

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изоцианаты благодаря своему химическому строению обладают не только высокой реакционной способностью, но и широкими возможностями для химических взаимодействий. Несмотря на большое число публикаций, и промышленных областей использования, интерес к этим соединениям далеко не исчерпан и в настоящее время. Из многочисленных реакций, в которые вступают изоцианаты, наибольшее практическое значение приобрели уретанообразование, гомополимеризация, циклическая димеризация и тримеризация. Изоцианатные группы могут принимать участие, как в нуклеофильном, так и электрофильном взаимодействии, которое сопровождается раскрытием изоцианатной группы. Способ активации изоцианата определяет путь развития реакции и, как следствие, формирование конечных продуктов.

Исходя из строения изоцианатной группы, рассматривают возможность существования в линейном полиизоцианате двух типов гомополимеров, которые могут образоваться в результате разрыва связей $N=C$ или $C=O$. В первом случае макромолекулярная цепочка имеет структуру N -замещенного полиамида, во втором – полиацетальную структуру. В литературе описаны способы регулирования реакций раскрытия групп NCO по связи $N=C$, приводящих к формированию либо полиизоцианатных, либо триизоциануратных структур. Было показано, что при высоких константах скорости инициирования и роста цепи существует тенденция к формированию линейных полиизоцианатов. С понижением констант скорости макромолекулярная цепь уже на стадии трехзвенного полиизоцианатного фрагмента замыкается в триизоциануратный цикл.

Энергия связи карбонила, входящего в состав изоцианатной группы, составляет 635 кДж/моль, а связи $C=N$ – 375 кДж/моль, т.е. непосредственное раскрытие изоцианатной группы по карбонильной составляющей представляется затруднительным. Обнаруженный рядом исследователей факт такого необычного раскрытия изоцианатных групп не нашел объяснения, а сам продукт раскрытия не был детально охарактеризован. Поэтому гомополимер изоцианата, имеющий исключительно полиацетальную структуру цепи, до сих пор не был получен. По-видимому, это обусловлено нестабильностью такой структуры. Тем ни менее, строение полиизоцианатных групп ацетальной природы привлекательно, так как эта структура потенциально способна выстраиваться в систему сопряженных двойных связей и даже при небольшой степени полимеризации проявлять характерные для соединений с делокализованными электронными орбиталями свойства – такие как электрофизическая, люминесцентная активность. Кроме того, появляется перспектива того, что оксанионы раскрытых таким образом изоцианатных групп могут приобрести способность к иницированию полимеризационных взаимодействий органосилоксано-

вых циклов. Последнее обстоятельство перспективно для получения новых типов блок-сополимеров.

Цель работы. Цель работы заключалась в установлении реакционных условий, приводящих к раскрытию изоцианатных групп по карбонильной составляющей, инициированному калий-алкоголятными группами открыто-цепных аналогов краун-эфиров, исследованию механизма этой реакции и установлению перспектив ее использования.

В работе поставлены следующие задачи:

- установить механизм раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей;

- с использованием методов математического моделирования исследовать кинетические закономерности реакций изоцианатов в выбранных реакционных системах и оптимизировать условия, благоприятствующие раскрытию изоцианатных групп по карбонильной составляющей;

- исследовать влияние стабилизации полиизоцианатных групп ацетальной природы ионами редкоземельных элементов на кинетику реакции и на свойства образующегося полимерного материала;

- показать возможность использования раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей для осуществления сополимеризации ароматических изоцианатов с органоциклосилоксанами, а также создания электрофизически и люминесцентно активных полимерных материалов.

Научная новизна. С использованием ИК-, УФ-спектроскопии, люминесцентного и химических методов анализа установлены реакционные условия раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей и предложен механизм протекающей при этом реакции. Предложен способ стабилизации концевых полиизоцианатных звеньев ацетальной природы за счет их химического связывания ионами редкоземельных элементов. Установлено, что изоцианатные группы, раскрытые по карбонильной составляющей, способны инициировать раскрытие органосилоксановых циклов и приводить, таким образом, к возможности сополимеризации ароматических изоцианатов с органоциклосилоксанами. Показано, что полимерные пленки, содержащие в своем составе полиизоцианатные группы ацетальной природы проявляют люминофорную активность.

Практическая ценность исследований, проводимых в рамках диссертации и нацеленных, главным образом, на перспективу развития данной области, состоит в том, что разработанный метод синтеза полимерных материалов на основе открытоцепных аналогов краун-эфиров и ароматических изоцианатов открывает широкие возможности для получения новых функциональных материалов (защитных полимерных покрытий, люминесцентно активных и полупроводящих полимеров, сополимеров ароматических изоцианатов с органоциклосилоксанами).