. Albrecht-Gary, C.Dietrich-Bucheker, Z Saad, J.-P.Sauvage // J.Amer.Chem.Soc. - 1988. - Vol. 110. - P. 1467-1472.

- 99 Особенности структуры полимерных сеток на основе полиизоциануратов и поликарбодиимидов / Ю.С.Липатов, Ю.Н.Низельский, Н.И.Мищенко, И.С.Панасенко // Докл. АН УССР. Сер.Б. – 1988. - № 4. – С. 49 - 54.
- 100 Рентгенографическое исследование трехмерных полиуретанов на основе полиоксипропиленгликолей различного молекулярного веса / В.В. Шилов, Н.Н. Миненко, Т.Э. Липатова, Ю.С. Липатов // Докл АН СССР. 1976. Т. 230, № 5. С. 1162-1165.
- 101 Бронштейн Л.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М.Бронштейн, С.Н.Сидоров, П.М.Валецкий // Успехи химии. - 2004. -Т.73, № 5. – С. 542-558.
- 102 Huck W. Nanostructured polymers // Intl. J. Nanotechnology.-2004.-Vol.1, №1/2.-P.119-129.
- Ying Jackie Nanostructured Materials: Advances in Chemical Engineering /Jackie
 Ying. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2002 834 p.
- 104 Бучаченко А.Л. Нанохимия прямой путь к высоким технология нового века // Успехи химии. - 2003. - Т. 72, № 2. - С. 419-437.
- 105 Biswas M. Synthesys and evaluation of metal containing polymers/ M.Biswas, A.Mukherjee // Adv.Polym.Sci.- 1994. - Vol.115,No. 1. -P.89-123.
- 106 Робота Л.П. Исследование структуры полиамидоуретанов с металлоорганическими фрагментами цепи / Л.П.Робота, В.И.Штомпель, Ю.В.Савельев // Полимерн.журн. 2005. Т. 27, № 2. -С. 83-87.
- 107 Робота Л.П. Створення поліуретанів на основі похідних гідразину, стійких до корозії, індукованої мікроорганізмами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд.хім.наук : спец.02.00.06 "Хімія високомолекулярних сполук" / Л.П. Робота. – Київ, 2006. – 20 с.
- Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты [електронний ресурс] // Природа. 2000. № 7. С. 1-13. Режим доступу до журналу :
 http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/NATURE/07_00/NANO/NANO.HTM.

- 109 Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Лигнин. Структурная организация и фрактальные свойства // Успехи химии. 2003. Т. 72,№8. С. 797-819.
- Каргин В.А.О строении линейных полимеров / В.А.Каргин,
 А.И.Китайгородский, Г.Л.Слонимский // Коллоидный журнал. 1957. Т.
 19, № 2. С. 131-133.
- Волынский А.Л. Структурная самоорганизацият аморфных полимеров /
 А.Л.Волынский, Н.Ф.Бакеев. 2005. Москва : Физ.-мат.лит. 232 с.
- Pechhold W.R. Meander model of condensed polymers / W.R.Pechhold,
 H.P.Grossman // FaradeyDiscuss.Chem.Soc. 1979. Vol. 68. P. 58-77.
- 113 Поддубный В.И. О форме аморфного гало на дифрактограмме аморфнокристаллических полимеров / В.И. Поддубный, В.К. Лаврентьев // Высокомолекулярн.соед.Сер.Б. - 1990. - Т.32, № 5. – С. 354 – 356.
- Зацепления в стеклообразном состоянии линейных аморфних полимеров /
 В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев, Ю.С.Липатов//Докл. АНСССР. 1990. Т. 313, № 3, С. 630-633.
- 115 Белоусов В.Н. Локальный порядок и стеклование линейных аморфных полимеров: автореф.дис. на соиск. Уч. степени докт.хим. наук: спец. 01.04.19 "Физика полимеров" // В.Н.Белоусов. — Киев, 1991. — 46 с.
- 116 Козлов Г.В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В.Козлов, В.У.Новиков // Успехи физических наук. - 2001. - Т. 171, № 7. -С. 717-764.
- 117 Кауш Г Разрушение полимеров. Москва: Мир, 1981. 270 с.
- 118 Boyer R.F. General reflections on the Symposium on physical structure of amorphous state // J.Macromol.Sci.B.Phys. 1976. Vol. 12, Iss. 1. P. 253-301
- 119 Новиков В.У. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода / В.У.Новиков, Г.В.Козлов // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, № 6. -С.572-599.

- 120 The experimental determination of fractal dimension of the structure of amorphous glassy polymers / G.Kozlov, S.Ozden, V.Krysov, G.Zaikov // Fractals and local order in polymeric materials [ed.Kozlov G.]. – New York : Nova Science Publ.Inc., 2001. – P.83 – 88.
- Новиков В.У. Фрактальный анализ макромолекул / В.У.Новиков, Г.В.Козлов
 // Успехи химии. 2000. Т. 64, № 4. С. 378-399.
- 122 Olemskoi A I Theory of Structure Transformations in Non-equilibrium Condensed Matter. - Commack, N.Y. : Nova Science, 1999.- 285 p.
- 123 Кокоревич А.Г. Развитие скейлингового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина / А.Г.Кокоревич, Я.А.Гравитис, В.Г.Озоль-Калнин // Химия древесины. – 1989. - № 1, С. 3-24.
- 124 Малиновский В.К. Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса // Физ. тверд. тела. – 1999. - Т. 41, Вып. 5. - С. 805-808.
- Argon A. S. Physical basis of distortional and dilational plastic flow in glassy polymers / A. S.Argon // J.Macromol.Sci.Part B Phys. 1973. Vol.8, Iss. 3-4. P. 573–596.
- 126 Перепечко И.И. Гистерезисное поведение вязкоупругих свойств эластомеров в области стеклования / И. И.Перепечко, А. В. Максимов // Высокомол.соед..Сер. Б. – 1989. - Т. 31, № 1. - С. 54-61.
- 127 Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных проводников.- М-Л.:Изд-во АН СССР, 1963. 250 с.
- Garcia A.J. Optical homogeneous line widths in glasses in the framework of the soft-potential model / A.J. Garcia, J. Fernandez // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56.
 P. 579-585.
- Suárez A. Low-temperature dynamics in glasses and the stochastic sudden-jump model / A. Suárez, R.J. Silbey // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 218. P. 445-446.

- 130 Anderson P.W. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses / P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma// Phil. Mag. – 1972. -Vol. 25. - P.1-11.
- W.A. Phillips Tunnelling states in amorphous solids // J. Low Temp. Phys. –
 1972. Vol. 7. P. 351-358.
- 132 Thermal activation of two-level systems in a polymer glass as studied with singlemolecule spectroscopy / M. Bauer, L. Kador, A.V. Naumov, Yu.G. Vainer// J. Chem. Phys.- 2003. - V. 119, No. 7. - P. 3836-3839.
- 133 Бакай А.С. О низкотемпературных полиаморфных превращениях // Физика низк.температур. - 2006. - Т.32, №8/9.- С. 1143 - 1154
- 134 Лебедев А.А. Микрокристаллитная модель структуры аморфных тел / А.А.Лебедев // Стеклообразное состояние: Труды III Всесоюзн.совещ. АН СССР. - Ленинград, 1960. - С. 7.
- 135 Васин М.Г. О некоторых деталях описания неупорядоченной конденсированной системы с помощью теории дефектных состояний ориентационного порядка // Теор.математ.физика.– 2009. - Т.161,№2. – С. 267– 277
- Mosseri R.Curved space model of amorphous semiconductors / R. Mosseri, J.F.
 Sadoc // J.Non-Crystalline Solids. 1985. Vol. 77-78, Part 1. P. 179-190.
- 137 Лихачев В.А. Континуальная теория дефектов / В.А.Лихачев, А.Е.Волков,
 В.Е.Шудегов. Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1986. 227 с.
- Rivier N. Electron localization in disordered one-dimensional systems and solitary waves in Ginzburg-Landau (o4) field theory / N. Rivier, D.NelsonL.Teixeira // Physics Letters A.- -1977. Vol. 63, Iss. 3. P. 395-397.
- 139 Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1998. - 112 с.
- 140 Гросберг А. Статистическая физика макромолекул / А.Гросберг, А.Хохлов. –
 Москва: Наука, 1989. 356 с.

- 141 Белошенко В.А. Механизм стеклования сетчатых полимеров /
 В.А.Белошенко, Г.В.Козлов, Ю.С.Липатов // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 10. С. 2903-2906.
- 142 Сталевич А.М. Об одном из надмолекулярных механизмов нелинейно вязкоупругости ориентированных полимеров / А.М.Сталевич, Б.М.Гинзбург // Журн.техн.физики. - 2004. - Т. 74, № 11. - С. 58-62.
- 143 Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. - 2003. - Т. 72, № 8. - С. 731-763.
- 144 Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. - 333 с.
- 145 Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г Николис,И.Пригожин. Москва: Мир, 1979. 512 с.
- 146 Эйген М. Гиперцикл: принципы самоорганизации макромолекул. / М.Эйген,
 П.Шустер. Москва : Мир, 1982. 268 с.
- 147 Олемской А.И. Суперсимметричная теория неравновесной стохастической системы в приложении к неупорядоченным гетерополимерам / А.И. Олемской // Успехи физических наук. 2001. Т. 171, № 5. С. 503-538.
- 148 Dusek K. Topological nano inhomogeneities in polymer networks / K.Dusek, J.Somvarsky // Macromol.Symp. - 1996. - Vol. 106. - P. 119-136.
- 149 Козлов Г.В. Описание квазиравновесного состояния структуры полимеров в рамках модели диффузионно-ограниченной агрегации [Електронний ресурс] / Г.В.Козлов, З.И.Афаунова, Г.Е.Заиков // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО в РОССИИ». - 2003. - С. - 489-501. - Режим доступу до журн. : http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/042.pdf
- 150 Botet R. Gelation in kinetic growth models / R.Botet, R.Jullien, M.Kolb // Phys.Rev.A. – 1984. - Vol. 30, № 4. - P. 2150-2152/
- Witten T.A. Diffusion-limited aggregation at multiple growth sites / N.A.Witten,
 P.Meakin // Phys.Rev.A. 1983. Vol. 28, № 10. P. 5632-5642.
- Witten T.A. Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena /
 T.A.Witten, L.M.Sander // Phys.Rev.Lett. 1981. V. 47, № 19. P. 1400-1403.

- Salmon P.S. Amorphous materials: order within disorder // Nature materials. 2002. № 1. P. 87-88.
- 154 Суздалев И.П. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров / И.П.Суздалев, П.И. Суздалев // Успехи химии. - 2006. - Т. 78, № 8. - С. 715-751.
- 155 Хохлов А.Р. Самоорганизация в ионсодержащих полимерных системах / А.Р.Хохлов, Е.Е.Дормидонтова // Успехи физ.наук. 1997. Т. 167, № 2. С.113 128.
- Eisenberg A. A New Multiplet-Cluster Moddel for the Morphology of Random Ionomers / A.Eisenberg, B. Hird, R.B. Moore // Macromolecules. 1990. Vol. 23, No. 18. -4098-4107.
- 157 Несін СД. Йонна агрегація в поліуретанових йономерах з зарядами у гнучких блоках : автореф. дис. на здобуття наук. Ступеня канд.. фіз..мат.наук : спец. 01.04.19 "Фізика полімерів" / С.Д.Несін. – Київ, 2002. – 20 с.
- 158 Effect of copper ions and complexes with crown ethers on the molecular mobility of cross-linked segmented polyurethane / Yu.S.Lipatov, L.F.Kosyanchuk, V.F.Rosovitskii, N.V. Babkina // Polym.Sci.Ser.A.-1998.-Vol.40, No.2.-P.155-159/
- 159 Наноструктурна неоднорідність поліуретанових сіток, сформованих у присутності β-дикетонатів металів / Ю.М.Нізельський, В.І.Штомпель, Н.В.Козак, Н.В.Мніх // Доп. НАНУ. 2005. № 10. С. 142-148.
- Jeschke G. Determination of the Nanostructure of Polymer Materials by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // Macromol.Rapid.Commun. - 2002. -Vol.23.–P. 227-246.
- 161 Rex G. C. Study of polymer networks using paramagnetic probes: vanadyl in chemically cross-linked polyacrylamide gels / G.C.Rex, S.Schlick // Polymer.-1992.-Vol.33.-No.10.-P.2036-2042.
- 162 Goldman S.A., Bruno G.V., Freed J.H. ESR studies of anisotropic rotational reorientation and .slow tumbling in liquid and frozen media. II Saturation and nonsecular effects // Journ.Chem.Phys.-1973.-Vol.59.-No.6.-P.3071-3091.

- 163 Permeable domains of segmented polyurethanes studied with paramagnetic spin probe / A.Wolinska-Grabczyk, W.Bednarski, A.Jankovski, S.Waplak// Polymer.-2004.-Vol.45.-P. 791-798.
- 164 Kivelson D., Neiman R. ESR studies on the bonding in copper complexes // J.Chem.Phys.-1961.-V.35.-№1.-P.149-163
- 165 Ларин Г.М. Влияние искажений хелатного узла в комплексах меди (II) на параметры спектров ЭПР / Г. М. Ларин, В.А. Колосов, Ю.Н. Дубров // Координационная химия. – 1978. - Т.4, Вып. 1. - С. 35-41.
- 166 Плахутин Б.И. INDO-расчеты констант спин-гамильтониана в комплексах Влияние переходных металлов. искажений структурных И аддуктообразования на g-тензор бис-ацетилацетоната меди(II) / Б.И.Плахутин, Г.М.Жидомиров, К.И.Замараев // Журн.струк.хим. - 1983. - Т. 24, № 2. - C. 3-7.
- 167 Hiroshi Yokoi A spectroscopic re-examination of a series of bis(β-diketonato) copper(II)complexes / Yokoi Hiroshi // Inorg.Chem.-1978.-Vol.1, No.3.-P.538-542.
- Adato I. Effect of the solvent on the ESR parameters of copper acetylacetonate /
 I.Adato, I.Eliezer // Journ.Chem.Phys.-1971.-Vol.54.–No. 4.-P.1472-1476.
- 169 Авдеев В.И. Расчет ультрафиолетового и видимого спектров ацетилацетоната меди / В.И.Авдеев, И.И.Захаров // Теор.эксперим.химия. -1966. - Т. 11, № 5. - С. 609-615.
- Buchachenko A.L. Study of Polymers by the paramagnetic probe methods.
 Advances in Polymer Science. [ed. Rogovin Z.A.] / A.L.Buchachenko,
 A.L.Kovarskii, A.M.Vasserman. NY : Wiley,
 1974.- 256 p.
- 171 Блюменфельд Л.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов. Новосибирск : Изд. СО АН СССР, 1962. 240 с.

- 172 Лившиц В.А. Использование эффектов СВЧ-насыщения для изучения медленного скачкообразного вращения в спектрах ЭПР нитроксильных радикалов / В.А.Лившиц // Теор.эксперим.химия. - 1977. - Т. 13, №3. - С. 363-370.
- 173 Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. – Москва : Наука Главная редакция физ.-мат.лит., 1972. – 672 с.
- Abragam A. The theory of nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals / A.Abragam, M.H.L.Pryce // Proc.Roy.Soc.(London). 1951. Vol.A205.-P.135-153.
- 175 Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А.Абрагам, Б.Блини. Москва: Мир, 1972. в 2 томах. Т.1. 652 с.
- Ballhausen C.J. Introduction to ligand-field theory / C.J.Balhausen. NY-SF-Toronto-London : MacGraw hill Ink., 1962. – 256 p.
- 177 Истомин В.Е. ЭПР-параметры ионов d1(d9) в кристаллическом поле тригональной симметрии. / В.Е.Истомин, М.Я.Щербакова Журн.структ.хим. 1978. Т. 19, № 4. С. 653-659.
- Maki A.H., McGarvey B.R. Electron spin resonance in transition metal chelates.1.
 Copper (II) bis-acetylacetonate / A.H.Maki, B.R. McGarvey // J.Chem.Phys. 1958. Vol.29.-No.1.-P.31-34.
- 179 Ракитин Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю.В.Ракитин, Г.М.Ларин, В.В.Минин. Москва : Наука, 1993. 333 с.
- 180 Куска Х. ЭПР комплексов переходных металлов / Х.Куска, М.Роджерс. Москва : Мир, 1970. - 219 с.
- 181 Низькомолекулярні металовмісні прекурсори та модифікатори для формування наноструктурованих полімерних систем та полімери на їх основі / [Козак Н.В., Нестеренко Г.М, Несін С.Д. та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. - Т. 2, № 4. - С. 1435-1454.

- 182 Штейншнейдер Н.Я. Анализ спектров ЭПР соединений Cu(II) в поликристаллах и стеклах с помощью ЭВМ / Н.Я.Штейншнейдер, Г.М.Жидомиров, К.И. Замараев // Журн.структ.химии. - 1972. - Т. 13, № 5. -С. 795-801.
- 183 Липатова Т.Э. Комплексообразование и механизм катализа реакций образования уретанов β-дикетонатами меди / Т.Э.Липатова, Ю.Н. Низельский // Успехи химии полиуретанов. Киев : Наукова Думка, 1972, С. 214-244.
- 184 Iliev.V EPR studies on the intermolecular interactions of bis(di-ethanolditiocarbamato)copper(II) / V.Iliev., N.D.Yordanov // Journ.mol.liquids. - 1984. -Vol.28.-P.137-146.
- 185 Pradilla-Sorzano J. Base adducts of β-ketoenolates. VII.Electron Paramagnetic resonance studies of some fluxional 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato copper(II) complexes / J.Pradilla-Sorzano, Jr J.P Fackler. // Inorg.Chem.-1974.-Vol.13.- P.38-44.
- 186 Маров И.Н. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений / И.Н.Маров, Н.А. Костромина.– Москва: Наука, 1979.-268 с.
- 187 Структурування поліуретанів, що містять координаційні сполуки металів / Ю.М.Нізельський, Ю.В.Скакун, Н.В.Козак, Є.В.Лобко // Полімерний журнал. 2007. Т. 29, № 2. С. 113-118.
- 188 Комплексообразование β-дикетонатов Fe(3+), Cu(2+), Cr(3+) с полиуретаном и полиметилметакрилатом в полувзаимопроникающих сетках и его влияние на фазовое разделение в системе/ [Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук, Н.В. Козак и др.] // Высокомол.соед.Сер.А. - 2006. - Т. 48, № 4. - С. 616-623.
- 189 Прямой синтез координационных соединений / [В.В. Скопенко, А.Д. Гарновский, В.Н. Кокозей и др.]. –Киев: Вентури, 1997. 176 с.
- Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu Direct synthesis of heterometallic complex /
 V.N.Kokozay, O.Yu. Vassilyeva // Transition Metal Chemistry. 2002. Vol.
 27.-P. 693-699/

- 191 Влияние ионов металлов на структуру ионно-сшитых полиуретанов / [Ю.Н. Низельский, Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук и др.] // Доклады АН Украины. -1993. -№4. – С. 125-130.
- Козак Н.В. Вільні радикали в процесі УФ-ініційованого β-дикетонатами металів структурування плівок полівініл метоксиметакриламіду / Н.В.Козак, Ю.М.Нізельський, Ю.А.Кукура // Фізика конденс.високомол.систем. 2000.
 № 8. С. 51-52.
- Семенович Г.М. Справочник по физической химии полимеров: в 3 т. / Г.М. Семенович, Т.С. Храмова. Киев: Наукова думка. –
 Т.З: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. 1985. 589 с.
- 194 Ватулёв В.Н. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов / Ватулёв
 В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Киев : Наукова думка, 1987. 188 с.
- 195 Липатова Т.Є. Комплексообразование и механизм катализа реакции образования уретанов β-дикетонатами меди // Успехи химии полиуретанов / Т.Є. Липатова, Ю.Н. Низельский. – К.: "Наукова думка", 1972. – С. 214–244.
- 196 Низельский Ю.Н. Исследование межмолекулярного взаимодействия метилового спирта с этератом меди / Ю.Н. Низельский, Т.Э. Липатова // Синтез и физико-химия полимеров: – К.: Наук. думка, 1971. – Выпуск 8. – С. 77–81.
- 197 Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл.
 М.: Мир, 1972. 384 с.
- 198 Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / В.И.Штомпель, Ю.Ю.Керча. К. : Наук. думка, 2008. 248 с.
- 199 Kratky O. Absolute intensity measurement of small-angle X-ray scattering by means of a standard sample/ O.Kratky, I.Pilz, P.J. Schmitz // J.Colloid Interface Sci. – 1966. – Vol.21, № 1. – P. 24-34.
- 200 Schmidt P.W. Slit height corrections in small angle X-ray scattering / P.W.Schmidt, R.J. Hight //Appl.Cryst. –1960. -Vol.13. P. 480 483..

- 201 Perret R. Eine verbesserte Auswertungsmethode f
 ür die Rontgenkleinewinkelstreuung von Hochpolymeren / Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. –B. 247. – S. 835-843.
- 202 Vonk C.G. A general computer program processing of small-angle X-ray scattering data / C.G.Vonk // J.Appl.Cryst. 1975. Vol. 8, No. 2, P. 340
- 203 Pathmanatham K. Dielectric and conductivity relaxations in poly(hema) and of water in its hydrogel / K.Pathmanatham, G.P Johari // J.Polymer Science:B: Physics. – 1990. – Vol. 28. – P. 675–689.
- 204 Furukawa T. Broad band conductive spectra of polypropylene oxide complexed with LiClO4 / T.Furukawa, M.Imura, H.Yuruzume // J.Appl.Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. 1119–1125.
- 205 Kyritsis A. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels/ A.Kyritsis, P.Pissis, J.Grammatikakis// J.of Polym.Sci.Part B Phys. 1995. Vol. 33. P. 1737–1750.
- 206 Запунная К.В. Возможности исследования процессов синтеза и деструкции полимеров по данным дериватографических измерений / К.В. Запунная // Новые методы получения и исследования полимеров: [ред. С.И.Омельченко]. – К. : Наукова Думка, 1978. – С. 184–203.
- 207 Broido G. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis dates / G.Broido // J.Polym.Sci. 1969. Vol. 2, No. 7. P. 1761–1773.
- 208 Липскис А.Л. Расчет кинетических параметров термического разложения полимеров / А.Л.Липскис, А.Б.Квиклис, А.А.Липскене, А.Н.Мачулис // Высокомол.соед.Сер.А. – 1976. – Т. 18. – С. 426-430.
- 209 Hoehne G.W., Heimminger W., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. – Berlin: Springer-Verlag,2003. – 298 p.
- 210 Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981, С. 85-93.
- 211 Пластмаси. Метод випробування на розтягування (ГОСТ 11262-80). [Введ. 01.12.1980]. М.: Изд-во стандартов, 1986. 14 с. (Государственный стандарт союза ССР).
- 212 Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред (ГОСТ 12020–72). – [Введ. 01.07.73]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1991. – 14 с. – (Государственный стандарт союза ССР).
- Электрические свойства полимеров / [Сажин В.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др.]; под ред. В.И. Сажина. [3-е изд.]. Л.: Химия, 1977. 192 с.
- 214 Файнерман А.Е. // Методика измерения поверхностного натяжения жидкостей (растворов) и краевых углов смачивания на твердых поверхностях № ГСССД М 53-88 от 21.07. 1988г.
- 215 Xing P. Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer lends: model system of polystyrene / polyamide-6 // P.Xing, M.Bousmina, D.Rodrigue, M.R.Kamal // Macromolecules. - 2000. -Vol. 33. - P. 8020-8034.
- 216 Липатова Т.Э, Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Кругляк Н.Е. Анализ конформаций органических изоцианатов // Теор.эксперим.химия.-1984.-Т.20.-№1.-С.86-89
- General Atomic and Molecular Electronic Structure System / [M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatzetal.] // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
- 218 Н.Низельский, Н.В. Козак, Т.Э. Липатова Квантовохимические расчеты взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими поляризованную С=С связь // Укр.хим.журн. – 1987.- Т.53, №7. – С.772-777.
- Bonaccorsi R.Molecular SCF calculations for the ground state of some three-membered ring molecules: (CH₂)₃, (CH₂)₂NH, (CH₂)₂NH₂, (CH₂)₂O, (CH₂)₂S, (CH)₂CH₂, and N₂CH₂ / R.Bonaccorsi, E.Scrocco, J.Tomasi // Journ.Chem.Phys. 1970. Vol. 52, No.10. P. 5270 5281.
- 220 Артюхов В.Я. Программы расчета молекулярного электростатического потенциала / В.Я.Артюхов // Журн.структ.химии. – 1978ю – Т.18, № 3. – С. 418 – 422.

- 221 Klepko V.V., Kozak N.V., Vasilkevich O.A. Liquid diffusion in polyurethane networks modified by metal complexes // 4th International Conference Physics of liquid matters. Modern. Problems, May 23-26, 2008, Kyiv.Ukraine. Book of abstracts. P.256
- 222 Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Вассерман А.М. // Успехи химии и физикохимии полимеров. М.: Химия, 1973. – С. 31-63.
- 223 Lipatov Yu.S.: Phase-separated interpenetrating polymer networks. Dnepropetrovsk: UsChTU.- 2001
- 224 Нестеров А.Е., Лебедев Е.В. Модификация полимеров полимерными добавками // Успехи химии.- 1989.- Т.58, Вып.8.- С. 1384-1403
- 225 Ohno M., Kumanotani J. Synthesis and physical properties of blends of donor polymers from 2-(dimethylaminobenzyl)-1,3-propanediol and acceptor polymers from 2-(3,5-dinitrobenzyl)-1,3-propanediol: a new phase composed of donor and acceptor polymers // Polymer J.-1979.- Vol.11, № 12.- P. 947-954
- 226 Koning C., Van Duin M., Pagnoulle C., Gerome R. Strategie for compatibilization of polymer blends // Progr. Polym. Sci.- 1998.- Vol. 23, № 4.- P. 707-757
- 227 Lipatov Yu.S. Effect of compatibilizing compounds on the viscoelastic properties of interpenetrating polymer networks / [Yu.S.Lipatov, T.T.Alekseeva, N.V.Babkina et al] // Polymer.- 1999.- Vol.40, № 25.- P. 7083-7087
- Reaction compatibilization in interpenetrating polymer networks II.
 Polyurethane-polystyrene-oligourethane dimethacrylate system / [T.T.Alekseeva, Yu.S.Lipatov, N.V.Babkina et al] //Polymer. – 2005.– Vol.46, No. 2. – P.419 – 428.
- 229 Козак Н.В., Насвіт Я.О., Нізельський Ю.М. Динаміка обертання ТЕМПО у напів-взаємопроникних полімерних сітках, синтезованих в присутності етилацетоацетату міді // Фізика конденсованих високомолекулярних систем.- 2000.- № 8.- С.46-48

- 230 Козак H.B., Нізельський Ю.М., Нестеренко Г.М. Вплив хелатів тривалентних 3d-металів на термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на Науковий основі поліуретану та поліметилметакрилату // вісник Миколаївського державного університету. Фізико-математичні науки, 2003, вип.6-С.11-14.
- 231 Анциферова Л.И. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов / Л.И.Анциферова, А.М.Вассерман, А.Н.Иванова и др...- М.Наука, 1977, 160с.
- Kumler P.L.ESR Studies of polymer transitions. 1 / P. L.Kumler, R.F.Boyer // Macromolecules. - 1976, Vol. 9, No. 6. – P. 903–910.
- 233 Шкляев А.А. Изучение аддуктов плоских комплексов меди методом ЭПР / Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д // Журн. структ. Химии. – 1973. – Т. 14, № 6. – С. 994 – 1002.
- 234 Яблоков Ю.В. Парамагнитный резонанс обменно-связанных пар в карбоксилатах меди /Ю.В.Яблоков, В.В.Гаврилов, Л.Н.Романенко // Радиоспектроскопия [ред. Козырев. – Москва: Наука, 1973. - С. 173 – 31 - 75.
- 235 Гурьянова Е.Н. Донорно-акцепторная связь / Е.Н.Гурьянова,
 И.П.Гольдштейн, И.П Ромм. Москва : Химия, 1973. 400 с.
- Interactions of starch with salts of metals from the transition groups / W.Ciesielski, C.Lii, M.Yen, P.Tomasik // Carbohydrate Polymers. 2003. –Vol. 51, No. 1. P. 47 56.
- 237 Квазиупругое рассеяние медленных нейтронов в исследовании динамики молекул растворов [Кротенко В.Т., Дорош А.К., Иваницкий П.Г. и др.] //Журн. Структур. химии.-1992.-Т.33.-№1.-С.72.
- Belfiore L.A. Reactive blending via metal-ligand coordination / L.A.Belfiore, M.
 Pat McCurdie.// Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.-1995. Vol.33,№1.-P. 105-124
- 239 Самодифузия воды в водных растворах одно-однозарядных электролитов [Булавин Д.Ф., Василькевич Ф.Ф., Дорош А.К. и др.] // Укр. физ. журн.-1986.-Т.31.-№11.-С.1703..

- Діелектрична релаксація і електропровідність зшитих поліуретанів, наноструктурованих іп situ комплексами металів / [Ю.М. Нізельський, Н.В.Козак, В.В.Клепко та ін.] //Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2006. –Т.4, №2. –С.347-360.
- 241 Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими *in situ* комплексами металів / [Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Штомпель В.І. та ін.], // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.-2005.-Т.3, №2.-С.445 -464
- 242 Formation of nanostructures in multi component systems based on organic polymer and coordination metal compound / N.Kozak, Yu. Nizelskii, N. Mnikh et al. // MacromolecularSymposia, 2006.-Vol.243.- P.243-262
- Porod G. General theory // Small-angle X-ray scattering / Ed. by O.Glatter, O. Kratky.- London: Acad. Press, 1982. P.17-51.
- 244 Koberstein J.T. The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering / J.T. Koberstein, R. Morra, R.S. Stein J.-Appl. Cryst. - 1980. - Vol. 13, №1.-P. 34-35
- 245 Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье; [пер. с фран. Е.Б.Беловой]. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
- 246 Murthy N.S. Recent developments in polymer characterization using X-ray diffraction / N.S.Murthy // Rigaku Journ. 2004. Vol. 20, No. 1. P.15 24.
- 247 Савельев Ю.В. Полиуретаны с металлохелатными циклами в основной цепи
 / Ю.В. Савельев, В.И Штомпель // Доповіді АН України. 1999. № 8. С.137–140.
- 248 Pathmanatham K.. Dielectric and conductivity relaxations in poly(hema) and of water in its hydrogel / Pathmanatham K., Johari G.P. // J. of Polymer Science: B: Polymer Physics.-1990.-Vol.28.-P.675-689.
- 249 Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Budapest, 1977. 431 p.
- Бартенев Г.М. Релаксационные свойства полимеров / Бартенев Г.М.,
 Бартенева А.Г. М. : Химия, 1992. 383 с.

- 251 Япония МКИ С 08 L 75/04 С 08 18/64 Заявка 62-72749 G Электропроводящая паста //Инаба Хироси, Окунояма Тэру: Тосиба кэмикару к.к. Заявл. 27.09.85, №60-212200, опубл.3.04.87
- 252 Несін С.Д. Іонна агрегація в поліуретанових іономерах з зарядами в гнучких блоках: дис...канд. фіз.-мат. наук: 01.04.19 / Несін Станіслав Давидович. Київ, 2001. 123 с.
- 253 Дослідження структури, релаксаційних властивостей та іонної провідності поліуретанів на основі поліетиленгліколю з іонними групами в молекулярному ланцюзі / [В.В. Шилов, О.М. Жигір, Ю.П. Гомза и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 3. – С. 106–111.
- 254 Вплив концентрації іонних центрів на електропровідність поліуретансемикарбазидів / [В.О. Віленський, В.І. Штомпель, Ю.Ю. Керча та ін.] // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63, № 1. С. 70–73.
- Aromatic lithium sulforylimides as salts for polymer electrolytes / L. Reibel, S. Bayodu, P. Bandre, H. Majostre // Electrochim. Acta 1998. Vol. 43, № 10–11. – P. 1171–1176.
- Wang X. Syntheses and characterizations of soft-segmented ionic polyurethanes / Wang X., Li H., Tang X., Chang F.-C. // Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 1999. –Vol.37. – P. 837-845.
- Электрические свойства линейных полиуретанов / [Ю.В. Савельев,
 А.П. Греков, Б.А.Купорев и др.] // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63, № 3. С. 60–65.
- Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes / [W. Gorecki , M. Jeannin, E. Belorizky et al.] // Phys. Condens. Matter. 1995. Vol. 7, No: 34. P. 6823 -6833.
- 259 Exchange broadening of ESR lines for solutions of free radicals and transition metal complexes / Salikhov K.M., Doctorov A.B., Molin Yu.N., Zamaraev K.I. // Journal of Magnetic Resonance. - 1971. - V.5, N 2. - P.189-205.
- 260 Гринберг Ф.Ф. Введение в химию комплексных соединений. Изд.4-е/ -Ленинград : Химия, 1971. – 476 с.

- Schlick S. D. Study of morphology in IPNs using spin probes /S.Schlick ,
 R.D.Harvey, D.Klempner .// Amer.Chem. Soc.Polym. Prepr.-1987. -Vol. 28, No.
 1. P.167 178.
- Nguyen P Organometallic polymers with transition metals in the main chain /
 Nguyen P., Gomez-Elipe P., Manners I. // Chem. Rev. 1999. Vol.99, No. 6,. –
 P.1515-1548..
- 263 Polyurethanes crosslinked by metals and their complexes with crown ether / [Kosyanchuk L.F., Lipatova T.E., Vilensky V.A. et al.] // J.Polym. Sci., Chem. 1998. -V. 36, No. 9. P.1379 1383.
- 264 Hiraoka M. Crown Compounds. Their Characteristics and Applications. Amsterdam : Elsevier Sci.Publ, 1982. – 363 p.
- 265 Cangialosi D. Physical aging in polymers and polymer nanocomposites: recent results and open questions/ D.Cangialosi,V.M.Boucher,A.Alegria,J.Colmenero // Soft Matter.- 2013.-Vol. 9/-P. 8619-8630.
- 266 Allinger N.L Conformational analysis: 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing VI and V2 torsional terms/ Allinger N.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V.99. N25. P.8127-8134.
- 267 Sauvage J.-P., Dietrich-Bucheker C.O. Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 370 p.
- <u>P.G. de Gennes</u> Wetting: statics and dynamics // <u>Reviews of Modern Physics</u>. –
 1985. –. Vol. 57, No3 (part I), P. 827 863.
- 269 Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров.-Москва :Химия, 1984. -268 с.
- 270 Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва
 : Химия, 1991. 284 с
- 271 Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Ред. Абрамзона А.А., Щукина Е. Д. – Л.: Химия, 1984.
- 272 Struik L.C.E. Physical Aging in Amorphus Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.- 222 p.

- Guo Jh. Influence Of Physical Aging On Mechanical-Properties Of Polymer Free Films - The Prediction Of Long-Term Aging Effects On The Water Permeability And Dissolution Rate Of Polymer Film-Coated Tablets/ Guo Jh.; Robertson Re.; Amidon. Gl // Pharmaceutical Research. -1991.-Vol.8, No.12. -P. 1500 – 1509.
- Hay J.N. The physical ageing of amorphous and crystalline polymers / J.N.Hay//
 Pure&ApplChem. -1995. Vol.67, No. 11. P. 1855 1858.
- 275 Низельский Ю.Н. Термодинамические свойства полиуретанов, полученных из олигомеров в присутствии β-дикетонатов меди / Ю.Н. Низельский, Л.А. Косенко, С.С. Ищенко // Доклады АН УССР. Сер. Б. – 1988. – № 3. – С.51– 55.
- 276 Водородные связи в наполненных сегментированных полиуретанах [Шелковникова Л.А., Керча Ю.Ю., Росовицкий В.Ф. и др.] // Композиц. полимер. Материалы. - 1986. -Вып. 29. С. 7-14.
- 277 Влияние ионов меди и ее комплексов с краун-эфирами на молекулярную подвижность сшитого сегментированного полиуретана / Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук, В.Ф. Росовицкий., Н.В. Бабкина // Высокомолек.coeд. Сер.А – 1998. –Т.40, №2. – С.292-296.
- 278 Кузовенко В.А. Комплексоутворення міді (II) на поверхні силікагелів, активованих одночасно N-,S-вмісними лігандами / автореф.дис.на здобуття наукового ступеня канд.хім.наук 02.00.01 "Неорганічна хімія".-Київ.- 2005.- 24 с.
- 279 Влияние β-дикетонатов переходных металлов на механические свойства и термоокислительную деструкцию полиуретанов с гидразидными фрагментами / А.П. Греков, Ю.В. Савельев, В.Я. Веселов // Высокомолек. соед. Сер.А. – 1987. – Т. 29, № 9. – С. 1904–1909.
- 280 Термические свойства эпоксиуретановых связующих / Т.И.Кадурина, В.А.Прокопенко, С.И.Омельченко, К.В.Запунная // Композиц. полим.матер. – 1983. – Вып.17. –С.35-39.

- 281 Ліпатов Ю.С. 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.
- 282 Коваленко Л.Г. Блокированные изоцианаты / Л.Г.Коваленко, В.Ф.Строганов // Пластмассы. – 1986. - №11. – С.13-15.
- 283 Изучение химического строения композиций на основе изоцианатов и жидкого стекла / Р.А.Веселовский, С.С.Ищенко, А.Е.Файнерман, Л.С.Шейнина // Журн.прикл.химии. -1988. - №10. – С.2232-2234.
- 284 Мадорский С. Термическое разложение полимеров / С. Мадорский; пер. с англ. к.х.н. Д.Г. Вальковского – М.: Мир, 1967. – 184 с.
- 285 Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. М.: Химия, 1989. 191 с.
- 286 Meyer G.C. The influence of stannous octanolate on the polymerization of acrylic compounds // Macromolecular Chemistry Rapid Comm.-1982.-V.1.-P.221-225.
- 287 Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров – Л.: Химия, 1990. – 249 с.
- 288 Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров: в 3 т. / [глав. ред. Липатов Ю.С.]. Киев: Наук.думка, 1984. Т. 2: Свойства полимеров в блочном состоянии. 1984. 330 с.
- Thermodynamics and kinetics of phase changes in linear polyurethanes from hexa(metylene diisocyanate) and low molecular weight glycoles / [Yu.S. Lipatov, V.P. Privalko, Yu.Yu. Kercha et al.] // Colloid and Polym Sci. 1976. Vol. 254, № 7. P. 615–627.
- 290 Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. –К.: Фітосоціоцентр, 2009.- 424 с.
- Brunette C.M., Macknight W.J. Thermal transition and relaxation behavior of polybutadiene polyurethanes based on 2, 6-toluene diisocyanate / C.M.Brunette, W.J.Macknight // Rubber.Chem.Technol. 1982. Vol. 55, № 5. P.1413–1425.

- 292 Bengson B. Thermal and mechanical properties of polymerized segmented polyurethanes with butadiene soft segment / B. Bengson, C. Feger, W. Macknight, N.S. Schneider // Polymer. – 1985. – Vol. 26, № 6. – P. 895 – 900.
- 293 Schneider N.S., Sung C.S.P., Matton R.W. Thermal transition behavior of polyurethanes based on toluene diisocyanate // Macromolecules. 1975. Vol. 8, № 1. – P. 62–67.
- 294 Blasse G., Grabmaier B. Luminescent materials. Berlin: Springer, 1994.
- 295 Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Ленинград : Химия, 1971. 278 с.
- Mehrotra R.C., Bohra R., Gaur D.P. Metal β-diketonates and allied derivatives.
 Academic Press: London. 1978. 382p.
- 297 О взаимосвязи между ИК спектральными свойствами β-дикетонатов 3dпереходных металлов и их строением / [В.П. Нехорошков, Г.Л. Камалов, И.И. Желтвай и др.] // Координационная химия. – 1984. – Т.10, Вып.4. – С. 459 - 465.
- 298 Novel heterometallic Cd/Cu complexes prepared using zerovalent copper: control of the nuclearity and structural diversity by halide counterions /[Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., et al.] //J. Chem.Soc., Dalton Trans. 2002. V. 22. P. 4248-4252.
- 299 Symmetric and asymmetric trinuclear cores in novel μ-alkoxobridged mixed-metal Cu^{II}₂Zn^{II} complexes: synthesis from zerovalent copper and zinc oxide, structure and magnetism / [Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N.et al.] // New J. Chem. – 2001. – V. 25. – P. 949-953.
- 300 Скопенко В.В. Прямой синтез координационных соединений / В.В.
 Скопенко, А.Д. Гарновский, В.Н. Кокозей и др. –Киев: Вентури, 1997. –
 176 с.
- 301 Волченскова И.И. Спектры поглощения и симметрия окружения иона меди (II) в аквааминокомплексах / И.И. Волченскова // Теорет. и эксперим. химия.
 1973. Т. 9,№ 5. С. 627 634.

- 302 Филиппов А.П. Ступенчатое образование комплексов меди (II) с аминопропильными группами, закрепленными на поверхности аэросила / А.П.Филиппов, В.М.Зятковский, Г.А. Карпенко // Теорет. и эксперим. химия. - 1981. – Т. 17, № 3. - С. 363 – 371.
- 303 Тихомирова Н.Н. Исследование азотсодержащих комплексов меди методом электронного парамагнитного резонанса / Н.Н.Тихомирова, К.И.Замараев // Журнал структурной химии. - 1963. - Т.4, N 2. - С.224-230.
- 304 Photoacoustic studies of complexation of copper(II) with an ethylenediamine analog immobilized silica / L.W.Burggraf, D.S.Kendall, D.E.Leyden, F.Y Pern. // Anal.Chim.Acta. – 1981 – V. 129. – P. 19 – 27.
- 305 Ларин Г.М. Спектры ЭПР соединений меди с тетрагональной симметрией в стеклах / Г.М.Ларин // Теорет. и эксперим. химия. - 1968. – Т. 4, № 2. - С. 244 - 251.
- 306 Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers
 / [Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A et al]. // Polymer.-2002.- 43.- P.1267-1276.
- 307 S Schlick Binding sites of Cu²⁺ in chitin and chitosan. An Electron spin resonance study / Shlick S. // Macromolecules. -1986.– Vol. 19, №1.- P.192-195.
- 308 Сорбция ионов Cu²⁺ хитином и хитозаном из водных растворов. Молекулярная структура образующихся комплексов / [Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов П.Л.и др.]. // Изв. Акад.Наук. Серия хим.- 1992.-№10.-С. 2305-2311
- 309 Monteiro O.C C.Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions / Monteiro O.C, Airoldi C. // J .Colloid Interface Sci.-1999.– Vol. 212 - P. 212 - 219.
- 310 Мовчан Т.И. Способ получения непредельных β-дикетонатов металлов / Т.И.Мовчан, И.С.Волошановский, Л.Ю. Пакарина// А.с. 1726472 СССР -1992. – Бюл.№ 14. – С.99.

- З11 Синтез функциональных мономеров на основе β-дикетонов /
 И.С.Волошановский, Т.И.Манаева, О.В.Шевченко, В.П.Мамонтов //
 Журн.прикл.химии. 2000. Т. 73, № 2. С. 283 287
- 312 Козак Н.В. Реакційна здатність ненасичених β-дикетонатів перехідних металів. Молекулярно-орбітальний підхід / Н.В.Козак, Н.В.Мніх, Ю.М.Нізельський // Фізика конденсованих високомолекулярних систем, -2004. - №10. - С. 112 - 116.
- 313 N.V.Kozak Alternative reactivity of isocyanates. Ways of activation in polymerization processes / N.V.Kozak, Yu.N.Nizelsky // Ukr.Polym.J. – 1994. – Vol. 3, №1–4. – P. 20 – 41.
- 314 Фуджимото Х. Межмолекулярные взаимодействия и химическая реакционная способность/ Х.Фуджимото, К.Фукуи//Реакционная способность и пути реакции. – Москва : Мир, 1977. – С. 30 - 63.
- 316 Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщ. 7. Полимеризация акрилатов переходных металлов / Г.И.Джардималиева, А.Д.Помогайло, С.П.Давтян, В.И.Пономарев // Изв. АН СССР.Сер.хим. – 1988. - № 7. С.1531 – 1536.-