

В.В. Клепко¹, О.М. Жигір^{1,2}, Н.В. Козак¹, М.М. Міненко¹

Дослідження особливостей молекулярної рухливості зшитих поліуретанів наноструктурованих комплексними сполуками металів

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України,
Харківське шосе, 48, Київ 03160, Україна
²НТУУ “Київський політехнічний інститут”, пр-т Перемоги, 37, Київ 03056, Україна

Проведені дослідження динаміки та іонної провідності зшитих поліуретанів (ПУ), наноструктурованих координаційними полігетероядерними металоорганічними сполуками. Показано, що для ПУ модифікованого комплексною сполукою $[\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{NCS})_3(\text{Me}_2\text{Ea})_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, формування якого було проведено в диметилформаміді (ДМФА) проявляється найвища іонна рухливість. Встановлено механізм іонної провідності, який свідчить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду. Причому, по рівню відхилення від лінійної арреніусовської залежності досліджувані системи відносяться до класу “фрагільних”.

Ключові слова: поліуретани наноструктуровані, полігетероядерні комплексні сполуки металів, зшиті поліуретани, іонна рухливість, іонна провідність, механізм іонної провідності, молекулярна рухливість.

Стаття постуила до редакції 11.04.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Як відомо, одним з ефективних методів визначення характеру молекулярної рухливості полімерних систем різної природи може бути діелектрична релаксаційна спектроскопія (ДРС) [1 - 6]. Методику діелектричної релаксаційної спектроскопії засновано на реєстрації змін енергетичного стану, пов'язані з переорієнтацією неіндукованих дипольних моментів субсистем (дипольна релаксація), а також недоступних іншим методам змін енергетичного стану, пов'язаних з рухом заряду (релаксація провідності) і динамікою процесу поляризації на поверхні між матеріалом та електродом [1 - 6].

В попередній роботі [7] нами було показано, що на релаксаційні властивості та рівень іонної провідності зшитих поліуретанів (ПУ), наноструктурованих координаційними полігетероядерними металоорганічними сполуками впливає будова металокомплексного модифікатора та присутність додаткових агентів комплексоутворення при використанні різних розчинників.

Тому для дослідження характеру цього впливу важливим і актуальним є проведення комплексних досліджень динаміки та іонної провідності зшитих ПУ, наноструктурованих координаційними полігетероядерними металоорганічними сполуками.

Для встановлення механізму іонної провідності

важливою характеристикою є обернено температурна залежність провідності при постійному струмі. Так, якщо залежність іонної провідності від оберненої температури відрізняється від лінійної арреніусовської залежності, то можна стверджувати про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду, а саме що рухливість іонів зумовлена рухливістю полімерного ланцюга. При цьому, залежність іонної провідності від оберненої температури можна описати рівнянням Фогеля-Тамана-Фальчера:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0)), \quad (1)$$

де B - енергія псевдоактивації, визначається природою матеріалу, а точніше долею вільного об'єму характерною для даного полімеру; T_0 - температура Фогеля, температура такого стану полімеру, в якому доля вільного об'єму дорівнює нулю; σ_0 - провідність при постійному струмі при умові $T \rightarrow T_0$ [8].

I. Методика експерименту

Об'єкти дослідження. Сітчасті металовмісні поліуретани (ПУ), на основі поліпропіленгліколю (ППГ) з $M_w = 1000$ і толуїлендізоціанату (ТДІ) у співвідношенні 80/20 та зшивача триметилпропану, одержані шляхом реакційного формування *in situ* [7, 8] у присутності полігетероядерних металоорганічних комплексних сполук, синтезованих згідно [7, 8].

Надалі в роботі прийняті такі позначення ПУ:
 - ПУ-0 - безметална поліуретанова матриця,
 - ПУ-Cu₂Zn - поліуретан, модифікований 1 % мас комплексної сполуки [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN.
 - ПУ-CuCoNiNCS поліуретан, модифікований 1 % мас комплексної сполуки [Ni(H₂Dea)₂][CoCu(Dea)(H₂Dea)(NCS)]₂Br₂,
 - ПУ-CuCoNiH₂O поліуретан, модифікований 1 % мас комплексної сполуки [Ni(H₂Dea)₂][CoCu(Dea)(H₂Dea)(NCS)]₂Br₂,
 де Me₂Ea – 2-диметиламіноетанол і Dea – діетаноламін.

При формуванні ПУ були використані наступні розчинники: дихлорметан, 1,4-діоксан, або диметилформамід.

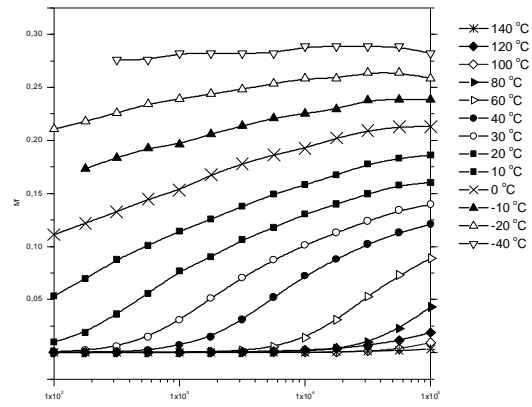
Методи дослідження. Діелектричні дослідження було проведено в області температур від -40 °С до 120 °С в частотному діапазоні 10² - 10⁵ Гц з використанням діелектричного спектроскопу на базі моста змінного струму P5083.

II. Результати експерименту та їх обговорення

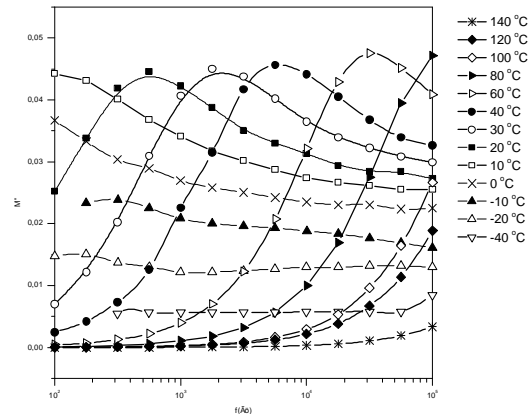
На рис. 1 представлені дійсна та уявна частини комплексного електричного модуля для ПУ-CuZn₂ (ДМФА), які визначались згідно [7]. Інтерпретація діелектричних даних за допомогою електричних модулів дозволяє запобігти маскуванню релаксації провідності ефектами просторового заряду.

На залежностях M'(f), що відповідають температурам 20 °С, 30 °С, 40 °С та 60 °С в частотному діапазоні спостерігається область дисперсії, яку згідно дослідженням ПУ на основі ППГ-1000 і ТДІ, проведених в [8, 9], можна пов'язувати з релаксацією провідності. Зі зниженням температури спостерігається зсув відповідної області дисперсії в область нижчих частот. Так, на ізотермі, що відповідає температурі -40 °С можна побачити лише верхнє плато, а на ізотермі, що відповідає температурі 80 °С – лише нижнє плато.

В той же час, на залежностях M''(f) у відповідному частотному діапазоні для ізотерм 20 °С,



а)



б)

Рис. 1. Залежність а) дійсної та б) уявної частин комплексного електричного модуля від частоти системи ПУ-CuZn₂ (ДМФА).

30 °С, 40 °С та 60 °С спостерігаються максимуми, які, згідно [9, 10], пов'язують з ефектами релаксації провідності. З ростом температури вершини цих максимумів зсуваються в область високих частот, що є традиційним для іонпровідних полімерних систем [1 - 6, 9, 10]. Так, при температурі 60 °С можна побачити максимум, пов'язаного з ефектами релаксації провідності при частоті, більшій за 10⁴ Гц, в той же час характеристичний максимум для ізотерми 20 °С спостерігаються при частоті меншій за

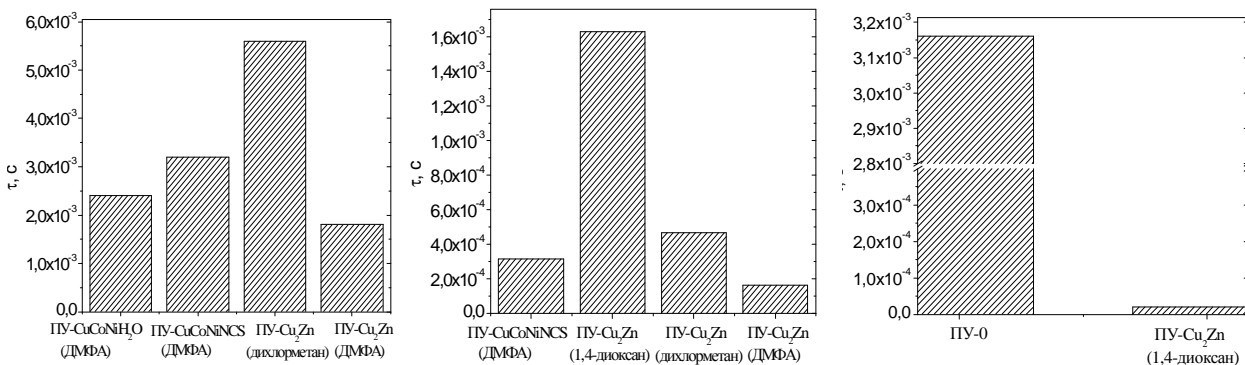


Рис. 2. Час релаксації провідності досліджуваних систем при температурах: а) 20 °С, б) 40 °С та в) 80 °С

103 Гц.

Час релаксації провідності досліджуваних систем при різних температурах представлено на рис. 2. Можна побачити, що в ряду ПУ-0, ПУ-CuCoNiNCS, ПУ-CuCoNiH₂O, ПУ-Cu₂Zn відбувається зменшення часу релаксації провідності, що згідно [7] може бути пояснено підвищенням молекулярної рухливості гнучких сегментів модифікованих ПУ сіток внаслідок структурування модифікованих систем. Крім того, можна побачити, що на рівень часу релаксації провідності впливає і розчинник. Так, в ряду ПУ-Cu₂Zn (ДМФА), ПУ-Cu₂Zn (дихлорметан), ПУ-Cu₂Zn (1,4-діоксан) спостерігається підвищення часу релаксації провідності, що може бути пояснено посиленням комплексоутворення. При цьому, найвищий рівень іонної рухливості спостерігається для ПУ-Cu₂Zn (ДМФА).

Для встановлення механізму іонної провідності було проведено аналіз обернено температурної залежності, визначених у попередній публікації [7] значень іонної провідності при постійному струмі.

Залежності провідності при постійному струмі досліджувальних систем (рис. 3) описуються рівнянням Фогеля-Тамана-Фальчера (1), що говорить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду [1-6]. Визначення параметрів рівняння Фогеля-Тамана-Фальчера проводилось за методикою, наведеною в [11].

Значення енергії псевдоактивації В для досліджувальних систем наведені в табл.1. Спостерігається підвищення енергії псевдоактивації в ряду ПУ-Cu₂Zn (ДМФА), ПУ-Cu₂Zn (дихлорметан), ПУ-Cu₂Zn (1,4-діоксан), ПУ-0 внаслідок зменшення гнучкості ППГ сегментів ПУ [11, 12].

При температурах близьких до кімнатної спостерігається лінійна залежність $\log \sigma_{dc} (1000/T)$, тобто проявляється Ареніусівська поведінка, яка може бути охарактеризована відносно постійною енергією активації [12]:

$$ET=RB(T/(T-T_0))^2 \quad (3),$$

де R- газова постійна.

Відповідні значення параметрів енергії активації

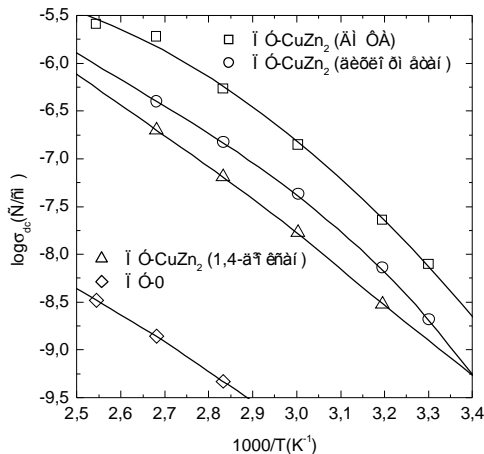


Рис. 3. Залежність провідності при постійному струмі від оберненої температури для ПУ-0 та ПУ-Cu₂Zn.

Таблиця 1

Значення енергії псевдоактивації, енергії активації при кімнатній температурі ($E_T = RB (T/(T-T_0))^2$) та параметра “фрагільності” D

Зразок	B, K ₁	E ₂₉₈ , кДж/моль	D	f _g
ПУ-0	1434	110,1	7,14	0,038
ПУ-CuZn ₂ (1,4-діоксан)	1362	96,5	6,95	0,043
ПУ-CuZn ₂ (дихлорметан)	1142	87,7	5,71	0,047
ПУ-CuZn ₂ (ДМФА)	926	71,7	4,63	0,052

при кімнатній температурі наведені в табл. 1. Можна побачити, що разом із зростанням енергії псевдоактивації (табл. 1) відбувається зростання і Ареніусівської енергії активації при кімнатній температурі в ряду ПУ-Cu₂Zn (ДМФА), ПУ-Cu₂Zn (дихлорметан), ПУ-Cu₂Zn (1,4-діоксан), ПУ-0.

В свою чергу такі полімерні системи можна класифікувати за схемою С.А. Анджела, яка базується на поняттях “міцна” (strong) / “крихка” (fragile) рідина [13, 14]. Вважається, що чим більше рівень відхилення від лінійної ареніусовської залежності, тим більш крихка полімерна система. Кількісно “фрагільність” рідини може бути охарактеризована параметром D: $D = B / T_0$. Згідно з [13, 14], система є фрагільною, якщо $D < 10$.

За схемою С.А. Анджела всі досліджувані системи можна віднести до “фрагільних” (табл. 1). Причому, можна побачити, що більш крихкою (“фрагільною”) солевмісною системою є система ПУ-CuZn₂ (ДМФА), тобто рівень відхилення від лінійної ареніусовської залежності для цієї системи більше.

При $T = T_g$ рівняння Фогеля – Тамана – Фальчера для процесу провідності при постійному струмі можна представити як:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(B/(T_g - T_0)) \quad (4)$$

У цьому випадку:

$$T_g = T_0 + kB \quad (5)$$

де k- стала, що визначається як:

$$k = 1 / (\ln(\sigma_{dc}/\sigma_0)) \quad (6)$$

При вивченні властивостей полімерів часто використовують поняття міри вільного об'єму (як постійну для даного полімеру) [12, 15]:

$$f_g = k = (T_g - T_0)/B \quad (7)$$

Відповідні значення міри вільного об'єму наведені в табл. 1. Можна побачити, що в ряду ПУ-0, ПУ-CuZn₂ (1,4-діоксан), ПУ-CuZn₂ (дихлорметан), ПУ-CuZn₂ (ДМФА) спостерігається збільшення значення міри вільного об'єму.

Таким чином, дослідження впливу металокомплексного модифікатора на динаміку зшитих поліуретанів показало підвищення молекулярної рухливості гнучких сегментів модифікованих ПУ сіток в ряду ПУ-0, ПУ-CuCoNiNCS, ПУ-CuCoNiH₂O, ПУ-Cu₂Zn. Крім того, встановлено, що на молекулярну рухливість гнучких сегментів модифікованих ПУ впливає розчинник, що було використано при формуванні. Показано, що в ряду ПУ-Cu₂Zn (ДМФА), ПУ-Cu₂Zn (дихлорметан),

ПУ-Cu₂Zn (1,4-діоксан) відбувається зменшення молекулярної рухливості ПУ. Встановлено, що найвища іонна рухливість проявляється в ПУ модифікованому комплексною сполукою [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN при формуванні якого було використано розчинник диметилформамід. Дослідження механізму іонної провідності свідчить про вплив вільного об'єму на процес переносу заряду у досліджуваних системах. Показано, що в ряду ПУ-0, ПУ-CuZn₂ (1,4-діоксан), ПУ-CuZn₂ (дихлорметан), ПУ-CuZn₂ (ДМФА) відбувається зменшення енергії псевдоактивації та Ареніусівської енергії активації при кімнатній температурі та збільшення міри вільного об'єму. В той же час, найбільш крихкою ("фрагільною") системою є ПУ модифікований комплексною сполукою

[Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN при формуванні якого було використано розчинник диметилформамід, що може бути пояснено найбільшим впливом вільного об'єму на процес переносу заряду.

Клепко В.В. – доктор фізико-математичних наук, заст.директора ІХВС НАН України, завідувач відділу фізики полімерів;
Жигір О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів НТУУ «КПІ»;
Козак Н.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу фізики полімерів;
Міненко М.М. – провідний інженер відділу фізики полімерів.

- [1] A. Kanapitsas, P. Pissis. Dielectric relaxation spectroscopy in crosslinked polyurethanes based on polymer polyols // *European Polymer Journal*, **36**(6), pp.1241-1250 (2000).
- [2] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.*, **33**, pp. 1737-1750 (1995).
- [3] T. Furukawa, M. Imura, H. Yuruzume. Broad band conductive spectra of polypropylene oxide complexed with LiClO₄ // *J. Appl.Phys.*, **36**, pp. 1119-1125 (1997).
- [4] C. Vanga Bouanga, K. Fatyeyeva, P.-Y. Baillif, J.-F. Bardeau, C. Khaokong, J.-F. Pilard, M. Tabellout. Study of dielectric relaxation phenomena and electrical properties of conductive polyaniline based composite films // *J. of Non-Crystalline Solids*, **356**(11-17), pp. 611-615 (2010).
- [5] V. Natesan, N.K. Karan, M.B. Rivera, F.M. Aliev, R.S. Katiyar. Segmental relaxation and ion transport in polymer electrolyte films by dielectric spectroscopy // *J. of Non-Crystalline Solids*, **352**, pp.5205-5209 (2006).
- [6] I. Ben Amor, H. Rezik, H. Kaddami, M. Raihane, M. Arous, A. Kallel. Studies of dielectric relaxation in natural fiber-polymer composites // *J. of Electrostatics*, **67**(5), pp. 717-722 (2009).
- [7] Ю.М. Нізельський, Н.В. Козак, В.В. Клепко та інші. Діелектрична релаксація і електропровідність зшитих поліуретанів, наноструктурованих комплексами металів // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**(2), сс.347-360 (2006).
- [8] Ю.М. Нізельський, Н.В. Козак, В.В. Клепко та інші. Діелектрична релаксація і електропровідність лінійних та сітчастих поліуретанів наноструктурованих in situ комплексними сполуками металів // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем*, **12**, сс.48-57 (2007).
- [9] J.A. Miller, K.K.S. Hwang, S.L. Cooper. Properties of polyether-polyurethane anionomers // *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **22**, pp.321-327 (1983).
- [10] T.-C. Wen, Y.-L. Du, M. Digar. Compositional effect on the morphology and ionic conductivity of thermoplastic polyurethane based electrolyte // *European Polymer Journal*, **38**(5), pp. 1039-1048 (2002).
- [11] J. Cruickshank, H.V. St.A. Hubbard, N. Boden, Ward M. The role of ionic salts in determining T_g and ionic conductivity in concentrated PEG electrolyte solutions // *Polymer*, **36**(19), pp.3779-3781 (1995).
- [12] A.A. Miller. A molecular interpretation of the Vogel equation for polymer liquid mobility // *Macromolecules*, **11**(5), pp.859-862 (1978).
- [13] C.A. Angell, C.T. Imrie, M.D. Ingram. Segmental motion of the host polymer // *Polymer Int.*, **47**, pp.9-12 (1998).
- [14] C.A. Angell. Relaxation in liquids. Polymers and plastic crystals – strong/fragile patterns and problems // *J. Non-Cryst. Solids*, **131-132**, pp.13-31 (1991).
- [15] N.G. Kumar. Viscosity-molecular weight-temperature-shear rate relationships of polymer melts: a literature review // *J. of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, **15**, pp. 255-325 (1980).

V.V. Klepko¹, O.M. Zhygir^{1,2}, N.V. Kozak¹, M.M. Minenko¹

Investigation of Molecular Mobility Features of Cross-Linked Polyurethanes Nanostructured IN SITU by Complex Metal Compounds

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

²NTUU "Kyiv polytechnical institute", 37, Prospect Peremogy, Kyiv, 03056, Ukraine

Dynamic and ionic conductivity of cross-linked polyurethanes (PU), nanostructured by coordinating polyheteronucleus metal organic complexes were studied. It was shown, that for PU, modified by complex compound [Cu₂Zn(NCS)₃(Me₂Ea)₃].CH₃CN, which was formatted in dimethylformamide (DMF), the greatest ionic mobility is exhibited. The mechanism of ionic conductivity is investigated. One testifies to influencing free bulk on process of carrying of a charge. On a level of deflection from linear Arrhenius dependence the investigated systems can be classified as "fragile".