

PACS numbers: 61.05.fg, 61.41.+e, 63.22.Kn, 66.30.hk, 76.30.-v, 78.70.Nx, 82.35.-x

## Динаміка низькомолекулярних зондів у наноструктурованих поліуретанових сітках, сформованих у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$

В. В. Клепко, Ю. М. Нізельський, Н. В. Мніх,  
В. І. Слісенко\*, О. А. Василькевич\*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48,  
02160 Київ, Україна  
\*Інститут ядерних досліджень НАН України,  
просп. Науки, 47,  
03680, МСП, Київ, Україна

Методом квазіпружного розсіяння теплових нейтронів та методом ЕПР з використанням парамагнетних зондів різної природи досліджено динаміку низькомолекулярних зондів у наноструктурованих поліуретанових сітках з іммобілізованими *in situ* координаційними сполуками кобальту. З аналізу електронно-спінових параметрів парамагнетних зондів, уведених у сформовані поліуретанові сітки, визначено характер комплексоутворення  $\text{Co}(\text{acac})_3$  в полімерній матриці. Показано, що комплексоутворення металовмісного модифікатора з макроланцюгами призводить до появи додаткових просторових перешкод для дифузії зондових молекул у полімері в порівнянні з сіткою без металів. При цьому відмінності у динаміці зондових молекул у  $\text{Co}$ -вмісних поліуретанах, синтезованих з різних розчинників (ДМФА або  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), вказують на чутливість структурної морфології металовмісних поліуретанів до присутності додаткових агентів комплексоутворення у реакційній суміші.

Dynamics of low-molecular probes in the nanostructured polyurethane networks containing coordination cobalt compounds immobilized *in situ* is analyzed using quasi-elastic thermal-neutrons scattering and EPR with paramagnetic probes of various nature. The peculiarities of the complex formation of  $\text{Co}(\text{acac})_3$  in polymer matrix are characterized due to analysis of electron-spin parameters of the complex paramagnetic probe introduced into polyurethane matrix. As shown, the complex formation of metal-containing modifier with macrochains results in appearance of additional spatial obstacles for probe-molecules diffusion as compared with metal free network. Difference of the probe dynamics in  $\text{Co}$ -containing polyurethanes obtained using different solvents (DMFA or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) points on structural morphology sensitivity to presence of additional complexing agent in reaction mixture.

Методом квазиупругого рассеяния тепловых нейтронов и методом ЭПР с использованием парамагнитных зондов различной природы исследована динамика низкомолекулярных зондов в наноструктурированных полиуретановых сетках с иммобилизованными *in situ* координационными соединениями кобальта. Из анализа электронно-спиновых параметров парамагнитных зондов, введенных в сформированные полиуретановые сетки, установлен характер комплексообразования  $\text{Co}(\text{acac})_3$  в полимерной матрице. Показано, что результатом комплексообразования металлсодержащего модификатора с макроцепями является появление в содержащем металл полимере дополнительных пространственных затруднений для диффузии зондовых молекул по сравнению с сеткой без металлов. При этом отличия в динамике зондовых молекул в Со-содержащих полиуретанах, синтезированных из разных растворителей (ДМФА или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), указывают на чувствительность структурной морфологии металлсодержащих полиуретанов к присутствию в реакционной смеси дополнительных агентов комплексообразования.

**Ключові слова:** металовмісний поліуретан, наноструктурування, квазиупруге розсіяння теплових нейтронів, метода ЕПР, зонд.

(Отримано 27 листопада 2007 р.)

## 1. ВСТУП

Присутність координаційноздатних сполук перехідних металів при формуванні поліуретанів (ПУ) може впливати як на перебіг реакції, що зумовлено їх каталітичною дією [1], так і на структуру полімерів [2–8] за рахунок концентрації полярних груп макроланцюгів ПУ у внутрішній та зовнішній координаційних сферах йонів перехідних металів [2, 9–14].

Процеси комплексоутворення між сполуками металів та матрицею сітчастих і лінійних ПУ досліджувалися різними методами: ІЧ [9, 10], ЯМР [11] та електронної [12, 13] спектроскопій, з використанням методи калориметрії [14].

Методами рентгеноструктурної аналізи та ЕПР вивчали вплив комплексоутворення комплексних сполук перехідних металів різної валентності на морфологію сформованих у їх присутності сітчастих ПУ [2].

Методом ЕПР можна безпосередньо дослідити комплексоутворення сполуки металу з полімерною матрицею в ПУ, сформованих у присутності парамагнетних, наприклад, мідьвмісних, комплексних сполук. Інформацію про структурні зміни та комплексоутворення макроланцюгів ПУ, сформованих у присутності координаційних сполук непарамагнетних перехідних металів, серед яких, зокрема, і Со, ми можемо одержати, застосовуючи методу ЕПР з використанням як парамагнетних зондів (пмз) хелатної сполуки етилацетоацетат міді  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  та стабільного нітросильного радикалу 2,2,6,6-

тетраметилпіперидин-1-оксид (ТЕМПО). У першому випадку інтерпретація даних методи ЕПР пов'язана із аналізом електронно-спінових параметрів йона  $\text{Cu(II)}$ , а в другому — із дослідженням обертальної рухливості пмз у полімерній матриці, що, як було показано в [8, 15, 16] виявилось ефективним при вивченні молекулярної динаміки і структури полімерів.

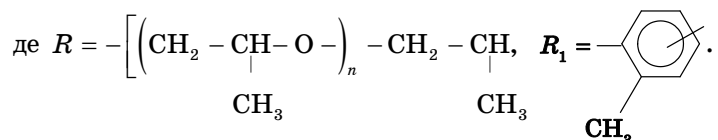
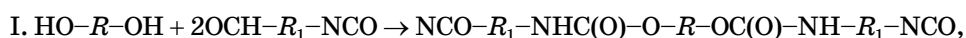
Ще однією методикою оцінки динаміки зондових молекул в полімерній матриці, є метод квантизованого розсіяння нейтронів (КПРН) [17]. Вибір цієї методи для дослідження процесів комплексоутворення між координаційними сполуками металів та полімерною матрицею продиктований його чутливістю до ефекту просторових обмежень в полімерних гелях [17]. Такими просторовими обмеженнями в зшитих металовмісних ПУ можуть бути хімічна сітка та додаткова сітка координаційних зв'язків. Використання цієї методи для вивчення процесів комплексоутворення в металовмісних ПУ провадиться вперше і тому, без сумніву, представляє науковий інтерес, оскільки може в подальшому розширити коло метод дослідження наноструктурованих полімерних систем, модифікованих комплексними сполуками металів.

Дану роботу присвячено вивченню динаміки й електронно-спінових параметрів зондових молекул з метою виявлення змін у структурній морфології та характеру комплексоутворення між координаційною сполукою кобальту і ПУ-матрицею, сформованою у присутності 1% або 5% мас. ацетилацетонату тривалентного кобальту.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Об'єкти дослідження.** Сітчасті поліуретани одержано реакційним формуванням *in situ* при взаємодії форполімеру на основі поліпропіленгліколя ММ-1000 і толуїлендіізоціаната (ТДІ 80/20) з триметилпропаном (зшивач) у присутності 1% або 5% мас.  $\text{Co(acac)}_3$  (ПУ-1%  $\text{Co}$  та ПУ-5%  $\text{Co}$ , відповідно), введеного у реакційну суміш у розчині диметилформаміду (ДМФА) або дихлорометану ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Надалі розчинник, використаний при формуванні ПУ, буде вказуватися в дужках.

Детальний опис синтезу наноструктурованих металовмісних поліуретанових сіток наведено у [2]. Стадії реакції ілюструє наступна схема 1.



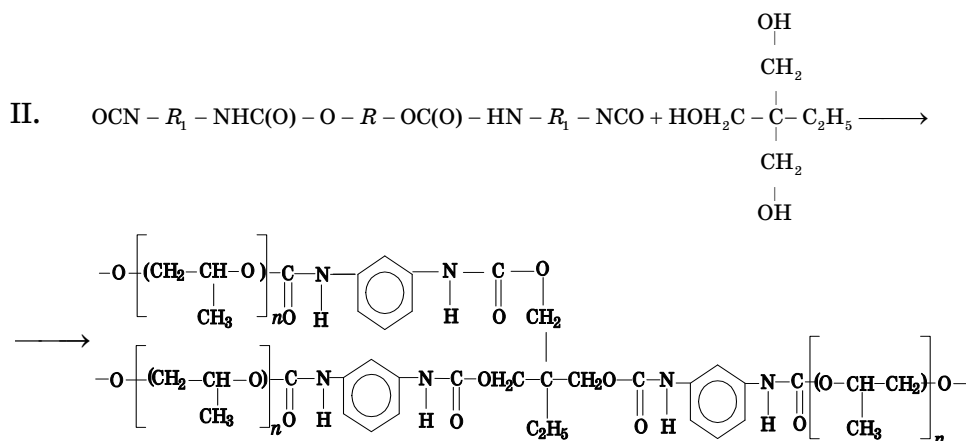


Схема 1. Реакційне формування поліуретанових сіток: I — синтез форполімеру; II — одержання сітки.

## 2.1. Методи дослідження

### 2.1.1. Метода квазіпружного розсіяння теплових нейтронів (КПРН)

Експериментальні дослідження динаміки молекул низькомолекулярного розчинника та процесів самодифузії в досліджуваному середовищі виконували за допомогою методи квазіпружного розсіяння теплових нейтронів (КПРН) [17, 18], реалізованого на базі багатодетекторного спектрометра по часу прольоту 'NURMEN' на атомному реакторі ВВР-М Інституту ядерних досліджень НАН України. Детальний опис установки представлений у роботі [17]. В експерименті використовували монохроматичний пучок нейтронів з енергією  $E_0 = 12,97$  меВ. Абсолютне енергетичне розрізнення складало 0,66 меВ. Спектри розсіяних нейтронів реєструвалися у діапазоні кутів розсіяння  $\theta = 9-117^\circ$  та аналізувалися за допомогою багатоканального аналізатора АИ 4096. Товщина зразків складала  $\sim 0,8$  мм, що дозволяло нехтувати ефектами багатократного розсіяння, так як доля розсіяних нейтронів не перевищувала 20%. Нейтронні дослідження виконувалися за температури  $291 \pm 1$  К.

Виділення квазіпружної складової із загального спектру розсіяння нейтронів як функції переданого імпульсу і енергії проводили за допомогою апроксимації Льюренца. Для інтерпретації залежності енергетичного розширення квазіпружного піка  $\Delta E$  від квадрату переданого імпульсу  $q^2$  ( $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі нейтронів,  $\theta$  — кут розсіяння) використовували підхід, який базується на принципі ієрархії часових масштабів (швидких одночас-

тинкових рухів та більш повільних колективних) молекулярних рухів у рідині [17, 18], згідно з яким розширення квазіпружного піка може бути представлено як

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

де  $2\hbar D^L q^2$  — колективний («Лягранжів») внесок в енергетичне розширення квазіпружного піка, а  $\frac{2\hbar}{\tau_o} \left[ 1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D^F q^2 \tau_o} \right]$  — одночастинковий («Френкелів») внесок в енергетичне розширення квазіпружного піка;  $D^F$  — одночастинковий коефіцієнт дифузії;  $D^L$  — колективний коефіцієнт дифузії;  $\tau_o$  — час осілого життя молекулі;  $\exp(-2W)$  — фактор Дебая–Валлера, який характеризує колильний рух молекул відносно їх центру мас і зв'язаний із середньоквадратичним зміщенням  $\langle x^2 \rangle$  від положення рівноваги.

### 2.1.2. Метода електронного парамагнетного резонансу (ЕПР) з використанням парамагнетних зондів різної природи

Спектри ЕПР реєстрували у 3-сантиметровому діапазоні на радіоспектрометрі РЕ-1306 при 293 К. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміра ЧЗ-54 з перетворювачем частоти ЯЗЧ-87. Калібрувальними зразками були дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ,  $g = 2,0036$ ) та матриця MnO, допована йонами  $Mn^{2+}$  ( $g = 2,0015$ ).

Нітроксильний парамагнетний зонд (пмз) 4,4,6,6-тетраметилпiperидин-1-оксил (ТЕМПО) вводили в ПУ дифузійною в плівки з насичених парів пмз при 308 К протягом 2 год. з наступною витримкою зразків протягом 24 год. при 293 К.

Час кореляції обертання ТЕМПО у досліджуваних матрицях  $\tau$  в області швидких рухів ( $10^{-11} < \tau < 10^{-9}$  с) при використанні стандартних головних значень  $g$ - і  $A$ -тензорів розраховували згідно [15] за формулою:

$$\tau = 6,65 \Delta H_{(+1)} (\sqrt{I_{+1} / I_{-1}} - 1) \times 10^{-10} \text{ с}, \quad (2)$$

де  $\Delta H_{(+1)}$  — ширина центральної компоненти спектру ЕПР ТЕМПО в досліджуваній системі;  $I_{+1}, I_{-1}$  — інтенсивності компонент спектру у слабкому та сильному полі, відповідно.

Для визначення функційних груп полімеру, які не приймають участі у взаємодії з іммобілізованою сполукою металу, були використані підходи, розглянуті у роботі [8], де запропоновано використання етилацетоацетату міді<sup>(2+)</sup>  $Cu(eacac)_2$  як комплексного пмз. Йо-

го введення в ПУ здійснювали набуханням плівок в 0,02 моль/л розчині зонду в дихлорометані при 293 К протягом 20 хв. з наступною витримкою зразків при цій же температурі протягом 24–48 год.

Величини паралельних компонент  $g$ -фактора ( $g_{\parallel}$ )  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  і константи надтонкої структури (НТС)  $A_{\parallel}$  розраховували зі спектрів ЕПР за умов резонансу для зонду та калібрувальних зразків згідно [19].

Величину паралельної компоненти тензора  $A$  у вигляді, незалежному від частоти визначали із співвідношення:

$$A_i [\text{см}^{-1}] = A_i [\text{мТл}] \frac{\beta g_i}{hc},$$

де  $A_i [\text{мТл}]$  визначали зі спектру як відстань між розщепленими компонентами в одиницях індукції магнетного поля (мТл).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У зшитих ПУ з іммобілізованими *in situ* молекулами  $\text{Co}(\text{acac})_3$  окрім хімічної сітки може формуватись додаткова сітка координаційних зв'язків в результаті комплексоутворення металоорганічної сполуки ( $\text{LMet}^{n+}\text{L}$ ) з макромолекулами і утворення вузлів зшивання координаційної природи (схема 2) [2].

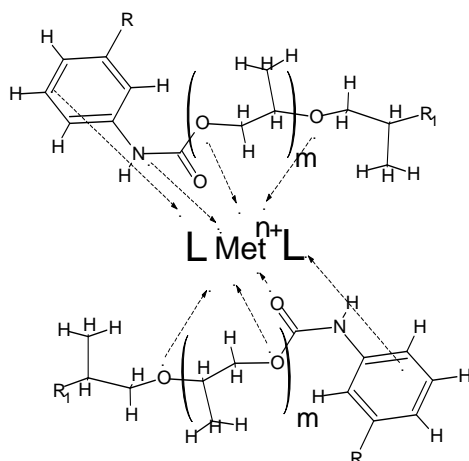


Схема 2. Будова додаткового координаційного вузла зшивання в системі ПУ-сітка-комплекс металу.

Результати КПРН та ЕПР з використанням нітросильного пмз, враховуючи чутливість динаміки зондових молекул до особливостей та рухливості просторових перешкод у системі, дозво-

ляють дослідити вплив координаційних зшивачів на структурування полімеру, а метода ЕПР з комплексним пмз — виявити особливості комплексоутворення в системі.

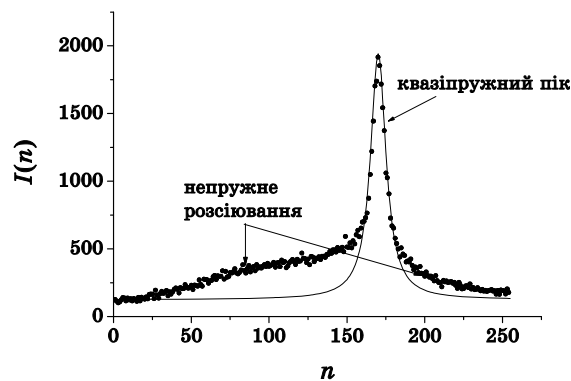
Сітка хімічних зв'язків в об'ємі ПУ-0 буде накладати перешкоди на «вільну» (у порівнянні з розчинником) дифузію зондових молекул дихлорометану, а утворені в Со-вмісному ПУ вузли координаційного зшивання будуть накладати додаткові просторові перешкоди для самодифузії таких молекул. Це повинно впливати на величину загального коефіцієнту самодифузії, коефіцієнтів одночастинкової і колективної дифузії зондових молекул розчинника в плівці ПУ–5% Со для методи КПРН та на характеристики обертальної дифузії нітросильного пмз.

### 3.1. Дифузія зондових молекул за даними методи КПРН

Одержані енергетичні спектри розсіяння теплових нейтронів представляють собою суму квазіпружного та непружного розсіяння з розширенням завдяки наявності низькоенергетичних дифузійних рухів в системі квазіпружним піком. Для кожного кута розсіяння, виділяючи із загальних спектрів за допомогою Льоренцової апроксимації квазіпружні піки, були визначені величини енергетичного розширення падаючої монохроматичної лінії  $\Delta E$  як функції квадрату переданого імпульсу  $q^2$ .

На рисунку 1 представлено типовий спектер повної інтенсивності розсіяння теплових нейтронів модифікованими металовмісними ПУ-плівками, набухлими в дихлорометані, та внесок квазіпружного розсіяння.

Результатом взаємодії нейтрона з дифузійними ступенями сво-



**Рис. 1.** Спектри повного (експериментальні точки) та квазіпружного (лінія) розсіяння теплових нейтронів набухлими у дихлорометані ПУ-плівками, модифікованими 5% Со(асас)<sub>3</sub>. Кут розсіяння 40,5°.

боди є енергетичне розширення падаючої монохроматичної лінії. При розсіянні нейтронів змінюється їх імпульс  $\Delta p = \hbar|\mathbf{q}|$ .

Згідно міркувань, наведених у [17], для великих значень переданого імпульсу  $\mathbf{q}$  час спостереження за молекулою в КПРН малий, і проявляються головним чином коливні рухи молекул рідини. При зменшенні  $\mathbf{q}$  час спостереження за молекулою збільшується, і нейтрон «відчуває» як асимптотичну дифузійну поведінку, так і рухи молекул подібні до рухів у кристалі. У відповідності до ієрархії часових масштабів (швидких одночасткових рухів та більш повільних колективних), розширення квазіпружного піка може бути представлене як  $\Delta E = \Delta E^F + \Delta E^L$ , де  $\Delta E^F$  і  $\Delta E^L$  — відповідно, одночастковий («Френкелів») та колективний («Лягранжів») вклади в енергетичне розширення квазіпружного піка.

При використанні рівняння (1) для опису розширення квазіпружного піка, можна визначити загальний коефіцієнт дифузії  $D = D^F + D^L$  з аналізу експериментальних залежностей  $\Delta E(q^2)$  при малих значеннях ( $q^2 \rightarrow 0$ ), а при великих значеннях ( $q^2 \rightarrow \infty$ ) можна визначити параметер  $D^L$  [17].

На рисунку 2 представлено залежності енергетичного розширення квазіпружного піка  $\Delta E$  від квадрату переданого імпульсу  $q^2$  набухлих у дихлорометані ПУ-плівок.

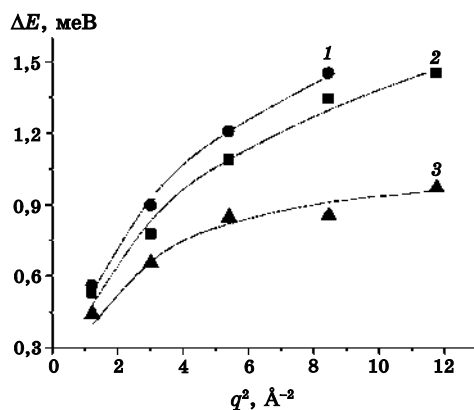
З виразу (1) можна одержати не тільки величину загального коефіцієнта самодифузії, а і його «Френкелів»  $D^F$  та «Лягранжів»  $D^L$  вклади, які характеризують самодифузійну окремих молекул (перескоки) і дифузійну молекул у складі «Лягранжєвих частинок» (асоціацій, кластерів, комплексів тощо), відповідно.

У таблиці 1 представлені чисельні значення розрахованих дифузійних параметрів  $D$ ,  $D^F$  і  $D^L$  та частки  $D^L$  у загальному коефіцієнті  $D$  для досліджених систем, одержані з використанням рівняння (1) та його асимптот при малих та великих  $Q$ .

Як видно з одержаних даних (табл. 1) для набухлого гелю металовмісних ПУ спостерігається значне зменшення загального коефіцієнту самодифузії зондових молекул рідини і його одночастинкової складової та одночасне зростання частки колективної складової у порівнянні з аналогічними параметрами для «чистої» рідини й набухлої плівки ПУ-0, причому, відношення  $D^L/D$  для металовмісних зразків зростає більше — майже втричі. Даний ефект свідчить про вплив просторових перешкод ПУ-сітки на динаміку молекул зондової рідини, а також про різний рівень взаємодії в системі сітка-рідина для металовмісних ПУ та ПУ без металів. З іншого боку, перерозподіл дифузійних мод між одночастковими і колективними при модифікації ПУ-сіток може свідчити про зростання щільності структури для ПУ-систем, модифікованих комплексами металу.

З таблиці 1 також видно, що при практично однаковому співвідношенні дифузійних мод загальні коефіцієнти самодифузії моле-





**Рис. 2.** Експериментальні (символи) та теоретичні (лінії) залежності енергетичного розширення квазіпружного піка  $\Delta E$  від квадрату переданого імпульсу  $q^2$  для набухлих у дихлорометані плівок: ПУ-0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (1), ПУ-5% Со (ДМФА) (2) і ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (3).

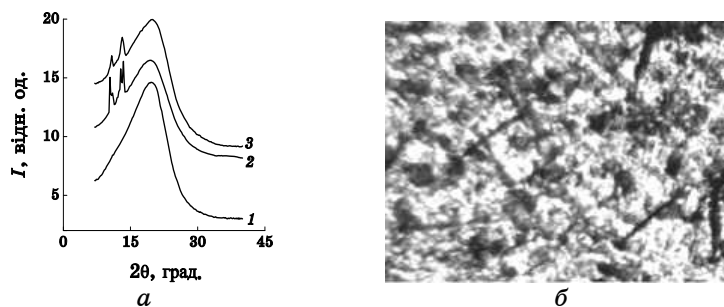
**ТАБЛИЦЯ 1.** Дифузійні параметри зондових молекул дихлорометану у набухлих плівках та розчинах, одержаних після набухання плівок.

Система	$D \cdot 10^{-6}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^F \cdot 10^{-6}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^L \cdot 10^{-6}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^L/D, \%$
ПУ-0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (гель)	2,71	2,4	0,31	11,5
ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (гель)	1,25	0,89	0,36	28,8
ПУ-5% Со (ДМФА) (гель)	1,85	1,32	0,53	28,6
ПУ-0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (вторинний розчин)	3,52	3,18	0,35	8
ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (вторинний розчин)	2,78	2,51	0,27	10
ПУ-5% Со (ДМФА) (вторинний розчин)	3,33	3,04	0,29	8,7

куль дихлорометану для ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) та ПУ-5% Со (ДМФА) відрізняються по абсолютній величині, що є свідченням різної структурної морфології таких полімерів і вказує на формування у присутності ДМФА більш «розпушеної» полімерної матриці. Цей висновок узгоджується з результатами дослідження діелектричної релаксації у ПУ-плівках, сформованих у присутності ДМФА [20], які вказують на більшу рухливість макроланцюгів в таких ПУ у порівнянні з ПУ-плівками, сформованими у присутності  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Таким чином, вплив просторових ефектів суттєво залежить від типу структурної модифікації ПУ-матриці.

Дифузія зондових молекул дихлорометану в розчиннику після набухання плівки без металевого ПУ-0 практично не відрізняється



**Рис. 3.** Профілі інтенсивності ШКРРП (а): 1 — ПУ-0 (ДМФА), 2 — ПУ-5% Со (ДМФА), 3 — ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) та оптичний мікроснімок ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) при збільшенні у 100 разів (б).

від «вільної» дифузії молекул у вихідному (чистому) розчиннику. Це може вказувати на відсутність здатних до вимивання молекулярних фрагментів у ПУ-0 та на повне завершення реакції зшивання.

Зміни параметрів дифузії молекул розчинника, що залишився після набухання в ньому ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), вказують на значне комплексоутворення в такій системі. Даний ефект ми пов'язуємо із присутністю у дихлорометані після набухання плівки слідів  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , що підтверджується також появою зеленого забарвлення, характерного для розчиненого металокомплексу.

Таке припущення узгоджується з даними метод ширококутового розсіяння Рентгенових променів (ШКРРП) і оптичної мікроскопії [2, 21], згідно з якими в об'ємі аморфного ПУ, модифікованого 5% мас.  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , утворюються кристалічні мікрообласті (рис. 3), збагачені цією низькомолекулярною сполукою, з якою немає фізичної взаємодії чи комплексоутворення за участю полярних груп матричного ПУ.

Частина металокомплексу, присутня в ПУ-плівці у вигляді кристалічної фази, може вимиватися з неї під час набухання в дихлорометані і координувати молекули розчинника, сприяючи їх самодифузії за колективним механізмом.

Слід відмітити, що імовірність вимивання низькомолекулярного металокомплексу з плівки ПУ-5% Со (ДМФА) суттєво нижча ніж з плівки ПУ-5% Со ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Це є наслідком додаткового зв'язування сполуки металу полярним розчинником ДМФА [21], який характеризується значно вищою, ніж  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , здатністю до комплексоутворення [22] і може перешкоджати вимиванню кристалічної фази надлишкового низькомолекулярного хелату з плівки ПУ-5% Со (ДМФА) при набуханні її в дихлорометані. Дійсно, як видно із даних табл. 1, зміни параметрів дифузії зондових молекул у залишковому розчині після набухання плівки ПУ-5% Со (ДМФА) є невеликими.

Збільшення вкладу в загальний коефіцієнт самодифузії дихло-

рометану колективної дифузії його молекул для металовмісних ПУ–5% Со (див. табл. 1) вказує на значне зростання в ПУ–5% Со частки молекул «зв'язаного» дихлорометану, самодифузія яких відбувається за колективним механізмом. У той же час абсолютні значення параметру  $D^L$  залишаються практично незмінними, що свідчить про те, що колективна мобільність молекул «зв'язаного» дихлорометану не відчуває впливу просторових перешкод. Подібний ефект спостерігали також при дослідженні самодифузії молекул води в желатинових та поліакриламідних гелях [17].

### 3.2. Дослідження комплексоутворення $\text{Co}(\text{acac})_3$ з полімерною матрицею за даними методи ЕПР

Використання нітроксильних радикалів як парамагнетні зонди при дослідженні полімерних систем базується на залежності спектрів ЕПР такого зонда від його обертальної та трансляційної рухливості в полімері. Вони, в свою чергу, визначаються структурою та рухливістю полімерної матриці, в яку зонд введено. Ступінь загальмованості обертальної рухливості пмз (у нашому випадку ТЕМПО) в модифікованих матрицях ПУ, що містять йони  $\text{Co}^{3+}$ , введені в реакційну суміш у складі 1% та 5% ацетилацетонату кобальту, оцінювали за величиною часу кореляції пмз у магнетнім полі.

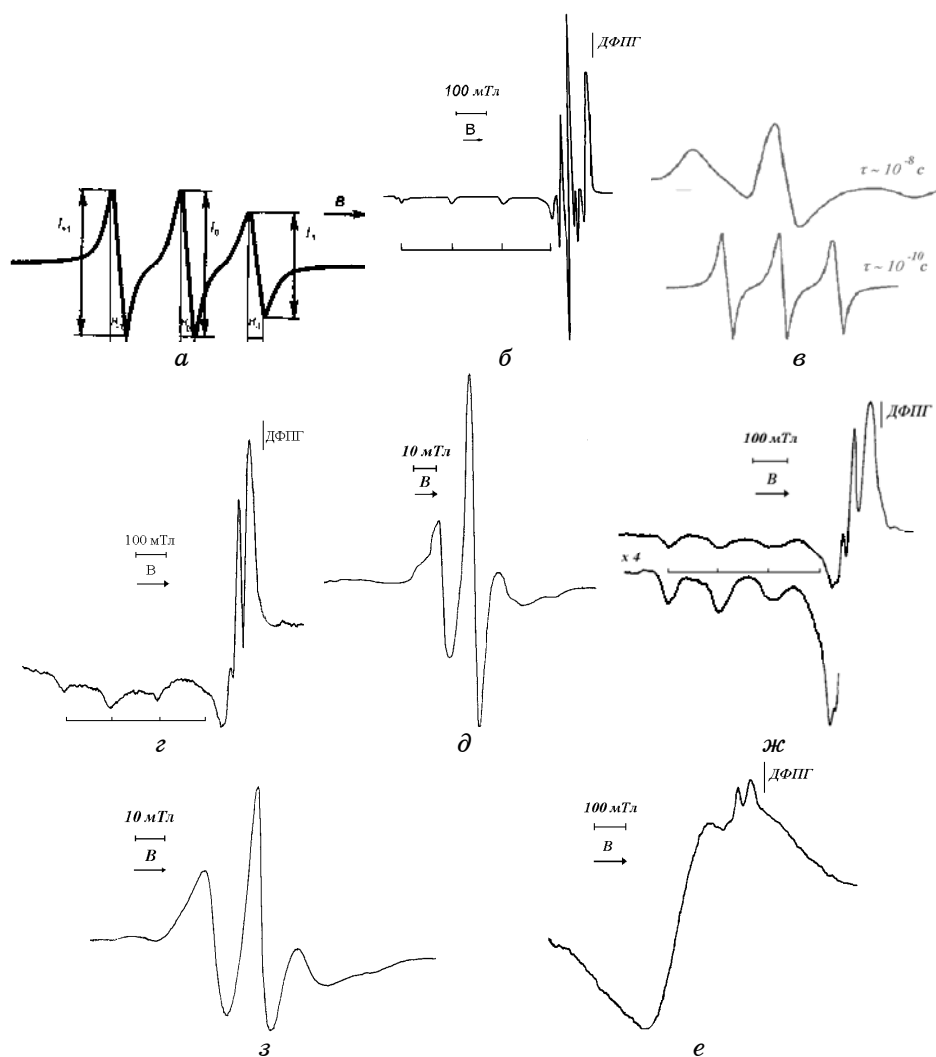
Час кореляції обертання зонда в різних ПУ, обчислений за формулою (2) наведено у табл. 2.

На рисунку 4 наведено спектри ЕПР нітроксильного пмз ТЕМПО в досліджених матрицях за кімнатної температури.

Спектри ТЕМПО в досліджених ПУ мають складну будову, асиметричну форму і є суперпозицією спектрів пмз з різною обертальною рухливістю. В деяких спектрах можна спостерігати розщеплення низькопольової компоненти спектру ТЕМПО, суттєве збільшення інтенсивності центральної компоненти і помітне розщеплення компоненти у високих полях. Розраховані величини часу кореляції є величинами одного порядку і відповідають «швидкій» фракції пмз, що знаходяться у поліуретановій сітці.

Існування в матриці Со-вмісних ПУ додаткових перешкод, зумовлених формуванням вузлів координаційного зшивання, позначається на зменшенні обертальної рухливості парамагнетного зонда ТЕМПО в матриці ПУ–Со у порівнянні з його рухливістю в безметалевім ПУ-0, на що, згідно з [15], вказує зростання часів кореляції обертальної дифузії ТЕМПО в матрицях ПУ–Со, у порівнянні з їх величинами для безметалевих (ПУ-0) аналогів (табл. 2).

Як видно з даних табл. 2, природа розчинника ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  чи ДМФА) присутнього в реакційній системі, де він виступає додатковим комплексоутворювачем, також впливає на обертальну дифузію нітроксильного пмз у сформованій ПУ-плівці.



**Рис. 4.** Типові спектри ЕПР нітроксильного (*a–z*) та комплексного (*б–z*) парамагнетних зондів в різних середовищах: спектр ТЕМРО з віднесенням компонент (*a*); розраховані спектри ТЕМРО в області швидких і повільних рухів (*б*) [15]; ТЕМРО у безметалевім ПУ-0 (*в*); ТЕМРО у металовмісному ПУ-5% Со (*г*);  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  діамагнетно ізольований у заскленій (77 К) матриці хлороформ-толуол, що не утворює комплексів з пмз [19] (*д*),  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  у ПУ-0 (*е*),  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  у ПУ-1% Со (*ж*),  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  у ПУ-5% Со (*з*).

Як і при дослідженні трансляційної та коливальної дифузії зондових молекул у методі КПНР, більша обертова рухливість (менший час кореляції  $\tau$ ) ТЕМРО в ПУ-0 (ДМФА), ПУ-1% Со (ДМФА) і ПУ-5% Со (ДМФА) у порівнянні з відповідними поліуре-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Час кореляції обертальної дифузії нітроксильного пмз ТЕМПО в поліуретанах, сформованих у присутності різних розчинників.

Система	Розчинник, використаний при формуванні ПУ	$\tau \cdot 10^{10}$ , с
ПУ-0		39
ПУ-1% Со	ДМФА	49
ПУ-5% Со		49
ПУ-0		50
ПУ-1% Со	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	54

**ТАБЛИЦЯ 3.** Електронно-спінові параметри ізолюваного Cu(eacac)<sub>2</sub> та в матриці поліуретанів.

Система	$g_{\parallel}$		$A_{\parallel} \cdot 10^4$ , см <sup>-1</sup>	
	I комплекс	II комплекс	I комплекс	II комплекс
Cu(eacac) <sub>2</sub> при 77К	2,243	—	192	—
ПУ-0	2,306	—	164	—
ПУ-1% Со	2,287	2,269	159	170

танами, сформованими у присутності CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, вказує на формування більш розпушеної ПУ-сітки у присутності ДМФА.

На зміну характеру комплексоутворення в ПУ-матриці у присутності Со(acac)<sub>3</sub>, згідно з даними методи ЕПР з використанням комплексного пмз Cu(eacac)<sub>2</sub>, вказує зміна електронно-спінових параметрів пмз чутливих до хімічної природи та симетрії найближчого оточення центрального йона металу.

У зшитих ПУ, які містять хелатні сполуки кобальту у внутрішній або зовнішній координаційній сферах йона металу, можуть приймати участь етерні та уретанові групи ПУ, а також можлива взаємодія  $\pi$ -системи фрагментів ТДІ з  $\pi$ -системою хелатних кілець комплексу металу. Згідно з літературними даними [23] комплексоутворення зонда з донорами електронів супроводжується зростанням величини  $g_{\parallel}$  (в межах значень від 2,290 до 2,400) та зменшенням константи НТС  $A_{\parallel}$  зі зростанням донорної здатності адденда.

В таблиці 3 наведено величини електронно-спінових параметрів йона міді комплексного пмз в різних матрицях.

Рисунок 4 ілюструє типові спектри ЕПР пмз в ПУ. Спектер етерату міді у монокристалі або у аморфній засклованій діамagnetній матриці характеризується вузькими лініями, наявністю надтонкої структури (НТС) і анізотропією  $g$ -фактора, які свідчать про тетрагональну ( $D_{2h}$  або  $D_{4h}$ ) симетрію хелатного вузла. Поява НТС і анізотропії спектру Cu(eacac)<sub>2</sub> в твердій ПУ-матриці може слугувати тестом на аморфність цієї матриці. Особливістю спектру пмз у зшитих

ПУ є поява НТС уже за кімнатної температури. Цей спектер зберігає характерний вигляд для тетрагональних комплексів міді. Вигляд спектру ЕПР ПУ–5% Со, що є суперпозицією анізотропного з НТС і широкого синглетного сигналів комплексного пмз, вказує на значну частку мікрокристалічних областей в такій матриці. Це узгоджується з даними ШКРРП та оптичної мікроскопії [2, 21].

Із таблиці 3 видно, що розраховані значення  $g$ -факторів і констант НТС пмз в ПУ відрізняються від параметрів незбуреного пмз, що підтверджує його чутливість до комплексоутворення з полярними групами ПУ. Порівняння значень  $A_{\parallel}$  і  $g_{\parallel}$  в досліджених матрицях з їх значеннями в модельних матрицях, наприклад, хелат міді–метанол і хелат міді–піридин [23], дозволяє визначити функційні групи ПУ, з якими переважно взаємодіє пмз. За величиною констант стійкості комплексів пмз–електронодонорна група фікційні групи ПУ можуть бути розташовані в ряд:  $-O-$ ,  $C=O$ ,  $-N(H)-$ .

Спектер ЕПР хелатного пмз, уведеного у ПУ-0, є суперпозицією кількох сигналів зондів, що знаходяться в різному хімічному оточенні. При цьому розраховані параметри сигналу (I) є характерними для комплексів з групами, що мають високу електроно-донорну здатність (уретанова група в ПУ-0), а параметри  $g_{\parallel}$  і  $A_{\parallel}$  сигналу (II) є характерними для комплексів з донорами електронів етерного типу. Такий характер спектру пмз свідчить про існування у ПУ-0 просторово розділених мікрообластей збагачених групами  $-N(H)C(O)-$ , а також областей, збагачених групами  $-C-O-C-$ . Деякі спектри ЕПР комплексного зонда, введеного до металовмісних ПУ, також мають складну будову і є суперпозицією сигналів зонду з областей різного складу, однак у всіх випадках зміна параметрів  $g_{\parallel}$  та  $A_{\parallel}$  комплексного пмз, вказує на те, що для комплексоутворення з зондом у модифікованих системах залишаються вільними переважно функційні групи з відносно низькою електронодонорною здатністю (етерні групи  $-O-$ –гліколевої складової ПУ). Отже, з іммобілізованим *in situ* Со-вмісним модифікатором беруть участь в комплексоутворенні переважно уретанові групи ПУ.

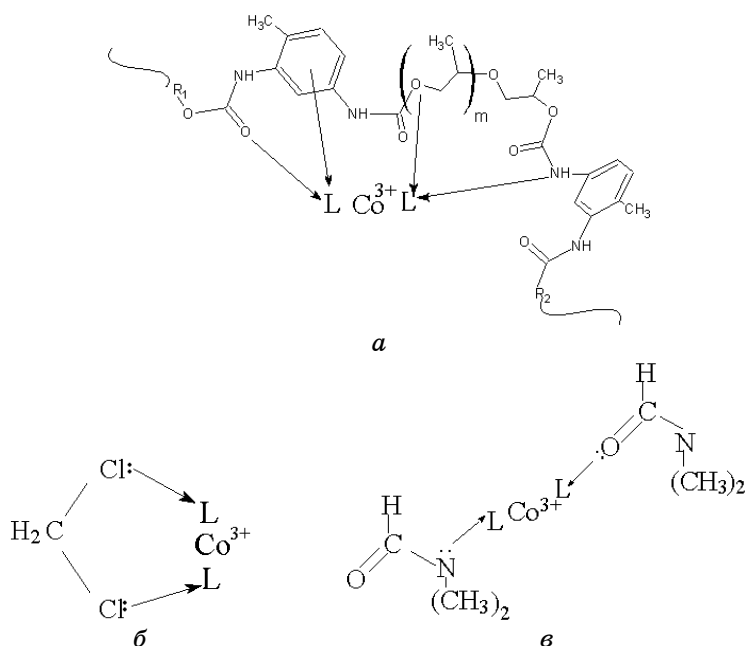
Беручи до уваги одержані результати та висновки [1, 2] можна стверджувати, що у присутності  $Co(acac)_3$  в ПУ-матриці дійсно формується додаткова сітка координаційних зв'язків з електронодонорними центрами, присутніми в системі (переважно з уретановими групами (схема 3, а). Крім того такими центрами можуть виступати неподілені електрони атомів кисню етерних фрагментів макроланцюгів ПУ,  $\pi$ -системи фрагментів ТДІ, (схема 3, а) і також деякі молекули розчинника (схема 3, б, в).

#### 4. ВИСНОВКИ

Таким чином, з аналізу спектрів ЕПР зондових молекул  $Cu(acac)_2$  у

плівках ПУ-0 і ПУ-1% Со та електронно-спінових параметрів йона  $\text{Cu(II)}$  цього комплексного пмз видно, що іммобілізований *in situ*  $\text{Co(асас)}_3$  формує в ПУ-матриці комплекси переважно з уретановими групами макроланцюгів. Згідно з даними методи КПРН та аналізу оберտальної рухливості нітросильного пмз для ПУ з іммобілізованим *in situ*  $\text{Co(асас)}_3$  таке комплексоутворення супроводжується появою у металовмісних ПУ додаткових просторових перешкод для дифузії зондових молекул у порівнянні з сіткою хімічних зв'язків в ПУ-0.

Беручи до уваги одержані результати, можна стверджувати, що у присутності  $\text{Co(асас)}_3$  в ПУ-матриці дійсно формується додаткова сітка координаційних зв'язків з електронно-донорними центрами, присутніми в системі.



**Схема 3.** Шляхи можливої координації між ацетилацетонатом кобальту ( $\text{LCo}^{3+}$ ) та електронно-донорними центрами макроланцюгів ПУ (а), молекулами дихлорометану (б) або диметилформаміду (в).

Відмінність по абсолютній величині коефіцієнтів дифузії зондових молекул дихлорометану (за даними КПРН) та зміна оберտальної рухливості нітросильного пмз (за даними ЕПР) у плівках ПУ-5% Со та ПУ-1% Со, відповідно, синтезованих з різних розчинників (ДМФА або  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), вказують на чутливість структурної морфології металовмісних поліуретанів до присутності додаткових агентів комплексоутворення у реакційній суміші.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Низельский, *Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов* (Киев: Наукова думка: 1982).
2. Ю. М. Низельський, Н. В. Козак, В. І. Штомпель та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 3, вип. 2: 445 (2005).
3. Л. П. Робота, В. И. Штомпель, Ю. В. Савельев, *Полимерный журнал*, 27, № 2: 83 (2005).
4. Н. С. Клименко, В. В. Шевченко, С. В. Лаптий и др., *Композиционные полимерные материалы*, вып. 47: 9 (1990).
5. Ю. С. Ліпатов, Ю. М. Низельський, Л. Ф. Косянчук, *Доповіди АН України*, № 12: 87 (1991).
6. Ю. Н. Низельский, Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов и др., *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 35, № 7: 793 (1993).
7. И. М. Давлетбаева, А. П. Рахматуллина, П. А. Кирпичников, А. И. Кузаев, *Высокомолекулярные соединения*, 40, № 4: 667 (1998).
8. Н. В. Козак, Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов и др., *Теоретическая и экспериментальная химия*, 36, № 2: 90 (2000).
9. А. П. Греков, С. В. Кузнецов, С. Г. Корвяков, *Композиционные полимерные материалы*, № 45: 14 (1990).
10. В. В. Устьяк, В. Н. Николаев, Н. А. Дольова, *Журнал прикладной химии*, 69, № 10: 1731 (1996).
11. W. Hiller, J. Gahde, R. Gehrke et al., *J. Inf. Rec. Mater*, No. 1: 71 (1990).
12. А. П. Греков, С. В. Кузнецов, В. А. Храповский, Т. С. Яцимирская, *Доклады АН УССР. Сер. Б*, № 12: 36 (1988).
13. Ю. М. Низельський, Ю. В. Скакун, Н. В. Козак, В. І. Штомпель, *Полимерный журнал*, 28, № 4: 308 (2006).
14. З. Н. Медведь, Н. И. Петрова, *Всес. конф. «Химия и технол. пр-ва перераб. и применения полиуретанов и сырье для них» (17–21 октября 1988, Суздаль, Россия)*, с. 182.
15. А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, *Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров* (Москва: Наука: 1986).
16. Г. П. Сафонов, Ю. А. Ольхов, С. Г. Энтелис, *Высокомолекулярные соединения*, XVII, № 2: 343 (1975).
17. Л. А. Булавін, Т. В. Кармазіна, В. В. Клепко, В. І. Слісенко, *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Київ: Академперіодика: 2005).
18. В. Т. Кротенко, А. К. Дорош, П. Г. Иваницкий и др., *Журн. структурной химии*, 33, № 1: 72 (1992).
19. Т. Э. Липатова, Ю. Н. Низельский, *Успехи химии полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 1972).
20. Ю. М. Низельський, Н. В. Козак, В. В. Клепко та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 4: вип. 2: 347 (2006).
21. N. Kozak, Yu. Nizelskii, N. Mnikh et al., *Macromolecular Symposia*, 243: 243 (2006).
22. В. Гутман, *Химия координационных соединений в неводных растворах* (Москва: Мир: 1971).
23. А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, В. Д. Огородников, *Журн. структурной химии*, 14, № 6: 994 (1973).