

ХАХИНОВ ВЯЧЕСЛАВ ВИКТОРОВИЧ

ТЕРМИЧЕСКАЯ, ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И
СТАБИЛИЗАЦИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Специальность 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования
Сибирского отделения Российской Академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В.В. Киреев

доктор химических наук, профессор
А.К. Халиуллин

академик РАН
В.М. Бузник

Ведущая организация: Институт элементоорганических
соединений РАН

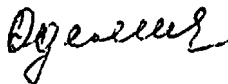
Защита состоится "22" декабря 2004 г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.074.06 по присуждению ученой степени
доктора наук в Иркутском государственном университете по адресу:
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского
государственного университета.

Отзывы на диссертацию высылать по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К.
Маркса, 1, химический факультет ученому секретарю к.х.н., доц.
Эдельштейн О.А. и по E-mail: vvkh@mail.ru

Автореферат разослан "17" ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



О.А. Эдельштейн

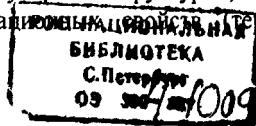
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание термостойких полимерных и композиционных материалов является одной из важнейших фундаментальных задач химии высокомолекулярных соединений. Такие материалы должны сохранять свои свойства при воздействии высоких температур, агрессивных сред, влаги и других деструктивных факторов. Расширение областей применения термостойких полимеров зависит от ряда требований предъявляемых к их эксплуатационным и техническим характеристикам, возможностям переработки современными промышленными методами. Важным является проблема исследования путей стабилизации полимеров и ингибирования процессов термической деструкции. Данные крайне необходимы для практических целей, открывают возможности получения полимерных материалов с необходимым комплексом свойств.

В ряду известных термостойких полимеров следует отметить полигетероарилены (ПГА), основная макромолекулярная цепь которых состоит из карбо- и гетероциклов. Из полимеров данного химического строения наиболее широкое применение в различных областях науки и технике приобрели азотсодержащие ПГА, поскольку перспективы использования полимерных материалов на их основе обусловлены наличием таких важных свойств как термическая стабильность в сочетании с теплостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам, высокие физико-механические показатели, а также доступность исходных мономеров.

В то же время, наряду с комплексом ценных свойств ПГА имеют ряд существенных недостатков в значительной мере присущим многим термостойким полимерам других классов. К таким недостаткам следует отнести высокую температуру стеклования и ограниченную растворимость, что не позволяет получать высококачественные изделия сложной конфигурации литьем под давлением, прессованием, экструзией и поэтому резко сужаются возможности расширения ассортимента термостойких полимерных материалов. Кроме того, применение изделий ограничено, так как неизвестны механизмы деструкции, состав и количество продуктов разложения, не разработаны эффективные приемы стабилизации высокотермостойких полимеров.

Большинство процессов с участием ПГА реализуются в условиях относительно высоких для полимерных материалов температур, что требует детальных сведений о термических превращениях и устойчивости промежуточных соединений, образующихся под воздействием внешних факторов, количественных характеристик процессов деструкции. В связи с этим возникает необходимость целенаправленного синтеза азотсодержащих ПГА с макромолекулярной структурой, которая обеспечит сочетание высоких эксплуатационных и термических свойств.



теплостойкости, прочностных характеристик) с хорошей способностью переработки в изделия. Это представляется актуальным как с теоретической стороны, так с практических целей для создания термостойких композиционных материалов.

Важным направлением является возможность термической стабилизации ПГА путем введения в полимерные композиции специальных добавок и за счет ингибирования процессов полимеризации олигомеров, в результате продлевают время жизнеспособности расплава и этим достигают улучшения их технологические свойства.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей термического разложения азотсодержащих ПГА, включающие бензимидазольные, нафтоиленбензимидазольные, Хриазольные циклы в макромолекулярной цепи, кинетики процессов и механизмов термической и термоокислительной деструкции, изыскание рациональных путей их стабилизации и ингибирования радикальных реакций полимеризации.

Для достижения поставленной цели были определены следующие главные задачи;

изучить взаимосвязь закономерностей и особенностей термической и термоокислительной деструкции полигетероариленов с их строением;

- установить кинетические характеристики процессов разложения азотсодержащих полигетероариленов при воздействии различных факторов, таких как структура, скорость нагревания, атмосфера, давление газов, определяющие термическую стабильность полимеров;

- изучить состав и количества продуктов деструкции, установить закономерности образования промежуточных фаз при термических превращениях;

- разработать технологические способы стабилизации термических деструкционных процессов полимеров с использованием специальных добавок и изыскать эффективные ингибиторы радикальной полимеризации;

- выявить практические пути использования азотсодержащих полигетероариленов и термических методов для анализа полимеров.

Научная новизна. На основании систематического исследования термической и термоокислительной деструкции азотсодержащих ПГА, а также анализа термической стабильности различных гетероариленов, низкомолекулярных соединений, моделирующих элементарные звенья исследованных полимеров, установлена взаимосвязь между строением и термическими свойствами, выявлены основные факторы, определяющие термическую стабильность, установлены закономерности образования промежуточных фаз при термических превращениях.

Показано, что начальная стадия термического разложения ПГА, содержащего в макромолекулярной цепи бензимидазольные циклы, связана с выделением водорода, инициирующий процесс образования сшитых трехмерных структур и обуславливающий изменения физико-химических и механо-прочностных характеристик полимера.

Установлено, что наиболее адекватным критерием термостойкости азотсодержащих ПГА является температура выделения газообразных продуктов, образующихся в процессе распада циклов.

Найдена корреляция кинетических параметров процессов разложения ПГА с особенностями их строения. Показано, что на разных стадиях распада преобладают различные механизмы термической и термоокислительной деструкции. Образование метастабильной фазы при удалении водорода и сшивание полимерных цепочек, способствует кинетически возможной перестройке ее в термодинамически более стабильную, что ведет к изменению свойств полимера. Высокие значения энергий активации при разложении полимера указывают на свободно радикальный механизм деструктивных процессов.

Предложены схемы процессов термической и термоокислительной деструкции, на основании чего разработан метод термической стабилизации полигетероариленов путем введения специальных добавок и ингибирования процессов радикальной полимеризации.

Впервые показана возможность абсолютного датирования остеологического материала методами термического анализа и пиролитической газовой хроматографии.

Методом дериватографии в процессах термического разложения гетерополикислот обнаружен изотопный эффект, определяющий изменение кинетических параметров деструкции, который можно использовать для изучения кинетики и механизмов термической деструкции полимеров.

Разработан оригинальный технологический способ обезвреживания токсичных газов с использованием радиационного облучения и катализаторов, нанесенных на полигетероариленовые матрицы.

Практическая значимость. Выявленные закономерности поведения азотсодержащих ПГА различного строения в условиях термического, термоокислительного воздействия и перепада температур обеспечивают возможность получения полимерных материалов, обладающих высокой тепло- и термостойкостью, хорошей растворимостью, высокими прочностными характеристиками и способностью к переработке в изделия современными промышленными методами.

На основе соединений вольфрама, молибдена, железа и ванадия, а также углеродной сажи найдены новые стабилизаторы термической и термоокислительной деструкции ПГА, а также ингибиторы термической полимеризации, способствующие процессу формирования изделий на

основе исследованных полимеров. Эффективность предложенных стабилизаторов и ингибиторов подтверждается актами испытаний.

Разработана методика обнаружения изотопного эффекта методами дериватографии, позволяющая изучать кинетику и механизмы разложения полимеров.

Предложен метод датирования остеологического материала на основе данных термогравиметрического анализа и пиролитической газовой хроматографии.

Разработан и прошел технические испытания метод очистки газов с применением пленок из полигетероариленов, используемых в качестве массива для нанесения катализаторов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IV, V, VI, VII Всесоюзных совещаниях по "Физико-химические основы практического использования изо- и гетерополисоединений" (Ленинград, 1985, 1986, Орджоникидзе, 1987, Днепропетровск, 1990), IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов (Свердловск, 1987), XVI Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987), Всесоюзной конференции "Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров" (Звенигород, 1988), Международной школе-семинаре "Нетрадиционные, способы синтеза полимеров" (Алма-Ата, 1990), Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии (Красноярск, 1991), XI Всесоюзной конференции "Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц" (Свердловск, 1991), IX Всесоюзной конференции "Химическая информатика" (Черноголовка, 1992), VIII Международной конференции "The vibrations at surfaces" (Birmingham, 1996), на III Международном семинаре М.В. Мохосоева (Иркутск, ISNM-96), 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules (Seoul, 1996), 12th International Conference on Organic Synthesis (Milano, 1998), научно-практическая конференция "Химия в интересах устойчивого развития" (Иркутск, 1998), Second International Symposium on Polyimides and other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Application (New York, 2001), на международной конференции "Экологические проблемы химии высокомолекулярных соединений" (Улан-Удэ, 2002), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 33 статьи в отечественных и зарубежных изданиях, получено 4 авторских свидетельств и 5 патентов, представлено 35 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Цикл работ по стабилизации термостойких полимеров отмечен третьей премией по прикладным разработкам среди молодых ученых Сибирского отделения АН СССР в 1989 г. Результаты по исследованию термической стабильности полигетероариленов отнесены к числу

важнейших результатов фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН за 1999, 2001 гг.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 293 стр., состоит из введения, литературного обзора, семи глав, выводов, списка литературы, насчитывающего 306 ссылок, списка сокращений и приложения.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР СО РАН "Синтез и исследования разноразветвленных полигетероариленов" (№ гос. регистрации 71.071.225), при поддержке грантов РФФИ 01-06-0092 и 01-06-8392 и Минобразования РФ (код проекта 02.06.012).

Автор искренно признателен своим коллегам по лаборатории химии синтетических и природных полимеров БИП СО РАН, принимавшим участие в этой работе на разных ее этапах.

Особая благодарность - доктору химических наук Дмитрию Марковичу Могнонову, без его постоянной помощи и внимания данная работа не могла бы быть представлена в настоящем виде.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Глава 1. Современное состояние и представления о термостойкости гетероциклических полимеров (литературный обзор)

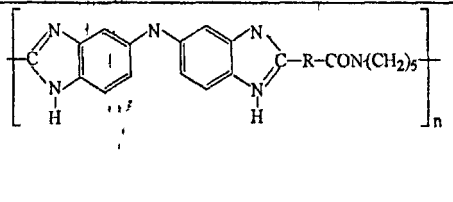
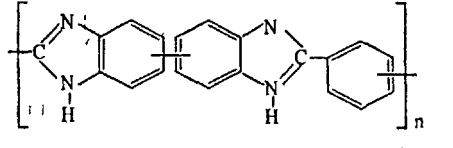
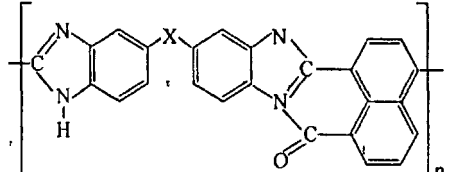
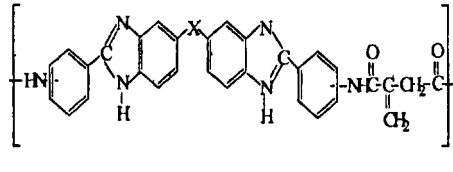
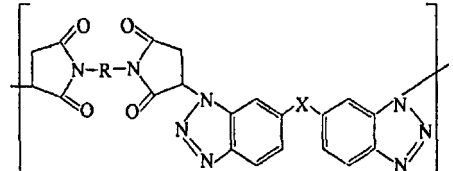
В этой главе обобщены и систематизированы литературные данные по термостойкости гетероциклических полимерных структур, рассмотрены влияния строения исходных мономеров на свойства полимеров, пути и методы получения полимерных материалов с улучшенными термическими характеристиками. Изложены представления о свойствах термостойких полимеров при воздействии высоких температур, агрессивных сред, влаги и других факторов, механизмах и кинетике деструктивных процессов, приведены предполагаемые схемы термического и термоокислительного разложения. Обсуждены современные проблемы термической стабилизации полимеров.

Глава 2. Методы исследования и характеристики исходных соединений

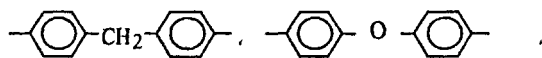
2.1. Синтез и характеристика исходных соединений

В качестве объектов исследования были выбраны азотсодержащие полигетероарилены (табл. 1), представляющие особый практический и теоретический интерес. Были изучены как известные, так и новые специально модифицированные ПГА, а также низкомолекулярные соединения, звенья которых моделируют макромолекулярную цепь. В ряде случаев получены исходные соединения и проведен синтез новых

Таблица 1. Структура некоторых исследованных полигетероариленов

	ПАБИ — полиамидобензимидазол на основе бис-<i>о</i>-фенилендиамина, дифенилового эфира ароматических или алифатических дикарбоновых кислот и ϵ-капролактама.
	ПФДБИ — полифенилендибензимидазол на основе дифенилтерефталатов и диаминобензидинов.
	ПНБИ — полибензимидазолонафтоиленбензимидазол на основе трикарбоновых кислот и тетрааминодифениловых эфиров.
	ПАБ — полиамидобензимидазол на основе бис-аминофенил-бис-бензимидазолов и дихлорангидридов итаконовой кислоты.
	ПБТАИ — полибензотриазолиимид на основе бис-бензотриазолметана и дифенилметан-бис-малеимида.

где $X = -O-; -SO_2-; -CH_2-;$ простая связь. $R = o-C_6H_4-; m-C_6H_4-; -(CH_2)_n-$



полимеров, позволивших оценить потенциальные термостойкости различных полимерных структур.

Были исследованы условия синтеза нуклеофильного, присоединения по кратным углерод-углеродным связям малеимидов, на примере модельных реакций взаимодействия *N*-фенилмалеимида. Реакции нуклеофильного присоединения по кратным связям малеимидов в присутствии катализаторов протекают через образование переходного

состояния, стабилизируемое полярной средой растворителя. Получен ряд мономеров - продуктов, взаимодействия производных малеимидов, фенолов, бензимидазолов, ароматических аминов.

Предложен способ синтеза регулярно-чередующихся сополимеров, содержащих в макромолекулярной цепи бензимидазольные и бензоизохинолиновые циклы на основе новых ангидридов трикарбоновых кислот, способных в процессе циклополиконденсации с бис-о-фенилендиаминами формировать различные гетероциклические фрагменты. Наличие в молекуле исходных ангидридов атомов кислорода и сульфогрупп способствует повышению гибкости макромолекулы, обеспечивая подвижность ее отдельных фрагментов. Полученные полимеры отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях и способность к переработке в изделия при сохранении высокой термостойкости.

Синтезированы **растворимые** ненасыщенные полиамидов бензимидазолы различного строения, способные в процессе переработки образовывать сшитые трехмерные продукты с высокой термостойкостью и хорошими механическими показателями. Синтез проводили реакцией поликонденсацией дихлорангидридов итаконовой кислот с диаминами, содержащими заранее сформированными бензимидазольными циклами.

Для оценки термической устойчивости различных азотсодержащих ПГА были изучены N-фенилзамещенные полибензимидазолы, полученные двухстадийной циклополиконденсацией бис-(дифенилимидохлоридов) с ароматическими диаминами.

2.2. Методы анализа термической деструкции полимеров и неизомерической кинетики

Термический анализ проводили в неизомерических при программируемом воздействии температуры и в квазиизомерических условиях с держателями образца различной конструкции, что позволяло менять в широких пределах давление газов - продуктов деструкции полимеров. Для исследования летучих продуктов реакции была сконструирована специальная пиролизическая приставка, позволяющая проводить анализ газов в одинаковых условиях эксперимента. Термоаналитические исследования выполняли в атмосфере воздуха и инертного газа при различных скоростях нагревания. Для изучения кинетики процессов разложения использовали тарельчатые тигли, которые обеспечивают максимальную поверхность образца с минимальной толщиной слоя.

Анализ продуктов деструкции низкомолекулярных соединений и полимеров аналогичен, но имеет особенности, обусловленные структурными отличиями макромолекул от мономеров. Для мономеров используемые методы термического анализа, как правило, дают

исчерпывающие данные, а анализ продуктов деструкции полимеров сложнее и зачастую требует дополнительных исследований. Термическую устойчивость полимеров оценивали с учетом возможных дефектных звеньев различного рода.

При расчете кинетических параметров процессов разложения полимеров в качестве основного метода расчета был использован интегральный метод Коутса-Редферна. Для более корректного описания кинетики процессов термического разложения проводили предварительную оценку механизмов реакции по методу Шатавы, основанного на предположении, что неизотермическую реакцию в бесконечно малом интервале времени можно рассматривать как изотермическую. Для сравнения результатов кинетических расчетов был использован дифференциальный метод Фримена-Кэррола. В случае, когда термоаналитические кривые не позволяют точно вычислить кинетические параметры процессов, тогда прибегали к косвенным методам расчета (метод Озавы, Топора и др.). Для обработки экспериментальных значений кинетических параметров использовали программы «Термограф», "TAIB".

Глава 3. Термическая и термоокислительная деструкция азотсодержащих полигетероариленов

3.1. Общие закономерности термических превращений азотсодержащих полигетероариленов

Для установления общих закономерностей термических превращений, кроме ряда исследованных ПГА, были изучены соединения моделирующие звенья отдельных участков полимерных цепей. Проведена сравнительная термостойкость полимеров и модельных соединений в одинаковых условиях эксперимента, что позволило оценить зависимость от химического строения, изучить характер необратимых деструкционных процессов. Такое детальное сопоставление необходимо для оценки термической устойчивости различных полимерных структур, поскольку макрмолекулярная цепь зачастую содержит дефектные звенья различного рода, в результате чего исследование термической стабильности, как функции строения полимеров чрезвычайно осложняется.

Исследование термической устойчивости ПГА показало, что в зависимости от строения разложение полимеров происходит в интервалах температур выше 300–500°C на воздухе и 400–600°C в атмосфере инертного газа. Однако в зависимости от температуры и условий нагревания начало разложения полимеров может варьироваться в достаточно большом диапазоне до двухсот градусов. При невысоких скоростях ($<5^{\circ}/\text{мин}$) нагревания для большинства исследованных полимеров заметны небольшие потери массы, которые можно характеризовать как первую стадию деструкции полимера. С увеличением скорости нагревания образцов эта стадия становится менее заметной, во

многих случаях сливается с основным этапом разложения полимера. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение макромолекулярной цепи ПГА, сопровождающееся выделением заметных количеств газообразных продуктов распада.

Как показали газохроматографические исследования, состав летучих низкомолекулярных продуктов деструкции во многом сходен для всех исследованных полимеров. Первым выделяющимся газообразным продуктом при невысоких скоростях нагревания во всех случаях, где в полимере имеется бензимидазольная группа, был водород, последующие соединения - оксиды углерода, вода, метан, аммиак и другие в различной последовательности и сочетаниях. По существу, выделение водорода является инициирующим для дальнейших процессов, происходящих в полимерной матрице - структурирования, сшивки, деструкционных процессов. Следует отметить, что чем меньше скорость нагревания образцов, тем больше температурная разница и количество водорода, о начале выделения других продуктов разложения полимера.

Исследования показали, что существует зависимость термической устойчивости от давления выделяющихся газов, которая играет большую роль на стадиях глубокого разложения полимеров. С увеличением давления газов изменяются кинетические кривые газовыделения и потери массы со смещением в высокотемпературную область.

Детальное исследование общих закономерностей процесса термического превращения азотсодержащих полигетероариленов более подробно рассмотрено на примере полиамидобензимидазолов (рис. 1), которые, незначительно уступая в термостойкости соответствующим промышленным полибензимидазолам, превосходят их по растворимости, вследствие чего они более удобны при переработке в промышленные изделия.

Согласно данным термогравиметрического анализа разложение ПАБИ проходит в две стадии в интервале температур 330-650°C. Более четкое различие стадий деструкции показывает 'съемка в квазиизотермическом режиме (рис. 1, кривая 4). Первая стадия термической деструкции происходит в интервале от 330 до 400°C. Кривая потери массы не превышает 3-5%. ИК-спектр образцов, прогретых до этих температур, немногим отличается от исходных, обнаружено лишь уменьшение интенсивности некоторого полос поглощения, в особенности полосы поглощения в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$ принадлежащей валентным колебаниям N-H связи. Необходимо отметить, что в результате нагревания полимер теряет свою способность растворяться в органических растворителях и его можно растворить только в серной кислоте. Очевидно на этом этапе, деструкционные процессы не связаны с каким-либо кардинальным изменением основной макромолекулярной цепочки. Дополнительное введение в макромолекулярную цепь мостиковых групп ($-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$) приводит к улучшению растворимости полимеров и

снижению температуры стеклования за счет незначительного ухудшения их термостойкости/

Изучение термической устойчивости ПАБИ в неизотермических условиях выявило, что в зависимости от строения элементарного звена полимера разложение наступает при температурах выше 330°C, причем с увеличением доли бензимидазольных фрагментов начало деструкции сдвигается в сторону более высоких температур. Протекание деструкции на воздухе отличается от термического разложения полимеров в атмосфере инертного газа. Разложение ПАБИ в токе инертного газа происходит в области более высоких температур выше 450°C. Под действием кислорода воздуха термостойкость полимера снижается, ускоряется процесс разложения особенно на глубоких стадиях. Процесс деструкции в инертной среде протекает заметно медленнее, полимер разлагается не до конца, образуя достаточно большой до 70% коксовый остаток при нагревании до 300°C. Термогравиметрический анализ разложения ПАБИ показал, что независимо от мольных соотношений

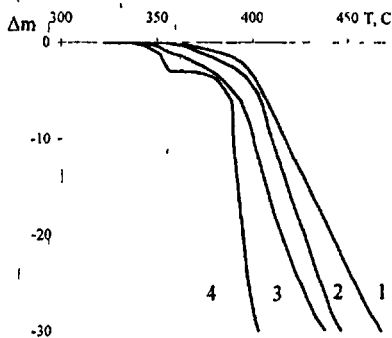
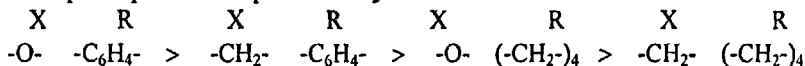


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа ПАБИ на основе равных мольных соотношений исходных мономеров:
1 - ТАДФО.ДФЭИК:КЛ;
2 - ТАДФМ:ДФЭИК:КЛ;
3 - ТАДФО:ДФЭАК:КЛ;
4 - ТАДФО ДФЭИК:КЛ
(квазиизотермический режим),

исходных компонентов все исследованные полимеры имеют схожий характер кривых потери массы. Полимеры в зависимости от строения мостиковой группы X и радикала R можно расположить в следующий ряд по мере возрастания термической устойчивости:



Наличие в полимерной цепи мостикового кислорода обуславливает увеличение термостойкости в сравнении с мостиковой метиленовой группой. Очевидно, это связано с недостаточно высоким сопряжением метиленовой цепочкой с бензимидазольной системой полимера. Хотя полимеры, не содержащие мостиковых групп между ароматическими ядрами, обладают более высокой термостойкостью, но они практически не растворимы, что является их главным недостатком.

В отличие от известных полибензимидазолов, синтезированные ПАБИ размягчаются, причем температура размягчения снижается с

Таблица 2. Характеристика вязкости и температуры размягчения ПАБИ в зависимости от соотношения исходных мономеров

Мольное соотношение исходных мономеров	$\eta_{пр}$, дл/г *	$T_{размягчения}$, °C
ТАДФМ : ДФЭАК : КЛ 1 : 1 : 0	8,16	295 - 300
0,8 : 0,8 : 0,2	1,63	215 - 220
0,6 : 0,6 : 0,4	1,43	205 - 210
0,5 : 0,5 : 0,5	1,23	195 - 200
0,4 : 0,4 : 0,6	1,10	180 - 185
ТАДФО : ДФЭАК : КЛ 1 : 1 : 0	6,36	255 - 260
0,8 : 0,8 : 0,2	5,96	235 - 240
0,6 : 0,6 : 0,4	5,50	205 - 210
0,5 : 0,5 : 0,5	3,63	205 - 210
ТАДФМ : ДФЭИК : КЛ 1 : 1 : 0	1,82	385 - 390
0,8 : 0,8 : 0,2	1,50	345 - 350
0,5 : 0,5 : 0,5	1,34	255 - 260
0,4 : 0,4 : 0,6	1,12	215 - 220
ТАДФО : ДФЭИК : КЛ 1 : 1 : 0	2,86	375 - 380
0,8 : 0,8 : 0,2	1,04	345 - 350
0,5 : 0,5 : 0,5	0,98	265 - 270
0,4 : 0,4 : 0,6	1,31	255 - 260

* приведенная вязкость 0,5% раствора полимера в HCOOH , 20°C

увеличением мольной доли ϵ -капролактама. Введение амидных связей в макромолекулу приводит к увеличению растворимости в доступных растворителях при незначительном снижении термостойкости. Согласно данным термомеханического анализа температура размягчения колеблется в пределах 195-390°C, снижаясь в полимерах с мостиковой метиленовой группой (табл. 2).

Нагревание полимера может вызвать два параллельных процесса: деструкцию и/или структурирование полимера. В зависимости от условий (температура, давление, скорости нагревания и т.п.) один из процессов может преобладать. Наблюдаемые при низких температурах небольшие потери массы связаны, в основном, с процессом завершения циклизации в полимерах, структурированием и сшиванием полимерных цепочек. Дальнейшее повышение температуры ведет к разложению основной макромолекулярной цепи, сопровождающееся выделением низкомолекулярных продуктов распада полимера. Более глубокое

разложение ПГА ведет к образованию карбонизированного азотсодержащего остатка.

Результаты сравнительной оценки термостойкости исследованных азотсодержащих ПГА позволяют наметить некоторые возможные пути модификации полимеров, такие как введение в макромолекулярную цепь высокотермостойких фрагментов (например, нафтоиленбензимидазольные), синтез N-фенилзамещенных полибензимидазолов, либо использование реакционной способности бензимидазольного цикла. Это позволит не только повысить термостойкость сополимеров, но и может обеспечить лучшую растворимость и более низкую температуру стеклования, обеспечивая, таким образом, возможность их переработки в изделия.

3.2. Особенности термической и термоокислительной деструкции полигетероариленов

Термическая и термоокислительная деструкция азотсодержащих ПГА характеризуется рядом общих особенностей, которые в ряде случаев могут обусловить характер изменения свойств полимеров при старении. К этим особенностям, прежде всего, относятся возможность интенсивного структурирования и образование полисопряженных систем при деструкции полимера. Образование внутримолекулярных связей между цепочками макромолекул происходит в результате рекомбинации радикалов и реакций функциональных групп. Присутствие кислорода увеличивает концентрацию радикалов, что приводит к увеличению скорости инициирования за счет разрыва цепей и к росту скорости образования сшивок.

При термоокислительной деструкции ПГА состав выделяющихся газов примерно такой же, как и термической, но скорость их образования во много раз больше. Идентичность составов продуктов деструкции и последовательность их выделения дает основание предполагать, что первичный акт термической и термоокислительной деструкции один и тот же - гомолитический разрыв химической связи в макромолекулярной цепи. Кислород принимает активное участие во всех стадиях процесса термического разложения полимера. Устойчивость к воздействию кислорода во многом зависит от химического строения, причем заметное различие в термоокислительной устойчивости уже отчетливо проявляется на самых начальных стадиях разложения (до 400°C), где образуются различные продукты термического разложения полимера.

При переходе от воздуха к атмосфере инертного газа может меняться механизм деструкции, в результате чего не только замедляется и смещается в область более высоких температур процесс потери массы, но изменяется сам вид кинетических кривых. Как и в случае

термоокислительной деструкции, строение полимера существенно влияет на термическую стабильность.

Изменение внешних условий воздействия на процессы термической и термоокислительной деструкции оказывают влияние на характер свойств ПГА. При термическом воздействии происходит деструкция полимера и параллельно интенсивное структурирование и сшивание полимерных цепочек, что особенно заметно при медленном нагревании. При главенстве процесса сшивания наблюдается быстрое снижение растворимости полимера и образование геля. В случае, когда более интенсивно происходит разрыв цепей, наблюдают только быстрое уменьшение молекулярной массы, гель при этом не образуется. Структурирование приводит к образованию полисопряженных систем при деструкции полимеров.

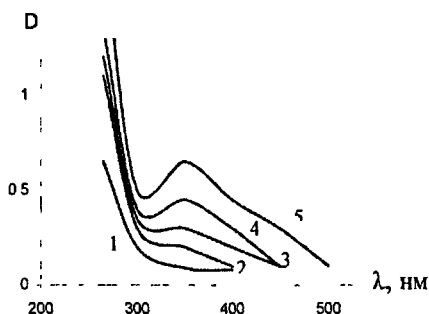


Рис. 2. Изменение УФ спектров поглощения ПФДБИ при различных температурах нагрева ($^{\circ}\text{C}$): 1 - 25; 2 - 300; 3 - 350; 4 - 400; 5 - 450.

Характерным признаком образования полисопряженных систем при нагревании является изменение окраски полимера (рис. 2). Менее заметно изменение окраски при термической обработке в инертной среде. С увеличением продолжительности нагревания и увеличения температуры нагревания, как в атмосфере инертного газа, так и на воздухе наблюдается смещение УФ спектра ПГА в сторону увеличения длины волны.

Старение полимеров в реальных условиях их эксплуатации является результатом одновременного воздействия различных факторов. К наиболее важным факторам относят действие кислорода воздуха, особенно при повышенных температурах и ее перепадах. Термоокислительная деструкция ПГА начинается при более низких температурах, чем термическая, при этом установлено, что процесс имеет ряд особенностей по сравнению с разложением полимера в условиях вакуума или инертной атмосферы. В ряде случаев на ранних стадиях разложения отмечалось увеличение массы образца. Степень разложения увеличивается с ростом подвижности полимерной цепочки.

Деструкционные процессы для всех исследованных ПГА, имеющих в макромолекулярной цепи бензимидазольный цикл, начинаются с

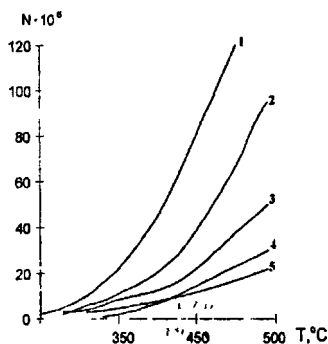
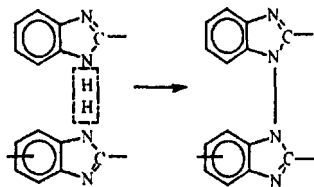


Рис. 3. Кривые выделения газообразных продуктов при разложении ПАБИ на основе ТАДФМ (0,4):ДФЭИК (0,4):КЛ (0,6):
1 - H_2 ; 2 - CO_2 ; 3 - CO ; 4 - CH_4 ; 5 - C_2H_4
N – число молей

появления на пиролитических газовых хроматограммах водорода, а затем других газообразных продуктов (рис. 3). Сравнительно низкую температуру 250-300°C выделения **водорода** можно объяснить подвижностью его атомов в полимерной цепи, например как в бензимидазольной группе. Очевидно, на этой стадии происходит сшивание полимера по азоту бензимидазольного цикла с выделением водорода, как в случае модельного элементарного звена.



Удаление водорода у большинства исследованных полимерных структур связано с разрывом связи с гетероатомом или алифатическим углеродом. Даже такая конденсированная ароматическая система, как нафтоиленбензимидазольная проявляет такие же тенденции - разложение полимера начинается с появлением на газохроматографических кривых молекул водорода. При пиролизе некоторых модельных соединений, например N-фенилфталимида, выделяется значительное количество CO_2 , по-видимому, вследствие изомеризации имидной группы в изоимидную, с распадом последней.

Разложение полимеров на начальном этапе не связано с разрывом связей мостиковых групп. Этот факт косвенно подтверждают данные пиролитической газовой хроматографии. При температурах свыше 350°C наблюдается выделение воды, которое часто объясняют углублением процесса полициклоконденсации. Не исключена возможность образования воды в результате глубокого распада гетероциклов при высоких температурах. При 450°C и выше появление на кривых газовой выделения молекул водорода и увеличение его содержания может быть связано не только с бензимидазольными, но и с аминокимидными и гидроксимидазольными фрагментами макромолекулярной цепи.

Распад лестничных фрагментов сополимера начинается при 550°C и сопровождается выделением CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 .

Выделение водорода при деструкции модельных соединений непосредственно может и не влиять на термическую устойчивость главных связей в цепях полимеров, хотя и служит инициирующим фактором при термическом разложении циклов. Отсюда следует, что практическую термостойкость следует оценивать по наличию газообразных продуктов, отвечающих за распад циклов (CO , CO_2 , углеводороды).

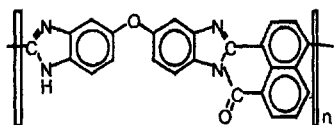
3.3. Структурные изменения в процессах термического разложения и взаимосвязь строения полигетероариленов с их термической стабильностью

Вопрос взаимосвязи строения и свойств полимеров является важнейшей проблемой химии высокомолекулярных соединений, значительное место в которой занимает исследование зависимости термостойкости полимеров от их химического строения. Сшивание, или структурирование, приводит к образованию новых связей между полимерными цепями и влечет за собой изменение всего спектра физико-химических свойств. Первой стадией обоих процессов является часто образование свободных радикалов. Возникновение большого числа связей между отдельными макромолекулами и образования жесткой сетки полимер превращается в твердый, хрупкий, неплавкий и нерастворимый продукт.

Изучение изменений структуры ПГА при низких температурах, когда единственным продуктом разложения является водород, представляет значительный интерес, поскольку позволяет проанализировать скрытые процессы старения полимеров. Эти процессы приводят к существенным изменениям в механо-прочностных характеристиках полимеров.

О происходящих структурных перестройках ПГА в процессах термического разложения при относительно невысоких температурах можно судить по изменению физико-механических характеристик ПБНБИ (табл. 3). Полимеры отличаются высокой термической стабильностью, они размягчаются в интервале температур 200-300°C. Характерной особенностью ПБНБИ является их способность переходить в вязкотекучее состояние при температурах значительно более низких, чем температура начала термического разложения. Наличие мостиковых групп в макромолекулярной цепи приводит к снижению термостойкости, причем наименее устойчив к термоокислительной деструкции полимер, содержащий метиленовые группы. Кроме достаточно высоких рабочих температур, материалы на основе синтезированных полимеров характеризуются высокими эксплуатационными показателями.

Таблица 3. Характеристика физико-механических свойств ПБНБИ с изменением температуры нагревания



№	T, °C	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/см ²	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²
1	200	70-75	11,5-12,0	490-520
2	250	70-75	11,7-12,2	500-530
3	300	65-70	11,3-11,8	510-540
4	350	60-65	10,6-11,1	530-560
5	400	60-65	10,4-10,9	520-550
6	450	55-60	9,8-10,3	-

С целью определения оптимального режима переработки методом прямого прессования были сняты термомеханические кривые ПБНБИ на плоскостном пластометре при нагрузке 2,5 МПа. Анализ кривых растекания свидетельствует о том, что материал практически не деформируется до 270°C. Это обуславливает необходимость переработки полимеров в температурном интервале 250-300°C. Прессование выполняли в разъемных пресс-формах при 260-280°C и удельном давлении 50-75 МПа. Выдержка образца в пресс-форме составляла 5-10 мин на 1 мм толщины изделия.

Как видно из данных табл. 3 с увеличением температуры нагревания происходит изменение механо-прочностных характеристик полимера. В температурном интервале от 300-400°C, где данные пиролизической газовой хроматографии показывают лишь только выделение водорода, происходит падение показателей разрушающего напряжения при растяжении, удельной ударной вязкости и увеличение твердости, что свидетельствует о сшивании и структурировании полимерной матрицы. Такие зависимости являются характерными для большинства исследуемых полимеров.

Согласно данным изотермического термогравиметрического анализа, выполненного на воздухе в течение 6 ч, полимеры обнаруживают лишь незначительные (до 2-3%) потери массы. При повышении температуры испытания до 400°C термостойкость ПБНБИ несколько снижается, достигая 8-10% массы. В условиях изотермического испытания еще рельефнее проявляется изменение физико-механических свойств, в особенности в полимерах с мостиковыми группами со снижением общей термостойкости. Для ПБНБИ учитывая лучшую гидролитическую и

термическую стабильность шестичленных имидных циклов можно ожидать, что использование в качестве исходных веществ при синтезе дикарбоновых кислот, содержащих шестичленные имидные циклы, может привести к соответствующему улучшению эксплуатационных показателей. Такие зависимости являются характерными для большинства исследуемых полимеров.

Глава 4. Кинетика процессов термического и термоокислительного разложения азотсодержащих полигетероариленов

4.1. Сравнительный анализ кинетики термической и термоокислительной деструкции полигетероариленов ,

Изучение количественных закономерностей протекания реакции разложения полимеров во времени в зависимости от температуры было использовано для оценки кинетической устойчивости ПГА, установления механизмов химического процесса деструкции. Для исследования корреляции между особенностями строением полимеров и кинетикой деструкции важно предварительное изучение химизма процесса. Изучение кинетики деструкции ПГА проводили в неизотермических условиях по двум независимым вариантам: с использованием дериватографа или проточного реактора в атмосфере воздуха и инертного газа. Основными термоаналитическими кривыми при определении кинетических параметров являлись кривые потери массы и газовыделения.

Для более корректного описания кинетики процесса проводили предварительную оценку наиболее вероятного механизма реакции по методу Шатавы. С этой целью была проверена линейность функции температурного интеграла для десяти наиболее вероятных механизмов разложения полимеров, включающих диффузию, нуклеацию, движения межфазной границы. Полученные результаты показали, что на первой стадии термической деструкции азотсодержащих ПГА при степени превращения $\alpha=5-50\%$ процессом, лимитирующим скорость реакции, является химическая реакция на границе фаз, описываемая уравнением "сжимающаяся сферы" с порядком реакции равным $2/3$. При значениях $\alpha > 0,50$ происходит изменение механизма реакции, определяющим скорость процесса становится диффузия. На второй стадии деструкции, процессом лимитирующим скорость реакции является удаление газов сквозь слой продукта, описываемое топохимическими моделями трехмерной диффузии. Варьирование внешними экспериментальными условиями воздействия приводит к изменению скорости термохимических реакций, как в кинетической, так и в диффузионной области.

Образование метастабильной фазы при удалении водорода и сшивании полимерных цепочек способствует кинетически возможной перестройке ее в термодинамически стабильную, что ведет к изменению свойств полимера в сравнении с исходной формой. Эти результаты

подтверждаются данными ИК-спектроскопии и связаны с изменением физико-механических характеристик полимера. При структурировании полимер сжимается в объеме, упорядочивается за счет сближения цепочек и это способствует увеличению его термической стабильности.

Для исследованных ПГА зависимости логарифма скорости термического разложения от обратной температуры имеют вид ломаных прямых, по наклону которых были рассчитаны значения энергии активации (рис. 4). Значения эффективной энергии активации, на примере ПАБИ, были рассчитаны для интервала степеней превращений $\alpha=5-50\%$. Энергия активации на первой стадии характеризуются весьма высокими значениями - 370-375 кДж/моль.

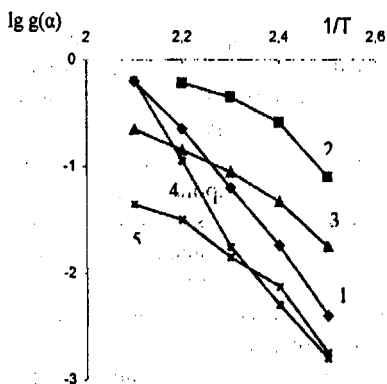


Рис. 4. Кинетический анализ кривой ТГ реакции термического разложения ПБМИ. Вид функций: 1 – сжимающаяся сфера $[1-(1-\alpha)^{1/3}]$; 2 – нуклеация по закону $[-\ln(1-\alpha)^{2/3}]$; 3 – сжимающийся цилиндр $[1-(1-\alpha)^{1/2}]$; 4 – трехмерная диффузия, модель Гинстлинга $[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$; 5 – трехмерная диффузия, модель Журавлева $[1/(1-\alpha)^{1/3}-1]^2$.

Рассмотрев систему связей в ПГА, можно предположить, что наиболее вероятное место ее первичной деструкции - разрыв связи азот-водород бензимидазольного цикла. Энергия разрыва данной связи очень близка к наблюдаемому значению энергии активации 385 кДж/моль. Разрыв связи сопровождается выделением водорода и сшиванием полимера по азоту. В результате возникает система конденсированных циклов, что приводит к тому, что макромолекула становится весьма жесткой. Изменение и упорядочивание структуры в процессе нагревания сказывается и на уменьшении значения предэкспоненциального множителя на первой стадии деструкции полимеров и увеличении при дальнейшем нагревании на последующих стадиях. Значения энергии активации термоокислительной деструкции ПАБИ при разрыве главных связей в циклах варьируются в пределах от 85 до 145 кДж/моль.

Результаты обработки кинетических данных N-замещенных ПГА показали, что в зависимости от температурного интервала процессы разложения полимеров можно описать двумя значениями энергии активации. При относительно низких температурах $E_{\text{акт}}$ составляет 40-80

кДж/моль, что сопоставимо с разрывом связи водород в аминах, или метиленовых группах, дальнейшая деструкция ведет к увеличению значений энергии активации до 120-250 кДж/моль, что можно связать с выделением в продуктах реакции CO_2 , CO и т.д.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на разных стадиях разложения преобладают различные механизмы термической и термоокислительной деструкции ПГА. Высокие значения энергии активации при высоких температурах указывают на свободно радикальный механизм деструктивных процессов.

4.2. Общая кинетическая схема процессов термической деструкции азотсодержащих полигетероариленов

Механизм термической и термоокислительной деструкции ПГА является радикально-цепным. На это указывают и высокие значения энергии активации, полученные при расчетах кинетики процессов разложения. Стадия инициирования связана с отрывом подвижного водорода в макромолекулярной цепи. Образующийся радикал водорода способствует развитию радикальных процессов, которые с одной стороны приводят к образованию устойчивых связей, а другой - способствуют появлению новых форм развивающихся цепных реакций. Появление кислорода существенно увеличивает начальные скорости образования и выход продуктов.

В случае термической деструкции в инертной среде или вакууме для исследованных ПГА можно предположить следующую схему процесса разложения через стадию образования радикалов в результате разрыва связи азот-водород имидазольной группы:

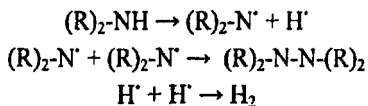
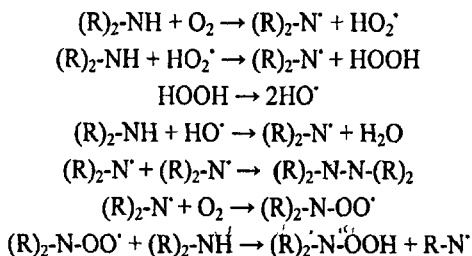


Схема демонстрирует, каким образом происходит сшивание макромолекулярных цепочек и появления первого газообразного продукта деструкции полимера.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в отличие от разложения полимеров в среде инертного газа под действием кислорода воздуха термостойкость снижается с увеличением скорости потери массы. Особенно заметно влияние кислорода на начальных стадиях разложения полимеров. Действие кислорода связано с легкостью отрыва лабильных атомов водорода и образованием нестабильных кислородсодержащих продуктов, способствующих развитию разветвленного цепного процесса и оказывающих дополнительное деструктирующее действие. Легкие радикалы $\text{HO}_2^\bullet$ являются агентами переноса цепи и способствуют структурированию полимера. В случае азотсодержащих ПГА преобладает

иницирование по связям N-H и можно к вышеприведенной схеме наряду с параллельно идущими реакциями термического разложения дополнить варианты термоокислительного процесса:



Так же как и при термическом разложении, термоокислительная деструкция проходит через стадию образования сшивания макромолекулярных цепочек. Важным следствием реакции отрыва водорода является образование воды. Данные газохроматографического анализа показывают значительное количество молекул воды при деструкции в атмосфере воздуха в сравнении с инертной средой. В поликонденсационных соединениях, содержащих связи, чувствительные к гидролизу, образование воды приводит к развитию автокаталитического гетеролитического процесса распада макромолекул.

Глава 5. Ингибирование реакции термической полимеризации полигетероариленов

5.1. Процессы ингибирования реакции полимеризации в расплаве

Высокие температуры размягчения и их близость к температурам разложения затрудняют переработку ПГА. Одним из основных способов стабилизации полимеров является ингибирование процессов полимеризации, что дает возможность продлить время жизнеспособности расплава. Наиболее широкое распространение получил метод ингибирования реакций полимеризации путем введения добавок различных соединений. Применяемые для этих целей органические соединения не позволяют существенно продлить время жизнеспособности расплава, кроме того, введение значительных количеств ингибитора приводит к снижению термостойкости получаемого полимера. Известно, что металлы переменной валентности, в частности железо, молибден, ванадий и другие способны ингибировать реакции полимеризации.

Исходя из предположений о возможности взаимодействия между растущими органическими радикалами и ионами металлов, была изучена возможность ингибирования термической полимеризации полибисмалеимида (ПБМИ) гетерополисоединениями (ГПС). Предпосылками для исследований служили высокий окислительный потенциал, термическая стабильность и хорошая растворимость ГПС в органических средах, что позволяло надеяться на усиление

ингибирующего действия при радикальной полимеризации в сравнении с традиционными ингибиторами или их композициями. ПБМИ, на основе которого налажено промышленное производство термостойких полимерных материалов, представляет собой низкомолекулярной олигоимид, имеющий функциональные кольцевые группы и кратные связи. Полимеризация происходит по кратным углерод-углеродным связям, по радикальному механизму, без выделения летучих продуктов.

Сравнительно низкая температура плавления ПБМИ обуславливает его применение в качестве термостойких пропиточных, заливных составов для изготовления высококачественных изделий литьем под давлением. Однако, близость температуры плавления и полимеризации способствует образованию сшитых трехмерных продуктов, приводит к быстрому возрастанию вязкости расплава, что затрудняет изготовление изделий. Применение ингибиторов полимеризации позволяет увеличить время от момента достижения текучести исходного олигомера до момента, когда материал утрачивает литьевые качества, и это дает возможность получать полимерные изделия сложной конфигурации литьем под давлением или экструзией.

На рис. 6 представлены кривые ДТА ПБМИ и композиций с ГПС, полученные сухим смешиванием компонентов. Согласно данным ДТА и ДСК, эндотермический эффект при 120°C соответствует переходу первого рода - плавлению исходного олигомера. При 180°C наблюдается экзотермический эффект, который обусловлен полимеризацией олигомера по кратным связям. Энергия активации процессов полимеризации, рассчитанная по методу Озавы, равна 72 кДж/моль, что вполне согласуется с разностью энергий π -связи и алкенах σ -связи в алкенах.

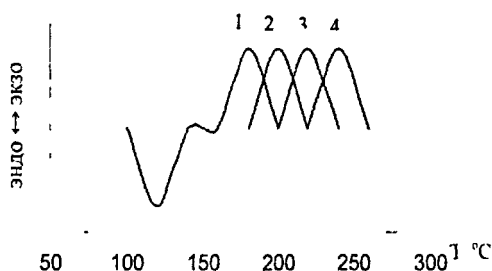


Рис. 6. Повышение температуры, полимеризации ПБМИ по данным ДТА:

1 - ПБМИ; 2 - ПБМИ + 2%SiW₁₂; 3 - ПБМИ + 2%PMo₁₂; 4 - ПБМИ + 2%PMo₉V₃.

Введение ингибитора в композиции с ПБМИ не вызывает значительных изменений в результаты термогравиметрического анализа. По данным ДТА в композициях с ГПС наблюдается смещение максимума температуры полимеризации (ΔT) ПБМИ на 20-60° в сравнении с исходным. При этом энергия активации процесса полимеризации увеличивается до 105 кДж/моль.

Эффект ингибирования фиксируется уже при содержании ингибитора 0,5% рт веса полимера. Оптимальная концентрация составляет - 2-5 масс.%, поскольку дальнейшее увеличение количества ГПС не оказывает существенного влияния на ингибирование процесса полимеризации, но, как видно из данных табл. 4, ухудшает термостойкость и снижает технологические показатели получаемого полимера. Повышение содержания ингибитора свыше 5% вызывает значительное ухудшение термических и механических свойств ПБМИ, которые являются определяющими для данного полимера. С увеличением содержания ингибитора в композициях меняется и форма кривой ДТА. Интенсивность пика ΔT полимеризации падает, что, очевидно, связано с изменением топологии сшитого полимера, снижением степени структурированности трехмерной структуры, из-за чего снижаются показатели разрушающего напряжения при растяжении. Незначительная потеря массы в области 100-220°C, которая проявляется на кривых потери массы, связана с удалением кристаллизационной воды ГПС, что отчетливо проявляется с увеличением содержания ГПС в композициях. Результаты термического анализа показывают, что кристаллизационная вода ГПС оказывает существенное влияние не только на процесс ингибирования полимеризации, но и на качество получаемого полимера. Значительное количество кристаллизационной воды в случае высокогидратных форм соединений, снижает эффективность ингибирования и ухудшает термостойкость получаемого полимера. Такое явление можно объяснить следующими причинами. Во-первых, высоководные ГПС легко теряют

Таблица 4. Влияние ингибитора на свойства ПБМИ

Ингибитор	Кол-во ингибитора, масс.%	Повышение температуры максимальной скорости по ДТА, ΔT , °C	Выход гель-фракции, масс.%	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
ПБМИ	0	0	72,7	75-80
SiW ₁₂	2	30-35	-	75-80
SiW ₁₂	5	30-35	63,8	68-73
SiW ₁₂	20	35-40	-	47-53
PMo ₁₀ V ₂	0,5	20-25	-	75-80
PMo ₁₀ V ₂	2	45-50	53,4	75-80
PMo ₁₀ V ₂	5	45-50	-	70-75
PMo ₁₀ V ₂	10	50-55	-	59-64
PMo ₁₂	0,5	15-20	57,7	75-80
PMo ₁₂	2	40-45	62,5	75-80
PMo ₈ V ₄	2	55-60	70,5	75-80
MoO ₃	2	20-25	70,8	70-75

часть воды не только при нагревании, но уже во время приготовления композиций. Удаление воды из композиций способствует частичному восстановлению аниона с уменьшением, тем самым, окислительного потенциала ГПС. Во-вторых, что касается заметного снижения термостойкости, то здесь, вероятно, играет свою роль та вода, которая не была удалена при приготовлении композиций. В процессе полимеризации может происходить гидролитическая деструкция имидного цикла ПБМИ, в связи, с чем и происходит изменение структуры полимера.

В то же время, безводные ГПС незначительно сдвигают температуру полимеризации ПБМИ. Причина здесь, по всей видимости, в кристаллизационной воде, присутствие которой способствует растворению соединений в расплаве олигомера. Это предположение хорошо согласуется с литературными данными по растворению безводных и содержащих кристаллизационную воду соединений в воде и органических растворителях. Растворимость безводных ГПС значительно меньше, чем средневодных и высоководных.

Средневодные и низководные соединения согласно экспериментальным данным оказались наиболее благоприятным для ингибирования процессов радикальной полимеризации. Количество кристаллизационной воды по данным термогравиметрического анализа не должно превышать 12-14 молей, минимальное количество воды на единицу кислоты не менее шести молей.

Для устранения влияния кислорода воздуха были проведены термические исследования в атмосфере инертного газа, которые остались практически без изменения. Очевидно, кислород воздуха не оказывает большого влияния на процесс ингибирования. Данные ДСК, полученные в среде гелия симпатны с ДТА, хотя ΔT полимеризации несколько меньше.

Наблюдаемое на кривых ДТА смещение экзотермического эффекта полимеризации в высокотемпературную область хорошо коррелирует с литературными данными окислительного потенциала ГПС. Повышение

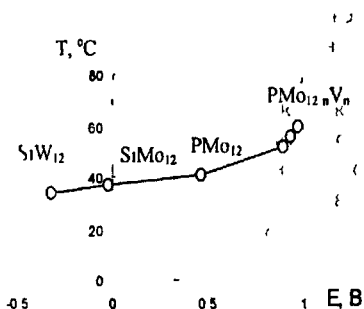


Рис 7 Зависимость смещения температуры полимеризации ΔT ПБМИ от окислительного потенциала ГПС

Окислительного потенциала ГПС увеличивает температуру полимеризации в ряду:

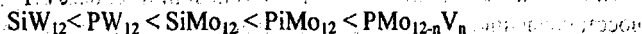


График зависимости смещения температуры полимеризации ΔT от окислительного потенциала ГПС носит линейный характер (рис. 7). В случае ингибитора, содержащего ванадий, наблюдаемая закономерность нарушается, что, очевидно, можно объяснить дополнительным фактором, обусловленным увеличением числа восстанавливаемых атомов металла. Так, ΔT полимеризации возрастает от 45 до 60° при повышении содержания ванадия от 1 до 4.

5.2. Процессы ингибирования реакции полимеризации в растворе

Хорошая растворимость ПГА в органических растворителях позволяет использовать его в качестве связующего материала для получения слоистых пластиков. Традиционный метод получения подобных композиционных материалов заключается в прессовании пропитанных раствором полимера углеродных, органических и силикатных волокон и тканей. В промышленном производстве подобная технология обладает рядом недостатков. Кроме подбора растворителя, в котором хорошо растворяются исходные материалы, возникает проблема повышения вязкости готового раствора при хранении, что приводит к резкому ухудшению смачиваемости наполнителя и ухудшению фильтруемости полимерного связующего.

Эта проблема может быть решена применением ингибиторов полимеризации, критерием выбора которых является растворимость в органических средах и эффективные ингибирующие свойства в широком температурном диапазоне.

Учитывая хорошую растворимость ГПС в кислородсодержащих органических растворителях, нами были проведены исследования по изучению процессов ингибирования полимеризации ПБМИ в растворах N-МП и ДМФА, которые применяются в качестве пропиточных составов при производстве слоистых материалов.

В качестве параметра, определяющего эффективность ингибирования, выбрана удельная вязкость ($\eta_{уд}$), которая при высокотемпературных операциях пропитывания наполнителя или при хранении возрастает. Удельную вязкость раствора определили традиционным методом при различных температурах. Градиент температур в объеме теплоносителя не превышал $\pm 1,5^\circ$. Концентрация раствора ПБМИ составляла 10 г на 10 мл растворителя. Концентрация ингибитора в растворе варьировалась от 2 до 20 масс.%. Удельную вязкость растворов определяли по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau_{p-ра} - \tau_{p-ля}}{\tau_{p-ля}}$$

где $\tau_{p-ра}$ — время истечения раствора, сек

$\tau_{p-ля}$ — время истечения чистого растворителя, сек

На рис. 8 приведен график зависимости вязкости раствора ПБМИ от времени при различных температурах. Функция $\eta_{уд}$ характерна для реакций нулевого порядка, не зависящая от концентрации исходных реагентов. Необходимо отметить, что в данном случае неизвестно не только формально-кинетическое уравнение, но и абсолютные значения скоростей реакции, а имеются лишь кинетические кривые, полученные при различных температурах по такому параметру системы, как вязкость, однозначно связанной с концентрацией кратных связей, так как полимеризация происходит по этим связям. Следовательно, полученные значения скоростей полимеризации ПБМИ носят относительный характер и на данном этапе позволяют сделать только выбор ингибитора и его концентрацию.

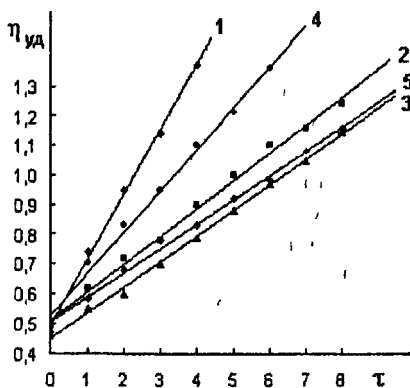


Рис. 8 Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ растворов ПБМИ от времени τ (ч) с добавками ингибитора (2 масс.%) при температуре 140 °C.

1 — чистый ПБМИ в ДМФА; 2 — ПБМИ с PW_{12} в N-МП, 3 — ПБМИ с PMo_{12} в N-МП, 4 — ПБМИ с PW_{12} в ДМФА; 5 — ПБМИ с PMo_{12} в ДМФА

Исходя из данных по ингибированию реакции радикальной полимеризации ПБМИ в расплаве, было предположено, что и в данном случае ингибитор с более высоким окислительным потенциалом будет наиболее эффективным. Данные по вязкости растворов (рис. 9) и значения скорости полимеризации фосфорномолибденовой, обладающего более высоким окислительным потенциалом, в сравнении с фосфорновольфрамовой ГПС подтверждают вышесказанное утверждение. Относительная скорость полимеризации снижается при увеличении количества ингибитора от 2 до 10 масс.%. Однако, значения скоростей полимеризации при содержании ингибитора от 10 до 20 масс.%, отличаются незначительно. Так как процесс ингибирования полимеризации ПБМИ изучался по изменению вязкости раствора,

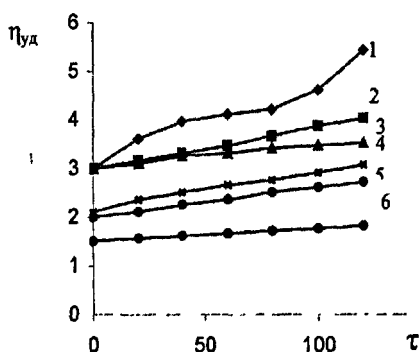


Рис. 9. Зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ растворов ПБМИ, содержащих $3.8 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ различных ингибиторов, от времени τ (ч).

1 - исходный ПБМИ;
 ПБМИ с добавками ингибитора:
 2 - $C_6H_5NH_2$, 3 - ФВК, 4 - ФМК,
 5 - $FeCl_3$, 6 - л-хинона.

определение эффективной энергии активации процесса выполнялось с использованием коэффициентов трансформации кинетических кривых:

$$E = 2,3 R \left[\Delta \lg \alpha / (\Delta T)^{-1} \right]$$

Использование коэффициентов трансформации для определения энергии активации позволяет обойтись без определения абсолютных скоростей реакции, при этом не требуется знать аналитического уравнения кинетической кривой. Значение эффективной энергии активации полимеризации ПБМИ в растворе N-МП составляет 12,2 кДж/моль, в присутствии 10 масс.% фосформолибденового ГПС равна 44,94 кДж/моль. Добавки ГПС значительно увеличивают активационный барьер реакции полимеризации ПБМИ. Как в случае расплава, по тем же самым причинам, в органических средах наиболее эффективным ингибирующим действием обладают средневодные и низководные ГПС. Безводные соединения практически не изменяют вязкость растворов. Высоководные ГПС не оказывают существенного влияния на скорость полимеризации.

5.3. Механизм ингибирования полимеризации и влияние добавок ингибитора на свойства полимера

Механизм ингибирования гетерополисоединениями термической радикальной полимеризации исследовали на примере ПБМИ. Характер процесса термической полимеризации ПБМИ показан на рис. 10. Степень превращения исходного олигомера в полимер определяли по выходу гелефракции путем экстрагирования реакционной массы в аппарате Сокслета в течение 20 ч. Остаток высушивали в вакууме 10-20 торр., при 60°C до постоянного веса.

В присутствии добавок ингибитора (рис. 10, кривые 2, 3) полимеризация не идет в течение индукционного периода, по всей вероятности, связанного с восстановлением гетерополианиона. В

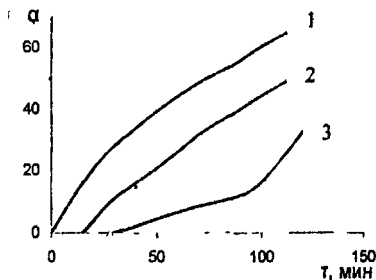


Рис. 10. Зависимость термической полимеризации ПБМИ при 180°C:
1 - ПБМИ; 2 - ПБМИ+2% PMo_{12} ; 3 - ПБМИ+2% Mo_9V_3
 α - степень полимеризации (%)
 τ - время

дальнейшем ход реакции полимеризации протекает аналогичным образом, что и в случае чистого ПБМИ, но с меньшей скоростью. Более сложный характер кривой, в случае ванадийсодержащих ГПС (кривая 3), по-видимому, обусловлено последовательным восстановлением атомов молибдена и ванадия в гетерополианионе.

ИК-спектроскопические исследования согласуются с данными по изучению зависимости термической полимеризации от температуры. Так, полосы поглощения исходного ПБМИ и полимера практически полностью совпадают, за исключением полосы поглощения при 3120 см^{-1} , которая принадлежит валентному колебанию двойной связи. С помощью термоячейки, в ходе нагревания было прослежено за изменением интенсивности полосы $\text{C}=\text{C}$ связи. Отмечено, что при повышении температуры интенсивность полосы поглощения данной связи уменьшается и практически полностью исчезает при 200°C, тогда как в присутствии фосформолибденового ГПС интенсивность полосы поглощения кратной связи не изменяется.

С целью подтверждения предложенного выше механизма ингибирования, связанного с восстановлением аниона, были сняты УФ-спектры растворов ГПС (рис. 11). Растворы ГПС для спектрофотометрического исследования получали путем растворения в

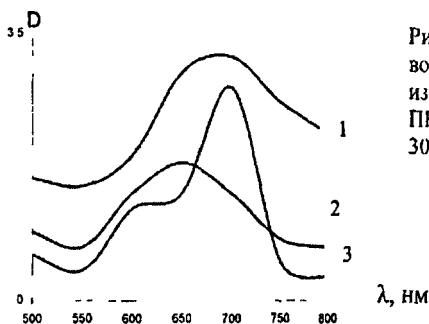


Рис. 11. Спектры поглощения восстановленной PMo_{12} , извлеченной из композиций с ПБМИ, выдержанной при 200°C: 1 - 30 мин, 2 - 45 мин, 3 - 60 мин

воде композиций олигомера с ингибитором, предварительно выдержанных при температурах выше экзотермических эффектов полимеризации в течение различного промежутка времени, исходя из того, что ПБМИ в воде не растворим. Было отмечено, что окраска раствора изменялась от светло-зеленого до темно-синего цвета в зависимости от времени выдерживания при различных температурах.

В спектрах поглощения ГПС, извлеченных из композиций с ПБМИ, выдержанных при температуре 200°C, появляется широкая полоса поглощения в области 600-800 нм, которая характерна для восстановления форм гетерополианиона. В зависимости от времени выдерживания образцов изменяется интенсивность и происходит смещение полос поглощения. Судя по совпадению полученных спектров с литературными данными по УФ-спектрам восстановленных форм ГПС, происходит двух и четырех электронное восстановление аниона.

Восстановленные формы ГПС представляют собой окрашенные кристаллические порошки. Изучение ИК-спектров показало изменение характера полос поглощения с увеличением времени температурного выдерживания композиций. В первую очередь происходит изменение интенсивности полос поглощения, принадлежащих мостиковым связям кислорода с металлом М-О-М в области 800 и 880 см^{-1} , в то же время полосы поглощения концевых связей М-О_к при 950 см^{-1} уменьшаются незначительно, как и полоса поглощения центрального атома с кислородом Y-0 при 1080 см^{-1} . При восстановлении ГПС, как известно, происходит уменьшение симметричности аниона, к которой весьма чувствительны мостиковые связи кислорода, поскольку именно на них в первую очередь локализуются электроны. Можно предположить, что на первой стадии восстановления происходит с участием мостиковых связей. На следующем этапе принимают участие и концевые атомы кислорода гетерополианиона. С увеличением степени восстановления аниона начинают изменяться и полосы поглощения, принадлежащие концевым атомам кислорода и атомам кислорода, связанного с гетероатомом, что и показывают ИК-спектры.

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования позволили однозначно определить механизм ингибирования связанный с восстановлением гетерополианиона. Оптимальная концентрация ингибитора составляет 2-5% от массы олигомера, что не оказывает влияние на термостойкость и технологические свойства получаемого полимера.

Достаточно большой интервал между показателями теплостойкости и термостойкости открывает широкие возможности переработки ИГА в изделия. Применение ингибиторов позволяет существенно улучшить технологические свойства получения материалов.

Были исследованы компрессионные материалы на основе ПАБ (без наполнителя), полученные прямым прессованием при 260-290°C и

удельном давлении 75 МПа, которые характеризуются высокими показателями физико-механических свойств. На рис. 12 показаны кривые изменения прочностных характеристик ПАБ с ростом температуры нагревания. При нагревании до 400°C наблюдается повышение прочности полимера при растяжении, а затем резкое снижение показателей. Это связано со структурированием и сшивкой полимерных цепочек и удалением бензимидазольного водорода.

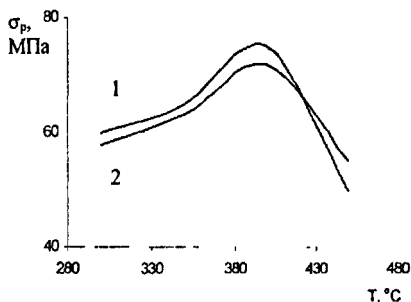


Рис. 12. Изменение прочности при растяжении (σ_p) ПАБ (1) и добавками РМо₁₂ (2) с повышением температуры нагревания.

Как видно добавление в полимер ингибитора практически не влияет на его прочностные свойства, но существенно улучшает технологический процесс. Полученные полимеры, содержащие мостиковые группы ($-\text{CH}_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$) хорошо растворимы в высокополярных органических растворителях. Стабилизирующее действие ГПС выразилось также в улучшении физико-механических свойств полимеров, в частности в увеличении прочности пленок при разрыве.

Результаты работ по использованию ГПС в качестве ингибиторов полимеризации переданы КНИИХП КНПО «Карболит» г. Кемерово, где были проведены технические испытания с целью уменьшения скорости полимеризации и повышения времени жизнеспособности расплава полибисмалеинида для изготовления термостойких полимерных материалов. Получен технический акт испытаний с рекомендацией к промышленному испытанию.

Глава 6. Термическая стабилизация азотсодержащих полигетероариленов

6.1. Исследование процессов термической стабилизации азотсодержащих полигетероариленов

Попытки синтеза новых органических полиядерных гетероциклических структур не приводят к заметным успехам в получении более термостойких полимеров. Более предпочтительным и рациональным путем является направление, связанное со стабилизацией полимерных структур. Поиск полифункциональных стабилизаторов,

способствующий не только подавлению деструкции в широком температурном интервале, но и улучшению эксплуатационных характеристик полимерных изделий, является необходимым требованием в настоящее время. Были рассмотрены возможности использования в качестве стабилизатора деструктивных процессов угольную пыль, углеродную сажу, поскольку известно, что, они интенсивно адсорбируют солнечные лучи и являются антиоксидантами и ингибиторами

Для повышения стабильности материала к воздействию высоких температур была исследована композиция на основе ПБМИ и 5-15 масс.% наполнителя, в качестве последнего использовали угольную пыль (фракция 2-40 мкм). Согласно данным технического и петрографического анализов, угольная пыль содержит 45-75 масс.% витрена, 15-45 масс.% фюзена с зольностью до 10 масс.%. Композицию ПБМИ (ТУ-605-23-12-59-84) с угольной пылью (дисперсностью 5-14, 19, 35-40, 38 мкм) готовили сухим смешиванием компонентов в механическом диспергаторе при скорости ротора 900 об/мин. Образцы прессовали на гидравлическом прессе в разъемной пресс-форме при температуре 100-120°C и удельном давлении 25-30 МПа с последующим отверждением при 200°C в течение 12 ч.

В табл. 5 приведены составы полимерной композиции при различных соотношениях ее компонентов и их сравнительные показатели термостойкости. Исследовано влияние дисперсности наполнителя на термостойкость полимерной композиции (оптимальный состав содержания наполнителя 10 масс.%). Как видно, термостойкость полимера возрастает с добавками стабилизатора на 40-50°.

Более эффективно работа стабилизатора проявляется при воздействии высоких температур в процессе длительного старения прессованных образцов при 200°C. Так, разрушающее напряжение при изгибе ПБМИ без добавок стабилизатора снижается на 30% после 500 ч выдерживания, тогда как введение угольной пыли (15 масс.%),

Таблица 5. Состав полимерной композиции и их сравнительные показатели термостойкости

Содержание ПБМИ, масс.%	Содержание угольной пыли, масс.%	$T_{\text{разл}},$ °C	$E_{\text{эфф}},$ кДж/моль
100	-	260	178,4
98	2	270	180,1
95	5	290	205,2
90	10	310	212,0
85	15	290	212,7
80	20	285	202,8
60	40	240	167,6

дисперсность 35-40 мкм) позволяет сохранить 90% исходных механических показателей.

Полимерные материалы разрушаются гораздо интенсивнее при резких перепадах температур, чем в стационарных условиях. Были исследованы композиционные материалы на основе ПАБИ с добавками углеродной сажи, полученные путем прессования, в различных массовых соотношениях. Образцы экспонировались в естественных условиях перепада температур от -40°C до $+40^{\circ}\text{C}$ в течение трех лет и сравнивались с промышленным полиамидом-6 (ПА-6). В процессе старения полимерных композиций были отслежены следующие характеристики: молекулярная масса (приведенная вязкость растворов полимеров), разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, снимались кривые термогравиметрического анализа и ИК-спектры.

В табл. 6 приведены данные по изменению прочностных свойств исследованных композиций, которые показывают стабилизирующий эффект в сравнении с композициями без добавок углеродной сажи. Необходимо отметить, что внешний вид образцов ПАБИ в течение трех лет не изменился, а у ПА-6 через полгода на поверхности появились трещины. Исходя из того, что ПА-6 представляет собой сополимер на основе поликапроамида, можно сделать вывод о положительном влиянии бензимидазольных фрагментов на физико-химические и механо-

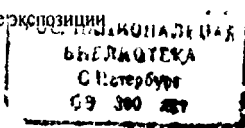
Таблица 6. Состав полимерной композиции и изменение прочностных показателей

Композиция	Время выдержки, мес.	Прочностные показатели			
		σ_p , МПа	$K\sigma_p$	ϵ_p , %	$K\epsilon_p$
ПАБИ	0	51.8	1.00	3.5	1.00
ПАМИ + С		63.2	1.00	3.45	1.00
ПАБИ	6	53.2	1.03	3.4	0.97
ПАМИ + С		64.8	1.03	3.7	1.07
ПАБИ	12	51.0	0.98	2.0	0.57
ПАМИ + С		62.5	0.99	4.0	1.16
ПАБИ	24	63.3	1.22	2.0	0.57
ПАМИ + С		73.0	1.15	2.45	0.71
ПАБИ	36	58.4	1.13	2.45	0.70
ПАМИ + С		63.6	1.00	3.2	0.93

Количество сажи составляло 1 вес %

K – коэффициент сохранения свойств, $K = A/A_0$

A_0 – величина показателя до экспозиции, A – после экспозиции



прочностные свойства ПАБИ.

Как видно композиции с наличием сажи имеют более стабильные характеристики показателей. Величина разрушающего напряжения ПАБИ с добавками стабилизатора практически не изменяется за три года. У промышленного ПА-6 происходит снижение данного показателя через два года на 40%, после трех лет на 70%. Изменение относительного удлинения при разрыве свидетельствует о том, что у композиций без добавок стабилизатора данные показатели довольно резко снижаются за первый год и далее сохраняются примерно на одном уровне. У композиций с добавками стабилизатора лишь после первого года начинают падать и через три года изменяются не более чем на 20%. Показатели относительного удлинения при разрыве ПА-6 начинают стабильно изменяться в сторону уменьшения сразу же после начала экспонирования.

6.2. Механизмы термической стабилизации полигетероариленов

Стабилизирующее действие металлов и их окислов при высоких температурах часто связывают с ориентационным действием мелкодисперсных частиц металла, которые являются центрами образования вторичных структур, либо с образованием при деструкции новых полимеров с атомами металла в цепи. Эти механизмы не всегда бывают определяющими. В ряде случаев стабилизирующее действие металлов при высоких температурах обусловлено реакцией нецепного ингибирования, либо окислительно-восстановительными процессами. В этом случае важным моментом являются размеры частиц и распределение их в объеме полимерной матрицы. Известно, что на поверхности сажи располагаются кислородсодержащие функциональные группы и свободные радикалы, которые способны рекомбинировать радикалы, возникающие при деструкции полигетероариленов.

Стабилизацию полибензимидазола осуществляли введением продуктов разложения пентакарбонила железа (ПКЖ). Методом малоуглового рентгеновского рассеивания были оценены размеры частиц железа в полимере. В исследуемой композиции наблюдаются частицы железа с достаточно узким распределением по размерам, с максимумом $\sim 60 \text{ \AA}$, при этом характер распределения частиц металла в полимерной матрице практически не зависит от количества железа (рис. 13). Рентгеноэлектронная спектроскопия позволила идентифицировать частицы Fe_3O_4 , FeOOH , а рентгенофазовый анализ показал, что в композициях наряду с α -железом содержится закись-окись, гидрат окиси и карбиды железа. Совокупность полученных данных дает основание считать, что металлическое железо в композиции покрыто окисной пленкой. Оксиды в промежуточной степени окисления обладают

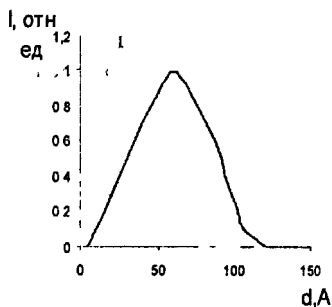
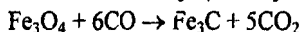
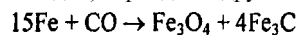


Рис. 13. Характер распределения частиц железа по размерам в композиции с ПБИ.

стабилизирующим действием. Очевидно, что при разложении ПКЖ возможно образование оксидов, карбидов и других соединений:



При исследовании стабилизации особый интерес представляла кинетика процесса термического разложения композиций. Расчет кинетических параметров по термогравиметрическим кривым показал, что деструкция полибензимидазола характеризуется значительно более резкими эффектами потери массы и выраженной стадийностью, чем на воздухе. Термическое разложение в инертной среде протекает в три стадии, первая из которых дегидратация (наибольшая скорость разложения $T_s \sim 130^\circ\text{C}$), вторая ($T_s \sim 510^\circ\text{C}$) и третья ($T_s \sim 690^\circ\text{C}$) связаны с деструкцией полимера. Энергия активации на первой стадии деструкции равна 48-53 кДж/моль в инертной среде и приблизительно 32 кДж/моль на воздухе. Эти параметры близки величинам, наблюдаемым в случаях относительно устойчивых кристаллогидратов неорганических соединений. Известно, что гигроскопичность является важным в практическом отношении свойством ПБИ. Введение в полимер частиц железа не оказывает влияния на эту стадию термического разложения.

Вторая стадия характеризуется весьма высоким значением $E_{\text{акт}} = 370-375$ кДж/моль, когда одним из первых продуктов разложения является водород. Можно с достаточной долей уверенности говорить, что на этой стадии происходит сшивание полимера с выделением водорода и побочных низкомолекулярных продуктов.

Изучение газообразных продуктов деструкции подтверждает данное предположение. Выделение водорода связано с подвижностью атома водорода бензимидазольной группы. Выделение CO_2 , по-видимому связано с имид-изоимидной перегруппировки и ее распаде. ИК-спектр ПБИ на этой стадии похож на исходный, но отличается интенсивностью полос поглощения. Однако выделение водорода при деструкции не дает полного представления о термической устойчивости главных связей в цепочках полимера. Появление в системе железа приводит к резкому

уменьшению потери массы и повышению температурного интервала разложения. Величина энергии активации возрастает на 60 кДж/моль.

Для следующей стадии термического разложения получена величина $E_{\text{акт}}=175-180$ кДж/моль. Наиболее близка к этой величине энергия разрыва одинарной связи N-N (160 кДж/моль), что вполне согласуется с предлагаемым механизмом разложения полимеров.

На основании проведенных исследований можно предположить, что разложение полибензимидазола на начальной стадии не связано с разрывом основной цепи. Рассчитанные кинетические параметры деструкции полимера, стабилизированного соединениями железа, исключает возможность образования вторичных структур с частицами железа в макромолекулярной цепи. Более вероятен механизм стабилизации за счет окислительно-восстановительных процессов.

Глава 7. Прикладные аспекты применения термических методов анализа

7.1. Применение методов термического анализа при датировании остеологических материалов как структурного элемента полимерной цепи

Остеологический материал является элементом внутреннего скелета позвоночных, с соотношением минеральных веществ к органическому как 65:35. Минеральная часть представлена фосфатом (~85%) и карбонатом кальция (~10%) с небольшой примесью фосфата магния (~1,5%) и фторида кальция (~0,5%). Органическая составляющая представляет собой коллаген, в котором основным структурным элементом цепи являются алифатические амидные фрагменты. Длительное пребывание остеологического материала в погребенном состоянии сопровождается фоссилизацией и, как следствие, уменьшением доли органической составляющей. Несмотря на многочисленные попытки соотнести различные параметры фоссилизации (содержание азота, физические и оптические свойства, содержание аминокислот) разложение коллагена остается достаточно сложным процессом. Предложена достаточно простая концептуальная модель разложения коллагена, позволяющая связать содержание последнего с проблемой датирования низкоколлагеновых костей.

Вытянутая форма спирали коллагена предотвращает образование внутримолекулярных водородных связей, однако межцепные водородные связи являются важным фактором дигенезиса коллагена, включающего кинетический и транспортный процессы. Длительность пребывания остеологического материала в погребенном состоянии может определяться количеством полипептидных фрагментов матрицы. При высокотемпературной обработке остеологического материала происходит

термическая и термоокислительная деструкция коллагена, количество которого будет зависеть от времени пребывания в захоронениях.

Поскольку основным структурным элементом полипептидной цепи коллагена являются алифатические фрагменты, его термические характеристики сравнимы с показателями синтетических алифатических полиамидов. Их термостойкость всесторонне изучалась, и было показано, что уже при 300°C происходит деструкция, сопровождающаяся значительной потерей массы, выделением летучих продуктов и образованием нерастворимого коксообразного продукта. Скорость термической деструкции полиамидов зависит от температуры и с ростом последней увеличивается.

Эти факты находят свое подтверждение при анализе результатов термического анализа остеологического материала выполненного на дериватографе. При 300°C на кривой ДТА наблюдается интенсивный экзотермический пик "процесса термоокислительной деструкции" отвечающий Максимальной скорости потери массы. Однако, по достижении 400°C ; скорость деструкции резко замедляется. Общие потери массы образца при нагревании, особенно в интервале температур $300-350^{\circ}\text{C}$ позволяют использовать метод термогравиметрического анализа при датировании археологических образцов. Естественно, что условия термического анализа должны исключать одновременное протекание процессов термоокислительной деструкции коллагена и реакций термического разложения минеральных веществ, прежде всего карбоната кальция, который разлагается с выделением двуокиси углерода уже при 740°C .

На рис. 14 приведены результаты термогравиметрического анализа образцов остеологического материала различного возраста. Как видно из полученных данных, наблюдается очевидная корреляция между возрастом остеологического материала и количеством его органической, составляющей. Так, образец 3 при 350°C теряет 16-17% первичной массы, тогда как образец 1 теряет в этих условиях 8-9% массы. Естественно, что потеря массы образца 2 с возрастом 11079 ± 165 лет составляет 11-12%.

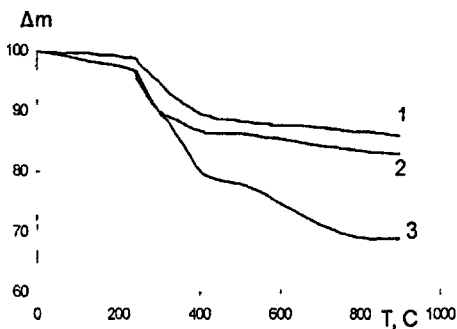


Рис. 14. Кривые потери массы образцов остеологического материала различного возраста (годы) 1 - 30220 ± 270 , 2 - 11079 ± 165 ; 3 - 3000 ± 50 .

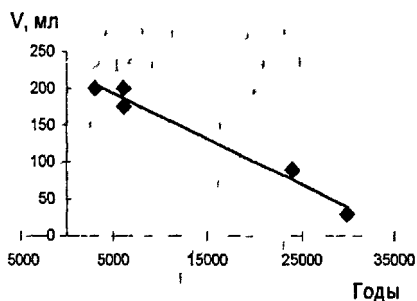


Рис 15. Кривые пиролитического ° газowego хроматографического анализа образцов остеологического материала различного возраста
 V - объем углекислого газа

Значительно более рельефны результаты пиролитической газовой хроматографии. Так, объем выделившегося при пиролизе углекислого газа (рис. 15) резко снижается с увеличением времени пребывания остеологического материала в захоронениях. Настоящий график может служить основой построения калибровочной хронологической шкалы при последующем определении абсолютного возраста костных материалов. Таким образом, показана возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических источников методами динамического термогравиметрического анализа и пиролитической газовой хроматографии.

7.2. Использование изотопного эффекта для изучения кинетики и механизма термической деструкции

Для определения стадии лимитирующей скорость термического разложения был применен метод изотопного замещения, который позволил выявить различия в кинетических характеристиках реакции. Изотопный эффект оценивали по смещению температуры максимума экзоэффекта разложения ГПК, величина которого оказалась равна 6° . Учитывая, что эта величина близка к погрешностям дериватографического эксперимента, была использована методика, отличающаяся от традиционного ДТА. Для этого в тигель для исследуемого образца помещали недейтерированную ГПК, а в тигель для стандартного образца ее дейтерированную форму. При этом кривая ДТА характеризовала разность температур между двумя образцами (рис 16, 1), что повысило точность фиксации изотопного эффекта. Эта разностная кривая позволяет надежно установить температуру смещения экзоэффекта. Для исключения аппаратных факторов образцы меняли местами, как и следовало ожидать, наблюдалась обратная картина (кривая 2). Рассчитанные энергии активации для дейтерированных образцов оказались выше на 6-15 кДж/моль, что соответствовало теоретической оценке величины разности $E_D - E_H$.

Первичный изотопный эффект в реакциях, где лимитирующей стадией является перенос протона, обусловлен разностью энергий нулевых колебаний, он проявляется в увеличении энергии активации, причем теоретически определенное значение $E_D - E_H$ приблизительно равно 6 кДж/моль. Установлено, что полное замещение протона на дейтерий повышает температуру максимальной скорости реакции T_s на $7 \pm 1^\circ$ с учетом погрешностей измерения.

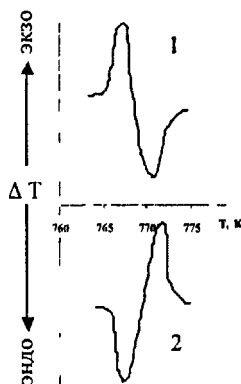


Рис. 16. Кривая ДТА на стадии разложения: 1 - в тигле для образца недейтерированная ФВК, в тигле для эталона дейтерированная ФВК; 2 - в тигле для образца дейтерированная ФВК, в тигле для эталона недейтерированная ФВК.

Для расчета разности энергии активации дейтерированных и недейтерированных форм использовали выражение для кинетики неизотермических реакций в точке максимальной скорости:

$$E/n = \frac{T^2 R (d\alpha/d\tau)}{(1 - \alpha_r)q}$$

где α - степень превращения, q - скорость нагрева, $d\alpha/d\tau$ - скорость реакции, n - порядок реакции

Данное уравнение, в основном, характеризуется изменением величин T и E , остальные параметры, входящие в него остаются постоянными или мало изменяются при изотопном замещении. Так, $d\alpha/d\tau$ зависит от температуры и степени превращения, величина α определяется топомеханизмом, который является постоянным для данного процесса. Тогда E в известном приближении пропорционально T^2 , а из (1) получаем:

$$\frac{E_d}{E_h} = \frac{T_d^2}{T_h^2} \quad (2)$$

преобразуя (2) $E_D = E_H \left(\frac{T_d^2}{T_h^2} \right)$ получаем

$$E_D - E_H = E_H \left(\frac{T_d^2}{T_h^2} - 1 \right)$$

Подставив значения T_s в уравнение получаем разность энергии активации между дейтерированной и недейтерированной формами 8

кДж/моль. Разность близка к приведенной расчетной величине для ряда реакций с участием дейтеропроизводных. Предложенный способ позволяет вычислить разность $E_D - E_H$ со значительно меньшей погрешностью, чем прямые методы расчета.

Полученные результаты свидетельствуют об определяющей роли переноса протонов на стадиях удаления кристаллизационной воды, а также при распаде гетерополианиона.

7.3. Применение полигетероариленов в качестве матриц для обезвреживания токсичных газов

Воздействия газовых выбросов на состояние окружающей среды требует применения надежных методов их обезвреживания. В связи с этим большой интерес представляет радиационно-каталитический метод с применением ускорителей электронов, позволяющий проводить комплексное обезвреживание токсичных веществ, как в газах, так и сточных водах.

Были проведены исследования по обезвреживанию токсичных газов на модельных газовых смесях и реальных парогазовых сдувах варочных котлов Селенгинского целлюлозно-бумажного комбината. В качестве катализаторов были использованы гетерополисоединения и его модифицированные различными металлами формы, нанесенные на матрицы цеолитов или пленок полигетероариленов. В этом случае пленки обрабатывали насыщенным раствором ГПС.

Отбор проб выбросных газов температурой 60-120°C проводили в стеклянные газовые пипетки объемом 200 см³, заполненных массивом катализатора с помощью аспиратора воздуха ПРУ-4. Модельные газовые смеси готовили в таких же пипетках путем вводяточно измеренного количества вещества. Концентрации сероводорода, диметилдисульфида и скипидара в модельных газовых смесях соответствовали приблизительно реальным и составляли 60, 5 и 50 г/м³ соответственно. Радиационную обработку газовых выбросов проводили на ускорителе ИЛУ-6. Основные параметры режима работы ускорителя при облучении, газов: энергия электронов - 2,1 МэВ; ток пучка - 0,6 А; диапазон доз облучения - 0,1-2,0 мРад.

В табл. 7 приведены результаты радиационно-каталитического обезвреживания газов в зависимости от типа применяемого катализатора и дозы облучения. Как видно использование радиационно-каталитического метода на матрицах ПГА позволяет эффективно обезвреживать токсичные компоненты газов. Высокий эффект окисления компонентов достигается при дозе 2,0 мРад. Однако, использование ускорителя электронов в режиме облучения от 1 мРад и выше неэкономично ввиду больших энергозатрат. Значительное снижение содержания скипидара связано с его легкой окисляемостью.

Таблица 7. Эффективность обезвреживания газов с использованием радиационно-каталитического метода

Газы	Условия	Доза, мРад	Эффективность воздействия, %		
			H ₂ S	ДМДС	Скипидар
Модельные газовые смеси	ПГА + ГПС	0.1	78.9	74.4	88.7
		0.4	81.1	76.3	89.0
		1.0	83.1	77.8	89.7
	Цеолит + ГПС	0.1	84.0	82.8	97.7
		0.4	87.3	83.1	98.4
		1.0	90.3	87.9	99.3
Выбросные газы	ПГА + ГПС	0.1	78.6	74.9	88.5
		0.4	83.3	77.1	89.1
		1.0	84.6	89.7	90.3
	Цеолит + ГПС	0.1	85.2	78.5	95.4
		0.4	88.8	83.3	95.9
		1.0	90.4	89.3	97.2
	Цеолит + ГПС (Cu ²⁺)	0.1	91.7	56.1	89.9
	Цеолит + ГПС (Co ²⁺)	0.1	92.9	89.2	87.4
	Цеолит + ГПС (Fe ³⁺)	0.1	98.7	98.8	86.4

В настоящее время разработана технологическая схема (акт испытаний прилагается) по очистке выбросных газов Селенгинского целлюлозно-бумажного комбината с использованием ускорителя мощностью 40 кВт, производительность, которая при дозе облучения 0.1 мРад, может составить около 70000 м³/ч.

ВЫВОДЫ

1. На основании систематического исследования термической и термоокислительной деструкции азотсодержащих полигетероаренов, содержащих в макромолекулярной цепи бензимидазольные, триазольные, нафтоилбензимидазольные циклы, а также анализа термической стабильности различных гетероаренов, моделирующих элементарные звенья полимеров, выявлены основные факторы, такие как структура полимера, скорость нагревания, атмосфера, давление газов, определяющие термическую устойчивость и закономерности образования промежуточных фаз при термических превращениях.

2. Проведено сравнение термических и термоокислительных свойств азотсодержащих полигетероариленов. Показано, что термические и термоокислительные свойства полимеров зависят от наличия и положения в макромолекулярной цепи мостиковых, фениленовых и гетероциклических фрагментов. Установлены корреляции влияния мостиковых атомов, гетерогрупп и объемных группировок, химической структуры гетеросвязей и гетероциклов на термическую устойчивость азотсодержащих полигетероариленов.
3. Показано, что термическая деструкция полигетероариленов, содержащих бензимидазольные циклы, сопровождается выделением водорода, что приводит к ветвлению макромолекул и последующему сшиванию с изменением физико-химических характеристик и механических свойств. Выявлено, что термическая стабильность исследованных полимеров связана в первую очередь с устойчивостью гетероареленового цикла, а не с равновесной жесткостью полимерной цепи.
4. Установлено, что при термической деструкции азотсодержащих полигетероариленов в различных температурных интервалах существует ограниченный набор деструктивных реакций. Найдено, что наряду с процессами структурирования полимеров протекают и деструктивные процессы. Показано, что с изменением внешних и внутренних условий один из процессов может превалировать. При низких температурах преобладают процессы структурирования, приводящие к возникновению нерастворимых полимеров, при высоких температурах происходят свободно-радикальные реакции. На основании детального анализа летучих и твердых продуктов термического разложения предложены схемы процессов термической и термоокислительной деструкции полигетероариленов.
5. На основании интерпретации кинетических параметров, проведенной согласно теории абсолютных скоростей, показана корреляция кинетических параметров процессов разложения азотсодержащих полигетероариленов с особенностями их строения. Показано, что на разных стадиях разложения преобладают различные механизмы термической и термоокислительной деструкции, а образование метастабильной фазы при удалении водорода, в случаях, когда в полимер содержится бензимидазольные группы, приводит к изменению системы связей и структурированию полимера, что способствует кинетически возможной перестройке ее в термодинамически стабильную с изменением свойств полимера. Высокие значения энергии активации при высоких температурах указывают на свободно-радикальный механизм деструктивных процессов.
6. Предложены новые стабилизаторы термической и термоокислительной деструкции азотсодержащих полигетероариленов, а также ингибиторы термической полимеризации процесса переработки этих полимеров в

- изделия, на основе соединений молибдена, вольфрама и ванадия. Эффективность предложенных стабилизаторов и ингибиторов подтверждается актами независимых испытаний.
7. На основании результатов исследования термической и термоокислительной деструкции коллагена, количество которого зависит от времени его пребывания в захоронениях показана возможность абсолютного датирования остеологического материала методами термического анализа и пиролитической газовой хроматографии.
 8. В условиях дериватографического эксперимента на стадиях термического разложения гетерополикислот обнаружен изотопный эффект, который определяет изменение кинетических параметров деструктивных процессов. Разработана методика обнаружения изотопного эффекта при исследовании механизмов разложения полимеров методами термического анализа.
 9. Разработан высокоэффективный способ обезвреживания токсичных компонентов газовых смесей на основе электронно-лучевой технологии с использованием полигетероариленовых пленок в качестве мембран и матрицы для нанесения катализаторов.

**Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях:**

1. Санжижапов Д.Б., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Эрдынеев Н.С. Селективность реакции ацилирования N-фенилмалеимида // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1983. - № 7. - С. 1685-1686.
2. Санжижапов Д.Б., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Раднаева Л.Д., Эрдынеев Н.С. Взаимодействие ацилхлоридов с N-фенилмалеимидами малеиновой и итаконовой кислот // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1984. - Вып. 4. - С. 118-120.
3. А.с № 1249032 СССР. Способ ингибирования радикальной полимеризации полибисмалеинимидов / Мохосоев М.В., Могнонов Д.М., Пинчук И.Н., Хахинов В.В. // Б.И. -1986. - № 29.
4. Пинчук И.Н., Тумурова Л.В., Хахинов В.В. Применение изотопного замещения для изучения термического разложения кремне-12-вольфрамовой кислоты // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1987. - № 8. - С. 1705-1706
5. Хахинов В.В., Тумурова Л.В. Применение гетерополисоединений в качестве ингибиторов реакции полимеризации // Мат-лы XVI Всес. конф. по химии комплексных соединений. Красноярск. - 1987. - С. 651.
6. Хахинов В.В., Мохосоев М.В., Тумурова Л.В. Дегидратация и протонная проводимость гетерополикислот. // Физическая химия и электрохимия ионных расплавов. Свердловск. - 1987. - Т. 3. - С. 241-

7. Могнонов Д. М., Хахинов В.В., Вагин В.Б., Ерж В.В. Релаксационные свойства сшитых алифатических полиимидов при изохронных измерениях // Мат-лы докл. Всес. конф. "Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров". Звенигород. -1988. - С. 56.
8. Khakhinov V.V., Mogonov D.M., Tumurova L.V., Bazaron L.U., Mokhosoev M.V. Thermal investigation of inhibition of polybismaleimide polymerization // J. Thermal Analysis. -1988. - V. 34. - № 1. - P. 99-103.
9. Хахинов В.В., Могнонов Д.М., Тумурова Л.В., Ерж Б.В., Мохосоев М.В. Ингибирование термической полимеризации гетерополисоединениями //Ж. приклад. химии. -1988. - Т. 61. - Вып. 10.-С. 2368-2370.
10. Хахинов В.В., Могнонов Д.М., Тумурова Л.В., Базарон Л.У., Мохосоев М.В. Ингибирование полимеризации полибисмалеимидов гетерополисоединениями // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. - 1988.-Вып. 1.-С. 4447.
11. Хахинов В.В., Мохосоев М. В. Тумурова Л.В. Изучение кинетики дегидратации гетерополикислот // Ж. неорган. химии. - 1988. - Т. 33. - Вып. 9. - С. 2269-2273.
12. Хахинов В.В., Пинчук И.Н., Тумурова Л.В. Использование термических методов к изучению изотопного замещения в кристаллогидратах ГПК // Термический анализ и фазовые равновесия. - Пермь. -1988. - С. 32-35.
13. Чуваев В.Ф. Тумурова Л.В, Хахинов В.В. О факторах, влияющих на термическую стабильность гетерополикислот // Мат-лы VI Всес. совещ. по химии и технологии Мо и W. - Нальчик. -1988. - С. 28.
14. Хахинов В.В., Тумурова Л.В., Логвиненко В.А., Гаврилова Г.В. Изучение кинетики дегидратации гетерополикислот с использованием проточного реактора //Деп. ВИНТИ. 1988.
15. Хахинов В.В., Тумурова Л.В. Логвиненко В.А. Изучение кинетики дегидратации с использованием проточного реактора // В кн. "Химия молибдена и вольфрама". - Нальчик. -1989. - С. 44-49.
16. Vinovarov A.V., Sansizapov D.B., Khakhinov V.V. Hay reaction in the synthesis of the thermo- and chemically resistant polybenzimidazole-phenyloxides // Междунар. школа-семинар "Нетрадиционные, способы синтеза полимеров" - Алта-Ата. -1990. - С. 54-55.
17. Khakhinov V.V. Kinetics and mechanism of dehydration of heteropolyacids // Vibration of Surfaces VI, USA. - 1990. - New York. - P. 117-118.
18. Тумурова Л.В., Хахинов В.В., Истаева Л.Т. Синтез и физико-химические исследования органических производных фосформолибденовой кислоты // Мат-лы Всес. совещ. "Применение изо- и гетерополисоединений". - Днепропетровск. -1990. - С. 27-31.

19. Могнонов Д.М., Хахинов В.В. Измерительно-вычислительный комплекс для термодинамических исследований // В кн. XII Всес. конф. по химической термодинамике и калориметрии. - Красноярск. - 1991. - С. 45-47.
20. Могнонов Д.М., Хахинов В.В. Структурирование, термостойких реактопластов ионизирующим излучением // Мат-лы XI Всес. конф. "Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц". - Свердловск. - 1991. - С. 143.
21. А.с. № 5012900 СССР. Способ очистки газов /- Хахинов В.В., Рязанцев А.А., Найданов О.Д., Спиридонов // Б.И. - 1992. - № 23.
22. Найданов О.Д., Хахинов В.В., Рязанцев А.А. Радиационно-каталитическое обезвреживание газовых выбросов // Ж. бумажной промышл. - 1992. - № 2. - С. 24-27.
23. Могнонов П.Б., Манзанов Ю.Е., Хахинов В.В. Компьютерной комплекс для термоаналитических исследований // Мат-лы IX Всес. конф. "Химическая информатика". - Черноголовка. - 1992. - С. 57.
24. А.с. № 1781254 СССР. Полимерная композиция / Барнаков Ч.Н., Могнонов Д.М., Никитеев В.В., Хахинов В.В., Сент-Аблаева С.К. // Б.И. - 1992. - № 46.
25. Хахинов В.В., Тумурова Л.В. Кинетика и механизм дегидратации гетерополиоксидов молибдена и вольфрама // В кн. "Химия и технология молибдена и вольфрама". - Чирчик. - 1992. - С. 76-79.
26. А.с. № 20110067 СССР. Способ получения пульпы / Рязанцев А.А., Хахинов В.В., Найданов О.Д. // Б.И. - 1994. - № 16.
27. Патент РФ №2033243. Способ очистки газов / Рязанцев А.А., Найданов О.Д., Хахинов В.В. // Б.И. - 1995. - № 11.
28. Khakhinov V.V. Infrared and kinetic investigation of dehydration processes on the surface of zeolite-heteropolyacid complex // 8 Intern. conf. on the vibrations at surfaces. - Birmingham. - 1996. - P. 85.
29. Хахинов В.В., Могнонов Д.М. Стабилизация полибензимидазолов соединениями железа // The Third M.V.Mokhosev Memorial. International Seminar of New Materials ISNM-96. - Irkutsk. - P. 17-19.
30. Mognonov D.M., Farion I.A., Khakhinov V.V. Synthesis and investigation of polybenzotriazolimides // 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules. - Seoul. - Korea. - 1996. - P. 36-37.
31. Khakhinov V.V., Mognonov D.M., Izyneev A.A. Thermoresistance and thermooxidative destruction of polybenzimidazoles // 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules. - Seoul. - Korea. - 1996. - P. 122-123.
32. Khakhinov V.V., Mognonov D.M., Farion I.A., Lenskaya E.V. Thermally stable polybenzotriazolimides // 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules. - Seoul. - Korea. - 1996. - P. 311-312.

33. Khakhin V.V., Tumurova L.V. Kinetics and mechanism of dehydration of heteropolyacids // J. Thermal Analysis. - 1997. - V.53. - № 2. - P. 235-239.
34. Могнонов Д.М., Самсонова В.Г., Хахинов В.В., Пинчук И.Н. Термическая стабилизация полибензимидазолов высокодисперсными частицами железа // Высокомолек. соед. - 1997. - Б.39. - № 7. - С. 1250-1252
35. Никитеев В.В., Могнонов Д.М., Дорошенко Ю.Е., Хахинов В.В. Новые ненасыщенные полиамидобензимидазолы // Высокомолек. соед. - 1998. - А.40. - № 2. - С. 241-246.
36. Могнонов Д.М., Ханхасаева С.Ц., Хахинов В.В., Базарон Л.У., Шойжилова Л.В. Ингибирование полимеризации полибисмалеимидов в диметилсульфоксиде // Ж. приклад, химии. - 1998. - Т. 71. - Вып. 11. - С. 1925-1927.
37. Khakhinov V.V., Farion I., Lenskaya E., Tushiiin O. Synthesis and investigation of 1-(N-phenylsuzimid)benzotriazole-1,2,3 // Materials of 12th International Conference on Organic Synthesis. - 1998. - Milano. - P. 62-63.
38. Zvontzov I.V., Khakhinov V.V. Investigation of target oriented synthesis of aromatic amines with maleimides // Materials of 12th International Conference, on Organic Synthesis. - 1998. - Milano. - P. 89-90.
39. Могнонов Д.М., Хахинов В.В. Полигетероарилены на основе ангидридов трикарбоновых кислот // Ж. приклад, химии. - 1998. - Т. 71. - Вып. 4. - С. 641-645.
40. Хахинов В.В. Термостойкие реактопласты // Мат-лы докл. научно-практической' конф. "Химия в интересах устойчивого развития региона". - Иркутск. - 1998. - С. 49-53.
41. Патент РФ № 97109790. Способ получения термостойких полимеров / Могнонов Д.М., Фарион Й.А., Хахинов В.В., Ленская Е.В., Тушин О.В. // Б.И. - 1999. - № 17.
42. Фарион Й.А., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Дорошенко Ю.Е. Синтез и исследование полибензотриазолиминов // Высокомолек. соед. - 2000. - А.42. - № 5. - С. 734-739.
43. Тоневцкий Ю.В., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Самсонова В.Г., Ботоева С.О. Синтез и исследование N-фенилзамещенных полибензимидазолов // Высокомолек. соед. - 2000. - А.42. - № 6. - С. 945-949.
44. Хахинов В.В., Мазуревская Ж.П., Могнонов Д.М., Ильина О.В. Термостойкость полиамидобензимидазолов // Ж. приклад, химии. - 2001. - Т. 74. - Вып. 4. - С. 649-652.
45. Хахинов В.В., Могнонов Д.М. Синтез и исследование термостойких полигетероариленов // Сб. "Теория и практика рационального

- природопользования". - Улан-Удэ. - 2001. - С. 154-158.
46. Патент РФ № 2187096. Способ абсолютного датирования остеологического материала археологических источников / Могнонов Д.М., Доржиева Т.Н., Лбова Л.В., Ульзетуева И.Д., Бураев А.И., Данилов С.В., Хахинов В.В. // Б.И. - 2002. - № 22.
 47. Khakhinov V.V., Mazyrevskay Zn.P. Ilijina O.V. Thermostability of polyamidobenzimidazoles // The Second Inter. Symp. on Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Char. - NY. - 2002. - P. 57.
 48. Хахинов В.В. Кинетика и механизм дегидратации ГПС // Мат-лы Всерос. науч. чт. посвящ. 70-летию Мохосоева М.В. - Иркутск. - 2002. - С. 94-95.
 49. Ильина О.М., Хахинов В.В., Мазуревская Ж.Л. Исследование термостойкости полиамидобензимидазолов // Мат-л>1 Всерос. конф. "Совр. проблемы химии высокомолекулярных соединений" - Улан-Удэ. - 2002. - С. 78.
 50. Патент РФ № 21949980. Способ датирования остеологического материала археологических источников методом пиролизической газовой хроматографии / Могнонов Д.М., Звонцов И.В., Доржиева Т.Н., Лбова Л.В., Бураев А.И., Хахинов В.В. // Б.И. - 2002. - № 35.
 51. Хахинов В.В. Термические свойства ароматических гетероциклических полимеров // Мат-лы Всерос. конф. "Совр. проблемы химии высокомолекулярных соединений" - Улан-Удэ. - 2002. - С. 173.
 52. Могнонов Д.М., Доржиева Т.Н., Лбова Л.В., Звонцов И.В., Бураев А.И., Хахинов В.В. Термический анализ при датировании остеологического материала археологических источников // Ж. приклад. химии. - 2002. - Т. 75. - Вып. 3. - С. 515-517.
 53. Хахинов В.В., Ильина О.В. Кинетика процесса термической деструкции полиамидобензимидазолов // Мат-лы XVII Менделеев. съезда по общей и прикладной химии. - Казань. - 2003. - С. 437.
 54. Звонцов И.В., Могнонов Д.М., Хахинов В.В. Взаимодействие N-фенилмалеимида с анилином, бензимидазолом и фенолом // Ж. приклад. химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 4. - С. 649-652.
 55. Khakhinov V.V., Mazyrevskay Zn.P. Ilijina O.V., Mognonov D.M. The Thermal Stabilities of Polyamidobenzimidazoles // J. Thermal Analysis. - 2004. - V. 58. - № 11. - P. 218-221.
 56. Хахинов В.В., Могнонов Д.М. Ингибирование реакции полимеризации в растворе // Ж. приклад. химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 7. - С. 76-77.
 57. Mognonov D.V., Dorzhieva T.N., Lbova L.V., Buraev A.I., Khakhinov V.V. Thermal analysis in dating osteological material of archaeological origin // J. Thermal Analysis. - 2004. - V. 58. - № 12. - P. 326-329.

58. Ильина О.В., Хахинов В.В. Термические свойства полимерных материалов на основе полибензимидазолов // Строительные материалы. - 2004. - № 7. - С. 43-45.
59. Хахинов В.В., Ильина О.М., Мазуревская Ж.П. Термостойкость полиамидобензимидазолов // Сб. науч. трудов ВСГТУ. Сер. химич. и биолог. акт. вещ. - 2004. - С. 97-102.
60. Фарион И.А., Хахинов В.В., Могнонов Д.М., Дорошенко Ю.Е. Полибензотриазолимиды на основе бис-бензотриазолов и бисмалеимидов // J. Polym. Sci. - 2004. (в печати).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ТАДФО - 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид

ТАДФМ - 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметан

ДФЭАК - дифениловым эфиром адипиновой кислоты

ДФЭИК - дифениловым эфиром изофталевой кислоты

КЛ - ε-капролактамы

N-МП - N-метилпирролидон

ДМФА - диметилформамид



Подписано в печать 17.11.2004 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Объем 3 печ. л. Тираж 100. Заказ № 196.

Отпечатано в типографии Изд-ва ИНЦ СО РАН,
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.

#25202

#25202