

ВЗАЄМОДІЯ ІЗОЦІАНАТІВ ЗІ СПОЛУКАМИ, ЯКІ МІСТЯТЬ ПОЛЯРИЗОВАНИЙ C=C-ЗВ'ЯЗОК

У статті розглянуто умови синтезу, механізми реакцій, ініціатори і каталітичні системи, властивості та структуру кополімерів ізоціанатів з ненасиченими сполуками, які містять поляризований C=C-зв'язок. Показано актуальність синтезу та досліджень властивостей кополімерів ненасичених β-дикетонатів перехідних металів із ізоціанатами. Обговорено можливі шляхи синтезу та властивості металовмісних полімерів.

Швидкий розвиток техніки, створення передових технологій та розширення сфер застосування полімерів зумовлюють підвищення вимог до комплексу властивостей полімерних матеріалів, що сприяє подальшому поглибленню досліджень у галузі хімії та фізикохімії полімерів і пошуку шляхів створення нових полімерів. Успіхи макромолекулярної хімії викликали появу нового класу полімерних матеріалів на основі

сполук металів (або металів) і полімерної матриці, які поєднують позитивні якості обох компонентів.

Одними з найбільш перспективних сполук, що можуть бути використані як органічна матриця для одержання металовмісних полімерів, є ізоціанати. Інтерес до цього класу сполук викликаний здатністю ізоціанатів вступати в численні хімічні реакції [1-3], зокрема в реакції кополі-

меризації з ненасиченими сполуками за різними механізмами активації (ініціювання, каталіз).

Серед великої кількості сполук металів привертають увагу β -дикетонати перехідних металів завдяки своїй здатності каталізувати реакції радикальної полімеризації, високій розчинності та стійкості в органічних розчинниках, а функціоналізація β -дикетонатів дала поштовх до використання їх при одержанні металовмісних полімерів зі специфічними властивостями (електропровідність, термостійкість, каталітичність та ін.).

Поява β -дикетонатів перехідних металів, функціоналізованих ненасиченими замісниками [4], відкрила новий шлях синтезу металовмісних полімерів кополімеризацією їх з ізоціанатами, що дасть змогу формувати складні полімерні сітки з іонами металу у вузлі зшивання в умовах радикального ініціювання.

Виходячи з актуальності дослідження кополімеризації ненасичених β -дикетонатів з ізоціанатами, ми маємо на меті оглянути сучасну літературу, присвячену кополімеризації ізоціанатів з ненасиченими сполуками, і зосередитися на одержанні металовмісних полімерів шляхом взаємодії ізоціанатів з β -дикетонатами перехідних металів, у хелатні кільця яких введено функційні групи.

I. Взаємодія ізоціанатів з ненасиченими сполуками

Опубліковано багато робіт, присвячених дослідженням реакцій кополімеризації ізоціанатів з різними мономерами, наприклад, епоксидами, альдегідами, кетенами, вініловими сполуками. Водночас статей оглядового характеру з цієї тематики мало. Так, в оглядах [5, 6] описано КО-полімеризацію ізоціанатів з епоксидами, в ряді робіт - кополімеризацію ізоціанатів з кетенами. Що стосується кополімеризації ізоціанатів з вініловими мономерами, то таких оглядів немає.

Чим цікава кополімеризація ізоціанатів з вініловими мономерами?

Синтез кополімерів з ізоціанатів і ненасичених мономерів, по-перше, дає можливість застосувати різні ініціювання реакцій шляхом активування за різними механізмами обох реакційноздатних реагентів, тим самим розширюється вибір ініціаторів і каталізаторів реакції; по-друге, дає змогу регулювати будову кополімеру, змінюючи співвідношення фрагментів основного ланцюга, тобто модифікуючи як полімери ненасичених мономерів ізоціанатами і продуктами їх структурування, так і поліізоціанати вуглеводними та іншими ланками; по-третє, відкриває шля-

хи одержання реакційноздатних, в тому числі термореактивних, олігомерів, які можуть бути використані далі у хімічних процесах, а наявність функційних груп різної природи (ізоціанатної і вінілової) дає змогу затверднювати їх за різними механізмами.

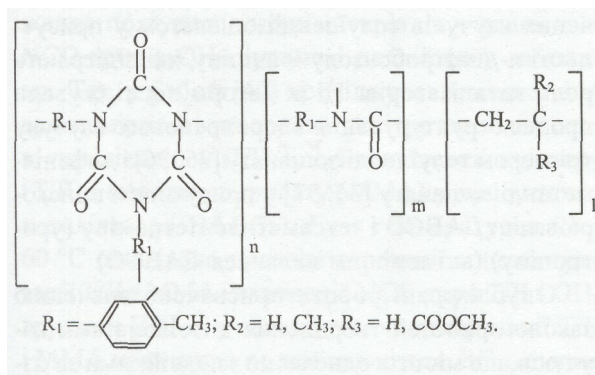
Реакційна здатність ізоціанатів визначається великою мірою тим, що в NCO-групі атом вуглецю має позитивний заряд, а атоми азоту і кисню - негативні, тобто вуглецю притаманні електроноакцепторні властивості, а азоту й кисню - електронодонорні [7].

Спираючись на результати квантово-хімічних розрахунків, було зроблено спробу оцінити донорно-акцепторну взаємодію між реагентами з NCO-групами і поляризованим подвійним зв'язком на модельній системі метилізоціанат (МЩ) - метилметакрилат (ММА) [8]. Для оцінки реакційної здатності молекул був використаний орбітальний підхід Фукуї [9] в наближенні ізольованої молекули. Аналіз граничних молекулярних орбіталей цієї системи дозволив зробити висновок [8], що взаємодія між ізоціанатом і метилметакрилатом по ненасичених зв'язках можлива з участю активних центрів електронодонорної природи. Такими активними центрами можуть бути азотвмісні органічні основи [10-12], радикали, що утворюються в результаті розпаду ініціатора [13-15], або електрон (в умовах електрохімічного ініціювання) [16,17]. Враховуючи значення енергій граничних молекулярних орбіталей каталізаторів і реагентів, у роботі [8] проведено донорно-акцепторну класифікацію пар реагент - каталізатор з використанням співвідношення [18]:

$$|E_{ВЗМО}^D - E_{НВМО}^A| < |E_{ВЗМО}^A - E_{НВМО}^D|,$$

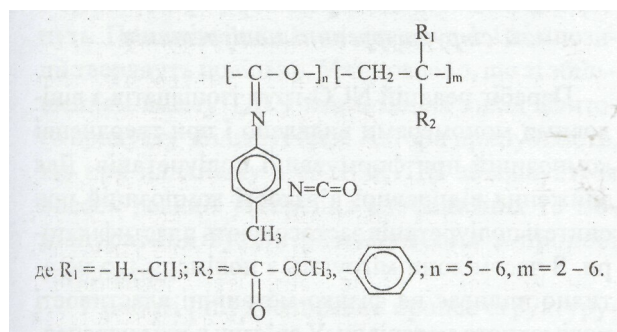
де $E_{ВЗМО}^D$, $E_{НВМО}^D$ - енергії вищої заповненої і нижчої вакантної молекулярних орбіталей (ВЗМО і НВМО відповідно) донора; $E_{ВЗМО}^A$, $E_{НВМО}^A$ - енергії ВЗМО і НВМО акцептора.

згідно з проведеною класифікацією, традиційні амінні каталізатори - триметиламін, триетилендіамін (ДАБКО), 2,4,6-трис-(диметиламіно)метил) фенол можуть виступати донорами електронів у стосунку до обох ненасичених зв'язків і бути каталізаторами кополімеризації ММА з МЩ. Беручи до уваги розподіл зарядів у ізоціанатній і вініловій групах, зроблено припущення, що переважною є взаємодія змінного каталізатора з ізоціанатом [8]. Це може сприяти не тільки активуванню ізоціанату для подальшої кополімеризації, а й його гомополімеризації. Було виявлено [8] також, що каталітичним центром може бути карбамід, меншою мірою - уретан,



Це можна пояснити тим, що передусім проходить реакція поліциклотримеризації ТДІ до утворення гелю, яка в твердій фазі значно уповільнюється, а NCO-групи, що не вступили в реакцію, взаємодіють з C=C-зв'язками вінілового мономера з утворенням кополімерних фрагментів [12]. Висновок про одержання кополімерів такої ж будови був зроблений В. Г. Матюшовою [15] на основі даних елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії при кополімеризації ТДІ з метилметакрилатом і стиролом в умовах електрохімічного ініціювання. При цьому було відзначено, що при електрохімічному ініціюванні відбувається гомополімеризація гексаметилендіізоціанату в результаті розкриття C=O-зв'язку ізоціанатної групи. У процесі полімеризації гексаметилендіізоціанату беруть участь обидві ізоціанатні групи з можливим утворенням внутрішньо- і міжмолекулярних макроциклів [15].

Кополімеризацією ізоціанатів з вініловими мономерами (метилметакрилатом і стиролом) за катіонним механізмом у присутності каталізатора TiCl_4 в розчині хлороформу при кімнатній температурі у вакуумі одержано полімери ацетальної структури, що підтверджується даними елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії [15,25]:

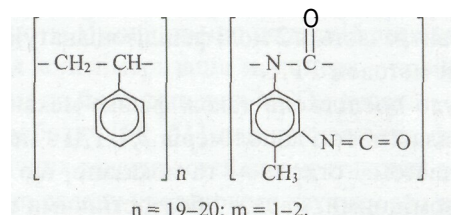


Катіонна кополімеризація Ізоціанатів з метилметакрилатом і стиролом відбувається з утворенням проміжних стабільних комплексів TiCl_4 з ароматичним кільцем фенілізоціанату і стиролу [26] і активних комплексів TiCl_4 з ненасиченими зв'язками метилметакрилату і стиролу [27], а також зі зв'язками N=C і C=O ізоціанатної групи. Експериментальні дані [28] свідчать про

переважну поляризацію зв'язку C=O ізоціанату. Тобто умовою кополімеризації ізоціанатів з вініловими мономерами у присутності TiCl_4 є утворення карбонієвих іонів по карбонільній групі ізоціанату й активного комплексу по ненасиченому зв'язку вінілового мономера [25].

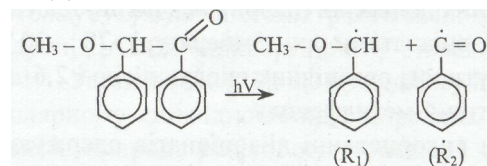
Радикальна кополімеризація ізоціанатів з ненасиченими мономерами при термо-, фото- або γ-ініціюванні протікає по N=C зв'язку ізоціанатної групи [12-14, 20].

При додаванні до суміші стиролу з 2,4-толуїлендіізоціанатом пероксидних ініціаторів (1,5 %-ї суміші пероксиду бензоїлу і гідропероксиду ізопропілбензолу у співвідношенні 1:1) уже при кімнатній температурі відбувається утворення аморфного порошку блідо-жовтого кольору з температурою розм'якшення 115-120 °C і характеристичною в'язкістю $[\eta] = 0,235$. Елементний і функційний аналіз, а також дані ГЧ-спектроскопії дали змогу зробити висновок, що полімер має таку будову [7]:

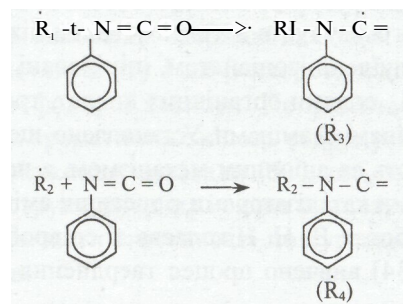


Досліджено процес фототверднення композицій на основі ізоціанатів і вінілових мономерів. Методами ЕПР, ІЧ-спектроскопії і газорідинної хроматографії (ГРХ) встановлено, що ізоціанати при дії УФ-світла у присутності фотоініціаторів вступають у взаємодію з вініловими мономерами, ініціюючи гомополімеризацію вінілових мономерів, вони входять у полімерний ланцюг у ролі телогена [14]. Схему утворення вільних радикалів у присутності метилового етера бензоїну (МЕБ) автори роботи [14] представляють таким чином:

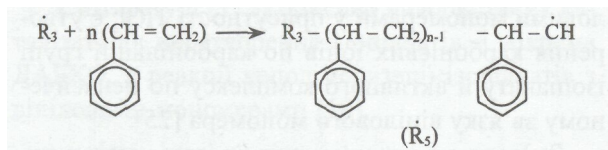
1. Дисоціація МЕБ під дією УФ-світла:



2. Взаємодія вільних радикалів МЕБ з фенілізоціанатом:



Активні радикали R_3 і R_4 здатні ініціювати гомополімеризацію стиролу:



Закінчення ланцюга може відбуватися або за рахунок реакції диспропорціонування радикалів стиролу, або за рахунок взаємодії їх з активними радикалами фенілізоціанату. Автори робіт [П-І 5] також не виключають можливості появи йон-радикалів при дії УФ-світла [14] та у присутності пероксидів [13-15]. У цьому випадку приєднання з боку радикального кінця полімерного ланцюга відбувається з більшою швидкістю, і полімер буде збагачений тим мономером, який здатний полімеризуватися за вільнорадикальним механізмом, наприклад стиролом. Цим пояснюється і доволі низький ступінь перетворення ізоціанату порівняно зі стиролом (на 15 молів стиролу витрачається 2 молі фенілізоціанату), визначений методом ГРХ.

Було досліджено також фізико-механічні та інші властивості кополімерів 2,4-ТДІ з метилметакрилатом і стиролом та показано, що вони є високоміцними, масло- і бензостійкими полімерами [23].

2. Твердження ненасичених полімерів і каучуків ізоціанатами

Відомо, що ізоціанати використовуються як вулканізуючі агенти синтетичних каучуків, що містять ненасичені зв'язки. Уперше на можливість хімічної взаємодії каучуків з ізоціанатами вказано в роботі [29] на прикладі натрійбутадієнового каучуку і триізоціанаттрифенілметану.

У патенті [30] запропоновано взаємодію ненасичених полімерів (наприклад, полібутадієну) з моноізоціанатами при температурі $-78 : -30^\circ\text{C}$ у присутності органічних сполук літію і 2,6-дитретбутил-4-метилфенолу.

При використанні діізоціанатів одержують вулканізовані каучуки за рахунок зшивання окремих ланцюгів ненасичених каучуків. Автори роботи [31] вивчали реакції бутадієнового і хлоропренового каучуків з гексаметилендіізоціанатом і толуїлендіізоціанатом, ініційовані H-BuLi , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, солями органічних кислот, третинними фосфінами й амінами. Установлено, що реакції протікають за аніонним механізмом, а найбільш активними каталізаторами є третинні аміни.

У роботах В. Н. Ніколаєва зі співробітниками [32-34] вивчено процес тверднення ненаси-

чених каучуків толуїлендіізоціанатом у присутності η -динітробензолу й аніліну, які відіграють роль каталізаторів. Ці ж автори досліджували процес структурування хлоропренового каучуку тримером толуїлендіізоціанату [35,36] і дифенілметандіізоціанату [36,37] у присутності прискорювачів: ДАВСО і гексаметилентетраміну (уротропіну) (активнішим виявився ДАВСО).

Опубліковані роботи присвячено вивченню закономірностей тверднення діізоціанатами каучуків, що містять одночасно з подвійними зв'язками й інші функційні групи: гідроксильні, карбоксильні, епоксидні, уретанові. Так, в роботі [38] вивчався процес тверднення поліфункційного олігодієнуретанепоксиду толуїлендіізоціанатом у присутності третинних амінів. Автори вказують на можливість перебігу різних реакцій одночасно з процесом взаємодії ізоціанатних груп з ненасиченими зв'язками.

З метою підвищення стійкості полімерів до процесів старіння внаслідок присутності в продуктах реакції залишкової ненасиченості було зроблено спробу модифікації поліетилену ізоціанатами. При цьому було показано [39], що зразки поліетилену, модифікованого невеликою кількістю ізоціанатів (0,1-2,0 % мас.), нічим не поступаються відправним зразкам, а такі фізико-механічні характеристики модифікованих ізоціанатом поліетиленових зразків, як стійкість до розтріскування, межа плинності й відносне видовження при розтягуванні покращуються; в свою чергу, зменшення величини нормальних напружень (s) зумовлює зменшення розбухання екструдата і сприяє одержанню виробів зі стабільними розмірами [39].

3. Вінілові мономери як активні пластифікатори при синтезі й структуруванні поліуретанів

Перебіг реакцій NCO-груп ізоціанатів з вініловими мономерами виявлено і при твердненні композицій при формуванні поліуретанів. Для зниження відправної в'язкості композицій при синтезі поліуретанів застосовують пластифікатори. З часом вони мігрують з полімеру, що негативно впливає на фізико-механічні властивості полімерного матеріалу. У зв'язку з цим перспективними є «активні» пластифікатори - розріджувачі. Показано можливість застосування з цією метою вінілових мономерів [40-44]. До складу таких композицій входять, як правило, діізоціанат, гідроксилормісна сполука, третинний амін (каталізатор) і вініловий мономер. Основні процеси, які проходять в таких системах при одер-

жанні поліуретанових матеріалів, - взаємодія NCO-груп з OH-групами і подвійними зв'язками. Так, у роботі [40] досліджувались кінетичні закономірності утворення поліуретанів на основі полідієндіолу ПДІ-1, 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) і метилметакрилату (ММА) у присутності каталізатора DABCO. При температурах 25 і 60 °С одночасно проходять реакції кополімеризації ТДІ з ММА і взаємодія NCO-груп ТДІ з OH-групами ПДІ-1, а реакції гомополімеризації ТДІ і ММА практично не здійснюються. Збільшення вмісту ММА в композиції приводить до зменшення конверсії ізоціанату, що, на думку авторів [40], вказує на те, що реакційна здатність ММА нижча за ПДІ-1 в реакціях з ТДІ. Показано, що швидкість реакції ТДІ з ПДІ-1 у 400 разів перевищує швидкість взаємодії ТДІ з ММА.

У роботі [41] досліджено фототверднення композицій, що складаються з ненасиченого полієтеру і поліізоціанату. Установлено перебіг реакцій NCO-груп ізоціанату як з OH-групами, так і подвійними зв'язками полієтеру.

Автори робіт [42-44] досліджували одержання поліуретанових вулканізаторів одностадійним методом на основі етерів і естерів, діізоціанатів і вінілових мономерів у присутності каталізаторів аніонного типу. Максимальний ступінь тверднення спостерігали [4, 44] у випадку співвідношення $NCO/(OH + C=C) = 1 : 1$, за відсутності ж вінілових мономерів лінійні й розгалужені полієтери при співвідношенні $NCO/OH = 2 : 1$ не тверднули [42, 44].

Досліджено [45] закономірності тверднення олігоетеруретанметакрилатівтолуїлендіізоціанатом у присутності третинних амінів (DABCO). Найвищий ступінь перетворення NCO-груп досягається при співвідношенні $NCO : C=C = 3 : 1$, а при надлишку олігомера композиції не тверднуть. При співвідношенні цих груп 1:1 композиції тверднуть повільно. Установлено, що зі збільшенням вмісту ТДІ у композиціях вихід зшитого продукту збільшується. Автори припускають, що при надлишку в системі ТДІ збільшується внесок реакції утворення алофанатних та ізоціануратних вузлів розгалуження в процесі тверднення.

У роботі [46] досліджено процес структурування ненасичених олігоетермалеїнуретанів з кінцевими ізоціанатними групами у присутності вінілових мономерів і пероксидних ініціаторів (або при опроміненні УФ-світлом). Доведено, що проходить кополімеризація подвійних зв'язків вінілового мономера як з подвійними зв'язками, так і з NCO-групами олігоуретанакрилату.

4. Взаємопроникні полімерні системи

У деяких публікаціях [47-53] повідомлялось, що здійснювали тверднення композицій, які містять діізоціанати й вініловий мономер, у присутності третинних амінів і пероксидів з утворенням напіввзаємопроникних сіток. Одержано [47-49] взаємопроникні полімерні системи на основі діізоціанатів і полярних мономерів (ММА, акрилонітрилу, акролеїну та ін.) Показано, що відбувається не кополімеризація, а чітко розділена в часі гомополімеризація. Спочатку проходить полімеризація діізоціанату по зв'язку $C=N$ з утворенням щільного, прозорого, набухлого у полярному мономері геля, який являє собою тривимірну сітку, структурною одиницею якої є ізоціануратний цикл. Після завершення формування такої сітки ініціюється полімеризація мономера. Таким чином одержують системи у вигляді прозорих нерозчинних пластиків, що не набухають. Ймовірно, що на другій стадії відбувається кополімеризація мономера з поліізоціануратом по його кінцевих NCO-групах.

У роботах [50, 51] для покращення фізико-механічних властивостей поліуретанових композицій до складу уретанового каучуку, що тримеризується, разом з каталізатором тримеризації вводили вінілові мономер та ініціатори радикальної полімеризації з подальшим твердненням суміші при 60-90 °С. Вінілові мономер додавали до уретанового каучуку у співвідношенні 5:1. Об'єктами дослідження були поліуретанові матеріали, одержані з рідких каучуків різної ММ. Як вінілові мономер використовували ММА, БМА, стирол, ди-р-хлоретиловий етер вінілфосфонові кислоти (ДЕВ). Ініціатором радикальної полімеризації вибрано пероксид бензоїлу. Каталітичними системами для полімеризації рідкого каучуку були системи триетиламін-епіхлоргідрин, DABCO-епіхлоргідрин у співвідношенні 1:1. Установлено [51], що при одному й тому ж молярному співвідношенні відправних компонентів природа вінілового мономера суттєво впливає на фізико-механічні властивості одержаних матеріалів. Поліуретанові матеріали, синтезовані із застосуванням стиролу, більш жорсткі, ніж матеріали, одержані на основі метил- та бутилметакрилату і ди-р-хлоретилового етеру вінілфосфонові кислоти. Це пояснюється наявністю ароматичних кілець стиролу. Проведені дослідження показали [51], що, змінюючи умови структурування і склад композицій, можна регулювати властивості поліуретанових матеріалів.

На основі діізоціанатів і ряду полярних мономерів (метилметакрилату, акрилонітрилу, акролеїну та ін.) у присутності амінів і пероксидних сполук одержано взаємопроникні та напів-взаємопроникні полімерні системи одночасного утворення, досліджено кінетику їх утворення [54], морфологію [55] та інші властивості.

Із розглянутих опублікованих праць стає зрозуміло, які хімічні реакції, що приводять до одержання полімерів, проходять при твердненні композицій, до вмісту яких входять ізоціанати, вініловий мономер (полімер), каталізатори або ініціатори. Дотепер немає праць, в яких використовувалося б подвійне ініціювання кополімеризації шляхом активування як ізоціанатної компоненти, так і сполуки, що містить вініловий зв'язок. Описані способи проведення кополімеризації дають змогу напрямлено модифікувати структуру і властивості кополімерів, а одержані на їх основі матеріали знаходять застосування у різних галузях техніки.

Становлять інтерес властивості одержуваних кополімерів, описані в літературі. Розглянемо їх у наступному розділі.

5. Властивості кополімерів та сфери застосування

У ряді опублікованих праць є відомості щодо термічної та термоокислювальної деструкції кополімерів ізоціанатів з вініловими сполуками, щодо їх фізико-механічних властивостей. Автори досліджували вплив різних параметрів: співвідношення відправних реагентів, умов синтезу та інших на властивості одержуваних кополімерів, на фізико-механічні й технологічні характеристики вулканізаторів, одержуваних з ненасичених каучуків, що зшиваються ізоціанатами.

Автори праці [56] вивчали кінетику термічної і термоокислювальної деструкції кополімерів 2,4-толуїлендіізоціанату з метилметакрилатом, стиролом, акрилонітрилом по газовиділенню в умовах динамічного прогріву до 400 °С. Кополімери з однаковим мольним співвідношенням компонентів проявляють більшу термічну стабільність, ніж гомополімери ТДІ, що, на думку авторів, є наслідком утворення зшитих структур при введенні вінілових мономерів. Установлено, що температура початку інтенсивного розкладання мало залежить від природи вінілового мономера.

Результати, одержані для полімерів з різним співвідношенням відправних мономерів, показали [56], що максимальна термостабільність, ви-

кликана, на думку авторів, високим ступенем зшивання, спостерігається при співвідношенні ТДІ : вініловий мономер, що дорівнює 1,5 : 1. Висловлено припущення, що терморозклад кополімерів відбувається за механізмом деполімеризації.

У працях [57, 58] досліджено фізико-хімічні й термічні властивості кополімерів толуїлендіізоціанату з 2-метил-5-вінілпіридином, а також їхню поведінку в середовищі різних розчинників і в агресивних середовищах. Кополімери, одержані при співвідношенні відправних компонентів, близькому до стехіометричного, більш стійкі до впливу розведених розчинів лугів, кислот і органічних розчинників, що, на думку авторів, пов'язано з утворенням більш щільно зшитого кополімеру з високим виходом тривимірного полімеру. Вимірювання втрати маси кополімерів показали, що температури ендотермічного піка (мінімуму) кополімерів, за даними ДТА, становлять 360–430 °С. Кополімери ТДІ з 2-метил-5-вінілпіридином більш термостійкі, ніж кополімери з ММА, стиролом, акрилонітрилом. Так, КО-полімер ТДІ з 2-метил-5-вінілпіридином являє собою нерозчинний в органічних розчинниках прозорий склоподібний полімер з температурою розкладання 396 °С; кополімер не змінює ваги і зовнішнього вигляду при зберіганні протягом 100 годин у 5 %-х розчинах кислот і лугів, межа міцності на стискання кополімеру 300 кгс/см².

У патенті [59] описано синтез кополімеру ГМДІ і стиролу (у присутності каталізатора катіонної полімеризації SnCl₄), стійкого на повітрі до 300 °С.

На прикладі олігомерного діізоціанату і ряду етерів акрилової і метакрилової кислот шляхом фототверднення одержано плівкові матеріали, досліджено їхні фізико-механічні властивості [60]. Знайдено, що затверднені матеріали мають межу міцності на розривання 230–380 кгс/см², відносне видовження - від 20 до 550 %, модуль пружності 1300–2500 кгс/см². Показано, що для всіх одержаних зразків матеріалів збільшення вмісту ненасиченого мономера (олігомера) приводить до зменшення відносного видовження при розриванні й підвищення модуля пружності.

Високими термічними показниками характеризуються кополімери тримера ТДІ з вініловими мономерами [61, 62], особливо з 2-метил-5-вінілпіридином [63]. Так, температура розкладання кополімеру тримера ТДІ з ММА, стиролом, МА, БА, АН, за даними [62], становить 360–380 °С, а з 2-метил-5-вінілпіридином - 450 °С, межа міцності при стисканні останнього - 340 кгс/см² [63].

У роботах [64, 65] описано фосфорвмісні КО-полімери з температурою розкладання 280-290 °С.

Як вже відзначали раніше, невулканізовані каучуки одержували [66] взаємодією полімерів на основі спряжених дієнів з моноізоціанатами. Ці полімери мають високу стійкість до розчинників і підвищену міцність в сирих гумових сумішах.

Ненаповнені вулканізати на основі бутилкаучуку і ТДІ мають низькі фізико-механічні властивості [32]. Без використання п-динітробензолу одержують дуже неміцні вулканізати, а вулканізати, одержані без ТДІ, мають низьку межу міцності при розриванні (0,82 кгс/см²) і значне остаточне видовження (80 %), хоча й високе відносне видовження (450 %). Вулканізати, одержані при одночасному використанні п-динітробензолу і ТДІ, не мають залишкового видовження. При збільшенні вмісту η-динітробензолу у відправній композиції з 1 до 5 % межа міцності при розриванні вулканізату збільшується з 8 до 33 кгс/см². Введення ТДІ у композицію, що містить каучук (бутилкаучук), η-динітробензол і анілін (каталізатор - 1 %), приводить до суттєвого збільшення міцності й повного зникнення залишкового видовження.

У роботах [35-37] досліджено процес структурування хлоропренового каучуку ізоціанатами (тримером ТДІ і ДФМДІ) у присутності прискорювачів, вивчено вплив часу і температури тверднення, природи і кількості вулканізуючого агента, природи і кількості прискорювача на фізико-механічні властивості вулканізаторів. Дані, наведені в праці [37], отримано при порівнянні властивостей гум на основі хлоропренового каучуку, вулканізованого ізоціанатами, з вулканізатами, одержаними з використанням стандартних вулканізуючих систем. Показано, що за деякими властивостями (опір розриванню наповнених сажею систем, залишкове видовження, твердість, еластичність, міцність на розривання, адгезія до металу) описані вулканізати перевершують стандартні системи, хоча за низкою показників (відносне видовження, опір стиранню, стійкість у різних середовищах) поступаються стандартним.

У працях [38, 42, 44, 66, 67] вивчено термічні й фізико-механічні властивості модифікованих поліуретанів, одержаних шляхом тверднення ненасичених каучуків (ПДІ-ЗА [38, 66, 67]) і гідроксиловмісних поліетерів (у присутності вінілових мономерів [42, 44]), які містять різні функційні групи. Так, у працях [66, 67] досліджено термостійкість і закономірності деструкції систем на основі ПДІ-ЗА та діізоціанатів, показано вплив співвідношення відправних компонентів, наповнювачів, визначено температуру інтенсивного

розкладання. Методом ДТА встановлено [38], що інтенсивне розкладання полімеру на основі ПДІ-ЗА і ТДІ починається при температурі -380 °С.

У роботах [42, 44] досліджено фізико-механічні властивості поліуретанових вулканізаторів, одержаних отвердненням лінійних і розгалужених етерів і естерів різної ММ діізоціанатами у присутності вінілових мономерів і каталізаторів аніонного типу. Кращі показники межі міцності при розриванні одержано при використанні ММА і стиролу, а відносне видовження вище у композиції з БМА [42].

Автори роботи [46] досліджували фізико-механічні й термічні властивості кополімерів ненасичених і вінілових мономерів, а також матеріали на їх основі. Показано, що характеристики міцності можна варіювати у широких межах, змінюючи структуру відправних компонентів. Із збільшенням «ароматичності» і ступеня сітчастості досліджених кополімерів їх твердість, жорсткість і когезійна міцність зростають. Тепло- і термостійкість кополімерів також зростає зі збільшенням жорсткості сегментів і щільності зшивання. Теплостійкість (по Віку) у середньому не перевищує 150 °С, температура розкладання сягає високих для поліуретанових матеріалів значень - 300-350 °С. Установлено, що досліджувані композиції мають хороші плівкотвірні властивості й можуть тверднути на повітрі. Композиції, які містять олігоетеруретани з кінцевими NCO-групами і стиролом були випробувані як зв'язувальні для склопластиків. Показано, що твердість і міцність склопластиків змінюються залежно від використовуваного діізоціанату і зменшуються в ряду: ДФМДІ > ТДІ > ГМДІ.

Аналіз опублікованих праць засвідчує широкі можливості застосування реакції кополімеризації ізоціанатовмісних і ненасичених мономерів та полімерів, самих кополімерів у різних галузях техніки. Так, ізоціанати входять до складу адгезивів, які використовуються для кріплення ненасичених каучуків до металу [29], поліаміду [68]. Композиції, які містять ненасичені мономери й ізоціанатовмісні преполімери, застосовують для одержання еластичних пінополіуретанів і клеїв та каучуків, що зшиваються під дією вологи [69, 70], світло-, тепло-, атмосферостійких, стійких до тертя; які швидко сохнуть при низьких температурах покриттів з доброю адгезією [45, 46, 71], працюють в агресивних середовищах в умовах підвищених температур [43], декоративних, антикорозійних твердих лаків [46, 71], плівкових матеріалів [46, 60], волокон, пін [70], компаундів [45], як зв'язувальні для композиційних матеріалів [45, 46, 72] з підвищеною міцністю

до удару, водостійкістю, для виготовлення зносостійкої гуми [73], виготовлення ущільнювачів, прокладок, герметиків, шпаклівок, що застосовуються на будівництві, електро- та радіотехнічній промисловості, машинобудуванні [74].

II. Металовмісні полімери

Здатність ізоціанатів взаємодіяти з ненасиченими сполуками, яку розглянуто у попередньому розділі огляду, та поява β -дикетонатів, функціоналізованих ненасиченими замісниками, зробили можливим використання відомого в хімії полімерів методу кополімеризації для одержання металовмісних полімерів. Зважаючи на те, що такий підхід до синтезу металовмісних полімерів є новим, становить науковий і практичний інтерес, коротко зупинимося на тому, які існують шляхи синтезу металовмісних полімерів, розглянемо, що відомо стосовно взаємодії функціоналізованих β -дикетонатів перехідних металів з ізоціанатами.

1. Полімери на основі функціоналізованих β -дикетонатів металів

Існують різні підходи до синтезу металополімерів. Зокрема, одержано металовмісні полімери з іонами металу у вузлах зшивання взаємодією функційних груп полімерів з солями металів [25, 26]. Металовмісні полімери можна синтезувати також гомополімеризацією ненасичених мономерів. Прикладом процесу гомополімеризації є полімеризація ненасичених β -дикетонатів металів, які містять спряжені та не спряжені з металоциклом подвійні зв'язки [77-79], що протікає за такою схемою:

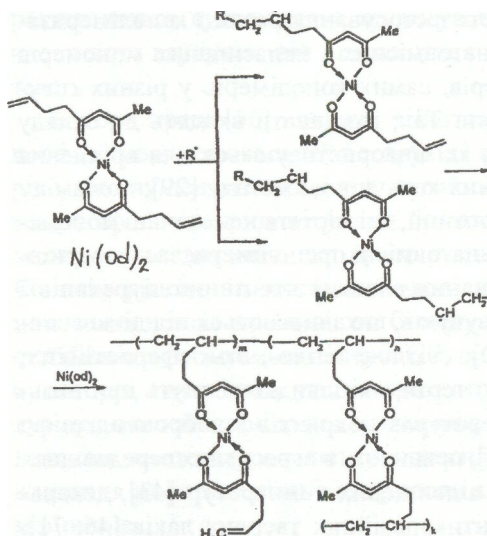
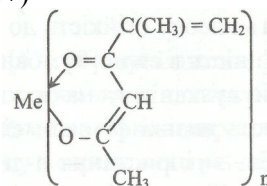


Схема радикальної полімеризації β -дикетонатів металів з ненасиченими замісниками у присутності ініціатора 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрилу)

Дослідження радикальної полімеризації (ініціатор 2,2'-азо-біс(ізобутиронітрил)(АІБН)) хелатних комплексів ізопропенілацетилацетону (метакроїлацетону) з $Mn(2+)$, $Co(2+)$, $Ni(2+)$, $Cr(3+)$, $Cu(2+)$, $Fe(3+)$



показали [77], що в цілому швидкість полімеризації хелатних комплексів нижча, ніж некоординованого ліганда, і змінюється в ряду $Mn(2+) > Co(2+) > Ni(2+) > Cr(3+)$. Щодо комплексів $Si(2+)$ і $Fe(3+)$, то ступінь перетворення їх при полімеризації незначний. На думку авторів [77], координація ненасиченого β -дикетону іонами металів приводить до зниження реакційної здатності вінілової групи за рахунок ефекту її додаткового спряження з d-електронами металу. При цьому реакційна здатність металовмісних мономерів на основі β -дикетонів залежить від будови мономера і визначається електронною конфігурацією центрального атома [77-79].

Можливим шляхом одержання металополімерів є взаємодія хімічно активних сполук з функційними групами металовмісних мономерів. З використанням такого підходу було синтезовано поліуреткарбаміди на основі макродіізоціанатів і β -дикетонатів тривалентних металів $Co(3+)$, $Cr(3+)$, $Fe(3+)$, $Al(3+)$, у хелатні кільця яких введено функційні групи [80].

Металовмісні поліуретанкарбаміди одержували змішуванням еквімольних кількостей макродіізоціанатів з амінопохідними хелатів $Co(3+)$, $Cr(3+)$, $Fe(3+)$, $Al(3+)$, попередньо розчинених у диметилформаміді, за такою схемою:

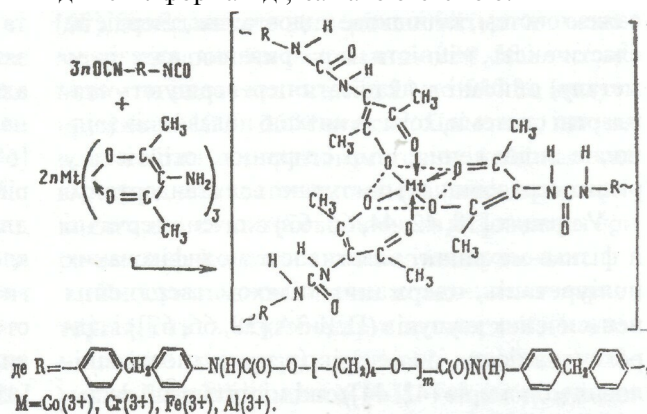


Схема одержання металовмісних поліуретанкарбамідів взаємодією макродіізоціанату (на основі оліготетраметиленгліколю (ОТМГ-1000) і 4,4'-дифенілметандіізоціанату) з амінопохідними β -дикетонатами $Co(3+)$, $Cr(3+)$, $Fe(3+)$, $Al(3+)$

У таких полімерних сітках гнучким блоком є олігоетерна складова, а жорсткий блок являє собою ізоціанатні фрагменти, зв'язані з хелатом металу. Щоб простежити вплив металу на властивості поліуретанкарбаміду з іоном металу у вузлі зшивання, був синтезований сітчастий поліуретан на основі того ж макродіізоціанату, але зшитий триметилпропаном, за такою схемою:

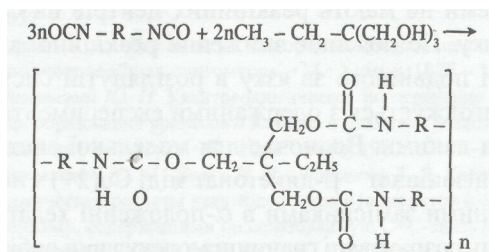


Схема одержання сітчастого поліуретану, зшитого триметилпропаном

Порівняння температурної залежності питомої теплоємності модельного сітчастого поліуретану з металовмісними поліуретанкарбамідами свідчить про зміщення температур початку і кінця склування металовмісних поліуретанкарбамідів у низькотемпературну область (табл. 1).

Різна термічна поведінка металовмісних полімерів у порівнянні з модельною поліуретановою сіткою (зниження T_g , звуження ΔT , зменшення ΔC_p) (табл. 1) викликана різним впливом металів на структурну організацію полімерних сіток, що пов'язано з утворенням додаткових міжмолекулярних координаційних зв'язків.

Зміна цих параметрів пов'язана зі зміною ступеня упаковки у вузлі зшивки і обмеженням рухливості олігоетерної складової [80].

Таблиця 1. Температурні характеристики полімерів, одержаних на основі оліготетраметиленгліколя ОТМГ-1000

Зразок	T , К (дані ДСК)				ΔC_p , кДж/(кг·К)
	T_n	T_k	T_{cp}	ΔT	
ОТМГ-1000	183	195	189	12	0,318
Модельна ПУ-сітка ¹	213	248	230,5	35	0,530
Со-полімер ²	198	223	210,5	25	0,460
Ст-полімер ³	201	225	213	24	0,430
Fe-полімер ⁴	211	233	222	22	0,440
Al-полімер ⁵	211	223	217	12	0,400

¹ Поліуретан, одержаний взаємодією макродіізоціанату (на основі оліготетраметиленгліколя ОТМГ-1000 і 4,4'-дифенілметандіізоціанату) з триметилпропаном.

²⁻⁵ Поліуретани, одержані взаємодією макродіізоціанату (на основі оліготетраметиленгліколя ОТМГ-1000 і 4,4'-дифенілметандіізоціанату) з β -дикетонатами Со(3+), Ст(3+), Fe(3+), Al(3+), відповідно.

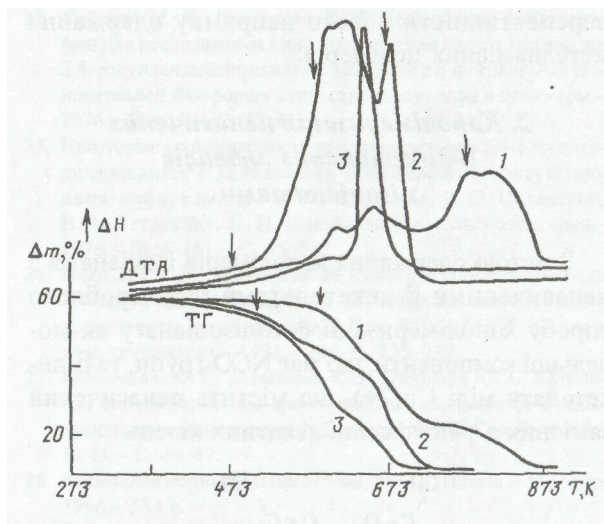


Рис. 1. Криві ТГ і ДТА зразків поліуретанкарбамідів, одержаних взаємодією макродіізоціанату (на основі оліготетраметиленгліколя (ОТМГ-1000) і 4,4'-дифенілметандіізоціанату) з триметилпропаном (1), β -дикетонатом Ст(3+) (2), β -дикетонатом Со(3+) (3)

Наявність сполук металів у полімерній матриці знижує температури початку розкладу поліуретанових матеріалів приблизно на 70 К [80]. Таке зниження температури можна пояснити каталізом процесу окислення іонами металів [81]. Процес розкладу металовмісних зразків відбувається у вузькому температурному інтервалі й супроводжується сильним екзотермічним ефектом (криві ТГ і ДТА, рис. 1).

Металовмісні поліуретани та поліуретанкарбаміди з підвищеною термостабільністю при 200 °С одержано взаємодією діізоціанатів з β -дикетонатами берилію з NH_2 і OH -групами в γ -положенні хелатного кільця [82].

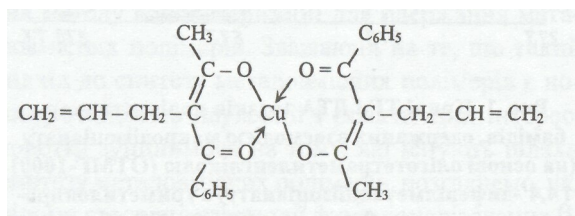
Було показано, що метали, зв'язані з полімерною матрицею координаційними зв'язками, впливають на структуру полімеру аналогічно металам, введеним у полімер внаслідок утворення іонних зв'язків [83, 84]. Це пов'язано з тим, що вплив металів на структуру полімеру зумовлений не природою зв'язку метал - полімер, а здатністю фрагментів ланцюга, що містять іони металів, вступати в міжмолекулярні донорно-акцепторні взаємодії з функційними групами, які входять до складу гнучких блоків макромолекул, що приводить до розпушення структури і деякого збільшення розмірів областей неоднорідностей [80].

Таким чином, розглянувши наявні в літературі відомості стосовно взаємодії ізоціанатів з ненасиченими сполуками і можливі шляхи синтезу металополімерів, можна зробити висновок про

перспективність нового напрямку одержання металовмісних полімерів.

2. Кополімеризація ненасичених β -дикетонатів металів з ізоціанатами

З метою одержання кополімерів ізоціанатів з ненасиченими β -дикетонатами було зроблено спробу кополімеризації фенілізоціанату як модельної компоненти, що має NCO-групи, та β -дикетонату міді $\text{Cu}(2+)$, що містить ненасичений замісник в γ -положенні хелатних кілець



у присутності ініціатора радикальної полімеризації 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрила. Реакцію проводили в толуолі при температурі 80 °С.

Кінетика перетворення NCO-груп та аналіз продуктів реакції, виділених кількісно, дозволили зробити висновок, що в процесі взаємодії ізоціанату з ненасиченим β -дикетонатом міді $\text{Cu}(2+)$ мають місце кілька конкурентних реакцій, причому швидкість перебігу побічної реакції утворення вторинних похідних карбаміду більша за швидкість утворення кополімеру, що, на нашу думку, є результатом невисокої реакційної здатності ненасичених замісників β -дикетонату міді $\text{Cu}(2+)$, що може бути пов'язано з впливом металу на реакційну здатність подвійного зв'язку.

Для оцінки реакційної здатності використаних нами реагентів було проведено квантово-хімічні розрахунки модельної системи фенілізоціанат - β -дикетонат міді $\text{Cu}(2+)$, що містить ненасичений замісник в γ -положенні хелатних кілець. Розрахунки виконано напівемпіричним методом ZINDO з оптимізацією геометричних параметрів молекул. Оптимізацію проводили з точністю

$$\text{до } \max \left| \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{i=1,3} \leq 0,01 \text{ еВ/Å. Для оцінки реакцій-}$$

ної здатності молекул було використано орбітальний підхід Фукуї [9]. Як показано раніше [8, 83], для модельної системи метилметакрилат та метилізоціанат, що містять ненасичені $\text{C}=\text{C}$ та $\text{M}=\text{C}$ -зв'язки, вузлова будова граничних орбіталей цих молекул робить малоімовірною їх без-

посередню взаємодію. Завдяки наявності вузла НВМО на $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку ММА активація цього зв'язку стає можливою у присутності донора електрона.

Аналіз реакційної здатності модельної системи фенілізоціанат - β -дикетонат міді $\text{Cu}(2+)$ з ненасиченими замісниками в γ -положенні хелатних кілець показує, що граничні орбіталі такої системи не мають реакційних центрів на $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку. Це пояснює зниження реакційної здатності подвійного зв'язку в розглянутій системі та узгоджується з одержаними експериментальними даними. Водночас для модельної системи фенілізоціанат - β -дикетонат міді $\text{Cu}(2+)$ з ненасиченими замісниками в α -положенні хелатних кілець розраховані граничні молекулярні орбіталі мають реакційні центри на $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку. Як і для поляризованого $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку метилметакрилату, НВМО модельної системи з α -замісниками також має вузол на подвійному зв'язку і може активуватись у присутності електронодонорної сполуки.

Отже, згідно з одержаними результатами, реакційна здатність ненасичених α -замісників у хелатних сполуках міді має бути вищою, ніж реакційна здатність ненасичених γ -замісників. Цей результат не суперечить нашим експериментальним даним та узгоджується з експериментальними даними, описаними в літературі [84].

* * *

Огляд опублікованих в літературі робіт, присвячених дослідженню реакцій кополімеризації органічних ізоціанатів з ненасиченими сполуками і відомих з літератури шляхів синтезу металополімерів, дозволяє нам зробити висновок про перспективність нового напрямку одержання металовмісних полімерів кополімеризацією ізоціанатів з металовмісними сполуками, функціоналізованими ненасиченими замісниками, а одержані таким чином полімери будуть поєднувати властивості як органічної матриці, так і металовмісної компоненти.

Дослідження закономірностей процесу кополімеризації ізоціанатів з ненасиченими β -дикетонатами перехідних металів допоможе виявити вплив положення ненасиченого замісника на реакційну здатність металовмісних сполук при активації процесу кополімеризації за різними механізмами (ініціювання, каталіз) та в широких межах спрямовано регулювати структуру й властивості синтезованих кополімерів і матеріалів на їх основі.

1. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов.- М.: Химия, 1968.- 470 с.
2. The chemistry of cyanates and their thio derivatives / Edited by Sami Patai. Chichester: John Wiley & Sons, 1977- 1300 p.
3. Wirpsza Z. Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications.-N.Y.: Ellis Horwood, 1993- 517 p.
4. Волошановський І. С. Функціональні полімери на основі β-дикетонів і порфіринів // Автореф. дис.... докт. хім. наук: 02.00.06 Київський нац. ун-т- К., 2001- 32 с.
5. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. 2-оксазолидоны // Успехи химии.-1983.-Т. 52.-Вып. 6.-С. 1018-1052.
6. Берлин А. А., Шутков Ф. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров.- М.: Химия, 1978- 296 с.
7. Нізельський Ю. Н. Квантовохимическое исследование реакции образования уретанов // Катализ и механизм реакций образования полимеров.-К.: Наук, думка, 1980.-С. 77-100.
8. Нізельський Ю. Н., Козак Н. В., Липатова Т. Э. Квантовохимические расчеты взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими поляризованную C=C-связь // Укр. хим. журнал.- 1987- 53, № 7- С. 772-777.
9. Фудзимото Х., Фукуи К. Межмолекулярные взаимодействия и химическая реакционная способность // Реакционная способность и пути реакции.- М.: Мир, 1977.- С. 30-63.
10. Исследование совместной сополимеризации 2,4-толуилдиизоцианата и виниловых мономеров в присутствии 1,4-дизобилкло-2,2,2-октана / В. Н. Николаев, М. М. Ижеева, Ю. Д. Семчиков // Высокомолек. соед. Сер. А.- 1980.- 22, №4.-С. 857-861.
11. Николаев В. Н., Быстрина В. В., Николаева Л. И. Исследование некоторых закономерностей сополимеризации диизоцианатов с 2-метил-5-винилпиридином // Фосфорорганические соединения и полимеры.- 1977.- Вып. 1.- С. 32-35.
12. Файнлейб А. М., Нізельський Ю. Н. Реакции в системе изоцианат-виниловый мономер и структура образующихся полимеров // Укр. хим. журнал.- 1987-53, № 8-С. 877-880.
13. Омельченко С. И., Матюшова В. Г. К вопросу об исследовании реакции стирол — изоцианат // Высокомолек. соед. Сер. Б.- 1969.- И, № 1.- С. 7-Ю.
14. Исследование процесса фотоотверждения изоцианатсодержащих олигомеров / В. Г. Матюшова, А. В. Шевчук, В. П. Доценко и др. // Высокомолек. соед. Сер. А.- 1980.- 22, №6.-С. 1233-1238.
15. Матюшова В. Г. Радикальная и ионная сополимеризация изоцианатов и ненасыщенных мономеров // Автореф. дисс. ... докт. хім. наук: 02.00.06 Ин-т химии высокомолек. соед.-К., 1988.- 36 с.
16. Липатова Т. Э., Матюшова В. Г., Наражайко Л. Ф. Электроиницирование полимеризации ненасыщенного изоцианатсодержащего олигомера // Высокомолек. соед. Сер. А.- 1986.- Т. 28.- № 8.- С. 1676-1680.
17. Электроиницированная совместная полимеризация фенилдиизоцианата и метилметакрилата / В. Г. Матюшова, Т. Э. Липатова, Т. С. Храмова, Ю. П. Гомза // Укр. хим. журн.- 1987.- Т. 53.- № 10.- С. 1105-1109.
18. Эпютис Н. Структурная теория органической химии.-М.: Мир, 1981.-330 с.
19. Николаев В. Н., Сайкина М. К., Николаева Л. И. Полярографическое исследование реакции сополимеризации 2,4-толуилдиизоцианата с некоторыми виниловыми мономерами // Ж. общ. химии.- 1973.-43.-Вып. 9.-С. 1894-1896.
20. Николаев В. Н., Сайкина М. К., Николаева Л. И. Полярографическое исследование реакции сополимеризации некоторых диизоцианатов с метилметакрилатом // Ж. общ. химии.- 1976- 46- Вып. 3.- С. 636-638.
21. К вопросу о сополимеризации 2,4-толуилдиизоцианата с некоторыми виниловыми мономерами / В. Н. Николаев, А. В. Косточко, А. И. Петров, Р. А. Лазарев, М. М. Ижеева, А. А. Матвеева, В. М. Лукашин // Химия и химическая технология: Сб. науч. ст.-Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1971.- Вып. 2.-С. 17-22.
22. Сайкина М. К., Николаева Л. И. Применение полярографии для исследования кинетики реакции сополимеризации 2,4-толуилдиизоцианата с некоторыми виниловыми мономерами // Фосфорорганические соединения и полимеры.- 1976.-Вып. 2.-С. 77-81.
23. Некоторые закономерности сополимеризации 2,4-толуилдиизоцианата с виниловыми мономерами в присутствии диметилформамида / В. Н. Николаев, Р. С. Цеханский, В. А. Петрухина, Л. И. Николаева // Высокомолек. соед.- 1976.-Вып. 161.-С. 45-51.
24. Николаев В. Н., Кольцов Н. И. Кинетика сополимеризации 2,4-толуилдиизоцианата с виниловыми мономерами в присутствии диметиламина // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология.- 1981.- 24.- С. 235-239.
25. Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Катионная сополимеризация ароматических изоцианатов с ненасыщенными мономерами // Докл. АН УССР. Сер. Б.-1987.- № 11.-С. 44-47.
26. Катионная полимеризация / Под. ред. П. Пеша.- М.: Мир, 1966.- 584 с.
27. Bur A. J., Fetters L. F. Chains structure, polymerization and conformation of polyisocyanates // Chemical Reviews.- 1976,- 76, № 6.- Р. 727-746.
28. Матюшова В. Г., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Катионная и анионная полимеризация фенилдиизоцианата // Докл. АН УССР. Сер. Б.- 1987.- № 2.- С. 49-52.
29. Медведева А. М., Дерягин Б. В., Жеребков С. К. Исследование адгезионных явлений при креплении резины к металлу клеем «Лейконат» // Коллоидн. журн.- 1960.- Т. 22.- №2.-С. 217-222.
30. Пат. 8618 Япония, кл. 26(3) D 211, C 08 d. Способ получения невулканизованных каучуков / Д. Фурукава, С. Ямасита, Ц. Харада, И. Арай - Заявл. 19.11.68; опубл. 13.03.72.
31. Peruchin J. W., Archirejew W. P., Kusnezow E. W. Über die Reaction von Polydienen mit Isozyanaten bei anionischer Initiierung // Plast. und Kautsch.- 1975- 22- С. 394-396.
32. Исследование взаимодействия бутилкаучука с толуилдиизоцианатом и п-динитробензолом / В. Н. Николаев, Л. Г. Ерхова, А. Н. Глебов, М. М. Ижеева, В. Г. Петров, С. Д. Привалова.- Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1977.- 13 с.- Деп. в ВИНТИ 7.06.77 г., № 2264 - 77 Деп.
33. Исследование взаимодействия непредельного каучука СКД-ЛП с 2,4-толуилдиизоцианатом в присутствии п-динитробензола / В. Н. Николаев, М. М. Ижеева, А. Н. Глебов, Л. Г. Ерхова, В. Г. Петров.- Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1977.- 14 с.-Деп. в ВИНТИ 22.08.77 г., № 3370 - 77 Деп.
34. Николаев В. Н., Ижеева М. М., Кириллова В. Т. Исследование некоторых закономерностей взаимодействия макродиизоцианата с компонентами резины на основе СКЭПТ-40 // Каучук и резина- 1984.- № 3.- С. 15.
35. Исследование структурирования хлоропренового каучука тримером 2,4-толуилдиизоцианата в присутствии ускорителей / Г. К. Лобачева, С. Д. Привалова, В. Н. Николаев, С. Н. Конохов, Р. С. Цеханский // Высокомолекулярные соединения. Ярославль: Ярослав, гос. пед. ин-т.- 1975- Вып. 151.-С. 78-87.
36. Исследование процесса структурирования хлоропренового каучука диизоцианатами в присутствии ускорителей / С. Д. Привалова, Г. К. Лобачева, В. Н. Николаев, С. Н. Конохов // Фосфорорганические соединения и полимеры.- Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1976.- Вып. 2- С. 53-62.
37. Изучение процесса структурирования хлоропренового каучука дифенилметандиизоцианатом в присутствии ускорителей / С. Д. Привалова, Г. К. Лобачева, С. Н. Конохов, В. Е. Попов, В. Н. Николаев // Фосфорорганические соединения и полимеры.-Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1976.- Вып. 2- С. 62-68.
38. Николаев В. Н., Глебова А. Н., Ижеева М. М. Полиуретановые материалы на основе полидиенуретандиэпоксида ПДИ-3А и толуилдиизоцианата // Синтез полиуретанов / Ред. Ю. С. Липатов.- К.: Наук, думка, 1981.- С. 34-41.

39. *Архиреев В. П., Перухин Ю. В., Кочнев А. М.* Новые пути химической модификации структуры и свойств полимеров // Вест. Казан, гос. технол. ун-та.— 1998.— № 1.— С. 57-70.
40. Исследование кинетических закономерностей образования полиуретанов на основе полидиендиола ПДИ-1, 2,4-толуилендиизоцианата и метилметакрилата / В. Н. Николаев, М. М. Ижеева, Н. И. Кольцов, С. Д. Радикова.-Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1981.-10 с.-Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 25.06.81 г., № 546хп -Д81.
41. *Матюшова В. Г., Шерстюк В. П., Доценко В. И.* Фотоотверждение композиций из ненасыщенного полиэфира и полиизоцианата // Пласт. массы.-1979.- № 6.- С. 16-18.
42. Отверждение гидроксилсодержащих полиэфиров диизоцианатами в присутствии некоторых виниловых мономеров / М. М. Ижеева, В. Н. Николаев, Н. В. Глотова, Н. Г. Чекушкина // Химия и хим. технология.- Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1973.- Вып. 3.- С. 24-29.
43. Способ получения сшитых полиуретановых материалов: А. с. 540878 СССР, кл. С 08 G 18/04, С 08 G 18/67 / В. Н. Николаев, М. М. Ижеева.- № 2021180; Заявлено 6.05.74; опубл. 25.01.77.
44. *Николаев В. Н., Ижеева М. М., Чекушкина Н. Г.* Модифицирование полиуретановых композиций в процессе отверждения // Пласт, массы.- 1974.- № 6.- С. 63-64.
45. *Ижеева М. М., Николаев В. Н.* Закономерности отверждения олигоэфируретанметакрилатов толуилендиизоцианатом // Пласт, массы.- 1985.- № 3.- С. 29-31.
46. *Матюшова В. Г.* Синтез олигоэфирмалеинуретанов и исследование процесса их структурирования: Дисс.... канд. хим. наук.-К., 1969-203 с.
47. Новый тип взаимопроникающих полимерных сетчатых систем / Г. И. Беленовская, Л. С. Андрианов, Ж. Д. Чернова, Л. А. Коротнева // Докл. АН СССР.-1973.-Т. 212.-№ 3.- С. 615-618.
48. Interpenetrating polymer network based on diisocyanates and polar monomers / G. P. Belonovskaya, J. D. Chernova, L. A. Korotneva, L. S. Andrianova, B. A. Dolgoplosk, S. K. Zakharov, Yu. N. Sazanov, K. K. Kalnins, L. M. Kaljuzhnaya, M. F. Lebedeva // Europ. Polym. J.- 1976-V. 12.-№ 11.-P. 817-823.
49. Interpenetrating polymer network based on diisocyanates / G. P. Belonovskaya, T. I. Borisova, L. S. Andrianova, J. D. Chernova, Yu. V. Brestkin, L. V. Krasnner // Acta Polym.-1982.- В. 33- № 4.- С. 246-255.
50. Способ получения полиуретановых материалов: А. с. 4403886 СССР, кл. С 08 g 22/16, С 08 g 33/02. / В. Н. Николаев, А. Н. Ванюлин - Заявлено 3.01.73; Опубл. 10.06.75.
51. Полиуретановые материалы с повышенными физико-механическими показателями / В. Н. Николаев, А. Н. Ванюлин.-Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1976.- 6с.-Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 6.04.76 г., № 810176 Деп.
52. *Николаев В. Н., Глебов А. Н., Петров В. Г.* Взаимопроникающие полимерные сетки на основе диизоцианатов и виниловых мономеров // Тез. докл.V Всесоюз. совещ. по химии и физикохимии полиуретанов.- К.: Наук, думка, 1979.- С. 36.
53. *Гаврилова Н. Д., Кольцов Н. И., Николаев В. Н.* Исследование кинетики полимеризации композиций на основе толуилендиизоцианата, некоторых полиэфиров и виниловых мономеров-Чебоксары, 1984-16с.-Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 14.01.85 г., № 26 хп - 85 Деп.
54. *Липатов Ю. С., Косняк Л. Ф., Антоненко О. И.* Кинетика образования полиуретана на основе олигомерного диизоцианата и полиметилметакрилата, образованных одновременно в смеси in situ // VIII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2002», Черногловка, 9—14 сент., 2002. Тез. докл.—Москва—Черногловка, 2002.- С. 140.
55. Polyurethane-polyacrylate interpenetrating networks. 1. Preparation and morphology / J.Yang and Mitchell A. Winnik, D. Ylitalo and Robert J. DeVoe // Macromolecules- 1996.- 29, № 22- Р. 7047-7054.
56. *Николаев В. Н., Ижеева М. М.* ПХимия и технология элементорганических соединений и полимеров.- Казань: КХТИ.- 1984.- С. 80.
57. Способ получения азотсодержащих сополимеров: А. с. 585182 СССР, кл. С08 F226/06. /В. Н. Николаев, Л. И. Николаева- № 2323373; Заявлено 16.02.76; опубл. 27.12.77.
58. *Архиреев В. П., Перухин Ю. В., Кузнецов Е. В.* Исследование сополимеризации изоцианатов с непредельными соединениями мономерного ряда.— Казань: Казан, хим.-технолог, ин-т, 1979- 9 с.- Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 11.07.79г., №2931/79 Деп.
59. Пат. 60579 СРР, кл. 39 с 6, (С 08 g 22/18). Procedu de polimerizare si copolimerizare cationica a hexametilendiizocianatului /Simionescu C., Coscarla I.- № 74349; Заявлено 2.04.73; опубл. 26.04.76.
60. Исследование процесса фотоотверждения изоцианатсодержащих олигомеров / В. Г. Матюшова, А. В. Шевчук, В. П. Доценко, С. Л. Мельникова // Высокомолек. соед. Сер. А.— 1980.- Т. 22.- № 6- С. 1233-1238.
61. *Николаев В. Н., Цеханский Р. С., Николаева Л. И.* Сополимеризация метилметакрилата с тримером 2,4-толуилендиизоцианата // Высокомолекулярные соединения.- Ярославль: Ярослав, гос. пед. ин-т- 1975.- Вып. 151- С. 73-77.
62. *Николаев В. Н., Афанасьев Е. Е.* I Физикохимическое изучение неорганических соединений.— Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1976.-С. 54.
63. Способ получения азотсодержащих сополимеров: А. с. 1121269 СССР, С 08 F 226/06 / В. Н. Николаев, Л. И. Николаева // Бюл. изобр.- 1984- № 40- С. 66.
64. Способ получения фосфоразотсодержащих полимеров: А. с. 304260 СССР, кл. С 08 f 15/02. / В. Н. Николаев, А. В. Косточко, Р. А. Лазарев.- Заявлено 20.01.70; опубл. 27.09.71.
65. Способ получения фосфоразотсодержащих полимеров: А. с. 539899 СССР, кл. С 08 L 126/02. / В. Н. Николаев, В. А. Кухтин, Л. С. Шевницын, В. В. Кормачев-№ 2302296; Заявлено 24.12.75; опубл. 7.02.77.
66. Исследование термостойкости многокомпонентных полимерных систем на основе ПДИЗА и диизоцианатов / В. Н. Николаев, А. Н. Глебов, М. М. Ижеева, Г. С. Быкова, Л. А. Семьякина, С. Д. Привалова, Л. Г. Ерхова, Н. В. Багрова.- Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1978.- 12 с.- Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 27.11.78 г., № 119-535 Деп.
67. *Николаев В. Н., Кольцов Н. И., Привалова С. Д.* Исследование закономерностей деструкции модифицированных полиуретанов // Физико-химические основы синтеза и переработки / Ред. К. П. Заботин.-Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1979- Вып. 4- С. 55-60.
68. *Ерхова Л. Г., Николаев В. Н., Ижеева М. М.* Исследование крепления некоторых непредельных каучуков к полиамиду с помощью адгезивов.— Чебоксары: Чуваш, гос. ун-т, 1976.— 8 с.- Деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 6.04.76г.,№ 809/76 деп.
69. Пат. 3968089 США, кл. 260-859 R (С 08 G 18/14, С 08 L 27/001). Polymer-prepolymer composition prepared by polymerizing an ethylenically unsaturated monomer in the presence of an isocyanate-terminated prepolymer / M. Curcurida, G. F. Seranza-Опубл. 6.07.76.
70. Пат. 1447273 Англия, кл. С 3 Р (С 08 F 21/06, С 08 G 18/14.Isocyanate compositions / V. Kerrigan, P. K. Rotertshaw.— № 29002/73; Заявлено 19.06.73; опубл. 25.08.76.
71. Пат. 2031408 ФРГ, кл. С. 09 D 3/72. Lacke auf Isocyanatbasis / B. Quiring, K. Wagner.- Заявлено 25.06.70; опубл. 3.11.77.
72. Пат. 2140404 ФРГ, МКИ А 61 К 6/00. Zahnlacke aus NCO-Gruppen enthaltenden Telomerisaten / B. Quizing, K. Wagner, J. D. König-Заявлено 12.08.71; опубл. 8.04.82.
73. Износостойкая резина на основе полихлоропрена: Заявка 56-76427, Япония, кл. С 08 G 18/69, С 08 F 8/32/ Фудзии Сётаро, Марухаси Киёнобу.- № 54-152304; Заявлено 24.11.79; опубл. 24.06.81.
74. Полимерная композиция: А.с. 679598 СССР, кл. С 08 G 59/68./В. Н. Николаев, М. Н. Червяков-№ 2580570; Заявлено 15.02.78; опубл. 15.08.79.

75. Структура карбоксилсодержащих полиуретанов, шитых ионами металлов (II) / Ю. Н. Низельский, Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий, Э. Г. Привалю, Ю. В. Маслак // Высокомолек. соед. Сер. А.- 1993.- 35, № 7.- С. 793-797.
76. Влияние ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} на строение шитых сегментированных полиуретанов / Н. В. Козак, Л. Ф. Косянчук, Ю. С. Липатов, Ю. Н. Низельский, О. И. Антоненко // Высокомолек. соед. А-Б.-2000.-42, № 12- С. 2104-2110.
77. Мовчан Т. И., Волошановский И. С., Помагайло А. Д. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 35. Радикальная полимеризация метакроилацетонатов некоторых переходных металлов // Известия АН, сер. химич.- 1993- № 12.-С. 2060-2064.
78. Синтез, будова і радикальна полімеризація β-дикетонатних комплексів металів з ненасиченими замісниками / Є. Мазуренко, О. Бережницька, В. Зуб, І. Савченко, В. Сиромятников, І. Волошановський, Ю. Нізельський // Композиційні полімерні матеріали.- 2001.- Т. 23.- № 2.- С. 3-9.
79. Строение и полимеризация непредельных β-дикетонатов никеля / В. Я. Зуб, А. С. Бережницкая, И. С. Савченко, Н. Ф. Олейник, В. Г. Сыромятников // Укр. хим. журнал.- 2001.- 67, № 11-12.- С. 69-73.
80. Структурные особенности полимерных систем на основе макродиизоцианатов и хелатов трехвалентных металлов / Ю. С. Липатов, Л. Ф. Косянчук, Л. А. Косенко, Ю. Н. Низельский, В. Ф. Росовицкий // Высокомолек. соед. Сер. А.- 34, № 1.-С. 129-137.
81. Запунная К. В., Кузнецова В. П., Сикорская А. П., Омельченко С. И., Вальчук Т. В. Исследование термостабильности полиуретановых магнитных пленок // Композиционные полимерные материалы.- 1979.- Вып. 3.- С. 10-15.
82. Klein Richard M. and Bailor Jr., John C. Reaction of coordination compounds polymers from 3-substituted B(β-diketone-beryllium) complexes // Inorganic Chemistry.-1963.- 2, №6.-S. 1190-1194.
83. Исследование влияния природы металла на процесс сегрегации в металлоудлинённых полиуретановых иономерах / Ю. Ю. Керча, Л. А. Косенко, В. А. Кузьмина, В. В. Шевченко и др. // Композиц. полим. матер.- 1990.- Вып. 47.- С. 36-41.
84. Структурные особенности ионноштитых полиуретанов / Н. С. Клименко, В. В. Шевченко, С. В. Лаптий, В. В. Ворона, Г. В. Титов // Композиц. полим. матер.-1990.- Вып. 47.- С. 3-41.
85. Kozak N. V., Nizelsky Yu. N. Alternative reactivity of isocyanates. Ways of activation in polymerization processes // Ukr. Polym. Journ.- 1994.- V. 3.- № 1-4.- P. 20-38.
86. Нізельський Ю. Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов.- К.: Наук. думка, 1983.- 127 с.

Yu. Nizelskii, N. Mnikh, N. Kozak

THE INTERACTION OF ISOCYANATES WITH COMPOUNDS, CONTAINING C=C-POLARIZED BOND

The review is concerned to the synthesis, reaction mechanism and catalytical systems both properties and structure of isocyanate - unsaturated compounds, containing C=C-polarized bond, copolymers. The possible methods are discussed to synthesize the metal contained polymers. The synthesis and properties investigation of transition metal unsaturated β-diketone copolymers with isocyanates are of interest for polymer science.