

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

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

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2016

Дисертація є рукописом

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор,

Желтоножська Тетяна Борисівна,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, професор,

Пуд Олександр Аркадійович,

Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України,

завідувач відділу хімії функціональних матеріалів

доктор хімічних наук, професор,

Романкевич Олег Володимирович,

Миколаївський національний університет імені В.А.Сухомлинського,

завідувач кафедри хімії та біохімії

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

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

Автореферат розісланий ” ” квітня 2016 року.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

О.О. Бровко

*Моїм вчителям і колегам
д.х.н.Ю.М.Нізельському і академіку НАН
України Ю.С.Ліпатову присвячую*

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 ІХВС НАН України у відповідності до планів науково-дослідних робіт ІХВС 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 веществ» (1999-2001) № держ. реєстрації 0199U00464; «Формування наноструктур у багатокомпонентних системах на основі органічних полімерів та координаційних сполук металів» (2003-2006) № держ. реєстрації 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 наноккомпозитних 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 іонних парамагнітних зондів;
- встановлення структурних змін в поліуретанових системах, в яких координаційними центрами структурування *in situ* є один або кілька іонів 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 (β -дикетонати дво- і тривалентних перехідних та рідкісноземельних металів; гетерополіядерні комплекси Cu_iCd_k , Cu_mZn_n і, $k, m, n = 1, 2, 3$ та $CuNiCo$ та ін., полііонні 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 іонний 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 оптичної та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Динамічні характеристики систем досліджували також за допомогою методів квазіпружного розсіювання теплових нейтронів та діелектричного релаксаційного аналізу (ДРА), термічні, теплофізичні, термомеханічні властивості полімерів досліджували методами термогравіметрії (ТГА), 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 (МО).

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 іона металу і кількості іонних 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 іона металу модифікатора, (б) міжмолекулярну взаємодію «координаційна сполука металу-полімер» з допомогою іонних 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 іонами 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 $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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. Клепо (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.Гришук, 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 (Doom, 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 European 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 іонів 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 *третьому 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНІВ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ, СФОРМОВАНИХ У ПРИСУТНОСТІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ

Вивчення міжмолекулярної взаємодії „сполука металу – макромолекула” у полімерних системах, модифікованих хімічно нейтральними координаційно активними сполуками металів, дозволяє диференціювати характер взаємодії такої координаційної сполуки з макроланцюгом та аналізувати механізм їх впливу на характеристики металовмісного полімеру.

Тому з використанням систем на основі поліуретанів (ПУ) однакової хімічної природи але різної топології було досліджено динаміку та структуру аморфних поліуретанів, сформованих у присутності координаційних сполук металів, не зв'язаних хімічно з макроланцюгом, в залежності від симетрії, електронної будови та складу сполуки металу.

З використанням макродіізоціанату на основі толуїлендіізоціанату (ТДІ) та олігопропіленгліколю (ОПГ-1000) були одержані (рис.1):

- *лінійні ПУ* (ЛПУ) - з діетиленгліколем, використаним як подовжувач ланцюга,

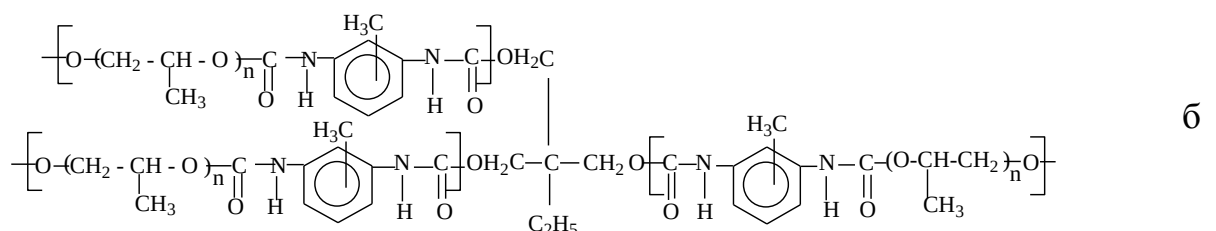
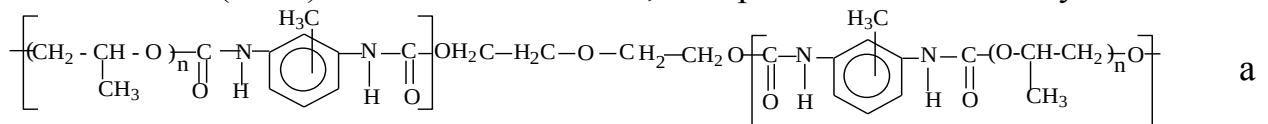


Рис.1. Фрагмент ЛПУ з подовжувачем ланцюга (а) фрагмент СПУ зі зшивачем (б).

- *сітчасті ПУ* (СПУ) – з триметилолпропаном, використаним як зшивач, та
 - *одночасні напів-ВПС* на основі сітчастого ПУ та лінійного поліметилметакрилату.

У реакційну суміш у вигляді гомогенного розчину у різних розчинниках або у масі вводили 1% мас. гетерополіядерних комплексів металів:



$p, q, k, m = 1, 2, 3, 4;$

$n, r, t = 0, 1;$

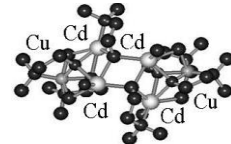
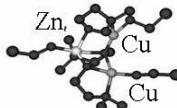
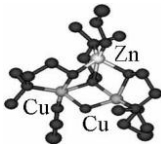
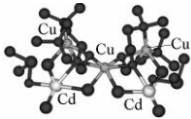
$\text{Met}_1, \text{Met}_2 = \text{Cu}(2+), \text{Cd}(2+), \text{Zn}(2+), \text{Co}(3+), \text{Ni}(2+); R_3 = \text{NH}_3;$

$\text{Met}_3 = \text{Co}(3+), \text{Ni}(2+);$

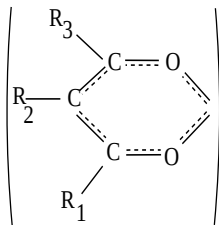
$R_1 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{Ac}, \text{en};$

$R_2 = \text{H}_2\text{Dea}, \text{HDea}, \text{Dea}, \text{Me}_2\text{Ea}, \text{en}, \text{NH}_3;$

$S = \text{DMSO}, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CN}$



або 1 чи 5% мас. координаційних хелатних сполук металів

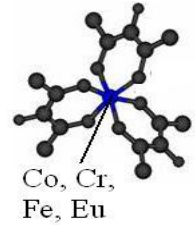


$\text{Met} = \text{Cu}(2+), \text{Ni}(2+), \text{Co}(3+), \text{Cr}(3+), \text{Fe}(3+), \text{Eu}(3+)$

$\text{Met}(n+)$

$R_1, R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{OC}_2\text{H}_5;$

$R_2 = \text{H}$



Надалі використані такі позначення для поліуретанових систем:

ПУ-0 (ЛПУ, СПУ або напів-ВПС) – безметальні поліуретани (лінійний, сітчастий, або напів-ВПС, відповідно);

ПУ-Cu, ПУ-Co, ПУ-Ni, ПУ-Cr, 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-Co 5%, ПУ-Cr 5% - поліуретани, з 5% мас. β-дикетонатів кобальту і хрому;

ПУ-CuCd - поліуретани, модифіковані 1% мас. $[\text{Cd}_2\text{Cu}_3\text{Br}_6(\text{Me}_2\text{Ea})_4(\text{dmsO}_2)]$;

ПУ-CuZn - поліуретани, модифіковані 1% мас. $[\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Br}_6(\text{Me}_2\text{Ea})_3]$ або $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2$;

ПУ-CuCoNi - ПУ, модифіковані 1% мас. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Dea})_2][\text{CoCu}(\text{Dea})(\text{H}_2\text{Dea})(\text{NCS})]_2\text{Br}_2$.

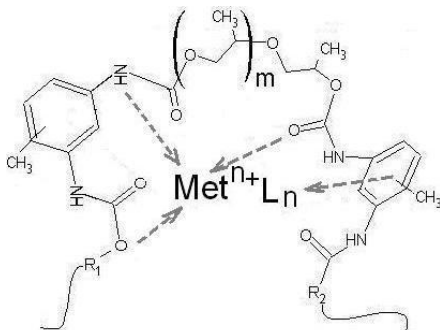


Рис.2. Будова координаційного вузла зшивання у системі ПУ – комплекс металу.

СПУ містять як «координаційні вузли», так і хімічні вузли зшивання, модифіковані

Висока здатність координаційних сполук металів до нехімічної взаємодії з функційними групами реагентів та макромолекул (утворення донорно-акцепторних комплексів) приводить до збагачення полімерної матриці структурами типу різнолігандних макрокомплексів 3d- 4d і 4f-металів, (рис.2) які виступають «координаційними вузлами зшивання» макроланцюгів. Модифіковані ЛПУ містять тільки «координаційні вузли», модифіковані

напів-ВПС містять «координаційні вузли», хімічні вузли зшивання, а також топологічні зачеплення.

Безпосередньо аналізувати стан іона металу парамагнітного модифікатора у «координаційному вузлі» дозволяє метод ЕПР. З використанням відповідних парамагнітних зондів (пмз) можна досліджувати як міжмолекулярну взаємодію «координаційна сполука металу-полімер» для діамагнітних модифікаторів, так і ступінь гетерогенності системи і її динаміку.

Використання комплексного парамагнітного зонду для діагностики координаційно структурованих полімерів

Відомості про характер міжмолекулярної взаємодії координаційної сполуки металу і функційних груп макроланцюга дає аналіз власного ЕПР сигналу парамагнітного модифікатора або іонного парамагнітного зонда.

Зокрема, β -дикетонати міді (2+) являють інтерес як нові спінові зонди, оскільки параметри спектрів ЕПР таких сполук (тензори g -фактора і константи надтонкої взаємодії A) є чутливими до природи та симетрії найближчого оточення іона металу. Теоретичний аналіз спектрів ЕПР іонів міді (2+) у 4-координуваних комплексах добре розвинений і базується на аналізі зняття виродження терма 2D вільного іона $Cu(2+)$ у полі лігандів. Для тетрагональних (плоских) комплексів відмінними від нуля залишаються головні значення тензорів $\hat{g}$ та $\hat{A}$ і переходи на основному орбітальному рівні під дією зовнішнього магнітного поля визначають з квантово-механічного аналізу ефективного спин-гамільтоніана (1):

$$H_{\text{спін}} = \beta(g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y) + D\{S_z^2 - 1/2S(S+1)\} + E(S_x^2 - S_y^2) + (A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y) + X, \quad (1)$$

де g_i , H_i – S_i компоненти фактора спектроскопічного розщеплення, магнітного поля та оператора спіна вздовж осей x, y, z , відповідно; величини D та E – міра спотворення кристалічного поля від кубічної та аксіальної симетрії, відповідно; A_i – компоненти тензора надтонкої взаємодії (НТВ) неспарених електронів з ядрами атомів, які мають ненульові магнітні моменти I_i . X – внесок малих членів.

Для аксіально-симетричних комплексів міді: $g_x = g_y = g_{\perp}$ і $A_x = A_y = A_{\perp}$; $g_z = g_{//}$ і $A_z = A_{//}$, які відповідають перпендикулярній та паралельній орієнтації спіна неспареного електрону іона міді відносно напрямку постійного магнітного поля

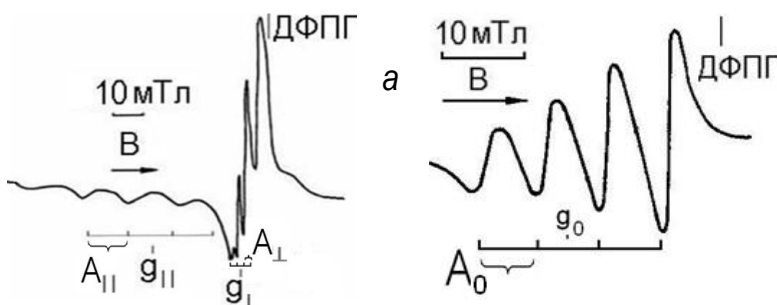
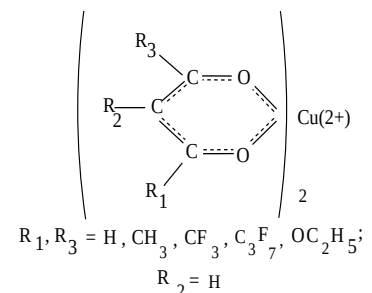


Рис.3 Типові анізотропний (а) та ізотропний (б) спектри ЕПР тетрагонального комплексу міді.



Головні значення тензорів $\hat{g}$ та $\hat{A}$ визначають зі спектрів ЕПР монокристалів та засклованих діамагнітних розчинів таких комплексів (рис.3а). Усереднені за напрямком магнітного поля ізотропні значення g_0 та a_0 визначають із 4-компонентних спектрів ЕПР

комплексів Cu(2+) у діаманітних розчинниках (рис.3 б). Вони пов'язані з анізотропними величинами співвідношеннями:

$$g_0 = \frac{1}{3}(2g_{\perp} + g_{\parallel}) \text{ та } a_0 = \frac{1}{3}(2A_{\perp} + A_{\parallel}), \quad (2)$$

Визначені експериментально зі спектрів ЕПР головні значення тензорів $\hat{g}$ та $\hat{A}$ одночасно є і параметрами ефективного спин-гамільтоніана (1). В рамках МО ЛКАО наближення це дозволяє аналізувати стан зонду з використанням теорії поля лігандів. Зокрема, використовуючи зв'язок цих величин з коефіцієнтами α_i , α_i' , β_i , розпушуючих молекулярних орбіталей (МО) комплексу можна визначати ступінь ковалентності зв'язків за участі d-орбіталей міді, яку характеризують коефіцієнти α^2 , α'^2 , β^2 .

У полімері взаємодія тетрагональних комплексів міді з електронодонорними центрами макромолекул супроводжується утворенням 5- та 6-координованих комплексів міді, в яких полімерні ланцюги виступають макролігандами. Вплив такої взаємодії проявляється як аксіальне збурення 4-координованого комплексу міді. Згідно квантово-хімічних розрахунків це збурення супроводжується ослабленням та видовженням площинних зв'язків метал-ліганд 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. Ці зміни відповідають збільшенню величини $g_{\parallel}$ і зменшенню величини $A_{\parallel}$.

Дані електронної спектроскопії (рис.4, табл.1) ілюструють вплив комплексоутворення на енергії d-d-переходів β-дикетонатів міді (2+).

Таблиця 1

Положення максимумів гаусових компонент розкладу смуги d-d-переходів

Система	$\nu, \text{см}^{-1}$			
	Переходи в площині кільця		Аксіальні переходи	
	$\Delta^1_{d_{xy} - d_{z^2}}$	$\Delta^2_{d_{x^2-y^2} - d_{xy}}$	$\Delta^3_{d_{xz} - d_{xy}}$	$\Delta^4_{d_{yz} - d_{xy}}$
Cu(easac) ₂ [*]	13175	14332	16583	18503
ЛПУ-Cu	13493	14462	15721	17083
*) оптичний спектр дифузного відбиття				

На зростання $g_{\parallel}$ і зменшення константи НТВ $A_{\parallel}$ при аддуктоутворенні хелатів міді з нуклеофільними центрами вказують і відомі результати досліджень структури 5-координованих комплексів міді, згідно яких зміни величин $g_{\parallel}$ та $A_{\parallel}$ при комплексоутворенні збільшуються зі збільшенням електронодонорної здатності додаткового аксіального ліганда. Така залежність дозволяє диференціювати різні електронодонорні центри у полімері при використанні 4-координованих тетрагональних комплексів міді як зонди.

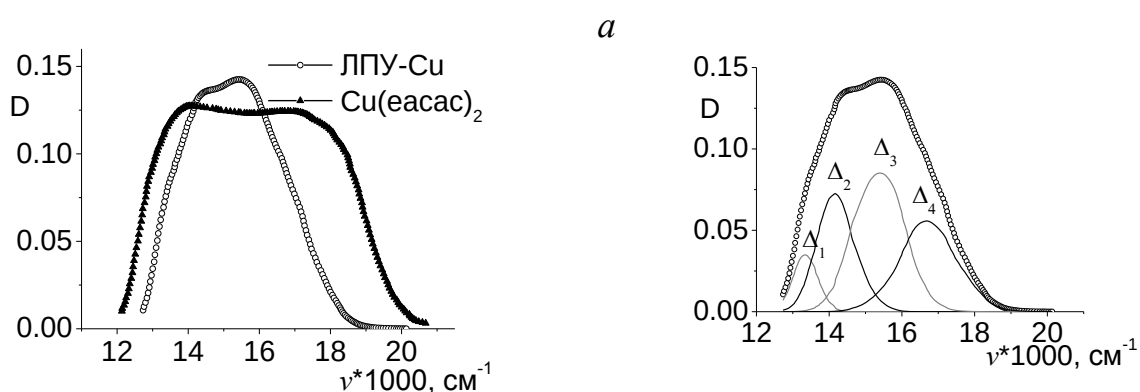


Рис.4. Смуги d-d-переходів у іоні міді (а); гаусові компоненти розкладу для ЛПУ-Cu (б).

Комплексоутворення координаційних сполук металів у полімерах

Для полімерів з парамагнітними модифікаторами існує можливість безпосередньої оцінки стану іона металу та характеру комплексоутворення із порівняння електронно-спінових параметрів та форми спектрів ЕПР ізольованих сполук з їх спектрами у полімері (рис.5).

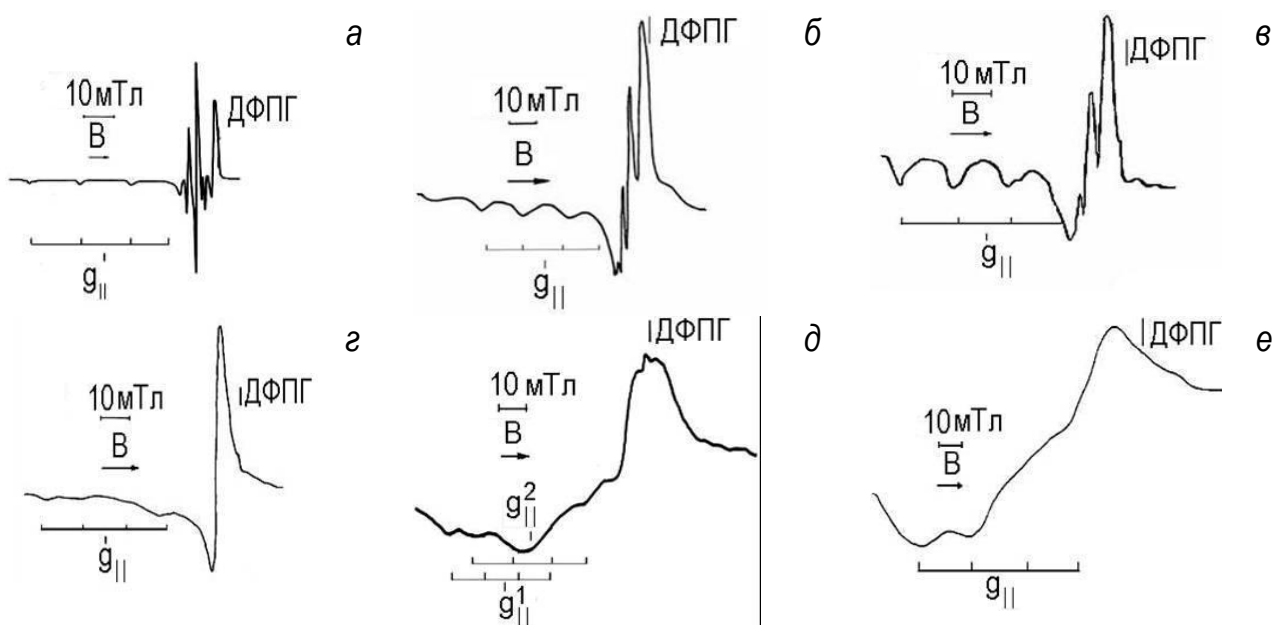


Рис.5. Спектри ЕПР парамагнітних модифікаторів : (а) - незбурений Cu(eacac)_2 ; (б) - СПУ-Cu; (в) - ЛПУ-Cu; (г)– незбурений комплекс $[\text{Cu}_2\text{Zn}_2]$; (д) - СПУ-CuZn; (е) - ЛПУ-CuZn.

Для полімерів з діамагнітними модифікаторами визначити функційні групи макроланцюга, які не взаємодіють з модифікатором і лишилися вільними для взаємодії з зондом, дозволяють параметри спектра комплексного пмз, введеного в уже сформовану металовмісну систему. Як пмз було використано етилацетоацетат міді (Cu(eacac)_2). Одержані спектри ЕПР мідь-вмісних модифікаторів і комплексного пмз у ПУ (рис.5 та 6) є анізотропними і характерними для тетрагональних комплексів міді.

Анізотропія спектра та прояв надтонкої структури (НТС) характеризують іммобілізацію пмз в полімері та вказують на збереження D_{2h} або D_{4h} (тетрагональної) симетрії хелатного вузла. Уширення компонент НТС у порівнянні з

ізолюваними сполуками зумовлене утворенням у полімері комплексів різного складу та будови, а також тетраедричним спотворенням симетрії оточення іона міді при взаємодії з макролігандами. Крім того, прояв анізотропії g -фактора є тестом на аморфність матриці.

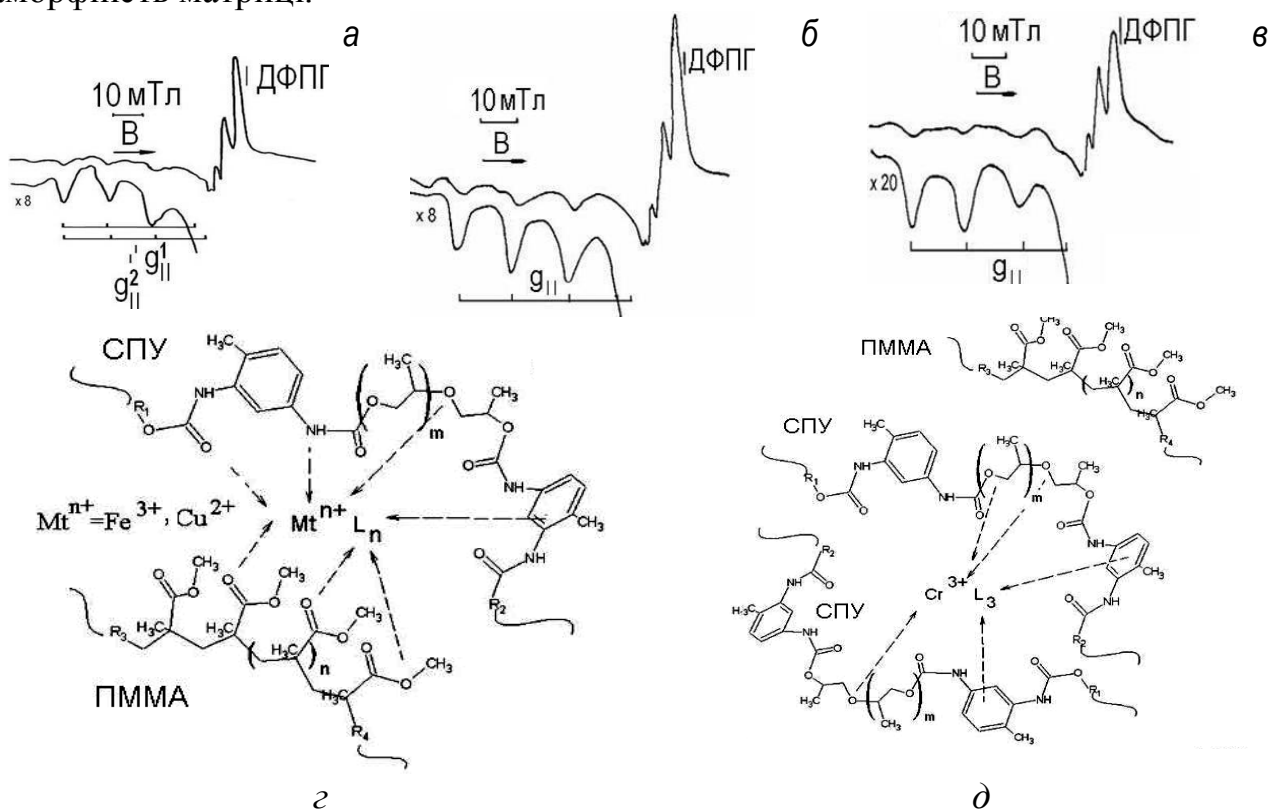


Рис.6. Спектри ЕПР комплексного пмз у різних матрицях: (а) - напів-ВПС-0; (б) - напів-ВПС-Cr; (в) - напів-ВПС-Fe та характер взаємодії модифікаторів з компонентами системи: (г) – $\text{Fe}(\text{асас})_3$ та $\text{Cu}(\text{асас})_2$; (д) – $\text{Cr}(\text{асас})_3$.

На участь модифікаторів та пмз у комплексоутворенні з електронодонорними групами ПУ вказують зростання величини $g_{\parallel}$ та зменшення величини $A_{\parallel}$ для іонів $\text{Cu}(2+)$ в СПУ, ЛПУ і напів-ВПС у порівнянні з ізолюваними комплексами (табл.2).

Таблиця 2

Електронно-спінові параметри комплексного пмз, мідь-вмісних модифікаторів та їх комплексів у матрицях досліджуваних полімерів

Власний сигнал модифікатора			Сигнал іонного пмз		
Система	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \times 10^4, \text{см}^{-1}$	Система	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \times 10^4, \text{см}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{еасас})_2^a$	2,276	187	$\text{Cu}(\text{асас})_2^a$	2,250	189
$[\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2(\text{HDea})_4]\text{Br}_2^b$	2,370	122	СПУ-Cu		
СПУ-Cu	2,249	150	СПУ-CuZn		
СПУ-CuZn	2,370	132	напів-ВПС-0	2,273	164
	2,300	142	напів-ВПС-Fe	2,267	171
ЛПУ-Cu	2,298	173	напів-ВПС-Cu	2,273	169
ЛПУ- Cu_2Zn	-	-	напів-ВПС-Cr	2,284	164

Враховуючи точність визначення g ($\pm 0,002$) і те, що зміни g_{II} хелатів міді відбуваються у доволі вузькому інтервалі 2,29-2,40, одержану різницю величин головних значень тензорів $\hat{g}$ та $\hat{A}$ іона міді можна вважати суттєвою.

Як уже згадувалось, зміни величин g_{II} та A_{II} при комплексоутворенні залежать від електронодонорної здатності додаткового ліганда. Оскільки за стійкістю комплекси, утворені групами ПУ можна розташувати в ряд: -O-, C=O, -N(H)- то із порівняння значень g_{II} і A_{II} комплексного зонда у металовмісних напів-ВПС видно, що для взаємодії з комплексним пмз у напів-ВПС-Cr вільними лишаються групи більшої електронодонорної здатності (уретанові групи СПУ та/або естерні групи ПММА), а у напів-ВПС-Cu і напів-ВПС-Fe з пмз взаємодіють переважно етерні кисні.

Тому можна зробити висновок що, у розглянутих напів-ВПС Cr-вмісний модифікатор взаємодіє переважно з гліколевою компонентою ПУ, тоді як хелатні сполуки Cu(2+) та Fe(3+) у відповідних напів-ВПС взаємодіють як з групами ПУ, так і з ПММА (рис.6 г,д). Як наслідок, можна очікувати покращення сумісності компонентів напів-ВПС у присутності залізо- і мідь-вмісних модифікаторів, зумовленого утворенням в системі різнолігандних макрокомплексів між хелатом металу і компонентами напів-ВПС.

Динаміка нітроксильного пмз у металовмісних поліуретанах

Вивчення динаміки локального оточення нітроксильного зонда базується на аналізі загальмованості його обертальної дифузії у полімері, характеристикою якої є час кореляції τ . Параметрами трикомпонентних спектрів ЕПР нітроксильних зондів для визначення часу кореляції τ є ширина і відносна інтенсивність індивідуальних ліній спектра, відстань між крайніми компонентами спектра $2A_{zz}$ (рис.7).

Ширина індивідуальної лінії ЕПР-спектра парамагнітної частинки може бути розкладена у степеневий ряд по проекції магнітного моменту m на напрямок постійного магнітного поля H_0 у квадратичному наближенні як:

$$T_2^{-1}(m) = (A + Bm + Cm^2)\tau + X, \quad (3)$$

де X – константа, яка враховує вклади в ширину лінії спектра ефектів, що не пов'язані з обертанням радикалу; A, B, C – залежать від електронно-спінових параметрів $\hat{g}$ та $\hat{A}$; τ - час кореляції реорієнтації частинки у магнітному полі.

Враховуючи зв'язок коефіцієнтів степеневого ряду (3) з головними значеннями тензорів $\hat{g}$ -фактора і константи НТВ $\hat{A}$ та використовуючи стандартні головні значення тензорів $\hat{g}$ та $\hat{A}$ нітроксильних радикалів величину часу кореляції τ розраховують (з точністю від 5 до 10 %) в області швидких рухів за формулами:

$$\tau = 6,65\Delta H_{(+1)}(\sqrt{I_{(+1)}/I_{(-1)}} - 1)10^{-10} \text{ c}; \tau = 6,73\Delta H_0(\sqrt{I_0/I_{(-1)}} - 1)10^{-10} \text{ c} \text{ або } \tau = 6,8\Delta H_0(\sqrt{I_0/I_{+1}} - \sqrt{I_0/I_{(-1)}})10^{-10} \text{ c} \quad (4)$$

де H_0 , $H_{(+1)}$ – ширина центральної компоненти спектра та компоненти у слабкому полі, відповідно, у гаусах; I_0 , $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ інтенсивності центральної компоненти спектра та компонент у слабкому та сильному полі, відповідно (рис.7г).

У випадку ізотропного монохроматичного обертового руху радикалу використання будь-якої з формул (4) для розрахунку величини τ є рівнозначним.

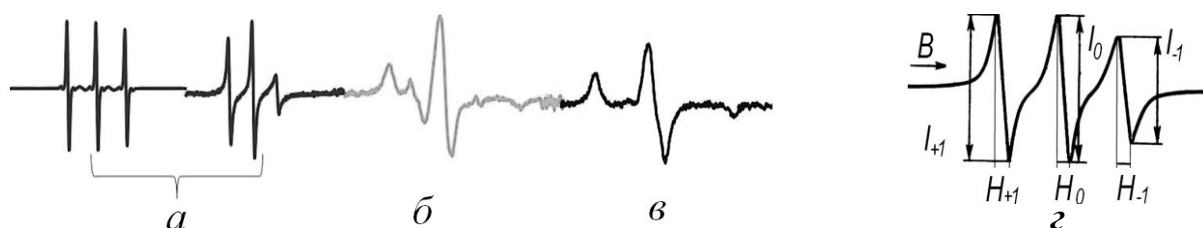


Рис.7. Форма спектрів ЕПР нітроксильного радикалу в області швидких (а), середніх(б) і повільних (в) рухів.

Дослідження локальної сегментальної рухливості макроланцюгів полімерів в залежності від температури, топологічної будови полімерної системи та модифікатора проводили з використанням як пмз стабільного нітроксильного радикалу 2,2,6,6,-тетраметилпіперидин-1-оксил (ТЕМПО). Час кореляції пмз в області швидких рухів визначали зі спектрів ЕПР ТЕМПО (рис.8, табл.3) за формулою, яка не містить параметрів центральної компоненти.

Сpektри ЕПР нітроксильного пмз у полімерних матрицях за температури 20°C мають складну будову з несиметричними і в багатьох випадках розщепленими компонентами. Така форма зумовлена суперпозицією спектрів пмз, що знаходяться в середовищі з різною рухливістю, і безпосередньо фіксує сигнали від «швидких» і «повільних» зондів з різним значеннями часу кореляції (рис.8а,б), що вказує на динамічну неоднорідність ПУ, зумовлену їх структурною гетерогенністю. Це проявляється в наявності цілого спектра часів кореляції τ нітроксильного зонду, величини яких можуть суттєво відрізнятись.

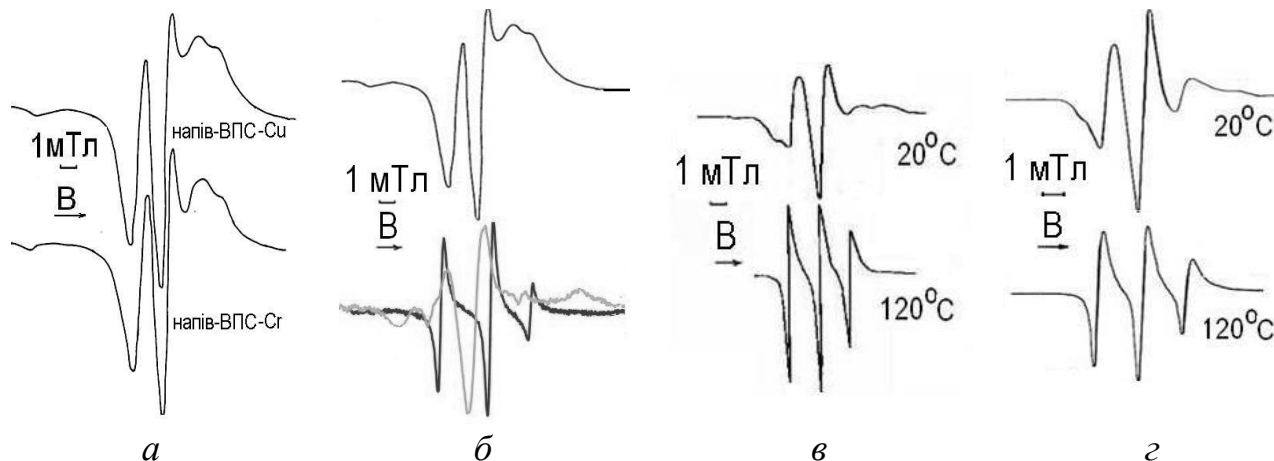


Рис.8. Сpektри ЕПР ТЕМПО: (а) напів-ВПС при 20°C; (б) суперпозиція сигналів від пмз з різною рухливістю; (в) ЛПУ-Cu за різних температур; (г) СПУ-Cu за різних температур.

На користь того, що складна форма спектрів ЕПР ТЕМПО в ПУ за н.у. зумовлена суперпозицією сигналів пмз із областей з різною рухливістю (у сегментованих поліуретанах це жорсткий та гнучкий блоки) свідчить звуження компонент та ізотропна форма спектра ТЕМПО при нагріванні зразків до температур на 10-20°C вищих ніж температура, характерна для розм'якшення жорсткого блоку ПУ. Тоді рухливість пмз, що знаходяться в різних областях полімеру, стає близькою, сигнал від “повільних зондів” зникає і спектр набуває форми, характерної для області швидких рухів ТЕМПО (рис.8в,г).

Таблиця 3

Високочастотна складова спектра часів кореляції для ТЕМПО в ПУ

Матриця	τ , $\times 10^{-10}$ с	Матриця	τ , $\times 10^{-10}$ с
СПУ-0	47	ЛПУ-0	48
СПУ -Cu	43	ЛПУ- Cu	69
СПУ -Cr	50	ЛПУ- Co	42
СПУ -Co	49	ПММА-0	153
СПУ -Ni	42	напів-ВПС-0	102
СПУ - CuCd	45	напів-ВПС-Fe	149
СПУ -CuZn	32	напів-ВПС-Cu	129
СПУ - CuNiCo	51	напів-ВПС-Cr	85

З розрахованих значень часу кореляції видно, що в сітках рухливість ТЕМПО зростає у присутності двовалентних іонів і знижується у присутності тривалентних іонів порівняно з безметальною системою. Вплив дво- та тривалентних іонів на рухливість пмз у лінійних поліуретанах також є протилежним. У напів-ВПС такої кореляції не спостерігається - вплив сполуки металу є подібним для мідь- і залізо- та протилежним для хром-вмісних систем, що також спостерігали при дослідженні комплексоутворення в цих напів-ВПС.

Кількісну оцінку ступеню гетерогенності розглянутих полімерів за величинами τ для пмз, які знаходяться в областях полімеру з різною рухливістю, дає використання техніки ЕПР спектроскопії з переносом НВЧ насичення по спектру. За умов НВЧ насичення спектри ЕПР стають чутливими до рухів надповільних нітрокисільних зондів ($10^{-6} < \tau < 10^{-5}$ с). Оскільки традиційна ЕПР-спектроскопія реєструє високочастотну частину розподілу ($10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) (табл.3), а ЕПР з переносом НВЧ насичення дає середні значення по розподілу ($10^{-11} < \tau < 10^{-5}$ с), то різниця часів кореляції, одержаних з НВЧ насиченням та із звичайних спектрів $\Delta\tau_{\min}$ є нижньою межею ширини такого розподілу і слугує кількісною оцінкою гетерогенності полімеру (табл.4). Параметри спектрів ЕПР одержаних з НВЧ насиченням пов'язані з параметром насичення $Z(+1)$ наступним чином:

$$Z(+1) = [B_{(1)}I_{(0,+1)}] / [B_{(0,1)}I_{(+1)}], \quad (5)$$

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.

Для побудови калібрувальної залежності $Z(+1)$ і τ використовували розчини нітрокисільного пмз у суміші гліцерин/етанол 90/10.

Згідно даних табл.4 значення для $\Delta\tau_{\min}^{\text{напів-ВПС}}$ відповідає значно більшому рівню гетерогенності напів-ВПС-0 на основі несумісної пари ПУ-ПММА ніж зшитий поліуретан СПУ-0. Зростання ширини розподілу за величинами τ для СПУ-Cu відповідає збільшенню гетерогенності металовмісної ПУ сітки.

Значне звуження ширини розподілу для напів-ВПС-5%Fe вказує на суттєве покращення однорідності системи. Таке зменшення ступеню гетерогенності

металовмісної напів-ВПС можна трактувати як свідчення поліпшення сумісності (компатибілізації) компонентів полімерної системи з іммобілізованою сполукою заліза. Цей висновок узгоджується з результатами дослідження комплексоутворення між хелатом заліза і несумісними компонентами напів-ВПС з допомогою іонного пмз.

Таблиця 4

Ступінь гетерогенності ПУ-систем, як оцінка ширини розподілу рухливості пмз за часами кореляції $\Delta\tau_{\min}$ за температури 20°C

Система	СПУ-0	СПУ-Cu	напів-ВПС-0	напів-ВПС-5%Fe
$\tau \times 10^{-9}$, с	5	4	9	4
$\tau_{HBЧ} \times 10^{-9}$, с	60	7	400	75
$\Delta\tau_{\min} \times 10^{-9}$, с	55	66	391	71

Формування вузлів координаційного зшивання і зумовленої ними просторової сітки фізичних зв'язків у ПУ з іммобілізованими координаційними комплексами металів

Одночасний аналіз комплексоутворення Со-вмісного координаційного модифікатора методом ЕПР та динаміки низькомолекулярних зондів у ПУ методами квазіпружного розсіювання нейтронів (КПРН) та ЕПР дозволив експериментально зафіксувати утворення просторової сітки координаційних зв'язків у металовмісному СПУ.

На зміну характеру міжмолекулярної взаємодії у СПУ матриці у присутності Со(асас)₃, згідно даних методу ЕПР, вказує зміна спектрів ЕПР комплексного пмз Cu(еасас)₂ та головних значень $\hat{g}$ та $\hat{A}$ електронно-спінових параметрів пмз, чутливих до хімічної природи та симетрії найближчого оточення центрального іона (рис.9, табл.5).

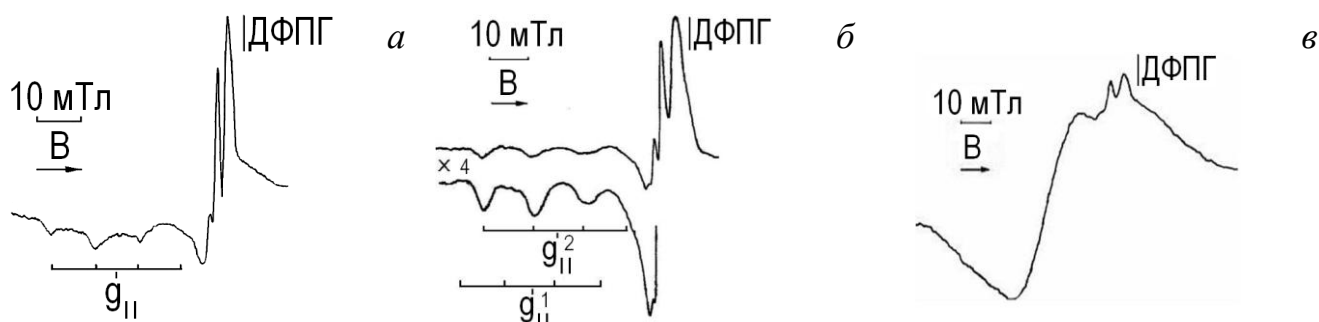


Рис.9. Спектри ЕПР Cu(еасас)₂ у СПУ: (а) СПУ-0; (б) СПУ-Со; (в) СПУ-5%Со.

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.

Спектри ЕПР комплексного іонного пмз у металовмісних ПУ часто є суперпозицією сигналів зондів, що знаходяться у різному хімічному оточенні. Розраховані параметри комплексу (I) є характерними для взаємодії з групами, що мають високу електронодонорну здатність (уретанова група), а параметри $g_{||}$ и $A_{||}$ комплексу (II) є характерними для взаємодії з донорами електронів етерного типу. Порівняння інтенсивності сигналів цих комплексів вказує на те, що для комплексоутворення з зондом у металовмісній системі залишаються вільними

переважно функційні групи з відносно низькою електронодонною здатністю (етерні групи -O-). Тобто у комплексоутворенні з іммобілізованим *in situ* Со-вмісним модифікатором участь беруть переважно уретанові групи СПУ.

Таблиця 5

Величини електронно-спінових параметрів ізолюваного $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ та в ПУ

Система	$g //$		$A // \times 10^4, \text{см}^{-1}$	
	I комплекс	II комплекс	I комплекс	II комплекс
$\text{Cu}(\text{eacac})_2$	2,276	-	187	-
СПУ-0	2,306	-	164	-
СПУ-Со	2,287	2,269	159	170

Існування в матриці Со-вмісних СПУ додаткових просторових перешкод зумовлених формуванням вузлів координаційного зшивання позначається на дифузії зондових молекул у металовмісній системі (порівняно з розчинником та безметальним ПУ). Це можна експериментально зафіксувати за зміною величин загального коефіцієнта самодифузії, коефіцієнтів одночастинкової і колективної дифузії зондових молекул у методі КПРН, а також за зміною характеристик обертальної дифузії нітроксильного пмз.

В експерименті з квазіупругого розсіювання теплових нейтронів у набухломому в низькомолекулярній рідині ПУ з експериментальної залежності енергетичного уширення квазіупругого піка ΔE від квадрата переданого імпульсу $\Delta E(q^2)$ (рис.10), представленого як

$$\Delta E = 2\hbar D^L q^2 + \frac{2\hbar}{\tau_o} \left[1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D^F q^2 \tau_o} \right], \quad (6)$$

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;

$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$; λ - довжина хвилі нейтронів, θ - кут розсіювання,

спираючись на принцип ієрархії швидких одночастинкових та більш повільних колективних молекулярних рухів у рідині були визначені D^F – одночастинковий («френкелівський») і D^L – колективний («лагранжів») коефіцієнти дифузії (табл.6).

Різке зменшення загального коефіцієнта дифузії та його одночастинкової складової у присутності ацетилацетонату кобальту у рідині або у ПУ порівняно з безметальними аналогами свідчить про появу просторових обмежень для динаміки рідини у металовмісних системах.

Зменшення обертальної рухливості у металовмісному СПУ порівняно з його рухливістю в безметальному СПУ-0 спостерігається і для нітроксильного пмз (табл.6). На це вказує зростання часів кореляції обертальної дифузії ТЕМПО в матрицях СПУ-Со, у порівнянні з їх величинами для безметальних аналогів. а помітна зміна електронно-спінових параметрів комплексного пмз у модифікованому СПУ (табл.5) вказує на участь координаційного модифікатора в комплексоутворенні з СПУ.

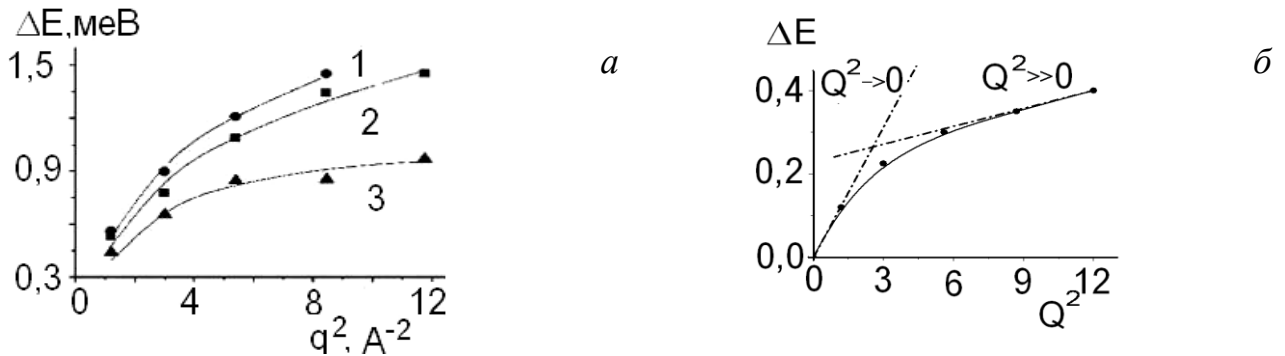


Рис.10. Характеристики самодифузії зондової рідини у металовмісних ПУ: (а) - експериментальні (символи) і теоретичні (лінії) залежності $\Delta E(q^2)$ для СПУ-0 (CH_2Cl_2) (1), СПУ-Со5% (ДМФА) (2), СПУ-Со5% (CH_2Cl_2) (3); (б)-одночастинковий і колективний внески в енергетичне уширення квазіпружного піка.

Таблиця 6

Дифузійні параметри зондових молекул рідини та параметри пмз у ПУ

Система	$D \times 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	$D^F \times 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	$D^L \times 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	D^L/D , %	τ $\times 10^{-10}$ с
Зондова рідина	3,52	3,18	0,35	8,0	$\text{Cu}(\text{eacac})_2$
Розчин $\text{Co}(\text{acac})_2$ 5% мас. у зондовій рідині	3,33	3,04	0,29	8,7	-
СПУ-0 (CH_2Cl_2)	2,71	2,40	0,31	11,5	49
ПУ-Со5% (CH_2Cl_2)	1,85	1,32	0,53	28,6	59
ПУ-Со5% (ДМФА)	1,25	0,89	0,36	28,8	58

ВПЛИВ ІММОБІЛІЗАЦІЇ IN SITU КООРДИНАЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНІВ РІЗНОЇ ТОПОЛОГІЇ

Вплив координаційних сполук металів на мікрогетерогенну структуру поліуретанових систем різної топології

Завдяки комплексоутворенню на стадії синтезу у модифікованій системі формуються металовмісні мікронеоднорідності, центрами структурування при їх утворенні виступають комплекси металів.

Згідно даних методу розсіювання рентгенівських променів під малими кутами (МКРРП), який визнано інформативним щодо мікрогетерогенної будови полімерів, для металовмісних ПУ зберігається мікрогетерогенна будова, характерна для сегментованих поліуретанів. Спільним для всіх досліджених ПУ є прояв одного максимуму інтенсивності (рис.11), який свідчить про існування періодичності у просторовому розташуванні елементів розсіювання, що відрізняються величиною електронної густини, величину Брегівського періоду D оцінювали з положення максимуму на профілях розсіювання як:

$$D = 2\pi/q_m, \quad (7)$$

де q_m – положення максимуму на профілях розсіювання.

Вплив введення у ЛПУ та СПУ комплексних сполук металів на інтегральний

рівень розсіювання на гетерогенностях оцінювали за зміною середнього квадрату флуктуації електронної густини (табл.7):

$$\bar{\rho}^2 = (2\pi / a^3 \lambda^3) \int_0^\infty x \tilde{I}(x) dx, \quad (8)$$

де $\tilde{I}(x)$ – абсолютні значення інтенсивності розсіювання, x – відстань від центру пучка до приймальної щілини детектора, a – відстань від зразка до приймальної щілини, λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), яке використовувалось в дослідженні.

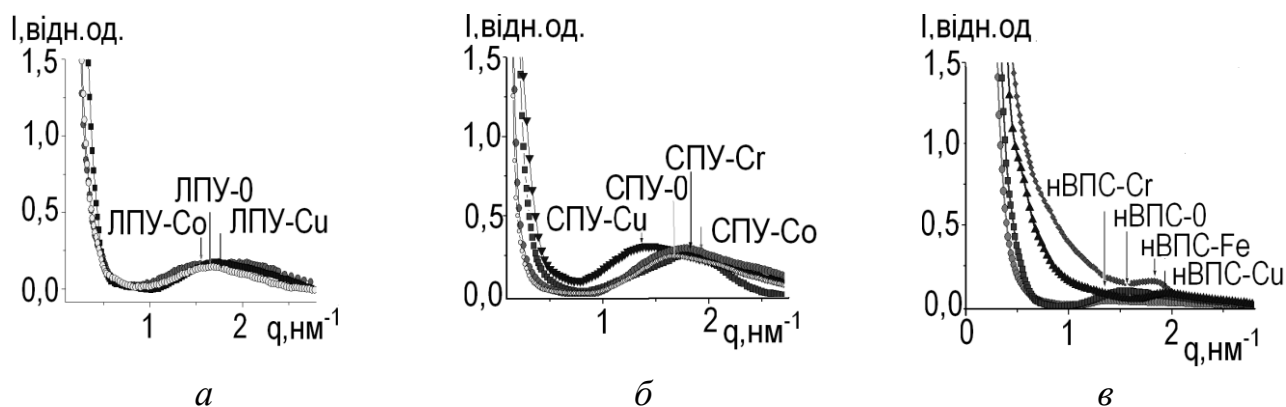


Рис.11. Профілі МКРРП поліуретанів (стрілки вказують положення максимумів): ЛПУ (а); СПУ (б); напів-ВПС (в).

Таблиця 7

Параметри мікрогетерогенної структури поліуретанів

Полімер	q_m, nm^{-1}	D, nm	$\Delta\rho^2 \times 10^3, \text{e}^2/\text{cm}^6$	Полімер	q_m, nm^{-1}	D, nm	$\Delta\rho^2 \times 10^3, \text{e}^2/\text{cm}^6$
ЛПУ-0	1,60	3,9	0,136	СПУ-0	1,65	3,8	0,152
ЛПУ-Cu	1,81	3,5	0,172	СПУ-Cu	1,48	4,2	0,198
ЛПУ-Co	1,55	4,1	0,226	СПУ-Co	1,80	3,5	0,243
ЛПУ-Cu ₂ Zn	-	-	0,540	СПУ-Cu ₂ Zn	1,04	6,0	-
напів-ВПС-0	1.53	4.1	0.611·	напів-ВПС-Cr	1.36	4.6	0.730·
напів-ВПС-Cu	1.93	3.3	1,380·	напів-ВПС-Fe	1.81	3.5	1,410·

З даних МКРРП (рис.11) видно, що характер змін положення аморфного максимуму та величин Брегівського періоду для β -дикетонатів дво та тривалентних 3d металів є протилежними у порівнянні з безметальними СПУ-0 та ЛПУ-0, що свідчить про відмінність процесів структуроутворення у ПУ з іммобілізованими координаційними центрами різної симетрії. Для металовмісних напів-ВПС, навпаки, характер структуроутворення не корелює з валентністю центрального іона хелатного модифікатора. Як це спостерігалось і раніше при використанні пмз різної природи, характер змін D є подібним для $\text{Cu}(2+)$ - і $\text{Fe}(3+)$ -вмісних напів-ВПС і є протилежним для $\text{Cr}(3+)$ -вмісної у порівнянні з безметальною напів-ВПС.

У присутності гетерополіядерних сполук в СПУ і ЛПУ формуються значні за розмірами (порівняно з ПУ-0 і ПУ-Cu) мікрообласті гетерогенності. Це супроводжується значним перерозподілом кутової залежності інтенсивності

розсіювання МКРРП та її зростанням в області значень q від 0,1 до 0,6 нм (Рис.12 а,б).

Збільшення вмісту комплексів тривалентних металів СПУ (СПУ-Со 5% і СПУ-Сr 5% у порівнянні з СПУ-Со і СПУ Сr) супроводжується зменшенням як величини q_m , так і інтенсивності розсіювання в області максимуму $I(q_m)$ (рис.12в, Табл.7).

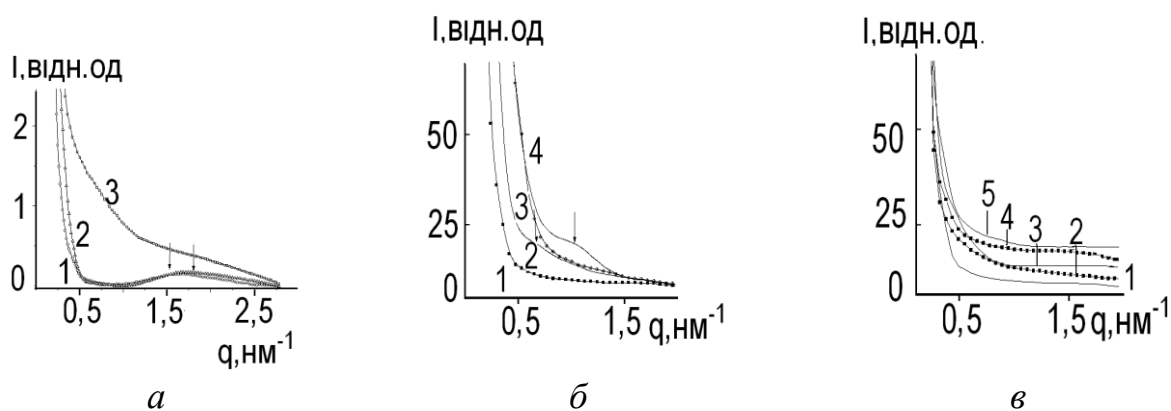


Рис.12. Профілі МКРРП ЛПУ та СПУ (стрілки вказують положення максимумів) (а) ЛПУ-0 (1), ЛПУ-Сu (2), ЛПУ-Сu₂Zn (3); (б) СПУ-0 (1), СПУ-СuNiCo(2), СПУ-СuCd(3), СПУ-СuZn (4); (в) СПУ-Со 5% (2), СПУ-Со (3), СПУ-Сr 5% (4), СПУ-Сr (5).

Результати оцінювання для СПУ-Сr, СПУ-Со, СПУ-СuZn і СПУ-Со 5% діапазону гетерогенності l_p , пов'язаного із середнім розміром різних за електронною густиною мікрообластей гетерогенності у псевдо-двофазній системі,

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle \quad \text{і} \quad (\varphi_1 + \varphi_2 = 1) \quad (9)$$

де φ_1, φ_2 і l_1, l_2 – об'ємна доля і діаметр мікрообластей гетерогенності 1 і 2 типів, дозволили зробити висновок, про існування в об'ємі розглянутих металовмісних сіток мікрогетерогенностей різних типів і розмірів. Одні з них, (утворені, ймовірно, координаційними центрами, що містять метали) мають розмір більший за величину D , а інші (які є результатом сегрегаційних процесів жорстких і гнучких блоків органічного полімеру) – менший, ніж D . Розміри металовмісних гетерогенних утворень зростають зі збільшенням кількості іонних центрів у модифікаторі. Як видно з табл.7 інтегральний рівень розсіювання $\Delta\rho^2$ зростає для всіх металовмісних СПУ та ЛПУ у порівнянні з безметальною матрицею і не корелює з валентністю центрального атома хелатного модифікатора. Для напів-ВПС зміни $\Delta\rho^2$ є подібним для Cu(2+)- і Fe(3+)-вмісних напів-ВПС і є протилежними для Cr(3+)-вмісної у порівнянні з безметальною напів-ВПС.

Ближній порядок в аморфних ПУ та утворення металовмісних центрів за даними ШКРРП та мікроскопії

На ширококутових дифрактограмах рентгенівських променів (ШКРРП) всіх досліджених ПУ наявний основний несиметричний максимум дифузного типу з кутовим положенням ($2\theta_m$) 19,7°- 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 (рис.13, табл.8).

Аморфність розглянутих ПУ підтверджує також наявність НТС в розглянутих

вище ЕПР-спектрах комплексного пмз та мідь-вмісних модифікаторів, діамагнітно ізольованих у поліуретанових матрицях.

Криві ШКРРП поліуретанів, що містять комплекси металів різної симетрії, відрізняються. Прояв вторинного дифракційного максимуму дифузного типу для ПУ, які містять іони тривалентних металів (СПУ-Сr, СПУ-Со, ЛПУ-Со, ЛПУ-Еu), дозволяє зробити висновок, що у них існує ближній порядок у розташування фрагментів макроланцюгів, утворених за участю координаційних центрів. Середня відстань між ними складає приблизно 0,74 нм для СПУ-Сr, 0,69 нм для СПУ-Со і ЛПУ-Со, 0,60 нм для ЛПУ-Еu.

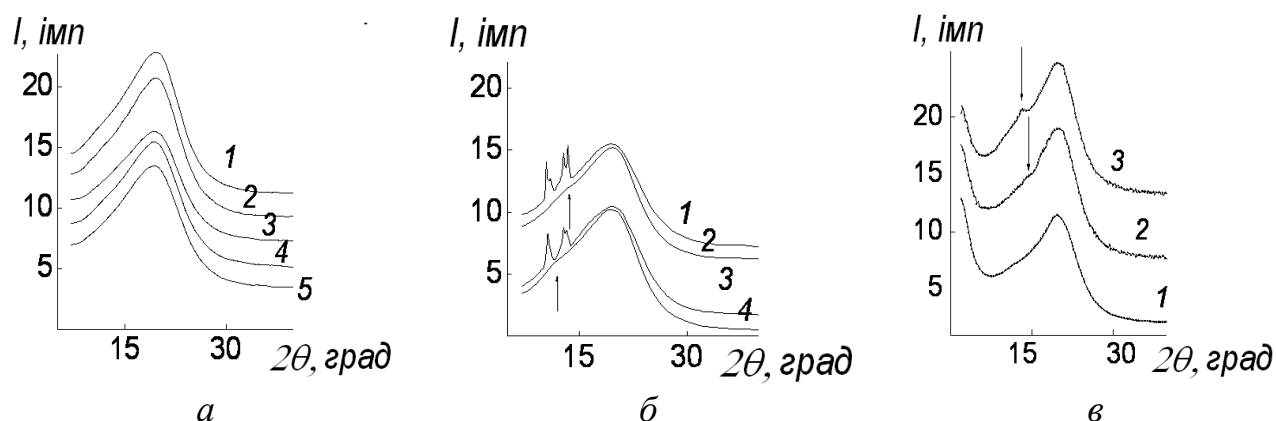


Рис.13. Ширококутові дифрактограми лінійних і зшитих ПУ: (а) - СПУ-0 (1), СПУ-Сu (2), СПУ-СuCd (3), СПУ-СuZn (4) СПУ-СuNiCo (5); (б) - СПУ-Со5% (1), СПУ-Со (2), СПУ-Сr 5% (3), СПУ-Сr (4); (в) - ЛПУ-0 (1), ЛПУ-Еu (2), ЛПУ-Со (3); стрілками відмічені вторинні максимуми.

Відсутність вторинних дифракційних максимумів на ШКРРП дифрактограмах ПУ з іммобілізованими хелатами двовалентних металів або полігетероядерними комплексами вказує на інший характер структурування цих ПУ.

Таблиця 8

Дані ШКРРП для зшитих і лінійних поліуретанів

Система	Дифузні максимуми				
	Основний		Вторинний		
	2θ , град	d , нм	2θ , град	d , нм	L , нм
СПУ-Сu	19,7	0,44	-	-	-
СПУ-Ni	19,7	0,44	-	-	-
СПУ-Сr	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-Еu	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	

Збільшення вмісту координаційних комплексів тривалентних металів у СПУ-Со 5% і СПУ-Сr 5% виявило ефект «насичення» здатних до координування центрів у

матриці ПУ, який проявляється в утворенні областей збагачених комплексами за участю $\text{Co}(\text{acac})_3$ і $\text{Cr}(\text{acac})_3$ в аморфному ПУ, і навіть у сегрегації цих областей у вигляді мікрокристалічної фази. Такий висновок можна зробити виходячи з появи вузьких дискретних максимумів на ШКРРП дифрактограмах СПУ-Со 5% і СПУ-Сr 5%. Привертає до себе увагу те, що кутове положення цих дискретних максимумів на ШКРРП для СПУ-Со 5% і СПУ-Сr 5% збігається з кутовим положенням вторинних дифузних максимумів для СПУ-Со і СПУ-Сr. Ефективний розмір L кристалітів (як можливих центрів кристалоутворення) оцінений згідно рівняння Шерера для різних ПУ з напів-ширини вторинних максимумів на дифрактограмах має наномасштаб.

Наявність мікрокристалічних областей у плівках металовмісних ПУ спостерігається також на СЕМ і оптичних мікроснімках цих ПУ. Мікрозображення СЕМ крихкого криогенного поперечного зламу плівок ПУ фіксують у об'ємі плівок з моноіонними модифікаторами сферичні частинки з розмірами в діапазоні від 10 до 100 нм, рівномірно розподілені в аморфній фазі, та кристали, що є агрегатами сферичних та еліпсоїдальних структур, з лінійними розмірами від 10 до 200 мкм. Полігетероядерні координаційні центри формують у ПУ матриці гетерогенності складної будови і значно більшого розміру (рис.14).

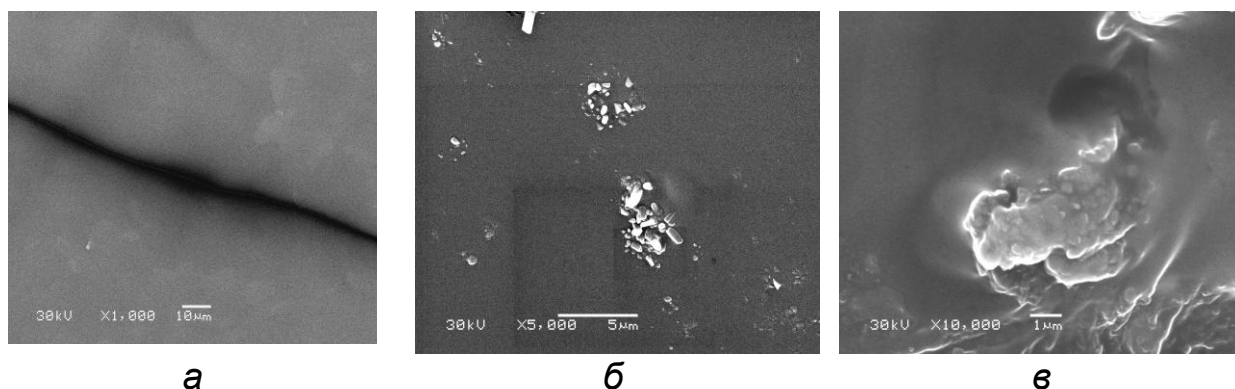


Рис.14. СЕМ мікрозображення поверхні поперечного криогенного зламу плівок СПУ: (а) - СПУ-0 збільшення в 5000 раз; (б) - СПУ-Сr 5% збільшення в 5000 раз; (в) - СПУ-СuСoNі збільшення в 10 000 раз.

Оптичні мікрозображення на просвічування плівок виявляють утворення значної кількості мікрокристалів у СПУ-Сr 5% і СПУ-Со 5%, що корелює з даними СЕМ та ШКРРП (рис.15.) Спостережені кристали мають колір подібний до відповідного хелату тривалентного металу $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (червоний) та $\text{Co}(\text{acac})_3$ (зелений). Враховуючи аморфність використаних олігоефірної та ізоціанатної компонент та здатність хелатів перехідних металів утворювати кристали, можна зробити висновок, що кристалічні області збагачені комплексами металів. Ці області можуть бути сформовані як самим модифікатором, так і його комплексами з макролігандами. Оптичні мікрозображення фіксують також мікрокристали у ЛПУ-Со і ЛПУ-Еu та в ЛПУ-Сu і ЛПУ-СuZn, утворення яких не проявляється у вигляді кристалічних рефлексів на дифракційних кривих

Часткову сегрегацію координаційної сполуки (яка відбувається незважаючи на гомогенне введення в ПУ та її іммобілізацію у полімері на молекулярному рівні за

рахунок комплексоутворення) можна пов'язати з гнучкою компонентою ПУ, яка

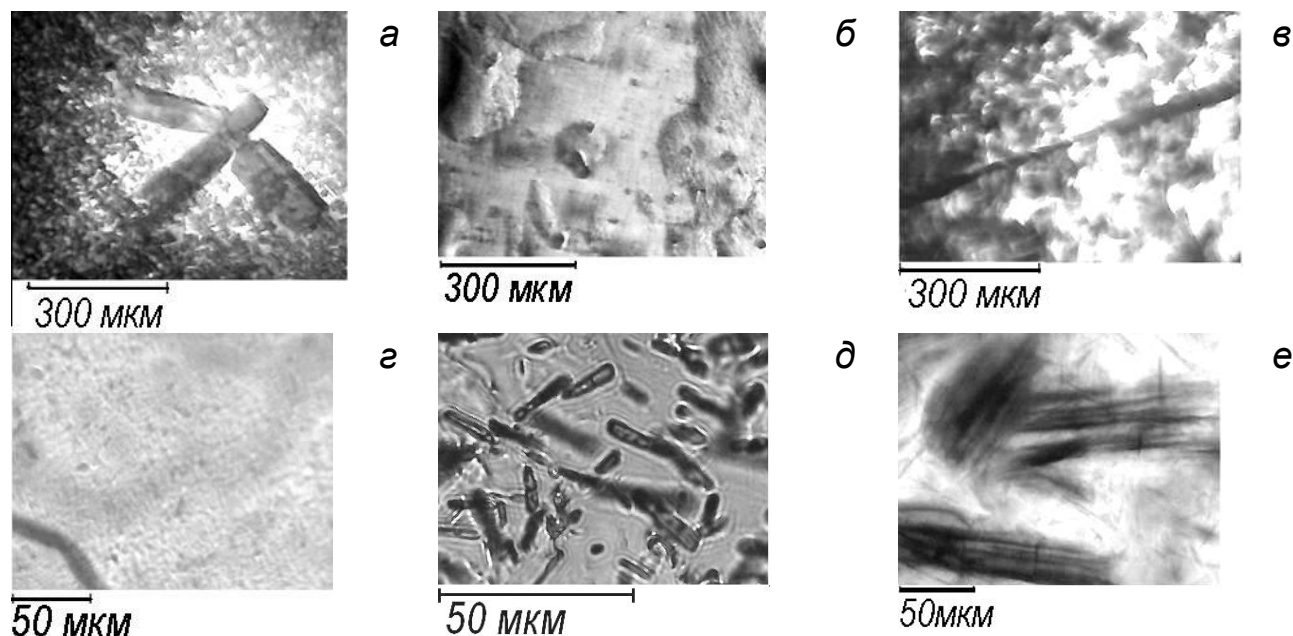


Рис.15. Оптичні мікробібраження поверхні ПУ плівок: (а) - СПУ-Сг 5%; (б) - СПУ-СuZn; (в) - СПУ-Со 5%; (г) - ЛПУ 0; (д) - ЛПУ Еu; (е) - ЛПУ Сu5%.

утворює менш стійкі комплекси з координаційними центрами. Більша її рухливість збільшує імовірність зближення металовмісних центрів у гнучкому блоці та заміщення одного з макролігандів на додаткову молекулу модифікатора.

Релаксаційні властивості металовмісних поліуретанів. Метод ДРА

Дослідження діелектричних характеристик вихідних та модифікованих СПУ та ЛПУ методом діелектричної релаксаційної спектроскопії з використанням для аналізу експериментальних даних формалізмів різного типу показало суттєве зростання рухливості макроланцюгів при іммобілізації у ПУ координаційних сполук металів *in situ*. Спостерігали зміну провідності досліджених ПУ при сталому струмі (табл.9) та вплив на неї додаткових агентів комплексоутворення для ЛПУ і СПУ, одержаних з використанням розчинників з різною здатністю до комплексоутворення (рис.16в).

Таблиця 9

Провідність ЛПУ і СПУ при сталому струмі

Система	σ_{dc} , См/см при температурі, °				
	20 ^{а)}	40	60	80	100
ЛПУ-0	$4,57 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-11}$	$6,87 \cdot 10^{-10}$		
СПУ-0	$1,78 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$6,95 \cdot 10^{-10}$	$0,47 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
ЛПУ-Cu	$1,04 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$			
ЛПУ-Cu ₂ Zn	$2,86 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$		
СПУ-Cu	-	-	$2 \cdot 10^{-9}$	$0,7 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
СПУ-Cu ₂ Zn	$2,47 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$
а) за двоелектродним методом; б) σ_{dc} з екстраполяції залежності $\sigma'(f)$ при $f \rightarrow 0$					

Зміни у величинах іонної провідності металовмісних ПУ корелюють зі змінами у рухливості макроланцюгів, причому для ПУ, структурованих гетерополярними

комплексам, провідність зростає на 2-3 порядки (до напівпровідникового рівня за 60°C). Аналіз залежності рухливості макроланцюгів та провідності при постійному струмі від довжини гнучкої компоненти виявив їх екстремальний характер з максимальним значенням цих характеристик для ПУ з подвійною довжиною гнучкої компоненти (ОПГ-2000) (рис.16г).

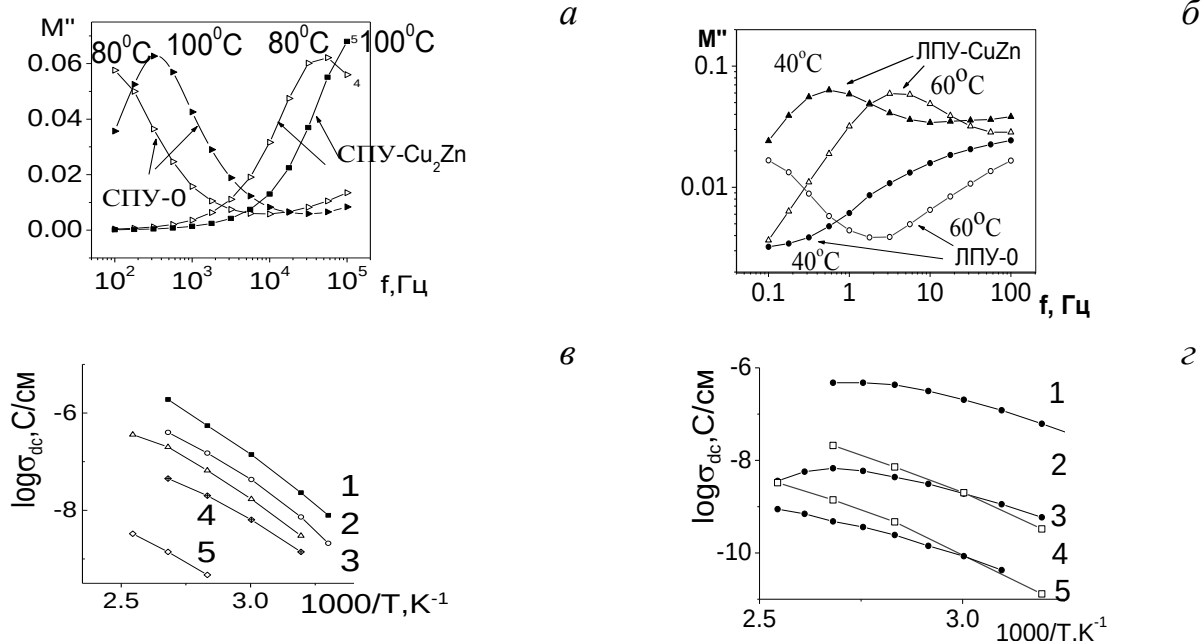


Рис. 16. Температурно-частотні залежності діелектричних характеристик поліуретанів: (а) - уявна частина електричних модулів СПУ- Cu_2Zn і СПУ-0; (б) - уявна частина електричних модулів ЛПУ- Cu_2Zn ; та провідність при постійному струмі: (в) - для СПУ- Cu_2Zn -ДМФА(1), СПУ- Cu_2Zn - CH_2Cl_2 (2), СПУ- Cu_2Zn -діоксан(3), СПУ- Cu (4), СПУ-0 (5); (г) - для СПУ- Cu_2Zn (ОПГ-1000) (1), СПУ- Cu (ОПГ-1000)(2), СПУ- Cu (ОПГ-2000) (3), СПУ-0 (ОПГ-2000) (4), СПУ-0 (ОПГ-1000) (5).

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

Хімічне зв'язування координаційного комплексу з макроланцюгом значно знижує рухливість металовмісних центрів структурування полімеру, однак це не впливає на здатність іона металу до додаткового комплексоутворення і формування макролігандних комплексів певної геометричної будови і симетрії.

Вплив комплексоутворення координаційних модифікаторів і електронної конфігурації іона металу на динаміку і структуру іонно-зшитих ПУ

Для металовмісних поліуретанів, одержаних при зшиванні ацетатами $Zn(2+)$, $Cu(2+)$ або $Ni(2+)$ лінійного форполімеру, продукту взаємодії макродіізоціанату на основі оліготетраметиленгліколю-1000 і ТДІ з діоксибензойною кислотою, використаною як подовжувач ланцюга, стехіометрична кількість введених іонів металів однакова і складає 0,24 моль/л.

Власний ЕПР сигнал мідь-вмісного вузла зшивання є характерним для тетрагональних хелатних комплексів. Оцінка згідно формули (10) ступеню ковалентності σ -зв'язку метал-ліганд у площині хелатного кільця дає значення

$\alpha^2=0,72$. Базуючись на цьому на рис.17 представлена будова вузла зшивання.

$$\alpha^2 = \frac{7}{6} \left[\frac{|A_z| - 0,5(|A_x| + |A_y|)}{P} + (g_z - 2) - \frac{5}{28}(g_x + g_y - 4) \right] + 0,03 \quad (10)$$

Використані ацетати двовалентних 3d-металів Zn(2+), Cu(2+) і Ni(2+) є хімічно однаковими і відрізняються лише електронною конфігурацією іона (3d¹⁰, 3d⁹ і 3d⁸, відповідно), однак динамічні характеристики металовмісних ПУ (табл.10), їх механічні властивості суттєво відрізняються. На різний характер комплексоутворення в цих ПУ вказують спектри ЕПР іонного пмз (рис.17, табл.10).

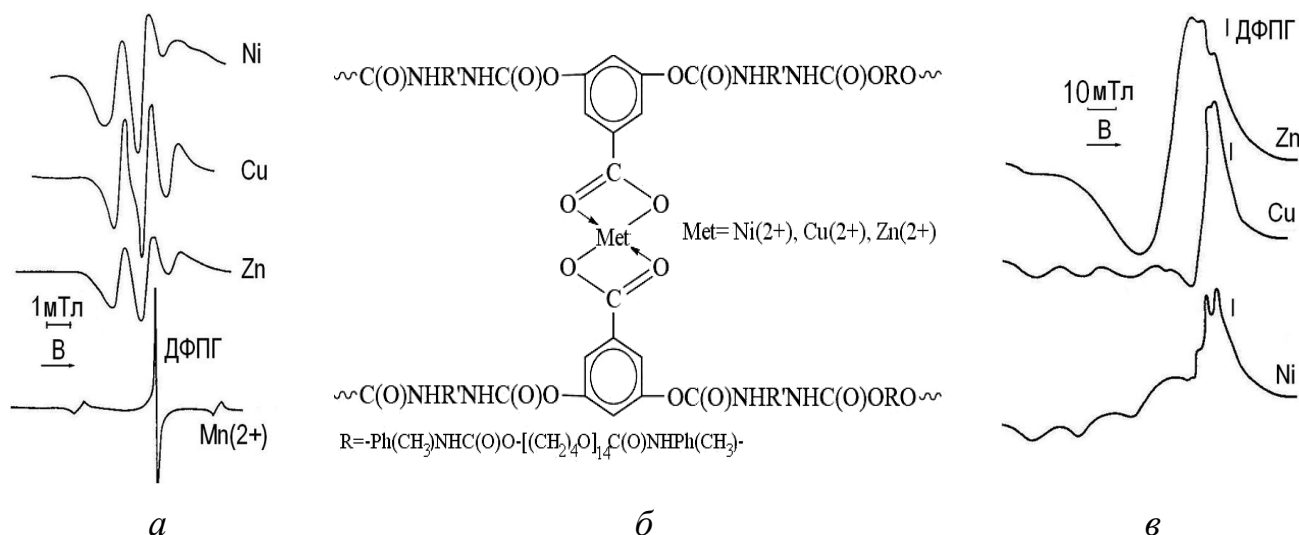


Рис. 17. Спектри ЕПР нітроксильного пмз (а) і комплексного пмз (в) та будова металовмісного вузла зшивання у ПУ (б).

Таблиця 10

Динаміка пмз та комплексоутворення у іонно-зшитих ПУ

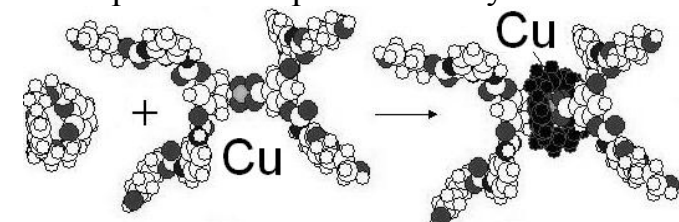
ПУ, зшитий іонами металу	Час кореляції нітроксильного пмз	Електронно-спінові параметри комплексного пмз				
		g_0	g_{II}	$A_{II}, \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}, \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$
ПУ _{Zn}	12	2,112	-	-	2,045	29
ПУ _{Cu}	17	2,134	2,288	168	2,057	27
ПУ _{Ni}	99	2,135	2,294	167	2,055	27
Незбурений пмз	-	2,113	2,276	187	2,048	28

Одержані результати можна пояснити з урахуванням можливості локального структурування таких систем, внаслідок реалізації певної симетрії внутрішньо- та зовнішньосферної координації за участі макролігандів у комплексах різної симетрії: Zn(2+) – переважно тетраедричними, Cu(2+) – переважно тетрагональними, Ni(2+) – тетрагональними і частково тетраедричними.

Важливу роль комплексоутворення металовмісного центру з макроланцюгом ілюструють відмінності релаксації структури полімерної матриці після теплової

обробки у розглянутих іонно-зшитих ПУ та у модельній системі, в якій іон металу ізольований від взаємодії з полімером макроциклом (дифензо18-краун-6) (рис.18).

Структура ізольованого від макроланцюгів іонного вузла зшивання практично не залежить від нагрівання матриці і параметри спектрів ЕПР, який відповідає початковому стану іонного центра, швидко відновлюється після охолодження (рис.18б, табл.11). Спектр ЕПР нагрітого неізовольованого мідь-вмісного вузла після охолодження зберігає вигляд широкого синглету (рис.18в). Цьому відповідає спотворена геометрія іонного вузла і велика кількість комплексів різного складу та



геометрії, характерні для високих температур. Вони значною мірою зберігаються при охолодженні завдяки суттєвому гальмуванню релаксаційних процесів внаслідок комплексоутворення

макроланцюгів з металовмісним центром.

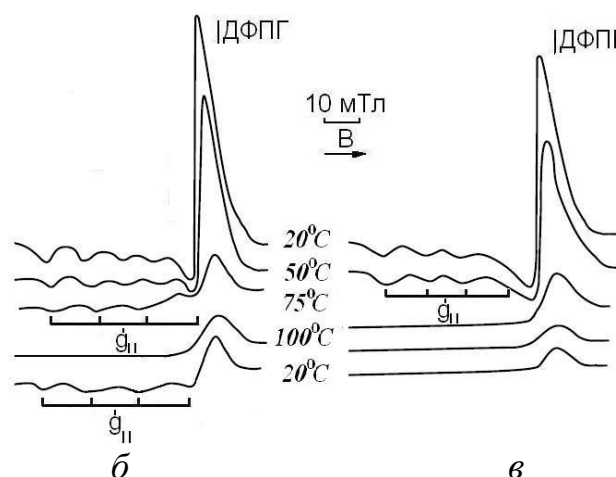
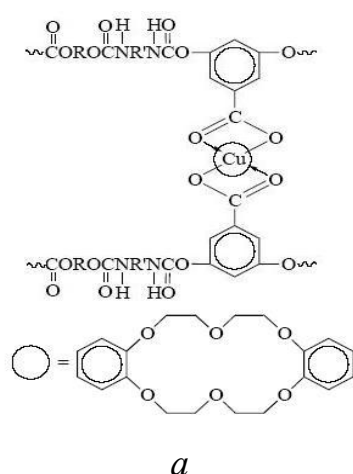


Рис.18. Будова модельного вузла зшивання (а) та власний ЕПР сигнал іона міді (2+) при тепловій обробці у модельній системі (б) і у іонно-зшитому ПУ (в).

Таблиця 11

Зміна параметрів спектрів ЕПР з температурою

Система	20°C			75°C			Охолоджена до 20°C		
	g_{II}	$A_{II} \times 10^4$, см ⁻¹	g_0	g_{II}	$A_{II} \times 10^4$, см ⁻¹	g_0	g_{II}	$A_{II} \times 10^4$, см ⁻¹	g_0
СПУ _{Cu}	2,346	161	2,160	-	-	-	-	-	-
СПУ _{Cu} -ДБК	2,334	160	2,155	2,314	176	2,141	2,321	159	2,151

Вплив хімічного зв'язування координаційних центрів на фізичне старіння та поверхневі властивості металовмісних полімерів

Вплив іонів металу на ступінь гетерогенності полімеру і утворення ними донорно-акцепторних зв'язків з полярними групами макролігандів має наслідком вплив і на релаксаційні процеси, які відбуваються у полімері з часом.

Зміна з часом спектрів ЕПР поліуретанів, що містять хімічно нейтральні

координаційні сполуки металів, проявляється у значному спрощенні надтонкої структури спектра, уширенні ліній в паралельній і перпендикулярній орієнтації, зникненні резонансного поглинання від кількох типів комплексів (рис.19а) та зміні параметрів спектрів, чутливих до комплексоутворення (табл.12). Це вказує на зрослу рухливість металовмісного центру у поліуретані, на перерозподіл донорно-акцепторних зв'язків у фізичній сітці і свідчить про зміну у часі міжмолекулярних взаємодій за участю іонів металів.

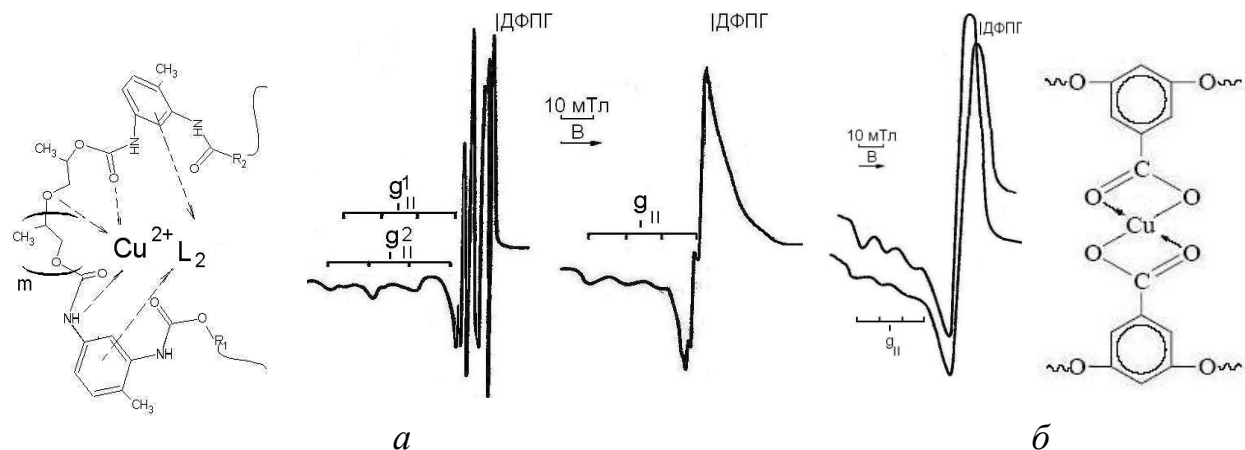


Рис.19. Зміна з часом спектрів ЕПР СПУ-Cu (а) і СПУ_{Cu} (б).

Таблиця 12

Зміна параметрів спектрів ЕПР з часом

Система	Щойно синтезований ПУ				Зістарений зразок	
	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \times 10^4, \text{см}^{-1}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp} \times 10^4, \text{см}^{-1}$	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \times 10^4, \text{см}^{-1}$
ПУ-Cu	2,251	170	2,277	179-	2,238	183
ПУ _{Cu}	2,320	152	2,314	176	2,321	159

Для ПУ, які містять іони металу у структурі макроланцюга зміни, зумовлені старінням, є менш вираженими через стеричні причини і обмежену рухливість іонного центру. Для цих систем також спостерігали тенденцію до спрощення надтонкої структури в процесі старіння, крім того спектр характеризується збільшенням анізотропії g-фактора при практично незмінних значеннях паралельної компоненти, що вказує на зміну симетрії плоского квадрата в оточенні іона металу при одночасному збереженні хімічного оточення іона міді.

Концентрування полярних груп ПУ навколо металовмісного координаційного центру супроводжується витісненням неполярної компоненти у зовнішню сферу утвореного кластеру (рис.20). У випадку валентно зв'язаних з макромолекулою іонів металу таке структурування супроводжується їх інкапсуляцією в об'ємі полімеру (внаслідок обмеженої рухливості металовмісних центрів). Введення в ПУ *in situ* хімічно інертних комплексів металів сприяє підвищенню поверхневого натягу системи за рахунок металовмісних центрів, розташованих на поверхні полімеру. Сполука металу, введена в уже сформований полімер, практично не впливає на поверхневий натяг ПУ.

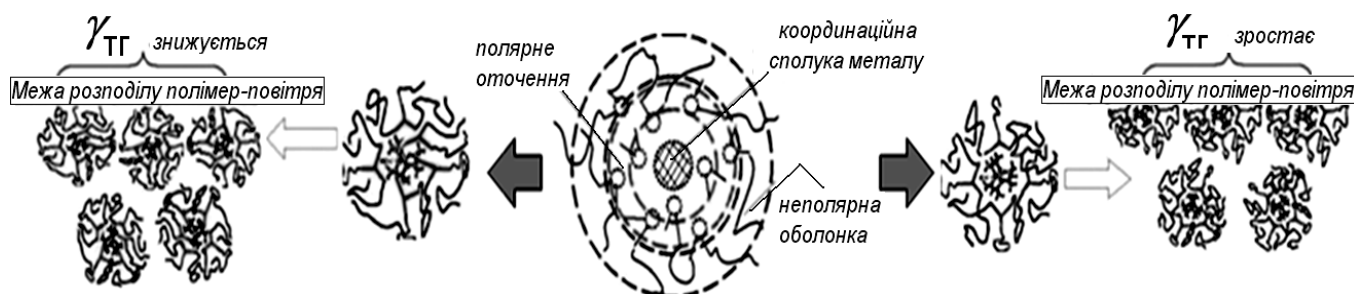


Рис.20. Вплив способу введення сполуки металу у полімер на величину поверхневого натягу.

Висновок про збільшення з часом рухливості гнучкої компоненти металонаповнених ПУ, зроблений на підставі результатів ЕПР, узгоджується з падінням з часом величини поверхневого натягу (γ_{TG}) зразків (табл.13), оскільки рухливість полімерних ланцюгів, що зростає, збільшує імовірність виходу на поверхню неполярних фрагментів гнучкого блоку, та узгоджується з даними дослідження в'язкопружної поведінки ПУ методом ДМА.

Таблиця 13

Величина поверхневого натягу ПУ

Система	Вміст іонів металу, % мас.	Щойно синтезований ПУ - γ_{TG} , мН/м	Зістарений зразок - γ_{TG} мН/м
СПУ (ОТМГ, ТДІ, ТМП)-0	-	41,2	32,4
СПУ (ОПГ, ТДІ, ТМП)-Cu	0,24	45,0	30,0
СПУ (ОТМГ, ТДІ, ТМП)- Cu	0,24	45,4	32,9
СПУ (ОТМГ, ТДІ, ТМП)- Cr	0,18	49,0	33,3
СПУ _{Pb} (ПДА, ТДІ, ДОБК)	15,10	39,4	36,0
ЛПУ _{Cu} (ПДА, ТДІ, ОБК)	4,70	38,2	35,3

Для плівок зістарених іонно-зшитих та іонно-подовжених плівок зміни γ_{TG} , пов'язані із зміною у часі міжмолекулярних взаємодій за участю ковалентно зв'язаних іонів металів є значно менше вираженими

Вплив вмісту модифікатора та топології полімеру на люмінесцентні властивості поліуретанів

Лінійні та сітчасті поліуретани з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками європію (3+), тербію (3+) та гетерополіядерним комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляють люмінесцентні властивості.

ПУ-Eu демонструють фотолюмінесценцію в червоній області видимого спектра при УФ-опроміненні: інтенсивну широку смугу в області $\lambda=610-635$ нм ($^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ -перехід) та смуги малої інтенсивності переходів $^5\text{D}_0-^7\text{F}_{0,1,3,4}$ (580, 600, 660, 680 нм). На інтенсивність люмінесценції ПУ-Eu 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 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ в СПУ- Eu зростає як 1:3.3:9.2. Інтенсивність смуги цього переходу в ЛПУ- Eu зростає зі збільшенням вмісту модифікатора як 1:1,8:2,4 (рис.21).

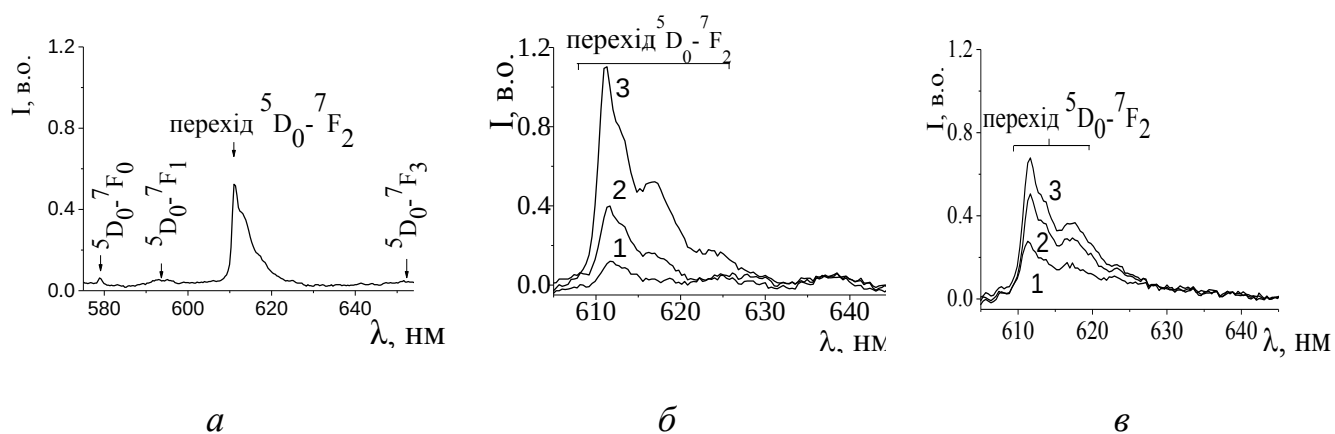


Рис.21. Спектр люмінесценції: Eu(fod)_3 (а), смуги переходу $5D_0-7F_2$ для СПУ-Еу (б) та ЛПУ-Еу (в) з вмістом Eu(fod)_3 -0.5%(1); 1%(2) та 5%(3) при УФ-опроміненні ($\lambda=365$ нм).

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 присутністю додаткових лігандів у зовнішній координаційній сфері Еу (3+), яка сприяє підсиленню люмінесценції. Це підтверджується і значно більш високою інтенсивністю люмінесценції тетракоординованих комплексів Еу(3+) у порівнянні з трикоординованим Eu(fod)_3 , а також зростанням інтенсивності люмінесценції при введенні тетракоординованих комплексів європію у поліуретанову матрицю.

Вплив координаційних сполук металів на теплофізичні та термомеханічні характеристики металовмісних поліуретанів

Згідно даних ДСК спостерігається незначне підвищення температури склування олігоетерної складової макромолекул ПУ при введенні 1%мас. β -дикетонатів двовалентних Cu і Ni та деяке її зниження для ПУ, сформованих у присутності 1% мас. β -дикетонатів тривалентних Co і Cr (табл.14). Збільшення вмісту Cu(acac)_2 у СПУ супроводжується збільшенням ΔC_p та зміщенням температури склування в область вищих температур і розширенням температурного інтервалу склування. Це відповідає збільшенню частки сегментів, рухливість яких знижена внаслідок комплексоутворення.

Таблиця 14

Температурні характеристики металовмісних ПУ

Система	СПУ					ЛПУ		
Катіон металу	-	Cu(2+)	Ni(2+)	Co(3+)	Cr(3+)	-	Cu(2+)	Co(3+)
T_g, K	256	255	254	256	257	257	257	259
$\Delta T, K$	19	18	17	20	17	57	31	40

Дослідження в'язкопружної поведінки металовмісних ПУ методом ДМС також відзначають падіння рухливості їх гнучких блоків у порівнянні з безметальними ПУ, що веде до зсуву температур склування ПУ в бік вищих температур. Зміни інтенсивності максимуму на температурній залежності механічних втрат є протилежними для сполук двовалентних (Cu, Ni) та тривалентних

(Co,Cr) катіонів металів. Це корелює з рентгеноструктурними даними та даними ЕПР і вказує на різницю у перерозподілі водневих зв'язків між поліетерною і ізоціанатною складовою ПУ у присутності координаційних центрів різної симетрії, зумовлену різним характером їх комплексоутворення з макроланцюгом.

ВИСНОВКИ

Встановлення впливу характеру взаємодії «макромолекула – сполука металу» 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.

1. 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 іонних 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.

2. 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 функційних груп компонентів напів-ВПС з різною здатністю до комплексоутворення. У порівнянні з безметальною напів-ВПС комплексоутворення і вплив на характеристики полімерів сполук $\text{Cu}(2+)$ і $\text{Fe}(3+)$ є подібним і протилежним до впливу сполуки $\text{Cr}(3+)$.

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 $\text{Fe}(\text{acac})_3$, яка утворює комплекси з обома компонентами системи.

4. Вплив гетерополіметалічних координаційних комплексів, практично невідомих донедавна як модифікатори полімерів, суттєво відрізняється від впливу моноіонних хелатних сполук внаслідок незвичної координації іонів металів і одночасної дії координаційних центрів різної симетрії. Зокрема, збільшення кількості іонів у координаційних центрах супроводжується збільшенням на 1-2 порядки розмірів

гетерогенностей і зростанням на 2-3 порядки іонної провідності поліуретанів та суттєвим зростанням рухливості макроланцюгів.

5. Обмеження рухливості координаційного центру структурування при його хімічному зв'язуванні проявляється у залежності характеристик поліуретанів, зшитих ацетатами двовалентних $\text{Ni}(d^8)$, $\text{Cu}(d^9)$, $\text{Zn}(d^{10})$ від електронної конфігурації іона металу у вузлі зшивання а також у особливостях фізичного старіння систем з валентно зв'язаними з полімером іонами металів, при якому хімічне оточення іонів металу зберігається, тоді як за відсутності валентного зв'язування іонів металу з макроланцюгом процес фізичного старіння супроводжується зміною міжмолекулярних взаємодій за участю іонів металів з утворенням більш енергетично вигідних комплексів.

6. Здатність сполук металів координувати полярні групи полімеру навколо іонних 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 іонно-зшитих або іонно-подовжених поліуретанів.

7. 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 іонних центрів сполуки металу.

8. 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.

9. Інтенсивність люмінесценції координаційних сполук європію (3+), тербію (3+) та гетерополіядерного комплексу $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, іммобілізовані *in situ* у поліуретані, залежить від топології системи, є вищою у зшитих ніж у лінійних поліуретанах і суттєво перевищує люмінесценцію ізольованих комплексів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Lipatov Yu.S. 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, Yu.M.Nizelskii, A.E.Fainerman // Journal of Polymer Materials. – 1997. – V. 14, № 3. – P. 263–268.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні та проведенні експерименту, інтерпретації результатів, написанні статті.

2. Липатов Ю.С. Влияние соединений металлов на физическое старение полиуретанов / Ю.С.Липатов, Ю.М.Низельский, **Н.В.Козак**, В.Ф.Росовицкий, А.Е.Файнерман, Л.Ф.Косянчук, Н.В.Бабкина // Высокомолекулярные соединения. Сер.А. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1308–1315.

Особистий внесок дисертанта: у часті у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, участь у інтерпретації результатів та написанні статті.

3. **Козак Н.В.** Исследование методом парамагнитного зонда строения полиуретанов, сшитых ионами двухвалентных 3d-металлов / **Н.В.Козак**, Л.Ф.Косянчук, Ю.С.Липатов, Ю.М.Низельский, О.И.Антоненко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 90–94.

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написанні статті.

4. Косянчук Л.Ф., Влияние ионов $Zn(2+)$, $Cu(2+)$, $Ni(2+)$ на строение сшитых сегментированных полиуретанов, изученное методом парамагнитного зонда / Л.Ф.Косянчук, **Н.В.Козак**, Ю.С.Липатов, Ю.М.Низельский, О.И.Антоненко // Высокомолекулярные соединения Серия А. – 2000. – Т. 42, № 12. – С. 2104–2110.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні та проведенні експерименту, інтерпретація результатів, написання статті.

5. Косянчук Л.Ф. Состояние иона меди в полиуретане, сшитом ацетатом меди или комплексом ацетата меди с дибензо-18-краун-6 / Л.Ф.Косянчук, **Н.В.Козак**, Ю.М.Низельский, Ю.С.Липатов // Высокомолекулярные соединения Серия А. – 2002. – Т. 44, № 7. – С. 1175–1184.

Особистий внесок дисертанта: ЕПР дослідження та комп'ютерне моделювання, інтерпретація результатів, написання статті.

6. Трофимчук А.К. Комплексообразование $Cu(II)$ со смешанолигандными amino- и меркаптопропильными группами, ковалентно связанными с поверхностью силикагеля / А.К.Трофимчук, В.А.Кузовенко, **Н.В.Козак**, Ю.Н.Низельский // Украинский химический журнал - 2003. - Т. 69, №10.- С. 73-76.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

7. Трофимчук А.К. Комплексообразование меди (II) на силикагелях, химически модифицированных одновременно этилендиаминными и меркаптопропильными группами / А.К.Трофимчук, В.А.Кузовенко, **Н.В.Козак**, Ю.Н.Низельский // Украинский химический журнал. - 2004. - Т. 70, №2.- С. 30-35

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

8. **Козак Н.В.** Вплив β -дикетонатів тривалентних металів на структурні зміни у напів-ВПС на основі ПУ-ПММА / **Н.В.Козак**, Н.В.Мніх, Л.Ф.Косянчук, Ю.М.Низельський // Вопросы химии и химической технологии.- 2004.- №6.-С.86-90

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написанні статті.

9. Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия $Cu(II)$ на поверхности силикагеля, активированного одновременно меркапто- и аминокпропильными группами / А.К.Трофимчук, В.А.Кузовенко, **Н.В.Козак**, В.Н.Лосев // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 124–138.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

10. **Козак Н.В.**, Вплив біс(етилацетоацетату) міді(2+) на рухливість парамагнітного зонда ТЕМПО та термоокиснювальну деструкцію напів-ВПС на основі поліуретану та полі метилметакрилату / **Н.В.Козак**, Н.В.Мніх, Л.Ф.Косянчук,

Г.М.Нестеренко, Ю.М.Нізельський // Украинский химический журнал. - 2005. - Т. 71, №7-8.- С. 122 – 127.

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написанні статті.

11. Кобилінський С.М., Особливості комплексоутворення іонів міді з хітозаном / С.М.Кобилінський, С.В.Рябов, **Н.В.Козак**, Ю.М.Нізельський, Ю.Ю.Керча // Украинский химический журнал. – 2005. – Т. 71, № 1. – С. 27–31.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, участь і інтерпретації результатів та написанні статті.

12. **Козак Н.В.** Влияние молекулярного структурирования несовместимой системы линейный полимер – сетчатый полимер на ее микрогетерогенность при воздействии хелатов 3d-металлов / **Н.В.Козак**, Ю.М.Нізельський, Л.Ф.Косянчук, С.Д.Несин // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. – Т. 46, № 4. – С. 252–256.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та написання статті.

13. Нізельський Ю.М. Наноструктурна неоднорідність ПУ-сіток, сформованих у присутності β-дикетонатів металів / Ю.М.Нізельський, В.І.Штомпель, **Н.В.Козак**, Н.В.Мніх // Доповіді НАН України. – 2005. – № 10. – С. 142–148.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

14. Липатов Ю.С. Комплексообразование β-дикетонатов Fe(3+), Cu(2+), Cr(3+) с полиуретаном и полиметилметакрилатом в полу-взаимопроникающих сетках и его влияние на проходящее в них фазовое разделение / Ю.С.Липатов, Л.Ф.Косянчук, **Н.В.Козак**, Н.В.Яровая, Г.Я.Менжерес // Высокомолекулярные соединения Серия А. – 2006. – Т. 48, № 4. – С. 616–623.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

15. Косянчук Л.Ф. Кинетика формирования системы линейный полимер–сетка в присутствии хелатов 3d–металлов / Л.Ф.Косянчук, **Н.В.Козак**, О.И.Антоненко, Г.Я.Менжерес, Ю.С.Липатов // Теорет.эксперим.химия. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 351–356.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

16. Нізельський Ю.М.. Міжмолекулярна взаємодія етилацетоацетату міді з лінійними поліуретанами / Ю.М.Нізельський, Ю.В.Скакун, **Н.В.Козак**, В.І.Штомпель // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 4. – С. 308–313.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні і проведенні експерименту, інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

17. **Kozak N.** .Formation of nanostructures in multi component systems based on organic polymer and coordination metal compound / **N.Kozak**, Yu.Nizelskii, N.Mnikh, V.Shtompel, O.Grischuk // Macromolecular Symposia. – 2006. – V. 243. – P. 243–262.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні та проведенні експерименту, інтерпретація результатів, написання статті.

18. Nizelskii Yu. *In situ* nanostructured polyurethanes with immobilized transition metal coordination complexes / Yurii Nizelskii, **Nataly Kozak** // Macromolecular Science. Part B. – 2006. – V. 46. – P. 97–110.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів, написання статті.

19. Нізельський Ю.М. Структурування поліуретанів, що містять координаційні сполуки металів / Ю.М. Нізельський, Ю.В. Скакун, **Н.В. Козак**, Є.В. Лобко // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 30, № 2. – С. 113–118.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні і виконанні експерименту, інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

20. Нізельський Ю.М. Електричні та механічні властивості лінійних поліуретанів, модифікованих етилацетоацетатом міді / Ю.М. Нізельський, Ю.В. Скакун, **Н.В. Козак**, Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, В.В. Давиденко, О.А. Нестеров // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 218–221.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні і виконанні експерименту, інтерпретація результатів, участь у написанні статті

21. Скакун Ю.В. Електричні та механічні властивості лінійних поліуретанів, модифікованих координаційними сполуками металів / Ю.М. Нізельський, Ю.В. Скакун, **Н.В. Козак**, Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, В.В. Давиденко, О.А. Нестеров // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – №4. – С. 62–65

Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

22. Липатов Ю. С. Фазовое разделение в полу-взаимопроникающих полимерных сетках на основе сшитого полиуретана и линейного полиметилметакрилата, содержащих хелаты железа, меди, и хрома / Ю.С. Липатов, Л.Ф. Косянчук, **Н.В. Козак**, Н.В. Яровая, Н.В. Бабкина // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2008. – Т. 50, № 4. – С. 666–677.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

23. Kosyanchuk L.F. Reaction Kinetics and Macromolecule - Metal Chelate Complex Formation in Metal Containing Semi- Interpenetrating Polymer Networks Based on Cross-Linked Polyurethane and Linear Poly(methyl methacrylate) / L.F. Kosyanchuk, **N.V. Kozak**, O.I. Antonenko, Yu.M. Nizelskii, Yu.S. Lipatov // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – V.2, №4. – P. 263 – 270

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

24. **Козак Н.В.** Метод нітроксильних зондів для дослідження молекулярної динаміки і гетерогенної структури металовмісних полімерів / **Н.В. Козак** // Полімерний журнал.—2009.—Т.31, №3.—С. 207–213.

25. **Козак Н.В.** Поверхневі властивості поліуретанів, що містять β-дикетонат європію(III) / **Н.В. Козак**, Є.В. Лобко, Л.М. Перепелиціна, В.Ф. Бабіч, Н.М. Харченко // Український хімічний журнал. –2010. –Т.76, № 7-8. – С. 120–126.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні виконанні експерименту, інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

26. Лобко Є.В. Фотолюмінесценція поліуретанів, модифікованих хелатними сполуками три- та чотири координованого європію(3+) / Є.В.Лобко, **Н.В.Козак**, С.Б.Мешкова, З.М.Топилова, В.В.Клепко // Полімерний журнал.—2010.-Т.32, №8.-С. 410-415.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, інтерпретація результатів, участь у написанні статті.

27. Лобко Є.В. Теплофізичні властивості сітчастих поліуретанів, модифікованих ацетилацетонатом міді (2+) / Є.В.Лобко, **Н.В. Козак**, Р.В. Дінжос Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко // Полімерний журнал.—2011.-Т.33, №4.-С.316-321.

Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

28. **Kozak N.** Complex formation in Copper chelate containing polyurethanes. influence of fluorine / **N.Kozak** Eu. Lobko, V. Klepko // Current trends in polym. Sci.-2011.-,V.15.- P.101-105

Особистий внесок дисертанта: планування і участь у проведенні експерименту, інтерпретація результатів та написання статті

29. **Козак Н.В** Bottom-up наноструктурированные полиуретаны с иммобилизованными *in situ* координационными комплексами металлов / **Н.В.Козак** Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах Наукова думка,2012.- розділ 9 (С.214-242).

30. **Козак Н.В** Фізико-механічні властивості сітчастих та лінійних поліуретанів, модифікованих координаційними сполуками металів / **Н.В.Козак**, Є.В.Лобко, Р.В.Дінжос, Г.М.Нестеренко, В.В.Клепко // Вопросы химии и химической технологии.- 2012.- №1.-С.46-51

Особистий внесок дисертанта: планування і участь у проведенні експерименту, інтерпретація результатів та написання статті

31. **Kozak N.** Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized in situ Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. Polymer Topology - Structure and Properties Relationship / **N.Kozak**, Eu.Lobko // „Polyurethane”, InTech, 2012

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написання розділу

32. Лобко Є.В. Люмінесцентні та механічні властивості сітчастих поліуретанів, модифікованих полігетероядерним комплексом $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Є.В.Лобко, **Н.В.Козак**, С.Б.Мешкова, В.В.Кокозей, Е.М.Чигорін, П.Г.Дога, В.В.Клепко // Український хімічний журнал. –2014. –Т.80, № 7-8. – С.69–73.

Особистий внесок дисертанта: планування і участь у проведенні експерименту, написання статті

33. **Козак Н.В** Металовмісні модифікатори для координаційного структурування *in situ* полімерних систем / Н.В.Козак // Полімерний журнал.—2014.-Т.36, №3.-С.223-231.

34. **Козак Н.В.** Використання методу парамагнітного зонда при дослідженні релаксації структури поліуретанових сіток після теплової обробки / **Н.В.Козак**, Ю.С.Ліпатов, Ю.М.Нізельський // Фізика конденсованих високомолекулярних

систем. – 1998. – № 6. – С. 128–130.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні та проведенні експерименту, інтерпретації результатів, написанні статті.

35. **Козак Н.В.** Низькомолекулярні металовмісні прекурсори та модифікатори для формування наноструктурованих полімерних систем та полімери на їх основі / **Н.В.Козак**, Г.М.Нестеренко, С.Д.Несін, Н.В.Мніх, Ю.М.Нізельський // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 1435–1454.

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написанні статті

36. **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.

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написанні статті.

37. Нізельський Ю.М. Наноструктурування в поліуретанах з полімер-імобілізованими *in situ* комплексами металів / Ю.М.Нізельський, **Н.В.Козак**, В.І.Штомпель, Н.В.Мніх, О.І.Гришук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3, № 2. – С. 445–464.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні експерименту, ЕПР дослідження, інтерпретація результатів та участь у написанні статті.

38. Нізельський Ю.М. Лінійні та сітчасті поліуретани, що містять координаційні центри наноструктурування / Ю.М.Нізельський, **Н.В.Козак**, Н.В.Мніх, Ю.В.Скакун // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, № 2. – С. 435–443.

Особистий внесок дисертанта: планування досліджень, участь у проведенні та інтерпретації експерименту і написання статті.

39. **Kozak N.V.** Liquid diffusion in polyurethane networks modified by metal complexes / **N.V.Kozak**, V.V. Klepko, V.I.Slisenko, O.A.Vasilkevich// IV International Conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, Kyiv, May 23-25, 2008.

40. Пат. 82006 Україна МПК C08G18/2,C08G 18/10, C 08 K 3. Спосіб одержання поліуретанів з напівпровідниковим рівнем провідності / **Н.В. Козак**, Ю.М. Нізельський, Н.В. Мніх, В.М. Кокозей, О.І. Гришук, Г.М. Нестеренко; власник ІХВС НАН України. – №200608156; заявл. 20.07.2006; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4.

41. Пат. 100649 Україна МПК C08K3/00,C07F15/02, C 07 F 3. Застосування гетерометалічного комплексу формули $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$, в якому L- залишок від H_2L -продукту конденсації саліцилового альдегіду та моноетаноламіну, як модифікатора поліуретану / В.М.Кокозей, **Н.В.Козак**, Е.М.Чигорін, Є.В.Лобко; власник КНУ ім.Т.Г.Шевченка; заявл. 16.02.2012; опубл.10.01.2013, Бюл. № 1.

АНОТАЦІЯ

Козак Н.В. Поліуретанові системи різної топології, сформовані у присутності координаційних сполук металів. - Рукопис.

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

Дисертація присвячена дослідженню впливу міжмолекулярних взаємодій «макромолекула – сполука металу» на структуру, молекулярну динаміку і властивості металовмісних поліуретанів різної топології (лінійні, зшиті, напів-ВПС) в залежності від симетрії, електронної конфігурації і кількості іонів в координаційних сполуках металів, іммобілізованих у полімерній матриці *in situ*.

Показано, з використанням системи парамагнітних зондів різної природи, що комплексоутворення сполук металів з макроланцюгом і формування вузлів координаційного зшивання та відповідної просторової сітки фізичних зв'язків є вирішальним фактором впливу на структурування і властивості розглянутих поліуретанів. Формування у металовмісних поліуретанах такої сітки підтверджено експериментально.

Встановлено прояв додаткових рівнів ближнього впорядкування у аморфних металовмісних поліуретанах, в яких одночасно формуються гетерогенності наномасштабу різної природи – органічні та металовмісні. Показано залежність релаксаційних, поверхневих, термомеханічних і люмінесцентних властивостей, динамічних характеристик та теплового старіння металовмісних поліуретанів від особливостей їхнього структурування під впливом координаційних модифікаторів різної будови і симетрії, а також від присутності додаткових агентів комплексоутворення. Показано вплив хімічного зв'язування сполуки металу з макроланцюгом на структурування *in situ* та властивості металовмісних поліуретанових систем.

Ключові слова: поліуретани різної топології, координаційні сполуки металів, комплексоутворення, ЕПР, парамагнітні зонди, наноструктурування.

ABSTRACT

Kozak N.V. Polyurethane systems of various topology formed in the presence of coordination metal compounds.- Manuscript.

Thesis for doctor's degree by specialty 02.00.06 – macromolecular chemistry. - The Institute of macromolecular chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2016

Influence of the weak «macromolecule - metal» interactions was analyzed on the structure, molecular dynamics and properties of metal-containing amorphous polyurethanes of various topology (linear, cross-linked, semi-IPN) depending on symmetry, electron configuration as well as on quantity of ions in coordination compound of $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$, $3d^8$, $3d^9$, $3d^{10}$, $4d^{10}$ and $4f$ metals that was polymer-immobilized *in situ*. To perform diagnostics of metal-containing polymer with immobilized *in situ* mono-ion or polyheteronuclear structuring sites the system of nitroxyl and complex paramagnetic probe was proposed.

It was shown that complex formation between metal compound and functional groups of the forming polymer causing the appearance of additional physical network has a decisive influence on the polyurethane structuring and properties. The analysis of dynamic of low molecular probes gives experimental evidence of existence of additional coordination bonds network in metal-contained polyurethanes.

The relationship was found between modified the polyurethanes structure and the spatial symmetry of the coordination sites, formed by metal cations of various valences.

Immobilization *in situ* mono- and polyheteronuclear coordination compounds of

transition and rear-earth metal in polyurethanes is accompanied by enrichment of polymer matrix with nanosized macroligand metal complexes formed simultaneously with organic nanosize structures characteristic for metal-free polymer. The presence of additional short-ordering levels was revealed in metal containing organic matrix, where heterogeneities of different nature – organic and metal containing can form at the same time. This favours creation of a new hierarchy in structural organization of the modified polyurethane and causes changes in its dynamic, relaxation, optical, dielectric, surface etc. properties.

It was found that there is a limit for saturation of polyurethane with trivalent metal β -diketonate coordination centres. According to X-ray data and SEM as well as optical transmission microscopy, the introduction of 5% trivalent metal chelate complex in polyurethane leads to partial segregation of metal-containing sites and their segregation as crystalline micro regions. In segmented polyurethane that process is due to different complex ability of the polyurethane soft and hard blocks relative to metal compound.

The influence of covalent binding of metal contained centre with macrochain was analyzed on structural changes and properties of metal modified polyurethanes.

The dependence was shown of dielectric relaxation properties of linear and cross-linked polyurethanes on peculiarities of the polymer structuring in the presence of both coordination modifiers and additional complexing agents introduced in reaction mixture. In the presence of polyheteronuclear modifiers the drastic increasing of macrochains mobility was observed as well as increasing of the polyurethane conductivity (2 to 3 orders) up to semi-conducting level. Ionic conductivity level of linear polyurethanes was at least one order lower than ionic conductivity of cross-linked polyurethanes.

The presence of additional ligands in the outer coordination sphere of Eu (3+) in the polyurethane matrix causes essential increasing of luminescence intensity of the rear-earth metal. The intensity of Eu-containing polyurethane luminescence grows as 1: 3: 9 in cross-linked polymer with Eu(fod)₃ content increasing as 0.5%, 1% and 5% were as in linear polymer luminescence intensity grows as about 1: 2: 3.

Key words: polyurethanes of various topologies, coordination metal compounds, complex formation, EPR, paramagnetic probe, nanostructurization.

АННОТАЦИЯ

Козак Н.В. Полиуретановые системы различной топологии, сформированные в присутствии координационных соединений металлов. - Рукопись.

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

Диссертация посвящена исследованию влияния межмолекулярных взаимодействий «макромолекула – соединение металла» на структуру, молекулярную динамику и свойства металлосодержащих полиуретанов различной топологии (линейные, сшитые, полу-ВПС) в зависимости от симметрии, электронной конфигурации и количества ионов в координационном соединении металла, иммобилизованного в полимере *in situ*.

Показано, с использованием системы парамагнитных зондов разной природы,

что комплексообразование соединений металлов с макроцепью и образование узлов координационного сшивания и соответствующей сетки физических связей является определяющим фактором влияния на структурирование и свойства рассмотренных полиуретанов. Образование в металлосодержащих полиуретанах такой сетки подтверждено экспериментально.

Установлено появление дополнительных уровней ближнего упорядочения в аморфных металлосодержащих полиуретанах, в которых одновременно формируются наномасштабные гетерогенности разной природы – органические и металлосодержащие. Показано зависимость релаксационных, поверхностных, термомеханических и люминесцентных свойств, динамических характеристик и теплового старения металлосодержащих полиуретанов от особенностей их структурирования под влиянием координационных модификаторов различного строения и симметрии, а также от присутствия дополнительных агентов комплексообразования. Показано влияние химического связывания соединения металла с макроцепью на структурирование *in situ* и свойства металлосодержащих полиуретановых систем.

Ключевые слова: полиуретаны разной топологии, координационные соединения металлов, комплексообразование, ЭПР, парамагнитные зонды, наноструктурирование.