

УДК 678.664:661.01:66.096.4:678.01:543.421

Комплексоутворення у сітчастих поліуретанах із введеним *in situ* ацетилацетонатом міді

З.О. Гаголкіна., Є.В. Лобко, Н.В. Козак, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, e-mail: GagolkZoya@i.ua

Встановлено наявність комплексоутворення між матрицею сітчастих поліуретанів і координаційною сполукою Cu^{2+} . Розглянуто вплив концентрації введеного металокомплексу та часу формування плівок на характер цієї взаємодії. Показано, що зі збільшенням часу формування систем відбувається зміна утворення комплексів переважно від N–H груп до комплексів з C=O і C–O–C групами. Показано, що при модифікуванні сітчастих поліуретанів $Cu(acac)_2$ спостерігається поява мікрочастичних металовмісних утворень, форма і розмір яких залежать від умов формування систем.

Ключові слова: сітчасті поліуретани, ацетилацетонат міді, комплексоутворення, мікрочастичні включення.

Наявність комплексів металів у матриці сегментованих поліуретанів (ПУ) істотно впливає на структуру, властивості та процес її формування. Імобілізація комплексів металів у сітчастому поліуретані (СПУ) супроводжується утворенням додаткових (координаційних) вузлів зшивання полімеру. Лабільний характер зв'язку «координаційна сполука – макромолекулярний ліганд» і наявність у поліуретані декількох типів електронно-донорних центрів різної сили, здатних до утворення комплексів з хелатами металів, є причиною високої чутливості процесу взаємодії модифікатора з полімером до умов формування матриці [1].

Формування комплексів функціональних груп полімерної матриці з координаційними сполуками металів сприяє створенню нової ієрархії в структурній організації полімерів [1, 2]. Дослідження особливостей цього типу комплексоутворення на молекулярному рівні має на меті оцінити його вплив на макрохарактеристики полімерних систем [3–7].

Зокрема, було показано [3, 8–11], що у металовмісних поліуретанах координаційні сполуки металів виступають центрами наноструктурування *in situ* за рахунок формування комплексів, в яких полімерні ланцюги виступають макролігандами металокомплексу.

Відомо [10], що іони перехідних металів, зокрема і міді, введені в поліуретани у вигляді хлоридів можуть взаємодіяти як з N–H і C=O групами жорстких сегментів, так і з етерними атомами кисню гнучких сегментів. Сила взаємодій груп поліуретанів з атомами металів зростає в такому ряду: C–O–C > N–H > C=O. Відповідно до свого порядкового номера, мідь координує сильніше, ніж інші іони металів.

Метою даного дослідження було проаналізувати процес комплексоутворення між функціональними групами поліуретану і ацетилацетонатом міді ($Cu(acac)_2$), який значно впливає на експлуатаційні властивості модифікованої полімерної матриці.

Експериментальна частина.

Реакційне формування СПУ здійснювали через стадію форполімеру (макродіізоціанату – МДІ) взаємодією поліпропіленгліколю (ППГ) (ММ = 1000) та толуїлендіізоціанату ((ТДІ) 2,4-/2,6-ізомери = 80/20), взятих за співвідношення 1:2. Вакуумне осушення ППГ проводили за температури 120 °С протягом 3 год. Синтез МДІ проводили за температури 90 °С протягом 1,5 год.

Зшивання поліуретанів здійснювали триметилпропаном (ТМП), який розчиняли у МДІ на масляній бані за температури 63–64 °С протягом 20 хв. Співвідношення МДІ:ТМП = 3:2. Попередньо ТМП осушували вакуумуванням за температури 40–42 °С на масляній бані. Реакцію утворення ПУ проводили в атмосфері осушеного аргону. Реакційне формування плівок СПУ проводили у тефлонових формах. Реакційну суміш у формі вакуумували протягом 3 год за температури 40 °С (оптимальна температура для утворення найбільш гомогенних зразків без дефектів), далі сформовані плівки витримували за температури 40 °С протягом 40–100 год.

Розчин $Cu(acac)_2$ в дихлорометані (CH_2Cl_2) вводили на стадії зшивання. Вміст модифікатора становив 1 і 5 % від маси всіх реагентів системи.

Час формування металовмісних плівок і відповідних їм вихідних систем (СПУ-0) варіювали кількістю використаного CH_2Cl_2 (5, 10 і 15 мл), що в масовому відношенні до реагентів системи становить 50, 65 і

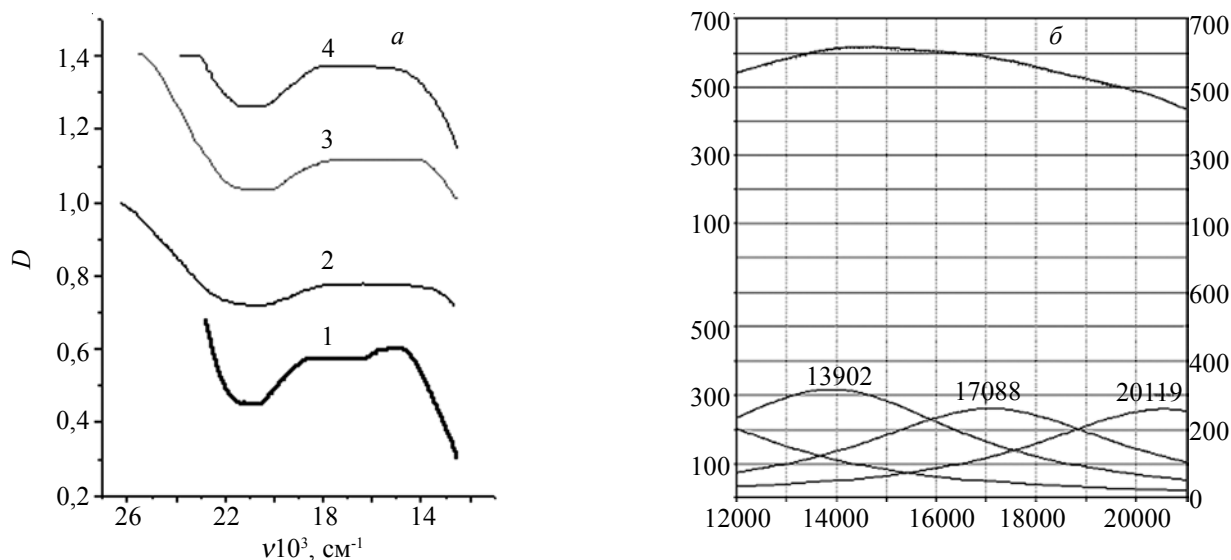


Рис. 1. Електронні спектри СПУ, модифікованих 1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ з різним часом формування (а) СПУ-1%Cu-1 (2); СПУ-1%Cu-2 (3); СПУ-1%Cu-3 (4) та розчину цієї ж концентрації в CH_2Cl_2 (1); розклад електронних спектрів СПУ-1% Cu-2 на гаусові компоненти (б)

73 % (СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3) відповідно. Час формування плівок СПУ-1, СПУ-2 та СПУ-3 становив приблизно 40, 80 і 100 год.

Видалення залишків розчинника проводили вакуумуванням плівок до постійної маси за нормальних умов.

Дослідження комплексоутворення між $\text{Cu}(\text{acac})_2$ і полімером проводили використовуючи електронну спектроскопію та ЕПР (метод введення парамагнітного зонда $\text{Cu}(\text{eacac})_2$). Структуру отриманих мідьвмісних систем досліджували за допомогою рентгенодифракційного аналізу, отримані структурні дані корелюють з особливостями оптичних мікрознімків отриманих плівок.

Електронні спектри мідьвмісних СПУ та розчинів $\text{Cu}(\text{acac})_2$ були записані на спектрометрі Specord UV-VIS.

Дослідження характеру просторового розташування фрагментів макроланцюгів, вихідних і модифікованих β -дикетонатом міді поліуретанів, виконували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера (на "проходження" первинного пучка через досліджуваний зразок).

Спектри ЕПР записували за температури 20 °С з

використанням радіоспектрометра PE-1306, обладнаного частоміром ЧЗ-54. Магнітне поле калібрувалось з використанням 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразиду (ДФПГ) ($g=2,0036$) та іонів Mn^{2+} у матриці MgO ($g=2,0015$). Для СПУ, модифікованих комплексами Cu^{2+} , реєстрували власний сигнал іонів міді, а також реєстрацію ЕПР спектрів для вихідних СПУ та СПУ, модифікованих комплексами з використанням мідного зонда (етилацетоацетату міді (2+) $\text{Cu}(\text{eacac})_2$), введеного з 10^{-2} М в дихлорометані (CH_2Cl_2).

Оптичні мікрозображення плівок „на просвічування” були отримані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відеоокуляром ICM 532 з системою обробки зображення АМСАР/VIDCAP (Microsoft), та за допомогою цифрової камери-окуляра MDC 320 з програмою обробки зображення ScopyPhoto.

Результати дослідження та їх обговорення.

На рис. 1 подані типові електронні спектри систем модифікованих $\text{Cu}(\text{acac})_2$ та приклад розкладу типового спектра на окремі компоненти за Гаусом. У табл. 1 наведено хвильові числа, що відповідають максимумам гаусових компонент $d-d$ -переходів смуг поглинання $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в розчині та в СПУ.

З рис. 1а видно, що для модифікованих СПУ в області 21000–12000 cm^{-1} наявна смуга $d-d$ -переходів,

Таблиця 1. Параметри гаусових компонент області $d-d$ -переходів смуг поглинання $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в розчині та в СПУ

№	Система	$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$			
		$(d_x^2 \rightarrow d_{xy})$	$(d_x^2 - y^2 \rightarrow d_{xy})$	$(d_{xz} \rightarrow d_{xy})$	$(d_{yz} \rightarrow d_{xy})$
1	Розчин $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в CH_2Cl_2	13500	14921	16807	19079
1	СПУ-1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -1	12610	13475	16849	19895
3	СПУ- 1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -2	12587	13552	15065	20496
4	СПУ-1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -3	12630	12747	15816	19823

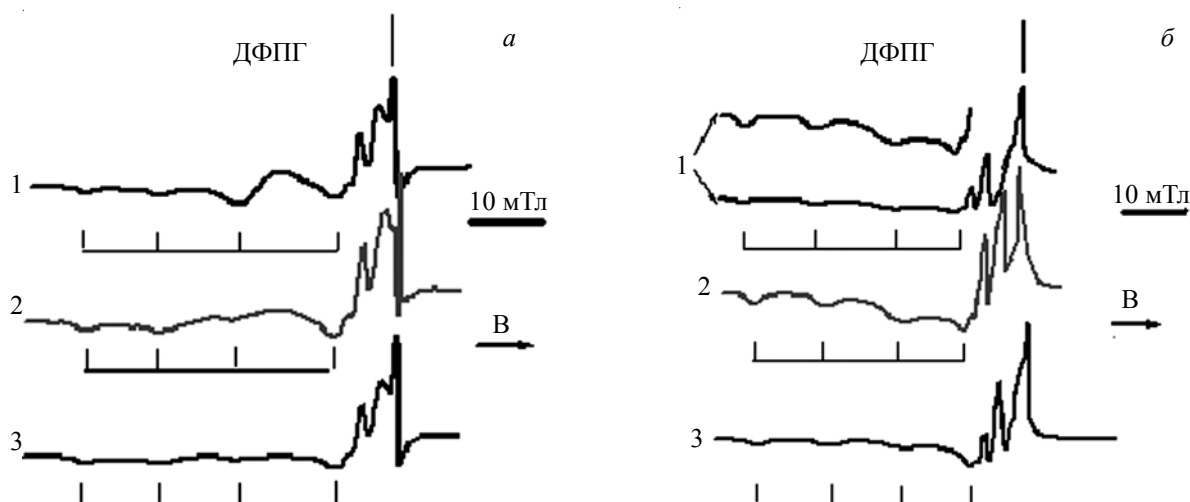


Рис. 2. ЕПР спектри $\text{Cu}(2+)$ зонда, введеного в вихідні СПУ (а): СПУ-0-1 (1); СПУ-0-2 (2); СПУ-0-3 (3) та СПУ, модифіковані 1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (б): СПУ-1% Со-1 (1); СПУ-1% Со-2 (2); СПУ-1% Со-3 (3) з різним часом формування

характерна для хелатів Cu^{2+} . Що вказує на збереження хелатної будови $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в СПУ.

Смуги $d-d$ -переходів у Cu^{2+} відповідають $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$, $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$, $d_{xz} \rightarrow d_{xy}$ та $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$ переходам [12, 17].

Перерозподіл інтенсивностей, уширення та зміщення максимумів гаусових компонент (рис. 1, табл. 1), порівняно з тими ж параметрами, розрахованими для розчину $\text{Cu}(\text{acac})_2$, вказує на додаткове комплексоутворення хелату Cu^{2+} з функціональними групами СПУ [12, 17]. Для мідьвмісних СПУ спостерігається гіпсохромний зсув смуги $d_{xz} \rightarrow d_{xy}$ та $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$ переходів, а також батохромний зсув $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ та $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ переходів у Cu^{2+} , порівняно з відповідними переходами в $\text{Cu}(\text{acac})_2$ розчині. Цей факт може вказувати на утворення комплексів хелату Cu^{2+} з макроланцюгами СПУ в процесі формування плівки СПУ.

Особливості комплексоутворення були проаналізовані з використанням методу ЕПР за зміною головних значень тензорів g -фактора і константи надтонкої взаємодії (A) для власного сигналу модифікатора $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (табл. 2) та спінового зонда (СЗ) етилацетата міді – $\text{Cu}(\text{acac})_2$, введеного в сформовані вихідні та мідьвмісні СПУ (рис. 2, табл. 3). Значення g -фактора розраховували з точністю до 0,012.

Спектри ЕПР СЗ в СПУ характеризуються анізотропією g -фактора та наявністю надтонкої структури

Таблиця 2. Параметри спін-гамільтоніану власного сигналу Cu^{2+} модифікатора для СПУ, модифікованих 1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Система	g		$A \cdot 10^4, \text{cm}^{-1}$	
	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
* $\text{Cu}(\text{acac})_2$	2,250	2,055	187	22
СПУ-1%Cu-1	2,292	2,064	183	29
СПУ-1%Cu-2	2,274	2,057	169	29
СПУ-1%Cu-3	2,268	2,064	177	29

* незбурений комплекс $\text{Cu}(\text{acac})_2$ у засклованій матриці хлороформ/толуол (40/60) за температури -196°C , що не утворює комплексів з $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [13].

(НТС) з розділеними паралельними і перпендикулярними компонентами та уширеними компонентами в області g_{\parallel} . Це вказує на координаційну іммобілізацію мідного зонда у СПУ з утворенням комплексів різного складу зі збереженням тетрагональної структури комплексів. Такий вигляд спектра свідчить також про аморфність матриці, в якій СЗ знаходиться [9, 11].

Збільшення значень g_{\parallel} з одночасним зменшенням значень A_{\parallel} (табл. 2, 3) для іону Cu^{2+} модифікатора та зонда, введеного в СПУ, порівняно з відповідними параметрами для іона Cu^{2+} в незбуреній матриці, свідчить про участь СПУ в комплексоутворенні з іоном Cu^{2+} [13, 15]. Зміни у цих параметрах тим більші, чим більшу електронодонорну здатність має ліганд, що дає змогу диференціювати центри комплексоутворення модифікатора та СЗ у системах, які містять різні електронодонорні центри. Раніше встановлено, що найбільш ймовірно у комплексоутворення з металовмісними модифікаторами вступають N–H, C=O та C–O–C групи сегментованих ПУ [13].

Лінійне зменшення значень g_{\parallel} (табл. 2) для СПУ-1%Cu від 2,292 до 2,268 вказує на те, що зі збільшенням часу формування систем, іон Cu^{2+} модифікатора від утворення комплексів з переважно уретановою компонентою через N–H групи (для СПУ-1%Cu-1) переходить до утворення комплексів переважно через

Таблиця 3. Параметри спін-гамільтоніану СЗ, введеного в вихідні та мідьвмісні СПУ

Система	g		A·10 ⁴ , см ⁻¹	
	g	g _⊥	A	A _⊥
**Cu(acac) ₂	2,276	2,055	187	22
СПУ-0-1	2,299	2,048	170	23
СПУ-0-2	2,315	2,046	172	30
СПУ-0-3	2,309	2,048	171	23
СПУ-1%Cu-1	2,290	2,046	181	25
СПУ-1%Cu-2	2,286	2,045	180	21

С–О–С групи (для СПУ-1%Cu-3).

Проаналізувати параметри ЕПР спектрів СПУ з 5% Cu(acac)₂ складно через накладання сигналів іонів модифікатора та відповідно погане розділення компонент спектрів. Тому, дослідження ЕПР параметрів іону Cu²⁺ зонда дає додаткову інформацію про вихідні СПУ, які не містять власних парамагнітних центрів і СПУ-5% Cu(acac)₂ (рис. 2, табл. 3).

Потрібно зазначити, що у досліджуваних СПУ-Cu(acac)₂ на момент введення зонда Cu(acac)₂ частина вищеназаних груп бере участь у комплексоутворенні з модифікатором Cu(acac)₂ і є недоступною для СЗ. Тому, участь у комплексоутворенні з Cu²⁺ зонда беруть функційні групи СПУ, які не провзаємодіяли з Cu²⁺ модифікатора.

Величини g_{||} та A_{||} іону Cu²⁺ зонда в СПУ-0 вказують на комплексоутворення іону Cu²⁺ зонда з переважно N–H групами СПУ (g_{||} ≈ 2,3). Зменшення величини g_{||} та зростання значення A_{||} у СПУ-1%Cu(acac)₂ та СПУ-5%Cu(acac)₂ вказує на те, що для взаємодії з СЗ у металовмісному СПУ залишились групи нижчої електронодонорної заданості, порівняно з групами в СПУ-0. Тобто, комплексоутворення з іоном Cu²⁺ зонда в мідьвмісних СПУ відбувається переважно через атоми кисню, а за комплексоутворення з модифікатором відповідають уретанові групи СПУ, формуючи енергетично вигідніші комплекси «поліуретанова

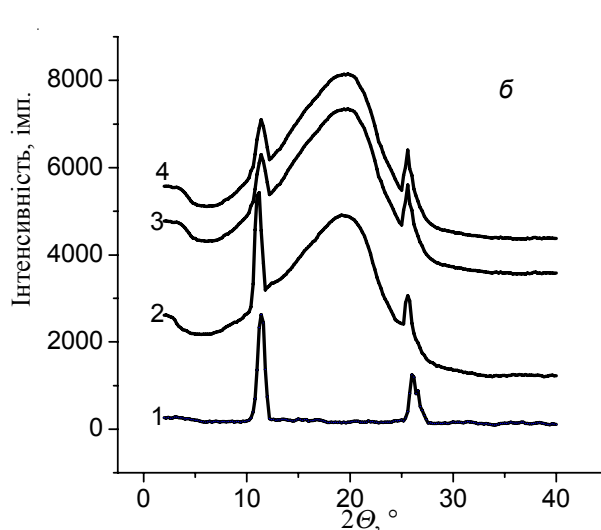
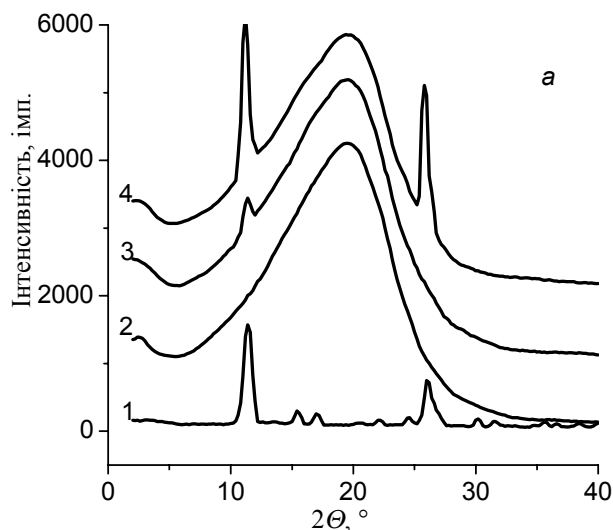
матриця – іон металу». В роботі [16] було показано зростання міцності, а саме σ та ε_p зі збільшенням часу видалення розчинника, що може свідчити про утворення більш рівноважних систем та енергетично вигідніших комплексів за участі макролігандів та хелату металу.

Час видалення розчинника, його здатність до комплексоутворення з компонентами системи впливають і на характер комплексоутворення в досліджених сегментованих СПУ, і на рухливість макроланцюгів у процесі формування плівки [16]. Це зумовлює вплив цих факторів на імовірність сегрегації металовмісних центрів, зв'язаних з гнучкою компонентою СПУ.

На кривих ШКРРП (рис. 3) досліджуваних СПУ наявні широкі аморфні гало, що свідчить про аморфну будову систем. Для мідьвмісних СПУ на дифрактограмах (рис. 3) наявні кристалічні рефлекси з положеннями 11,5 та 25,5°, які відповідають аналогічному положенню рефлексів в модифікаторі (рис. 3, крива 1). Це свідчить про формування в об'ємі СПУ мікрокристалічних областей, збагачених модифікатором.

Зі збільшенням кількості модифікатора інтенсивність кристалічних рефлексів зростає (рис. 3а), що свідчить про зміни кристалічності в системі та корелює з даними, отриманими за допомогою оптичної мікроскопії (рис. 4).

Видно, що на мікрозображеннях (рис. 4) наявні



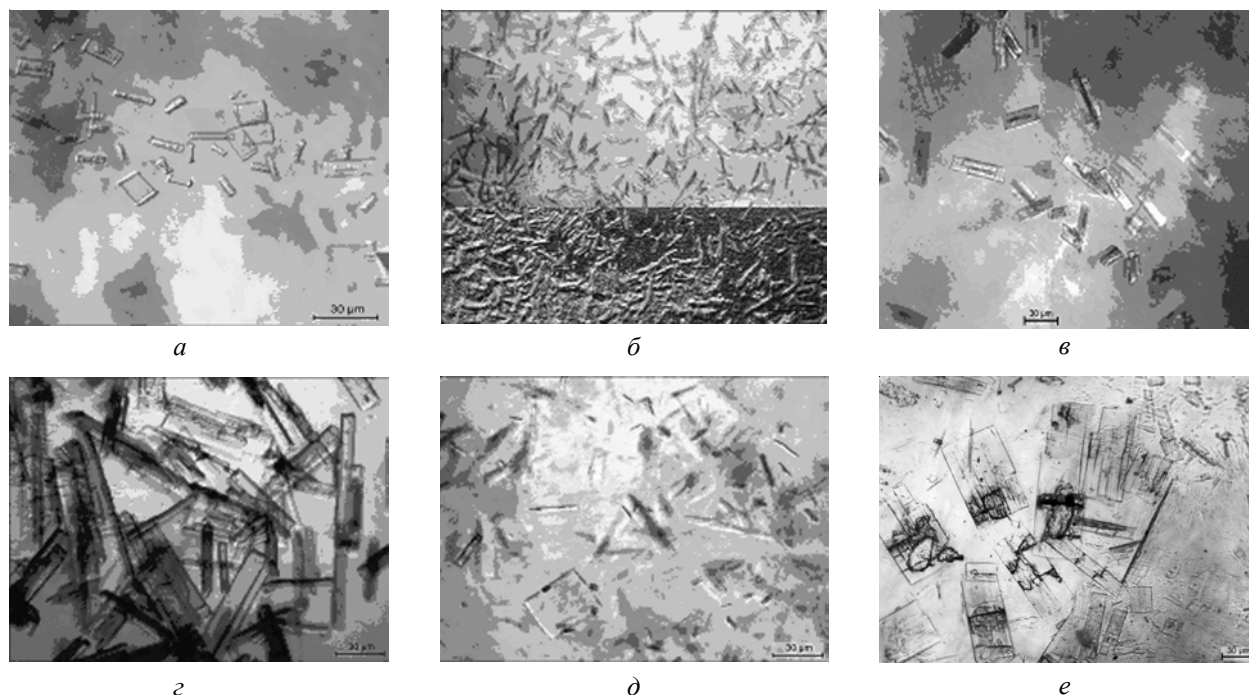


Рис. 4. Мікрофотографії СПУ, модифікованих 1 % (а, б, в) і 5 % $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (з, д, е), коротким (а, з), середнім (б, д) та найдовшим (в, е) часом формування

кристали, забарвлені в колір модифікатора. Причому зі зростанням часу формування плівок кількість, розмір і форма кристалів змінюється. На мікроснімках СПУ-1 і СПУ-2, модифікованих 1 і 5 % $\text{Cu}(\text{acac})_2$, характерна велика кількість дрібних кристалів, розподілених в об'ємі полімерної матриці. Для систем з найдовшим часом формування спостерігається збільшення долі кристалів більшого розміру, форма їх стає більш плоскою, збільшується кількість кристалів, що зібрані у складніші утворення (рис. 4в, е).

Отже, згідно з отриманими даними, а саме, наявністю зсуву гаусових компонент смуг $d-d$ переходів у іоні Cu^{2+} модифікатора на електронних спектрах і зміна

значень параметра g_{\parallel} сигналу Cu^{2+} модифікатора та зонда у СПУ, можна зробити висновок про наявність взаємодії іонів Cu^{2+} з найбільш сильними з можливих комплексоутворювачів, які локалізовані у жорсткій компоненті СПУ. Зменшення значень g_{\parallel} іону міді модифікатора від 2,292 до 2,268 зі збільшенням часу формування вказує на утворення комплексів «іон металу – уретанова компонента» через N–H групи до утворення комплексів переважно через C–O–C групи. За допомогою даних ШКРПП та оптичної мікроскопії показано зростання імовірності сегрегації металовмісних центрів зі збільшенням часу видалення розчинника.

Література

1. Kozak N., Lobko Eu. // *InTech*, 2012, Chapter 4. – P. 51-78.
2. Jackie Ying Nanostructured Materials: Advances in Chemical Engineering, - Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2002.
3. Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Штомпель В.І., Мніх Н.В., Гришук О. І. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2005. – 3, № 2. – С. 445-464.
4. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V. et al // *J. of Polymer Materials*. – 1997. – 14, № 3. – 263 p.
5. Kozak N.V., Kosyanchuk L.F., Nizelskii Yu.N. et al // *Polymer Sci. Part A*. 2002. – 44, № 7. – 1175 p.
6. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N., Fainerman A.E. // *J. Polym. Mater.* – 1997. – 14, № 3. – P. 263-268.
7. Nizelskii Yu.N., Kozak N.V // *Macromolecular Sci. Part B: Phys.* 2006. - V. 46. - P. 97-110.
8. Kozak N., Nizelskii Yu., Mnikh N., Shtompel V., Grischuk O. // *Macromolecular Symposia*. - 2006. - V. 243. - P. 243-262.
9. Lobko Eu.V., Gagolkina Z.O. Hubina A.V., Kozak N.V., Klepko V.V. // *12th Eurasia Conference on Chemical Sci.*, 16-21 April 2012. - Corfu, Greece.
10. Wang L.-F. // *Europ. Polymer J.* – 2010. – 46. – P. 2372–2380.
11. Липатова Т.Э., Нізельський Ю.Н. - В кн.: *Успехи химии полиуретанов*. - Киев: Наук. думка, 1972. - С. 214-244.
12. Шкляев, А.А., Ануфриенко В.Ф. // *Журн. структ. химии*. - 1971. – 12, № 4. - С. 602-608.
13. Нізельський Ю.Н. *Каталитические свойства β-дикетонатов металлов*. - К.: Наук. думка, 1983. – 127 с.

14. Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Козак Н.В., Нестеренко Г.М., Клепко В.В. // Збірник тез доп. XIV Наук. конф. "Львівські хімічні читання-2013" (26-29 травня 2013) Львів.
15. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2006. - 48, № 4. - С. 616-623.
16. Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Козак Н.В., Воронцова Л.О., Клепко В.В. // Полімер. журн. - 2012. - 34, № 5. - С. 468-472.

Надійшла до редакції 13 січня 2014 р.

Комплексообразование в сетчатых полиуретанах с введённым *in situ* ацетилацетонатом меди

З.А. Гаголкіна, Е.В. Лобко, Н.В. Козак, В.В. Клепко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Показано наличие комплексообразования между матрицей сетчатых полиуретанов и координационным соединением Cu^{2+} . Рассмотрено влияние концентрации введённого металлокомплекса и времени формирования плёнок на характер этого взаимодействия. Показано, что с увеличением времени формирования систем преимущественно происходит комплексообразование от N-H групп к комплексам с C-O-C и C=O группами. При модифицировании сетчатых полиуретанов $Cu(acac)_2$ происходит формирование микрокристаллических металлосодержащих образований, форма и размер которых зависят от условий формирования систем.

Ключевые слова: сетчатые полиуретаны, ацетилацетонат меди, комплексообразование, микрокристаллические включения.

The complexation in cross-linked polyurethanes with introduced *in situ* copper acetylacetonate

Z.O. Gagolkina, E.V. Lobko, N.V. Kozak, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The complexation between the matrix of cross-linked polyurethanes and Cu^{2+} coordination compound was shown by the methods of electron spectroscopy and electron spin resonance. It was shown, that ion of Cu^{2+} in modifier could interact with oxygen and nitrogen atoms of functional polyurethanes groups. The effect of concentration and film's formation time on the nature of this interaction was examined. The decreasing of system's formation time will result in the formation of complexes primarily to complexes with N-H groups to C-O-C and C=O groups. Modification of cross-linked polyurethanes with $Cu(acac)_2$ resulting in microcrystalline structures formation. These structures were formed due to segregation of copper containing component from the volume of polyurethane matrix. The shape and size of such formation depend on the conditions of formation of systems.

Keywords: cross-linked polyurethanes, copper acetylacetonate, complexation, microcrystalline inclusions.