

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Зыонг Тхи Май

МОДИФИКАЦИЯ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ
КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
И.М. Давлетбаева

КАЗАНЬ – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Полиуретаны	12
1.1.1 Сегментированные полиуретаны (СПУ)	12
1.1.2 Способы синтеза СПУ	14
1.1.3 Морфология и свойства СПУ	16
1.2 Металлокоординированные полиуретаны	31
1.3. Электрофизические свойства металлокоординированных полиуретанов.....	45
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
2.1 Характеристика исходных веществ.....	51
2.2 Синтез исходных веществ	52
2.2.1 Подготовка исходных веществ	52
2.2.2 Синтез металлокомплексной системы (МК) с использованием хлорида меди(II) и N,N'-диэтилгидроксиламина	53
2.2.3 Синтез сегментированных полиуретанов (СПУ).....	53
2.2.4 Структурирование СПУ с использованием металлокомплексной системы CuCl ₂ - ДЭГА	55
2.2.5 Структурирование СПУ с использованием МК путём предварительного растворения СПУ	55
2.3 Методы исследования.....	56
2.3.1 Инфракрасная спектроскопия.....	56
2.3.2 Электронная спектроскопия.....	56

2.3.3 Измерение распределения частиц по размерам	56
2.3.4 Измерения контактного угла смачивания методом растекающейся капли	57
2.3.5 Физико-механические методы исследования	57
2.3.6 Термомеханический анализ	57
2.3.7 Динамический механический анализ.....	58
2.3.8 Термогравиметрический анализ	58
2.3.9 Измерения удельного объемного электрического сопротивления	58
2.3.10 Исследование частотных зависимостей диэлектрических характеристик полимеров	59
2.3.11 Исследование температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь	60
2.3.12 Атомно-силовая микроскопия	60
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	61
3.1 Исследование основных закономерностей формирования модифицирующей металлокомплексной системы [141, 142]	63
3.1.1 Исследование состояния CuCl_2 в среде ацетона, ТГФ и воды с использованием электронной спектроскопии.....	63
3.1.2 Исследование взаимодействия CuCl_2	67
с 2,4-толуилендиизоцианатом в среде ацетона и ТГФ	67
3.1.3 Исследование взаимодействия CuCl_2 с N,N'-диэтилгидроксиламином .	73
3.2 Координационное связывание сегментированных полиуретанов в процессе их синтеза [142-149].....	78
3.2.1 Электрофизические исследования МСПУ	78
3.2.2 Исследования термического поведения МСПУ	82

3.3 Координационное связывание сегментированных полиуретанов путём взаимодействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА с СПУ в среде тетрагидрофурана [150-154].....	86
3.3.1 Физико-механические и термические свойства РМСПУ	89
3.3.2 Электрофизические исследования РМСПУ	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	106

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ПУ – полиуретаны

СПУ - сегментированные полиуретаны

ТДИ – 2,4-толуилендиизоцианат

МДИ – 4,4'-дифенилметандиизоцианат

ДЭГА – N,N'-диэтилгидроксиламин

ПФ – полифурит (полиокситетраметиленгликоль, ММ=1000)

БД – 1,4-Бутандиол

ТГФ – тетрагидрофуран

МК – металлокомплексная система CuCl_2 -ДЭГА, полученная с использованием CuCl_2 и ДЭГА

МСПУ – сегментированные полиуретаны, синтезированные в условиях структурирующего воздействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА

РМСПУ – сегментированные полиуретаны, полученные путём растворения СПУ в тетрагидрофуране, последующего введения в раствор СПУ металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и формирования плёночных образцов

МКПУ – металлокоординированные полиуретаны

ЖС – жесткий сегмент

МС – мягкий сегмент

ТГА – термogrавиметрический анализ

ДМА – динамический механический анализ

ТМА – термомеханический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Металлокомплексное связывание полимеров является перспективным направлением в связи с возможностью оказывать влияние на их технические свойства. Основной проблемой здесь является создание условий для закрепления ионов металла в полимерной матрице. Для этого полимер должен содержать способные вступать в координационное взаимодействие функциональные структурные элементы. Перспективными объектами для металлокомплексного структурирования с точки зрения областей применения, возможности многократной переработки и влияния на надмолекулярную структуру являются сегментированные полиуретаны (СПУ). СПУ могут быть использованы в качестве термоэластопластов или в растворённом состоянии. В литературе встречаются многочисленные исследования, направленные на синтез металлкоординированных полиуретанов (МКПУ). В большей части этих работ для внедрения ионов щелочноземельных и переходных металлов используют полимерные матрицы, предварительно функционализированные карбоксилат-анионами, пиридином в боковых ответвлениях, краун-эфирами, фрагментами Шиффовых оснований и т.п. Полученные таким образом МКПУ обладают повышенной гибкостью, пониженной температурой стеклования и повышенной растворимостью. Известные до настоящего времени МКПУ в основном проявляют свойства диэлектриков. Следует отметить, что несмотря на введение в полиуретаны ионов переходных металлов очень мало работ, в которых было достигнуто повышение их электропроводности. В последние годы полимерные материалы с пониженным поверхностным и объёмным электрическим сопротивлением представляют значительный интерес для электронной, электротехнической, химической, нефтегазовой, горнодобывающей и упаковочной промышленности. Особое внимание уделяется антистатическим материалам, предназначенным для предотвращения накопления и неконтролируемого разряда статического

электричества, способного приводить к повреждению чувствительных электронных компонентов, возникновению пылевого загрязнения, ухудшению эксплуатационных характеристик изделий, а также к пожаро- и взрывоопасным ситуациям. В этой связи перспективным направлением является разработка антистатических материалов на основе металлокоординированных сегментированных полиуретанов (МСПУ), сочетающих высокие физико-механические характеристики, эластичность и технологичность переработки с возможностью целенаправленного регулирования электрофизических свойств.

В работах [1,2], проведенных ранее на кафедре ТСК КНИТУ, с использованием хлорида меди (II) (CuCl_2) и N,N'-диэтилгидроксиламина (ДЭГА) была получена металлокомплексная система (МК), которая была использована и исследована в реакциях с изоцианатами при синтезе МКПУ. Выбор CuCl_2 и ДЭГА был обусловлен их способностью вступать во взаимодействие, сопровождаемое окислительно-восстановительными реакциями, а механизм повышенной электропроводности МКПУ – опосредованным сложноэфирными фрагментами уретановой группы обменом электронами между ионами меди, находящимися в двух степенях окисления ($\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$) в составе МК. При этом, не было исследовано влияние изменения мольной доли ДЭГА относительно CuCl_2 на свойства структурируемых с их использованием полиуретанов. Не проводились также исследования координационного связывания системой CuCl_2 -ДЭГА полиуретанов, не содержащих свободных изоцианатных групп.

Целью настоящей работы явилась разработка модифицированных металлокомплексной системой CuCl_2 -ДЭГА сегментированных полиуретанов с улучшенными прочностными характеристиками и пониженным удельным объёмным электрическим сопротивлением.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**:

- Исследование влияния мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ на полноту взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА и на электрофизические свойства как

металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА (МК), так и СПУ, синтезированных в условиях структурирующего воздействия МК (МСПУ).

- Исследование надмолекулярной организации сегментированных полиуретанов (РМСПУ), полученных путём растворения СПУ в тетрагидрофуране, последующего введения в раствор СПУ металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и формирования плёночных образцов.

- Исследование термостабильности, электрофизических, физико-механических и термомеханических характеристик МСПУ и РМСПУ.

Объектами исследования явились металлокомплексная система, полученная с использованием CuCl_2 и ДЭГА; сегментированные полиуретаны, синтезированные на основе полиокситетраметилэтиленгликоля (полифурит, ПФ, $\bar{M}_n=1000$ г/моль) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ); сегментированные полиуретаны, синтезированные в условиях структурирующего воздействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и полученные путём введения в раствор СПУ системы CuCl_2 -ДЭГА.

Методы и методология исследования. Для исследования металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА, МСПУ и РМСПУ, использовались методы инфракрасной спектроскопии, электронной спектроскопии, динамического светорассеивания.

Электрофизические свойства МК, МСПУ, РМСПУ изучали путем измерения удельного объемного электрического сопротивления и частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Термическое поведение полиуретанов изучали с использованием термомеханического (ТМА), динамически механического анализ (ДМА) и путем измерений температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Для установления термической стабильности полиуретанов использовался термогравиметрический анализ (ТГА). Механические свойства полиуретанов определялись по соответствующим. Морфологию поверхности полиуретанов исследовали с использованием атомно-силовой микроскопии и измерения

контактного угла смачивания.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современного оборудования, согласованностью полученных экспериментально результатов и многократной воспроизводимостью результатов исследований.

Научная новизна работы. Установлено, что воздействие малых количеств МК как на электрофизические, так и на физико-механические свойства сегментированных полиуретанов обусловлено возникновением значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ и РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

Теоретическая значимость работы. Показана возможность направленного влияния на надмолекулярную организацию, физико-механические и электрофизические характеристики сегментированных полиуретанов путём их модификации малыми количествами металлокомплексной системы, полученной с использованием хлорида меди и восстановителя N,N'-диэтилгидроксиламина.

Практическая значимость работы заключается в том, что способные эффективно отводить статическое электричество СПУ востребованы в составе дорожек скольжения надувных трапов самолетов и покрытий для компонентов спасательного эвакуационного оборудования в связи с трением материалов по рабочей поверхности.

Положения, выносимые на защиту:

- Влияние мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ на полноту взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА и на электрофизические свойства как металлокомплексной системы $\text{CuCl}_2\text{--ДЭГА}$, так и СПУ, синтезированных в условиях структурирующего воздействия МК.
- Воздействие МК на термостабильность, электрофизические, физико-механические и термомеханические характеристики сегментированных

полиуретанов, синтезированных в условиях структурирующего воздействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА и полученных путём введения в раствор СПУ металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА.

- Надмолекулярная организация сегментированных полиуретанов, модифицированных малыми дозами металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях: XIX международной научно-практической конференция Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения, Нальчик 2023; IX всероссийской Каргинской конференция «Полимеры – 2024» Москва; XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров 2024, Самара; XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии 2024, Федеральная территория «Сириус»; международной молодежной научной конференции Тинчуринские чтения - 2024 "Энергетика и цифровая трансформация" (Казань 2024); IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов Актуальные проблемы науки о полимерах, Казань, 2024; II Всероссийской конференции с международным участием МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024, Казань; Всероссийской конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» 2025, Казань.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-23-00003.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 13 научных публикациях, в том числе: 3 статьях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 2 статьях, индексируемых в системе WoS и 8 тезисах докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора состоит в проведении синтеза металлокомплексной системы и модифицированных сегментированных полиуретанов, изготовлении образцов и проведение исследований их свойств, анализ полученных результатов исследований, подготовку публикаций и докладов на научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников (157 наименования). Работа изложена на 125 страницах, включает 48 рисунков и 5 таблиц.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения»: п. 2, в части: Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм; п. 3, в части: Структурная модификация полимеров; п. 9, в части: Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Полиуретаны

1.1.1 Сегментированные полиуретаны (СПУ)

Сегментированные полиуретаны (СПУ), представляют собой линейные блок-сополимеры, состоящие из мягких сегментов (МС), чередующихся с жесткими сегментами (ЖС) посредством уретановых групп (-NH-C(O)-O-), создающими двухфазную разделенную структуру [3,4]. При комнатной температуре мягкие сегменты являются гибкими макромолекулярными фрагментами в структуре СПУ, обычно получаемыми из длинноцепочечных простых или сложных олигоэфирдиолов. Напротив, жесткие сегменты при комнатной температуре находятся в стеклообразном и/или полукристаллическом состоянии и являются продуктом реакции диизоцианатов (в большинстве случаев ароматических) и удлинителей цепи (обычно низкомолекулярных диолов) [5-11]. Уретановая связь образуется при взаимодействии изоцианатной группы с длинноцепочечным диолом и с удлинителями цепи [6,7,12]. Пространственная полимерная сетка СПУ формируется исключительно как результат межмолекулярных водородных взаимодействий между уретановыми группами соседних макромолекул (рис. 1.1 и рис. 1.2) [6,10,12,14-18]. Жесткие домены играют роль физических поперечных связей и действуют как наполнитель с более высоким модулем упругости в мягкой матрице с низким модулем упругости, тогда как мягкая фаза придает полимеру растяжимость [6,13,18,19].

Благодаря своей линейной структуре и обратимому физическому сшиванию (образованию супрамолекулярной организации посредством водородных связей), СПУ представляет собой термопластичный эластомер (ТПУ), что позволяет многократно его перерабатывать или растворять в подходящих полярных растворителях.

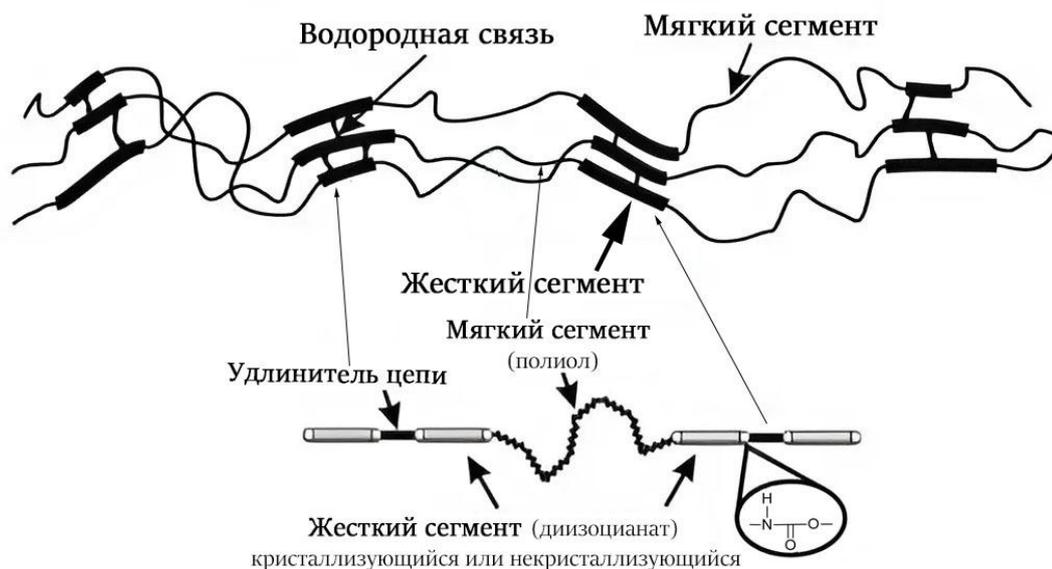


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение структуры в СПУ [6,10,12,14-18]

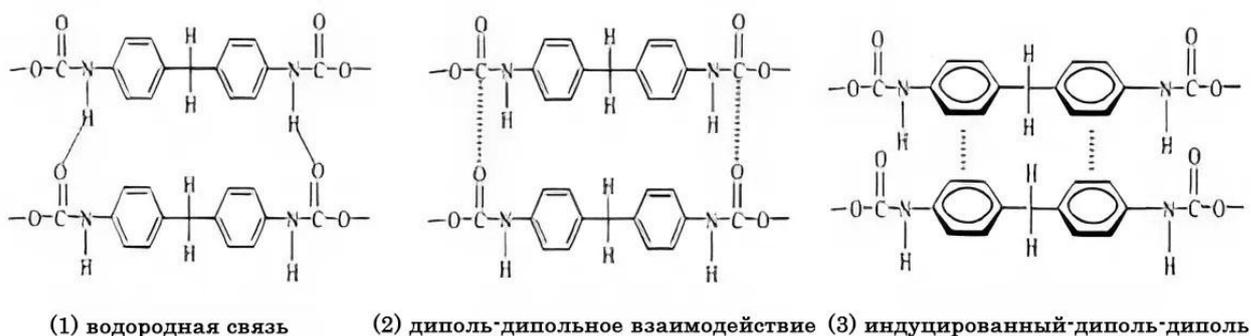


Рисунок 1.2 - Образование водородных связей между полиуретановыми цепями [6,10,12,14-18]

Полиуретаны обычно получают в массе путем взаимодействия олигодиеолов с изоцианатами. При этом, молекулярная масса олигодиеолов находится в пределах от 500 до 10 000, предпочтительно от 1000 до 4000 и обычно от 1000 до 2000 [20]. Температура стеклования (T_g) мягких сегментов обычно находится в пределах от -60 до -25 °C [12].

Химическая структура и молекулярная масса исходного сырья, мольное соотношение ЖС/МС и условия реакции играют важную роль в формировании структуры и свойств СПУ [12,19]. На этой основе можно существенно

повлиять на механические (твердость, удлинение, прочность), физические (температура стеклования, температура начала перехода в вязкотекучее состояние) и термические свойства полиуретанов [12].

Природа диизоцианата оказывает решающее влияние на технические характеристики получаемых с их использованием СПУ. Сегментированные полиуретаны на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) могут использоваться в областях, требующих гибкости, прочности ударной вязкости. СПУ на основе изофорондиизоцианата (ИФДИ) и гексаметилендиизоцианата (ГДИ) могут использоваться в областях, в которых важным является возможность самовосстановления [21-22]. Свойства СПУ зависят также от природы гибкоцепной (олигоэфирдиольной) составляющей. Так, СПУ на основе простого олигоэфирдиола и олигобутадиедиола обладают низкой температурой стеклования, достигающей $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и хорошей устойчивостью к воздействию кислот и щелочей. Кроме того, они обладают превосходной устойчивостью к микробному воздействию, возникновению плесени и гидролизу [23-25]. СПУ, полученные с использованием сложного олигоэфирдиола устойчивы к растворителям и маслам, обладают высокой стойкостью к истиранию, атмосферным воздействиям, термостойкостью и хорошими механическими свойствами. В настоящее время СПУ/ТПУ считаются одной из важнейших категорий полиуретанов и применяются в различных областях применения, таких как автомобилестроение, обувная промышленность, медицина [26-29].

1.1.2 Способы синтеза СПУ

Методы синтеза полимеров играют решающую роль в формировании их структуры, например, в создании существенных различий в степени разветвления полимерной цепи или в молекулярно-массовом распределении. Гомополимеры и сополимеры могут быть получены конденсационной полимеризацией или аддитивной полимеризацией. В зависимости от

константы скорости реакции сополимеризации и концентрации мономеров, а также других условий реакции, могут быть получены определенные типы сополимеров, которые могут включать чередующийся, блочный или статистический [30].

В случае СПУ, взаимодействие диизоцианатов с полиолами или удлинителями цепи можно классифицировать как неравновесные реакции конденсационной полимеризации, которая не сопровождается образованием малых молекул в качестве удаляемого материала. Это связано с тем, что кинетика синтеза СПУ напоминает кинетику конденсации, а не полиприсоединения [6,37]. СПУ может быть синтезирован в одну стадию или в два этапа [12,26]. Основной в синтезе полиуретанов является реакция между изоцианатной и гидроксильной группой, сопровождающаяся образованием уретановых групп.

Одностадийный процесс заключается в непосредственном смешивании полиизоцианатов с полиолами и удлинителями цепи [12]. Полимеры, полученные этим методом, имеют низкую молекулярную массу и неупорядоченную структуру [12,26,31,32]. Поэтому полиуретаны, полученные этим методом, имеют более случайную последовательность соединения основных строительных блоков [12].

Для синтеза СПУ можно использовать также двухстадийный способ, включающий предварительный синтез олигомерных преполимеров (форполимеров). На первом этапе синтезируются форполимер с концевыми NCO группами путем реакции между полидиолом (простые или сложные олигоэфирдиолы) и избыточным количеством диизоцианата [12,26,31,32]. На втором этапе добавляется удлинитель цепи, обычно низкомолекулярный диол, который реагирует с преполимером и остаточными -NCO группами (рис. 1.3).

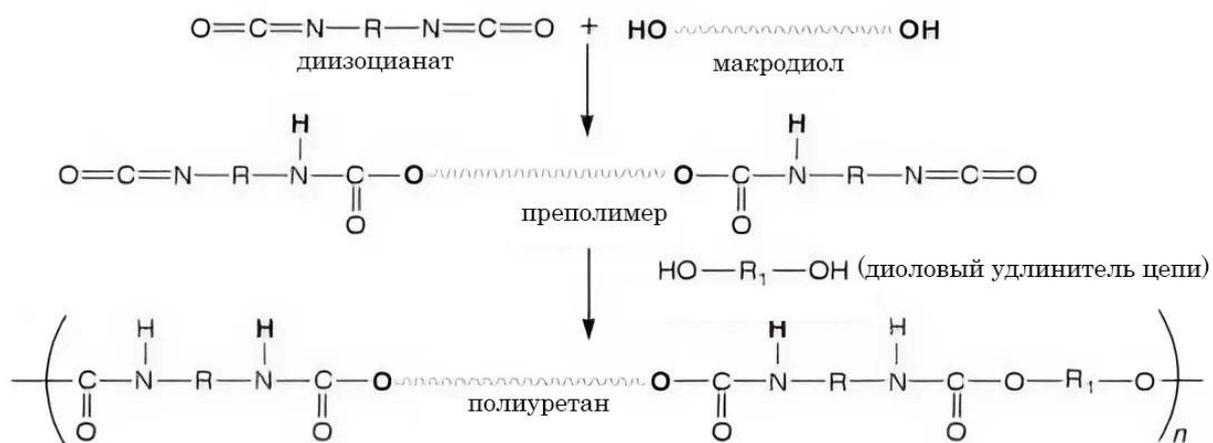


Рисунок 1.3 - Двухстадийный метод синтеза термопластичного полиуретана [12,26,31]

Синтез СПУ, выполняемый методом предварительного получения преполимера, используется чаще в сравнении с одностадийным методом. Благодаря структурной регулярности этого метода достигается лучшее расположение жестких сегментов и образование точек физического сшивания становится проще. Таким образом, двухстадийный метод позволяет получить лучшие механические свойства полиуретана, чем одностадийный метод. Для снижения вязкости и ускорения образования высокомолекулярных сополимеров в процессе синтеза полиуретанов используются растворители [33].

1.1.3 Морфология и свойства СПУ

Химическое строение мягких и жёстких сегментов оказывает значительное воздействие на технические характеристики СПУ. Свойства СПУ во многом обусловлены молекулярной массой и химической структурой МС и ЖС, их способностью к кристаллизации и процентным содержанием, а также типом используемого удлинителя цепи. Для получения СПУ используется большое разнообразие химических структур МС и ЖС,

определяющих гибкость макроцепей и степень их взаимодействия.

На тепловые и механические свойства СПУ влияют различия в том, как происходит разделение доменов МС и ЖС и их размеров [4]. Сегрегированные домены жестких и гибких сегментов объединяются в фазы микроскопических размеров (микрофазовое разделение). Это разделение не является полным, а микрофазы МС и ЖС могут включать определенное количество другого сегмента [4,35], достижение лучших механических свойств СПУ в большой степени зависит от стадии, на которой происходит сегрегация доменов МС и ЖС в сегментированных СПУ [4].

Смешиваемость между МС (низкая полярность и температура плавления) и ЖС (высокая температура плавления и полярность) невелика, и взаимодействие между МС и ЖС сегментами играет важную роль в степени микрофазового разделения [4,13,36]. На микрофазовое разделение могут влиять тип и условия процесса синтеза СПУ, например, одно- или двухстадийный метод и время реакции между изоцианатом и полиолом, а также различные термические истории, применяемые к образцу СПУ [4,6,37,38]. Использование различного содержания жестких сегментов и/или разных типов полиолов, удлинителей цепей и изоцианатов так же будут влиять на процессы микрофазового разделения.

На совершенство формирования доменов МС и ЖС можно воздействовать путём замены удлинителя цепи с гидроксильными концевыми группами на удлинитель цепи, содержащий в качестве концевых групп вторичные амины. В результате реакции между изоцианатами и аминами образуется карбамид (мочевина). Фазовое разделение в полученных таким образом полиуретанмочевинах (то есть синтезированных с использованием в качестве удлинителей цепи диаминов) происходит лучше, чем в полиуретанах, синтезированных на основе диизоцианатов аналогичной природы, но с использованием в качестве удлинителей цепи диолов [34].

В СПУ, полученных с использованием олигоэфирдиолов существует четыре типа водородных связей, которые возникают между атомами водорода,

входящими в состав N-H фрагмента и атомами кислорода в (1) карбонильном фрагменте уретановой группы, атомами кислорода в (2) эфирном фрагменте уретановой группы, (3) атомами азота в N-H составляющей и (4) атомами кислорода в структуре простых полиэфиров (рис.1.4) [2,33]. То есть, водородная связь с участием уретановой группы связывает её амидную и сложноэфирную составляющие. При этом, взаимодействия 1, 2 и 3 типа возникают между жесткими сегментами, а взаимодействие 4 типа возникает между жесткими и мягкими сегментами (рис. 1.4) [6,18].

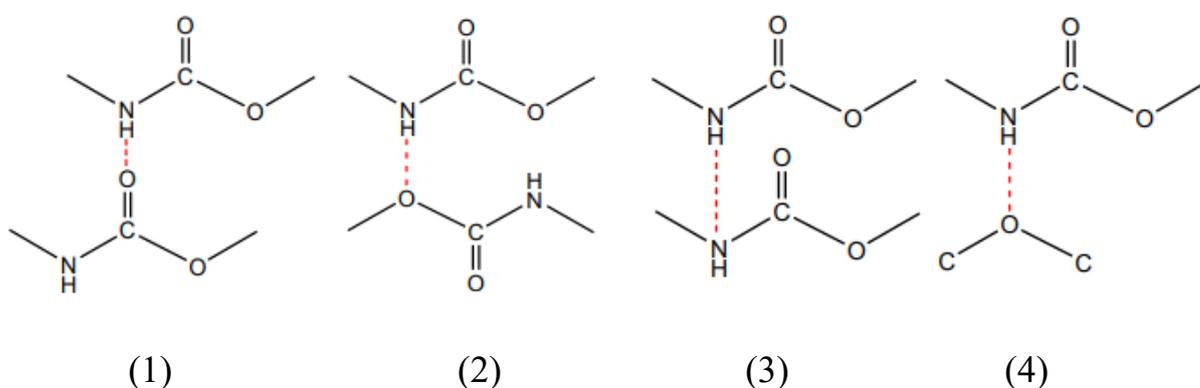


Рисунок 1.4 - Четыре типа водородных связей в полиуретанах, полученных с использованием простых олигоэфирдиолов [4,35]

Наиболее популярным и информативным методом исследования водородных связей в полиуретанах является инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), осуществляемая путем мониторинга областей поглощения валентных колебаний N-H и карбонильных групп. В области валентных колебаний N-H обычно наблюдаются две полосы: свободные группы N-H при $\sim 3440 \text{ см}^{-1}$ и группы N-H, связанные водородными связями, при $\sim 3320 \text{ см}^{-1}$ [39-40]. Две полосы в области валентных колебаний карбонильных групп: свободные (не связанные водородными связями) карбонилы при $\sim 1720\text{-}1730 \text{ см}^{-1}$ и карбонилы, связанные водородными связями, при $\sim 1700\text{-}1710 \text{ см}^{-1}$ [39-40].

На возникновение и существование водородных связей оказывают

влияние морфологические переходы в сегментированных полиуретанах, обусловленные диссоциацией доменных структур [14,18,41]. Как и большинство полимеров, СПУ очень чувствительны к изменениям температуры. СПУ проявляют несколько термических переходов. К ним можно отнести температуры стеклования (T_g) гибкоцепной составляющей, жёсткоцепной составляющей, промежуточной фазы, возникающей как результата частичного смешения гибкоцепной и жёсткоцепной составляющей (то есть не полного разделения гибких жёстких сегментов), температура микрофазового разделения и температура микросмешивания при которой мягкие и жесткие сегменты смешаны гомогенно [35].

Коберштейн и Рассел [42] исследовали происхождение множественных эндотермических точек в объемных сополимерах СПУ с использованием одновременного анализа малоуглового рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследованные материалы содержали жесткие сегменты, состоящие из цепей 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата, растянутых 1,4-бутандиолом, и гибкие сегменты поли(оксипропилена) с оксиэтиленовыми концевыми группами. Были обнаружены два отчетливых эндотермических пика, включая высокотемпературную эндотермическую точку выше 200 °С (T_{III}), обусловленную плавлением жестких микрокристаллических фрагментов; и другую эндотермическую точку при более низкой температуре (T_{II}), обусловленную началом микродоменного смешивания «некристаллизующихся» жестких и мягких микрофаз, сопровождающегося переходом микрофазового разделения от упорядоченной к неупорядоченной фазе [40]. На рисунке 1.5 представлена упрощенная модель, иллюстрирующая морфологические изменения, происходящие при ДСК-сканировании СПУ.

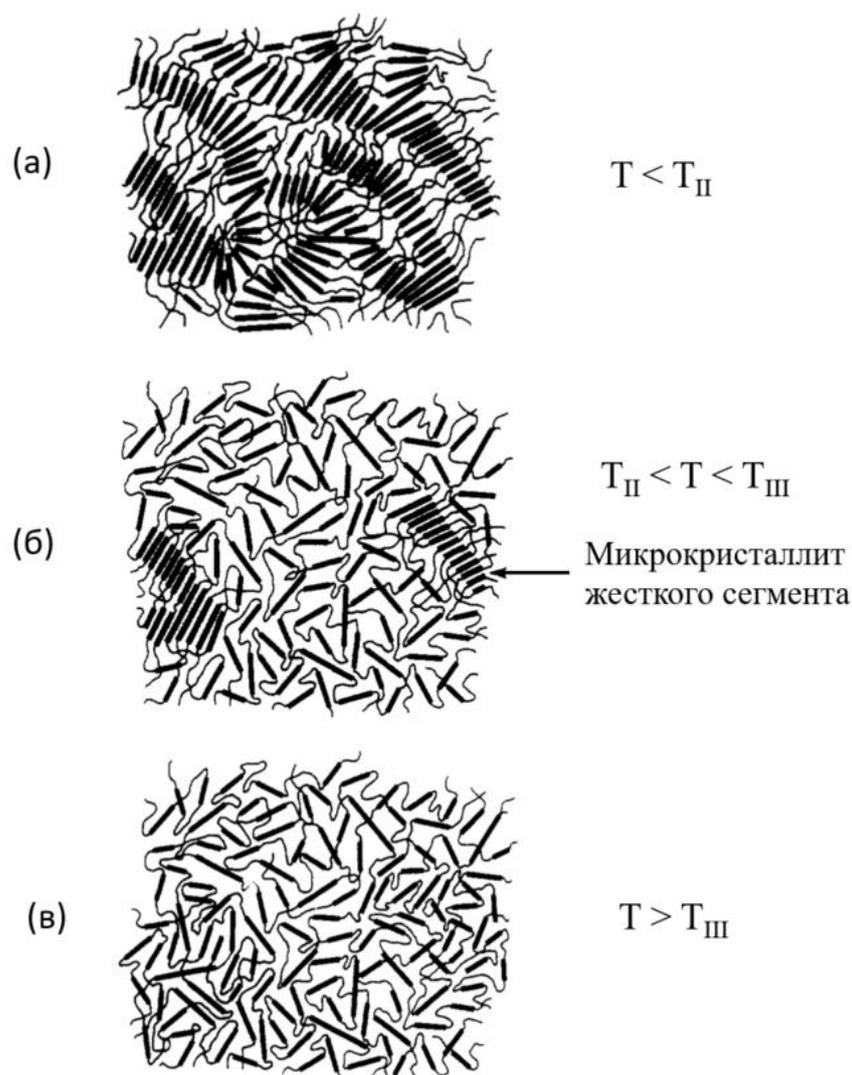


Рисунок 1.5 - Морфологическое изменение СПУ при нагревании: ниже температуры перехода микрофазового смешения (а); между температурой микрофазового смешения и температурой плавления; и (в) выше температуры плавления (б) [42]

Структура и молекулярная масса мягкого сегмента также влияют на степень разделения фаз, а также на механические и термические свойства СПУ [20,43]. Наиболее часто используемыми мягкими сегментами для полиуретана являются простые или сложные олигоэфирные фрагменты. Водородные связи, формируемые с участием карбонила в составе уретановой группы и атомами водорода, входящими в состав NH фрагмента уретановой группы ЖС значительно более прочные в сравнении с водородными связями,

возникающими между атомом водорода NH фрагмента уретановой группы и кислородом в составе простой эфирной группы MC. Это обстоятельство приводит к большему микрофазовому разделению в СПУ, получаемых на основе простого олигоэфирдиола. Сегментированные полиуретаны, полученные с использованием простого олигоэфирдиола обладают более высокой устойчивостью к гидролизу, низкой температурой стеклования, но более слабой термической устойчивостью, тогда как СПУ, полученные с использованием сложного олигоэфирдиола проявляют более высокие физико-механические характеристики [20].

Ху и Купер исследовали полиуретаны, полученные с использованием сложного олигоэфирдиола - политетраметилэтиленгликольадипината (ПТМА) и простого олигоэфирдиола – полиокситетраметилэтиленгликоля (ПФ) [44]. Результаты динамического механического анализа (ДМА) для полиуретанов на основе ПФ с молекулярной массой 1000 и 2000 г/моль и для полиуретанов на основе ПТМА с молекулярной массой 1000, 2000 и 5000 г/моль показали наличие двух основных переходов, соответствующих температуре стеклования (T_g) мягких сегментов простого или сложного олигоэфирдиола (α_a -переходы) и температуре стеклования доменов жесткого сегмента (δ -переходы). Наличие температур стеклования как ЖС, так и MC указывает на наличие микрофазового разделения в исследуемых ПУ. Были также обнаружены и процессы начала подвижности метиленовых групп в полимерной матрице (γ -переходы), плавление кристаллического мягкого сегмента (α_c -переходы) и плавление кристаллической фазы жесткого сегмента (δ' -переходы). Переходы α_c были обнаружены для ПУ с высокомолекулярными гибкими сегментами (простой олигоэфирдиол 2000 и сложный олигоэфирдиол 5000). Более низкие температуры α_a -перехода наблюдались указывают на более выраженное микрофазовое разделение по мере увеличения молекулярной массы гибких сегментов на основе сложного и простого олигоэфирдиолов (рис. 1.6).

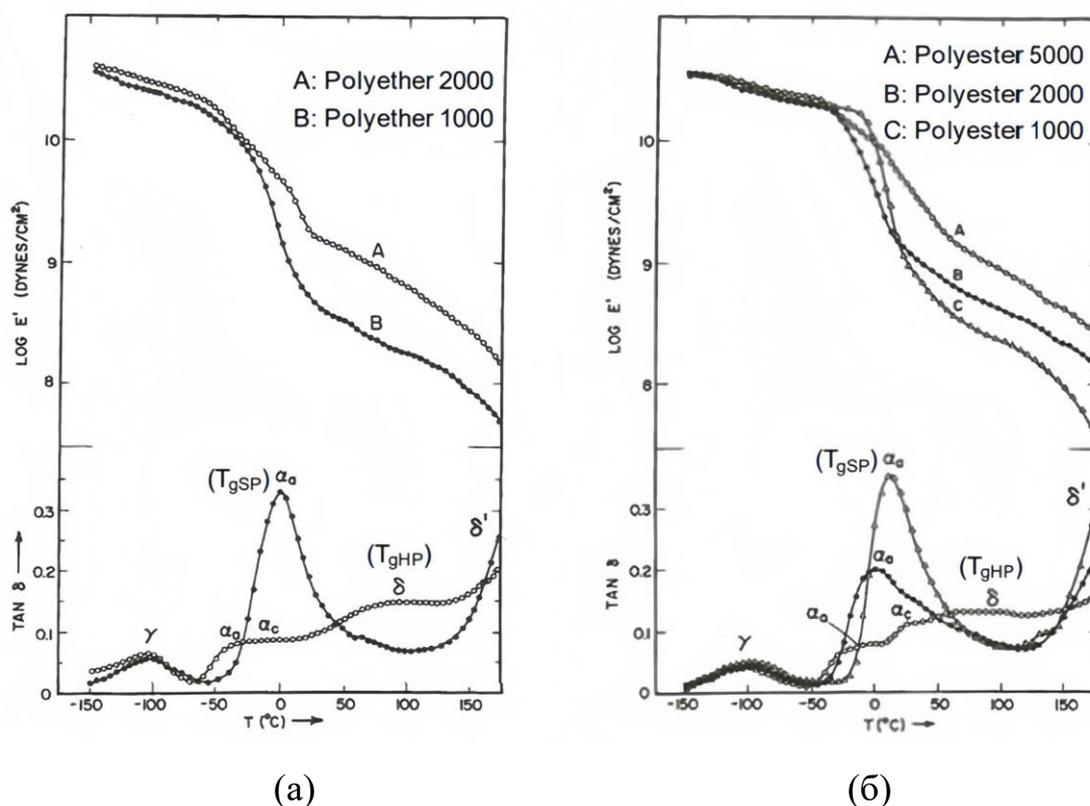


Рисунок 1.6 - Результаты ДМА (динамического анализа) для ПУ на основе простых олигоэфирдиолов (а); ПУ на основе сложных олигоэфирдиолов (б), различающихся молекулярной массой МС [44]

Сунг и др. [43] изучили влияние мочевиной связи в жестком сегменте на степень фазового разделения, доменную структуру и свойства полимера. Для анализа образцов простых и сложных полиэфир-уретан-мочевин, получаемых на основе 2,4-толуилендиизоцианата, этилендиамина и полиокситетраметиленгликоля (ПФ) или полибутиленгликольадипината (ПБА) были использованы методы ДСК, МУРР и WAXD. В обоих рядах простых и сложных полиэфиров при всех уровнях содержания мочевины наблюдалось фазовое расслоение на домены жесткого сегмента в фазе мягкого сегмента. Оказалось, что микрофазовое разделение для ПУ, полученных с использованием сложных олигоэфирдиолов проявляет себя значительно меньше в сравнении с ПУ, синтезируемых с использованием простых олигоэфирдиолов. Температура стеклования (T_g) выше в МС, обнаруженном

для СПУ на основе сложого полиэфира, по сравнению с СПУ на основе простого полиэфира. Температура стеклования МС в серии простых полиэфигов была определена приблизительно как $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ПФ с $\bar{M}_n = 1000$ г/моль и $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ПФ с $\bar{M}_n = 2000$ г/моль. Для серии сложных полиэфигов температура стеклования МС составляла от -10 до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ПБА с $\bar{M}_n = 1000$ г/моль и от -40 до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ для ПБА с $\bar{M}_n = 2000$ г/моль.

Зеефрид и др. [45] исследовали влияние молекулярной массы мягких сегментов на динамические механические свойства СПУ, полученных на основе поликапролактондиола (ПКЛ, $\bar{M}_n = 340\text{--}3130$ г/моль) используемого в качестве мягких сегментов, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинителя цепи 1,4-бутандиола, используемых в качестве жестких сегментов. Результаты показывают, что температура стеклования эластомера смещается в сторону более высоких температур по мере уменьшения длины цепи мягких сегментов. Это объясняется тем, что мягкие сегменты с более низкой молекулярной массой менее подвижны, чем мягкие сегменты с более высокой молекулярной массой, что приводит к лучшему фазовому разделению СПУ с использованием мягких сегментов с большей молекулярной массой. В другом исследовании [46] авторы также изучили влияние соотношения жесткого сегмента и молекулярной массы гибкой цепи на динамические механические свойства СПУ. Образцы СПУ были синтезированы на основе аналогичных компонентов и поликапролактона с молекулярной массой 830 и 2100 г/моль. Авторы показали, что динамические механические свойства СПУ существенно зависят от структуры и расположения жестких сегментов. СПУ на основе поликапролактондиола с $\bar{M}_n = 830$ г/моль демонстрируют прогрессивное повышение T_g при увеличении относительного содержания жестких сегментов. В отличие от них, аналогичная серия полимеров, полученных с использованием поликапролактондиола с $\bar{M}_n = 2100$ г/моль в качестве мягкого сегмента, сохраняет относительно постоянную температуру стеклования. Эти различия объясняются относительной степенью фазового разделения между составляющими блоками СПУ. Полимеры обеих серий

обладают двумя низкотемпературными вторичными релаксациями, которые объясняются подвижностью метиленовых групп внутри поликапролактоновых звеньев и возможным нарушением межфазных связей между структурами жесткого и мягкого сегментов.

В работе [47] путём физико-механических испытаний было исследовано влияние содержания ЖС на свойства СПУ. Образцы СПУ были синтезированы с использованием ПФ в качестве мягкого сегмента, а в качестве жесткого сегмента – блоки удлиненного 1,4-бутандиолом МДИ. Содержание ЖС варьировалось в пределах 20-50 мас.%. Спектры FT-IR показали, что пик карбонильной группы, появляющийся при 1700 см^{-1} , увеличивается с повышением содержания жесткого сегмента, в то время как другой пик карбонильной группы при 1730 см^{-1} уменьшается. Это свидетельствует о том, что жесткие сегменты все больше агрегируются, образуя домены в СПУ по мере увеличения содержания жесткого сегмента. Автор отметил, что такое доменное образование оказывает существенное влияние на механические и термомеханические свойства полиуретана. Максимальное напряжение, модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при разрыве значительно увеличились при содержании жесткого сегмента 30 мас.%, а наибольший тангенс угла потерь наблюдался при том же составе; восстановление формы на 80-95% было достигнуто при содержании жесткого сегмента 30-45 мас.% (рис. 1.7) [47].

Степень взаимодействия между жесткими и мягкими сегментами также существенно зависит от структуры и длины удлинителя цепи. Удлинители цепи используются в синтезе СПУ для увеличения длины жестких сегментов, усиления вклада водородных связей и регулирования молекулярной массы [48]. Включение удлинителей цепи может увеличить длину жестких сегментов и вызвать их фазовое разделение. Это также может привести к улучшению механических свойств, включая увеличение модуля упругости и повышение температуры стеклования жесткого сегмента.

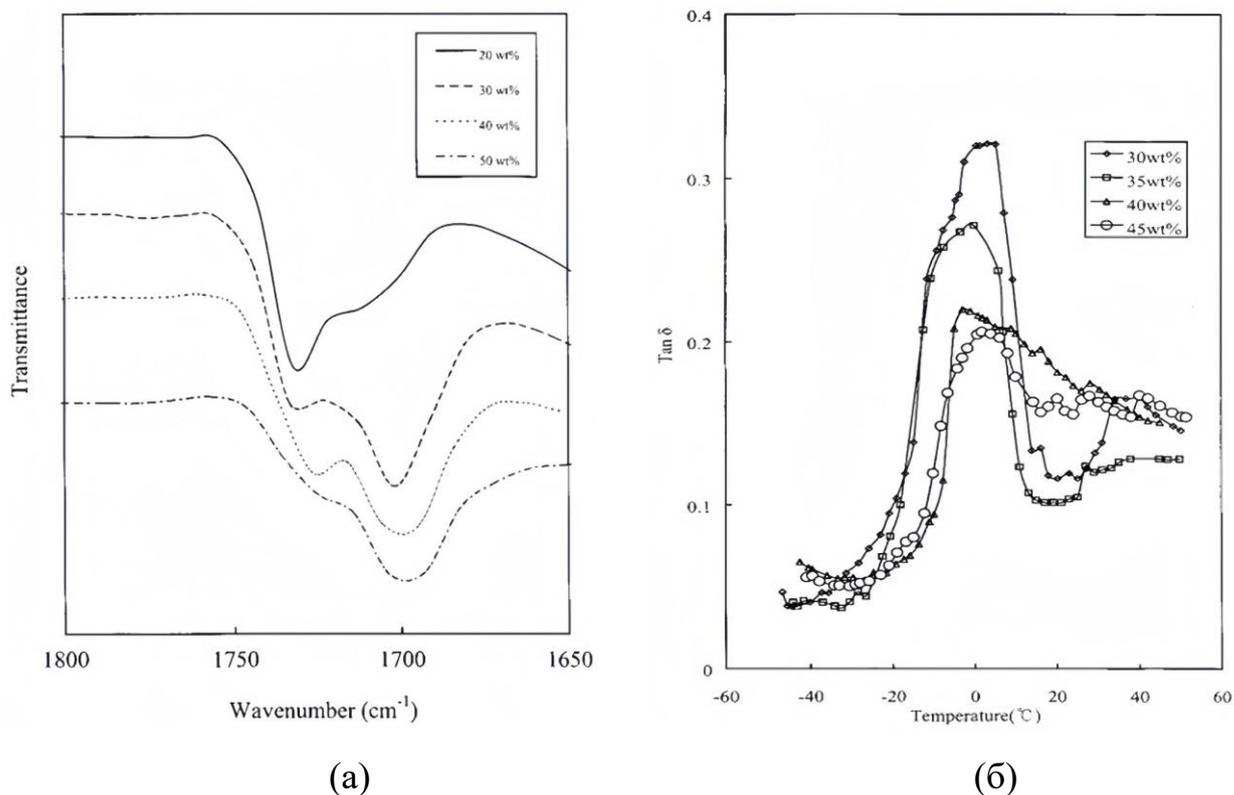


Рисунок 1.7 - ИК-спектры (а); зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{Tan } \delta$) от температуры (б) для СПУ с различным содержанием жесткого сегмента (в весовых процентах) [47]

Длина жесткого сегмента увеличивается за счет реакции с удлинителями цепи, что в конечном итоге приводит к фазовому разделению жестких и мягких сегментов [49]. Удлинитель цепи также влияет на морфологию фазово-разделенных доменов, кристалличность, плотность и температуру стеклования полиуретанов [50]. Микрофазовое разделение происходит из-за термодинамической несовместимости сегментов и приводит к образованию определенной доменной структуры. На конечные свойства полиуретанов сильно влияет увеличение микрофазового разделения, а также морфология доменов. Это указывает на то, что увеличение длины удлинителя цепи приводит к большему микрофазовому разделению жестких и мягких сегментов [51]. С увеличением количества жесткого сегмента наблюдается повышение прочности полимера за счет более высокой степени водородных связей.

На свойства СПУ также влияют термическая история и природа МС и ЖС [52-55]. В работе [53] с использованием дифференциальной сканирующей микроскопии и МУРР было проведено исследование влияния температуры отжига на структуру СПУ. Оказалось, что повышение температуры предварительного отжига СПУ приводит к повышению подвижности ЖС и их взаимодействию. То есть предварительный отжиг образцов СПУ является причиной усиления процесса их микрофазового разделения.

Леунг и Коберштейн исследовали влияние температур отжига (T_a) на эндотермическую полиреактивность и микрофазовое разделение в полиуретановых эластомерах с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Наблюдалось несколько эндотермических пиков, состоящих из низкотемпературного эндотермического пика T_I (зависящий от времени эндотермический пик), промежуточного температурного эндотермического пика T_{II} (эндотермический пик, связанный с дальним порядком жесткого сегмента) и высокотемпературного эндотермического пика T_{III} (плавление кристаллической структуры жесткого сегмента). При температуре T_a выше T_{MST} (температура микрофазового разделения) эндотермические пики были нечувствительны к T_a . Жесткий сегмент начинал кристаллизоваться из однородной смешанной фазы. Следовательно, кристаллизация зависит от процесса охлаждения. При T_a в диапазоне между T_{MST} и T_{gHP} (температура стеклования жесткой фазы) происходит кристаллизация жесткого сегмента, в результате чего эндотермические пики T_I и T_{II} усиливаются с увеличением температуры T_a . При T_a ниже T_{gHP} кристаллизация жестких сегментов не происходит, что приводит к слабому эндотермическому пику T_{III} . [52]

Валима и др. изучалось влияние отжига при 110 °С на фазовое расслоение и его корреляцию с эффектом памяти формы СПУ при различных временных интервалах: 0, 8, 16 и 24 часа. Фазовое расслоение между мягкими и жесткими сегментами было подтверждено методом ДСК. Было установлено, что образование новых упорядоченных короткодиапазонных твердых доменов

происходит за счет смещения термических переходов, связанных с этой структурой, в сторону более высоких температур. ИК-спектроскопия подтвердила увеличение степени фазового расслоения, в то время как малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) показало, что расстояние между доменами существенно не изменилось. Образование этих новых короткодиапазонных доменов действуют как точки сшивания в морфологической структуре СПУ, что приводит к увеличению жесткости, о чем свидетельствуют более высокие модуль Юнга и модуль упругости. Фазовое расслоение термоотожженного СПУ оказало значительное влияние, снизив коэффициент сохранения формы (R_f) и увеличив коэффициент восстановления формы (R_r). Таким образом, 8-часовой отжиг показал наиболее благоприятные условия для улучшения восстановления формы без потери деформации под напряжением и сохранения формы за счет упрочнения [56].

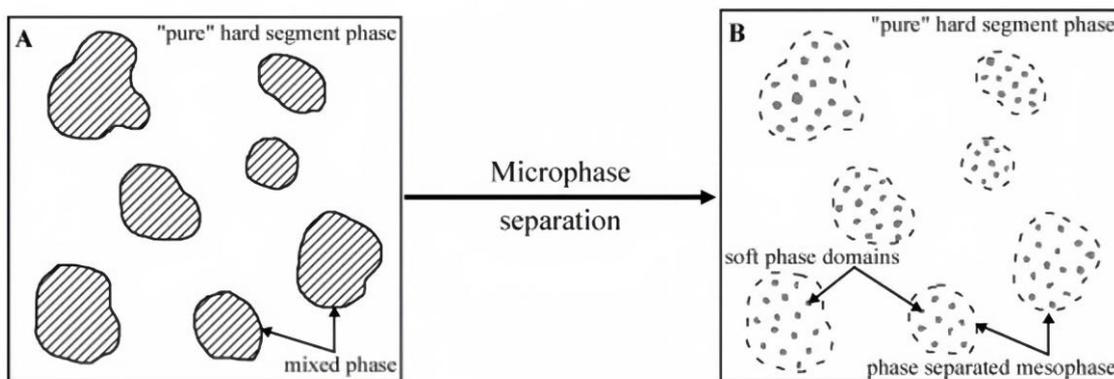


Рисунок 1.8 - Морфологическая модель: (А) расплавленных образцов СПУ; и (В) образцы СПУ, разделенные на микрофазы [57]

Саиани и др. исследовали происхождение эндотермических явлений, наблюдаемых при отжиге образцов СПУ выше температуры стеклования жестких сегментов (T_{gHS}). При содержании жесткого сегмента выше 65 мас.% для образцов, полученных методом быстрого охлаждения расплава, была предложена двухфазная морфология: одна «чистая» фаза жесткого сегмента и

смешанная фаза с содержанием твердой фракции 65 мас.% (рис. 1.8 А). При отжиге образцов при 120 °С в смешанной фазе происходит фазовое расслоение, в результате чего образуется фазово-разделенная мезофаза (рис. 1.8 В). При содержании твердой фракции 65% образцы демонстрируют морфологическую структуру, включающую домены мягкого сегменты внутри непрерывной матрицы жесткого сегменты [57].

Жесткие и мягкие сегменты могут чередоваться, образуя структуру повторяющихся звеньев [41,58]. СПУ можно также подразделить на СПУ, полученные на основе 2,4-толуилеидиизоцианата (ТДИ) и СПУ на основе МДИ в соответствии с различными диизоцианатами [6]. ТДИ и МДИ являются основным сырьем для синтеза СПУ, которые существенно отличаются друг от друга по полезности подразделения из-за различий в структуре и эксплуатационных характеристиках [6,59]. Молекулярная структура МДИ демонстрирует лучший тип симметрии по сравнению с ТДИ из-за NCO в противоположном положении двух бензольных колец МДИ. Более того, метилен между бензольными кольцами может эффективно снижать абразивную стойкость бензольных колец. Поэтому СПУ на основе МДИ обладают превосходной гибкостью, а молекулярная цепь относительно аккуратна и легко кристаллизуется, что позволяет СПУ на основе МДИ в качестве жесткого сегмента, показывать более высокий модуль и более низкие механические свойства. Напротив, все меньше и меньше исследователей используют ТДИ для синтеза СПУ из-за его чрезвычайной токсичности [60].

В настоящее время СПУ, синтезированные с использованием МДИ делятся на СПУ, полученные на основе простого полиэфирдиола и сложного полиэфирдиола. Простые полиэфирполиолы являются наиболее распространенными полиолами, используемыми для получения ПУ. Почти 75 % полиолов, используемых в промышленности ПУ, представляют собой простые полиэфирполиолы по сравнению с сложным полиэфирполиоам, которые составляют 25 % [60].

Хорошо известно, что ПУ, полученные с использованием простых

полиэфирполиолов, обладают превосходными физическими свойствами, такими как их устойчивость к ударам, низким температурам и гидролизу, а также преимуществами, связанными с их выгодной стоимостью производства. Однако по сравнению с ПУ, полученными с использованием сложных полиэфирполиолов, ПУ, полученные с использованием простых полиэфирполиолов обладают меньшей прочностью, термостойкостью и стойкостью к истиранию [60-63]. Было проведено множество исследований с целью повышения прочности и термостабильности ПУ, полученных с использованием простых полиэфирполиолов при сохранении различных физических свойств, присущих простому полиэфирполиолу [64-66,24,21]. Одним из обычно используемых методов является смешивание сложных полиэфирполиолов с простыми полиэфирполиолами. Однако эти два типа полиолов не всегда смешиваются, и физические свойства ПУ, полученных из такой смеси полиолов, могут быть по-прежнему недостаточными. Позднее было также предложено модифицировать простые полиэфирполиолы путем этерификации концевых групп простого полиэфирполиола с использованием сильного основного катализатора [60,41]. Однако распределение молекулярной массы полученных полиолов широкое, а прочность на растяжение, ударная вязкость и удлинение при разрыве ПУ, полученных из таких полиолов, неудовлетворительны. Начиная с 1980-х годов несколько исследователей пытались разработать новые синтетические процедуры для получения полиолов, содержащих как простые, так и сложные эфирные группы, путем разработки более сложных катализаторов, таких как двойные цианиды металлов [67-69]. Оказалось, что полученные таким образом ПУ, обладают превосходными физическими свойствами по сравнению с ПУ, получаемыми с использованием только сложных или простых полиэфирполиолов [67].

СПУ на основе полиолов, содержащих как простые, так и сложные эфирные группы были синтезированы с использованием ПФ, ПБА, МДИ и БД и исследованы в работе [70]. Установлено, что при одинаковом содержании

жестких сегментов СПУ, полученные с использованием сложного полиэфирдиола проявляют более высокую термическую стабильность в сравнении с СПУ, синтезированным с использованием простого полиэфирдиола.

Степень кристалличности жесткого сегмента для СПУ, получаемого с использованием простого олигоэфирдиола оказалась в области значительно более низких показателей, в сравнении с кристалличностью сегментированных ПУ, синтезируемых с использованием сложного олигоэфирдиолов. Температура стеклования СПУ, синтезируемых с использованием простых олигоэфирдиолов оказалась на значительно более низком уровне в сравнении с СПУ, синтезируемыми на базе сложных олигоэфирдиолов. При этом, сегментированные ПУ, получаемые на основе сложных олигоэфирдиолов оказались более термостойкими, а СПУ, синтезируемые с использованием простых олигоэфирдиолов, при низких температурах проявляют более высокие технические характеристики окружающей среды.

В работе [71] Анджей Пушка и Анна Култис представили синтез и химическую характеристику прозрачных СПУ, полученных с использованием 1.1'-метандиилбис(4-изоцианатоциклогексан)а; 2,2'-метиленбис([4,1-фенилен]метиленсульфандиил)диэтанола в качестве удлинителя цепи; и ПФ с $\bar{M}_n = 1000$ г/моль или поли(гексаметиленкарбонат)диола (ПГМО, $\bar{M}_n = 860$ г/моль) в качестве гибкого блока. Согласно проведенным исследованиям, СПУ, полученный с использованием ПФ, показал более высокие температуры 5%, 10% и 50% потери массы, чем СПУ, полученные с использованием ПГМО. Это связано с большей стабильностью ПФ по сравнению с ПГМО. СПУ, полученный с использованием ПФ в качестве мягкого сегмента, имели значительно более низкие значения T_g (от 52 до 1°C), чем полученные на основе ПГМО (значения T_g от 7 до 27°C). Сравнение разницы в значениях T_g показывает, что СПУ, полученные с использованием ПФ демонстрируют более высокую степень микрофазного разделения в сравнении СПУ,

полученными с использованием ПГМО для синтеза СПУ.

В работе [72] также было исследовано влияние природы полиэфирдиолов на физико-химические свойства, структуру и кристалличность, а также термическую и антибактериальную активность новых типов СПУ. Эти полимеры были синтезированы с использованием ПФ ($\bar{M}_n = 1000$ и $\bar{M}_n = 2000$), поли(ϵ -капролактона) (ПКЛ) ($\bar{M}_n = 2000$) и поликарбонатного диола ($\bar{M}_n = 1000$ и 2000) для формирования МС. В качестве диизоцианата был использован ГМДИ и нетрадиционный удлинитель цепи - [метиленди(4,1-фенилен)]диметанол (ДМД). Полученные материалы характеризуются высокой прозрачностью (до 87%) и плотностью (1,23 г/см³). На основании полученных результатов было установлено, что наибольшую степень кристалличности (16,1%) продемонстрировал полимер, полученный с использованием ПФ ($\bar{M}_n = 2000$). Полученные полимеры характеризуются относительно хорошей термической стабильностью (до 248 °С для ПКЛ), при этом наиболее стабильными являются СПУ, полученные с использованием ПФ.

1.2 Металлокоординированные полиуретаны

Полиуретаны обладают превосходными физическими и механическими свойствами. Благодаря своей гибкости, усиленной мягкими полиольными сегментами, и полярности уретана, они также демонстрируют хорошие адгезионные свойства. Поэтому эти материалы широко используются в качестве покрытий, пенопластов и различных эластомеров. Однако полиуретаны при этом проявляют низкие термическую стабильность, теплопроводность, огнестойкость и растворимость. Для повышения эксплуатационных характеристик и придания полиуретанам новых специальных свойств проводятся исследования, направленные на их модификацию с использованием металлокомплексного связывания. Металлокоординированные полиуретаны (МКПУ) могут обладать

способностью к самовосстановлению, проявлять эффект памяти, проявлять антимикробные, люминесцентные и многие другие функциональные свойства.

Существует три основных метода синтеза металлокоординированных полиуретанов (рис. 1.9). Метод (I), сополимеризация низкомолекулярных металлоорганических комплексов, участвующих в синтезе полиуретана в качестве мономера. Структура МКПУ, полученная этим методом, имеет хорошую управляемость и хорошо поддается исследованию. Метод (II), координационная полимеризация: координация с ионами металлов в процессе образования полимерной цепи.

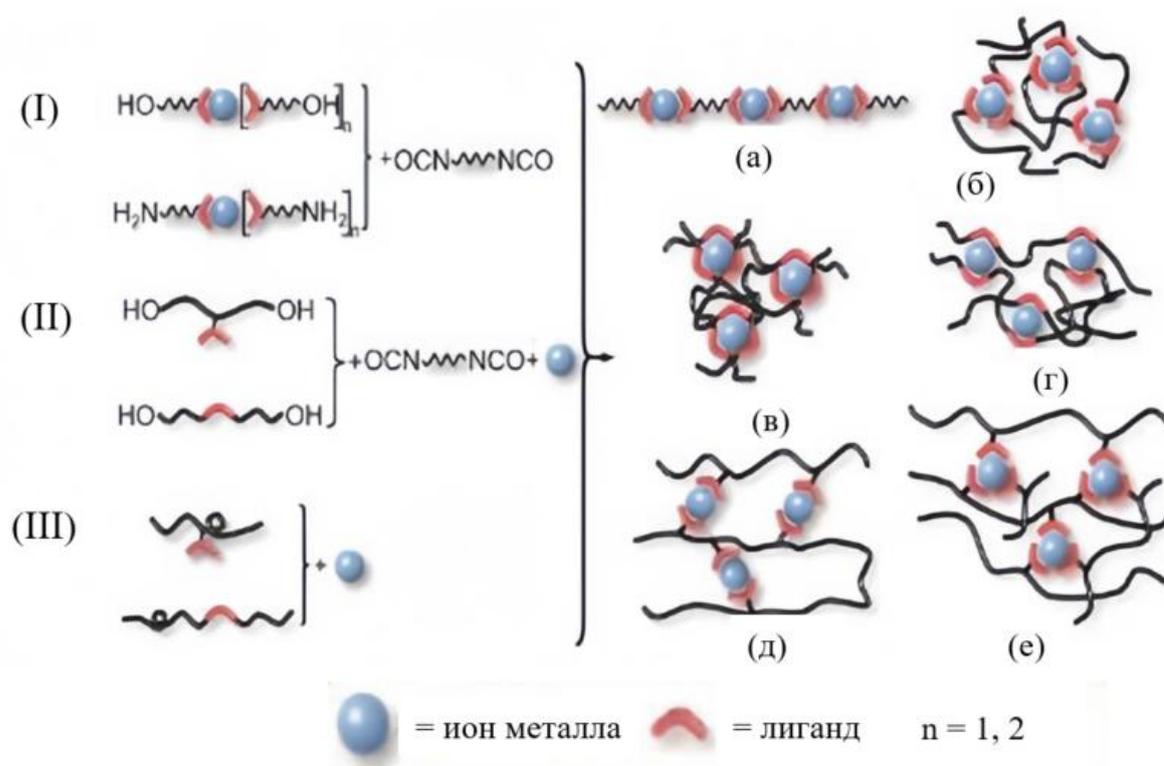


Рисунок 1.9 - Основные способы внедрения ионов металлов в структуру МКПУ [73]

Метод (III) включает координационное связывание после завершения синтеза полиуретанов, содержащих способные к координационному связыванию функциональные группы или атомы. Затем добавляют ионы металлов для координационного связывания с ПУ и получения МКПУ. Этот метод имеет хорошую управляемость, процесс приготовления относительно

прост, и он имеет более широкий диапазон применения. С использованием описанных выше трех способов внедрения ионов металлов в структуру ПУ становится возможным получение шести структур МКПУ (рис. 1.9): при образовании линейной топологической структуры полиуретанов функциональная группа, способная связывать ионы металла, находится в терминальной позиции макроцепи (а); сшитая топологическая структура полиуретанов формируется аналогичным образом. Возможны топологические структуры, при которых функциональные группы, способные к координационному взаимодействию, прикреплены к основной цепи уретановой макроцепи (в, г). Функциональная группа может находиться в боковом ответвлении полиуретана, способствуя образованию комплексов с ионами металлов и формированию сшитой топологической структуры полиуретанов (д, е).

Координационные связи, возникающие при взаимодействии ПУ с соединениями 3d-металлов, по прочности находятся в промежуточном положении относительно Ван-дер-Ваальсовой и ковалентной связи и благодаря этому могут проявлять термодинамическую стабильность, сочетающуюся с кинетической лабильностью. Это обстоятельство является важной характеристикой для возможности проявлять полиуретановым материалам новые свойства. ПУ имеет много преимуществ в качестве лиганда для ионов переходных металлов так как атомы N и O в составе уретановой группы содержат неподеленные электронные пары, обладающие способностью к координационному связыванию [73,74]. В связи с этим становится возможным подбор подходящих мономеров для синтеза ПУ с более высокой плотностью полярных групп для усиления возможности координационного связывания [74-77].

Тип иона металла является одним из основных факторов, определяющих координационную структуру и характеристики МКПУ.

В работе [78] были синтезированы МКПУ, в которых были использованы соединения Ca(II) и Mg(II) с моно(гидроксиэтил)фталевой кислотой. В

качестве изоцианатной компоненты были использованы гексаметилендиизоцианат и 2,4-толуилендиизоцианат. В зависимости от природы изоцианатов (ГМДИ или ТДИ) были получены металлсодержащие полиуретаны, представляющие собой либо стекловидные полимеры, либо белые материалы с порошкообразной структурой. Было установлено, что вязкость полученных МКПУ в среде ДМФА значительно снижается по мере повышения содержания ионов металла. При этом, для МКПУ температура 10% потери веса снижалась при введении металла в полиуретан, однако температура 50% потери веса полиуретанов, содержащих металл, увеличивалась по сравнению с полиуретанами аналогичного состава, но не содержащих ионы металла (табл. 1.1). Считается, что присутствие металла способствует термическому разложению полиуретана.

Таблица 1.1 - Термическая стабильность полиуретанов [78]

Диизоцианат	Диол	Температура 10% потери веса, °С	Температура 50% потери веса, °С
ТДИ	(ГЭФ) ₂ Mg	192	332
ТДИ	(ГЭФ) ₂ Ca	192	338
ТДИ	ЭГ	248	314
ГМДИ	(ГЭФ) ₂ Mg	200	303
ГМДИ	(ГЭФ) ₂ Ca	200	310
ГМДИ	ЭГ	295	340

Джаякумар и др. [79] исследовали МКПУ, полученные на основе моно(гидроксиэтоксиэтил)фталевой кислоты для связывания ионов кальция. В качестве изоцианатной компоненты были использованы ГМДИ и ТДИ, а в качестве гликолевой соответственно полиэтиленгликоль с ММ=300 (ПЭГ-300) и с ММ=400 (ПЭГ400) (рис. 1.10). Были изучены реологические характеристики полимеров и оказалось, что вязкость полиуретана, полученного с

использованием ПЭГ-400 заметно превышает таковую, измеренную для МКПУ, полученного на основе ПЭГ-300. Повышение ММ гибкоцепной составляющей и, соответственно, понижение содержания металла приводит к повышению вязкости МКПУ. Было высказано предположение, что это явление обусловлено возможностью частичного (при этом обратимого) разрыва связей $Mt - O$, сопровождающемуся образованием низкомолекулярных фрагментов [79]. На вязкость оказывает значительное влияние и природа изоцианата. Так, МК-полиуретаны, полученные с использованием гексаметилендиизоцианата проявляют более высокую вязкость в сравнении с МКПУ, синтезированным на основе 2,4-толуиленидиизоцианата. Температура стеклования для МК-полиуретанов, полученных с использованием ТДИ оказалась более высокой в сравнении с МК-полиуретанами, полученными на основе гексаметилендиизоцианата. На температуру стеклования оказывает влияние и содержание ионов $Ca(II)$, которая повышается с ростом количества введённых соединений кальция, но уменьшается с повышением ММ гибкоцепной составляющей.

В другом исследовании [80] авторы также синтезировали поли(уретановые эфиры), содержащие цинк с использованием аналогичных компонентов. Исследования вязкости таких МКПУ, содержащих цинк, дали аналогичные выводы, что и в предыдущем исследовании МКПУ, содержащих кальций. МКПУ на основе ТДИ продемонстрировали более высокую термическую стабильность по сравнению с МКПУ на основе ГМДИ. Рентгенодифракционные спектры показали, что МКПУ на основе ТДИ являются аморфными, а МКПУ на основе ГМДИ — полукристаллическими.

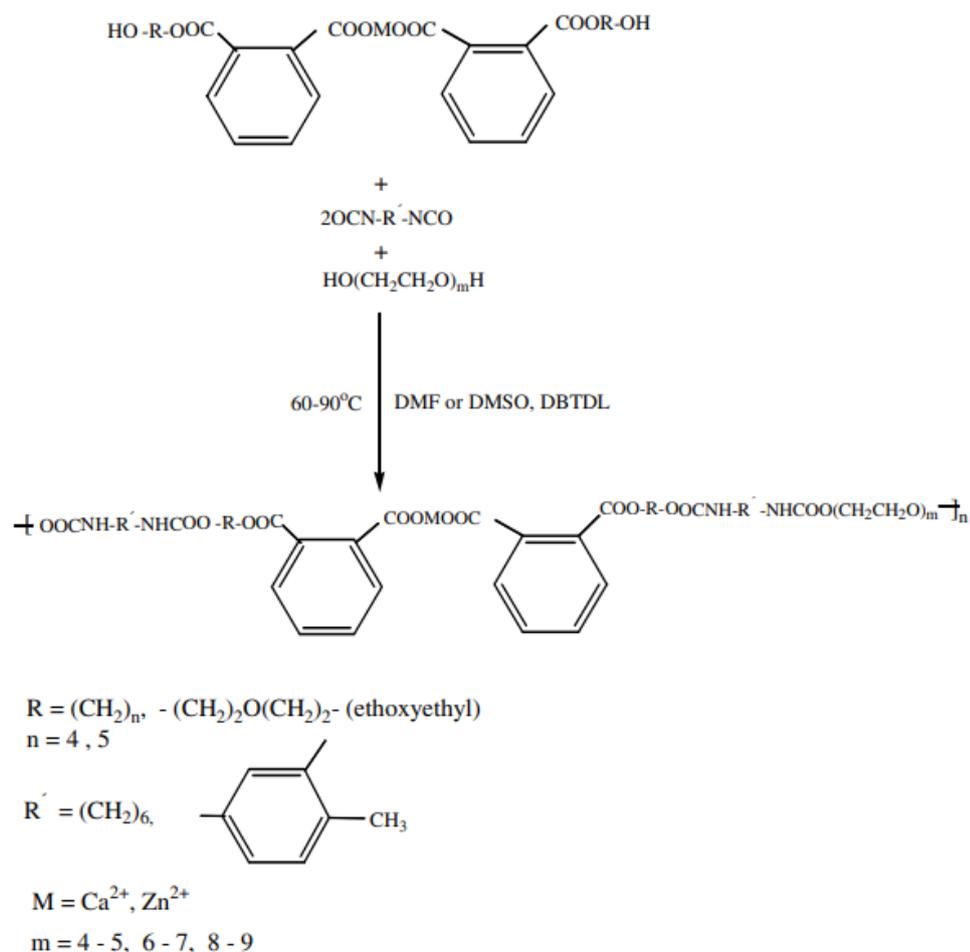


Рисунок 1.10 - Схема синтеза МК-полиуретанов с использованием продуктов взаимодействия ионов Ca(II) и Zn(II) с моно(гидроксиэтил-/гидроксипентил/гидроксипентил/гидроксиэтоксиэтил)фталевой кислотой[79-81]

Серия МК-полиуретанов была получена с использованием полиоксиэтиленгликоля с ММ=200 (ПЭГ-200) и ММ=400 (ПЭГ-400), гексаметилендиизоцианата / 2,4-толуилендиизоцианата и продуктов взаимодействия смеси солей Ca(II) с моно(гидроксипентил)фталевой кислотой [82]. Было установлено, что полученные МК-полиуретаны являются твёрдыми продуктами и растворимы в таких высококипящих растворителях как диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). Начальная температура разложения полимеров снижается по мере роста содержания соединений Ca(II). Значение T_g полиуретанов увеличивается с повышением

содержания Са(II) и уменьшается с увеличением содержания и длины гибкого сегмента. Для содержащих кальций МК-полиуретанов, полученных на основе ПЭГ-200, наблюдается единственное значение T_g , что указывает на наличие гомогенной фазы. Однако, для содержащих Са(II) МК-полиуретанов, синтезированных с использованием ПЭГ-400 проявляется два значения температуры стеклования, свидетельствующих о формировании здесь гетерогенной фазы. Для этих же содержащих Са(II) МК-полиуретанов были исследованы реологические характеристики, согласно которым вязкость ПУ возрастает с увеличением ММ гибкоцепной составляющей и, напротив, понижается по мере роста содержания связанных с ПУ матрицей ионов Са(II). Эти же содержащие Са(II) МК-полиуретаны, полученные с использованием ГМДИ, проявляют частично кристаллическую морфологию (согласно рентгеноструктурным исследованиям), а полученные с использованием ГМДИ являются аморфными. При этом, модуль упругости для МК-полиуретанов, полученных с использованием ГМДИ, увеличивается по мере роста содержания в их структуре ионов Са(II).

В работе [83] с использованием ГМДИ / ТДИ и продуктов взаимодействия моно(гидроксиэтил)фталевой кислоты с соединениями Со(II) и Си(II) были получены МК-полиуретаны, проявляющие способность к растворению только в высококипящих и полярных растворителях (ДМФА и ДМСО). Вязкость этих полиуретанов оказалась низкой благодаря процессам на диссоциации. Это подтверждается уменьшением вязкости с повышением температуры, а также с увеличением полярности растворителя.

Арун и др. с использованием ГМДИ и моно(гидроксибутил)гексолатов Са(II), Мп(II), Рb(II) синтезировали и изучили огнестойкие полиуретаны [84] (рис. 1.11). Полученные МК-полиуретаны проявляют способность к растворению только в среде диметилсульфоксида. МК-полиуретаны, полученные с использованием моно(гидроксибутил)гексолатов Са(II) и Мп(II) проявляли, кроме того, способность к очень низкой растворимости в среде ДМФА. Благодаря способности к диссоциации ионных структурных

элементов в среде диметилсульфоксида полученные ПУ характеризуются низкими значениями характеристической вязкости в сравнении с ПУ, не подвергшимся структурированию. Согласно проведённым исследованиям, термостабильность МК-полиуретанов с изменением природы использованных ионов металла возрастает в следующем порядке $\text{Ca(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Pb(II)}$. Авторами было также установлено, что огнестойкость МК-полиуретанов проявляет более высокие характеристики в сравнении с использованной для этих целей полиуретан-мочевины.

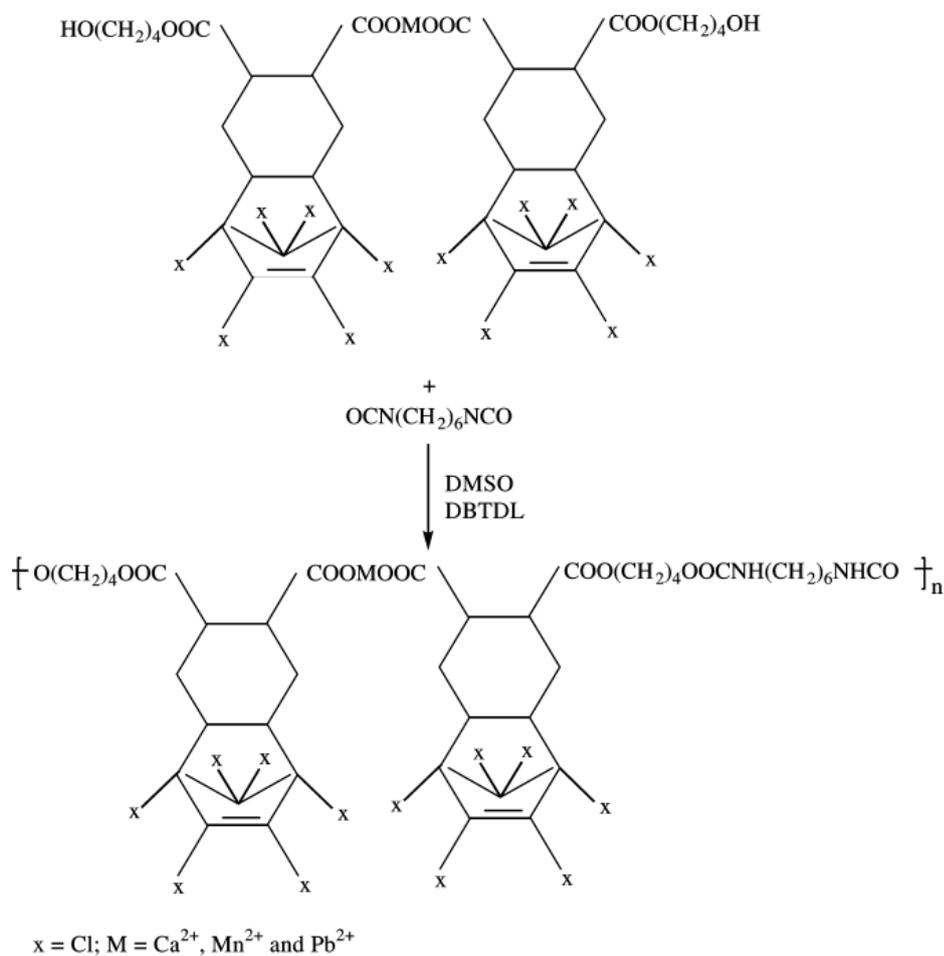


Рисунок 1.11 - Схема синтеза полиуретанов и их взаимодействия с моно(гидроксibuтил) гексолатами Ca, Mn и Pb [84]

Переходные металлы имеют высокую плотность электронного облака и большую электроотрицательность (1,30-2,54). Они являются наиболее распространенными координационными центрами и могут придавать

связанным с ними полиуретанам эффекты самовосстановления, памяти формы, антибактериальные и другие свойства [85-90]. Ионы переходных металлов, используемые для получения МКПУ, в основном включают Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Zr^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} .

Рао и др. [91-93] использовали хелатные комплексы бензоата 2-((2-гидроксиэтокси)карбонила с Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} для синтеза на основе ГМДИ / ТДИ координационно-связанного полиуретана. Джаякумар и др. внесли важный вклад в синтез МКПУ с использованием хелатов на базе карбоксилатов переходных металлов, встроенных в структуру диолов для внедрения в основную цепь. В результате были получены МКПУ, содержащие в качестве координационных центров ионы Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} [87,94-97].

Ионы переходных металлов, хелатированные в основной цепи, вызывают агрегацию твердых сегментов в кластеры. Их влияние на механические, термические и реологические свойства полиуретанов аналогично влиянию щелочноземельных металлов. В работе [98] описан гибкий магнитный МКПУ, рекомендованный к использованию в медицине, биоинженерии и машиностроении.

В работе [99] в качестве мягкого сегмента использовался полиэтиленгликоль, а полиуретановый преполимер, содержащий карбоксильные группы на обоих концах, был связан с ионами Fe^{3+} с образованием твердофазного материала с сильно сшитой сетевой структурой. Под действием соляной кислоты карбоксилат протонируется, разрушая карбоксилат Fe^{3+} , переводя МКПУ в жидкое состояние. При последующем депротонировании карбоксильной группы координационно-связанная структура МКПУ проявляет способность к восстановлению [22].

Динг и др. [100-102] с использованием имино- и карбоксильных групп и замены ионов Na^+ на Ni^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} создали структуру жесткого сегмента в составе МКПУ. Было установлено, что ионы металлов агрегируются в кластеры, которые становятся узлами физического сшивания и приводят к значительному улучшению модуля упругости и прочности на

разрыв. Улучшение наблюдалось в следующем ряду: $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

Козак и др. [103] хелатировали Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} посредством карбоксильных групп и сформировали в структуре МКПУ узлы пространственной сшивки, представленные на рисунке 1.12. Упаковка между молекулярными цепями МКПУ становится плотнее по мере уменьшения радиуса ионов металлов. Использование карбоксилатных групп для хелатирования ионов переходных металлов явилось способом получения антибактериальных ПУ материалов, в том числе клеев [104,105].

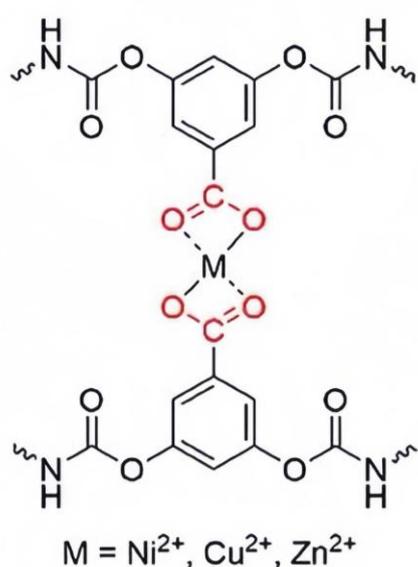


Рисунок 1.12 - Структура карбоксилатов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в составе МКПУ [103]

В последние годы использование такого тип динамического и обратимого физического сшивания привело к разработке полиуретанов со свойствами витримера, обеспечивающего материалу прочность, сравнимую с терморезистивным полиуретаном, а также обладающего преимуществами переработки термопластичного полиуретана [106]. Создание полиуретанов, подобных витримерам, с использованием координационного связывания продемонстрировало свой потенциал для разработки и применения.

Важным лигандом для координационного связывания переходных металлов является пиридин, который вводится в молекулярную цепь ПУ для развития памяти формы и самовосстановления получаемых на их основе МКПУ. Координационное число и интенсивность координации между пиридином и ионами переходных металлов в структуре МКПУ может контролироваться типом используемых ионов. Так, Купером и др. [107] на основе полиуретанов, содержащих пиридиновые боковые группы и ацетатов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} были получены полиуретаны, демонстрирующие механизм фазового разделения, отличный от Ван-дер-ваальсовых связей, водородных связей, ионного взаимодействия и кристаллизации, обычно встречающихся в многофазных блок-сополимерах. Механизм зависит от координации между донором электронов, в данном случае пиридином, и ионами переходных металлов. Результаты ДСК, ДМА и испытаний на растяжение показывают, что в жестких доменах существует взаимодействие между боковой пиридиновой группой и ионами металлов. Стабильность пиридиновой группы по отношению к ионам металлов соответствует порядку Ni или $Cu > Zn$. Был сделан вывод, что снижение температуры стеклования мягкого сегмента в ДСК, плато в области высокоэластического состояния на кривых ДМА, увеличение значений модуля Юнга и напряжения при разрыве при испытаниях на растяжение свидетельствуют о том, что координационное связывание пиридина с ионами металлов приводит к усилению фазового разделения и увеличению когезии жестких доменов.

Чен и др. синтезировали супрамолекулярные полиуретаны с эффектом памяти формы путём взаимодействия полиуретана на основе пиридина с $CuCl_2$ [108]. Было показано, что в полученном полиуретане создаётся сильное координационное взаимодействие металл-лиганд между $Cu(II)$ и пиридиновым кольцом. В частности, два межмолекулярных пиридиновых лиганда в координационной структуре способствуют агрегации полимерных цепей, тогда как присутствие множества пиридиновых лигандов, как правило, нарушает упорядоченную структуру полимерных цепей. Координационная

связь Cu(II)–пиридин играет важную роль в улучшении физических параметров сетки для обеспечения хороших свойств памяти формы. Полученные полиуретаны продемонстрировали превосходные свойства памяти формы, сохраняя форму более чем на 99%, а восстанавливая ее более чем на 95%.

В работе [109-112] к полиуретану, содержащему пиридиновые группы в основной цепи, были добавлены AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Среди них ионы Ag^+ , обладающие высокими антибактериальными свойствами, равномерно распределяются в полиуретане за счет связывания, обеспечивая отличную антибактериальную активность. При содержании Ag^+ 7,17 мас.% антибактериальная активность против золотистого стафилококка и кишечной палочки достигает 99,8%, и антибактериальный эффект еще больше усиливается с увеличением содержания Ag^+ .

Для получения МК-полиуретанов перспективу представляют основания Шиффа, известные своей способностью образовывать координационные соединения с ионами переходных металлов. Среди соединений этого ряда полифункциональные основания Шиффа могут приводить к образованию кристаллических переходных структур благодаря их комплексообразующему взаимодействию с ионами переходных (3d) металлов. Их включение в молекулярные цепи полиуретанов может улучшить оптические или электрические свойства МКПУ. Камачи и Кая синтезировали поли(азометинуретановые) полимеры, связанные с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} [113] (рис. 1.13). Согласно данным флуоресцентной спектроскопии, координационные соединения Шиффа с ионами Zn^{2+} в составе МКПУ демонстрируют более высокие длины волн при измерениях интенсивности излучения в ДМФА по сравнению с МКПУ, где основания Шиффа, координационно связаны с другими ионами металлов. Благодаря своей многосопряженной структуре, металлокоординированные полиуретаны на основе оснований Шиффа проявляют более низкие значения оптической энергетической щели ($E_g =$

1.99–2.4 eV), чем исходные основания Шиффа и их металлокомплексы ($E_g = 2.24\text{--}2.69$ eV), что делает эти полиуретаны пригодными для создания проводящих полиуретановых материалов. Полученные МКПУ материалы обладают, кроме того, высокой термической стабильностью, что создаёт перспективу их использования в производстве изделий в аэрокосмической отрасли.

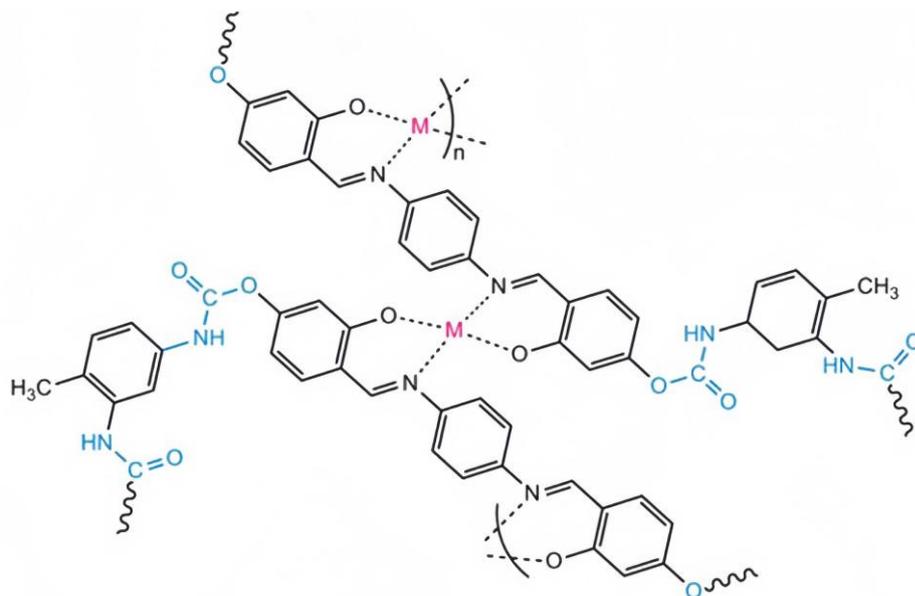


Рисунок 1.13 - Структура металлокоординированных поли(азометин-уретанов) [113]

Полилигандные основания Шиффа образуют комплексы с ионами переходных металлов в полиуретане, формируя гетероциклические структуры внутри каркаса, которые значительно повышают термостойкость, огнестойкость и антимикробные свойства полиуретана [114-116].

Взаимодействие переходных металлов с основной цепью полиуретана может быть использовано для получения материалов со специальными характеристиками. Встраивание диметилглиоксима в основную цепь полиуретана для координационного связывания с CuCl_2 позволяет создать обратимые точки сшивки между основными цепями. В то же время, Cu^{2+} может катализировать обратимую реакцию обмена оксим-уретановой связи при комнатной температуре. Динамическая обратимая координационная связь

и обратимая ковалентная связь сосуществуют, обеспечивая механические свойства полиуретана, а также способность к быстрому самовосстановлению МКПУ при комнатной температуре [117-118].

Поскольку переходные металлы являются сильными акцепторами электронов, они могут образовывать в полиуретане стабильную координационную связь с полярными группами, такими как иминогруппы, сложноэфирные группы и эфирные связи. Последовательность структуры полиуретана и тип ионов металла являются основными факторами, регулирующими координационную структуру. Морой и др. синтезировали координационно-связанные полиуретаны с ионами металлов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , и Cu^{2+} в гибком сегменте поли(этиленадипат-со-диэтиленадипат) [119-123]. Они обнаружили, что переходный металл в основном координируется с иминогруппами, входящими в состав макромолекулярной цепи, а участие карбонильных групп в процессе координационного связывания не наблюдалось. Однако, в другом исследовании Лу и др. было показано, что в том случае, когда гибкий сегмент представляет собой полиэтиленгликольадипинат, Cu^{2+} координируется как с иминогруппами, так и с карбонильными группами в жестком сегменте [124-125]. Ван [73] обнаружил, что соли металлов $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$ могут растворяться как в твердых, так и в мягких сегментах полиэфируретана за счет координационных взаимодействий между металлами и имино и карбонильными лигандами в жестких сегментах и полиэфирными лигандами в мягких сегментах. Сила координационных взаимодействий $MnCl_2$, $CoCl_2$ и $CuCl_2$ с лигандами, входящими в макроцепь ПУ располагается в порядке: карбонильная группа > иминогруппа > эфирная связь, тогда как $FeCl_3$ взаимодействует с лигандами ПУ в том же порядке иминогруппа > карбонильная группа > эфирная связь. Козак и др. предположили, что ароматическое кольцо также является одной из точек координации с ионами переходных металлов для образования катион-π связей (рис 1.14) [126-127].

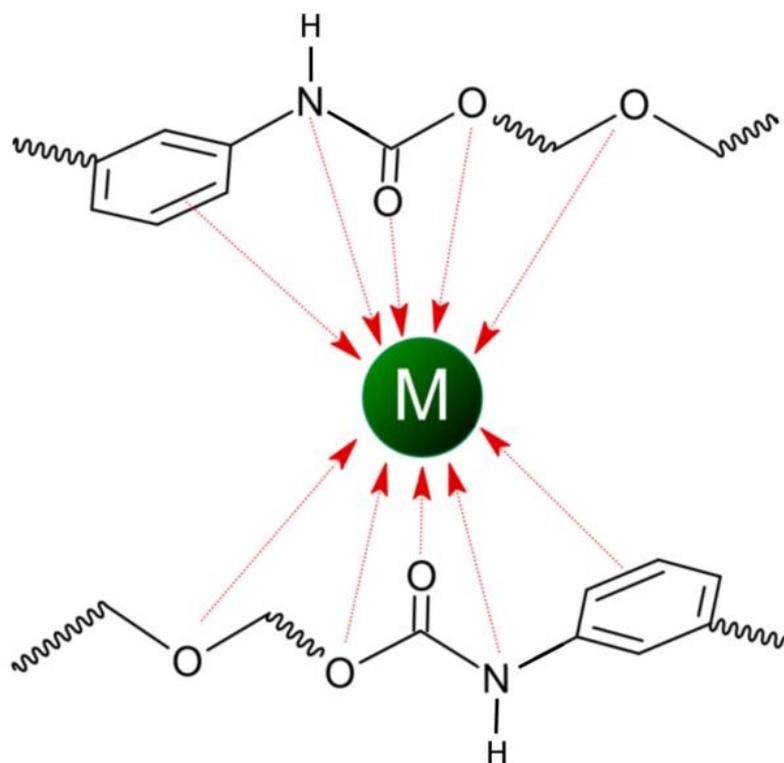


Рисунок 1.14 – Формирование узлов координационного связывания в модифицированном ПУ [126-127]

1.3. Электрофизические свойства металлокоординированных полиуретанов

В настоящее время в области материаловедения большое значение приобретают новые функциональные материалы с индивидуально подобранными свойствами, возможностью низкотемпературной обработки растворов с меньшими отходами материалов, низкой стоимостью и простым синтезом. Полимерные материалы быстро нашли широкое применение, главным образом, благодаря таким свойствам, как устойчивость к коррозии, малый удельный вес, эстетичный внешний вид и т.д. что делает их превосходящими металлы или неорганические матрицы [128]. Однако полимерные материалы имеют и недостатки, которых нет у металлов. По сравнению с металлами они обладают меньшей механической прочностью и

относительно низкой термической стабильностью. Большинство полимеров по своей природе являются изолирующими, если не добавлены добавки, которые характеризуются поверхностным и объемным удельным сопротивлением (R_s и R_v) выше 10^{12} Ом и 10^{11} Ом·см соответственно. На промышленном уровне полимеры используются в качестве изолирующих сепараторов, корпусов и покрытий для электронных устройств, чтобы защитить устройства от повреждений, таких как короткое замыкание, коррозия и царапины. Между тем, статическое электричество может накапливаться на изолирующих поверхностях полимеров, и это явление вызывает повреждения от электростатического разряда (ESD), такие как прилипание пыли и сбои в работе точных приборов и электронных устройств. Чтобы избежать повреждений от электростатического разряда, необходимо уменьшить R_s полимеров менее чем до 10^{10} Ом.

Таким образом, идея объединения полимеров и металлов в металлополимеры, которые демонстрируют как можно больше преимуществ каждого из исходных материалов, но при этом сводят к минимуму количество их недостатков, имеет значительную привлекательность. Введение ионов переходных металлов в полимеры дает возможность дополнительно настраивать физические свойства получаемых металлоорганических гибридных материалов [129-133].

Полиуретаны (ПУ) благодаря наличию фазового разделения и двухфазной структуре преобладают над другими полимерными матрицами для пропитки токопроводящих наполнителей или производства проводящих материалов.

В сегментированных полиуретанах фазовое разделение жестких сегментов на микродомены наблюдалось даже при относительно небольшой длине сегмента. Микрофазовое разделение в сегментированных полиуретанах протекает в основном благодаря проявлению значительного межмолекулярного связывания жёсткоцепной составляющей посредством водородных связей [134]. К факторам, контролирующим степень

микрофазового разделения, относятся структура и длина мономеров (полиолы, диизоцианаты, удлинители цепи), а также условия обработки образца, такие как скорость реакции, температура, время и метод синтеза.

Жёсткоцепная составляющая сегментированных полиуретанов может быть распределена в массиве гибкоцепной составляющей как в виде изолированных сегментов, так и в виде частично сегрегированных надмолекулярных структур. Однако, большая часть жёстких сегментов собирается в домены и в результате микрофазового разделения становится возможным формирование в СПУ ионных каналов, являющихся необходимым условием для создания гель-полимерных электролитных материалов. Привлекательность полиуретанов для этих целей обусловлена также низкой температурой стеклования так как в этих условиях гибкоцепная полиэфирная составляющая проявляют высокую подвижность, а входящие в их состав атомы кислорода с их неподеленной электронной парой благоприятствуют к растворению соединений щелочных металлов. В результате перемещение растворённых ионов металлов (прежде всего ионов лития) облегчается, то есть повышается их подвижность, а электропроводность материала соответственно возрастает [132]. В свою очередь, для использования СПУ в качестве гель-полимерных электролитов необходимо соблюдение стабильности их размеров в процессе эксплуатации. Было показано, что жёсткие сегменты, объединённые в доменные надмолекулярные структуры выполняют функцию необходимого для этих целей армирующего наполнителя.

Сегментированные полиуретаны, полученные с использованием олигоокситетраметилэгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и азамacroциклических комплексов перхлоратов Ni(II) или Cu(II) описаны в работе [135].

Эти металлокоординированные полиуретаны рассматриваются как потенциальные ионные проводники и модели для изучения электропроводности отдельных анионов. Для исследования взаимосвязи между структурой и свойствами полиуретанов были использованы

дифференциальная сканирующая калориметрия, малоугловое рентгеновское рассеяние, измерение поглощения и диффузии воды, термостимулированный деполяризационный ток и широкополосная диэлектрическая релаксационная спектроскопия.

Таблица 1.2 – Электропроводность ПУ на постоянном токе, а) σ_{dc} измеренный двухэлектродным методом; б) σ_{dc} измеренный с использованием данных комплексного электрического сопротивления $\sigma_d = d/(AR_{dc})$ и изотерм $Z''(Z')$ (диаграмма Коула-Коула) [126]

Система	Растворитель	σ_{dc} , Ом/см		
		Температуры, °С		
		20	40	80
PU-0	DMFA	$1.5 \cdot 10^{-12}$		
PU-0	CH ₂ Cl ₂	-	-	$4.7 \cdot 10^{-10}$
PU-CuCoNiH ₂ O	DMFA	а) $2.6 \cdot 10^{-9}$	-	-
		б) $1.6 \cdot 10^{-9}$		
PU-CuCoNiNCS	DMFA	а) $3.3 \cdot 10^{-9}$		-
		б) $1.3 \cdot 10^{-9}$	б) $1.4 \cdot 10^{-8}$	
PU-Cu ₂ ZnNCS	DMFA	$2.5 \cdot 10^{-9}$	б) $2.3 \cdot 10^{-8}$	б) $5.5 \cdot 10^{-7}$
PU-Cu ₂ ZnNCS	CH ₂ Cl ₂	-	б) $7.3 \cdot 10^{-9}$	б) $1.5 \cdot 10^{-7}$
PU-Cu ₂ ZnNCS	1,4-dioxane	-	б) $3.0 \cdot 10^{-9}$	б) $6.6 \cdot 10^{-8}$
PU-Cu ₂ ZnNH ₃	DMFA	а) $0.6 \cdot 10^{-8}$	-	-
PU-Cu ₂ ZnBr	DMFA	а) $1.8 \cdot 10^{-9}$	-	-
PU-Cd ₂ Cu ₃ NCS	DMFA	а) $3.8 \cdot 10^{-10}$	-	-
PU-CuCdI	DMFA	а) $4.0 \cdot 10^{-10}$	-	-

Было показано, что микрофазовое разделение на жесткие и мягкие сегментированные микродомены было более выраженным для системы, содержащей ионы Ni²⁺, по сравнению с системой, содержащей ионы Cu²⁺.

Более низкая температура стеклования и меньший скачок теплоемкости для стеклования микрофазы ЖС, более высокая температура плавления микродоменов МС, более высокое поглощение воды, более высокая проводимость на постоянном токе и более быстрая α -релаксация.

Козак и др. синтезировали моно- и полигетероядерные металлокомплексы, иммобилизованные в сшитых полимерных системах на основе полиуретанов. Обнаружено, что ионная проводимость некоторых ПУ повышается до полупроводникового уровня (табл. 1.2). Согласно данным ЭПР и ДСК, наблюдаемое явление обусловлено структурой полимера и повышенной подвижностью макроцепей в присутствии модификаторов. Можно предположить участие протонов модифицированных полиуретанов в процессе переноса заряда. Эти полупроводниковые, относительно термостабильные (до 150 °С) и гибкие полиуретаны могут представлять интерес в качестве недорогих высокотемпературных протонпроводящих пленок и материалов для рассеивания заряда в электронных устройствах [126].

Выводы по литературному обзору

Статическое электричество представляет собой серьезную проблему для промышленности, строительства и гражданского строительства, поскольку при разряде статического электричества возникает высокий риск возгорания и взрыва. Статическое электричество генерируется за счет накопления отрицательных или положительных зарядов на контактирующих поверхностях материалов, например, избыточных электронов из-за трения на поверхности материала. Поэтому разработка антистатических полимерных покрытий все больше привлекает внимание ученых.

Перспективным подходом к разработке таких полимеров является синтез и характеристика металлокоординированных макромолекул. Основной проблемой здесь является создание возможностей для фиксации ионов металлов в полимерной матрице. Для этого полимер должен содержать функциональные структурные элементы, способные вступать в

координационное взаимодействие. Интересным объектом для структурирования металлокомплексов оказались полиуретаны.

Полиуретаны представляют собой полимеры, на основе которых можно создавать материалы с широким спектром эксплуатационных показателей, таких как повышенная твердость, высокий модуль упругости, высокая эластичность, стойкость к истиранию, растворителям, маслам и высокая прочность. Среди полиуретанов следует выделить термопластичные полиуретаны, широко применяемый благодаря своей уникальной структуре и свойствам. Термопластичные полиуретаны получают на основе линейных сегментированных полиуретанов, состоящих преимущественно из жёстких и гибких блоков. Изменяя тип и состав сырья, можно регулировать форму и свойства сегментированных полиуретанов. Несмотря на большое число публикаций, связанных с синтезом металлокоординированных полиуретанов (МПУ) известные на сегодняшний день МПУ проявляют диэлектрические свойства. Причиной того, что введение ионов переходных металлов в макромолекулярную структуру полиуретанов не приводит к повышению их электропроводности, является отсутствие необходимой подвижности ионов металлов в полимерной матрице. Другая труднореализуемая возможность повышения электропроводности МПУ может быть обусловлена прямыми или косвенными донорно-акцепторными взаимодействиями, перескоками электронов между ионами переходных металлов в разных степенях окисления.

Таким образом, особые свойства, возникающие в результате взаимодействия ионов металлов с полиуретаном, могут значительно расширить область их применения.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ

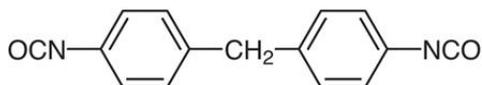
1. Полиокситетраметиленгликоль (ПФ)



Простой полиэфир на основе тетрагидрофурана, белое, воскообразное твёрдое вещество,

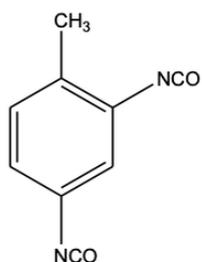
ММ = 1000 г/моль, $n=13\div 14$, массовая доля ОН-групп 3,2-3,6 %.

2. 4,4'-метилендифенилдиизоцианат (МДИ)



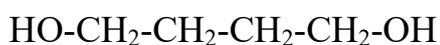
Ароматический диизоцианат, белые или слегка желтые кристаллы, ММ=250.25 г/моль, $T_{\text{пл}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 314\text{ }^\circ\text{C}$.

3. 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ)



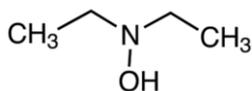
Ароматический диизоцианат, бесцветная или слегка-желтая жидкость ММ = 174,2 г/моль, $T_{\text{пл}} = 20,1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 235\text{ }^\circ\text{C}$.

4. 1,4 - Бутандиол (БД)



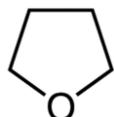
ММ = 90,12 г/моль, $T_{\text{пл}} = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 235\text{ }^\circ\text{C}$.

5. N,N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА)



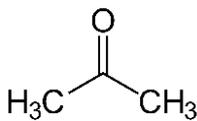
Бесцветная или бледно-желтая жидкость с характерным «аминным» запахом, ММ = 89,138 г/моль, $T_{пл} = -26\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 127,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Тетрагидрофуран (ТГФ)



Бесцветная легколетучая жидкость с характерным «эфирным» запахом. ММ = 72,11 г/моль, $T_{пл} = -108,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 66\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. Ацетон



Бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом.

ММ = 58,08 г/моль, $T_{пл} = -95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 56,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. Хлорида меди (II) дигидрат ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Голубовато-зелёные кристаллы, ММ = 134,45 г/моль.

2.2 Синтез исходных веществ

2.2.1 Подготовка исходных веществ

Используемый для синтеза сегментированных полиуретанов полифурит (полиокситетраметилэтиленгликоль) освобождали от остаточных количеств влаги путём перемешивания в продолжении 2-х часов при температуре $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вакуумметрическом давлении, составляющем 0,15 кПа вплоть до содержания влаги 0,5 мас.%. Так как хлорид меди(II) может существовать как в форме

кристаллогидрата (цвет синий), так и в безводной форме (цвет коричневый), существовала необходимость его использования в безводном состоянии. В связи с этим $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали 2-х дневным нагреванием при температуре, составляющей 120 °С.

2.2.2 Синтез металлокомплексной системы (МК) с использованием хлорида меди(II) и N,N'-диэтилгидроксиламина

МК получали путём взаимодействия CuCl_2 и ДЭГА. Для синтеза МК использовали различный мольный избыток N,N'-диэтилгидроксиламина относительно хлорида меди (II). Синтез проводили в условиях охлаждения (от 0 °С до 5 °С), достигаемого использованием в качестве хладагента замороженной воды. Необходимое (рассчитанное) количество CuCl_2 вводили в массу N,N'-диэтилгидроксиламина в условиях перемешивания и малыми относительными дозировками во избежания интенсивной экзотермической реакции.

2.2.3 Синтез сегментированных полиуретанов (СПУ)

Для синтеза сегментированных полиуретанов (СПУ) в качестве гибкоцепного компонента использовали полиокситетраметилэтиленгликоль (ПФ, $\text{MM}=1000$ г/моль), жёсткие блоки формировались на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола. ПФ предварительно очищали от остатков воды при $T=90$ °С и остаточном давлении 0,7 кПа и перемешивании в течение 2-х часов.

Синтез СПУ проводили в две стадии в трёхгорлой круглодонной колбе, снабжённой мешалкой и термометром. На первой стадии путём взаимодействия МДИ и ПФ синтезировали уретановый преполимер, содержащий функциональные изоцианатные группы. Процесс вели при нагревании до 80 °С и остаточном давлении 0,7 кПа до достижения 50 %-ной

конверсии NCO-групп. Увеличение размера жесткого сегмента достигалось изменением мольного соотношения ПФ, МДИ и БД. Наименьшие размеры жесткого сегмента достигаются при соотношении [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1. Для увеличения длины жесткого сегмента мольный избыток МДИ и БД по отношению к ПФ был увеличен до соотношения [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:3:2, 1:4:3 (рис. 2.1)

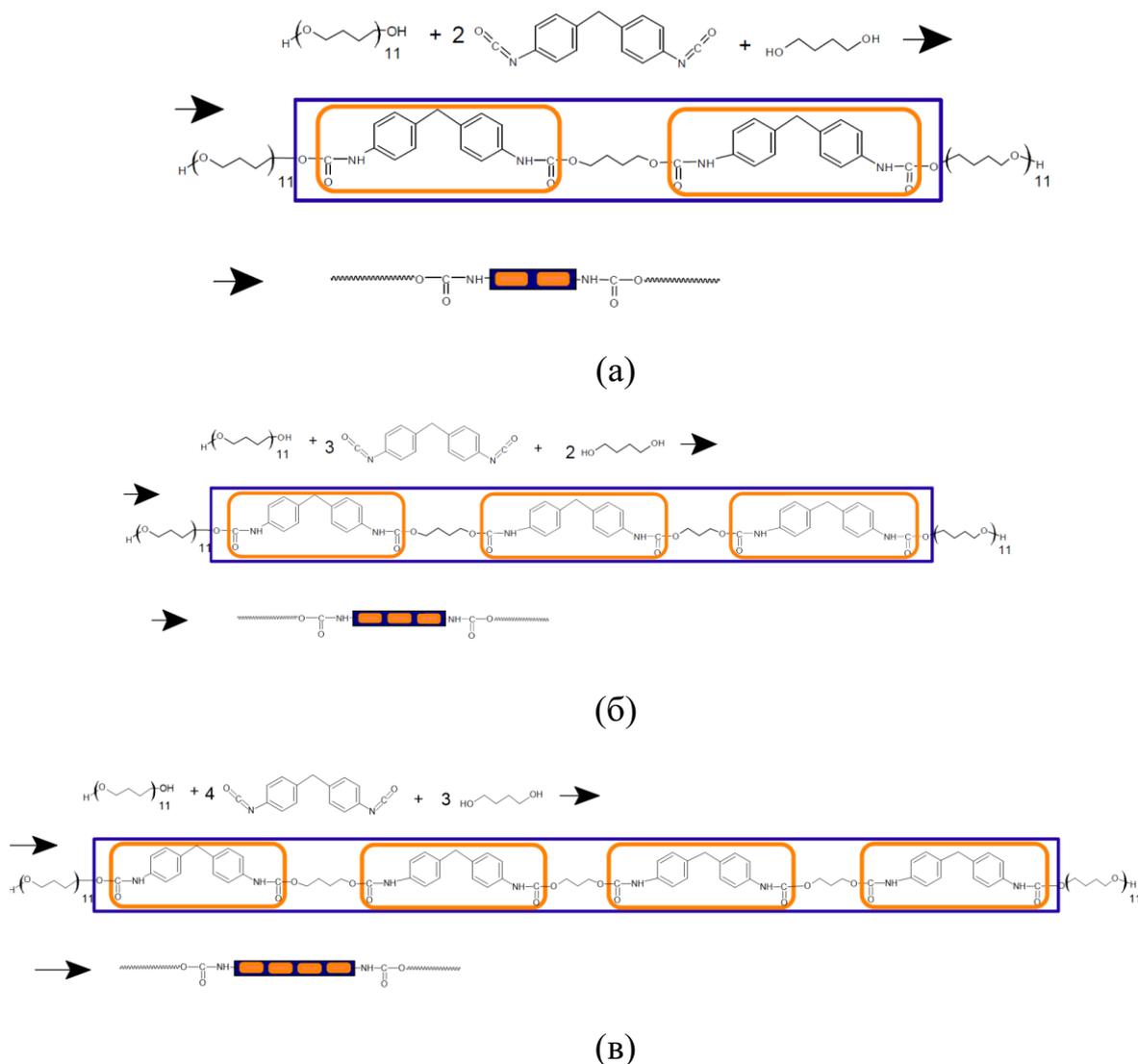


Рисунок 2.1 – Схема синтеза СПУ при мольном соотношении [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1 (а) 1:3:2 (б) и 1:4:3 (в)

На второй стадии получали СПУ с использованием мольных соотношений [МДИ]:[ПФ]:[БД]=1:2:1, 1:3:2 и 1:4:3. Для получения СПУ в синтезированный уретановый преполимер добавляли соответствующее

количество 1,4-бутандиола. Затем уретанобразующую систему нагревали при 80 °С, вакуумметрическом давлении 0,7 кПа и перемешивании пять минут. По окончании синтеза реакционная масса заливалась в заранее подготовленную форму. Полимер выдерживался в течение 24 часов при 100 °С, затем использовался для проведения испытаний.

2.2.4 Структурирование СПУ с использованием металлокомплексной системы CuCl₂ - ДЭГА

Для получения СПУ, структурированных металлокомплексной системой CuCl₂-ДЭГА (МСПУ) в синтезированный на основе ПФ, МДИ и БД преполимер вводили расчётное количество системы CuCl₂-ДЭГА. Уретанобразующую систему выдерживали пять минут при температуре 80 °С в условиях перемешивания и вакуумметрического давления 0,15 кПа. Залитую в специальные формы уретанобразующую систему прогревали при 80 °С в течение суток. Таким образом, плёночные образцы СПУ, были синтезированы в условиях, исключающих возможность протекания вторичных реакций образования аллофанатов. Это достигалось путём выдерживания точного соотношения [NCO]:[ОН] и выдерживания температуры, не превышающей 80 °С.

2.2.5 Структурирование СПУ с использованием МК путём предварительного растворения СПУ

Синтезированные СПУ размельчали и растворяли в тетрагидрофуране при массовом соотношении [СПУ]:[ТГФ] = 1:10. После полного растворения в раствор СПУ добавляли рассчитанное количество металлокомплексной системы CuCl₂-ДЭГА. Затем полученные растворы выливали в чашки Петри и оставляли при обычных температурных условиях до удаления

тетрагидрофурана. Остаточный растворитель приводит к пластификации полимерного плёночного материала. В связи с этим получаемые путём предварительного растворения сегментированных полиуретанов в среде ТГФ модифицированные СПУ (РМСПУ) подвергали дополнительной процедуре, заключающейся в прогревании в течение одного часа при $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) продуктов измерялись с использованием Фурье-спектрометра (ИнфраЛЮМ-ФТ-08), в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} , число сканирований составляло 16.

2.3.2 Электронная спектроскопия

Спектры поглощения регистрировали с использованием УФ-спектрометра UV-1800 (Shimadzu, Япония) и двухлучевого сканирования с кремниевыми фотодиодами. Измерения проводили в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра. Для измерений использовались кварцевые кюветы шириной 10 мм.

2.3.3 Измерение распределения частиц по размерам

Определение размера частиц проводилось на оснащённом гелий-неоновым лазером с напряжением 4 мВ и длиной волны 632,8 нм приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) методом динамического рассеяния света. Измерения проводились при угле рассеяния света 173° , $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием одноразовых пластиковых кювет толщиной 10 мм.

2.3.4 Измерения контактного угла смачивания методом растекающейся капли

Контактный угол смачивания жидкости (символ θ) определялся как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела. Контактный угол смачивания всегда измеряется от касательной к жидкой фазе. В качестве жидкой фазы использовалась дистиллированная вода. Мембрану закрепляли на штативе, на поверхность мембраны наносили каплю воды объемом 1 мм³.

Высоту (h) и диаметр (d) капли определяли с помощью окулярного микрометра. Значение θ определяется по формуле:

$$\cos\theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}$$

2.3.5 Физико-механические методы исследования

Зависимости напряжение-деформация для полученных полимерных образцов определяли в соответствии ГОСТ 11262-80. Для этих целей была использована разрывная машина - мини-тестер «Инспект». Испытания проводили в обычных температурных условиях. Скорость движения зажимов в процессе растяжения образцов составляла 50 мм/мин. Для достижения совпадения зависимостей напряжение-деформация для каждого образца полимера проводилось пять измерений.

2.3.6 Термомеханический анализ

Кривые термомеханического анализа (ТМА) полимерных образцов регистрировали с использованием термомеханического анализатора ТМА 402 (фирма «Netzsch») в режиме сжатия. Скорость нагрева выдерживалась в

диапазоне 3 °С /мин, прилагалась статическая нагрузка 2Н. Использовались образцы со средней толщиной 0,2 см.

2.3.7 Динамический механический анализ

Кривые динамического механического анализа (ДМА) полученных плёночных полимерных материалов получали с использованием динамического механического анализатора DMA 242 (фирма «Netzsch») в режиме осциллирующей нагрузки. Использовались образцы со средней толщиной 0,2 см. Измерения проводили в температурном интервале 20 °С - 350 °С в токе азота, используемого в качестве инертной среды. Скорость нагрева выдерживалась в диапазоне 3 °С /мин, прилагалась частота 1 Гц. Тангенс угла механических потерь вычисляется по соотношению: E''/E' , где E'' - модуль вязкости, E' - модуль упругости.

Соответствие значений силы и напряжения было откалибровано с использованием стандартной массы.

2.3.8 Термогравиметрический анализ

Термостабильность полиуретановых пленок исследовали в токе азота с использованием совмещенного термического анализатора ТГА-ДТА “Perkin Elmer STA-600”. Температурный диапазон измерения составил 20 °С - 500 °С. Скорость нагрева составляла 5 °С /мин. Точностью измерения температуры находилась в пределах $\pm 0,5$ °С.

2.3.9 Измерения удельного объемного электрического сопротивления

Удельное объемное электрическое сопротивление полиуретанов измерялись с использованием тераметра “Е6-13А” с точностью до 2,5%.

Образцы вырезали размером 10 мм в каждую сторону. Тонкопленочные полиуретановые образцы зажимались между двумя диэлектрическими пластинами, на поверхности которых во взаимно перпендикулярных направлениях были наклеены тонкие никелевые пленки, что обеспечивало минимальную длину электродов для подключения к прибору.

Для определения удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v , Ом·см) использовалась формула:

$$\rho_v = \frac{R \cdot a \cdot b}{l}$$

где R – показания прибора, Ом; a – длина электрода, см; b – ширина электрода, см; l – расстояние между электродами, см.

2.3.10 Исследование частотных зависимостей диэлектрических характеристик полимеров

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь, емкости, модуля электрического импеданса и фазового угла исследуемых материалов проводились при комнатной температуре с помощью измерителей иммитанса Е7-30 (ОАО «МНИПИ», Республика Беларусь). Первый из них использовался для измерений в диапазоне частот от 25 Гц до 3 МГц. Образцы пленок полиуретана толщиной 400–500 мкм зажимались между двумя диэлектрическими пластинами, на поверхность которых во взаимно перпендикулярных направлениях наклеивались тонкие (толщиной 0,1 мм) пленки никеля шириной 10 мм каждая. Такая конструкция измерительной ячейки обеспечивала минимальную длину электродов для подключения к измерителю иммитанса и, как следствие, минимальное значение паразитной емкости.

2.3.11 Исследование температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь

Температурные зависимости коэффициента диэлектрических потерь полимерных образцов исследовали на измерителе иммитанса E7-30 (ОАО «МНИПИ», Республика Беларусь). Прибор состоит из измерительной ячейки, помещенной в сосуд Дьюара, заполненный азотом, подключенной к измерителю RLC E7-20 и универсальному вольтметру Б7-78, выполняющему функцию прецизионного термометра. Эксперименты проводили в диапазоне температур от -120 до 100 °С на частоте 1 кГц.

2.3.12 Атомно-силовая микроскопия

Исследование поверхности образца проводилось с помощью атомно-силового микроскопа Nano-DST (Pacific Nanotechnology, Санта-Клара, Калифорния, США). Прибор работал в полуконтактном (полуконтактном) режиме с использованием высокоразрешающего кремниевого АСМ-зонда серии NSG01 со следующими параметрами: n-Si, резонансная частота 150 кГц, кривизна острия 10 нм, динамическая константа 5,1 Н/м. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах, проведенных ранее на кафедре ТСК КНИТУ [1,2,136-140] получены координационные соединения меди (МК), способные структурировать полиуретаны. Структурирование осуществлялось на начальной стадии синтеза полиуретанов, то есть в условиях присутствия свободных изоцианатных групп. В этом случае МК вовлекаются во взаимодействие с изоцианатными группами с последующим формированием координационно-связанных азоароматическ производных ароматических изоцианатов.

Последовательность протекаемых в системе CuCl_2 – ТДИ – ацетон реакций, исследованная в [136] отображена на рисунке 3.1.

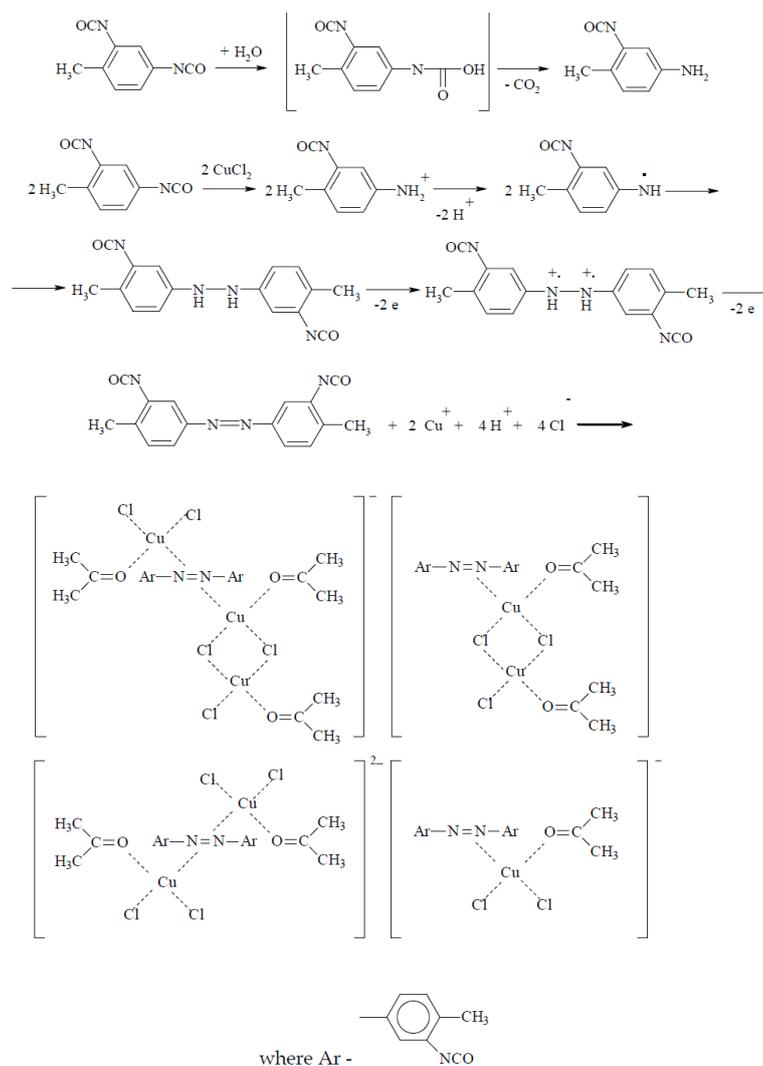


Рисунок 3.1 – Схема взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с CuCl_2 и

образования полиядерных комплексов азоароматических соединений [136]

Было также установлено, что использование МК для структурирования уретанобразующей системы приводит к скачкообразному понижению удельного объёмного электрического сопротивления получаемых полиуретановых материалов [2]. Механизм повышения электропроводности обусловлен обменом электронами между ионами переходных металлов переменной валентности, опосредованным их координационным связыванием сложноэфирной составляющей уретановой группы.

В данной работе для координационного связывания использовались сегментированные полиуретаны (СПУ), полученные на основе полиокситетраметиленгликоля (ПФ) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), удлинённого 1,4-бутандиолом (БД) в качестве жесткого блока (Рис. 3.2). В отличие от проведённых ранее исследований МК вводился в состав СПУ на конечной стадии синтеза, то есть в условиях отсутствия в расплаве или растворе СПУ свободных изоцианатных групп. В этом случае в макромолекулярной структуре СПУ способностью к координационному связыванию могут обладать только сложноэфирные составляющие уретановой группы. Простая эфирная группа, входящая в состав ПФ такой способностью не обладает.

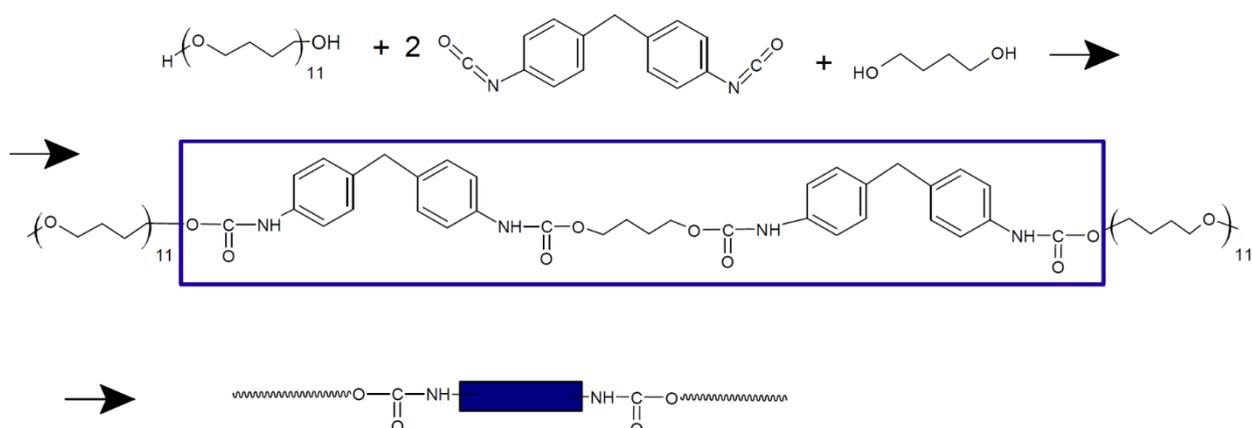


Рисунок 3.2 - Образование СПУ

Источником иона переходного металла служил хлорид меди (II) (CuCl_2). Для взаимодействия с CuCl_2 использовался органический восстановитель N,N'-диэтилгидроксиламин (ДЭГА). Выбор CuCl_2 и ДЭГА обусловлен их способностью вступать в окислительно-восстановительные реакции и высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам меди.

В данной диссертационной работе изучено влияние изменения мольной доли ДЭГА относительно CuCl_2 на полноту взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА и на структурные особенности продуктов реакции. Изучено влияние содержания металлокомплексной системы на основе CuCl_2 и ДЭГА (CuCl_2 -ДЭГА) на электрофизические и термомеханические характеристики полученных металлокоординированных сегментированных полиуретанов. Для точного подбора органического растворителя, используемого для получения растворов СПУ, и обоснования использования CuCl_2 в качестве базового соединения переходного металла для получения МК как модификатора для СПУ, были проведены исследования состояния CuCl_2 в различных средах. Исследовались также особенности взаимодействия CuCl_2 с 2,4-толуилендиизоцианатом в таких средах как ацетон и тетрагидрофуран. Проведены также некоторые модельные реакции.

3.1 Исследование основных закономерностей формирования модифицирующей металлокомплексной системы [141, 142]

3.1.1 Исследование состояния CuCl_2 в среде ацетона, ТГФ и воды с использованием электронной спектроскопии

Как известно, ионы меди (II) в составе CuCl_2 проявляют высокую комплексообразующую способность и активность в окислительно-восстановительных реакциях. Так как при проведении исследований использовались такие растворители как тетрагидрофуран (ТГФ) и ацетон,

были измерены электронные спектры CuCl_2 в этих растворителях и в воде (рис. 3.3-3.5). Обращает на себя внимание тот известный факт, что растворитель вступает в комплексообразующие взаимодействия с ионами меди (II), а его природа оказывает значительное влияние на выстраивание соответствующей координационной сферы.

Так как в данной работе были исследованы модифицированные металлокомплексной системой CuCl_2 -ДЭГА сегментированные полиуретаны, подверженные модификации в предварительно растворённом в органическом растворителе состоянии, были проведены сравнительные исследования электронные спектры хлорида меди в различных средах. Так, для CuCl_2 , растворённого в среде ТГФ присутствуют полосы в УФ-области при 280 и 320 нм и в видимой области электронного спектра при 900 нм (рис. 3.3). Полосы при 900 нм соответствуют тетраэдрической конфигурации координационного соединения хлорида меди (II) с тетрагидрофураном.

Ацетон (рис. 3.4) в ультрафиолетовой области не пропускает вплоть до 320 нм, однако существующее плечо для раствора CuCl_2 , растворённого в среде ацетона позволяет утверждать о том, что само координационное соединение имеет спектр поглощения в пределах 300-320 нм. Кроме того, появляется полоса при 480 нм, которая отсутствует как в воде, так и в ТГФ и соответствует плоскоквадратным комплексам меди (II) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. В спектре также присутствует полоса при 880 нм, которая своей формой заметно отличается от полосы 900 нм, наблюдаемой в случае использования ТГФ в качестве растворителя. Аналогично раствору CuCl_2 в ТГФ эта полоса соответствует координационным соединениям хлорида меди (II) с молекулами ацетона в тетраэдрической кристаллической решётке.

При использовании в качестве растворителя для CuCl_2 воды наблюдается широкая полоса в области 880 нм и 970 нм (рис. 3.5). При этом, соотношение интенсивности полос при 880 нм и 970 нм изменяется с ростом концентрации в растворе CuCl_2 . В водной среде CuCl_2 склонен к существованию в виде октаэдрических комплексов, однако эффект Яна-Теллера приводит либо к

удлинению, либо к сжатию октаэдра – так называемое тетрагональное искажение (формирование тетрагональной бипирамиды).

Следует здесь отметить, что в ряду использованных растворителей плоскоквдратные комплексы меди (II) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ существуют только в ацетоне.

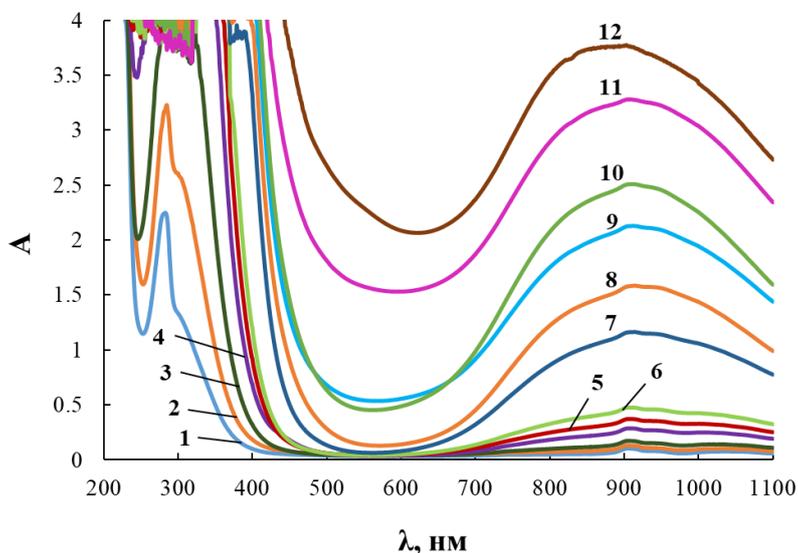


Рисунок 3.3 - Электронные спектры CuCl_2 при $[\text{CuCl}_2]=0,005$ (1), 0,01 (2), 0,25 (3), 0,05 (4), 0,075 (5), 0,1 (6), 0,25 (7), 0,3 (8), 0,35 (9), 0,4 (10), 0,45 (11), 0,5 (12) мас.% в тетрагидрофуране

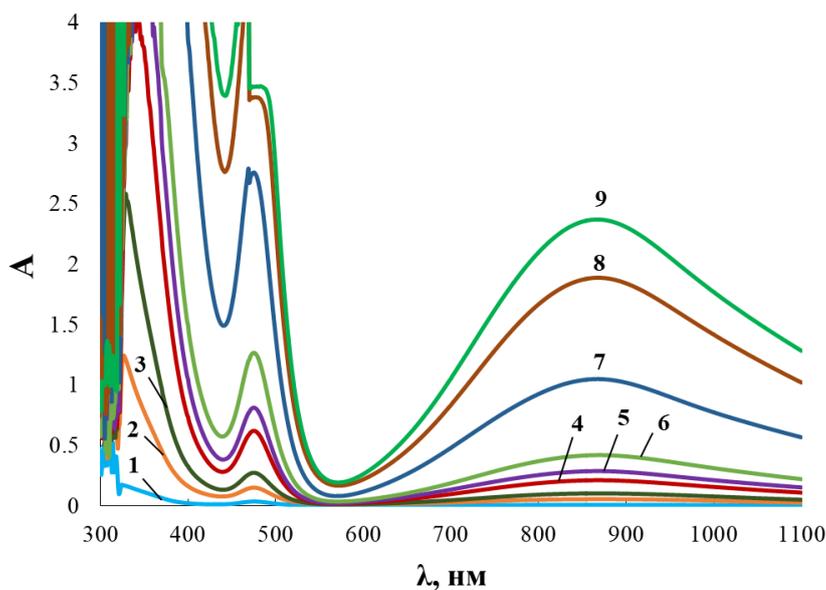


Рисунок 3.4 - Электронные спектры CuCl_2 при $[\text{CuCl}_2] = 0$ (1), 0,01 (2), 0,025 (3), 0,05 (4), 0,075 (5), 0,1 (6), 0,25 (7), 0,4 (8), 0,5 (9), мас.% в ацетоне

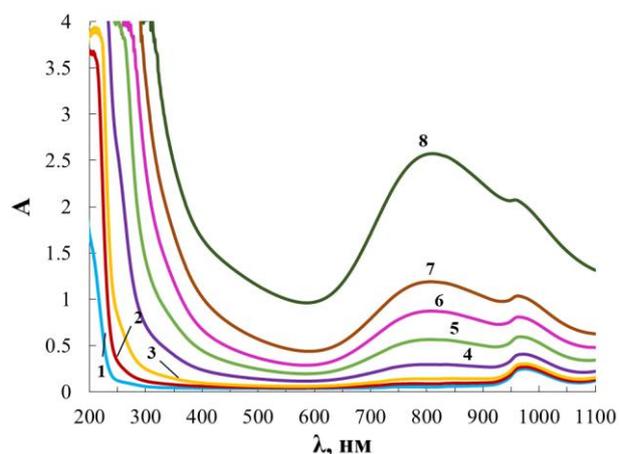


Рисунок 3.5 - Электронные спектры CuCl_2 при $[\text{CuCl}_2] = 0,01$ (1), $0,05$ (2), $0,1$ (3), $0,25$ (4), $0,5$ (5), $0,75$ (6), 1 (7), 2 (8) мас.% в воде

Так как полосы в области 900 нм для всех трёх растворителей не зашкаливают в исследованном диапазоне содержания CuCl_2 , и соответствуют сольватным комплексам ионов меди (II), были построены концентрационные зависимости интенсивности абсорбции (A) (рис. 3.6). Если для ацетона и воды эти зависимости проявляют аддитивный (линейный) характер, то при использовании ТГФ наблюдаются две области накопления. Для ТГФ, кроме того, с увеличением содержания CuCl_2 наблюдается также гипсохромный сдвиг для полосы 900 нм, свидетельствующий об изменении химического состояния ионов меди (II) при координационном взаимодействии CuCl_2 с ТГФ.

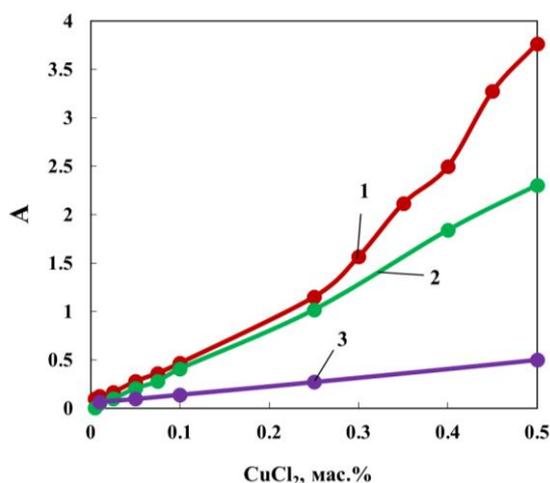


Рисунок 3.6 – Зависимости значений интенсивности абсорбции, измеренных при длине волны 900 нм для растворов CuCl_2 в среде ТГФ (1), ацетона (2) и воды (3) от концентрации CuCl_2

Таким образом, природа растворителя оказывает значительное влияние на внутреннюю координационную сферу ионов меди (II). Так, в ряду использованных растворителей плоскоквдратные комплексы меди (II) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ существуют только в ацетоне. Для изучения роли $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ в последующих исследованиях взаимодействия CuCl_2 с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) были использованы ацетон и ТГФ.

3.1.2 Исследование взаимодействия CuCl_2 с 2,4-толуилендиизоцианатом в среде ацетона и ТГФ

Согласно рисунку 3.7, взаимодействие CuCl_2 с ТДИ в среде ТГФ сопровождается небольшим ростом интенсивности поглощения широкой и полосы, области максимального значения которой простираются от 800 до 1000 нм.

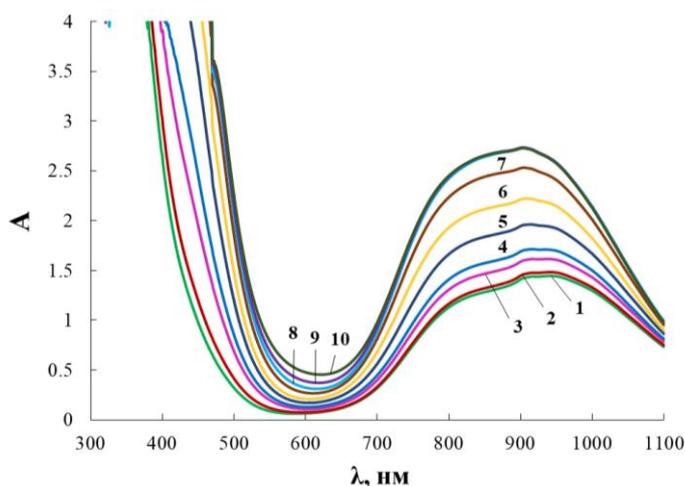


Рисунок 3.7 - Электронные спектры, полученные в процессе взаимодействия $[\text{CuCl}_2]:[\text{ТДИ}]=0,01:0,1$ в ТГФ. Время от начала взаимодействия составляет 0 (1), 10 (2), 30 (3), 40 (4), 60 (5), 120 (6), 180 (7), 240 (8), 300 (9) минут.

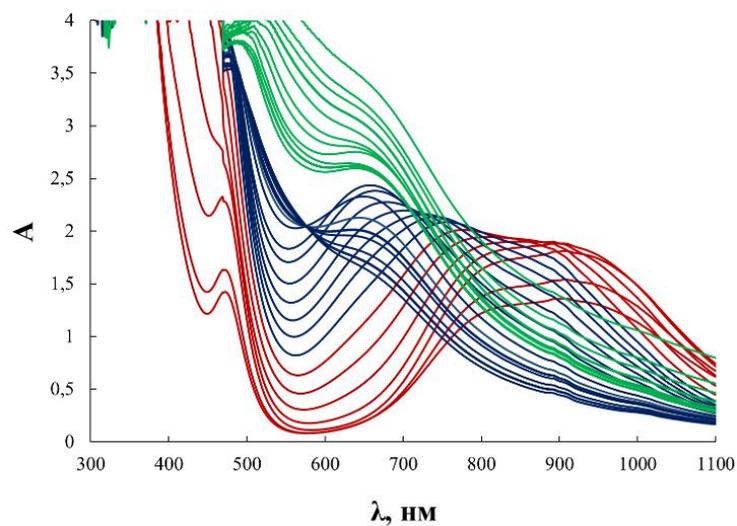
Таким образом, в среде тетрагидрофурана ТДИ с CuCl_2 вступает только в опосредованные сольватацией молекулами растворителя координационные взаимодействия. Изоцианатные группы 2,4-толуилендиизоцианата, согласно

проведённым ИК-спектроскопическим исследованиям, остаются в системе CuCl_2 – ТДИ – ТГФ в исходном непрореагировавшем состоянии. Этот вывод является важным и позволяет предполагать, что в случае использования ТГФ в качестве растворителя для СПУ следует ожидать участия МК только в координационном взаимодействии с группами, содержащими электронодонорные атомы.

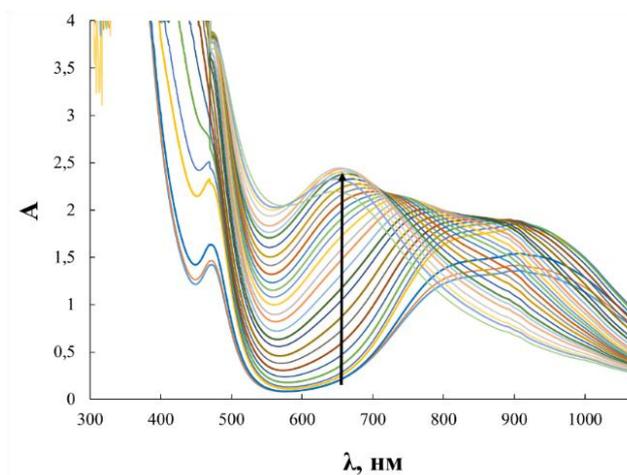
Электронные спектры в процесс взаимодействия CuCl_2 с ТДИ в среде ацетона (рис. 3.8-3.10) претерпевает значительные изменения.

В процессе взаимодействия CuCl_2 с ТДИ в ацетоне (рис. 3.9) с использованием аналитической полосы в области 2275 см^{-1} ИК-спектра, соответствующей валентным колебаниям связи $\text{N}=\text{C}$ в составе NCO группы, был, кроме того, измерен расход изоцианатных групп. Оказалось, что в течение 1-ого часа изоцианатные группы не расходуются, однако в течение 5-ти последующих часов взаимодействия наблюдается расходование практически половины изоцианатных групп. По окончании 6-ти часов взаимодействия изоцианатные группы перестают расходоваться. Принимая во внимание тот факт, что наиболее активными в составе ТДИ являются NCO группы *para*-положения, можно заключить, что изоцианатные группы *ortho*-положения в заданных реакционных условиях остаются свободными.

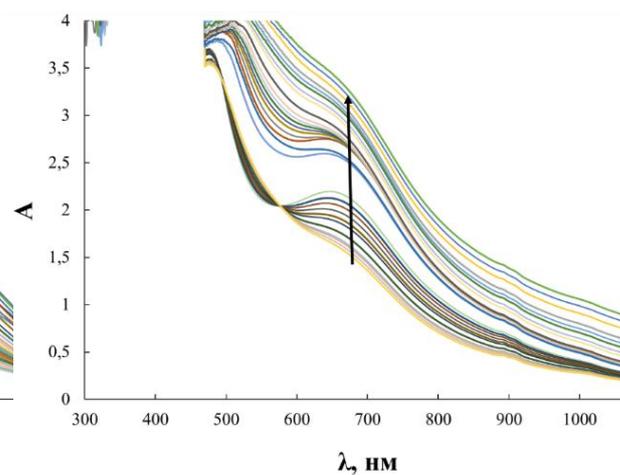
Проведём сравнение временных изменений ИК- и электронных спектров. На электронных спектрах (рис. 3.8) постоянство содержания изоцианатных групп в первый час от начала взаимодействия сопровождается тем, что широкая полоса в области 800-1000 нм, обусловленная сольватацией CuCl_2 в ацетоне, претерпевает значительный гипсохромный сдвиг. Начало расходования изоцианатных групп в следующие 5 часов сопровождается полным изменением формы спектра, появлением и ростом интенсивности полосы поглощения в области 650-670 нм.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.8 - Электронные спектры, полученные в процессе взаимодействия CuCl_2 с ТДИ в ацетоне ($[\text{CuCl}_2]:[\text{ТДИ}]=0,01:0,1$) при $T=20^\circ\text{C}$.

- Время от начала взаимодействия до его окончания составляет от 0 до 480 минут. Красные линии спектра соответствуют временному интервалу в 1 час, синие линии спектра соответствуют временному интервалу в 5 часов, зелёные линии спектра соответствуют временному интервалу в два часа (а);

- от 0 до 170 минут, интервал составляет измерений 5 минут (б);

- от 170 до 480 минут, интервал измерений составляет 5 минут (в).

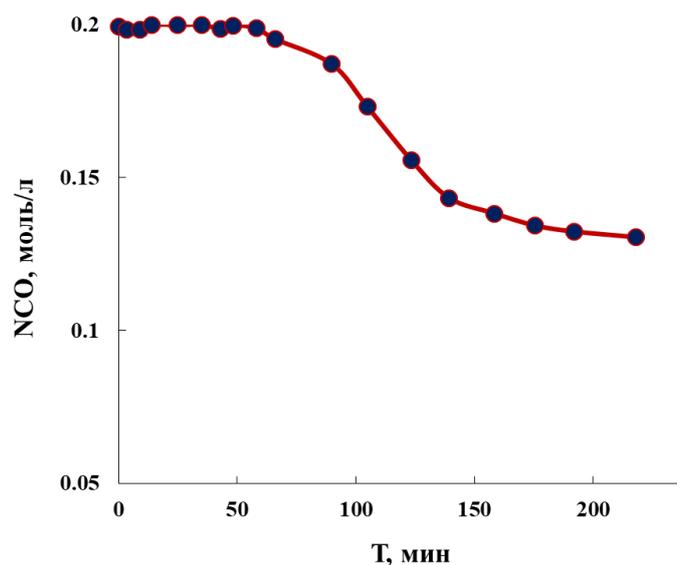


Рисунок 3.9 – Временная зависимость конверсии изоцианатных групп в процессе взаимодействия CuCl_2 с ТДИ в ацетоне ($[\text{CuCl}_2]:[\text{ТДИ}]=0,01:0,1$). $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

Полоса при 480 нм, соответствующая электронным переходам для плоскокватратных комплексов меди (II) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ сохраняется вплоть до периода окончания расходования изоцианатных групп. После прекращения расходования изоцианатных групп ТДИ *para*-положения полоса при 480 нм претерпевает значительный и скачкообразный батохромный сдвиг сдвигаясь до 520 нм. Последующий рост интенсивности полосы при 520 нм сопровождается уже реакции комплексообразования между продуктами CuCl_2 с ТДИ в ацетоне, возникшими в результате окислительно-восстановительных реакций.

Таким образом, в момент начала комплексообразования с участием продуктов редокс-процесса в системе CuCl_2 - ТДИ – ацетон наблюдается батохромный сдвиг полосы при 480 нм до 520 нм, а также появление и рост интенсивности полосы поглощения в области 650-670 нм. Наблюдаемая область проявления электронных спектров обусловлена существованием координационных соединений ионов меди (II) в кристаллической решётке квадрата и квадратной пирамиды.

Полученные результаты подтверждают установленное ранее обстоятельство, что в рассматриваемой системе происходит расходование изоцианатных групп в ходе катализируемого ионами меди (II) их взаимодействия с остаточной влагой, содержащейся в ацетоне. Образующаяся при этом крайне неустойчивая карбаминовая кислота распадается с последующим образованием ароматического амина. Только что образовавшийся ароматический амин в создавшемся окружении окисляется ионами меди (II) до азоароматического производного ТДИ. Ионы меди (II) в свою очередь восстанавливаются до ионов меди (I). Ионы хлора выводят из реакционной сферы часть ионов меди (II) (около 10%) и стабилизируют их в исходной степени окисления в результате образования плоскоквадратного комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, которые наблюдаются в области 520 нм. Плоскоквадратные комплексы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ обладают высокой устойчивостью. Так, введение в реакционную систему дополнительных ионов Cl^- в составе NaCl способны приводить к полной остановке реакции в системе $\text{CuCl}_2 - \text{ТДИ} - \text{ацетон}$ (рис. 3.10).

Наиболее вероятная роль растворителя состоит в создании конфигурации внутренней координационной сферы ионов меди (II), благоприятствующей протеканию редокс-процессов согласно приведённой на рисунке 3.1 схемы. Для подтверждения вклада реакционной среды в процессы координационного взаимодействия ионов меди (II) и их реакционной способности при взаимодействии с ТДИ были проведены специальные исследования.

Прежде всего было установлено, что описанные на рисунке 3.1 процессы возможны только в том случае, если используется хлорид меди (II). При использовании нитрата или сульфата меди (II) их взаимодействие с ТДИ приводит к полному восстановлению меди (II) до меди (I). Это связано с известной способностью ионов хлора образовывать хлоридные мостики в координационных соединениях переходных металлов. В результате хлоридные мостики могут оказывать стабилизирующее воздействие на

образующиеся в реакционной системе CuCl_2 – ТДИ – ацетон координационные соединения. Так как сила координационного связывания ионов хлора с ионами меди (II) выше в сравнении с донорами неподелённых электронных пар органической природы, дополнительное их введение в реакционную систему CuCl_2 – ТДИ – ацетон может привести к прекращению дальнейшего взаимодействия. Для подтверждения предлагаемых доводов в изучаемую систему в разное время от начала реакции вводился хлорид натрия.

Как видно из рисунков 3.10а и 3.10б, после введения NaCl электронные спектры в области 680 нм практически перестали изменять свою форму и интенсивность. Однако, полоса при 480 нм заметно увеличила свою интенсивность после введения в реакционную систему NaCl . После резкого возрастания интенсивность полосы при 480 нм во времени далее не изменяется (рис. 3.10). То есть, реакция останавливается в результате формирования плоско-квадратных комплексов меди (II) с ионами хлора.

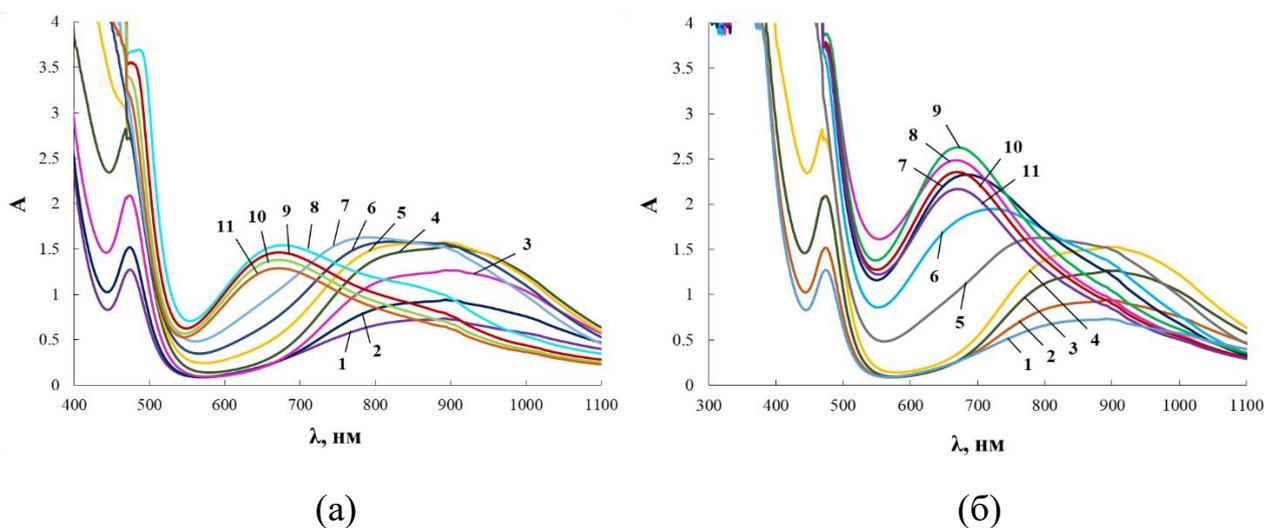


Рисунок 3.10 - Электронные спектры, полученные в процессе взаимодействия $[\text{CuCl}_2]:[\text{ТДИ}]=0,01:0,1$ в ацетоне

Время от начала взаимодействия составляет 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 60 + NaCl (8), 70 + NaCl (9), 80 + NaCl (10), 90 + NaCl (11) минут (а).

Время от начала взаимодействия составляет 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 60 (5), 90 (6), 120 (7), 180 (8), 180+ NaCl (9), 190 + NaCl (10), 200 + NaCl (11) минут (б).

Таким образом, проведённые исследования позволили подтвердить роль ионов хлора в способности стабилизации части ионов меди (II) в плоскоквадратном комплексе. Стабилизация части ионов меди в степени окисления (II) является критически необходимой для формирования обменных взаимодействий $\text{Cu(II)} \leftrightarrow \text{Cu(I)}$ в составе МК и скачкообразного повышения электропроводности модифицированных ими полиуретанов.

3.1.3 Исследование взаимодействия CuCl_2 с N,N'-диэтилгидроксиламином

С использованием ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие CuCl_2 с ДЭГА при различном их мольном соотношении (рис. 3.11). Для исходного N,N'-диэтилгидроксиламина характерным является наложение двух интенсивных и широких полос при 3250 и 3370 cm^{-1} , обусловленных валентными колебаниями свободной и ассоциированной гидроксильных групп. Взаимодействие с ДЭГА и увеличение мольной доли ДЭГА относительно CuCl_2 ведёт к заметным изменениям ИК-спектра практически во всём спектральном диапазоне. Уже при мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:0.5$ наблюдается исчезновение широкой полосы поглощения при 3250 и 3370 cm^{-1} . При этом появляется полоса с более низкой интенсивностью при 3450 cm^{-1} . Вызывают интерес появление и возрастание интенсивности полос в области 2500 и 2700 cm^{-1} . В такой высокочастотной области как правило проявляются валентные колебания структурных составляющих $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групп (2275 cm^{-1}), и карбодиимида $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ (2115 и 2145 cm^{-1}) [147]. В исследуемом случае появление полос поглощения в области 2500 cm^{-1} и 2700 cm^{-1} может быть обусловлено элементами жёсткой структуры, включающей координационно-связанный нитрон ($-\text{CH}=\text{N}\rightarrow\text{O}$). В литературе положение полос поглощения на ИК-спектрах описывается не однозначно. Так, в работе [155] валентным колебаниям нитрона соответствует полоса поглощения 1075 cm^{-1} , авторы работы [156] идентифицировали колебания

группы $-\text{CH}=\text{N}\rightarrow\text{O}$ в области 1090 см^{-1} . Однако, в исследовании [157] с валентными колебаниями нитрона связывают полосу при 1699 см^{-1} . Литературные данные позволяют сделать вывод о том, что на положение полос валентных колебаний нитрона значительное влияние оказывает их химическое окружение.

В исследуемой нами металлокомплексной системе, с повышением мольной доли ДЭГА до соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$ на ИК-спектре, кроме полос в области 2500 см^{-1} и 2700 см^{-1} , появляется и возрастает интенсивность аналитической полосы 1100 см^{-1} . При дальнейшем повышении мольной доли ДЭГА интенсивность аналитической полосы 1100 см^{-1} начинает понижаться.

Начиная с мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$ прекращаются изменения и в низкочастотной области спектра. К примеру, в продукте взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА возникают и изменяют форму и интенсивность в области 700 и 800 см^{-1} . Кроме того, при мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$ появляется новая полоса поглощения при 650 см^{-1} , которую с наибольшей вероятностью можно отнести к координационно связанным ионам меди.

Анализ полученных ИК-спектров позволяет утверждать, что CuCl_2 взаимодействует с ДЭГА в эквимольных количествах. Структура ДЭГА претерпевает существенные изменения в ходе окислительно-восстановительного взаимодействия с участием CuCl_2 , вероятнее всего, трансформируясь в структуру, содержащую нитрон.

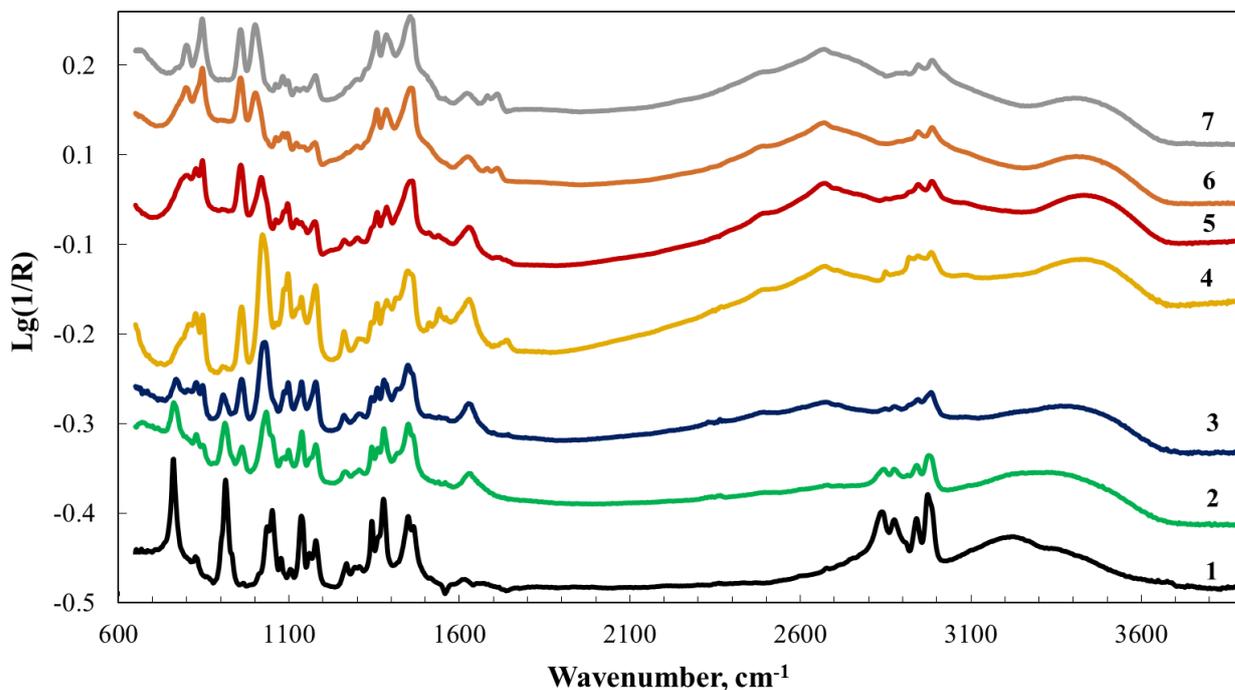


Рисунок 3.11 - ИК-спектры ДЭГА (1) и продуктов взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА, полученных при мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 1:0,25$ (2), $1:0,5$ (3), $1:0,75$ (4), $1:1,0$ (5), $1:1,25$ (6), $1:1,5$ (7)

О том, что ионы Cu(II) восстановились до Cu(I) можно судить по электронным спектрам (рис. 3.12). Если для раствора CuCl_2 в ацетоне характерно поглощение в области 480 нм и широкая полоса в области 900 нм, то для продуктов взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА спектр в видимой области исчезает. Отсутствие спектра является характерным для соединений с участием ионов Cu(I) , которые в отличие от Cu(II) уже не обладают свойствами переходных 3d-металлов. О том, что небольшая часть ионов Cu(II) стабилизируется в исходной степени окисления можно судить по наличию слабых полос поглощения при 900 и 1020 нм на спектре продукта взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА.

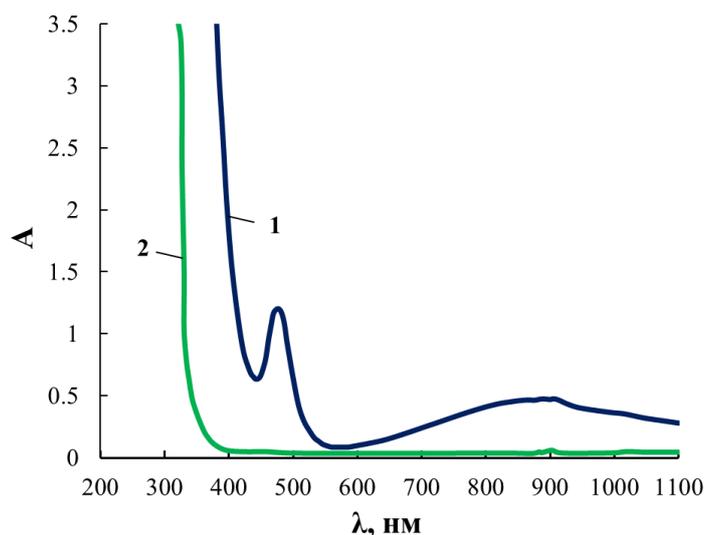


Рисунок 3.12 - Электронные спектры раствора CuCl_2 (1) и продуктов взаимодействия CuCl_2 с ДЭГА $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$ (2), измеренные в среде ацетона

В результате природа растворителя оказывает воздействие на взаимодействие в системе CuCl_2 – ДЭГА с 2,4-толуилنديизоцианатом (рис. 3.13). Реакция идёт как в ацетоне, так и в тетрагидрофуране, однако структура продуктов взаимодействия может заметно различаться.

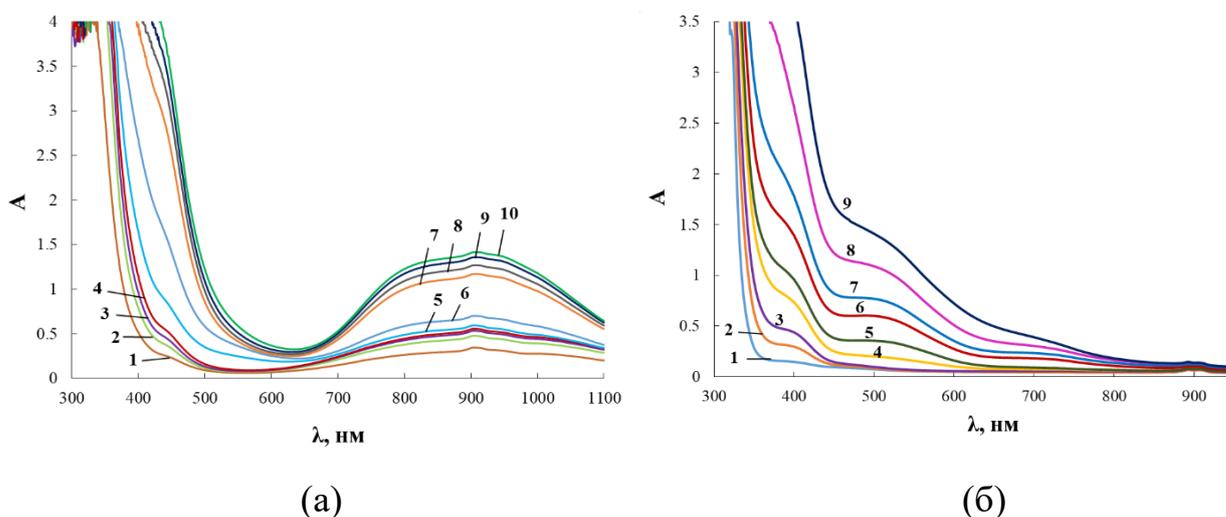


Рисунок 3.13 - Электронные спектры, полученные в процессе взаимодействия $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{ТДИ}]=0,005:0,01:0,1$ в ТГФ. Время от начала взаимодействия составляет 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 30 (5), 40 (6), 60 (7), 80 (8), 100 (9), 120 (10) минут (а) и $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]:[\text{ТДИ}]=0,005:0,01:0,1$ в ацетоне. Время от начала взаимодействия составляет 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5), 20 (6), 30 (7), 60 (8), 120 (9) минут (б)

Были проведены измерения удельного объёмного электрического сопротивления (ρ_v) для металлокомплексной системы CuCl_2 –ДЭГА, полученной в диапазоне соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ от 0,25 до 1,5 (рис. 3.14). На зависимости наблюдается уменьшение ρ_v практически в 1000 раз по мере увеличения мольной доли CuCl_2 в соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ до значения 1,0. При дальнейшем повышении мольной доли CuCl_2 в соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$ до значения 1,5 темпы понижения ρ_v заметно уменьшаются. На основании установленного понижения значений ρ_v на три порядка и того обстоятельства, что в процессе измерения электрического сопротивления получаемые значения не изменялись в течение длительного времени, была исключена из рассмотрения ионная природа переноса заряда.

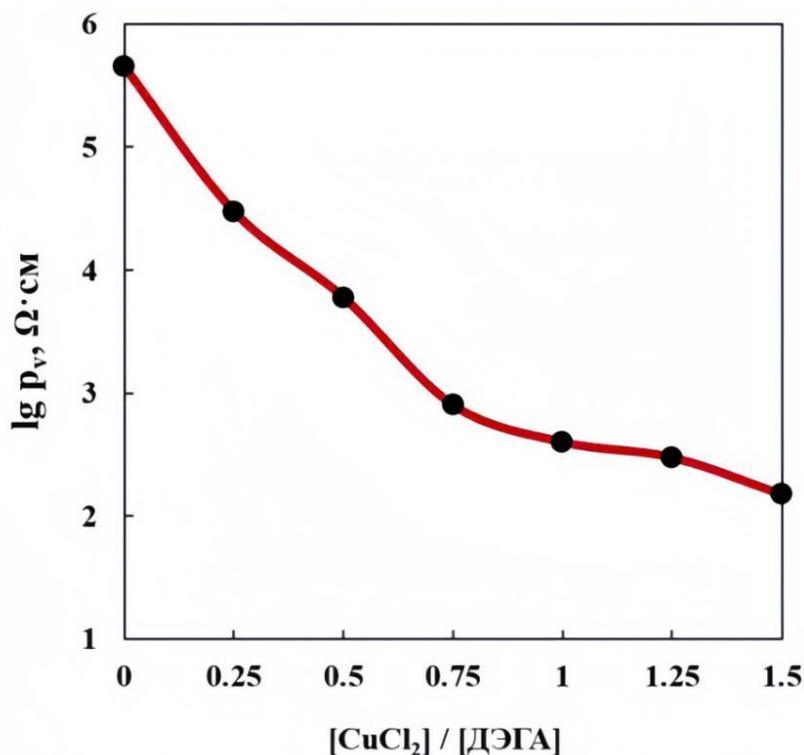


Рисунок 3.14 - Зависимость $\lg \rho_v$ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) для системы CuCl_2 –ДЭГА от мольного соотношения $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]$

На основе полученных результатов схема взаимодействия в системе CuCl_2 –ДЭГА может быть представлена следующим образом (Рис. 3.15).

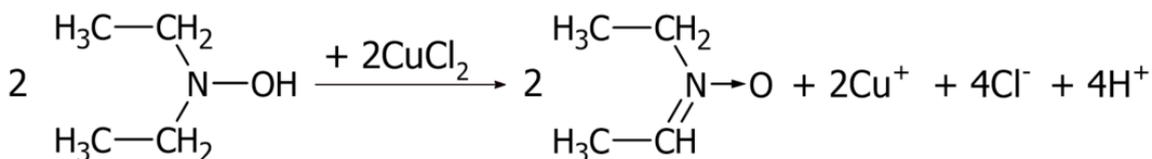


Рисунок 3.15 – Схема взаимодействия в системе CuCl_2 –ДЭГА

3.2 Координационное связывание сегментированных полиуретанов в процессе их синтеза [142-149]

3.2.1 Электрофизические исследования МСПУ

Использование CuCl_2 для модификации СПУ оказалось затруднительным в связи с тем, что хлорид меди не растворяется в компонентах уретанобразующей системы. Для синтеза сегментированных полиуретанов, модифицированных системой CuCl_2 –ДЭГА (МСПУ), был использован полиокситетраметилэтиленгликоль (ПФ) в качестве гибкоцепной составляющей, в качестве симметричного диизоцианата был использован дифенилметандиизоцианат (МДИ), а в качестве удлинителя цепи использовался 1,4-бутандиол (БД). Увеличение размеров жёсткого блока достигалось путём изменения мольного соотношения $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]$. Наименьшие размеры жёсткого блока достигаются при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$. Для увеличения протяжённости жёстких сегментов повышали мольный избыток МДИ и БД относительно ПФ в следующем порядке: $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:3:2, 1:4:3$.

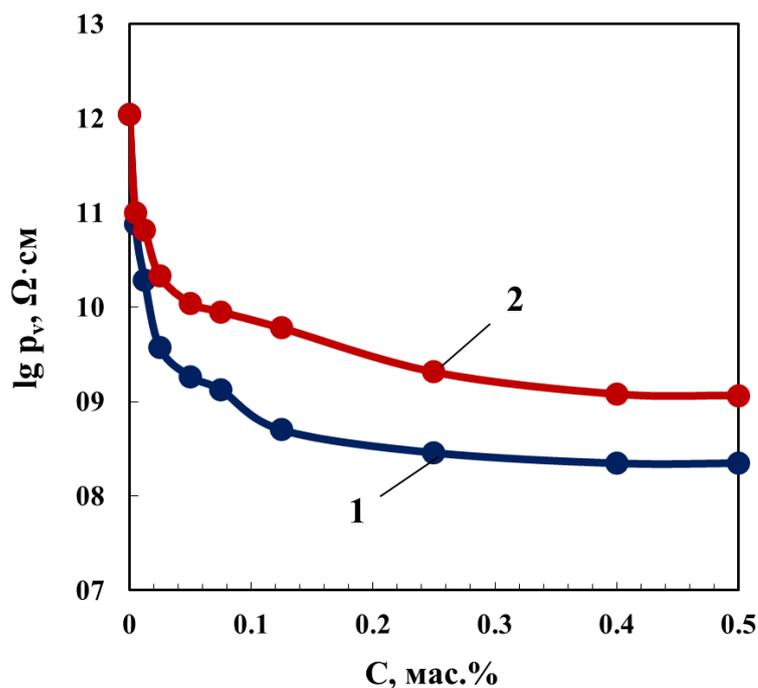


Рисунок 3.16 - Зависимости $\lg \rho_v$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) для МСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ (1) и $1:3:2$ (2) от содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА ($[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$)

Согласно проведённым измерениям, увеличение протяжённости жёсткого блока ведёт к повышению значений ρ_v практически в десять раз. В связи с тем, что наиболее низкие значения ρ_v достигаются для МСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$, большая часть исследований была проведена с использованием МСПУ, полученных при этом соотношении компонентов (рис. 3.16).

Были проведены исследования влияния мольного соотношения $[\text{ДЭГА}]:[\text{CuCl}_2]$ в составе металлокомплексной системы CuCl_2 –ДЭГА на удельное объёмное электрическое сопротивление МСПУ, полученных с её использованием. Оказалось, что наименьшие значения ρ_v достигаются при $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$ (рис. 3.17). Таким образом нитрон, координационно-связанный ионами Cu(I) в составе CuCl_2 –ДЭГА и остаточное количество меди в степени окисления Cu(II) является ключевым элементом реакционных процессов, обуславливающих понижение ρ_v МСПУ. Дальнейшие

исследования велись с использованием CuCl_2 –ДЭГА, полученным при $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$.

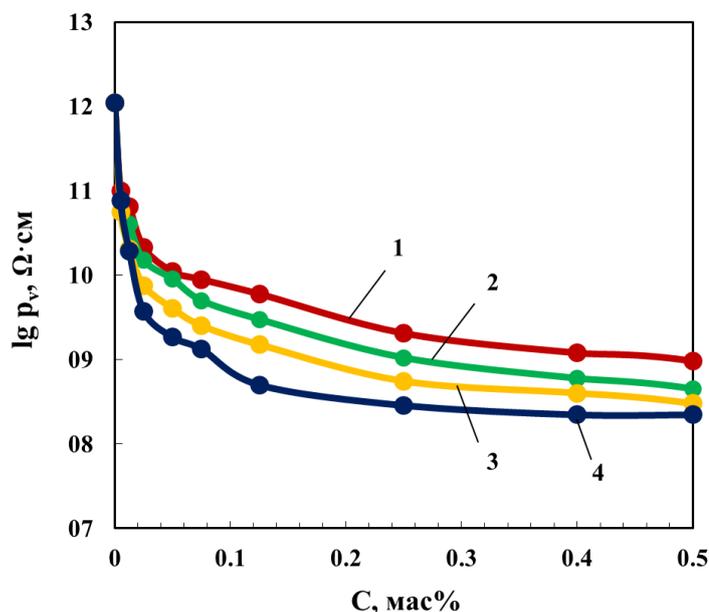


Рисунок 3.17 – Зависимости $\lg \rho_v$ (Ом·см) для МСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ от содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА. Мольное соотношение $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}] = 0,25$ (1); $0,5$ (2); $0,75$ (3); $1,0$ (4)

Следует отметить, что для всех приведённых зависимостей наименьшие значения ρ_v достигаются при низком содержании в составе блочного МСПУ хлорида меди, введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА, которое находится в области $0,1-0,5$ мас.%. Изменение ρ_v является скачкообразным, а сами значения ρ_v увеличиваются в 1000 - 5000 раз.

Для дальнейшего исследования электрофизических свойств полученных полиуретановых материалов были измерены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') от частоты для СПУ и МСПУ. Зависимость ϵ' от частоты представляет собой дисперсию диэлектрической проницаемости. Дисперсию диэлектрической проницаемости, которая монотонно понижается с повышением приложенной частоты электрического поля принято называть релаксационной.

Релаксационный характер ε' обуславливается дипольным и миграционным механизмом поляризации.

Согласно данным, приведённым на рисунке 3.18, металлокомплексное связывание оказывает заметное воздействие на частотные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ и ε' для МСПУ. Так, для не модифицированного СПУ наблюдаются очень низкие значения $\operatorname{tg}\delta$ и ε' даже в области очень низких частот. При этом, использование системы CuCl_2 –ДЭГА даже при таком низком содержании как 0,1 мас.%, приводит к проявлению значительных релаксационных переходов для МСПУ. Так как в области частот $f=10^4$ – 10^5 Гц начинает уменьшаться вклад различных видов объемно-зарядной поляризации можно судить о значительных ориентационных процессах, индуцируемых координационным связыванием в полимерной матрице МСПУ.

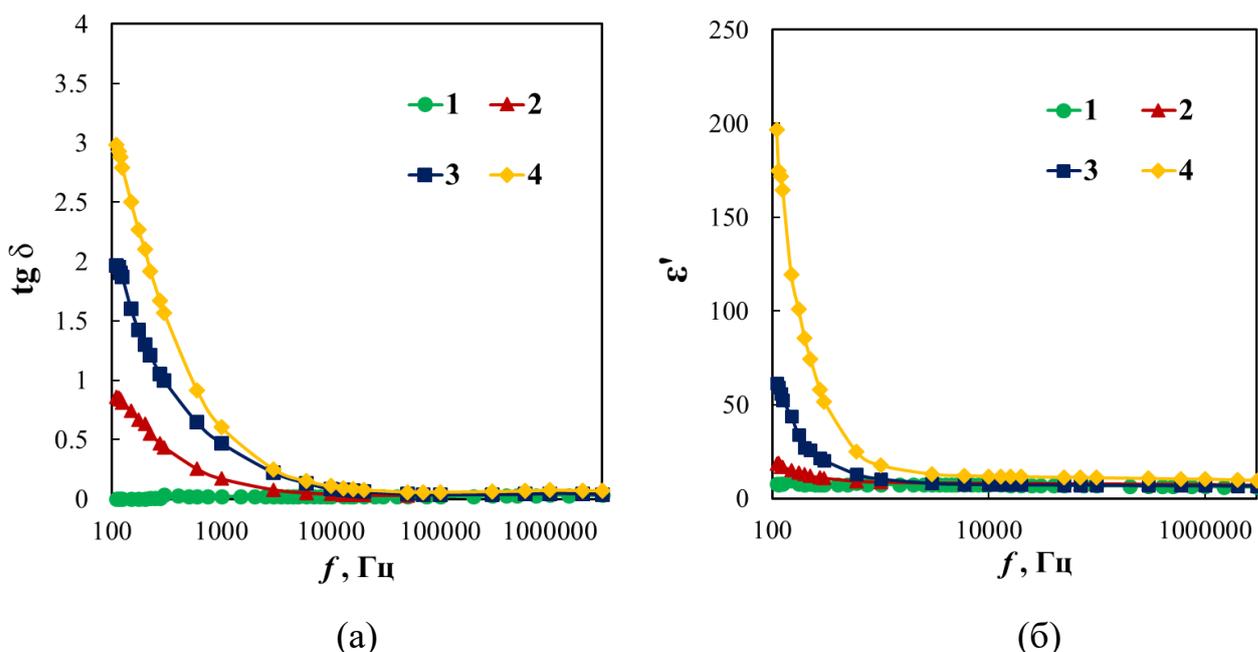


Рисунок 3.18 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ε') от частоты для МСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 при различном содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА. $[\text{CuCl}_2] = 0$ (1), 0,1 (2), 1,0 (3), 2,0 (4) мас.%

Наблюдаемые эффекты начинаются, когда содержание хлорида меди в составе МСПУ при пересчёте на мольную долю относительно содержания

МДИ находится в области $[\text{CuCl}_2]:[\text{МДИ}] = 1:100$. То есть, резкое падение удельного объемного электросопротивления, частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при 0,1 мас.% CuCl_2 относительно немодифицированного СПУ не может быть обусловлено только химическими взаимодействиями. Как известно [147], основные прочностные характеристики полиуретанов обусловлены водородными связями между уретановыми группами, создавая таким образом диполь-дипольные взаимодействия. Координационный узел связи, образованный системой CuCl_2 – ДЭГА, создает центр притяжения и приводит к ориентации взаимодействующих диполей. Взаимодействия в результате кооперативного эффекта приводят к ориентации и самоорганизации макромолекул относительно друг друга, усилению когезионного взаимодействия и улучшению процессов сегрегации жестких блочных доменов и микрофазного разделения в МСПУ, исследованных в данной работе.

3.2.2 Исследования термического поведения МСПУ

Для СПУ, полученного без использования системы CuCl_2 –ДЭГА значение температуры перехода в вязкотекучее состояние (T_T) находится в области 160 °С, однако начало деформации образца наблюдается уже при 70 °С. Структурирование сегментированных полиуретанов с использованием системы CuCl_2 –ДЭГА в интервале 0,1-1,0 мас.% по содержанию CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА ведёт к повышению значения T_T для МСПУ до 185 °С. Наибольшие значения T_T наблюдаются при содержании модификатора 0,5 мас.%. Такое значительное от 160 °С до 185 °С повышение значений T_T при столь низком содержании CuCl_2 –ДЭГА не может быть объяснено только химическими и донорно-акцепторными взаимодействиями, возникающими при структурировании СПУ металлокомплексной системой. Полученные с использованием ТМА и ДМА результаты согласуются с

проведёнными выше электрофизическими исследованиями, позволившими сделать заключение о значительных ориентационных процессах в полимерной матрице МСПУ, индуцируемых координационным связыванием.

При увеличении содержания CuCl_2 в МСПУ до 2,0 мас.% температура перехода в вязкотекучее состояние снижается до 120 °С (рис. 3.19). Это обстоятельство свидетельствует о том, что воздействие CuCl_2 –ДЭГА на сегментированные полиуретаны с низким содержанием металлокомплексной системы приводит к усилению сегрегации жестких блоков и, соответственно, их микрофазного разделения (рис. 3.20). С другой стороны, относительно высокое содержание металлокомплексной системы приводит к нарушению процессов сегрегации жестких блоков и, соответственно, их микрофазного разделения.

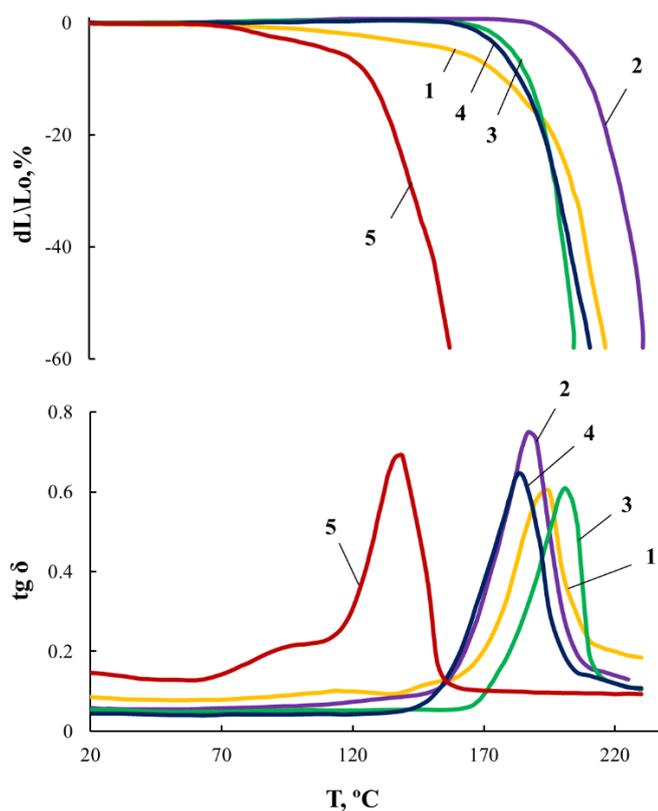


Рисунок 3.19 - Кривые ТМА (а) и ДМА (б) для МСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 при различном содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА. $[\text{CuCl}_2] = 0$ (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) и 2,0 (5) мас.%

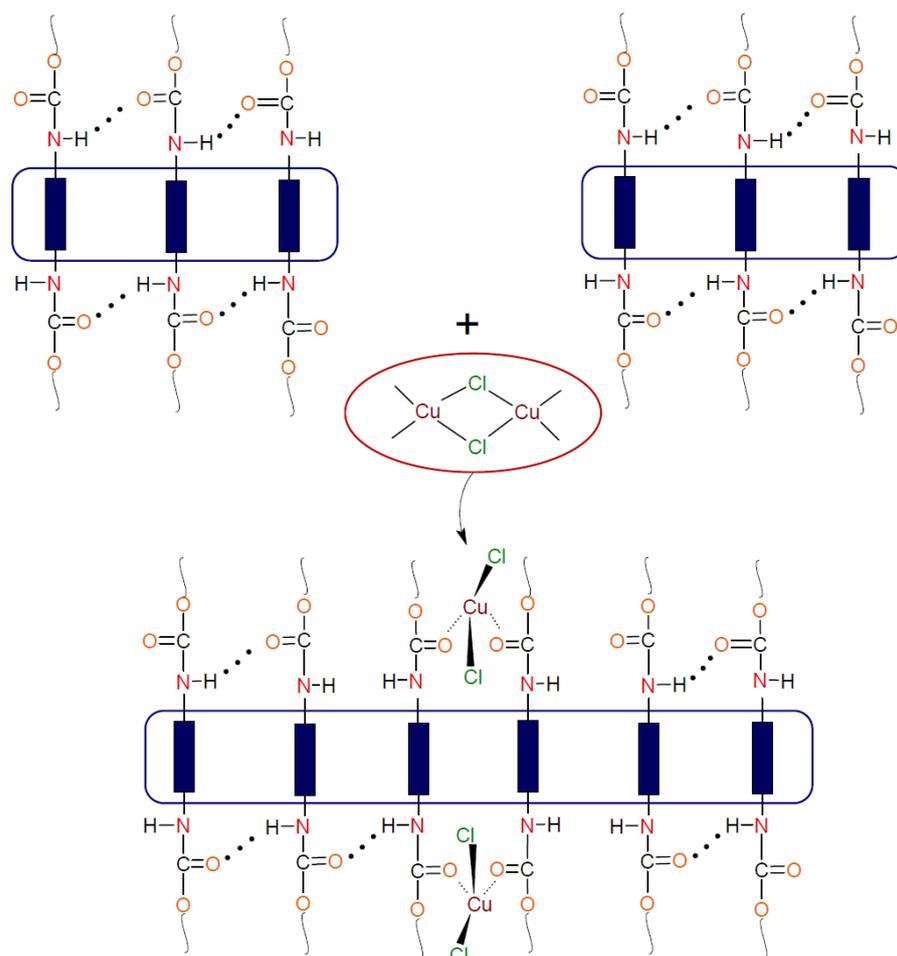


Рисунок 3.20 - Схема укрупнения доменов жестких блоков сегментированных полиуретанов как результата координационного связывания

Для МСПУ были также измерены значения твёрдости по Шору (табл. 1.1). Для МСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 значение твёрдости составило 83 у.е., при модификации 0,1 мас.% CuCl₂, введенного в составе системы CuCl₂-ДЭГА твёрдость возрастает до 92 у.е. Для МСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2 значение твёрдости составило 93 у.е., при модификации 0,1 мас.% CuCl₂, введенного в составе системы CuCl₂-ДЭГА твёрдость возрастает до 95 у.е.

Таблица 1.1 Твердость по Шору А для МСПУ, полученных при мольных соотношениях [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 (а) и 1:3:2 (б) при различном содержании CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА

(а)

CuCl_2 , мас.%	0	0,01	0,05	0,1	1,0
Твердость по Шору А, у.е.	83	93	93	92	90

(б)

CuCl_2 , мас.%	0	0,01	0,05	0,1	1,0
Твердость по Шору А, у.е.	93	96	96	95	94

Как было показано во вводной части, основной проблемой МСПУ является заметное снижение их термостабильности. В связи с этим были получены кривые ТГА для синтезированных МСПУ (рис. 3.21, табл.1.2). Для МСПУ не наблюдается снижения термостабильности при модификации полиуретанов CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА в диапазоне 0,1–0,5 мас.%. Дальнейшее увеличение содержания CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА до 1,0 мас.% уже сопровождается снижением термостабильности МСПУ.

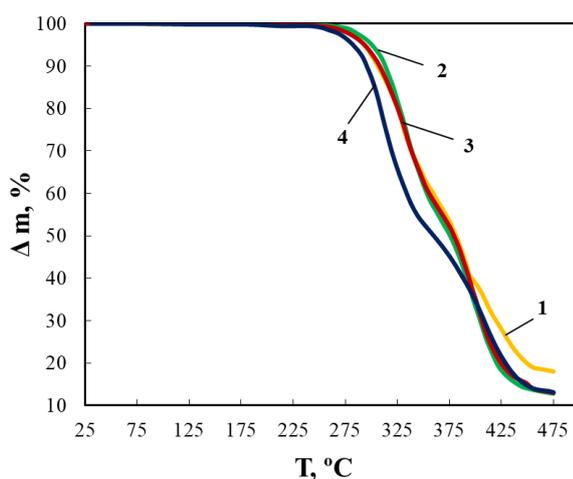


Рисунок 3.21 – Кривые ТГА для МСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 с различным содержанием CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА. [CuCl_2]= 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1,0 (4) мас.%.

Таблица 1.2 - Характеристики термостабильности для МСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 с различным содержанием CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА.

CuCl_2 -ДЭГА. [CuCl_2], мас.%	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
0	290	306	381
0,1	300	310	375
0,5	295	310	380
1,0	282	295	360

3.3 Координационное связывание сегментированных полиуретанов путём взаимодействия металлокомплексной системы CuCl_2 -ДЭГА с СПУ в среде тетрагидрофурана [150-154]

Как было показано в экспериментальной части, плёночные образцы МСПУ были синтезированы в условиях, исключающих возможность протекания вторичных реакций образования аллофанатов. Было установлено, что полученные СПУ не растворяются в таких полярных растворителях как ацетон и этилацетат, но растворяются в тетрагидрофуране. Причём, предельная растворимость СПУ составила 12,5 мас.%. В данной работе был использован 10% раствор СПУ в ТГФ. То, что использованный СПУ полностью растворяется в ТГФ, а не образует коллоидный раствор или взвесь нерастворенных частиц СПУ было подтверждено отсутствием светорассеяния или ослабления проходящего света на взвешенных частицах в видимой области электронного спектра.

Важной составляющей исследования явились измерения размеров частиц СПУ и МСПУ, полученных путём взаимодействия металлокомплексной системы (МК) CuCl_2 -ДЭГА с СПУ в среде тетрагидрофурана. Для получения наиболее заметных результатов для

исследования использовались СПУ с наименьшей протяжённостью жёсткого ароматического сегмента, то есть полученные при [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1. Оказалось, что размеры частиц СПУ в ТГФ составляют 36 нм (рис. 1). Относительно небольшие размеры растворённых частиц СПУ в ТГФ являются следствием того, что при использованном низком содержании СПУ сегментированные полиуретаны не проявляют высокой склонности к межмакромолекулярному взаимодействию. Кроме того, для синтезированных СПУ характерно небольшое расширение распределения по размерам частиц.

Использование 0,1 мас.% CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 – ДЭГА приводит к значительному укрупнению частиц РМСПУ до 312–313 нм. При этом так же, как и для исходного образца СПУ распределение по размерам частиц остаётся относительно широким. Полученные данные позволяют заключить, что система CuCl_2 –ДЭГА выполняет функцию связующего звена между макроцепями СПУ, приводя к значительному их укрупнению. О том, что МК связывание оказывает значительное влияние на макромолекулярную организацию СПУ в среде тетрагидрофурана можно судить по тому обстоятельству, что дальнейшее повышение содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА до 0,25 мас.% не приводит к дальнейшему возрастанию размеров частиц МСПУ, но является причиной значительного сужения самого распределения по размерам частиц. Это означает, что в этих условиях даже наименее протяжённые макромолекулы сегментированных полиуретанов вовлекаются в общую сферу воздействия системы CuCl_2 –ДЭГА на СПУ. Полученный результат измерений даёт основание для утверждения, что воздействие системы CuCl_2 –ДЭГА на СПУ приобретает кооперативный характер. При дальнейшем повышении содержания CuCl_2 в составе системы CuCl_2 –ДЭГА до значения 0,5 мас.% распределение становится ещё более узким, но размеры частиц падают до 217 нм, подтверждая не аддитивный характер воздействия CuCl_2 –ДЭГА системы на СПУ.

При содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 1,0 мас.% наблюдается дальнейшее падение размера частиц до

20 нм, который оказался меньшим в сравнении с не модифицированным СПУ, но при этом значительно сужается распределение по размерам частиц для полученных в этих условиях РМСПУ (рис. 3.22). То есть, при относительно высоком содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА, в СПУ возрастает количество центров координационного связывания, которые «растаскивают» макромолекулы в сферы их собственного влияния, результатом чего явилось наблюдаемое уменьшение их размеров, но возникновение одинаковых по размерам надмолекулярных структур.

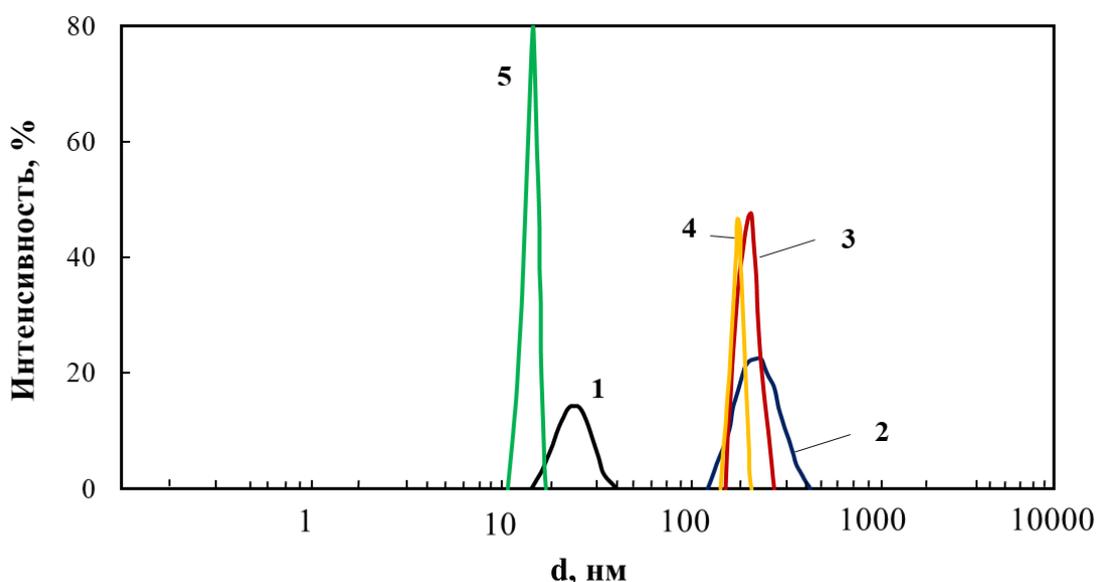


Рисунок 3.22 – Распределение по размерам частиц для РМСПУ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1 в ТГФ. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,1 (2), 0,25 (3), 0,5 (4), 1,0 (5) мас.%

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что координационное связывание в области очень низкого содержания МК приводит к 10-кратному возрастанию размеров частиц РМСПУ в сравнении с РСПУ (рис. 3.23). Дальнейшее увеличение количества МК в составе РМСПУ неоднозначно влияет на размеры их частиц, свидетельствуя об активном взаимодействии МК с СПУ. При повышенном содержании МК координационное связывание уретановых групп может приводить к

разрыхлению структуры СПУ, препятствуя их сегрегации. Сам характер изменения размера частиц от содержания МК имеет своеобразный, близкий к скачкообразному характер.

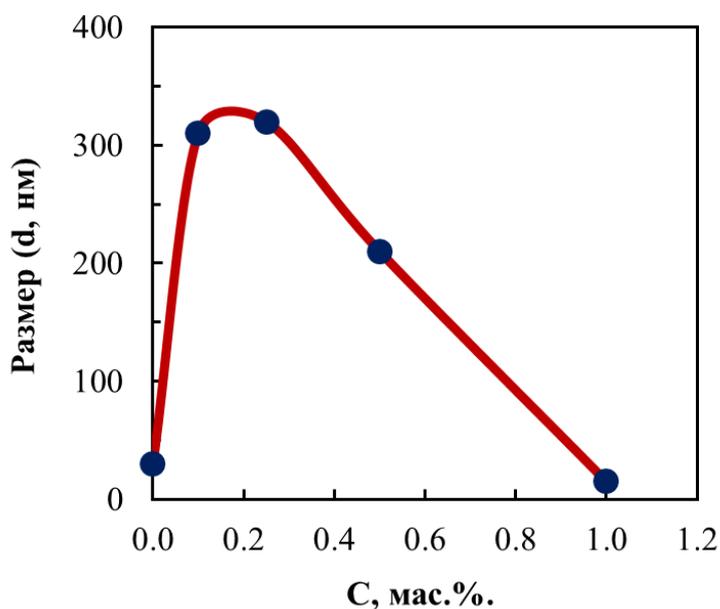


Рисунок 3.23 – Зависимость размера частиц для РМСПУ в ТГФ, полученных на основе [ПФ]:[МДИ]:[БД] = 1:2:1, от содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА

3.3.1 Физико-механические и термические свойства РМСПУ

Закономерности изменения размеров частиц РМСПУ от содержания МК находят свой отклик и в закономерностях изменения их физико-механических свойств. Наряду с изменением содержания МК в составе РМСПУ было исследовано влияние на физико-механические свойства РМСПУ и содержание жестких сегментов, путём увеличения в составе СПУ мольной доли МДИ, удлинённого с использованием БД. Наиболее значимое воздействие наблюдается для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, то есть при самом допустимом низком содержании жёстких блоков (рис. 3.24).

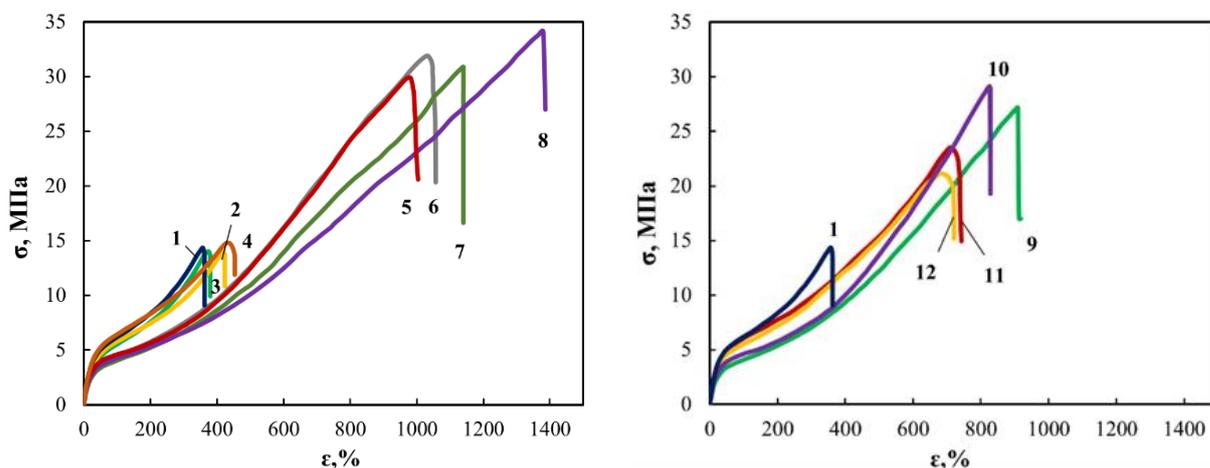


Рисунок 3.24 – Кривые напряжение – деформация для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,0025 (2), 0,005 (3), 0,01 (4), 0,03 (5), 0,05 (6), 0,1 (7), 0,4 (8), 0,5 (9), 0,6 (10), 0,7 (11), 1,0 (12) мас.%

Аналогично скачкообразному росту размеров частиц РМСПУ, для полученной серии РМСПУ происходит практически скачкообразный рост значений условной прочности при разрыве (с 15 до 30 МПа) и предельного удлинения при разрыве (с 400 до 1000 %) при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 0,03 – 0,1 мас.%. Наибольшие значения прочности достигают 35 МПа, а удлинения при разрыве 1400 % при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 0,4 мас.%.

Такое значительное повышение прочности РМСПУ при содержании CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 –ДЭГА в диапазоне 0,03 – 0,4 мас.% может быть обусловлено укрупнением жестких ароматических блоков под воздействием МК. В свою очередь, это ведёт к значительным процессам сегрегации гибкого и жёсткого блока. Обособление в собственную микрофазу гибкого сегмента и усиление процессов микрофазового разделения создаёт больше возможности для проявления эластичности РМСПУ.

Напротив, дальнейшее увеличение количества CuCl_2 в составе CuCl_2 –ДЭГА до 0,75 мас.% приводит к понижению как предельной прочности, так и эластичности при механическом разрушении образца, которые тем не менее

превышают механические характеристики не модифицированного образца СПУ. Как было показано в разделе 3.1, при относительно высоком содержании системы CuCl_2 -ДЭГА в РМСПУ возрастает количество центров координационного связывания, которые «растаскивают» макромолекулы в сферы их собственного влияния, в результате уменьшаются их размеры. То есть с повышением содержания МК в составе РМСПУ идёт обратный процесс, то есть происходит уменьшение степени сегрегации жёстких и гибких блоков в РМСПУ.

Увеличение размеров жёстких сегментов путём изменения состава СПУ с $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ до $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:3:2$ - $(1:4:3)$ (рис. 3.25 – 3.26) так же приводит к повышению прочности и удлинению при разрыве образцов. Однако, в условиях высокого содержания жёстких сегментов закономерности изменения прочности и предельного удлинения при разрыве отличаются от таковых для РМСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$. Так, для РМСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:3:2$, так же наблюдается увеличение прочности и удлинения при разрыве образцов, но улучшение прочностных характеристик не является сильно выраженным в сравнении с РМСПУ, полученными при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$.

Уменьшение воздействия МК на механические характеристики РМСПУ, полученных при высоком содержании жесткого сегмента является предсказуемым так как чем больше размер жёсткого блока, тем выше содержание уретановых групп. Уретановые группы склонны к водородному связыванию, которое и является причиной укрупнения жёстких сегментов. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 в составе РМСПУ до 0,5 мас.% приводит к критически низкому относительно не модифицированного образца СПУ понижению значений прочности и удлинения при разрыве. Наблюдаемое явление имеет значение для понимания механизма воздействия МК на СПУ. То есть связывание МК с СПУ осуществляется посредством уретановой группы, а внедрение их в относительно большом количестве начинает препятствовать реализации объединения жёстких сегментов за счёт

водородного связывания между уретановыми группами.

Наиболее прочными из изученного ряда оказались сегментированные полиуретаны, полученные при $[ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2$ (рис. 3.25).

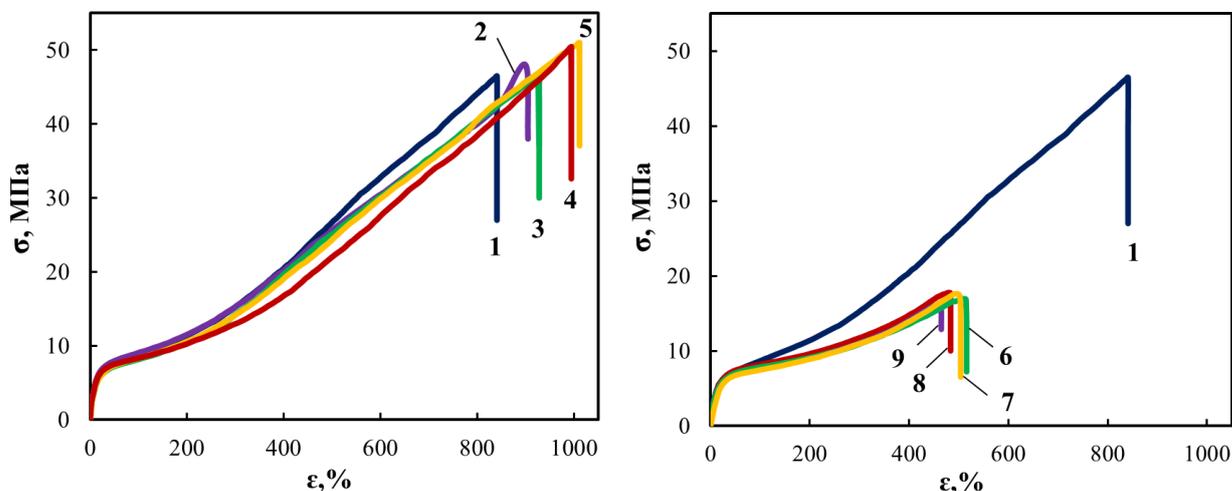


Рисунок 3.25 – Кривые напряжение – деформация для РМСПУ, полученных при $[ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2$. Содержание $CuCl_2$, введённого в составе системы $CuCl_2$ –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), мас.%

Повышение содержания жёсткого блока путём увеличения избытка МДИ до соотношения $[ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3$ ведёт к понижению условной прочности при разрыве и эластичности СПУ и эластичности СПУ (рис. 3.26). Это объясняется превышением вклада общей протяжённости жёсткого блока относительно гибкоцепной составляющей, которым является полиокситетраметилэтиленгликоль с относительно низкой молекулярной массой ($\bar{M}_n = 1000$ г/моль). Однако, даже в случае такого СПУ металлокомплексная модификация оказывается причиной повышения прочности и эластичности РМСПУ, которое носит экстремальную зависимость от содержания МК (рис. 3.26). Необходимо отметить, что металлокомплексная модификация СПУ не приводит к изменениям значений остаточного удлинения при разрыве.

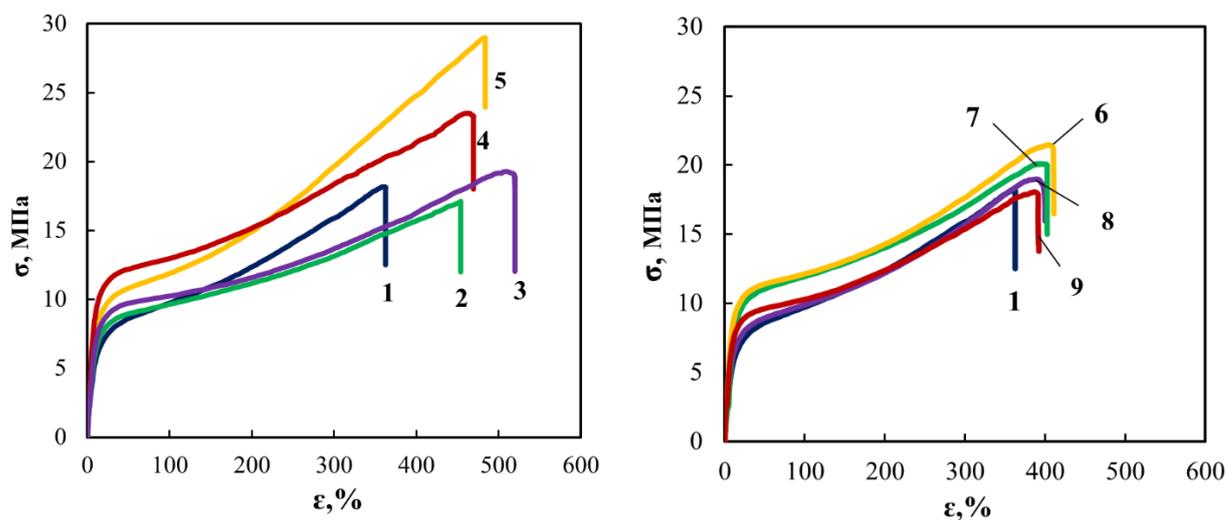


Рисунок 3.26 – Кривые напряжение – деформация для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,025 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,1 (5), 0,5 (6), 0,6 (7), 0,7 (8), 1,0 (9), мас.%

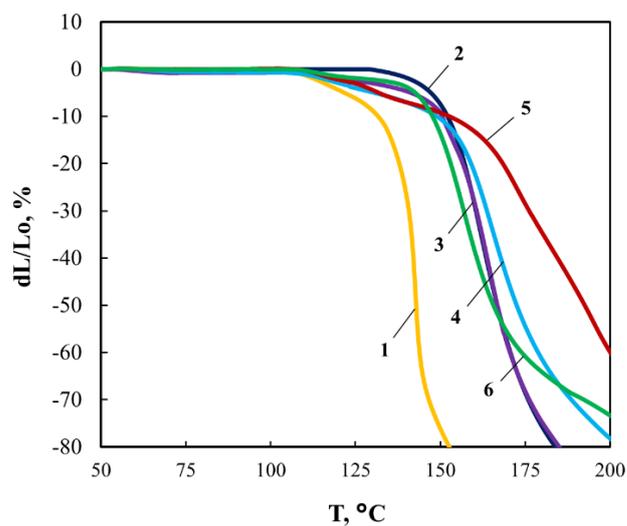
Таким образом, наиболее значительное воздействие на физико-механические свойства модификатор CuCl_2 –ДЭГА оказывает на РМСПУ, полученные при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1, то есть при наименьших размерах жёстких сегментов. С практической точки зрения этот вывод имеет значение так как в этом случае возникает возможность для достижения высоких прочностных характеристик и эластичности использовать в 2-3 раза меньшее количество МДИ за счёт добавления от 0,1 до 0,5 мас.% CuCl_2 –ДЭГА.

Соответственно воздействию металлокомплексной модификации на проявление физико-механических характеристик РМСПУ, наблюдается аналогичное воздействие и на их термомеханическое поведение. Как было показано выше (рис. 3.24), уже при низком содержании МК достигается двукратное повышение прочности и трёхкратное повышение эластичности для образцов РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Согласно кривым термомеханического анализа (рис. 3.27а), для СПУ, полученного при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 наблюдается низкая температура начала текучести (T_T), соответствующая 130 °С. Низкие прочностные характеристики и T_T

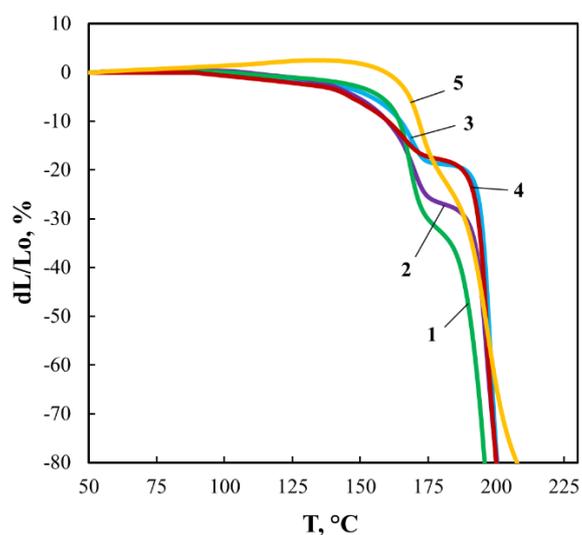
обусловлены малой протяжённостью жёсткого блока. Металлокомплексное связывание при низком содержании МК ведёт к значительному росту размеров частиц РМСПУ (рис. 3.22-3.23), укрупнению доменов жёстких блоков и, соответственно, к возрастанию T_T до 150 °С при содержании 0,03 – 0,1 мас.% МК и даже до 170 °С при содержании 0,4 мас.% МК (рис. 3.27а). Дальнейшее повышение содержания МК до 0,7 мас.% сопровождается разрыхлением структуры СПУ и понижением значения T_T .

При повышении протяжённости жёсткого блока, путём синтеза СПУ с мольным соотношением [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2 кривые термомеханического анализа приобретают более сложный характер (рис. 3.27б). Так, в области $T=175$ °С при деформации около 35% отчётливо проявляется плечо, которое наиболее вероятно связано с разрушением водородных связей, обуславливающих формирование доменов жёстких блоков. Металлокомплексное связывание ведёт к повышению T_T и понижению деформации до 20%. Полученные результаты подтверждают вовлеченность МК в процессы укрупнения доменов жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

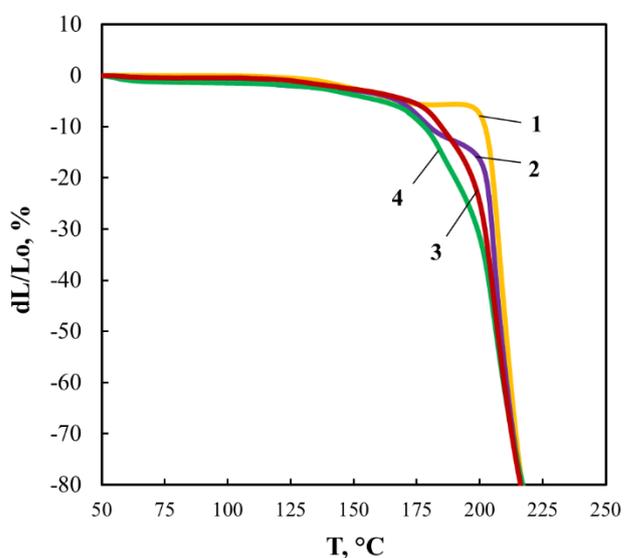
Для РСМПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3, значительное укрупнение размеров жёстких блоков отражается и на форме кривых ТМА (рис. 3.27в). Для не модифицированного образца СПУ в этом случае T_T достигает 200 °С, а металлокомплексное структурирование СПУ ведёт к некоторому разрыхлению доменов жёстких блоков.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.27 – Кривые ТМА и ДМА для РМСПУ, полученных при:

(а) [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 –ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,4 (5) и 0,7 (6), мас.%;

(б) [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:3:2. Содержание CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 –ДЭГА: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,5 (5), мас.%;

(в) [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:4:3. Содержание CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 –ДЭГА: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), мас.%

Как было показано в анализе литературных источников, основной проблемой металлокомплексного связывания полиуретанов является заметное

понижение их термостабильности. В связи с этим, представляло интерес изучение закономерностей изменения термостабильности сегментированных полиуретанов, модифицированных металлокомплексной системой CuCl_2 -ДЭГА. Согласно кривым термогравиметрического анализа для РМСПУ (рис. 3.28, табл. 2.3) не наблюдается падения термостабильности при модификации полиуретанов системой CuCl_2 -ДЭГА при содержании CuCl_2 в диапазоне 0,03 – 0,05 мас.%. При содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА от 0,1 до 0,4 мас.% термостабильность РМСПУ немного понижается, но при этом держится на одном уровне. Начало понижения массы образца относительно немодифицированного СПУ в этом случае ниже на 20 °С. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА до 0,7-1,0 мас.% уже сопровождается значительным понижением термостабильности РМСПУ. По мере ухудшения термостабильности с уменьшением содержания МК до 0,7 мас.% коксового остатка также имеет тенденцию к понижению. Тем не менее, при достижении 1 мас.% содержания CuCl_2 в составе CuCl_2 -ДЭГА коксовый остаток повышается.

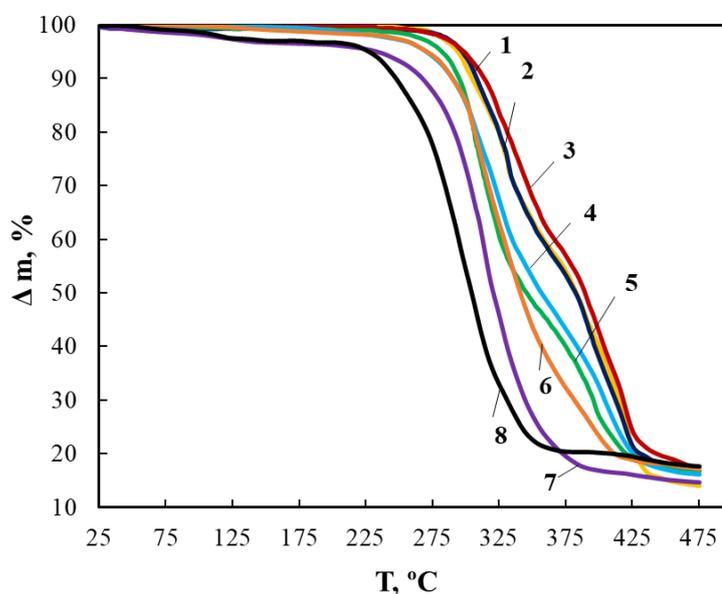


Рисунок 3.28 – Кривые ТГА для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА составляет: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,2 (5), 0,4 (6), 0,7 (7), 1,0 (8), мас.%

Таблица 1.3 - Характеристики термостабильности для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 с различным содержанием CuCl_2 , введенного в составе системы CuCl_2 -ДЭГА.

CuCl_2 -ДЭГА. [CuCl_2], мас.%	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
0	295	305	383
0,03	297	307	383
0,05	297	312	388
0,10	269	297	355
0,20	280	295	346
0,40	275	290	340
0,70	235	267	320
1,00	227	248	303

Для исследования особенностей надмолекулярной организации сегментированных полиуретанов в низкотемпературной области были измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь с использованием РМСПУ, полученного при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 и отличающегося наибольшей чувствительностью к металлокомплексному связыванию (рис. 3.29).

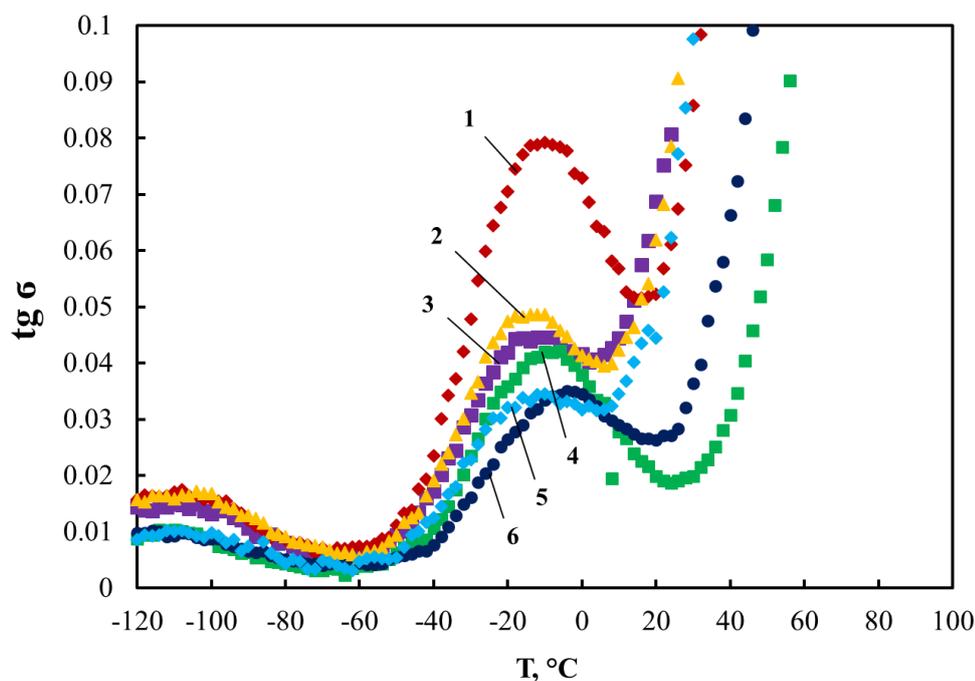


Рисунок 3.29 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), измеренных при $f = 1$ кГц от температуры для РМСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$. Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,03 (2), 0,05 (3), 0,1 (4), 0,4 (5) и 0,7 (6) мас.%

Здесь следует отметить, что полиуретаны, синтезируемые с использованием ПФ, проявляют низкую температуру α -перехода (температура стеклования) в области от -60 до -50 °С. Для сегментированного полиуретана, полученного при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$, определяется α -переход, начало которому лежит в области -50 °С.Metalloкомплексное структурирование при содержании CuCl_2 в составе CuCl_2 –ДЭГА от 0,03 до 0,4 мас.% приводит как к уменьшению интенсивности релаксационного перехода, так и небольшому понижению температуры его проявления. Дальнейшее повышение содержания CuCl_2 до 0,7 мас.% приводит к повышению температуры α -перехода. Таким образом, проведённые исследования подтверждают значительное влияние металлокомплексного структурирования на надмолекулярную структуру сегментированных полиуретанов.

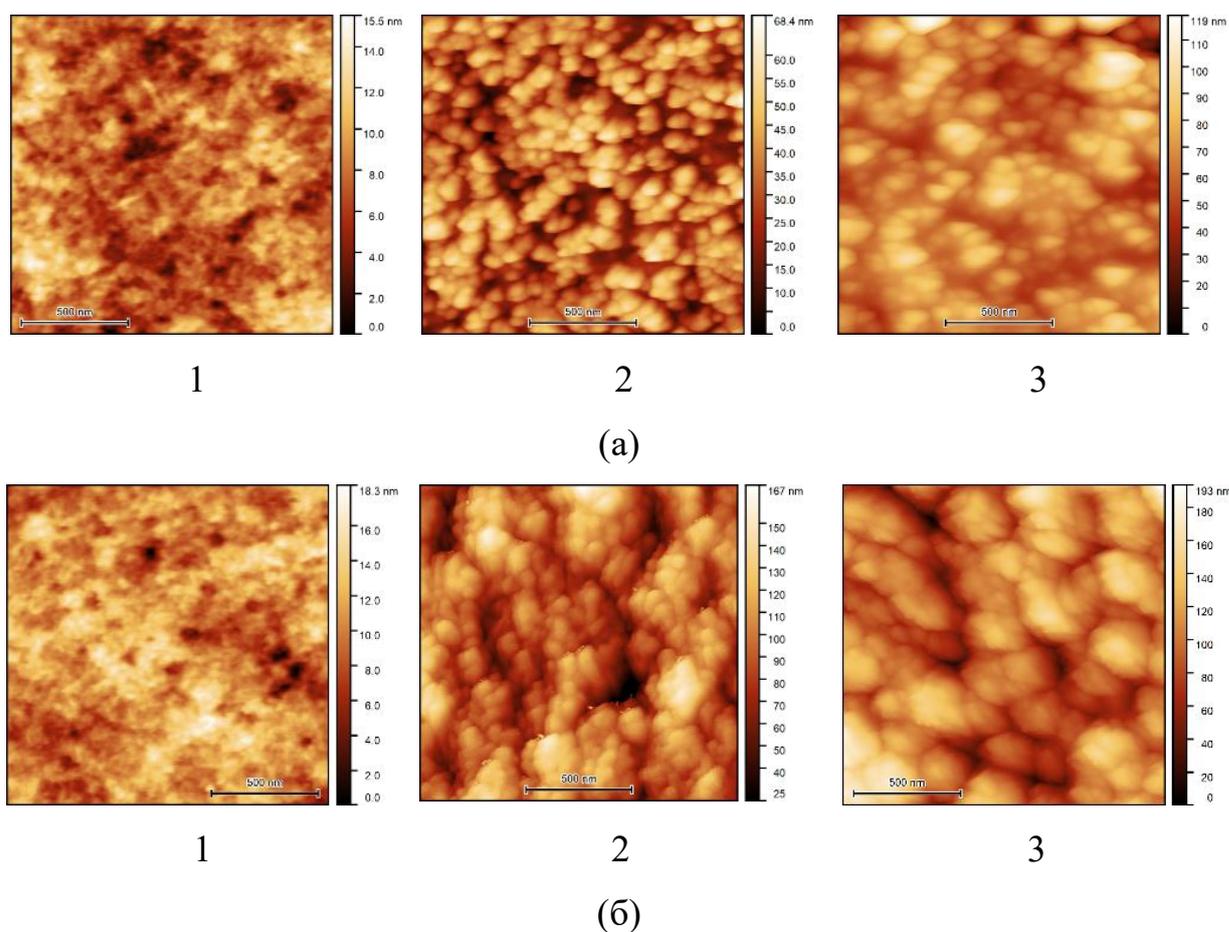


Рисунок 3.30 – АСМ-изображения рельефа поверхности для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 (а) и 1:3:2 (б). Содержание CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 –ДЭГА составляет: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) мас. %.

Для полученных образцов РМСПУ была исследована морфология их поверхности с использованием атомно-силовой микроскопии. Согласно полученным результатам, морфология поверхности образцов исходных (контрольных) сегментированных полиуретанов, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 и 1:4:3 изменяются закономерно в соответствии с повышением в их составе протяжённости жёстких сегментов и содержания МК. Для модифицированных сегментированных полиуретанов наблюдается отчётливая зернистая морфология, отражающая усиление процессов микрофазового разделения (рис. 3.30).

Таким образом, можно сделать заключение, что металлокомплексная

модификация сегментированных полиуретанов в условиях низкого содержания системы CuCl_2 -ДЭГА оказывает значительное воздействие на объединение жёстких блоков РМСПУ и связанные с этим обстоятельством морфологию поверхности и физико-механические свойства РМСПУ.

3.3.2 Электрофизические исследования РМСПУ

Согласно зависимостям, приведённым на рисунке 3.31, для образцов, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$, $1:3:2$ и $1:4:3$, наблюдается скачкообразное уменьшение значений ρ_v . Следует обратить внимание на то, что для немодифицированных СПУ, полученных с высоким содержанием жёсткого сегмента ($[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:3:2$ и $1:4:3$) значения ρ_v в 10 раз превышают значения ρ_v для СПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$.

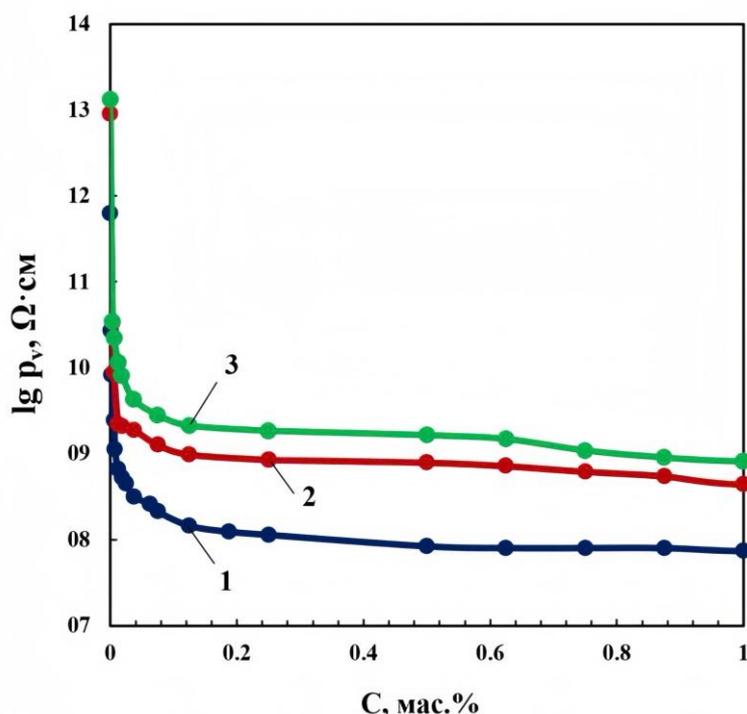


Рисунок 3.31 – Зависимости ρ_v для РМСПУ, полученных при $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}]=1:2:1$ (1), $1:3:2$ (2), $1:4:3$ (3) от содержания CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА

Выше (раздел 3.1.1) было показано, что CuCl_2 и ДЭГА вступают в

окислительно-восстановительные реакции, где значительная часть меди (II) восстанавливается до меди (I), но небольшая часть меди (II) остается в исходном состоянии. ДЭГА окисляется до нитрона, который характеризуется высокой координирующей способностью. Было установлено, что механизм скачкообразного понижения электрического сопротивления в области низкого содержания МК описывается перескоковой моделью и обусловлен обменом электронами между ионами меди (II) и меди (I), опосредованным координационным связыванием ими сложноэфирных компонентов уретановой группы.

Было обнаружено, что соответственно закономерностям изменения прочностных показателей и морфологии поверхности РМСПУ от содержания CuCl_2 -ДЭГА изменяются и значения краевого угла смачивания (рис. 3.32). Понижение краевого угла смачивания свидетельствует о значительном изменении морфологии сегментированных полиуретанов при их координационном связывании и согласуется с измерениями, проведёнными с использованием атомно-силовой микроскопии. То есть усиление зернистости поверхности ведёт к понижению значений краевого угла смачивания.

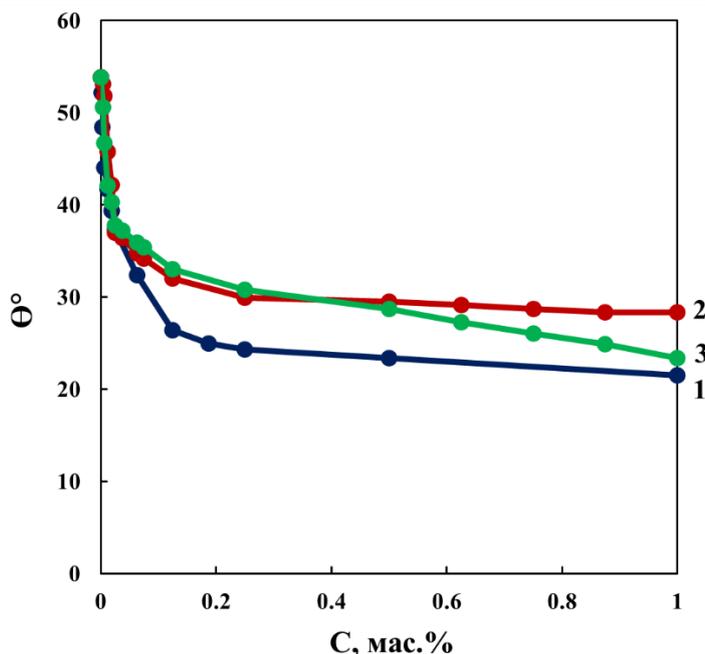
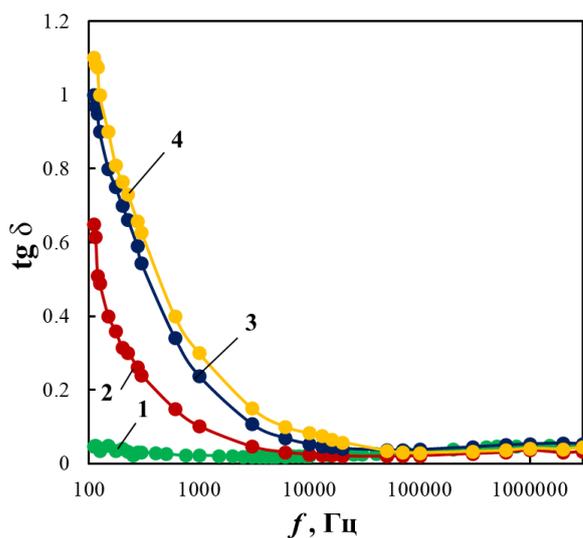


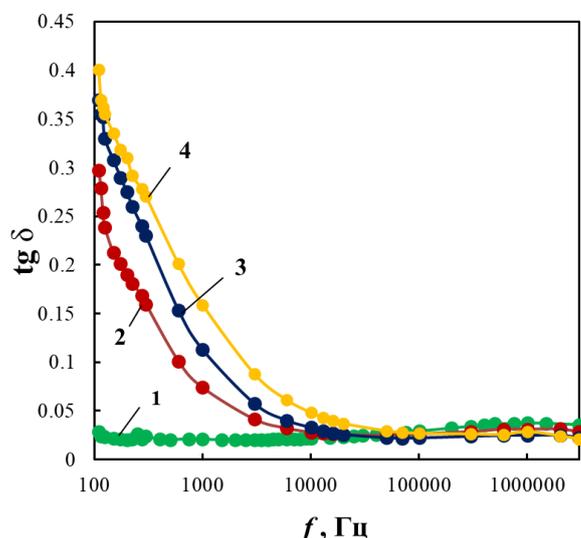
Рисунок 3.32 – Зависимости краевого угла смачивания для РМСПУ, полученных при [ПФ]:[МДИ]:[БД]=1:2:1 (1), 1:3:2 (2), 1:4:3 (3) от содержания

CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА

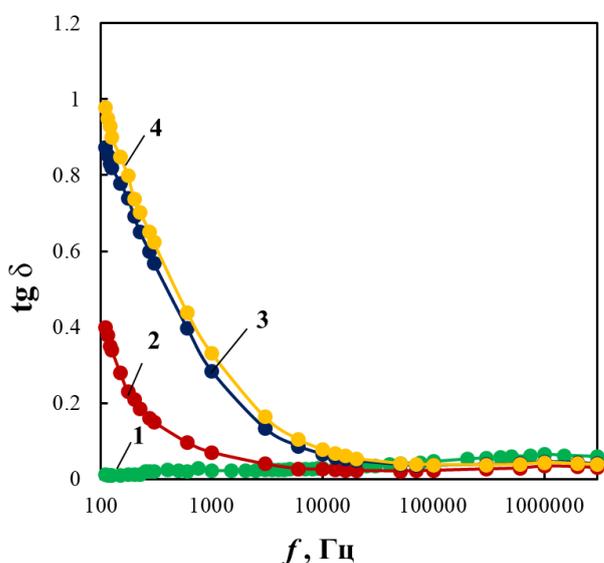
Для дальнейшего исследования электрофизических свойств полученных полиуретановых материалов были измерены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') для РМСПУ (рис. 3.33).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.33 – Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от частоты для РМСПУ, полученных на основе $[\text{ПФ}]:[\text{МДИ}]:[\text{БД}] = 1:2:1$ (а), $1:3:2$ (б), $1:4:3$ (в) при содержании CuCl_2 , введённого в составе системы CuCl_2 -ДЭГА: 0 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,5 (4) мас.%

Для не модифицированного СПУ наблюдаются очень низкие значения $\text{tg}\delta$, в том числе в области очень низких частот. Металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов приводит к проявлению значительных релаксационных переходов для РМСПУ. Так как в области частот, составляющей $f = 10^4$ – 10^5 Гц начинает уменьшаться вклад различных

видов объемно-зарядной поляризации можно судить о значительных ориентационных процессах, индуцируемых координационным связыванием в полимерной матрице РМСПУ.

Таким образом, наблюдаемые эффекты в изменении надмолекулярной организации РМСПУ проявляются уже при вовлечении 1 моль CuCl_2 на 100 моль жёстких сегментов. Такое значительное воздействие малого количества МК на свойства СПУ не может находить интерпретацию в рамках традиционного подхода к координационному связыванию. В этом случае можно констатировать возникновение значительных ориентационных процессов в РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков СПУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Методами инфракрасной и электронной спектроскопии, измерений удельного объёмного электрического сопротивления показано, что CuCl_2 взаимодействует с ДЭГА в эквимольных количествах. ДЭГА в ходе окислительно-восстановительного взаимодействия с участием CuCl_2 наиболее вероятно превращается в структуру, содержащую нитрон, а большая часть ионов Cu(II) восстановилась до Cu(I) .

2. Установлено аддитивное уменьшение удельного объёмного электрического сопротивления (ρ_v) для системы CuCl_2 –ДЭГА по мере увеличения мольной доли CuCl_2 вплоть до их эквимольного соотношения. Наименьшие значения ρ_v для синтезированных МСПУ достигаются уже при содержании CuCl_2 –ДЭГА, составляющем 0,1–0,5 мас.%. Изменение ρ_v является скачкообразным, а сами значения ρ_v увеличиваются в 1000–5000 раз.

3. Показано, что увеличение протяжённости жёсткого блока в МСПУ ведёт к заметному повышению значений ρ_v . Исследовано влияние мольного соотношения $[\text{ДЭГА}]:[\text{CuCl}_2]$ в составе металлокомплексной системы CuCl_2 –ДЭГА на ρ_v МСПУ. Наименьшие значения ρ_v достигаются при $[\text{CuCl}_2]:[\text{ДЭГА}]=1:1$.

4. При 0,1 мас.% содержании CuCl_2 , введённого в МСПУ в составе CuCl_2 –ДЭГА температура начала вязкотекучего состояния повышается со 160 °С (не модифицированный СПУ) до 185 °С. На основании анализа зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь от температуры сделан вывод о возникновении значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ, индуцируемых координационным связыванием.

5. С использованием динамического светорассеяния обнаружено скачкообразное укрупнение частиц СПУ при их модификации 0,1 мас.% CuCl_2 в составе CuCl_2 –ДЭГА с 36 до 312 нм. Происходит также скачкообразное в 1000 раз уменьшение значений удельного объёмного электрического

сопротивления РМСПУ, рост значений условной прочности при разрыве (с 15 до 30 МПа) и предельного удлинения при разрыве (с 400 до 1000 %) при содержании CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 -ДЭГА, составляющем 0,03 – 0,1 мас.%. Наибольшие значения прочности достигают 35 МПа, а удлинения при разрыве 1400 % при содержании CuCl_2 , введённого в составе CuCl_2 -ДЭГА, составляющем 0,4 мас.%.

6. Электрофизические исследования показали, что значительное воздействие малых количеств МК на свойства сегментированных полиуретанов не может находить интерпретацию в рамках традиционного подхода к координационному связыванию. В этом случае можно констатировать возникновение значительных ориентационных процессов в полимерной матрице МСПУ и РМСПУ, индуцируемых кооперативным характером взаимодействий. Начало таким взаимодействиям даёт координационное связывание уретановых групп, входящих в структуру жёстких блоков сегментированных полиуретанов.

Перспективным направлением дальнейших работ является исследование влияния природы используемых в качестве удлинителя цепи олигоэфирдиолов на свойства МСПУ и РМСПУ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Давлетбаева И.М. Реакция изоцианатов с системой CuCl_2 - $\text{N,N}'$ -диэтилгидроксиламин / И.М. Давлетбаева, А.И. Исмагилова, К.А. Тютко, Г.В. Бурмакина, А.И. Кузаев // Журнал общей химии. – 1998. – Т.68. – № 6 – С. 1021-1027.
2. Давлетбаева И.М. Электрические свойства полиуретановых металлокомплексов / И.М. Давлетбаева, В.В. Парфенов, В.П. Дорожкин, П.А. Кирпичников // Высокомолекулярные соединения, Серия А . – 1989. – Т.31. – №6. – С. 1215-1220.
3. Yildirim, A. Polyurethane synthesis revisited: Effect of solvent, stoichiometry, and temperature on the reaction of MDI with polyether glycols / A. Yildirim, E. Yilgor, I. Yilgor // Polymer. – 2025. – Vol. 326. – P. 128340.
4. Gholami, M. A review on microphase separation measurement techniques for polyurethanes / M. Gholami, V. Haddadi-Asl, I. S. Jouibari // Journal of Plastic Film & Sheeting. – 2022. – Vol. 38(4). – P. 502-541.
5. Xu, J. Synthesis and characterization of polyurethane with poly (ether-ester) diols soft segments consisted by ether and ester linkages in one repeating unit. / J. Xu, W. Xiao, S. Zhang, Z. Dong, C. Lei // European Polymer Journal. – 2022. – Vol. 179. – P. 111553.
6. Petrovic, Z. S. Polyurethane elastomers / Z. S. Petrovic, J. Ferguson // Progress in Polymer Science. - 1991. – Vol. 16(5), - P. 695-836
7. Polo, M. L. Linear segmented polyurethanes. III. Mathematical model for a two-steps polymerization / M. L. Polo, M. E. Spontón, A.Huespe, D. A. Estenoz, G. R. Meira. // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Vol. 138(5). – P. 49782.
8. Furukawa, M. Microphase separation of bulk and ultrathin films of polyurethane elastomers / M. Furukawa, K. Kojio, S. Kugumiya, Y. Uchiba, Y. Mitsui // Macromolecular Symposia. - 2008. – Vol. 267. - P. 9–15.

9. Xu, J. Synthesis and characterization of polyurethane with poly (ether-ester) diols soft segments consisted by ether and ester linkages in one repeating unit / J. Xu, W. Xiao, S. Zhang, Z. Dong, C. Lei // *European Polymer Journal*. – 2022. – Vol. 179. – P. 111553.
10. Li, R. The varying mass ratios of soft and hard segments in waterborne polyurethane films: Performances of thermal conductivity and adhesive properties / R. Li, J. T. Loontjens, Z. Shan // *European Polymer Journal*. – 2019. – Vol. 112. – P. 423-432.
11. Rossi, S. Accelerated weathering and chemical resistance of polyurethane powder coatings / S. Rossi, M. Fedel, S. Petrolli, F. Deflorian // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016. – Vol.13. – P. 427-437.
12. Yilgör, I. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review / I. Yilgör, E. Yilgör, G. L. Wilkes // *Polymer*. – 2015. – Vol. 58. – P. A1-A36.
13. Kumagai, S. Effects of hard-and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers / S. Kumagai, S. Motokucho, R. Yabuki, A. Anzai, T. Kameda, A. Watanabe T. Yoshioka // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 126. – P. 337-345.
14. Sheth, J. P. Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments / J. P. Sheth, D. B. Klinedinst, G. L. Wilkes, I. Yilgor, E. Yilgor // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46(18). – P. 7317–7322.
15. Yen, F. S. Hydrogen-bond interactions between urethane– urethane and urethane– ester linkages in a liquid crystalline poly (ester– urethane) / F. S. Yen, L. L. Lin, J. L. Hong // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32(9). – P. 3068-3079.
16. Zhang, C. Theoretical study of hydrogen bonding interactions on МДИ-based polyurethane / C. Zhang, J. Hu, S. Chen, F. Ji // *Journal of molecular modelling*. – 2010. – Vol. 16. – P. 1391-1399.

17. Yılıgör, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds / E. Yılıgör, İ. Yılıgör, E. Yurtsever, // Polymer. – 2002. – Vol. 43(24). – P. 6551-6559.
18. Sami, S. Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas: Computational and experimental study / S. Sami, E. Yildirim, M. Yurtsever, E. Yurtsever, E. Yilgor, I. Yilgor, G. L. Wilkes // Polymer. – 2014. – Vol. 55(18). – P. 4563-4576.
19. Sanchez-Adsuar, M. S. Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers / M. S. Sanchez-Adsuar, E. Papon, J-J. Villenave, // J Appl Polym Sci. – 2000. – Vol. 76. – P. 1590-1595.
20. Handlin, D. L. Method for producing mixed polyol thermoplastic polyurethane compositions / D. L. Handlin, S. Mohindra, M. A. Masse, D. J. S. Clair // U.S. Patent 6323299, 2001
21. Wang, Y. Dual-functional biopolyurethane blends with shape-memory and self-healing properties: Effects of mixed hard domains on structures and properties / Y. Wang, H. Nie., S. Wang, H. Zhang, X. Zhang, L. Jiang, M. Huang // ACS Applied Polymer Materials. – 2023. – Vol. 5(11). – P. 9364-9374.
22. Baek, S. H. Shape memory characteristics of thermadapt polyurethane incorporated with two structurally distinctive aliphatic isocyanates / S. H. Baek, J. H. Kim // Polymer Testing. – 2021. – Vol. 103. – P. 107366.
23. Tomaselli, S. Antibacterial properties of polyurethane foams additivated with terpenes from a bio-based polyol / S. Tomaselli, F. Bertini, A. Cifarelli, A. Vignali, L. Ragona, S. Losio // Molecules. – 2023. – Vol. 28(4). – P. 1966.
24. Wu, J. Fabrication of water-resistance and durable antimicrobial adhesion polyurethane coating containing weakly amphiphilic poly (isobornyl acrylate) Side chains / J. Wu, C. Wang, Y. Xiao, C. Mu, W. Lin // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 147. – P. 105812.

25. Wang, C. Tailor-made zwitterionic polyurethane coatings: microstructure, mechanical property and their antimicrobial performance / C. Wang, C. Ma, C. Mu, W. Lin, // *Rsc Advances*. – 2017. – Vol. 7(44). – P. 27522-27529.
26. Akindoyo, J. O. Polyurethane types, synthesis and applications—a review / J. O. Akindoyo, M. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj // *Rsc Advances*. – 2016. – Vol. 6(115). – P. 114453-114482.
27. Król, P. Synthesis and property of polyurethane elastomer for biomedical applications based on nonaromatic isocyanates, polyesters, and ethylene glycol / P. Król, L. Uram, B. Król, K. Pielichowska, M. Sochacka-Piętal, M. Walczak // *Colloid and Polymer Science*. – 2020. – Vol. 298. – P. 1077-1093.
28. Jomaa, M. H. Dielectric properties of segmented polyurethanes for electromechanical applications / M. H. Jomaa, L. Seveyrat, L. Lebrun, K. Masenelli-Varlot, J. Y. Cavaille // *Polymer*. – 2015. – Vol. 63. – P. 214-221.
29. Tian, S. Recent advances in functional polyurethane and its application in leather manufacture: A review / S. Tian // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12(9). – P. 1996.
30. Yokozawa, T. Chain-growth condensation polymerization for the synthesis of well-defined condensation polymers and π -conjugated polymers / T. Yokozawa, A. Yokoyama // *Chemical reviews*. – 2009. – Vol. 109(11). – P. 5595-5619.
31. АБД El-Raheem, H. M. Synthesis of Polyurethane Elastomers by One-shot Technique and Study of Different Polyol Types and Hard Segment Content After Exposure to γ -Irradiation. / H. M. АБД El-Raheem, Y. K. АБД el-Monem, I. M. El-Sherbiny, K. Lotfy, M. M. Basuni, H. A. Youssef // *Appl. Math*. – 2018. – Vol. 12(4). – P. 705-715.
32. Aou, K. Characterization of polyurethane hard segment length distribution using soft hydrolysis/MALDI and Monte Carlo simulation / K. Aou, A. K. Schrock, V. V. Ginzburg, P. C. Price // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54(18). – P. 5005-5015.

33. Tzortzi, I. One-Step versus Two-Step Synthesis of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes: Benefits and Limitations / I. Tzortzi, C. Xiouras, C. Choustoulaki, A. Tzani, A. Detsi, G. Michaud, G. D. Stefanidis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62(29). – P. 11378-11391.
34. Zhang, Q. Applications of characterization methods in polyurethane materials: analysis of microphase-separated structures / Q. Zhang, X. Lin, W. Chen, K. Jiang, D. Han // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2022. – Vol. 57(2). – P. 153-176.
35. Sahebi Jouibari, I. A novel investigation on micro-phase separation of thermoplastic polyurethanes: simulation, theoretical, and experimental approaches / I. Sahebi Jouibari, V. Haddadi-Asl, M. M. Mirhosseini // *Iranian Polymer Journal*. – 2019. – Vol. 28(3). – P. 237-250.
36. Chen, K. S. Soft-and hard-segment phase segregation of polyester-based polyurethane / K. S. Chen, T. Leon Yu, Y. S. Chen, T. L. Lin, W. J. Liu // *Journal of Polymer Research*. – 2001. – Vol. 8(2). – P. 99-109.
37. Jiang, L. Reaction and rheological kinetics in bulk polymerization of poly (lactic acid)-based polyurethanes / L. Jiang, R. Zhang, P. Xue // *Polymer Engineering & Science*. – 2025. – Vol. 65(5). – P. 2743-2754.
38. Sahebi Jouibari, I. Formulation of micro-phase separation kinetics of polyurethane nanocomposites / I. Sahebi Jouibari, V. Haddadi-Asl, M. M. Mirhosseini // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2018. – Vol. 29(12). – P. 2909-2916.
39. Bandekar, J. FT-IR spectroscopic studies of polyurethanes. Part I. Bonding between urethane C-O-C groups and the NH Groups / J. Bandekar, S. Klima // *Journal of molecular structure*. – 1991. – Vol. 263. – P. 45-57.
40. Badri, K. B. H. FTIR spectroscopy analysis of the prepolymerization of palm-based polyurethane / K. B. H. Badri, W. C. Sien, M. S. B. R. Shahrom, L. C. Hao, N. Y. Baderuliksani, N. R. Norzali // *Solid State Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 18(2). – P. 1-8.

41. Yilgör, E. Influence of soft segment structure, hydrogen bonding, and diisocyanate symmetry on morphology and properties of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas / E. Yilgör, İ. Yilgör // Turkish Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47(5). – P. 1007-1017.
42. Koberstein, J. T. Simultaneous MYPP-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers / J. T. Koberstein, T. P. Russell // Macromolecules. – 1986. – Vol. 19(3). – P. 714-720.
43. Paik Sung, C. S. Properties of segmented poly (urethaneureas) based on 2, 4-toluene diisocyanate. 1. Thermal transitions, X-ray studies, and comparison with segmented poly (urethanes) / C. S. Paik Sung, C. B. Hu, C. S. Wu // Macromolecules. – 1980. – Vol. 13(1). – P. 111-116.
44. Huh, D. S. Dynamic mechanical properties of polyurethane block polymers / D. S. Huh, S. L. Cooper // Polymer Engineering & Science. – 1971. – Vol. 11(5). – P. 369-376.
45. Seefried Jr, C. G. Thermoplastic urethane elastomers. I. Effects of soft-segment variations / C. G. Seefried Jr, J. V. Koleske, F. E. Critchfield // Journal of Applied Polymer Science. – 1975. – Vol. 19(9). – P. 2493-2502.
46. Seefried Jr, C. G. Thermoplastic urethane elastomers. II. Effects of variations in hard-segment concentration / C. G. Seefried Jr, J. V. Koleske, F. E. Critchfield // Journal of Applied Polymer Science. – 1975. – Vol. 19(9). – P. 2503 – 2513.
47. Lee, B. S. Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect / B. S. Lee, B. C. Chun, Y. C. Chung, K. I. Sul, J. W. Cho // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34(18). – P. 6431-6437.
48. Niemczyk, A. New approach to evaluate microphase separation in segmented polyurethanes containing carbonate macrodiol / A. Niemczyk, A. Piegat, Á. S. Olalla, M. El Fray // European Polymer Journal. – 2017. – Vol. 93. – P. 182-191.
49. Isfahani, A. P. Polyurethane gas separation membranes with ethereal bonds in the hard segments / A. P. Isfahani, B. Ghalei, R. Bagheri, Y. Kinoshita, H.

Kitagawa, E. Sivaniah, M. Sadeghi // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 513. – P. 58-66.

50. Sadeghi, M. Study on the morphology and gas permeation property of polyurethane membranes / M. Sadeghi, M. A. Semsarzadeh, M. Barikani, B. Ghalei // *Journal of membrane science*. – 2011. – Vol. 385. – P. 76-85.

51. Sadeghi, M. Effect of chain extender length on gas permeation properties of polyurethane membranes / M. Sadeghi, M. Barikani (2008). // *Iranian Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 17(6). – P. 431-440

52. Leung, L.M. DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers / L. M. Leung, J. T. Koberstein // *Macromolecules*. – 1986. – Vol. 19(3). – P. 706-713.

53. Li, Y. Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing / Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, B. Chu // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25(26). – P. 7365-7372.

54. Van Bogart, J. W. C. Annealing-induced morphological changes in segmented elastomers / J. W. C. Van Bogart, D. A. Bluemke, S. L. Cooper // *Polymer*. – 1981. – Vol. 22(10). – P. 1428-1438.

55. Saiani, A. Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 1. Thermodynamic Investigation / A. Saiani, W. A. Daunch, H. Verbeke, J. Leenslag, J. S. Higgins // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 24. – P. 9059–9068.

56. Valim, F. C. F. Unraveling the impact of phase separation induced by thermal annealing on shape memory effect of polyester-based thermoplastic polyurethane / F. C. F. Valim, G. P. Oliveira, G. da Cunha Vasconcelos, L. B. de Paiva, C. Santillo, M. Lavorgna, R. J. E. Andrade // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – Vol. 139(9). – P. 51723.

57. Saiani, A. Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane: Effect of annealing temperature / A. Saiani, A. Novak, L.

Rodier, G. Eeckhaut, J. W. Leenslag, J. S. Higgins // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40(20). – P. 7252-7262.

58. Król, P. Structures, properties and applications of the polyurethane ionomers / P. Król, B. Król // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55(1). – P.73-87.

59. Jirakittidul, K. Structure-property relationships in polyurethane-carbon particle nanocomposites / The University of Manchester. – 2013.

60. Delavarde, A. Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities / A. Delavarde, G. Savin, P. Derkenne, M. Boursier, R. Morales-Cerrada, B. Nottelet, S. Caillol // *Progress in Polymer Science*. – 2024. – Vol. 15. – P. 101805.

61. Wang, D. Synthesis, characterization, and properties of novel polyetherester polyols and developed polyurethanes / D. Wang, G. Zhang, Y. Zhang, Y. Gao, Y. Zhao, C. Zhou, X. Wang // *Journal of applied polymer science*. – 2007. – Vol. 103(1). – P. 417-424.

62. Khan, S. U. Impact of soft segment size on structural and permeation properties of polyurethane membranes / S. U. Khan, S. Hafeez, M. Sultan, A. Islam, S. S. Iqbal, R. U. Khan, S. M. Khan // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2020. – Vol. 28(7). – P. 1944-1953.

63. Ristić, I. The influence of soft segment structure on the properties of polyurethanes / I. Ristić, S. Cakić, N. Vukić, V. Teofilović, J. Tanasić, B. Pilić // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15(18). – P. 3755.

64. Yao, B. Improvement of mechanical and thermal properties of cationic waterborne polyurethane by using an amino-rich multifunctional macromolecular crosslinking agent / B. Yao, Z. Liu, X. Liu, F. Sun, Z. Cao, Y. Ren, X. Li // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – Vol. 61(16). – P. 5484-5492.

65. Teng, Q. Self-healing polyurethane elastomer with ultra-high mechanical strength and enhanced thermal mechanical properties / Q. Teng, Y. Huang, H. Wu, W. Li, Q. Wu, J. Wu // *Polymer*. – 2024. Vol. 290. – P. 126579.

66. Guliyev, R. Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Semirigid Polyurethane Foam by the Addition of Cellulose Sulfate / R. Guliyev, N. Tekin, M. Ö. Bora, Y. E. Yağcı // *Polymer Engineering & Science*. – 2025.
67. Wang, Q. CO₂-based polyols prepared from CO₂ and propylene epoxide on double metal cyanide catalysts modified with various co-complexing agents and employed in polyurethanes / Q. Wang, X. Li, H. Li, L. Liu, X. Zhang, Y. Li, J. Wang // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2025. Vol. 13(2). – P. 115928.
68. Tran, C. H. Double metal cyanide-catalyzed fixation of CO₂ to produce polycarbonate polyols / C. H. Tran, J. Y. Heo, S. Y. Kim, W. S. Jae, H. S. Lee, I. Kim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2025.
69. Pieter Dr. Ooms Jörg Dr. Hofmann Walter Dr. Schäfer. Double metal cyanide catalysts for the production of polyetherpolyols / Patent 2002.
70. Jin, X. Design and performance of polyurethane elastomers composed with different soft segments / X. Jin, N. Guo, Z. You, Y. Tan // *Materials*. – 2020. – Vol. 13(21). – P. 4991.
71. Puszka, A. The influence of soft segments on some properties of new transparent segmented polyurethanes / A. Puszka, A. Kultys // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2017. – Vol. 28(12). – P. 1937-1944.
72. Puszka, A. Influence of the type of soft segment on the selected properties of polyurethane materials for biomedical applications / A. Puszka, J. W. Sikora, A. Nurzyńska // *Materials*. – 2024. – Vol. 17(4). – P. 840.
73. Wang, L. F. Coordination and morphology of metal/polyetherurethane complexes / L. F. Wang // *European polymer journal* // 2010. – Vol. 46(12). – P. 2372-2380.
74. Khan, S. Superhydrophobic coordination polyurethane films based on methylolated-cardanol and hexamethylene diisocyanate: Synthesis, characterization and antibacterial evaluation / S. Khan, M. Alam, A. Ghosal, A. H. Mondal, F. Zafar, M. Shahid, N. Nishat // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – Vol. 168. – P. 106886.

75. Leung, A. C. Schiff base complexes in macromolecules / A. C. Leung, M. J. MacLachlan // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2007. – Vol. 17(1). – P. 57-89.
76. Li, C. H. Self-healing polymers based on coordination bonds / C. H. Li, J. L. Zuo // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32(27). – P. 1903762.
77. Wang, Z. Preparation, characterization and properties of intrinsic self-healing elastomers / Z. Wang, X. Lu, S. Sun, C. Yu, H. Xia // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2019. – Vol. 7(32). – P. 4876-4926.
78. Matsuda, H. Synthesis of polymers by using divalent metal salts of mono (hydroxyethyl) phthalate: Metal-containing polyurethanes / *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1974. – Vol. 12(2). – P. 455-468.
79. Jayakumar, R. Studies on calcium-containing poly (urethane ether)s / R. Jayakumar, Y. S. Lee, S. Nanjundan // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2003. – Vol. 41(18). – P. 2865-2878.
80. Jayakumar, R. Studies on Zinc-Containing Poly (urethane-ether)s / R. Jayakumar, S. Nanjundan // *Polymer journal*. – 2003. – Vol. 35(9). – P. 734-739.
81. Jayakumar, R. Synthesis and coating characteristics of novel calcium-containing poly (urethane ethers) / R. Jayakumar, Y. S. Lee, S. Nanjundan // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – Vol. 92(2). – P. 710-721.
82. Prasath, R. A. Synthesis and characterization of calcium containing poly(urethane-ether)s / R. A. Prasath, S. Nanjundan, T. Pakula, M. Klapper // *European polymer journal*. – 2004. – Vol. 40(8). – P. 1767-1778.
83. Kothandaraman, H. Metal-containing polyurethanes / H. Kothandaraman, K.V. Rao, A. Ragavan, V. Chandrasekaran // *Polym. Bull*. – 1983. – Vol. 13(2). – P. 353–356.
84. Arun Prasath, R. Studies on polyurethanes and polyurethane-ureas derived from divalent metal salts of mono(hydroxybutyl)hexolate / R. Arun Prasath, P. S. Vijayanand, S. Nanjundan // *Polym. Int*. – 2000. – Vol. 49(11). – P. 1464–1472.

85. Nair, P. R. Polyurethanes with polybutyl acrylate grafts via macromonomer technique: Thermal and mechanical properties / P. R. Nair, C. R. Nair, D. J. Francis // *European polymer journal*. – 1997. – Vol. 33(1). – P. 89-95.
86. Cui, M. Developments of polyurethane in biomedical applications: A review / M. Cui, Z. Chai, Y. Lu, J. Zhu, J. Chen // *Resources Chemicals and Materials*. – 2023. – Vol. 2(4). – P. 262-276.
87. Jayakumar, R. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal-containing polyurethanes / R. Jayakumar, Y. S. Lee, M. Rajkumar, S. Nanjundan // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – Vol. 91(1). – P. 288-295.
88. Jayakumar, R. Studies on metalcontaining polyurethanes based on divalent metal salts of mono(hydroxyethoxyethyl) phthalate / R. Jayakumar, M. Rajkumar, R. Nagendran, S. Nanjundan // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol. A38(9). – P. 869–888.
89. Jayakumar, R. Synthesis and characterization of metal-containing polyurethanes with antibacterial activity / R. Jayakumar, M. Rajkumar, R. Nagendran, S. Nanjundan // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – Vol. 85(6). – P. 1194–1206.
90. Acharya, V. Synthesis and characterization of metal incorporated polyurethanes for potential bio-medical applications / V. Acharya, C. R. Prabha, C. N. Murthy // *J. Polym. Mat.* – 2003. – Vol. 20(1). – P. 83–89.
91. Durairaj, B. Synthesis of some new metal-containing polyurethanes / B. Durairaj, K. Venkata Rao // *European Polymer Journal*. – 1980. – Vol. 16(10). – P. 941-944.
92. Kothandaraman, H. Metal-containing polyurethanes / H. Kothandaraman, K. Venkatarao, A. Raghavan, V. Chandrasekaran // *Polymer Bulletin*. – 1985. – Vol.13(4). – P. 353-356.
93. Rajalingam, P. Synthesis of new metal-containing diols for polyurethanes / P. Rajalingam, G. Radhakrishnan, S. B. Devanathan, K. T. Selvy, K. V. Rao // *Acta polymerica*. – 1990. – Vol. 41(11). – P. 560-564.

94. Jayakumar, R. Studies on Metal-Containing Co-polyurethanes Based on Mono (hydroxyethoxyethyl) phthalate / R. Jayakumar, S. Nanjundan // Journal of Macromolecular Science Part A--Pure and Applied Chemistry. – 2006. – Vol. 43(6). – P. 945-954.
95. Jayakumar, R. Synthesis of zinc-containing poly (urethane-ether) s based on zinc salt of mono (hydroxypentyl) phthalate / R. Jayakumar, S. Nanjundan // European polymer journal. – 2005. – Vol. 41(7). – P. 1623-1629.
96. Jayakumar, R. Studies on poly (urethane–urea)s based on zinc salt of mono [hydroxyethoxyethyl] phthalate / R. Jayakumar, S. Radhakrishnan, S. Nanjundan // Reactive and Functional Polymers. – 2003. – Vol. 57(1). – P. 23-31.
97. Jayakumar, R. Studies on metal-containing polyurethanes based on divalent metal salts of mono (hydroxyethoxyethyl) phthalate / R. Jayakumar, S. Nanjundan, M. Rajkumar, R. Nagendran // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2001. – Vol. 38(9). – P. 869-888.
98. Król, P. Structures, properties and applications of the polyurethane ionomers / P. Król, B. Król // Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55(1). – P.73-87.
99. Wang, R. A solid-solid phase change material based on dynamic ion cross-linking with reprocessability at room temperature / R. Wang, Y. Xiao, J. Lei // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 390. – P. 124586.
100. Ding, Y. S. Synthesis and characterization of sulphonated polyurethane ionomers based on toluene diisocyanate / Y. S. Ding, R. A. Register, C. Z. Yang, S. L. Cooper // Polymer. – 1989. – Vol. 30(7). – P. 1204-1212.
101. Ding, Y. S. Small-angle X-ray scattering from sulphonated polyurethane ionomers based on toluene diisocyanate / Y. S. Ding, R. A. Register, C. Z. Yang, S. L. Cooper // Polymer. – 1989. – Vol. 30(7). – P. 1213-1220.
102. Ding, Y. S. Effect of cation local structure on the physical properties of sulphonated polyurethane ionomers based on toluene diisocyanate / Y. S. Ding, R. A. Register, C. Z. Yang, S. L. Cooper // Polymer. – 1989. – Vol. 30(7). – P. 1221-1226.

103. Kozak, N. V. Effect of Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} ions on the structure of crosslinked segmented polyurethanes / N. V. Kozak, L. F. Kosyanchuk, Y. S. Lipatov, Y. N. Nizel'Skii, O. I. Antonenko // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2000. – Vol. 42(12). – P. 2109-2110.
104. Kasi, G. Polyurethane-based composites with promising antibacterial properties / G. Kasi, S. Gnanasekar, K. Zhang, E. T. Kang, L. Q. Xu // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2022. – Vol. 139(20). – P. 52181.
105. Li, X. Enhanced adhesion force based on microphase separation induced by complexation of ferric ions and polyurethane matrix / X. Li, W. Li, X. Wang, H. Guo, R. Wang, X. Guo, X. Jia // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2018. – Vol. 135(17). – P. 46069.
106. Wang, Y. A facile strategy for high performance recyclable polymer systems via dynamic metal ion crosslinking / Y. Wang, Z. Liu, C. Zhou, Y. Yuan, L. Jiang, B. Wu, J. Lei // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2019. – Vol. 7(8). – P. 3577-3582.
107. Yang, C. Z. Blends of metal acetates and polyurethanes containing pyridine groups / C. Z. Yang, X. Zhang, E. M. O'Connell, R. J. Goddard, S. L. Cooper // *Journal of applied polymer science.* – 1994. – Vol. 51(2). – P. 365-374.
108. Zou, F. Development of supramolecular shape-memory polyurethanes based on Cu(II)–pyridine coordination interactions / F. Zou, H. Chen, S. Chen, H. Zhuo // *Journal of Materials Science.* – 2019. – Vol. 54(6). – P. 5136-5148.
109. Lee, H. T. The effects of silver nitrate on the structure and properties of polyurethanes containing pyridyl units / H. T. Lee, C. H. Tsou, C. H. Jou, F. C. Huang, M. L. Wang, M. C. Suen // *Polymer bulletin.* – 2014. – Vol. 71(11). – P. 2749-2767.
110. Tsou, C. H. Effects of different metals on the synthesis and properties of waterborne polyurethane composites containing pyridyl units / C. H. Tsou, H. T. Lee, W. S. Hung, M. De Guzman, S. T. Chen, M. C. Suen, S. T. Wicaksono // *Polymer Bulletin.* – 2017. – Vol. 74(4). – P. 1121-1143.

111. Wu C. L. Study on synthesis and characterization of polyurethane containing silver nitrate / C. L. Wu, C. . Tsou, S. H. Chiu, M. C. Suen, C. H. Kao // *Eur. J. Mater. Sci. Eng.* – 2016. – Vol. 1(1). – P. 39.
112. Tsou, C. H. Synthesis and properties of antibacterial polyurethane with novel Bis (3-pyridinemethanol) silver chain extender / C. H. Tsou, H. T. Lee, W. S. Hung, C. C. Wang, C. C. Shu, M. C. Suen, M. De Guzman // *Polymer.* – 2016. – Vol. 85. – P. 96-105.
113. Kamacı, M. Synthesis of metal-coordinated poly (azomethine-urethane)s: thermal stability, optical and electrochemical properties / M. Kamacı, İ. Kaya // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* – 2013. – Vol. 23(5). – P. 1159-1171.
114. Senthilkumar, N. Novel Metal-Containing Polyurethane Elastomers Prepared Using Tetradentate Schiff Base Metal Complexes / N. Senthilkumar, A. Raghavan, A. S. Nasar // *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 2005. – Vol. 206(24). – P. 2490-2500.
115. Hasnain, S. Metal-containing polyurethanes from tetradentate Schiff bases: synthesis, characterization, and biocidal activities / S. Hasnain, M. Zulfequar, N. Nishat // *Journal of Coordination Chemistry.* – 2011. – Vol. 64(6). – P. 952-964.
116. Wang, Z. UV-induced self-repairing polydimethylsiloxane–polyurethane (PDMS–PUR) and polyethylene glycol–polyurethane (PEG–PUR) Cu-catalyzed networks / Z. Wang, Y. Yang, R. Burtovyy, I. Luzinov, M. W. Urban // *Journal of Materials chemistry A.* – 2014. – Vol. 2(37). – P. 15527-15534.
117. Zhang, L. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties / L. Zhang, Z. Liu, X. Wu, Q. Guan, S. Chen, L. Sun, Z. You // *Advanced Materials.* – 2019. – Vol. 31(23). – P. 1901402.
118. Liu, Z. Biomimetic materials with multiple protective functionalities / Z. Liu, L. Zhang, Q. Guan, Y. Guo, J. Lou, D. Lei, Z. You // *Advanced Functional Materials.* – 2019. – Vol. 29(28). – P.1901058.

119. Moroi, G. Preparation and characterization of polyesterurethane/copper metallopolymers / *Reactive and Functional Polymers*. – 2008. – Vol. 68(1). – P. 268-283.
120. Moroi, G. N. Transition metal ion-modified polyurethanes: Spectroscopic and thermal studies on polyesterurethane/chromium metallopolymers / *Polymer degradation and stability*. – 2010. – Vol. 95(3). – P. 289-297.
121. Moroi, G. Thermal behaviour of polyurethane interaction products with cobalt ions / G. Moroi, C. Ciobanu // *Polymer degradation and stability*. – 2002. – Vol.78(2). – P. 287-293.
122. Moroi, G. N. Preparation and characterization of polyesterurethane metallopolymers containing transition metal ions / *In Macromolecular symposia*. – 2009. – Vol. 279(1). – P. 29-40.
123. Moroi, G. N. Investigation on structure and properties of cobalt (II)/polyesterurethane metallopolymer films / *Journal of Polymer Research*. – 2012. – Vol. 19(12). – P. 18.
124. Lu, H. Chemo-responsive shape memory effect in shape memory polyurethane triggered by inductive release of mechanical energy storage undergoing copper (II) chloride migration / H. Lu, C. Lu, W. M. Huang, J. Leng // *Smart Materials and Structures*. – 2015. – Vol. 24(3). – P. 035018.
125. Lu, H. Quantitative separation of the influence of copper (II) chloride mass migration on the chemo-responsive shape memory effect in polyurethane shape memory polymer / H. Lu, C. Lu, W. M. Huang, J. Leng // *Smart Materials and Structures*. – 2016. – Vol. 25(10). – P. 105003.
126. Kozak, N. Formation of nanostructures in multi component systems based on organic polymer and coordination metal compound / N. Kozak, Y. Nizelskii, N. Mnikh, V. Shtompel, O. Grischuk // *In Macromolecular Symposia*. – 2006. – Vol. 243(1). – P. 247-260).
127. Nizelskii, Y. In situ nanostructured polyurethanes with immobilized transition metal coordination complexes / Y. Nizelskii, N. Kozak // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2007. – Vol. 46(1). – P. 97-110.

128. Darie-Niță, R. N. An Overview of Potential Applications of Environmentally Friendly Hybrid Polymeric Materials / R. N. Darie-Niță, S. Frackowiak // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17(2). – P. 252.
129. Whittell, G. R. Metallopolymers: New multifunctional materials / G. R. Whittell, I. Manners // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19(21). – P. 3439-3468.
130. АБД-El-Aziz, A. S. Synthetic methodologies and properties of organometallic and coordination macromolecules / A. S. АБД-El-Aziz, P. O. Shipman, B. N. Boden, W. S. McNeil // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35(6). – P. 714-836.
131. Meijer, E. Celebrating 40 Years Of Publication / E. Meijer, B. J. Holliday, T. M. Swager // *Chem. Commun.* – 2005. – Vol. 23(36). – P. 23.
132. Digar, M. Ionic conductivity and morphological study of a thermoplastic polyurethane based electrolyte comprising of mixed soft segments / M. Digar, T. C. Wen // *Polymer journal*. – 2000. – Vol. 32(11). – P. 921-931.
133. Kosyanchuk, L. F. Mechanical properties of polyurethanes crosslinked with Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ ions and their complexes with crown ethers / L. F. Kosyanchuk, Y. S. Lipatov, V. F. Babich, L. N. Perepelitsyna // *Polym. Sci. Series*. – 2003. – Vol. A45(7). – P. 644–649.
134. Dieterich, D. Perceptions on the Physical Chemistry of the Structure of Polyurethanes / D. Dieterich, H. Hesse // *Polyurethane Handbook*, G. Oertel, Editor. Carl Hanser Verlag. – 1985. – P. 31-41.
135. Georgoussis, G. Structure–property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain / G. Georgoussis, A. Kanapitsas, P. Pissis, Y. V. Savelyev, V. Y. Veselov, E. G. Privalko // *European polymer journal*. – 2000. – Vol. 36(6). – P. 1113-1126.
136. Давлетбаева И.М. Исследование механизма образования координированных медью (II) производных 2,4-толуилендиизоцианата для синтеза полиуретановых металлокомплексов / И.М. Давлетбаева, Г.В. Бурмакина, А.И. Кузаев, А.П. Рахматуллина, Ю.В. Чугунов // *Журнал общей химии*. – 1992. – Т.62. – №8. – С. 1720-1732

137. Давлетбаева И.М. Исследование взаимодействия хлоридов Cu(II), V(III), и Co(II) с ароматическими изоцианатами методом электронной спектроскопии / И.М. Давлетбаева, А.П. Рахматуллина // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т.67. – Т. 4. – С. 618-622.

138. Бурмакина Г.В. Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе хлорид меди (II) - 2,4-толуиленидиизоцианат в ацетонитриле методом вольтамперометрии со стационарным электродом / Г.В. Бурмакина, И.М. Давлетбаева, О.В. Баулина, А.И. Рубайло // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т.41. – № 3. – С. 500-504.

139. Давлетбаева И.М. Особенности формирования узлов пространственной сетки 3d-металлкоординированных полиуретанов. / И.М. Давлетбаева, П.А. Кирпичников, А.П. Рахматуллина, А.И. Кузаев // Высокомолекулярные соединения Серия Б. – 1998. – Т. 40. – №4. – С. 667-671.

140. Davletbaev, R. The modification of polyurethanes by highly ordered coordination compounds of transition metals / R. Davletbaev, I. Davletbaeva, O. Gumerova // Polyurethane/InTech. – Croatia. – 2012. – P. 33-50.

141. Зыонг Тхи Май. Исследование взаимодействия хлорида Меди(II) с N,N'-диэтилгидроксиламином / Зыонг Тхи Май, О.О. Сазонов, А.Р. Ибрагимова, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2025. – Т.28, – № 8. – С.87-90.

142. Davletbaeva, I.M. Copper Coordinated Segmented Polyurethanes and Their Electrophysical Properties / I.M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, Duong Thi Mai, A.R. Ibragimova // ChemistrySelect. – 2025. – V. 10. – e01334.

143. Зыонг Тхи Май. Металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов / Зыонг Тхи Май, О.О. Сазонов, А.Р. Ибрагимова, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2025. – Т.28. – № 7. – С. 80-84.

144. Давлетбаева И.М. Управление надмолекулярной структурой сегментированных полиуретанов путём их металлокомплексного связывания / И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, Т.М. Зыонг, У.А. Пупышева, Р.С.

Давлетбаев // Материалы XIX международной научно-практической конференции, Новые полимерные композиционные материалы, Микитаевские чтения. – 2023. – С. 125.

145. Давлетбаева И.М. Координационное связывание и надмолекулярная организация сегментированных полиуретанов / И.М. Давлетбаева, Т.М. Зыонг, О.О. Сазонов // Сборник тезисов Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2024», Москва 1-3 июля 2024. – С. 255.

146. Давлетбаева И.М. Металлокомплексная модификация полиуретановых термоэластопластов для воздействия на их технические свойства / И.М. Давлетбаева, Т.М. Зыонг, О.О. Сазонов // Сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров 2024, г. Самара. Том 2. – С.83.

147. Давлетбаева И.М. Синтез координационно связанных полиуретанов / И.М. Давлетбаева, Т.М. Зыонг, О.О. Сазонов, Р.С. Давлетбаев // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии 2024, Федеральная территория «Сириус», Том 3. – С. 199.

148. Давлетбаева И.М. Металлокомплексная модификация полиуретановых термоэластопластов для воздействия на их технические свойства / И.М. Давлетбаева, Т.М. Зыонг, О.О. Сазонов // Сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров 2024, г. Самара, Том 2. – С.83.

149. Зыонг Т.М. Металлокомплексная модификация полиуретановых термоэластопластов для воздействия на их технические свойства / Т.М. Зыонг, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов // Тинчуринские чтения - 2024 "Энергетика и цифровая трансформация". Материалам Международной молодежной научной конференции. В 4-х томах. Казань. – 2024. – С. 770-773.

150. Davletbaeva, I.M. Modification of Segmented Polyurethanes with Copper Coordination Compounds / I.M. Davletbaeva, Duong Thi Mai, O.O.

Sazonov, A.R. Ibragimova, A.V. Arkhipov, N.V. Boltakova, R.S. Davletbaev // ChemistrySelect. – 2025. – V. 10. – e05350.

151. Зыонг Т.М. Металлокомплексная модификация сегментированных полиуретанов / Т.М. Зыонг, А.Р. Давлетбаева, О.О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // Актуальные проблемы науки о полимерах. Материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань. – 2024. – С. 569-571.

152. Зыонг Т.М. Антистатические полиуретановые покрытия / Т.М. Зыонг, И.М. Давлетбаева, О.О. Сазонов, А.Р. Давлетбаева // Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2024). материалы II Всероссийской конференции с международным участием. Казань. – 2024. – С. 183-184.

153. Давлетбаева И.М. Воздействие координационного связывания на сегментированные полиуретаны / И.М. Давлетбаева, Т.М. Зыонг, А.Р. Ибрагимова, О.О. Сазонов // Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения». -Казань. – 2025. – С. 68.

154. Зыонг Т.М. Электрофизические свойства сегментированных полиуретанов, модифицированных координационными соединениями меди (II/I) / Т.М. Зыонг, А.Р. Ибрагимова, М.И. Гимадеева, Р.Р. Мингазов, О. О. Сазонов, И.М. Давлетбаева // Вестник технологического университета. – 2026. – Т.29. – №2. – С. 72-77.

155. D. Kurandina, B. Huang, W. Xu, N. Hanikel, A. Darù, G.D. Strocio, K. Wang, L. Gagliardi, F. D. Toste, O. M. Yaghi / A Porous Crystalline Nitrene-Linked Covalent Organic Framework // Angew. Chem. Int. Ed. – 2023. – e202307674.

156. M.A. Voinov, T.G. Shevelev, T.V. Rybalova, Y.V. Gatilov, N.V. Pervukhina, A.B. Burdukov, I.A. Grigor'ev / α -Organoelement Nitrones: Synthesis, Properties, and IR and ^{13}C NMR Spectral and X-ray Structural Characterization // Organometallics. – 2007. – V.26. – P.1607-1615.

157. D. Kurandina, B. Huang, W. Xu, N. Hanikel, A. Darù, G.D. Stroschio, K. Wang, L. Gagliardi, F. D. Toste, O. M. Yaghi / A Porous Crystalline Nitrene-Linked Covalent Organic Framework // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2023. – e202307674.