

УДК: 678.01:539.4.014:544.163.3

З. Гаголкіна, канд. хім. наук;

Є. Лобко, канд. хім. наук  
lobko\_zhenia@i.ua;

В. Клепо, д-р фіз.-мат. наук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

В. Кокозей, д-р хім. наук;

С. Петрусенко, канд. хім. наук;

Н. Плюта, студ.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

В. Овсянкіна, канд. хім. наук

НТУУ "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ

### ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З ВВЕДЕНИМИ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛІЯДЕРНИМИ КОМПЛЕКСАМИ Ca/Cu ТА Sr/Cu

*Досліджено діелектричні та механічні властивості сітчастих поліуретанів з гетерополядерними комплексами, які містять металоцентри CaCu та SrCu. Показано, що рівень діелектричної провідності систем зростає майже у 1,5 рази, порівняно з вихідною матрицею. Міцність на розрив металовмісних систем зростає від 4,3 до 9,2 МПа.*

**Ключові слова:** сітчастий поліуретан, діелектричні властивості, механічні властивості, гетерополядерні комплекси

**Вступ.** Полімери, сформовані у присутності сполук металів, в тому числі координаційних, все частіше привертають увагу фахівців у різних галузях науки і техніки. Зокрема, останнім часом багато робіт присвячено отриманню металовмісних поліуретанових (ПУ) покриттів та матеріалів, завдяки їх механічній та термічній стійкості, еластичності та іншим властивостям [1].

Введення координаційних сполук металів у полімер покращує його механічні характеристики [2] завдяки дисипації внутрішніх напруг, спричинених відмінністю коефіцієнтів термічного розширення матеріалу та покриття. Так, додавання комплексів купруму (II) в ПУ веде до зростання міцності на розрив систем від 4,0 до 6,9 МПа (для лінійних ПУ) та від 4,9 до 9,6 МПа (для сітчастих ПУ) [3].

Окрім цього, іммобілізація *in situ* координаційних сполук металів в ПУ істотно впливає і на діелектричні властивості таких систем, які характеризуються йонною провідністю [2, 4, 5]. Йонний тип провідності характерний і для сегментованих ПУ із сполуками Cu(II) та Ni(II), введеними в ланцюг [6], а також для лінійних ПУ та сітчастих ПУ з введеними гетерополядерними сполуками перехідних металів [5]. Так, у роботі [5] спостерігалось підвищення протонної провідності в ПУ на 2–3 порядки, порівняно з вихідними ПУ. Такий ефект зумовлений взаємодією між функціональними групами полімерної матриці та координаційними сполуками металів, що супроводжується вивільненням гнучких сегментів і, відповідно, підвищенням їх сегментальної релаксації. Крім того, в роботах [7, 8] було розглянуто вплив зовнішньо-сферних аніонів гетерополядерних комплексів з фрагментами  $\text{Cu}_2\text{Mn}$  на структуру, механічні, термічні та діелектричні параметри сітчастих ПУ.

**Експериментальна частина.** Синтез сегментованих сітчастих поліуретанів (СПУ) проводили у дві стадії. На першій синтезували форполімер на основі поліпропіленгліколю (ППГ) з молекулярною масою 1000 та толуїлендіізоціанату (суміш 2,4-/2,6- ізомерів (80/20)). На другій стадії проводили реакцію зшивання триметилпропаном. З метою гомогенного розподілу модифікатора у полімерній матриці гетерополядерні комплекси металів вводили до реакційної суміші у вигляді диметилформамідних розчинів в кількості 1% мас.

Для синтезу металовмісних сітчастих поліуретанів було використано гетерополядерні комплекси складу  $[\text{Sr}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2(\text{SCN})_2]$ ,  $[\text{Ca}\{\text{Cu}(\text{HL})_2\}_2]\text{I}_2$  ( $\text{H}_2\text{L}$  – продукт конденсації о-ваніліну та моноетаноламіну). Надалі в тексті СПУ, модифіковані вищевказаними гетерополядерними комплексами ме-

талів, будуть позначені як СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3, відповідно, а вихідний немодифікований сітчастий поліуретан – як СПУ-0. Одержані СПУ є еластичними плівками, забарвленими в колір модифікатора.

Дослідження впливу гетерополядерних металокомплексів на механізми переносу заряду в СПУ проводили за допомогою діелектричної релаксаційної спектроскопії з використанням діелектричного спектрометра, реалізованого на базі моста змінного струму Р5083. Частотний інтервал цих досліджень складав від  $10^2$  до  $10^5$  Гц, а температурний – від 40 до  $120^\circ\text{C}$ . Аналіз експериментальних даних проводили з використанням таких формалізмів [9]: діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) і втрат ( $\epsilon''$ ), комплексної провідності ( $\sigma^*$ ), електричних модулів ( $M'$ ,  $M''$ ), імпедансів ( $Z'$ ,  $Z''$ ), для розрахунку яких використовували такі формули:  $\epsilon' = C_1/C_0$ ,  $\text{tg } \delta = \omega RC_1$ ,  $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta$ ,  $\sigma^* = \sigma' + \sigma''$ ,  $\sigma' = \omega \epsilon'$ ,  $M^* = M' + M''$ ,  $M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ ,  $M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ ,  $Z' = M' / (\omega C_0)$ ,  $Z'' = M'' / (\omega C_0)$ , де  $C_1$ ,  $C_0$  – відповідно ємність еталонного та вимірюваного конденсаторів,  $\omega$  – циклічна частота. З метою уникнення вкладів поверхневих поляризаційних ефектів, які є причиною зменшення інформативності залежностей  $\epsilon^*(f)$  у використаному частотному діапазоні, був використаний формалізм комплексного діелектричного модуля  $M^*$ .

Механічні дослідження проводились згідно з [10] на розривній машині Р-50 при навантаженні 0,5 кН. Швидкість розтягнення складала 10 мм/хв.

**Результати та обговорення.** Температурно-частотні залежності уявної частини електричного модуля ( $M''$ ) для вихідного СПУ-0 та СПУ-2 наведено на рис. 1.

На частотній залежності  $M''$  (рис. 1) спостерігаються максимуми в інтервалі температур  $60\text{--}120^\circ\text{C}$  (для СПУ-0) (рис. 1, а) та  $40\text{--}80^\circ\text{C}$  (для металовмісних СПУ) (рис. 1, б).

Ці максимуми пов'язані з релаксаційними процесами в СПУ. З підвищенням температури релаксаційні максимуми зсуваються в область вищих частот. Введення модифікатора у всіх випадках також призводить до значного зміщення максимумів у бік вищих частот при відповідних температурах, порівняно з СПУ-0. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням сегментальної рухливості гнучких блоків СПУ (олігоетерна компонента) за рахунок її вивільнення внаслідок структуривання систем при введенні координаційних сполук [7, 8].

На частотній залежності дійсної частини комплексної провідності ( $\sigma'$ ) спостерігається наявність плато провідності в області температур  $40\text{--}120^\circ\text{C}$  (рис. 2).

Згідно з рис. 2, частота, на якій спостерігається максимум на  $M''(f)$ , відповідає перегику на  $\sigma'(f)$ . Ця кореля-

ція також вказує на те, що максимуми на залежностях  $M''(f)$  (рис. 1) пов'язані з процесами релаксації провідності.

Спектри часів релаксації для СПУ розраховували з використанням рівняння  $\tau_{max} = 1/(2\pi f_{max})$ . Значення  $f_{max}$  було визначене з максимумів на  $M''(f)$ . Температурні залежності часу релаксації ( $\tau_{max}$ ) у координатах Арреніуса наведено на рис. 3.

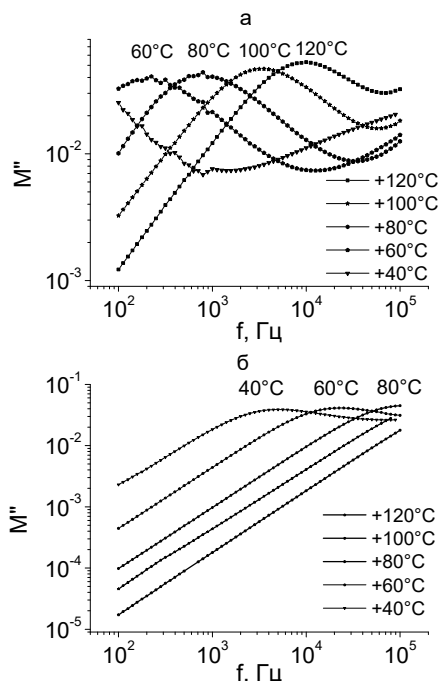


Рис. 1. Частотні залежності  $M''$  для СПУ-0 (а) та СПУ-3 (б) при різних температурах

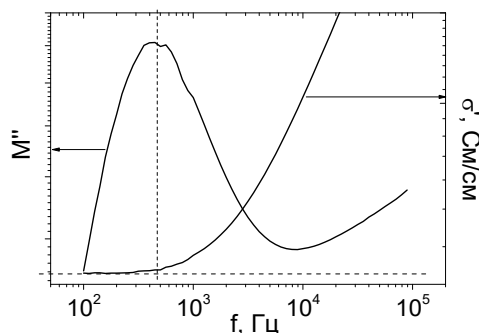


Рис. 2. Типова частотна залежність дійсної частини комплексної провідності ( $\sigma'$ ) та уявної частини електричного модуля ( $M''$ ) для СПУ-0

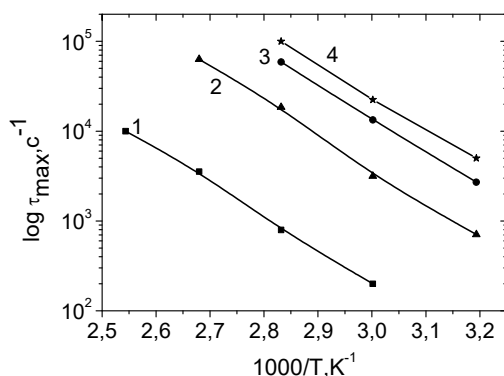


Рис. 3. Обернені температурні залежності часу релаксації для СПУ: 1 – СПУ-0; 2 – СПУ - 1; 3 – СПУ - 2; 4 – СПУ - 3

Аналіз результатів показує, що введення в СПУ гетерополіядерних металокомплексів у всіх випадках призводить до зменшення значень  $\tau_{max}$  у діапазоні температур 40–120°C. Це також вказує на збільшення молекулярної рухливості полімерних ланцюгів з введенням гетерополіядерних комплексів. При цьому така рухливість вища у випадку присутності в полімерній матриці комплексів з металоцентрами Ca/Cu.

Формалізм імпедансів  $Z''(Z')$  був використаний для розділення внесків об'ємної поляризації в системах та поляризаційних ефектів на межі розділу між СПУ і електродом. Аналіз  $Z''(Z')$  для ізотерм досліджуваних СПУ дає можливість обчислити значення провідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$ . Температурні залежності  $\sigma_{dc}$  для СПУ наведено на рис. 4.

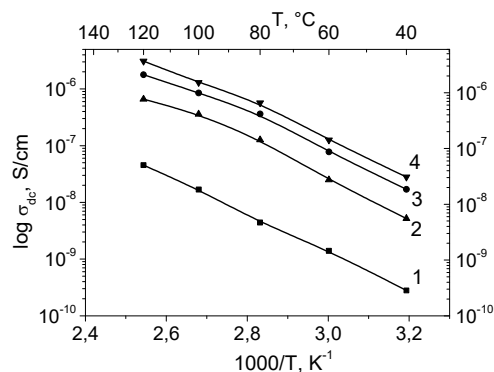


Рис. 4. Температурні залежності  $\sigma_{dc}$  для СПУ: 1 – СПУ-0; 2 – СПУ - 1; 3 – СПУ - 2; 4 – СПУ - 3

Як видно з рис. 4, провідність при постійному струмі ( $\sigma_{dc}$ ) для СПУ зростає зі збільшенням температури на 1–1,5 порядки. Таке підвищення провідності зі зростанням температури є характерним для йонного типу провідності та, в даному випадку, пов'язане зі збільшенням сегментальної рухливості олігоетерної компоненти СПУ [8, 9].

Введення комплексів металів в полімерну матрицю може покращувати механічні характеристики полімерів [2, 3, 8]. Одержані значення міцності на розрив ( $\sigma$ ) та відносного подовження при розриві ( $\epsilon_p$ ) для досліджених металовмісних СПУ наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Механічні характеристики  
для вихідного та металовмісних СПУ

Зразок	Міцність на розрив, МПа	Подовження при розриві, %
СПУ-0	4,3	420
СПУ-1	9,2	564
СПУ-2	8,4	560
СПУ-3	7,8	568

З табл. 1 видно, що введення гетерополіядерних комплексів металів в СПУ приводить до підвищення міцності на розрив системи на 3,5–4,9 МПа. Це пов'язано зі здатністю функціональних груп СПУ взаємодіяти з гетерополіядерними комплексами, тим самим створюючи додаткові фізичні вузли зшивання [8, 9]. Варто зазначити, що найвищим значенням міцності на розрив характеризується СПУ, модифікований комплексом Sr/Cu (СПУ-1). При цьому значення подовження при розриві для всіх досліджених металовмісних СПУ зростає в середньому на 144%.

**Висновки.** Таким чином, введення гетерополіядерних комплексів у сітчасті поліуретани веде до зростання рівня провідності систем на 1–1,5 порядки. При цьому спостерігається зростання значень міцності на розрив від 4,3 МПа до 9,2 МПа, а значення подовження при розриві – в середньому на 144%.

**Список використаних джерел**

1. Krol P. Prog. Mater. Sci., 2007, 52, 6, 915–1015.
2. Нізельський Ю.М., Скакун Ю.В., Козак Н.В., Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Давиденко В.В., Нестеров О.А. Полімерний журнал, 2007, 29(3), 218–221.
3. Nizel's'kyj Yu.M., Skakun Yu.V., Kozak N.V., Mamunia Ye.P., Yurzhenko M.V., Davydenko V.V., Nesterov O.A. Polimernyj zhurnal, 2007, 29(3), 218–221 (in Ukrainian).
3. Козак Н.В., Лобко Є.В., Клепко В.В. Вопросы химии и химтехнологии, 2012, 1, 46–51.
4. Kozak N.V., Lobko Ye.V., Klepko V.V. Voprosy himii i himtehnologii, 2012, 1, 46–51 (in Ukrainian).
4. Нізельський Ю.М., Скакун Ю.В., Лобко Є.В., Козак Н.В. Полімерний журнал, 2007, 29, 2, 113–118.
5. Nizel's'kyj Yu.M., Skakun Yu.V., Lobko Ye.V., Kozak N.V. Polimernyj zhurnal, 2007, 29, 2, 113–118 (in Ukrainian).
5. Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Клепко В.В. Фізика конденсованих високомолекулярних систем, 2007, 12, 48–57.
6. Pissis P., Kyritsis A., Georgoussis G., Shilov V. V., Shevchenko V. V. Solid state ionics, 2000, 136, 255–260.
7. Gagol'kina Z.O., Lobko Eu.V., Fomenko A.O., Klepko V.V., Kokozay V.M., Petrusenko S.R., Stetsyuk O.M. Proceedings of the VII Intern. Sci. conf., Kyiv (In Ukrainian), 2014, p. 116–120.
8. Гаголкина З., Лобко Е., Козак Н., Гомза Ю., Клепко В., Козозей В., Петрусенко С., Стецюк О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2014, 1(50), 29–32.
9. Kremer F., Schonhals A. Broadband dielectric spectroscopy, Springer, 2002, 729 p.
10. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение, Москва, 1981, 9 с.
11. GOST 14236-81. Plenki polimernye. Metod ispytaniya na rastyzhenie, Moscow, 1981, 9 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 31.08.16

З. Гаголкина, канд. хим. наук,  
Е. Лобко, канд. хим. наук,  
lobko\_zhenia@i.ua  
В. Клепко, д-р физ.-мат. наук,  
Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев,  
В. Козозей, д-р хим. наук,  
С. Петрусенко, канд. хим. наук,  
Н. Плюта, студент,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,  
В. Овсянкина, канд. хим. наук  
НТУУ "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", Киев

### ДИЕЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С ВВЕДЕННЫМИ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Ca/Cu И Sr/Cu

Исследованы диэлектрические и механические свойства сетчатых полиуретанов с гетерополиядерными комплексами, которые содержат металлоцентры CaCu и SrCu. Показано, что уровни диэлектрической проводимости систем увеличиваются почти в 1,5 раза по сравнению с исходной матрицей. Прочность на разрыв металлодержащих систем увеличивается с 4,3 до 9,2 МПа.

Ключевые слова: сетчатый полиуретан, диэлектрические свойства, механические свойства, гетерополиядерные комплексы.

Z. Gagolkyna, PhD,  
Eu. Lobko, PhD  
lobko\_zhenia@i.ua,  
V. Klepko, Dr. Sci.  
The Institute of Macromolecular chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv,  
V. Kokozay, Dr. Sci.,  
S. Petrusenko, PhD,  
N. Plyuta, student  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
V. Ovsiankina, PhD,  
NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv

### DIELECTRIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYURETHANES WITH INTRODUCED *IN SITU* HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXES Ca/Cu AND Sr/Cu

The dielectric and mechanic properties of cross-linked polyurethanes (CPU) with introduced in situ heteropolynuclear complexes CaCu and SrCu were analyzed.

It is shown that the addition of metal complexes in polyurethane matrix leads to increasing of conductivity at direct current. Thus, the level of dielectric conductivity increases from 1 to 1.5 orders compared with the metal-free matrix. Besides, the growth of the temperature results in increasing of the conductivity of all investigated systems. This effect points on the ionic type of conductivity. Herewith, the macro chains mobility increase in polyurethanes with metal complexes compared with the metal-free matrix due to complexes formation between functional groups in polyurethane and heteropolynuclear metals' complexes.

The introduction of heteropolynuclear metals' complexes in polyurethane leads to increase in the values of tensile strength and elongation at break, compared with the corresponding values for the metal-free CPU. Thus, the values of tensile strength of polyurethanes with metal complexes grow from 4.3 to 9.2 MPa. This effect is observed due to the ability of the polyurethane functional groups interact with heteropolynuclear metal complexes. Thereby, the additional physical cross-linking nodes are created. The polyurethane, modified with heteropolynuclear complex Sr/Cu, is characterized with the highest values of tensile strength. The values of elongation at break for all polyurethane systems grow on average by 144%.

Keywords: cross-linked polyurethane, dielectric properties, mechanical properties, heteropolynuclear complexes.