

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК



ГАГОЛКІНА Зоя Олександрівна

УДК 678.664:546.265:546.302:621.317.33:536.2:620.17

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

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Науковий керівник

доктор фізико-математичних наук, професор

Клепко Валерій Володимирович,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

заступник директора з наукової роботи,

завідувач відділу фізики полімерів

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Желтоножська Тетяна Борисівна,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

кандидат хімічних наук,

Рогальський Сергій Петрович,

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,

завідувач лабораторії модифікації полімерів

Захист відбудеться “20” квітня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

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

Автореферат розісланий “10” березня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О. О. Бровко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

Зокрема, використання як полімерної матриці саме сітчастих поліуретанів (СПУ), які мають високі експлуатаційні характеристики, з метою надання їм функціональних властивостей за рахунок введення ВНТ, є перспективним та актуальним напрямком. Введення ВНТ *in situ* на стадії формування СПУ дозволяє досягнути більш рівномірного розподілу наповнювача в реакційній масі та в об'ємі полімерного композита за рахунок формування полімерної сітки і зростання в'язкості системи. Внаслідок цього зменшується вторинна агрегація та відбувається кінетична і стерична стабілізація розподілу нанотрубок в сітці поліуретану. Це має сприяти ефективнішому переносу електронів у композиті та кращому армуванню систем. Проте, при перебігу реакції за звичайних умов, швидкість формування СПУ та зростання в'язкості систем може бути недостатнім для значного зниження ефектів вторинної агрегації наповнювача. Для вирішення цієї проблеми перспективним є використання як каталізаторів полімеризації комплексів перехідних металів, що дозволило б регулювати швидкість реакції уретаноутворення у широких межах. Перевага запропонованого підходу перед традиційними полягає в тому, що використані металокомплекси відіграють водночас роль каталізаторів, комплексоутворювачів і структурувальних агентів.

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

Мета і задачі дослідження. Встановлення закономірностей формування систем на основі наповнених вуглецевими нанотрубками сітчастих

поліуретанів з металокомплексами; дослідження впливу нанотрубок і металокомплексів на структуру та властивості композитів.

Основні задачі дослідження:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

конденсованого стану речовини» (Миколаїв, 2015); 2nd International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (Lviv, 2015).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

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

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

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

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

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СПУ З ВВЕДЕНИМИ *IN SITU* ВНТ ТА/АБО МЕТАЛОКОМПЛЕКСАМИ

СПУ синтезували через стадію форполімеру - макродіізоціанату (МДІ) на основі олігопропіленгліколю (ОПГ) ($M = 1000$) та толуїлендіізоціанату ((ТДІ) 2,4-/2,6-ізомери = 80/20), взятих у мольному співвідношенні 1:2 (схема 1).

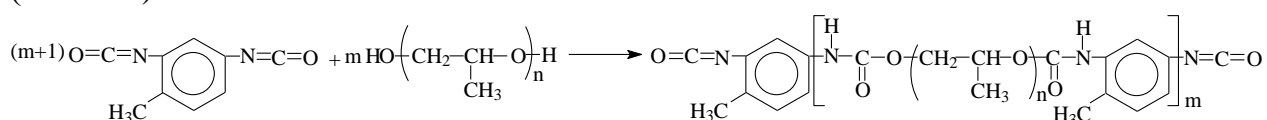


Схема 1. Синтез форполімеру на основі ОПГ та ТДІ.

Реакцію зшивання МДІ проводили триметилпропаном (ТМП) (схема 2). Мольне співвідношення форполімер/ТМП = 3/2.

Синтез СПУ для всіх досліджуваних систем проводили згідно вищеописаної методики. На стадії зшивання (при ступені конверсії NCO-груп $\approx 13 \pm 2\%$) *in situ* додавали наповнювач - вуглецеві нанотрубки (ВНТ) у вигляді дисперсії в дихлорометані (CH_2Cl_2) (системи СПУ/ВНТ), металокомплекс у вигляді розчину в CH_2Cl_2 (системи СПУ/Me(lig)_x) та одночасно ВНТ і металокомплекс у вигляді дисперсії ВНТ в розчині металокомплексу (системи СПУ/ВНТ/Me(lig)_x) в CH_2Cl_2 для підвищення гомогенності розподілу їх в об'ємі реакційної суміші.

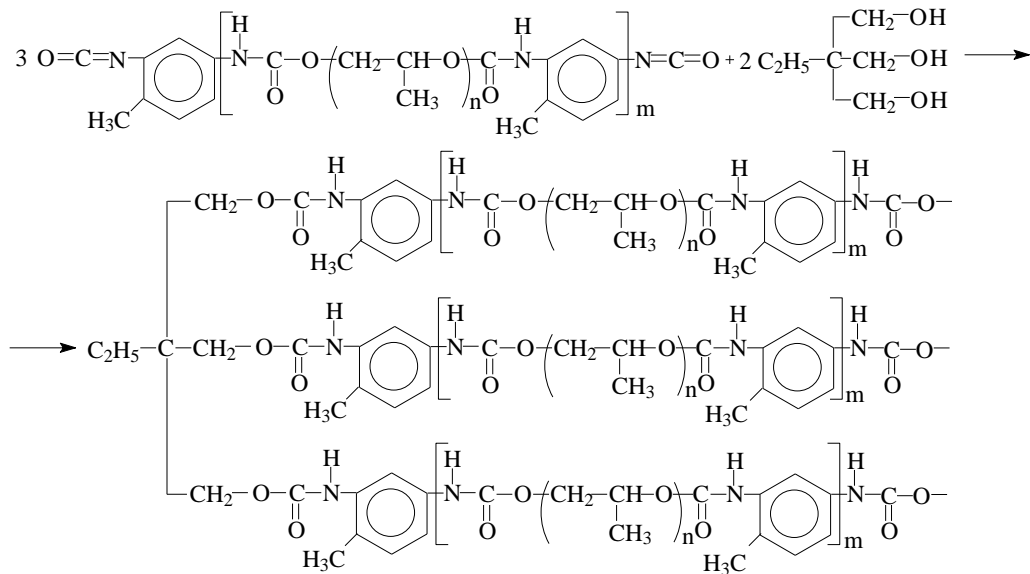


Схема 2. Фрагмент вузла зшивання в СПУ.

Як наповнювач (для одержання систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x) було використано багат шарові вуглецеві нанотрубки довжиною 5-10 мкм, діаметром 20 нм, площею поверхні 190 м²/г та власною провідністю 10 См/см, виготовлені на ВАТ «Спецмаш» (Україна).

Дисперсію ВНТ в CH_2Cl_2 (для систем СПУ/ВНТ) або дисперсію ВНТ в розчині металокомплексу в CH_2Cl_2 (для систем СПУ/ВНТ/Me(lig)_x) отримували УЗ-диспергуванням за допомогою штокового диспергатора при 22 кГц протягом 2,5 хв. Після введення дисперсії ВНТ до реакційної маси диспергування проводили ще 2,5 хв.

Як каталізатори реакції та модифікатори систем (для одержання систем СПУ/Me(lig)_x) використовували ацетилацетонати перехідних металів (Me(acac)_x) (де Me - Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}), гетерополіядерні металокомплекси $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{I}_3$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}_3\text{Mn}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{BF}_4$, де L – продукт конденсації саліцилового альдегіду та етаноламіну (далі Cu_3MnI_3 , Cu_3MnBr , Cu_3MnNCS та Cu_3MnBF_4 , відповідно). Металокомплекси вводили в кількості 1 та 5%мас.

Для СПУ/Me(lig)_x з метою дослідження впливу тривалості їхнього формування на особливості комплексоутворення, мікрогетерогенну будову та

властивості систем варіювали концентрацію реакційної суміші шляхом зміни кількості використаного розчинника (50, 35 та 25%-ні розчини) (СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3, відповідно).

Реакцію утворення досліджуваних СПУ проводили в атмосфері аргону. Реакційну суміш у тефлонових формах вакуумували протягом 3 год. при температурі 40 °С, далі плівки витримували при 40 °С протягом 40-120 год., після чого вакуумували сформовані плівки при 20 °С до сталої маси.

Одержані СПУ є еластичними плівками, що набухають в ДМФА, ацетоні, 1,4-діоксані та CH_2Cl_2 . СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x - чорного кольору, а СПУ/Me(lig)_x забарвлені в колір металокомплексів. Визначена молекулярна маса між вузлами зшивки (M_c) досліджуваних СПУ коливається в межах 1380-1522 Да. Вміст золь-фракції не перевищує 4,5%.

На ІЧ-спектрах всіх досліджуваних систем присутні всі характерні для СПУ смуги коливань: ν (N-H) в області 3600-3020 cm^{-1} , ν (C=O) при 1726 cm^{-1} , δ (N-H) при 1533 cm^{-1} , ν (C-N) при 1600 cm^{-1} , $\nu_{\text{асим}}$ (C-O-C) при 1224 cm^{-1} , $\nu_{\text{сим}}$ (C-O-C) при 1080 cm^{-1} . Відсутність смуги ν (N=C=O) при 2270 cm^{-1} вказує на проходження реакції уретаноутворення до кінця.

Результати дослідження за допомогою ІЧ-спектроскопії каталітичного

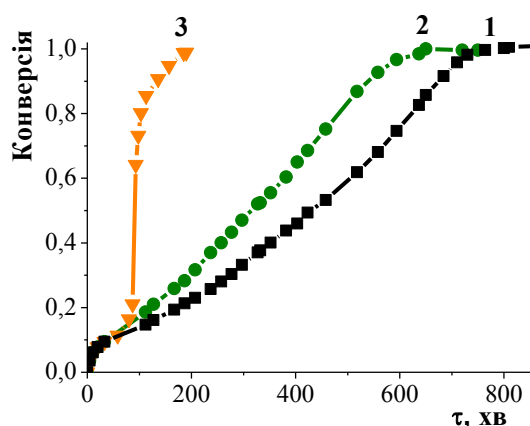


Рис. 1. Конверсія ізоціанатних груп для вихідного СПУ (1) та СПУ з введеними *in situ* модифікаторами: $\text{Co}(\text{асас})_3$ (2) та $\text{Fe}(\text{асас})_3$ (3).

впливу металокомплексів на конверсію NCO-груп (рис. 1) показали, що введення *in situ* $\text{Fe}(\text{асас})_3$ найсуттєвіше прискорює реакцію - у 5,5 разів, порівняно з вихідним СПУ-0. Введення комплексів металів в СПУ на стадії формування полімеру може не лише каталізувати реакцію уретаноутворення, але й додатково структурувати систему за рахунок комплексоутворення, що підтверджено даними ЕПР аналізу. Системи СПУ/Me(lig)_x з парамагнітними йонами металів (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) були досліджені за допомогою ЕПР аналізу власного сигналу. Для всіх систем було показано наявність комплексоутворення між функціональними групами СПУ та металокомплексами. Для систем із СПУ/ $\text{Co}(\text{асас})_3$ (з непарамагнітним йоном металу) комплексоутворення в системах було підтверджено за допомогою електронної спектроскопії та ЕПР аналізу з введенням парамагнітного зонду. Детальніше аналіз комплексоутворення металокомплексів із СПУ було проведено на прикладі $\text{Fe}(\text{асас})_3$ та Cu_3Mn . Спектр ізольованого комплексу Cu_3MnNCS в засклованій матриці хлороформ/толуен (40/60) характеризується анізотропією g-фактора, яка зберігається при введенні в СПУ. Спектр СПУ/ Cu_3MnNCS дозволяє виділити сигнали від двох

комплексів з параметрами спін-Гамільтоніану, величини яких відрізняються від параметрів вихідного Cu_3MnNCS (табл. 1).

Таблиця 1
Параметри спін-Гамільтоніану комплексу Cu_3MnNCS в ізольованому стані та в СПУ матриці

Система	g_{II}	$A_{\text{II}}, \text{Гс}$
Cu_3MnNCS в засклованій матриці хлороформ/толуен (40/60) (-163 °C)	2,240	160
СПУ-1% Cu_3MnNCS (-163 °C)	2,211	184
	2,690	369

Така зміна параметрів при уширенні компонентів спектра вказує на комплексоутворення металовмісної сполуки з донорними центрами (функційними групами) СПУ з утворенням комплексів різного складу та симетрії.

На спектрі ізольованого $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в засклованій матриці хлороформ/толуен (40/60) при -163 °C (рис. 2, крива 1) спостерігали резонанс в низькопольовій частині спектра з піками, яким відповідають значення g -факторів 4,50 та 7,96. Це є типовим для високоспінових комплексів Fe^{3+} з ромбічною симетрією, проте з дещо спотвореною низькосиметричною будовою.

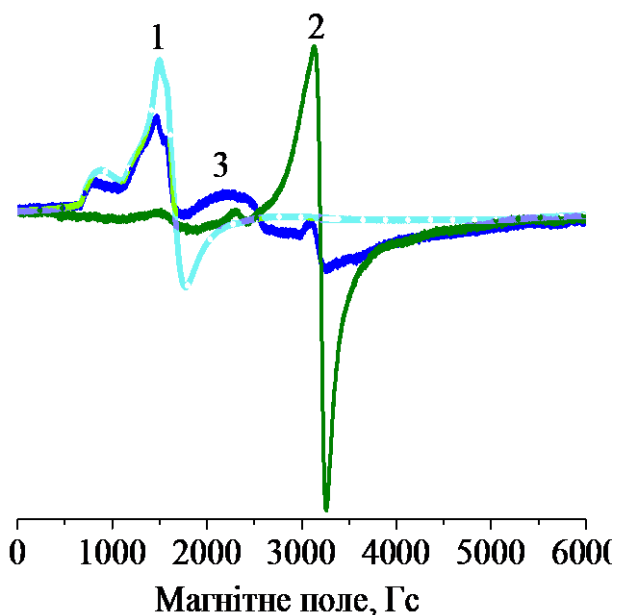


Рис. 2. ЕПР спектри $\text{Fe}(\text{acac})_3$, ізольованого в матриці хлороформ/толуен (40/60) (1), в СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2) та в СПУ/0,1% ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (3) (-163 °C).

Таблиця 2
Параметри спін-Гамільтоніану комплексу $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в ізольованому стані та в СПУ матриці

Система	g
	-163 °C
$\text{Fe}(\text{acac})_3$ в засклованій матриці хлороформ / толуен (40/60)	4,50
	7,96
СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	2,112
	2,286
	4,145
СПУ/1% ВНТ	2,0028
СПУ/0,1% ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$	2,0028
	2,968
	4,6
	8,0

Для системи СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ спостерігається декілька сигналів (рис. 2, крива 2, табл. 2), що свідчить про формування кількох типів комплексів різної симетрії. Так, сигнали з g -факторами 2,112 та 2,286 характерні для низькоспінового Fe^{3+} зі спотвореним октаедричним оточенням з аксіальною симетрією, що вказує на додаткове комплексоутворення $\text{Fe}(\text{acac})_3$ з електроно-донорними групами СПУ. Разом з тим, частково зберігається і спотворена ромбічна симетрія комплексу з $g = 4,145$ (табл. 2).

Для систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ спостерігається вузький сигнал з g- фактором 2,0028, що відповідає сигналу неспареного електрону на атомі карбону ВНТ.

Для системи СПУ/ВНТ/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (рис. 2, крива 3) окрім сигналу від ВНТ спостерігаються компоненти присутні в йоні Fe^{3+} , як в засклованій матриці хлороформ/толуен (рис. 2 крива 1), так і в СПУ (рис. 2, крива 2), що відповідає комплексам зі спотвореними ромбічною та октаедричною симетрією з переважанням другого типу.

Утворення комплексів між СПУ та сполукою металу може впливати на рухливість полімерних ланцюгів СПУ, що проявляється у зміні релаксаційних властивостей систем, показаних за допомогою ДРС. Так, з частотних залежностей уявної частини комплексного модуля (M'') (рис. 3) видно, що максимуми, пов'язані з α -релаксацією олігоетерних сегментів СПУ, для металовмісних СПУ зміщуються в високочастотну область, порівняно з максимумом СПУ-0. Це обумовлено збільшенням рухливості олігоетерних сегментів, внаслідок їхнього вивільнення від Н-зв'язків за рахунок комплексоутворення комплексів Cu_3Mn переважно з уретановою компонентою.

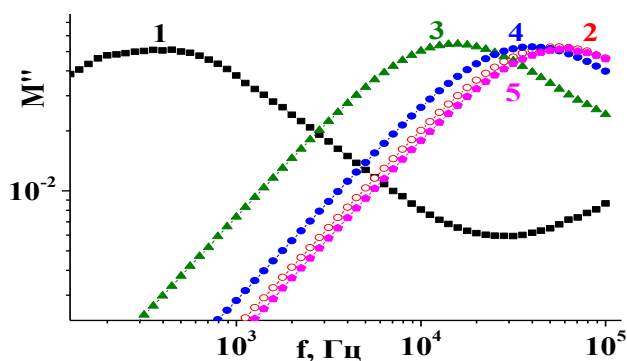


Рис. 3. Частотна залежність уявної частини комплексного модуля (M'') при 80 °C для СПУ-0 (1); СПУ/1% Cu_3MnBr (2); СПУ/1% Cu_3MnBF_4 (3); СПУ/1% Cu_3MnNCS (4); СПУ/1% Cu_3MnI_3 (5).

СТРУКТУРА СПУ З ВНТ ТА/АБО МЕТАЛОКОМПЛЕКСАМИ

Вплив ВНТ та/або металокомплексів на характер ближнього впорядкування СПУ

Як показано вище, наявність в СПУ металокомплексів, що координаційно взаємодіють з матрицею може суттєво впливати на розподіл ВНТ в об'ємі полімеру та, відповідно, на структуру систем в цілому.

Дослідження структури СПУ за допомогою широкутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) показало, що всі досліджувані системи є аморфними, на що вказує наявність аморфного гало з кутовим положенням $2\theta^\circ$, що відповідає Брегівському періоду 0,44 нм (рис. 4, 5).

Введення ВНТ в межах похибок вимірювань не змінює положення максимуму на кривих ШКРРП для систем СПУ/ВНТ (рис. 4, крива 2').

Для систем СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ при введенні 5% ацетилацетонатів Cu^{2+} , Co^{3+} та Cr^{3+} (зокрема $\text{Co}(\text{acac})_3$) (рис. 4, криві 3-3' та рис. 5, криві 2-4)

спостерігали появу дифракційних максимумів дискретного типу з кутовим положенням $10,6$ та 13° з відповідним Брегівським періодом $0,84$ та $0,68$ нм. Положення цих максимумів збігається з положенням кристалічних рефлексів $\text{Co}(\text{acac})_3$ (рис.4, 5, крива 1) і відповідають кристалічним областям металокомплексу, сегрегованого в об'ємі аморфної СПУ матриці.

При цьому, зі збільшенням часу формування систем СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$, зокрема для СПУ/ $\text{Co}(\text{acac})_3$ (рис. 5, крива 2-4), спостерігається зростання інтенсивності кристалічних максимумів, розрахованої частки кристалічності за Метьюзом (від $0,94$ до $1,5\%$) та ефективного розміру кристалітів за Шеррером (від 17 до 24 нм).

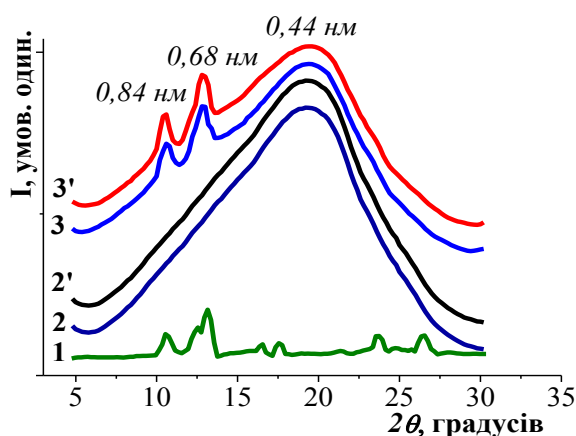


Рис. 4. Криві ШКРРП для кристалічного $\text{Co}(\text{acac})_3$ (1); СПУ-0 (2); СПУ/1%ВНТ (2'); СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (3); СПУ/1%ВНТ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (3').

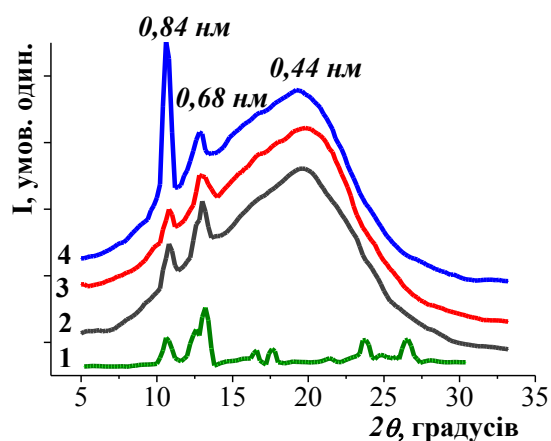


Рис. 5. Криві ШКРРП для СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ з різним часом формування: кристалічний $\text{Co}(\text{acac})_3$ (1), СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -1 (2), СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -2 (3), СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -3 (4).

Це пов'язано з підвищеною сегрегацією модифікатора в аморфній матриці СПУ за рахунок підвищеної рухливості макроланцюгів і підтверджується даними ЕПР та ДРС.

Результати ШКРРП корелюють з даними СЕМ (рис.6) та оптичної мікроскопії.

Зокрема, на мікрофотографіях СПУ з 5% ацетилацетонатів Co^{3+} (рис.6), Cu^{2+} , Cr^{3+} видно присутність кристалів різного розміру та форми, кількість яких збільшується зі зростанням часу формування систем (рис. 6, від а до б).

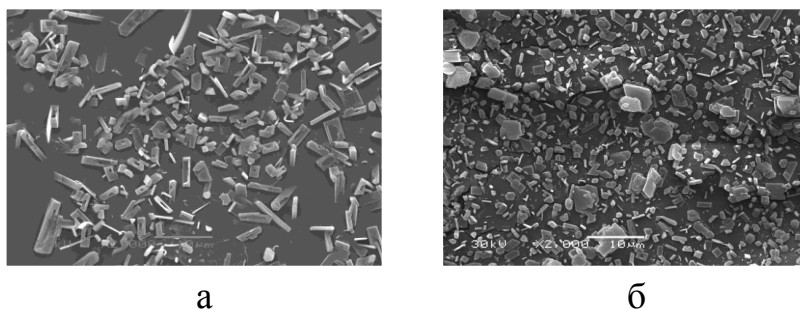


Рис. 6. Мікрофотографії СЕМ для СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -1 (а) та СПУ/5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ -3 (б).

На відміну від вищеописаних систем для систем СПУ/ Cu_3Mn та СПУ/ $\text{Fe}(\text{асас})_3$ на мікрознімках кристалічних областей не спостерігається. Це також пов'язано з підвищеним каталітичним впливом цих металокомплексів на реакцію уретаноутворення, порівняно з іншими металокомплексами. Також здатність цих металокомплексів до координаційної взаємодії з СПУ (згідно ЕПР) може бути причиною такого рівномірного розподілу.

Для систем СПУ/ $\text{ВНТ}/5\%\text{Me}(\text{lig})_x$ характер кривих (положення аморфного максимуму та кристалічних рефлексів) повністю збігається з характером кривих СПУ/ $5\%\text{Me}(\text{lig})_x$.

Мікрогетерогенну структуру систем на основі СПУ, ВНТ та/або металокомплексів вивчали за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів.

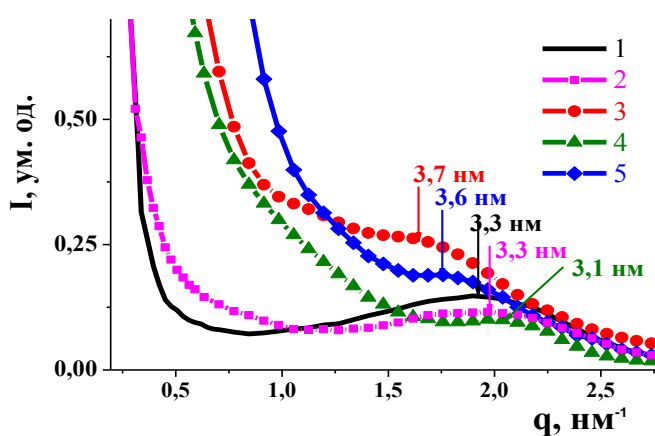


Рис. 7. Криві МКРРП для СПУ-0 (1) та СПУ з 1% Cu_3MnI_3 (2), Cu_3MnBr (3), Cu_3MnNCS (4), Cu_3MnBF_4 (5).

гетерогенної структури полімеру (чергування жорстких і гнучких блоків СПУ).

Таблиця 3
Параметри мікрогетерогенної будови СПУ з металокомплексами Cu_3Mn

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

спостерігали збільшення інтенсивності та зсув максимумів в сторону менших

Введення металокомплексів, які координаційно взаємодіють з СПУ матрицею, може впливати на гетерогенність досліджуваних систем. З усього досліджуваного ряду систем СПУ/ $\text{Me}(\text{lig})_x$ найяскравіше вплив металокомплексів на гетерогенність систем проявляється для СПУ з гетерополімерними металокомплексами з металоцентрами Cu_3Mn (рис. 7).

Так, для цих систем спостерігали характерний для сегментованих СПУ максимум, що вказує на наявність періодичності в просторовому розміщенні областей

Для різних металокомплексів періодичність в розташуванні таких областей з різною величиною електронної густини змінюється від 3,1 до 3,7 нм (табл. 3). При цьому для СПУ/1% Cu_3MnBr (рис. 7, крива 3) та СПУ/1% Cu_3MnBF_4 (рис. 7, крива 5)

кутів, порівняно з відповідними характеристиками для інших досліджуваних СПУ.

Крім того, порівняно з СПУ-0, для систем з металокомплексами спостерігається зростання рівня розсіювання систем в малокутовій області (крім СПУ/1% Cu_3MnI_3). Це свідчить про зростання рівня гетерогенності та формування структур з більшою періодичністю в розташуванні областей мікрогетерогенності, що може бути пов'язано з комплексоутворенням між функціональними групами СПУ та металокомплексами Cu_3Mn . Таке зростання гетерогенності СПУ при введенні металокомплексів також підтверджується збільшенням їх середнього квадрату флуктуації електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$), порівняно з СПУ-0 (табл. 3).

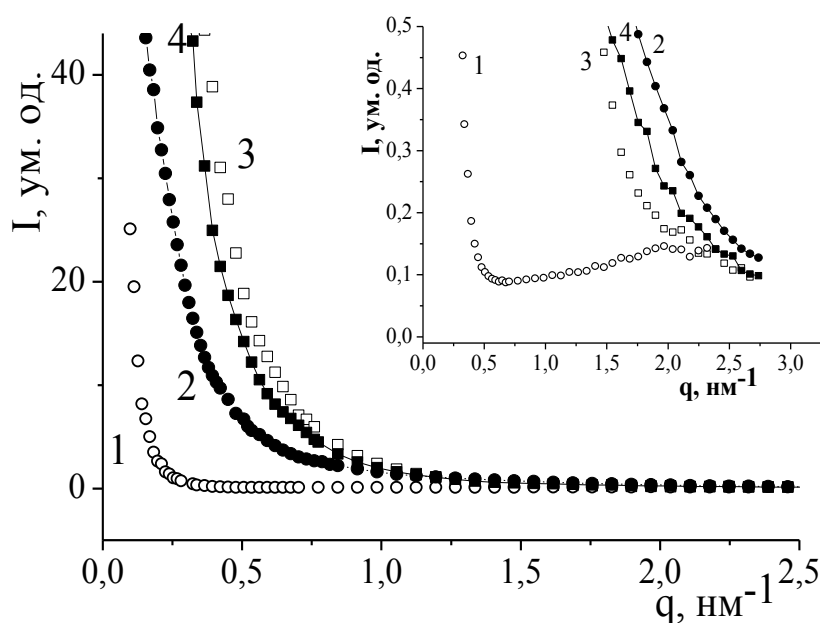


Рис. 8. Криві МКРРП для СПУ-0 (1), СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2), СПУ/3% ВНТ (3) та СПУ/1%ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (4).

СПУ, наповнених ВНТ використовували “фрактальний підхід”. Моделювання кривих розсіювання проводили за допомогою рівнянь Порода (1) та Гіньє (2):

$$I(q) \sim q^{-x}, \quad (1)$$

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

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

Встановлено, що середній розмір мікрогетерогенностей (R_g) становить 14,5 нм для систем СПУ/3%ВНТ та 10,5 нм для системи СПУ/3%ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Зменшення R_g для систем, модифікованих $\text{Fe}(\text{acac})_3$, пов'язано з кінетичною стабілізацією та зменшенням агрегатоутворення в системі за рахунок каталітичної дії металокомплексу.

Введення вуглецевих нанотрубок в СПУ приводить до ще більшого зростання рівнів гетерогенності систем порівняно із системами СПУ/Me(lig)x. При цьому малокутовий максимум, характерний для сегментованих ПУ, для систем з ВНТ практично не проявляється (рис. 8, вставка). Для одержання інформації про розмір і характер просторового розподілу областей

мікрогетерогенності у

“фрактальний підхід”.

Моделювання кривих розсіювання проводили за допомогою рівнянь

Порода (1) та Гіньє (2):

$I(q) \sim q^{-x}$,
 $I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right)$,

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

Встановлено, що середній розмір мікрогетерогенностей (R_g) становить 14,5 нм для систем СПУ/3%ВНТ та 10,5 нм для системи СПУ/3%ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Зменшення R_g для систем, модифікованих $\text{Fe}(\text{acac})_3$, пов'язано з кінетичною стабілізацією та зменшенням агрегатоутворення в системі за рахунок каталітичної дії металокомплексу.

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

ВЛАСТИВОСТІ СПУ З ВНТ ТА/АБО МЕТАЛОКОМПЛЕКСАМИ

Електропровідність. Фрактально-кластерна організація ВНТ у матриці СПУ визначає властивості систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/Me(lig)_x, зокрема приводить до різного зростання електропровідності систем. При цьому концентраційна залежність електропровідності композитів СПУ/ВНТ при 25 °С має нелінійний характер (рис. 9, крива 1).

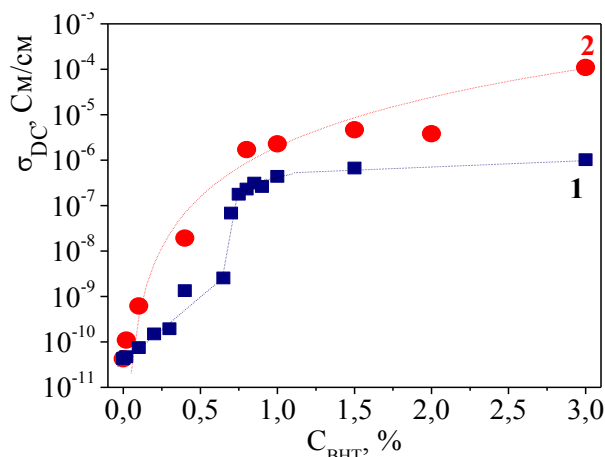


Рис. 9. Концентраційна залежність електропровідності при постійному струмі для СПУ/ВНТ (1) та СПУ/ВНТ/1%Fe(acac)₃ (2).

СПУ/3% ВНТ) (рис. 9, крива 1).

При вмісті ВНТ 0,63% спостерігали перколяційний перехід, який пов'язаний з формуванням неперервного електропровідного кластера з ВНТ, що підтверджували даними оптичної мікроскопії (рис. 10, б). Тоді як при концентраціях, нижчих за поріг перколяції (0,63%), перколяційний кластер не утворюється (рис. 10, а). При цьому електропровідність зростає більше, ніж на 4 порядки від $4,5 \cdot 10^{-11}$ (для СПУ-0) до $7,8 \cdot 10^{-7}$ См/см (для

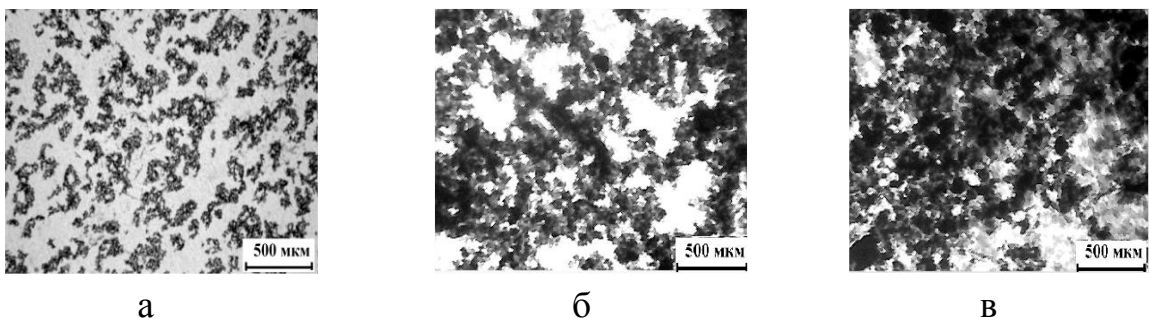


Рис. 10. Мікробіораження СПУ/0,4%ВНТ (а), СПУ/1%ВНТ (б) та СПУ/1%ВНТ/1%Fe(acac)₃ (в).

При формуванні композитів СПУ/ВНТ/1%Fe(acac)₃ перколяційний перехід спостерігали вже при концентрації ВНТ 0,02%. У цьому випадку рівень електропровідності зростає майже на 7 порядків від $4,5 \cdot 10^{-11}$ (для СПУ/1% Fe(acac)₃) до $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см (СПУ/3% ВНТ/1% Fe(acac)₃).

Різке зниження значення порогу перколяції та зростання провідності пов'язано з більш рівномірним розподілом нанотрубок в матриці СПУ та суттєвим зменшенням їхньої вторинної агрегації (рис. 10, в) за рахунок кінетичної стабілізації ВНТ при наростанні в'язкості систем внаслідок каталітичного ефекту $\text{Fe}(\text{acac})_3$ та його координаційної взаємодії з СПУ, що підтверджено даними ЕПР.

Для композитів з іншими металокомплексами спостерігали підвищення рівнів електропровідності на 5 порядків. Це пов'язано з меншою, порівняно з $\text{Fe}(\text{acac})_3$, каталітичною активністю металокомплексів, на що вказують кінетичні дослідження швидкості уретаноутворення.

Поведінка кривих на концентраційних залежностях діелектричної сталої (ϵ') для систем СПУ/ВНТ та СПУ/ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ має подібний характер. Окремі значення ϵ' при 100 Гц для досліджуваних систем наведено в табл. 5.

Теплопровідність. Розподіл ВНТ у СПУ матриці, яка характеризується низьким коефіцієнтом теплопровідності (λ), значною мірою впливає також на особливості поширення фононів у композиті.

Теплопровідність систем СПУ/ВНТ зі збільшенням концентрації наповнювача зростає (рис. 11, крива 1). До концентрації наповнення 0,75 % теплопровідність композита знаходиться на рівні полімерної матриці. При вищих концентраціях спостерігається різке зростання теплопровідності внаслідок переносу фононів через кластер з ВНТ, які мають "прямі контакти".

Теплопровідність для систем СПУ/ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ знаходиться на рівні СПУ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ та змінюється в межах похибки (рис. 11, крива 2). Це може бути пов'язано з тим, що за рахунок каталітичного ефекту комплексу, перколяційний кластер в об'ємі композита формується переважно з індивідуальних розділених тонким прошарком матриці ВНТ ("непрямі контакти"), що є достатнім для проходження електронів внаслідок ефекту тунелювання, але унеможливорює перенос фононів.

Механічні властивості. Дослідження міцності на розрив та подовження при розриві для СПУ, наповнених нанотрубками показали, що введення металокомплексів суттєво впливає на міцнісні параметри систем, що значною мірою пов'язано з різним характером розподілу ВНТ в композитах з та без металокомплексів. Для систем СПУ/ВНТ зі зростанням

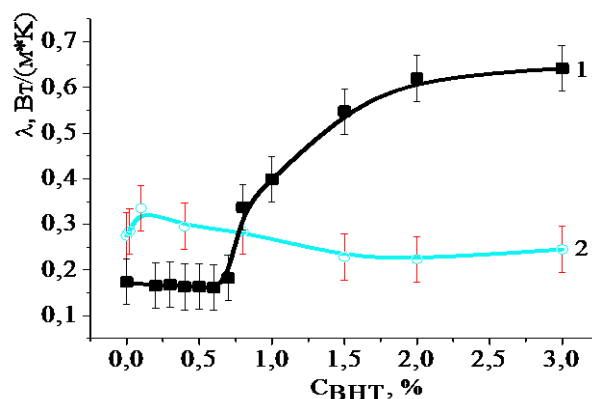


Рис. 11. Залежність коефіцієнта теплопровідності від концентрації ВНТ для СПУ/ВНТ (1) та СПУ/ВНТ/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (2).

концентрації ВНТ до 0,75 % має місце поступове зростання міцності на розрив (δ_p) від 4,3 (для СПУ-0) до 14,3 МПа (для СПУ/0,75% ВНТ) (рис. 12, крива 1), що пов'язано з армувальним ефектом нанотрубок завдяки їх високій міцності та анізотрії форми. На це вказує також і зменшення значень подовження при розриві на 400%. Проте, при вищих концентраціях відбувається зниження значень δ_p внаслідок утворення більшої кількості вторинних агрегатів, що є джерелом механічних дефектів композита.

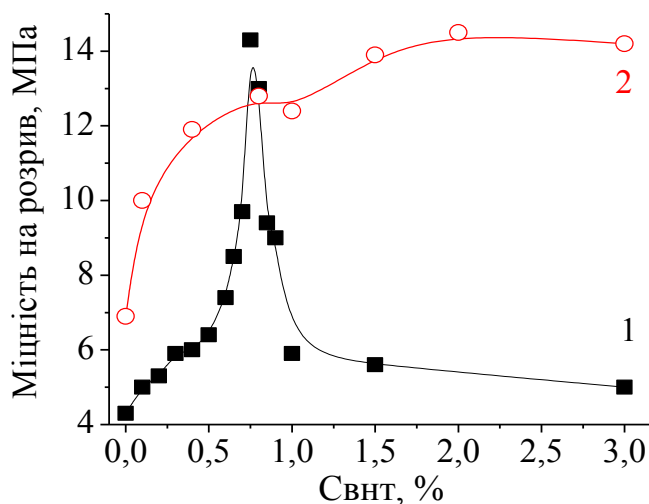


Рис. 12. Концентраційна залежність міцності на розрив СПУ/ВНТ (1) та СПУ/ВНТ/1% Fe(асас)₃ (2).

природи металу, його координаційного оточення і зростає від 2,5 до 6,9 МПа у такому ряду: Cr(асас)₃ < Cu₃MnNCS < Cu₃MnBr < Cu₃MnBF₄ < Cu(асас)₂ < СПУ-0 < Co(асас)₃ < Cu₃MnI < Fe(асас)₃.

При цьому в усіх випадках значення δ_p для систем СПУ/ВНТ/Me(lig)_x вище, ніж для СПУ/Me(lig)_x. В цьому ряду найвищі значення δ_p спостерігали для СПУ/ВНТ/Fe(асас)₃ (табл. 4).

Введення металокомплексів та ВНТ впливає також на термічні та фізичні параметри синтезованих СПУ, деякі з яких наведено у табл. 4. Так, для систем СПУ/Me(lig)_x температури склування (T_c) (табл. 4) зменшуються від -10 (для СПУ-0) до -17 °С (для СПУ/1%Fe(асас)₃). Таке зниження T_c з введенням металокомплексів в СПУ може бути пов'язано з вивільненням олігоетерної компоненти, яка відповідає за температурний перехід склування, від водневих зв'язків, в тому числі за рахунок комплексоутворення металокомплексу з уретановими групами. Ці дані корелюють з даними ДРС (зсув релаксаційних максимумів на залежностях $M''(f)$ в сторону вищих частот для металовмісних СПУ, порівняно з СПУ-0).

Температура деструкції при 10 % втрати маси зразка ($T_{10\%d}$) знаходиться у температурному діапазоні від 250 до 283 °С (для СПУ/1%Fe(асас)₃). Слід зазначити, що найбільш помітне підвищення $T_{10\%d}$, а

Введення металокомплексів у систему СПУ/ВНТ якісно змінює поведінку δ_p залежно від концентрації ВНТ (рис. 12, крива 2).

Так, для систем СПУ/ВНТ/1 % Fe(асас)₃ значення δ_p стрімко зростають вже при вмісті ВНТ 0,1 % і далі поступово збільшуються з ростом концентрації ВНТ. Це пов'язано з армуванням матриці сіткою ВНТ, а також з утворенням додаткових координаційних зв'язків між функціональними групами СПУ і Fe(асас)₃.

Аналіз показав, що для систем СПУ/Me(lig)_x значення δ_p (табл. 4) залежить також від

також міцності на розрив (δ_p) (до 12,5 МПа) та зниження T_c спостерігалось для систем СПУ/ВНТ/Fe(acac)₃.

Таблиця 4

Термічні та фізичні параметри СПУ з ВНТ та/або металокомплексами

СПУ	$T_{10\%d}$, °C	T_c , °C	δ_p , МПа	ν , м/с	ϵ'
СПУ-0	257	-10	4,3	300	19
СПУ/1%Cu(acac) ₂	254	-14	4,2	-	20
СПУ/1%Co(acac) ₃	250	-15	5,1	-	21
СПУ/1%Cr(acac) ₃	260	-13	2,5	-	20
СПУ/1%Cu ₃ MnNCS	260	-	2,8	-	10
СПУ/1%Fe(acac) ₃	283	-17	6,9	475	18
СПУ/1%ВНТ	258	-11	5,9	417	897
СПУ/1%ВНТ/1%Fe(acac) ₃	285	-10	12,5	470	1038

Швидкість поширення ультразвуку (ν) (табл. 4) в СПУ зростає при введенні ВНТ. Для системи СПУ/ВНТ/Fe(acac)₃ помітне зростання значень ν спостерігається лише при вмісті ВНТ вище 1%. При 3% ВНТ значення ν як для СПУ/ВНТ, так і для СПУ/ВНТ/Fe(acac)₃ становить 850 м/с.

ВИСНОВКИ

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

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

2. Показано, що використання Me(lig)_x з металоцентрами Cu²⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ та гетерополіядерними комплексами з металоцентрами Cu₃Mn прискорює реакцію уретаноутворення від 1,5 разів у присутності Co(acac)₃ до 5,5 разів для Fe(acac)₃.

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

4. Показано, що композити СПУ/ВНТ/Me(lig)_x аморфні, гетерогенні системи, рівень гетерогенності яких залежить як від вмісту наповнювача чи металокомплекса, так і від типу останнього. Встановлено, що введення ВНТ

в СПУ приводить до формування неперервної структури наповнювача фрактально - кластерного типу. Введення $\text{Me}(\text{lig})_x$ в СПУ з ВНТ веде до зменшення середнього розміру гетерогенностей з 14,5 до 10,5 нм.

5. Показано, що більш рівномірний розподіл ВНТ в присутності металокомплексів веде до формування електропровідного кластера в поліуретановій матриці вже при 0,02%. Без металокомплексів кластер формується при вмісті ВНТ 0,63%.

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

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Structure-property relationships in polymer nanocomposites based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes / E.A. Lysenkov, Z.O. Gagolkina, E.V. Lobko, V.V. Klepko // Functional materials. – 2015. – Т. 22, №3 – P. 342-349.

Дисертантка синтезувала зразки, брала участь в обговоренні результатів та написанні статті.

2. Електричні та механічні властивості систем на основі сітчастих поліуретанів, модифікованих багат шаровими вуглецевими нанотрубками / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Ю.В. Яковлев, Е.А. Лисенков, В.В. Клепко // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 86, № 2. – С. 157-161.

Дисертантка приймала участь у плануванні експерименту, синтезі зразків та написанні статті.

3. Dielectric conductivity of cross-linked polyurethanes, modified with heteropolynuclear Cu_3Mn complexes / Z.O. Gagolkina, E.V. Lobko, A.O. Fomenko, N.V. Kozak, V.V. Klepko, V.M. Kokozay, S.R. Petrusenko, O.M. Stetsyuk // Proceeding of VII International scientific conference in chemistry. - Kyiv, 2014. – P.116-120.

Дисертантка синтезувала зразки, приймала участь в обговоренні отриманих результатів та написанні статті.

4. Комплексоутворення у сітчастих поліуретанах з введеним *in situ* ацетилацетонатом міді / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, В.В. Клепко // Полімерний журнал. – 2014. - № 2. –С.193-198.

Дисертантка синтезувала зразки, брала участь в обговоренні результатів та написанні статті.

5. Вплив введення *in situ* гетерополюмерних комплексів Cu_3Mn на структуру та властивості сітчастих поліуретанів / З. Гаголкіна, Є. Лобко, Н. Козак, Ю. Гомза, В. Клепко, В. Козозей, С. Петрусенко, О. Стецюк // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2014. - № 1. – С.29-32.

Дисертантка приймала участь в плануванні експерименту, синтезі зразків та написанні статті.

6. Вплив часу формування сітчастих поліуретанів з введеним *in situ* ацетилацетонатом кобальту (3+) на термічні та механічні властивості / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, В.В. Клепко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. - № 5. С. – 59-64.

Дисертантка проводила синтез зразків, брала участь в аналізі результатів та написанні статті.

7. Механічні властивості та оберտальна дифузія нітросильного парамагнітного зонда у металовмісних сітчастих сегментованих поліуретанах / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, Л.О. Воронцова, В.В. Клепко // Полімерний журнал. – 2012. - №5. – С. 468-472.

Дисертантка проводила синтез зразків, брала участь в обробці та обговоренні результатів та написанні статті.

8. Релаксационные свойства сетчатых полиуретанов с гетерополюмерными комплексами металлов / З.А. Гаголкіна, Е.В. Лобко, А.А. Фоменко, Н.В. Козак, В.В. Клепко // Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ), 27 – 31 мая 2013. – Гурзуф. - С. 154-156.

9. Influence of the solvent on the metal containing polyurethanes formation / Z.O. Gagolkina, Eu.V. Lobko, N.V Kozak., V.V. Klepko // 9th International IUPAC conference on polymer-solvent complexes and intercalates (POLYSOLVAT-9), 11-14 September 2012, Kiev.– P. 62.

10. Вплив комплексів перехідних металів на теплофізичні властивості сітчастих поліуретанів / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко // Львівські хімічні читання-2013, 26-29 травня 2013, Львів. - С.21.

11 Вплив каталітичноактивного $\text{Fe}(\text{acac})_3$ на електропровідність систем поліуретан/вуглецеві нанотрубки / Лобко Є.В., Гаголкіна З.О., Яковлев Ю.В., Лисенков Е.А., Клепко В.В. // Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми механіки та фізико-хімії конденсованого стану речовини», 17 - 19 вересня 2015, Миколаїв. – С. 140-141.

12. Synthesis and properties of polyurethanes with crystalline ordered microregions / Z.O. Gagolkina, E.V. Lobko, N.V. Kozak, V.V. Klepko // 9-а Санкт-Петербурзька конференція молодих вчених з міжнародною участю “Современные проблемы науки о полимерах”, 11-14 листопада 2013, Санкт-Петербург. - С. 56.

13. Influence of multilayer carbon nanotubes on the mechanical properties of polyurethane composites / Z.O. Gagolkina, Eu.V. Lobko, V.V. Klepko //

6th International conference “Physics of liquid matter. Modern problems”, May 23-27, 2014, Kyiv. - С.152.

14. Вплив кінетики формування на комплексоутворення в сітчастих поліуретанах з введеними *in situ* ацетилацетонатами перехідних металів / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, В.В. Клепко // VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2012), 15-18 жовтня 2012, Київ. – С. 57.

15. Вплив умов формування на структуру сітчастих поліуретанів з введеними *in situ* ацетилацетонатами перехідних металів / З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.О. Воронцова, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук, 7-10 жовтня 2013, Київ,. - С.114-116.

16. The influence of ferrum compound on the percolation threshold in polyurethanes with carbon nanotubes / Gagolkina Z.O., Lobko E. V., Yakovlev Yu. V., Klepko V. V. // 4th International Gaussian symposium on polymers and advanced materials (ICSP&AM4), 1-4 July, 2015, Batumi. – P. 39.

АНОТАЦІЯ

Гаголкіна З.О. Особливості формування, структура та властивості систем на основі сітчастих поліуретанів та введених *in situ* вуглецевих нанотрубок і комплексів перехідних металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук. Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена створенню поліфункціональних систем на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) з введеними *in situ* багатошаровими вуглецевими нанотрубками та/або комплексами перехідних металів.

Встановлено, що при введенні нанотрубок в СПУ *in situ* спостерігається перколяційний перехід при 0,63% вмісті наповнювача, що супроводжується зростанням електропровідності (на 4 порядки), коефіцієнту теплопровідності (в 2,5 рази) та міцності на розрив (у 3,5 рази). Введення нанотрубок в поліуретанову матрицю в присутності каталітично активних комплексів металів (зокрема, ацетилацетонату феруму (3+)) дозволяє значною мірою впливати на стабілізацію розподілу нанотрубок в об'ємі полімеру, що проявляється в перколяційному переході вже при 0,02% вмісті наповнювача, значно підвищує електропровідність (на 7 порядків) та механічну міцність систем (у 3,5 рази), при цьому не підвищуючи їхню теплопровідність.

Показано, що шляхом регулювання кількості наповнювача та додавання комплексів металів можна отримувати матеріали з необхідним рівнем електропровідності, теплопровідності, механічної міцності та іншими характеристиками, які можна використовувати для створення антиелектростатичних покриттів, електропровідних адгезивів, еластичних теплопровідних матеріалів та інше.

Ключові слова: сітчасті поліуретани, вуглецеві нанотрубки, комплекси перехідних металів, гетерополядерні сполуки перехідних металів, комплексоутворення, перколяційний кластер, електропровідність, теплопровідність, міцність на розрив.

SUMMARY

Gagolkina Z.O. Peculiarities of formation, structure and properties of the systems based on cross-linked polyurethanes and *in situ* introduced carbon nanotubes and transition metals complexes. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Sciences (Philosophy Doctor) in specialty 02.00.06 – macromolecular chemistry. – Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to creation of multifunctional systems based on cross-linked polyurethanes (CPU) with *in situ* introduced multiwalled carbon nanotubes and / or transition metals complexes.

Percolation threshold at the *in situ* introduction of the nanotubes in CPU was observed at 0.63 % of filler content that accompanied with increasing of electrical conductivity (by 4 orders), thermal conductivity (in 2.5 times) and tensile strength (in 3.5 times).

The introduction of the nanotubes in the polyurethane matrix in the presence of catalytically active metals complexes (in particular, iron (III) acetylacetonate) has an impact on a stabilization of the nanotubes in the polymer bulk. The percolation threshold for the composites was observed at 0.02 % of filler content resulted in drastical increase of electrical conductivity by 7 orders and tensile strength in 3.5 times. Thermal conductivity of the composites does not change.

Thus the control of the filler content and addition of metals complexes allow to obtain the composite materials with required electrical and thermal conductivity, tensile strength and other characteristics. Such materials could be used for elaboration of antistatic coatings, conductive adhesives, flexible heat-conducting materials etc.

Key words: cross-linked polyurethanes, carbon nanotubes, transition metals complexes, heteropolynuclear transition metals compounds, complexation, percolation cluster, electrical conductivity, thermal conductivity, tensile strength.

АННОТАЦИЯ

Гаголкина З.А. Особенности формирования, структура и свойства систем на основе сетчатых полиуретанов и введённых *in situ* углеродных нанотрубок и комплексов переходных металлов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. – химия высокомолекулярных соединений. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена созданию полифункциональных систем на основе сетчатых полиуретанов с введёнными *in situ* многостенными углеродными нанотрубками и/или комплексами переходных металлов.

Показано наличие комплексообразования между функциональными группами СПУ и координационными соединениями металлов (в частности, гетерополиядерными комплексами с металлоцентрами Cu_3Mn) с формированием нескольких типов комплексов разной симметрии, что способствует дополнительному упорядочиванию матрицы и улучшает релаксационные, диэлектрические, механические и термические свойства систем. Для СПУ с координационными соединениями переходных металлов периодичность в размещении областей гетерогенности находится в диапазоне от 3,1 до 3,7 нм. Также происходит повышение уровня гетерогенности для этих систем, что связано с комплексообразованием между ионами металлов и функциональными группами СПУ.

Структура полученных композитов с нанотрубками характеризуется наличием двух типов фрактальных кластеров со средним размером агрегатов частиц от 10,5 до 14,5 нм. При введении *in situ* 0,63% нанотрубок в СПУ происходит перколяционный переход, который сопровождается увеличением электропроводности (на 4 порядка), коэффициента теплопроводности (в 2,5 раза) и прочности на разрыв (в 3,5 раза).

Введение нанотрубок в полиуретановую матрицу в присутствии каталитически активных комплексов металлов (в частности ацетилацетоната ферума (3+)) позволяет в значительной степени влиять на стабилизацию нанотрубок в объеме полимера. Это проявляется в снижении концентрации нанотрубок, при которой происходит перколяционный переход - уже при 0,02 % наполнителя, значительном увеличении электропроводности (на 7 порядков) и механической прочности систем (в 3,5 раза), при этом не повышая их теплопроводность.

Показано, что путём регулирования количества наполнителя и добавления комплексов металлов можно получать материалы с необходимым уровнем электропроводности, теплопроводности, прочности и другими характеристиками, которые можно использовать для создания антиэлектростатических покрытий, электропроводных адгезивов, эластичных теплопроводных конструкционных материалов и др.

Ключевые слова: сетчатые полиуретаны, углеродные нанотрубки, комплексы переходных металлов, комплексообразование, перколяционный кластер, электропроводность, теплопроводность, прочность на разрыв.