

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косячук, Л. А. Косенко,
Ю. Н. Низельский, В. Ф. Росовицкий

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАКРОДИЗОЦИАНАТОВ И ХЕЛАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

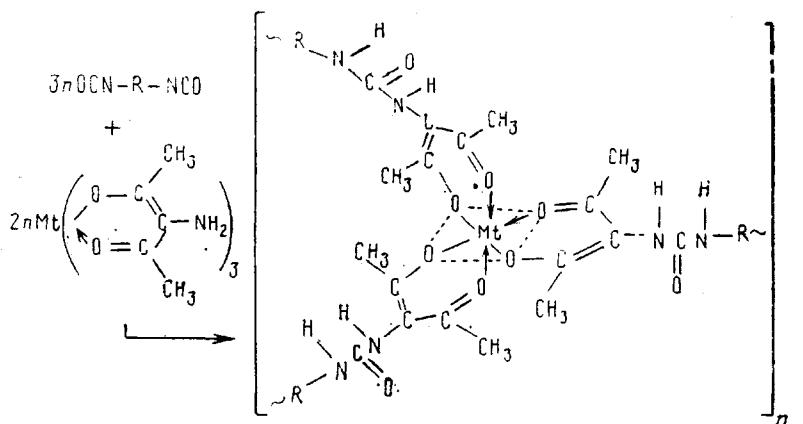
Рентгенографическими, калориметрическими и релаксационными методами исследовано влияние металлов на структурную организацию полиуретанмочевин, сшитых хелатами трехвалентных металлов. Воздействие металлов, связанных с полимерной матрицей координационными связями, вызвано не природой связи металла – полимер, а способностью фрагментов цепи, включающих ионы металлов, вступать в межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия с функциональными группами, входящими в состав гибких блоков макромолекулы. Это приводит к разрыхлению структуры и некоторому увеличению размеров областей неоднородностей.

Исследование сегментированных ПУ с введенными за счет ионных связей металлами в боковую и основную цепи показало их влияние на структурную организацию таких полимеров [1–3]. Представляло интерес оценить влияние на структуру ПУ металлов, введенных в основную цепь матрицы за счет координационных связей. Анализ такого влияния в литературе отсутствует.

С этой целью предпринята попытка получить сетчатые ПУ, исходя из макродизоцианатов и β -дикетонатов трехвалентных металлов $\text{Co}(3+)$, $\text{Cr}(3+)$, $\text{Fe}(3+)$, $\text{Al}(3+)$, в хелатные кольца которых введены функциональные группы. β -Дикетонаты металлов выбраны потому, что в них центральный атом металла связан с лигандом координационной связью [4]. Ранее также было обнаружено [5–7], что β -дикетонаты меди $\text{Cu}(2+)$ и железа $\text{Fe}(3+)$, в присутствии которых как катализаторов были сформированы ПУ, влияют на их структуру и свойства, оставаясь в полимере после синтеза.

Аминоацетилацетонаты указанных металлов синтезировали через нитропроизводные с последующим гидрированием. Нитрование исходных ацетилацетонатов металлов осуществляли по методикам [8, 9] действием на них нитратом меди в уксусном ангириде. Восстановление нитросоединений проводили с помощью гидразиногидрата в присутствии катализатора никеля Ренея по методике [10, с. 85]. Полученные аминопроизводные идентифицировали с помощью элементного анализа, УФ- и ИК-спектроскопии. Макродизоцианаты (МДИЦ) получали реакцией олигоокситетраметиленгликоля (ОТМГ) с $M \cdot 10^{-3} = 1,0$ и 1,5 с 4,4'-дифенилметандизоцианатом.

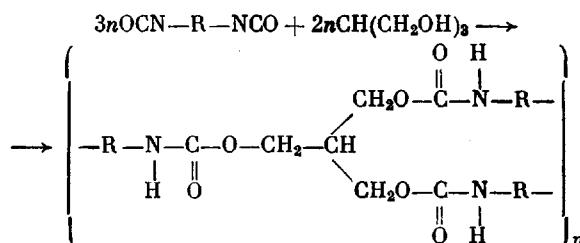
Металлодержащие полиуретанмочевины (ПУМ) получали смешением эквимольных количеств МДИЦ с аминопроизводными хелатов, предварительно растворенными в ДМФА. Схема такой реакции приведена ниже.



где $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$,
 $M = \text{Ce}^{(3+)}, \text{Cr}^{(3+)}, \text{Fe}^{(3+)}, \text{Al}^{(3+)}$.

В таких полимерных сетках гибким блоком является олигоэфирная составляющая, а жесткий блок представляет собой изоцианатные фрагменты, связанные с хелатом металла. Пленки из этих полимеров получали поливом на тefлоновую подложку, на которой проходил процесс отверждения при 60° в течение 8–10 ч. Контроль процесса отверждения не проводили; было найдено, что время отверждения достаточно для полного исчерпания группы NCO.

Чтобы проследить влияние металла на микроструктуру полученных пленок, синтезировали сетчатый ПУ на основе тех же МДИЦ, но спиртный trimetilolpropionom (ТМП)



Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРАМ-2,0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим трубы $30 \text{ кВ}, 40 \text{ А}$). Съемку осуществляли в угловом диапазоне от $0,16$ до 6° . Данные малоуглового рентгеновского эксперимента обрабатывали согласно общепринятой для полимеров методике [11].

Калориметрические исследования полученных образцов (исходных и аморфизованных) проводили на дифференциальном микрокалориметре [12] в интервале 173 – 423 К , скорость нагревания $(1 \pm 0,5) \text{ К/мин}$, навеска составляла $0,3$ – $0,5 \text{ г}$. Погрешность расчетов 3% , точность температурных измерений $\pm 1 \text{ К}$. Аморфизованные полимеры получали путем закалки в жидким азотом образцов, прогретых до 393 К .

Динамические механические характеристики ПУ изучали методом продольных колебаний на установке, описанной в работе [13]. Частота колебаний 100 Гц , диапазон температур 123 – 373 К , скорость сканирования 1 К/мин . Находили температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$, модуля упругости E' и модуля потерь E'' .

Термостойкость образцов определяли на приборе фирмы МОМ (Венгрия) «Dervatograph Q-1500D». Скорость подъема температуры составляла 5 К/мин , максимальное нагревание печи 1273 К .

Структура металлоконтактирующих ПУ исследована методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. На рис. 1 приведены кривые рассеяния металлоконтактирующими образцами, полученными на основе МДИЦ из $4,4'$ -дифенилметандиизоцианата и ОТМГ-1000. Для сравнения на этом же рисунке представлена кривая рассеяния модельной ПУ-сеткой. Общей чертой угловых зависимостей интенсивности является резкий спад в начальной части кривых рассеяния, переходящий при возрастании угла рассея-

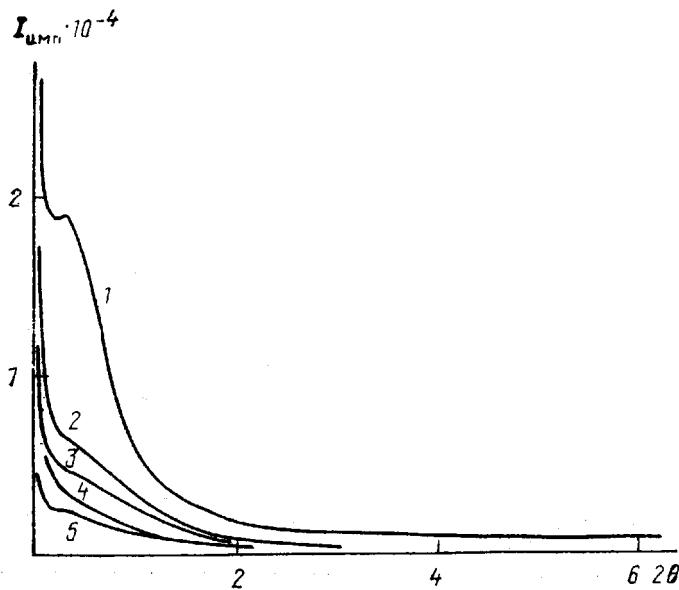


Рис. 1. Экспериментальные значения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцами ПУ на основе МДИЦ из ОТМГ-1000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ТМП (1), хелатов Co(3+) (2), Cr(3+) (3), Fe(3+) (4) и Al(3+) (5)

ния в пологий, а затем – характерный для аморфных веществ горизонтальный участок. Все кривые в начальной части имеют слабо прописываемый максимум. Как видно, введение металлов в полимер приводит к снижению интенсивности рассеяния и сглаживанию максимума. Наличие интенсивного малоуглового рассеяния в изучаемых ПУ свидетельствует об их гетерогенности [11], причиной которой может быть микрофазовое разделение жестких и гибких фрагментов макромолекулы. Эти результаты согласуются с выводами работы [14] о гетерогенной двухфазной структуре полиуретановых сеток, полученных на основе различных МДИЦ и ТМП.

В самом деле, при анализе данных малоуглового рассеяния изучаемыми образцами в рамках предложенной Вонком [15] расчетной модели двухфазной системы с переходным слоем получены значения толщины переходных слоев E (табл. 1). Здесь же приведены средние размеры областей неоднородности l_c . Из табл. 1 следует, что толщина слоя в металлсодержащих ПУМ несколько больше, чем в модельной сетке, и ее изменение хорошо коррелирует с изменениями величин l_c , которые согласуются с параметром l_c для полиуретанов, описанных в литературе [16]. Аналогичные результаты получены и для металлсодержащих ПУМ, синтезированных на основе ОТМГ-1500 (табл. 2).

Особенности структурной организации синтезированных металлсодержащих полимеров выявлены калориметрическим и релаксационным методами.

Сравнение температурной зависимости удельной теплоемкости модельного сетчатого ПУ с аналогичной зависимостью для исходного ОТМГ-1000 [17] (табл. 1) свидетельствует о том, что образование сетки химических связей сдвигает начало и конец процесса стеклования гибких блоков цепи в более высокотемпературную область и расширяет интервал стеклования. Замена ТМП-узла химически сплюснутого ПУ на β -дикетонаты трехвалентных металлов Co(3+), Cr(3+), Fe(3+), Al(3+) не

Таблица 1

Температурные и рентгенографические характеристики полимеров, полученных на основе ОТМГ-1000

Образец	T _c , К (данные ДСК)				ΔC_p , (кДж/кг) · К	T _c , К (данные ДМС)	l _c , нм	E, нм
	T _н	T _к	T _{ср}	ΔT				
ОТМГ-1000	183	195	189	12	0,318	—	—	—
Модельная ПУ-сетка	213	248	260,5	35	0,530	273	19,4	0,80
Со-полимер	198	223	210,5	25	0,460	253	22,4	0,95
Сг-полимер	201	225	213	24	0,430	253	21,6	0,89
Fe-полимер	211	233	222	22	0,440	—	20,7	0,86
Al-полимер	211	223	217	12	0,400	—	20,1	0,82

Таблица 2

Температурные и рентгенографические характеристики полимеров, полученных на основе ОТМГ-1500

Образец	T _c , К				ΔC_p , (кДж/ кг · К)	T _{кр.} К	T _{пл.} , К	l _c , нм	E, нм
	T _н	T _к	T _{ср}	ΔT					
ОТМГ-1500 *	180	188	184	8	0,380	—	300	—	—
Модельная ПУ-сетка *	198	221	209,5	23	0,560	—	283	20,2	0,80
Модельная ПУ-сетка **	203	228	215,5	25	0,540	—	—	—	—
Со-полимер *	195	213	204	18	0,380	238	280	21,9	0,90
Со-полимер **	195	213	204	18	0,380	245	283	—	—
Сг-полимер *	193	203	200,5	15	0,390	238	276	21,5	0,86
Сг-полимер **	191	213	202	22	0,430	245	278	—	—

* Исходный образец.

** Аморфизованный.

изменяет характера хода кривых температурной зависимости теплоемкости (рис. 2), однако параметры процесса стеклования блоков ОТМГ значительно различаются в разных системах. Как видно из данных табл. 1, для металлоконтактирующих полимеров наблюдается смещение температур начала и конца стеклования в более низкотемпературную область по сравнению с температурой стеклования для ПУ-сетки. При этом для сетчатых полимеров, содержащих Fe (3+) и Al (3+), температура начала стеклования понижается незначительно (на 2 К), наибольшее же понижение этой величины наблюдается для Co (3+)- и Cr (3+)-содержащих полимеров (на 15 и 12 К соответственно). Из табл. 1 четко прослеживается сужение температурного интервала стеклования при переходе от Со- к Al-содержащим образцам. Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными данными для металлоконтактирующих полимеров, в которых металл введен в полимер с помощью ионных связей [2, 3]. Можно заключить, что температурные изменения C_p не зависят от типа связывания металла полимерной матрицей.

Различное термическое поведение металлоконтактирующих полимеров по сравнению с модельной ПУ-сеткой (понижение T_c, сужение ΔT_c и уменьшение ΔC_p) (табл. 1) вызвано различным влиянием металлов на структурную организацию изучаемых сеток, связанных с образованием дополнительных межмолекулярных координационных связей. Изменение этих параметров можно связать, вероятно, с изменением степени упаковки в

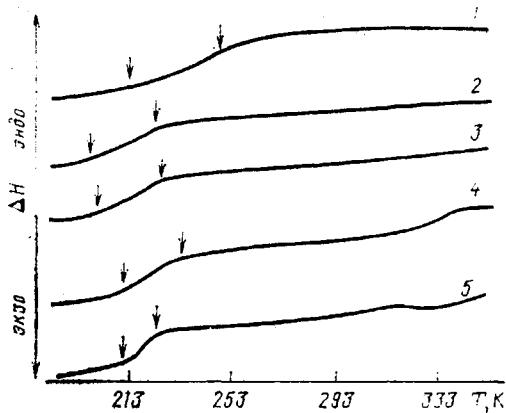


Рис. 2. Термограммы нагревания полимеров, полученных из МДИЦ на основе ОТМГ-1000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ТМП (1), аминоацетилацетонатов Co(3⁺) (2), Cr(3⁺) (3), Fe(3⁺) (4) и Al(3⁺) (5).

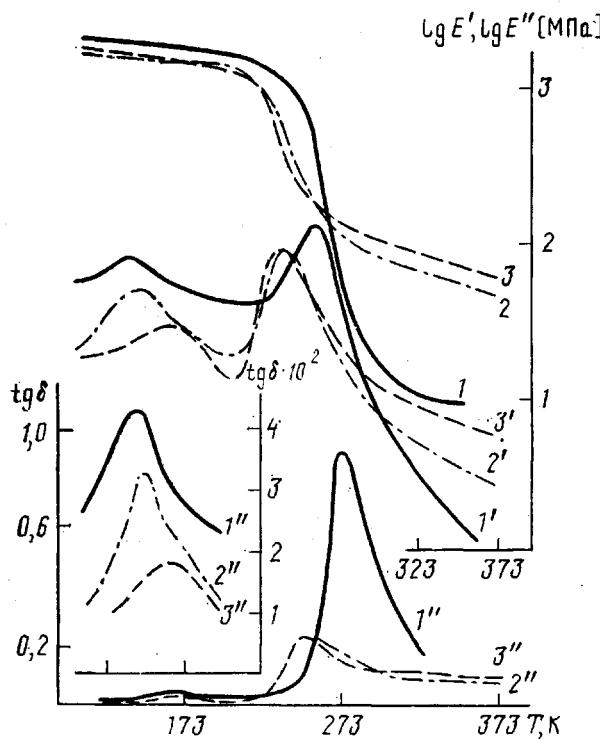


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости E' , модуля потерь E'' , тангенса механических потерь $\text{tg } \delta$ для полимерных систем на основе МДИЦ из ОТМГ-1000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ТМП (1), хелатов Co(3⁺) (2) и Cr(3⁺) (3).

узле спивки и ограничением подвижности олигоэфирной составляющей. Возрастание взаимосвязанности жесткосегментных доменов за счет образования донорно-акцепторных связей между ионами металлов и атомами кислорода простых эфирных групп в гликоловых фрагментах ограничивает подвижность гибких сегментов [18]. Логично предположить, что чем выше комплексообразующая способность иона металла, тем вероятнее об-

разование таких связей. Это приводит к тому, что наряду с узлами химических связей, образованными за счет координации металла кислородными атомами в хелате, возникают многочисленные (вследствие описанных выше процессов комплексообразования) физические связи [19]. Сосредоточение таких взаимодействий в большом объеме можно уподобить образованию как бы единого объемного разрыхленного узла шивки. Действительно, в нашем случае самое низкое значение скачка теплоемкости наблюдается в полимере, содержащем алюминий. Можно думать, что такое поведение $\text{Al}^{(3+)}$ связано с тем, что он, с одной стороны, имеет наименьший ионный радиус [20] среди рассматриваемых ионов, а с другой — слабо выраженная комплексообразующая его способность должна приводить к образованию меньшего по размеру реального узла шивки по сравнению с аналогичными узлами других металлоконтактирующих полимеров исследуемого ряда.

Калориметрические исследования хорошо коррелируют с результатами динамической механической спектроскопии (ДМС) для этих же образцов. Так, на кривых температурной зависимости $\text{tg } \delta$ (рис. 3) также наблюдаются смещения температуры стеклования гибких блоков в низкотемпературную область (до 253 К) при введении хелатных фрагментов, содержащих $\text{Cr}^{(3+)}$ и $\text{Co}^{(3+)}$, по сравнению с температурой стеклования для сетки, спитой ТМП (273 К [21]) (табл. 1). Разница в значениях T_c , полученных разными методами (ДСК и ДМС), связана с различием в условиях записи спектров. Смещение T_c для металлоконтактирующих полимеров по сравнению с модельной ПУ-сеткой вызвано, по-видимому, изменением природы узла шивки. Из этих же кривых видно, что уровень механических потерь для образцов, содержащих хелатные фрагменты с ионами $\text{Cr}^{(3+)}$ и $\text{Co}^{(3+)}$, снижается по сравнению с модельным образцом, что можно объяснить ограничениями межмолекулярной подвижности цепей, вызванными усилением межмолекулярных взаимодействий.

Положение низкотемпературных пиков на кривых $\text{tg } \delta$ и E'' связано с размораживанием локальной подвижности фрагмента $(\text{CH}_2)_4$ в гликоловой составляющей. Как видно из рис. 3, оно изменяется при переходе от ПУ-сетки, спитой ТМП (143 К), в сторону больших температур, а именно: 148 и 163 К для полимеров, содержащих $\text{Co}^{(3+)}$ и $\text{Cr}^{(3+)}$ соответственно. Такое смещение может быть вызвано межмолекулярными взаимодействиями эфирных атомов кислорода гликолового блока $\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}$ с хелатными фрагментами, содержащими ионы $\text{Cr}^{(3+)}$ и $\text{Co}^{(3+)}$. Таким взаимодействиям также обязан рост модуля упругости E' в области высокояэластичного состояния для систем, содержащих $\text{Cr}^{(3+)}$ и $\text{Co}^{(3+)}$, по сравнению с модельной ПУ-сеткой.

Исходя из данных ДМС и плотности полученных сеток, были оценены величины M_c . Оказалось, что M_c модельной ПУ-сетки составляет 1040, а M_c Со- и Cr-содержащих полимеров 230 и 175 соответственно. Величина M_c ПУ-сетки хорошо коррелирует с ММ олигомера ОТМГ-1000. Резкое снижение M_c металлоконтактирующих полимеров может быть связано с возникновением многочисленных координационных связей между ионами металла и донорными атомами кислорода. Это приводит к образованию объемного и рыхлого реального узла шивки и к уменьшению величины гибкого блока.

Замена ОТМГ-1000 на кристаллизующийся ОТМГ-1500 в гибком блоке исследуемых полимеров способствует развитию в них процесса сегрегации [22]. На рис. 4 представлены температурные зависимости теплоемкости образца, синтезированного с использованием ТМП (кривая 1), а также образцов, полученных с $\text{Co}^{(3+)}$ и $\text{Cr}^{(3+)}$ (кривые 2 и 3). Поскольку указанные системы получены с применением кристаллизующейся олигозифирной составляющей, представляло интерес исследовать не только исходные,

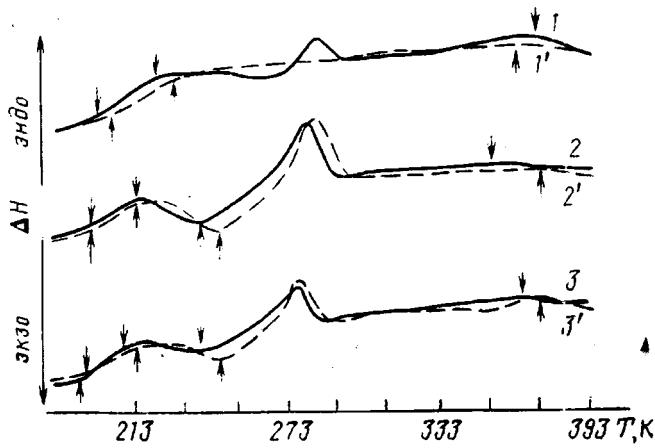


Рис. 4. Термограммы нагревания полимеров, синтезированных на основе МДИЦ из ОТМГ-1500 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ТМП (1, 1'), аминоацетилацетонатов Со(3+) (2, 2'), Cr(3+) (3, 3') для исходных (1–3) и аморфизованных образцов (1'–3')

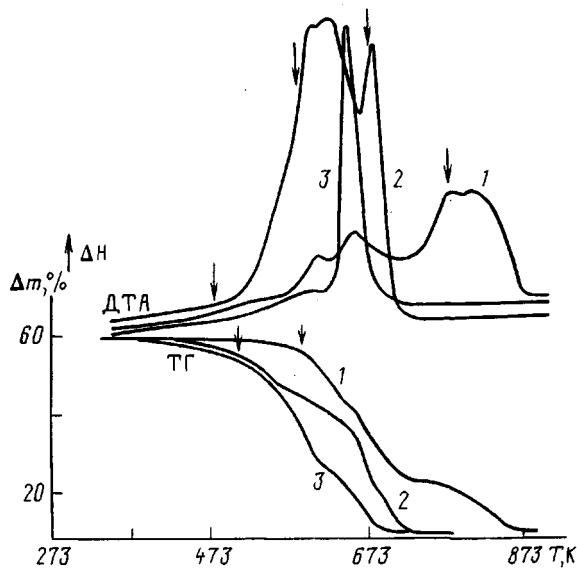


Рис. 5. Кривые ТГ и ДТА образцов на основе МДИЦ из ОТМГ-1000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ТМП (1); хелатов Со(3+) (2) и Cr(3+) (3)

но и аморфизованные образцы. Данные термического исследования этих ПУ-сеток представлены в табл. 2. Ввиду того, что развитие кристаллизации олигоуретановой составляющей способствует развитию процесса фазовой сегрегации, образцы, полученные на ОТМГ-1500, являются более фазоразделенными, чем полимеры, синтезированные из ОТМГ-1000. Это приводит к понижению температуры начала стеклования гибкого блока полимеров на основе ОТМГ-1500 и самого олигоэфира по сравнению с такими же образцами, но полученными на основе ОТМГ-1000. Наличие на кривых $C_p=f(T)$ экзо- и эндотермических максимумов свидетельствует о процессах кристаллизации и плавления кристаллической фазы ОТМГ.

Различие термического поведения исходных и аморфизованных образ-

цов доказывает, что в этих системах, как и в сегментированных ПУ, уровень сегрегации контролируется кинетикой релаксационных процессов [23]. У аморфизованных образцов в высокотемпературной области (поправка 373 К) более четко проявляется эндотермический максимум, соответствующий проявлению подвижности жестких участков, аналогичных жесткосегментным доменам сегментированных ПУ. Наибольшее различие в поведении исходного и аморфизованного образцов наблюдается у модельной ПУ-сетки. У данного полимера в аморфизованном состоянии нет кристаллической фазы, в то время как у систем, полученных с применением $\text{Co}^{(3+)}$ и $\text{Cr}^{(3+)}$, в аморфизованном состоянии образуется более совершенная кристаллическая структура. Об этом свидетельствует, как видно из рис. 4, большая валовая теплота плавления металлсодержащих полимеров в аморфизованном состоянии по сравнению с исходным образцом. Отсутствие кристаллической фазы в аморфизованной модельной ПУ-сетке указывает на меньшую ее подвижность, чем у $\text{Co}^{(3+)}$ - и $\text{Cr}^{(3+)}$ -содержащих полимеров. Узел сшивки, в состав которого входят ионы металла, более подвижен за счет лабильности координационной сферы металла.

Наличие соединений металлов в полимерной матрице отражается и на термической устойчивости исследуемых соединений. Известно [24], что потеря массы модельного ПУ в области 573–703 К связана с разложением уретановых связей и термоокислительной деструкцией продуктов распада. Введение металлов меняет картину термической и термоокислительной реакций. Для таких образцов наблюдается снижение температуры начала разложения полимерных материалов, содержащих металлы, на ~70 К (рис. 5, кривые ТГ). При этом потеря массы у обоих образцов, содержащих кобальт (кривая ТГ-2) и хром (кривая ТГ-1) в начальный момент времени практически одинаковы. Такое понижение температуры разложения можно связать с катализом ионами металла процессов окисления [24]. Наблюданное на кривых ДТА сужение интервала окисления и полного разрушения образцов также обязано присутствию металлов в полимерах. При этом интервал температур, в котором разрушается образец, содержащий $\text{Cr}^{(3+)}$, составляет ~443 К, а для $\text{Co}^{(3+)}$ -содержащего образца картина сложнее. Хотя температура начала разложения для обоих металлсодержащих полимеров одинакова, окисление и полное разрушение кобальтсодержащего соединения сдвигается в высокотемпературную область и происходит в узком интервале температур 623–697 К. Вероятно, в данном случае имеет место образование более прочной структуры вследствие возникновения комплексов различных остатков разрушающей молекулы с ионами $\text{Co}^{(3+)}$. При этом следует отметить, что процесс разложения металлсодержащих образцов сопровождается сильным экзотермическим эффектом и имеет взрывной характер (кривые ДТА). Следует также заметить, что при этих температурах, согласно литературным данным [25], наблюдается интенсивное разрушение ацетилацетонатов $\text{Co}^{(3+)}$ и $\text{Cr}^{(3+)}$, на основании которых получены полимеры.

Таким образом, металлы, связанные с полимерной матрицей координационными связями, влияют на структуру полимера аналогично влиянию металлов, введенных в полимер, вследствие образования ионных связей. Воздействие металлов на структуру полимера связано не с природой связи металл – полимер, а со способностью фрагментов цепи, содержащих ионы металлов, вступать в межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия с функциональными группами, входящими в состав гибких блоков макромолекулы. Это приводит к разрыхлению структуры и некоторому увеличению размеров областей неоднородностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Цикрук В. В., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Васильевская Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1628.
2. Керча Ю. Ю., Косенко Л. А., Кузьмина В. А., Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Лошакарева С. Н. // Композиционные полимерные материалы. 1990. Вып. 47. С. 36.
3. Клименко Н. С., Шевченко В. В., Лаптев С. В., Ворона В. В., Титов Г. В. // Композиционные полимерные материалы. 1990. Вып. 47. С. 9.
4. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов. Киев, 1983.
5. Липатова Т. Э., Низельский Ю. Н., Воропаева Н. Л., Косенко Л. А. // Композиционные полимерные материалы. 1984. Вып. 20. С. 19.
6. Лукина Н. Е., Мюллер Б. Е., Лубская Л. А. Свойства и применение уретановых эластомеров. М., 1981. С. 57.
7. Низельский Ю. Н., Косенко Л. А., Ищенко С. С. // Докл. АН УССР. Б. 1988. № 3.
8. Collman J. P., Marshall R. L., Yong W. L., Boldey S. V. // Inorgan. Chem. 1962. V. 1. № 3. P. 707.
9. Collman J. P. // Angew. Chemie. 1965. N. 4. S. 154.
10. Хираока М. Краун-соединения. М., 1986. 363 с.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы исследования полимерных систем. Киев, 1982. 297 с.
12. Годовский Б. К., Барский Ю. П. // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 57.
13. Розовицкий В. Ф., Шифрин В. В. Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 85.
14. Lipatova T. E., Shilov V. V., Minenko N. N. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. B. 100. P. 99.
15. Vond G. G. // J. Appl. Cryst. 1973. № 6. P. 81.
16. Шилов В. В., Карабанова Л. В., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 643.
17. Шелковникова Л. А., Керча Ю. Ю., Косенко Л. А., Олейник С. П., Навроцкая Р. П. // Композиционные полимерные материалы. 1985. Вып. 27. С. 52.
18. Speckhard T. A., Hwang K. K. S., Yang C. Z. // J. Macromol. Sci. Phys. 1984. V. 23. № 2. P. 175.
19. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 278 с.
20. Химическая энциклопедия. Т. 2. М., 1963. С. 311.
21. Шелковникова Л. А., Керча Ю. Ю., Розовицкий В. Ф., Олейник С. П., Лебедев А. В., Маслак Ю. В. // Композиционные полимерные материалы. 1986. Вып. 29. С. 7.
22. Косенко Л. А., Яковенко А. Г., Керча Ю. Ю. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 7.
23. Керча Ю. Ю., Лаптев С. В., Гайдук Р. Л. Физикохимия и модификация полимеров. Киев, 1987. С. 83.
24. Запущая К. В., Кузнецова В. П., Сикорская А. П., Омельченко С. И., Вальчук Т. В. // Композиционные полимерные материалы. 1979. Вып. 3. С. 10.
25. Батыр Д. Г., Марченко Г. Н., Харитон Х. Ш. Исследования по химии координационных соединений и физико-химическим методам анализа. Кишинев, 1969. С. 24.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
15.05.91

Yu. S. Lipatov, L. F. Kosyanchuk, L. A. Kosenko,
Yu. N. Nezel'skii, V. F. Rosovitskii

STRUCTURAL FEATURES OF POLYMER SYSTEMS ON THE BASE OF MACRODIISOCYANATES AND CHELATES OF TRIVALENT METALS

Summary

Metals effect on structural organization of polyurethane ureas crosslinked with chelates of trivalent metals has been studied by X-ray analysis, calorimetric and relaxational methods. Action of metals bound with the polymer matrix by coordinational bonds depends not on the nature of the polymer-metal bond, but on the capacity of chain fragments containing metals ions to the intermolecular donor-acceptor interactions with functional groups incorporated into flexible blocks of macromolecules. Such interactions result in some loosening of the structure and some increase of dimensions of heterogeneous regions.