

З.О. Гаголкіна, Є.В. Лобко, Н.В. Козак, Г.М. Нестеренко, В.В. Клепко

ВПЛИВ ЧАСУ ФОРМУВАННЯ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ З ВВЕДЕНИМ *IN SITU* АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ КОБАЛЬТУ (3+) НА ТЕРМІЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Розглянуто вплив концентрації введеного металокомплексу та часу формування плівок на термогравіметричні та механічні характеристики сітчастих поліуретанів, модифікованих ацетилацетонатом кобальту ($\text{Co}(\text{acac})_3$). Встановлено, що введення $\text{Co}(\text{acac})_3$ помітно змінює перебіг процесу термодеструкції сітчастих поліуретанів. Показано, що збільшення часу формування плівок покращує міцнісні характеристики досліджуваних систем.

Вступ

Фізична модифікація сітчастих поліуретанів (СПУ) ацетилацетонатами перехідних металів приводить до зміни структури синтезованих систем на нанорівні і, як наслідок, до зміни низки фізико-механічних, термічних та інших властивостей [1–6].

Відомо, що поліуретани з введеними хелатними сполуками металів, мають здатність до утворення додаткової сітки координаційних зв'язків між функціональними групами полімеру та комплексами металів [5–10]. Це впливає на такі фізико-механічні властивості металовмісних полімерів, як: міцність при розриві і відносне подовження при розриві.

Дослідження впливу хлоридів перехідних металів таких, як: хром (3+), кобальт (2+), манган (2+), залізо (3+), мідь (2+) на перебіг термоокисної деструкції поліестеруретанів [1,2] показало, що їх термічні характеристики мають низку особливостей у випадку кожного іона металу і залежать від його концентрації (0,05–1,65 мас.%). Загалом зі збільшенням кількості модифікатора термоокисна деструкція відбувається повільніше (менша втрата маси), але при нижчих температурах.

Термічні та механічні властивості полімерних металовмісних матеріалів залежать не тільки від структурних особливостей полімерної матриці, але і від будови та кількості введеного модифікатора, умов формування полімеру та інших факторів [1–3]. Зокрема, можна припустити, що подовження часу формування полімерної плівки може сприяти утворенню більш рівноважних систем. Проте вплив цього фактора на термічні і механічні властивості таких систем в [3] не розглядався.

У даній роботі досліджено вплив введення *in situ* ацетилацетонату кобальту ($\text{Co}(\text{acac})_3$) на

термічні і механічні властивості зшитих поліуретанів з різним часом формування плівок полімеру.

Експериментальна частина

Реакційне формування сітчастих поліуретанів (СПУ) здійснювали через стадію форполімеру на основі поліпропіленгліколю (ППГ) ($M=1000$) та толуїлендіізоціанату ((ТДІ) – суміш 2,4-/2,6-ізомерів=80/20) у співвідношенні 1:2.

Вакуумне осушення ППГ проводили при 120°C протягом 3 год. Синтез форполімеру виконували при 90°C протягом 1,5 год. Зшивання СПУ проводили триметилпропаном (ТМП), попередньо осушеним вакуумуванням при температурі 40–42°C на масляній бані. Співвідношення форполімеру до ТМП становило 3:2. Реакцію зшивання виконували при 63–64°C при постійному перемішуванні протягом 20 хв в атмосфері осушеного аргону.

$\text{Co}(\text{acac})_3$ у кількості 1 та 5 мас.% реакційної суміші вводили у вигляді розчину в дихлорметані (CH_2Cl_2) ($T_{\text{кип.}}=40^\circ\text{C}$) в охолоджений до 25°C реактор. Використання розчинника сприяє гомогенному розподіленню сполуки металу в об'ємі СПУ. Після перемішування протягом 15 хв суміш відливали у тefлонові форми та вакуумували протягом 1,5–3,0 год при температурі 40°C. Далі модифіковані та немодифіковані зразки витримували за температури 40°C та атмосферного тиску до отвердження. Видалення залишків розчинника із сформованих плівок виконували вакуумуванням при кімнатній температурі до досягнення постійної маси.

Для регулювання часу формування металовмісних плівок та відповідних їм вихідних систем (СПУ-0) варіювали кількість використаного CH_2Cl_2 (5, 10 та 15 мл), що в масовому відношенні до реагентів системи становить 50, 64,5 та 73,4% (СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3) відпові-

дно. Час формування плівок СПУ-1, СПУ-2 та СПУ-3 складав приблизно 40, 80 та 100 год.

Одержані металовмісні СПУ є прозорими еластичними плівками, забарвленими в колір координаційної сполуки, використаної як модифікатор. Для позначення вмісту модифікатора у полімері надалі використані наступні позначення: СПУ-1%Co, СПУ-5%Co (1 та 5 мас.% $\text{Co}(\text{acac})_3$, відповідно).

Дослідження впливу введеного *in situ* $\text{Co}(\text{acac})_3$ на термоокисну деструкцію СПУ, порівняно з немодифікованим СПУ (СПУ-0), з різним часом формування систем здійснювали методом термогравіметрії. Динамічний термогравіметричний аналіз виконували з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур від 20 до 700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати маси (ДТГ) враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії, а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати маси (ТГ).

Механічні дослідження проводились згідно з ГОСТ 14236-81 [11] на розривній машині Р-50 при навантаженні 0,5 кН). Швидкість розтягнення складала 10 мм/хв.

В'язко-пружні властивості зразків досліджували за допомогою динамічного механічного аналізу (ДМА) з використанням динамічного механічного аналізатора Q800 [3,12]. Вимірювання виконували у режимі розтягування на частоті вимушених синусоїдальних коливань 100 Гц в інтервалі температур – 210–390 К (–60 – +120°C). Динамічний модуль пружності (E') та модуль втрат (E'') обчислювали за експериментальними значеннями комплексного модуля пружності (E^*) і тангенса кута механічних втрат ($\text{tg}\delta$). Із графіків температурних залежностей в'язко-пружних функцій одержували значення температури склування (T_c). Довжина, ширина та товщина зразків складала 40×5×1 мм, відповідно. Оцінювання мікрофазової структури досліджуваних зразків здійснювали згідно з [12], аналізуючи інтенсивність та положення релаксацийних максимумів на температурних залежностях E'' та $\text{tg}\delta$.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено типові криві термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджуваних систем. На рис. 2–4 наведені криві ДТГ, які ілюструють вплив часу формування та кількості $\text{Co}(\text{acac})_3$ на термостійкість та термоокисну деструкцію СПУ. Розраховані значення енергії активації, втрати маси та температурних інтервалів інтенсивних стадій розкладу (різницю між тем-

пературами початку і кінцю стадій) досліджених СПУ наведені в табл. 1.

Термоокисна деструкція поліуретанів є складним процесом, зумовленим розкладом компонентів полімерного ланцюга системи та продуктів вторинних реакцій, які відбуваються в системі. З чотирьох основних стадій втрати маси, які можна виділити на кривих ТГА СПУ (рис. 1–4), перша стадія втрати маси відповідає видаленню низькомолекулярних сполук, четверту високотемпературну стадію пов'язують з розкладом вуглецевого скелету [10]. Для термоокисної деструкції поліуретанів є характерними дві найбільш інтенсивні стадії розкладу в інтервалі температур 200–400°C, тому в подальшому ми зосередимо увагу на їх аналізі.

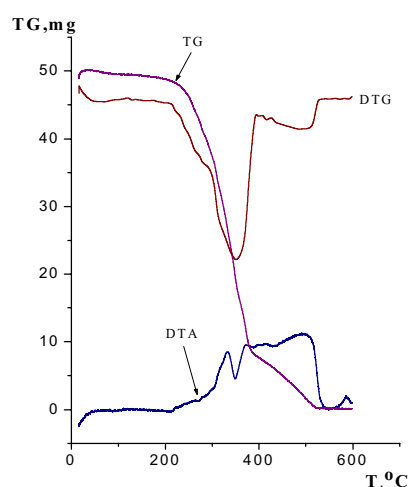


Рис. 1. Типові криві ТГА для СПУ, модифікованих $\text{Co}(\text{acac})_3$

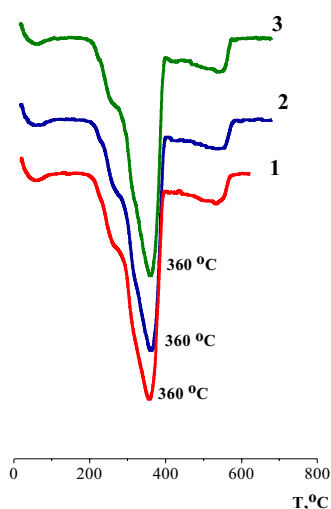


Рис. 2. Криві ДТГ для СПУ-0 з різним часом формування: 1 – СПУ-0-1; 2 – СПУ-0-2; 3 – СПУ-0-3

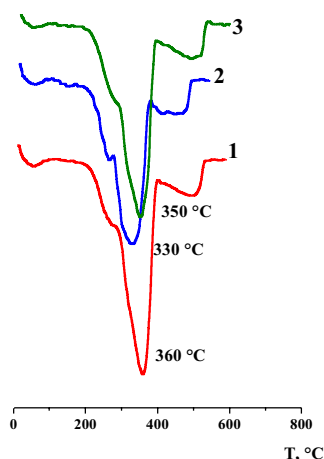


Рис. 3. Криві ДТГ для СПУ-1%Со з різним часом формування: 1 – СПУ-1%Со-1; 2 – СПУ-1%Со-2; 3 – СПУ-1%Со-3

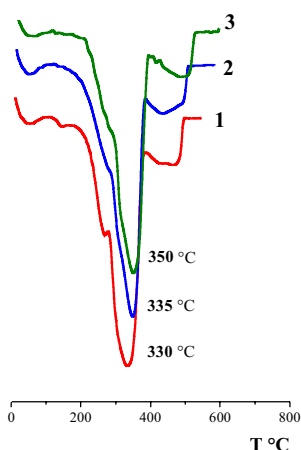


Рис. 4. Криві ДТГ для СПУ-5%Со з різним часом формування: 1 – СПУ-5%Со-1; 2 – СПУ-5%Со-2; 3 – СПУ-5%Со-3.

Розраховані величини $E_{акт}$ розкладу на другій та третій стадіях втрати маси (табл. 1, 2, 3) згідно з літературними даними, одержаними для металовмісних сегментованих поліуретанів, можна віднести до деструкції зв'язків уретанової і гліколевої компонент СПУ [1]. З наведених у табл. 1, 2, 3 даних видно, що величини $E_{акт}$ для двох основних стадій втрати маси СПУ залежать від часу формування плівки та присутності в системі $Co(acac)_3$.

Вплив присутності сполуки металу на деструкцію СПУ може бути зумовлений кількома факторами: формуванням координаційних вузлів зшивання в СПУ за рахунок комплексоутворення функційних груп полімеру зі сполукою металу [1,7]; можливим каталітичним впливом комплексів металу на протікання реакцій в системі в атмосфері повітря; гальмування окисних процесів у присутності ацетилацетонатних радикалів, що утворились при термічному розкладі $Co(acac)_3$ [13–16].

Перший із згаданих факторів має викликати зростання енергії активації стадій, які відповідають розкладу уретанових груп та етерних зв'язків, що переважно беруть участь у комплексоутворенні з $Co(acac)_3$.

Згідно з [13] термодеструкція ацетилацетонатів перехідних металів відбувається в температурному діапазоні 150–400°C, супроводжується виділенням ацетил ацетону, CO (газоподібні продукти); вільні β -дикетони, β -імінокетони, HL, CH_4 , C_2H_6 та MeL (L-ліганд) (леткі продукти). Цей процес залежить як від іона металу, так і від природи лігандів. При піролітичному розкладі $Co(acac)_3$ відбувається перехід центрального іона металу з тривалентного у двовалентний стан з виділенням ліганду. Припускається, що процес розпаду цих сполук відбувається радикальним шляхом [13–16].

Вплив $Co(acac)_3$ на характеристики термоокисної деструкції сітчастих поліуретанів, сформованих у присутності цієї координаційної сполуки, ілюструють дані табл. 1–3, в яких наведено оцінені з кривих ДТГ температурні діапазони двох найбільш інтенсивних стадій розкладу в інтервалі температур 200–400°C, відповідні їм втрати маси і значення енергії активації.

Як видно з даних табл. 1, при введенні 1% сполуки кобальту в СПУ суттєво зростає енергія активації III стадії (з 387 кДж/моль до 470 кДж/моль), яку значною мірою можна пов'язати з деструкцією гліколевої компоненти. Цей результат вказує на можливість переважного комплексоутворення сполуки металу з етерними киснями у СПУ-1%Со-1 і узгоджується з балансом етерних киснів та уретанових груп в СПУ (7:1). Зростання енергії активації II стадії розкладу СПУ-5%Со-1, порівняно з СПУ-0-1 (з 157 до 207 кДж/моль), вказує на зростання частки комплексів з уретановими фрагментами при

Таблиця 1

Стадії інтенсивної термоокисної деструкції для СПУ з найменшим значенням $\tau_{форм}$.

№	Система	II стадія					III стадія				
		Втрата маси, %	$T_{п-Тк}, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$E_{акт}, кДж/моль$	$\Delta T, ^\circ C$	Втрата маси, %	$T_{п-Тк}, ^\circ C$	$T_{макс}, ^\circ C$	$E_{акт}, кДж/моль$	$\Delta T, ^\circ C$
1	СПУ-0-1	23	205–295	265	157	90	85,4	295–400	360	387	105
4	СПУ-1%Со-1	41	215–325	275	135	112	90	287–400	360	470	113
7	СПУ-5%Со-1	65	185–280	270	207	95	92	245–385	330	387	140

Стадії інтенсивної термоокисної деструкції для СПУ з середнім (проміжним) значенням $\tau_{\text{форм}}$.

№	Система	II стадія					III стадія				
		Втрата маси, %	$T_{\text{п}}-T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Втрата маси, %	$T_{\text{п}}-T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	СПУ-0-2	24	212–295	270	195	83	85,2	295–400	360	329	105
2	СПУ-1%Со-2	36	200–300	265	123	100	81	250–380	330	238	130
3	СПУ-5%Со-2	36	205–300	270	196	95	89	250–385	335	385	135

Таблиця 3

Стадії інтенсивної термоокисної деструкції для СПУ з найдовшим значенням $\tau_{\text{форм}}$.

№	Система	II стадія					III стадія				
		Втрата маси, %	$T_{\text{п}}-T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Втрата маси, %	$T_{\text{п}}-T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	СПУ-0-3	18	215–285	264	173	71	87,2	286–396	360	415	110
2	СПУ-1%Со-3	54	200–340	290	181	140	85	270–400	350	380	130
3	СПУ-5%Со-3	46	200–330	290	125	130	85	225–400	350	358	175

збільшенні вмісту металовмісної сполуки.

У системах зі штучно подовженим часом формування (СПУ-2 та СПУ-3) зростання енергії активації деструкції фрагментів у присутності $\text{Co}(\text{acac})_3$ спостерігаємо тільки для III стадії втрати маси СПУ-5%Со-2 та II стадії втрати маси СПУ-5%Со-3. Як було показано раніше [8,9], при збільшенні кількості модифікатора та часу формування плівки СПУ в системі може відбуватись сегрегація металовмісної компоненти з утворенням мікрочасточок областей. Вплив фазових процесів в СПУ матриці на активаційні параметри термоокисної деструкції вимагають подальшого дослідження.

Прискорення втрати маси на II стадії термодеструкції металовмісних СПУ може бути пов'язане з можливим каталітичним впливом комплексів металу на протікання реакції для СПУ в атмосфері повітря. З рис. 4 та табл. 1, 2, 3 видно, що втрата маси СПУ-0 (18–24%) менша за втрату маси для СПУ-1%Со (40–59%) та СПУ-5%Со (36–65%). При цьому для всіх металовмісних полімерів спостерігається зсув температури початку ($T_{\text{п}}$) II стадії термодеструкції на 5–15 $^\circ\text{C}$, порівняно з СПУ-0 з аналогічним часом формування.

При подовженні часу формування плівок СПУ можна було очікувати утворення більш рівноважних і більш термостійких систем. Дійсно, як видно з наведених даних, втрата маси у СПУ-2 і СПУ-3 проходить повільніше, і при вищих температурах, порівняно з СПУ-1, за єдиним винятком СПУ-1%Со-3. Зокрема, температура при максимальній швидкості деструкції ($T_{\text{макс}}$) для кобальтвмісних систем зсувається в бік вищих температур на 5–10 $^\circ\text{C}$ (для систем СПУ-1%Со-1,2 та СПУ-5%Со-1,2) та на 25 $^\circ\text{C}$ (для систем СПУ-3 з найбільшим часом формування ($\tau_{\text{форм}}$)). Слід відмітити, що термоокисна деструкція досліджуваних СПУ сповільнюється

зі збільшенням $\tau_{\text{форм}}$, хоча і проходить через максимум для систем з середнім значенням $\tau_{\text{форм}}$.

Вплив кобальтвмісного модифікатора та $\tau_{\text{форм}}$ на механічні властивості СПУ проілюстровано в табл. 4.

Таблиця 4

Механічні властивості безметалних та модифікованих $\text{Co}(\text{acac})_3$ СПУ

Система	σ , МПа	ϵ_p , %	E, Па
СПУ-0-1	3,7	185	0,17
СПУ-0-2	3,2	190	0,15
СПУ-0-3	4,9	223	0,16
СПУ-1%Со-1	5,1	276	0,19
СПУ-1%Со-2	4,8	268	0,18
СПУ-1%Со-3	6,1	371	0,14
СПУ-5%Со-1	8,2	276	0,19
СПУ-5%Со-2	5,8	211	0,21
СПУ-5%Со-3	9,2	251	0,15

Одержані значення (табл. 4) міцності на розрив (σ) та відносного подовження при розриві (ϵ_p), а також розраховані значення модуля Юнга (E) для досліджених СПУ є характерними для сегментованих поліуретанів [5]. Введення 1 та 5% $\text{Co}(\text{acac})_3$ в СПУ веде до зростання σ від 3,7 до 8,2 МПа та ϵ_p у 1,5 рази, порівняно з немодифікованими СПУ.

При подовженні часу формування плівок СПУ і утворенні більш рівноважних систем можна було очікувати покращення їх механічних показників. Одержані результати узгоджуються з цим припущенням для СПУ-3 з найдовшим часом формування. Однак, слід відмітити, що для СПУ-2 з середнім часом формування спостерігаються найнижчі показники міцності при розриві. Типову залежність міцності на розрив від часу формування на прикладі СПУ-5%Со надано на рис. 5.

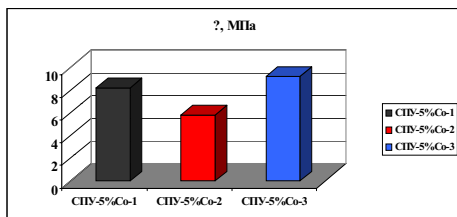


Рис. 5. Залежність значень міцності на розрив від часу формування для СПУ-5% $\text{Co}(\text{acac})_3$

Відносне подовження при розриві (ϵ_p) для немодифікованих систем зростає зі збільшенням часу формування плівок. Для СПУ-1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ значення ϵ_p зростають у тій же послідовності, що і міцність на розрив. Для СПУ з 5% модифікатора залежність змінюється, і ϵ_p зростає у такому ряду:

$$\text{СПУ-2} < \text{СПУ-3} < \text{СПУ-1}.$$

Зростання міцності на розрив металовмісних систем можна пов'язати з утворенням додаткової сітки координаційних зв'язків між сполукою металу і полімерними ланцюгами. Однак, очікуваного зменшення еластичності СПУ матриці при цьому не спостерігаємо (табл. 4), що можна спробувати пов'язати з впливом фазових процесів, які в ній відбуваються.

У досліджуваних СПУ спостерігається формування кристалічних металовмісних мікробластей, частка яких зростає з подовженням часу формування системи. Згідно [17] константа стійкості комплексу «хелатна сполука металу-естерний кисень гліколевої компоненти» значно менша, ніж константа стійкості комплексу «хелатна сполука металу-уретанова група». Тому більш високою є імовірність сегрегації металовмісної сполуки в СПУ з вивільненням гнучкої компоненти, за рахунок якої і відбувається подовження.

Отже, в досліджуваних СПУ відбувається зростання σ за рахунок формування додаткової сітки координаційних зв'язків та ϵ_p за рахунок вивільнення гнучкої компоненти. Зростання рухливості макроланцюгів СПУ, у присутності координаційних сполук металів відмічали також автори [18].

Термомеханічні властивості поліуретанових систем залежно від часу формування плівок проаналізовано за допомогою ДМА. Типові температурні залежності E' , E'' і $\text{tg} \delta$ досліджуваних СПУ надані на рис. 6.

Отримані результати корелюють з даними для СПУ, модифікованих ацетилацетонатами $\text{Cu}(2+)$, $\text{Ni}(2+)$, $\text{Co}(3+)$ та $\text{Cr}(3+)$ [15].

Як видно з рис 8, 9 температурні залежності E'' та $\text{tg} \delta$ характеризуються наявністю переходу, що відповідає температурі склування (T_c)

гнучкого блока (гліколевої компоненти) СПУ. Дані відповідних T_c наведено в табл. 5.

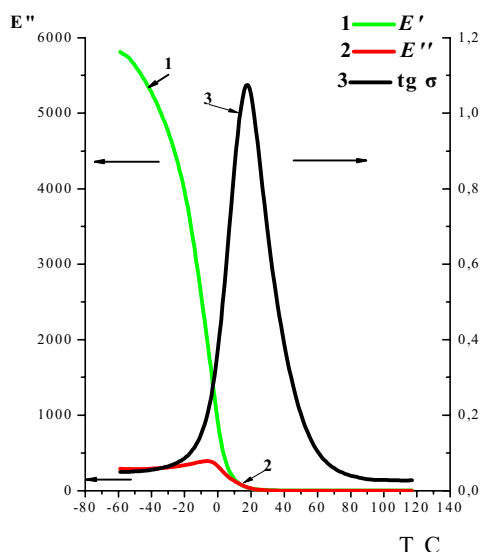


Рис. 6. Типові дані ДМА для СПУ, модифікованих 5% $\text{Co}(\text{acac})_3$

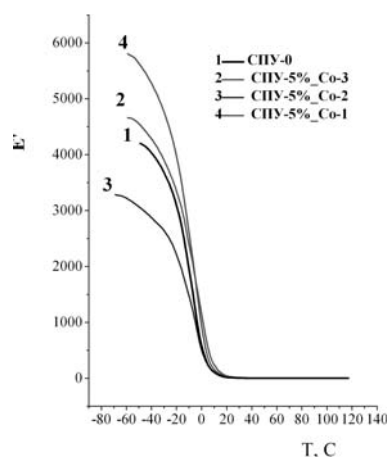


Рис. 7. Температурні залежності E'

Таблиця 5

Значення T_c для вихідних та кобальтвмісних СПУ залежно від часу формування систем

Система	T_c , К
СПУ-0-1	264
СПУ-0-2	267
СПУ-0-3	267
СПУ-5%Co-1	268
СПУ-5%Co-2	268
СПУ-5%Co-3	267

З табл. 4 видно, що для СПУ-0 спостерігається незначне зростання T_c зі збільшенням часу формування систем. Для зразків з 5% модифікатора збільшення часу формування практично не впливає на значення T_c .

Після введення модифікатора, T_c для модифікованих систем зростає на 4 К для СПУ-1, що підтверджує формування додаткової сітки координаційних зв'язків між полімерною мат-

рицею координаційною сполукою металу. Однак, для СПУ-2 та СПУ-3 помітних змін у значеннях T_c не спостерігається.

Висновки

Введення $Co(acac)_3$ сприяє розриву зв'язків як уретанової, так і гліколевої компонент металовмісних СПУ та зменшенню втрати маси на II та III стадіях розкладу (крім СПУ-1%Co на II стадії).

Збільшення часу формування систем уповільнює термоокисну деструкцію плівок та зсуває температуру максимальної швидкості деструкції в область вищих температур, порівняно з немодифікованими. Спостерігається також покращення механічних властивостей систем (міцність при розриві зростає у 1,5 рази, подовження при розриві – зменшується на 10%) та зростання T_c .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Moroi G.* Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2004. – № 71. – P.485-500.
2. *Moroi G., Ciobanu C.* Thermal behavior of polyurethane interaction products with cobalt ions // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – № 78. – P.287-293.
3. *Козак Н.В., Лобко Є.В., Клепко В.В.* Фізико-механічні властивості сітчастих та лінійних поліуретанів, модифікованих координаційними сполуками металів // *Вопр. хімії і хим. технологии*. – 2012. – № 1. – С.46-51.
4. *Електричні та механічні властивості лінійних поліуретанів, модифікованих етилацетоацетатом міді / Нізельський Ю.М., Скакун Ю.В., Козак Н.В., Мамуня Є.П., Юрженко М. В., Давиденко В.В., Нестеров О.А.* // *Полімерний журн.* – 2007. – Т.29. – № 3. – С.218-221.
5. *Специфические взаимодействия в полиуретанах, содержащих металлокомплексы / Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А., Атова Р.А., Кулешов В.П., Зверев А.В.* // *Журн. прикладной химии*. – 1994. – Т.67. – Вып.2. – С.258-262.
6. *Модификация эластичного полиуретана медной солью дибутилфосфорной кислоты / Орлова С.А., Бондарен-*

ко С.Н., Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Дербишер В.Е. // *Полимерные материалы пониженной горючести: Тез. докл. 4 Междунар. конф.* – Волгоград. – 2000. – С.61-62.

7. *Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М.* Структура и свойства полиуретанов. – К.: *Наук. думка*, 1970. – 290 с.

8. *О роли ионных центров в процессе сегрегации в сегментированных полиуретанах / Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С. и др.* // *Доклады АН СССР*. – 1985. – Т.281. – № 5. – С.1137-1141.

9. *Kozak N., Lobko Eu.* Bottom-up nanostructured segmented polyurethanes with immobilized in situ transition and rare-earth metal chelate compounds – polymer topology – structure and properties relationship // *Polyurethanes*. – Croatia: *InTech*. – 2012. – P.51-78.

10. *Ward I.M., Hadley D.W.* An introduction to the mechanical properties of solid polymers. – *Wiley: Chichester*, 1993. – 180 p.

11. *ГОСТ 14236-81* Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: *Гос. ком. по стандартам*, 1981. – 9 с.

12. *Menard K.P.* Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. – *CRC Press*, 2008. – 218 с.

13. *Цыганова Е.В., Дягилева Л.М.* Реакционная способность б-дикетонатов металлов в реакции термораспада // *Успехи химии*. – 1996. – Т.65. – № 4. – С.334-349.

14. *Arnett E.M., Mendelson M.A.* Destructive oxidation of metal chelates. III Effect of additives on the reaction. Metal acetylacetonates as radical sources // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1962. – Vol.84. – P.3821-3824.

15. *Bamford C.H., Bind D.I.* Initiation by metal chelates // *J. Proc. Roy. Soc.* – 1968. – Vol.A302. – P.145-165.

16. *Чоудхури Г.Р.* Иницирующая активность ацетилацетонатов переходных металлов в процессах полимеризации виниловых мономеров: Автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.06 / *Одес. нац. ун-т им И.И. Мечникова*. – Одесса, 1984. – 25 с.

17. *Низельский Ю.Н.* Каталитические свойства б-дикетонатов металлов. – К.: *Наук. думка*, 1983. – 125 с.

18. *Formation of nanostructures in multi component systems based on organic polymer and coordination metal compound / Kozak N., Nizelskii Yu., Mnikh N., Shtompel V., Grischuk O.* // *Macromolecular Symposi.* – 2006. – Vol.243. – P.243-262.

Надійшла до редакції 19.07.2013