

УДК 678.664:678.01:539.4.014

Н.В. КОЗАК, Є.В. ЛОБКО, В.В. КЛЕПКО

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ І ЛІНІЙНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ, МОДИФІКОВАНИХ КООРДИНАЦІЙНИМИ СПОЛУКАМИ МЕТАЛІВ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Синтезовано сітчасті та лінійні поліуретани з іммобілізованими *in situ* хелатними комплексами 3d- та 4f-металів. Досліджено фізико-механічні властивості металовмісних систем. Встановлено, що міцність на розрив зростає при збільшенні кількості металокомплексів у поліуретані та залежить від топології полімеру, будови лігандів комплексів та електронної конфігурації йону металу. Введення комплексів металів впливає на релаксаційні процеси у полімері – приводить до зсуву температур склування в бік вищих температур, збільшення інтенсивності та зміщення в область вищих температур положення максимумів, що відповідають за α -релаксацію, на залежностях $\text{tg}\delta(T)$. Це свідчить про збільшення щільності зшивання у відповідних системах і пов'язано з утворенням у металовмісному поліуретані додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами полімеру та комплексами металів.

Вступ

Відомо, що введення сполук металів, зокрема координаційних, у полімери в багатьох випадках веде до покращення фізико-механічних властивостей металовмісних полімерів [1–5]. Цей ефект пов'язують із утворенням додаткової сітки координаційних зв'язків у системі, яка здатна до релаксаційного відновлення після зняття прикладеного навантаження. Цікавим є дослідження впливу топології полімеру та процентного вмісту металовмісних координаційних модифікаторів, а також електронної конфігурації іона металу у них на характер деформаційних і релаксаційних процесів у металовмісних поліуретанах та на їх фізико-механічні властивості.

Експериментальна частина

Реакційне формування поліуретанів (ПУ) здійснювали через стадію форполімеру взаємодією олігопропіленгліколю (ОПГ) ($M=1000$) та толуїлендіізоціанату (ТДІ) (суміш ізомерів 2,4-/2,6- $=80/20$), взятих у співвідношенні 1:2. Вакуумне осушення ОПГ виконували за температури 393 К протягом 3 год. Синтез форполімеру виконували за температури 383 К протягом 1,5 год.

Сітчасті поліуретани (СПУ) одержували взаємодією форполімеру з триметилпропаном (ТМП) при співвідношенні МДІ:ТМП=3:2. Розчинення ТМП в форполімері виконували на масляній бані при 336–338 К протягом 20 хв. Попередньо ТМП осушували вакуумуванням при температурі

313–315 К на масляній бані.

Лінійні поліуретани (ЛПУ) одержували взаємодією форполімеру з діетиленгліколем (ДЕГ) при співвідношенні МДІ:ДЕГ=4:3. Використовували фракції ДЕГ з температурою кипіння 110°C (вакуумна перегонка).

Синтез металовмісних СПУ та ЛПУ проводили, вводячи у реакційну масу на стадії зшивання або подовження розчини комплексів металів у кількості 0,5; 1; 3 та 5 мас.%. Як розчинник використовували дихлорометан (CH₂Cl₂) або диметилформамід (ДМФА).

Як модифікатори використовували β-дикетонати перехідних металів: Cu(2+), Ni(2+), Co(3+), Cr(3+) та рідкісноземельних металів: Eu(3+), Er(3+), Gd(3+), Nd(3+), Tb(3+), структурні формули яких наведено нижче (схема 1).

Реакційне формування плівок ПУ виконували у тефлонових формах в атмосфері осушеного аргону. Реакційну суміш у формі вакуумували протягом 3 год при температурі 313 К або 333 К (для плівок синтезованих з дихлорометану та ДМФА, відповідно), далі витримували при вищевказаних температурах протягом приблизно 80 год. Видалення залишків розчинника здійснювали вакуумуванням плівок до постійної маси. Одержані плівки ПУ є еластичними, нерозчинними в органічних розчинниках, набрякають в ДМФА та дихлорометані.

Механічні дослідження здійснювались згідно

з [6] на розривній машині Р-50 з використанням гирі 50 кг (навантаження 0,5 кН). Швидкість розтягування складала 10 мм/хв. Розрахунок параметрів проводили за наступними формулами:

Міцність при розриві (σ)

$$\sigma = F/S,$$

де F—навантаження на момент розриву, Н; S—площа поперечного перерізу, мм² (S=a·b, де a, b—товщина та ширина зразка, мм.)

Відносне видовження при розриві (ε_p)

$$\epsilon = \frac{\Delta l_1}{l_0} \times 100,$$

де Δl₁—значення довжини зразка на момент розриву, мм; l₀—початкова довжина зразка, мм (l₀=25 мм).

Термомеханічні властивості металовмісних поліуретанів досліджували за допомогою приладу Eplexor 25N device (Gabo Qualimeter, Ahlden, Germany). Вимірювання проводились в статичному та динамічному режимах (частота 10 Гц) в температурному інтервалі –100 to 100°C зі швидкістю нагрівання 2°C/хв. Були визначені та проаналізовані наступні параметри: міцність на розрив (σ), подовження при розриві (ε), температурні залежності комплексного модуля пружності (E'), його дійсної (E'') та уявної (E''') частин, модуля

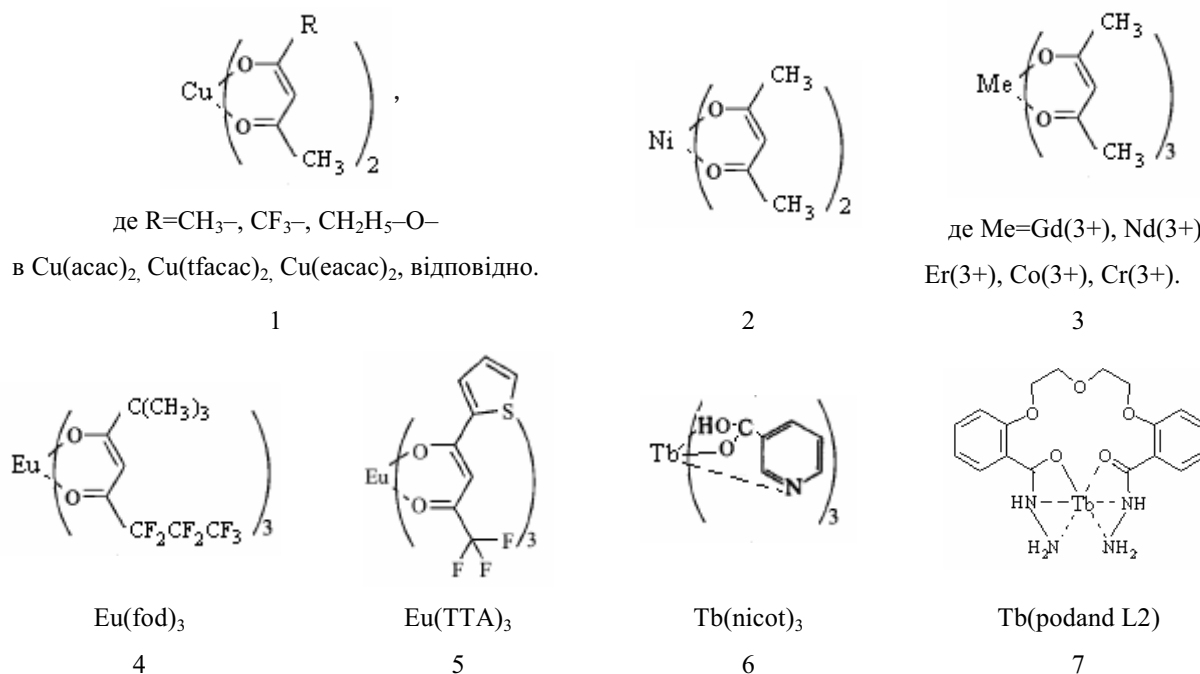


Схема 1. Структурні формули комплексів перехідних та рідкісноземельних металів: 1 – ацетилацетонату міді (2+) (Cu(acac)₂), 3-фтор-ацетилацетонату міді (2+) (Cu(tfacac)₂), етилацетоацетату міді (2+) (Cu(eacac)₂); 2 – ацетилацетонату нікелю (2+) (Ni(acac)₂); 3 – ацетилацетонатів гадолінію (3+), неодиму (3+), ербію (3+), кобальту (3+) та хрому (3+); 4 – трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонат європію (3+) (Eu(fod)₃); 5 – теноілтрифлуорацетонат європію (3+) (Eu(TTA)₃); 6 – нікотинату тербію (3+) Tb(nicot)₃; 7 – (1,5-біс-[2-(гідразинокарбоніл)фенокс]-3-оксапентан тербію (3+)

зсуву (J^* , J' , J'' , відповідно) та тангенса механічних втрат ($\operatorname{tg}\delta$).

Результати та їх обговорення

У табл. 1 наведено значення міцності на розрив (σ_p), подовження при розриві (ϵ_p) та модуля пружності (E) для сітчастих і лінійних поліуретанів, що містять різну кількість комплексів міді (2+). В табл. 2 наведено значення σ , ϵ_p та E для сітчастих поліуретанів, що містять 1% комплексів рідкісноземельних металів.

Дані табл. 1 та табл. 2 використані для аналізу зміни фізико-механічних параметрів ПУ при введенні металовмісної сполуки залежно від топології полімеру (сітчасті або лінійні поліуретани), процентного вмісту модифікатора (0,5; 1; 3; 5%), зміни лігандів та центральних атомів металів у комплексах Cu(2+), Eu(3+), Gd(3+), Er(3+),

Nd(3+).

Як видно з наведених даних, при введенні у ЛПУ мідьвмісних модифікаторів і зі збільшенням їх кількості в загальному випадку спостерігається зростання значень міцності на розрив, подовження при розриві та модуля пружності металовмісних полімерів. Це можна пов'язати з тим, що комплекси металів є додатковими вузлами координаційного зшивання поліуретанових сегментів за рахунок фізичних взаємодій.

Подібна залежність спостерігається і для СПУ, що містять трифторацетилацетонат міді (2+) ($\text{Cu}(\text{tfacac})_2$). Для СПУ, що містять ацетилацетонат ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) або етилацетоацетат ($\text{Cu}(\text{eacac})_2$) міді (2+), введення сполуки металу призводить до зменшення величин механічних показників з поступовим зростанням їх значень зі збільшенням кількості модифікатора. У всіх випадках наявність фтору в лігандах модифікатора підвищує характеристики міцності зразків. Здатність фтору утворювати водневі зв'язки [7], краще сприяє координуванню макромолекул полімеру з лігандами комплексів металів.

Як і слід було очікувати, для ЛПУ значення міцності на розрив менші, а подовження при розриві більші, ніж для СПУ з відповідним модифікатором, що пов'язано з топологічною будовою полімерів. Наявність вузлів хімічного зшивання в СПУ обмежує деформацію та надає додаткову міцність таким системам.

Введення координаційних сполук рідкісноземельних металів у поліуретан також приводить до зростання значень міцності на розрив, порівняно з безметальним полімером (від 4,9 МПа для СПУ-0 до 9,0 МПа для СПУ-1% Nd(acac)₃). Проте, на відміну від ПУ з координаційними комплексами міді (2+), подовження при розриві та модуль пружності поліуретанів, що містять комплекси рідкісноземельних металів, у деяких випадках зменшуються.

На рис. 1 наведено термомеханічні криві (ТМ-криві), які зняті в статичному та динамічному режимах для сітчастих поліуретанів, що містять 1 та 5 мас. % ацетилацетонатів дво- та тривалентних перехідних металів. У табл. 3 наведено значення T_c для металовмісних СПУ, визначені з ТМ-кривих при статичному та динамічному навантаженні. На рис. 2-3 наведено температурні залежності дійсної та уявної частини комплексного модуля пружності та тангенса механічних втрат для СПУ.

Як видно з ТМ-кривих сітчастих поліуретанів з ацетилацетонатами дво- та тривалентних 3d-металів, знятих у динамічному режимі (рис. 1,а), відносна деформація полімеру при розриві в температурних інтервалах, що відповідають склоподібному (СП) та вискоеластичному (ВЕ) станам, практично не залежить від температури та присутності модифікатора (ϵ становить 0 та 3%,

Таблиця 1

Фізико-механічні параметри для сітчастих та лінійних мідьвмісних поліуретанів

Система	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, Па
ЛПУ-0	4,0	6116	0,10
ЛПУ-0,5%Cu(tfacac) ₂	6,1	7082	0,12
ЛПУ-1%Cu(tfacac) ₂	6,2	9398	0,19
ЛПУ-3%Cu(tfacac) ₂	6,1	9424	0,19
ЛПУ-5%Cu(tfacac) ₂	6,9	9424	0,24
ЛПУ-0,5%Cu(acac) ₂	4,1	6302	0,16
ЛПУ-1%Cu(acac) ₂	4,2	6420	0,14
ЛПУ-3%Cu(acac) ₂	6,4	6769	0,14
ЛПУ-5%Cu(acac) ₂	5,5	5620	0,18
СПУ-0	4,9	2428	0,34
СПУ-0,5%Cu(tfacac) ₂	8,1	3097	0,10
СПУ-1%Cu(tfacac) ₂	9,0	3229	0,11
СПУ-3%Cu(tfacac) ₂	9,5	3604	0,20
СПУ-5%Cu(tfacac) ₂	9,6	3832	0,20
СПУ-0,5%Cu(acac) ₂	4,3	2600	0,13
СПУ-1%Cu(acac) ₂	4,3	2026	0,11
СПУ-3%Cu(acac) ₂	4,7	1700	0,17
СПУ-5%Cu(acac) ₂	4,1	1753	0,31
СПУ-0,5%Cu(eacac) ₂	3,4	1780	0,16
СПУ-1%Cu(eacac) ₂	3,8	1647	0,32
СПУ-3%Cu(eacac) ₂	3,9	2173	0,17
СПУ-5%Cu(eacac) ₂	3,9	2214	0,15

Таблиця 2

Фізико-механічні параметри для сітчастих поліуретанів, що містять 1% комплексів рідкісноземельних металів

Система	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, Па
СПУ-0	4,9	2428	0,34
СПУ-1% Gd(acac) ₃	6,4	2498	0,25
СПУ-1% Nd(acac) ₃	9,0	2184	0,04
СПУ-1% Er(acac) ₃	8,7	3109	0,22
СПУ-1% Eu(fod) ₃	6,9	2724	0,22
СПУ-1% Eu(TTA) ₃	8,5	4141	0,15
СПУ-1% Tb(nicot) ₃	6,9	3119	0,23
СПУ-1% Tb(podandL ₂)	7,8	4014	0,19

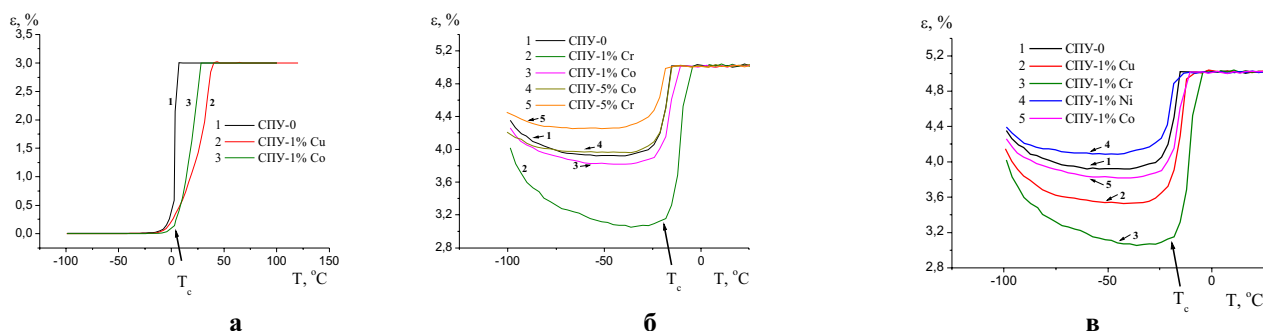


Рис. 1. Температурна залежність відносного подовження при розриві для металовмісних СПУ: а – динамічний режим; б, в – статичний режим

Таблиця 3

Температури склування СПУ, що оцінені з ТМ-кривих, одержаних у динамічному та статичному режимах

	СПУ-0	СПУ-1%Cu	СПУ-1%Cr	СПУ-1%Ni	СПУ-1%Co	СПУ-5%Co	СПУ-5%Cr
$T_c, ^\circ\text{C}$ (дин)	2,5	-4,7	4,2	-4,5	2,9	-1,6	-5,7
$T_c, ^\circ\text{C}$ (стат)	-28	-25	-20	-30	-28	-29	-32

відповідно).

Однак характер помітного стрибка в значеннях величини деформації, що відповідає переходу полімеру від СП до ВЕ стану, в області температури склування (T_c) є чутливим до присутності металовмісної сполуки. Введення комплексів металів у всіх випадках (крім СПУ-1%Ni(асас)₂) веде до зсуву температур склування в бік вищих температур (рис. 1,а, табл. 3). Це можна пов'язати з утворенням у ПУ додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами поліуретану та комплексами металів (згідно агрегативної теорії склування [8]), а також за рахунок збільшення частки вільного об'єму (за молекулярно-кінетичною теорією [8]). Зростання частки вільного об'єму у поліуретанах з іммобілізованими хелатами металів було показано методом діелектричного релаксаційного аналізу [9,10].

Порівнюючи характер ТМ-кривих СПУ, одержаних у статичному та динамічному режимах, видно, що при статичному навантаженні для всіх систем перехід у ВЕ стан відбувається за нижчих температур. Характер залежностей $\epsilon(T)$ в області склування є чутливим до присутності металу у СПУ. Зокрема при динамічному навантаженні, T_c

зсуваються в область більших температур для СПУ з 1%Co, 1%Cr, а для СПУ з 5%Co, 5%Cr та 1%Ni, 1%Cu спостерігається зсув в область менших температур, порівняно з безметалевим поліуретаном (табл. 3, рис. 1,а).

Аналіз температурної залежності деформації полімеру (ϵ , %) при статичному навантаженні, показує що в температурному інтервалі від -100 до -20°C , який відповідає СП стану, та в температурному інтервалі від $+30$ до $+60^\circ\text{C}$ (ВЕ стан) подовження при розриві всіх СПУ практично не залежить від температури. Проте, якщо у температурному інтервалі, який відповідає ВЕ стану СПУ, подовження при розриві всіх металовмісних систем не змінюється (ϵ становить 5%) то значення ϵ для різних СПУ у склоподібному стані суттєво відрізняються, порівняно з деформацією СПУ-0 (рис. 1,б та 1,в). Найбільше значення подовження при розриві має СПУ-1%Ni, найнижче СПУ-1%Cr і СПУ-5%Cr. Подовження при розриві СПУ-1%Co змінюється не суттєво, порівняно з міцністю СПУ-0.

На рис. 2 наведено температурну залежність модуля пружності E' , E'' , E''' типу для сітчастих поліуретанів, з ацетилацетонатами дво- та трива-

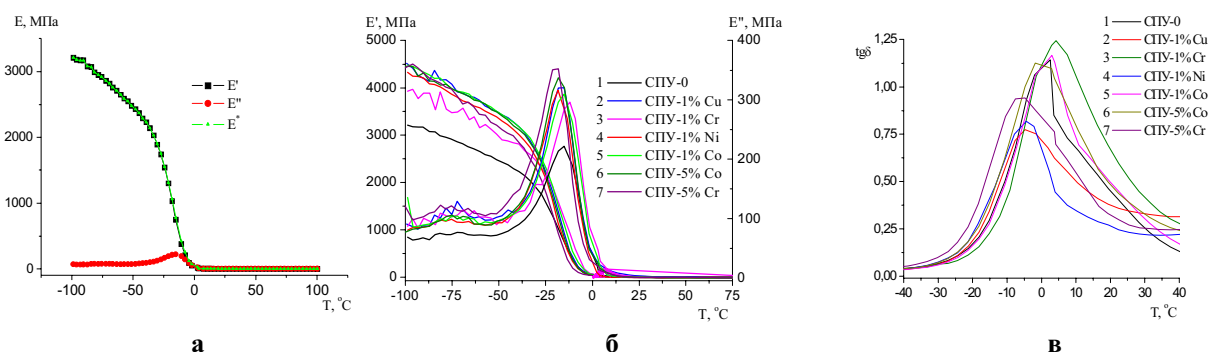


Рис. 2. Температурні залежності E' , E'' та E''' для СПУ-1% Cu (а); E' та E''' для СПУ (б); $\text{tg}\delta$ для СПУ (в)

лентних 3d-металів, введених у кількості 1 та 5 мас.%; температурну залежність уявної частини модуля пружності (E'') для всього розглянутого ряду СПУ і тангенса механічних втрат ($\text{tg}\delta$) в температурному інтервалі склування для цього ряду СПУ.

Характер кривих модуля пружності на рис. 2,а відповідає структурі зшитого полімеру [8]. Видно (рис. 2,а), що комплексний модуль пружності практично співпадає з дійсною частиною модуля пружності, яка залежить від гнучкості ланцюга та здатності до зміни конформацій. Зі збільшенням температури модуль пружності знижується за рахунок руйнування міжмолекулярних зв'язків та конформаційних перебудов у полімері.

В області від'ємних температур на температурній залежності E'' (рис. 2,а і 2,б) спостерігається максимум, інтенсивність якого для металовмісних систем зростає, порівняно з вихідним полімером у ряду:

$$\underline{E''}_{\text{СПУ-0}} < E''_{\text{СПУ-1\%Cr}} < E''_{\text{СПУ-1\%Co}} < E''_{\text{СПУ-1\%Ni}} < E''_{\text{СПУ-1\%Cu}} < E''_{\text{СПУ-5\%Co}} < E''_{\text{СПУ-5\%Cr}}$$

а положення максимуму зсувається в область нижчих температур в ряду:

$$T_{\text{СПУ-1\%Cr}} > T_{\text{СПУ-0}} \approx T_{\text{СПУ-1\%Co}} > T_{\text{СПУ-1\%Cu}} > T_{\text{СПУ-1\%Ni}} > T_{\text{СПУ-5\%Co}} > T_{\text{СПУ-5\%Cr}}$$

Зі збільшенням кількості комплексу металу у полімері підсилюються зміни у релаксаційних характеристиках металовмісних СПУ, порівняно з безметалним полімером. Подібний висновок можна зробити також із температурних залежностей тангенса механічних втрат $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 2,в), на яких спостерігаються максимуми в області б-релаксації [8]. Збільшення інтенсивності та зміщення положення максимумів на залежностях $\text{tg}\delta(T)$ в області вищих температур металовмісних СПУ свідчить про збільшення щільності зшивання та, відповідно, про менше значення молекулярної маси субланцюгів (M_c).

Слід відмітити, що положення максимумів на залежностях $\text{tg}\delta(T)$ для металовмісних СПУ є чутливими не тільки до кількості введеного модифікатора :

$$\text{СПУ-5\%Cr} < \text{СПУ-5\%Co} < \text{СПУ-0} < \text{СПУ-1\%Co} < \text{СПУ-1\%Cr},$$

але і до валентності центрального іона:

$$\text{СПУ-1\%Cu} < \text{СПУ-1\%Ni} < \text{СПУ-0} < \text{СПУ-1\%Co} < \text{СПУ-1\%Cr}$$

Ці зміни є протилежними для двовалентних та тривалентних іонів металів. Такий вплив комплексів двовалентних і тривалентних металів на

релаксаційні механічні характеристики металовмісних СПУ корелює з рентгеноструктурними даними та даними електронного парамагнітного резонансу які також відзначали протилежний вплив валентності центрального йона модифікатора на структурні та динамічні характеристики металовмісних СПУ [11].

На кривих $\text{tg}\delta(T)$ для СПУ-0 та СПУ-5%Cr спостерігається плече при вищих температурах, що свідчить про наявність частки сегментів з меншою рухливістю, перегрупування яких проходить при вищих температурах.

Вивчення впливу присутності металовмісних комплексів на температурний інтервал склування модифікованих СПУ можна оцінити з температурної залежності $\lg E(T)$ для різних СПУ (рис. 3), з яких можна визначити температуру так званого механічного ($T_{\text{м.с.}}$) склування СПУ, за якої період власних коливань кінетичних одиниць полімеру стає більшим, ніж період дії зовнішньої сили, та температуру структурного ($T_{\text{с.с.}}$) склування, за якої час перегрупування сегментів макромолекул перевищує час спостереження.

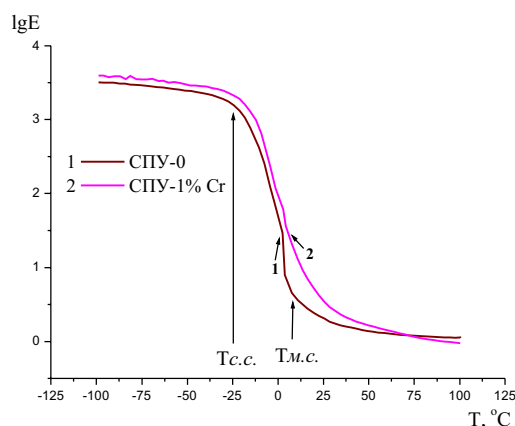


Рис. 3. Температурна залежність модуля пружності ($\lg E(T)$) для СПУ

Для всіх металовмісних зразків. $T_{\text{м.с.}}$ та $T_{\text{с.с.}}$ перевищують відповідні температури для СПУ-0. Це, як зазначалось раніше, можна пов'язати з утворенням у ПУ додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами поліуретану та комплексами металів. Як і варто було очікувати, за температур нижчих ніж $T_{\text{с.с.}}$ значення модуля пружності мало змінюється, оскільки в цій температурній області полімер перебуває в склоподібному стані.

Висновки

Імобілізація малих кількостей координаційних сполук 3d- та 4f-металів у поліуретанах може суттєво впливати на механічні та релаксаційні характеристики полімеру.

Міцність на розрив поліуретанів зростає при збільшенні кількості металокомплексів у полімері та залежить від топології полімеру. Покращення

механічних властивостей більш яскраво виражене для лінійних поліуретанів. Наявність фтору в лігандах модифікатора підвищує міцнісні характеристики зразків.

Введення комплексів металів впливає на релаксаційні процеси у полімері — приводить до зсуву температур склування в бік вищих температур, збільшення інтенсивності та зміщення в область вищих температур положення максимумів, що відповідають за β -релаксацію, на залежностях $\text{tg}\delta(T)$. Це свідчить про збільшення густини зшивання у відповідних системах і пов'язано з утворенням у металовмісному поліуретані додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами полімеру та комплексами металів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Специфические взаимодействия в полиуретанах, содержащих металлокомплексы / Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А., Атова Р.А., Кулешов В.П., Зверев А.В. // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т.67. — Вып.2. — С.258-262.
2. Модификация эластичного полиуретана медной солью дибутилфосфорной кислоты / Орлова С.А., Бондаренко С.Н., Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Дербишер В.Е. // Полимерные материалы пониженной горю чести: Тезисы 4 Междунар.конф. — Волгоград. — 2000. —С.61-62.
3. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. — К.: Наук. думка, 1970. — 290 с.
4. О роли ионных центров в процессе сегрегации в сегментированных полиуретанах / Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С. и др. // Доклады АН СССР. — 1985. — Т.281. — № 5. — С.1137-1141.
5. Електричні та механічні властивості лінійних поліуретанів, модифікованих етилацетоацетатом міді / Нізельський Ю.М., Скакун Ю.В., Козак Н.В., Мамуня Є.П., Юрченко М. В., Давиденко В.В., Нестеров О.А. // Полімерний журнал. — 2007. — Т.29. — № 3. — С.218-221.
6. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. — М.: Гос. ком. по стандартам. — 1981. — 9 с.
7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. — М.: Химия, 1976. — 471 с.
8. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. — К.: Фітосоціоцентр, 2009. — 424 с.
9. Диэлектрические свойства сетчатых полиуретанов, модифицированных хелатами европия / Е.В. Лобко, А.А. Фоменко, Н.В. Козак, В.В. Клепко // Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение. — 2010. — Вып.16. — С.48-52.
10. Релаксационные свойства медьсодержащих сетчатых полиуретанов / Е.В. Лобко, Е.А. Лисенков, Н.В. Козак, В.В. Клепко // Композиционные материалы в промышленности: Тезисы 30 междунар. конф. (СЛАВ-ПОЛИКОМ). — Ялта. — С.205-207.
11. Наноструктурна неоднорідність поліуретанових сіток, сформованих у присутності в-дикетонатів металів / Ю.М. Нізельський, В.І. Штомпель, Н.В. Козак, Н.В. Мніх // Доповіді НАН України. — 2005. — № 10. — С.142-148.

Надійшла до редакції 5.10.2011