

На правах рукописи

Раднаева Лариса Доржиевна

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Специальность 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва, 2005 г.

Работа выполнена в Байкальском институте природопользования
Сибирского отделения Российской Академии Наук и Бурятском
государственном университете.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор М.И. Штильман

доктор химических наук, профессор Я.С. Выгодский

доктор химических наук, профессор Г.Е. Заиков

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
Российской Академии Наук

Защита состоится 30 марта в 14 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева (по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в
Конференц-зале КДП.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-информационном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан 28 февраля 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д 212.204.01
кандидат химических наук, ,
доцент

Л.Ф. Клабукова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие науки и техники выдвигает на современном этапе проблемы получения новых полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Именно поэтому в последние десятилетия в области химии высокомолекулярных соединений интенсивное развитие получили создание и исследование полимеров на основе производных ненасыщенных дикарбоновых кислот, в частности имидов. Повышенный интерес к этим объектам вызван уникальностью итакон-, цитракон- и малеимидного циклов, заключающейся в их возможности вступать в реакции радикальной, анионной, аддитивной (со)полимеризации, циклоприсоединения и различные фотохимические взаимодействия. Такие свойства ненасыщенных имидов могут быть использованы как для построения макро- и олигомерных молекул, так и для получения пространственно сшитых полимеров и изделий на их основе.

С другой стороны имиды непредельных дикарбоновых кислот могут вступать в реакции сополимеризации с виниловыми бифункциональными эфирами в частности с винилглицидиловым эфиром этиленгликоля ("винилоксом") и 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбонатом ("цикловином"). Работа в данном направлении является весьма актуальной в связи с возможностью создания полифункциональных сополимеров, способных к разнообразным химическим превращениям по оксирановому и карбонатному циклам, приводящим к созданию продуктов различного назначения, в том числе преполимеров для синтеза неизоцианатных полиуретанов.

Важным моментом проблемы целенаправленного синтеза полимеров на основе природного возобновляемого сырья с комплексом различных Свойств в т.ч. и биологических является поиск реакционноспособных биологически активных доступных мономеров из природных ресурсов таких как жиры гидробионтов, которые содержат ненасыщенные кислоты и могут

быть перспективны для синтеза полимеров. Таким образом, решению актуальной проблемы материаловедения - направленному получению полимеров и материалов на их основе с комплексом заданных свойств посвящено данное диссертационное исследование.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР СО РАН "Синтез и исследования разноразветвленных полигетероариленов" (№ гос.регистрации 71.071.225), координационными планами внедрения НИР (приказ-постановление Минхимпрома и СО АН СССР N 396/071 от 09.07.8. Шифр заданий 1.09. 13.02; 1.09. 13.03), приказа Минхимпрома СССР N 899 от 31.12.86, заданий по комплексной программе "Сибирь", проблема 5.1. "Научные основы создания новых материалов с заданным комплексом свойств и разработка технологий их производства", секция 5.1.7. "Органические материалы", Тематического плана Министерства Образования и науки, при поддержке грантов РФФИ 01-06-8392, ФНТП "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (коды проектов 203.02.06.012, 203.02.07.051), ФЦП "Интеграция" (коды проектов L0022, Э3102), задания МПР по ФЦП "Экология и природные ресурсы РФ", (код проекта МЯ-3).

Цель работы. Цель настоящего исследования заключалась в разработке новых полифункциональных реакционноспособных полимеров и олигомеров на основе производных ненасыщенных кислот, способных к разнообразным химическим превращениям, в изучении процессов их образования, особенностей их строения и свойств, в создании материалов на их основе. Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач, основными из которых являются: синтез новых мономеров - бисимидов ненасыщенных дикарбоновых кислот, способных в результате реакции полиприсоединения с различными нуклеофильными и электрофильными реагентами образовывать широкий круг полимеров различной молекулярной массы, способных к образованию сшитых

трехмерных структур; исследование сополимеризации имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот с виниловыми бифункциональными эфирами; исследование жирнокислотного состава жира байкальской нерпы, содержащего полиненасыщенные жирные кислоты и поиск путей применения жира байкальской нерпы для синтеза полимеров и материалов на их основе.

Научная новизна работы. Разработаны новые полигетероарилены: полиаминоимиды, полиэфиримиды, поликетоиимиды, полибензимидазолимиды реакцией полиприсоединения бис - малеимидов, итакониимидов, цитраконимидов с нуклеофильными и электрофильными реагентами

Разработан метод синтеза полибензимидазолимидов на основе имидодикарбоновых кислот и ароматических диаминов.

Радикальной сополимеризацией в растворе получены новые сополимеры винилглицидилового эфира этиленгликоля и N-фенилимидов малеиновой и цитраконовой кислоты, а также сополимеры 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбоната и N-фенилмалеимида. Обнаружено, что N-фенилимиды проявляют большую реакционную способность по сравнению с виниловыми эфирами. На основании уточненных констант сополимеризации установлено, что на реакционную способность макрорадикалов влияет природа предпоследнего звена.

Методом спектроскопии ЯМР установлено, что в случае сополимеров N-фенилмалеимида значительная часть сукцинимидных звеньев находится в *цис*-конформации, доля которой определяется участием донорно-акцепторного комплекса в реакции роста цепи. Выявлено, что вклад ~~в комплекс~~ ^{в комплекс} возрастает с увеличением содержания в исходной смеси винилового эфира.

Найдены реакционноспособные биологически активные доступные мономеры из природных ресурсов таких как жир ~~нерпы~~ ^{нерпы}, из которой получен

и исследован концентрат полиненасыщенных жирных кислот с широким спектром полиненасыщенных кислот, в том числе эссенциальных. Исследование жирнокислотного состава жира байкальской нерпы послойно и проведение сравнительного анализа жирнокислотного составов жиров байкальской нерпы и близких морских родственников нерпы - кольчатого тюленя (Северное море) с использованием многофакторного анализа принципиальных компонент - principle component analysis (PC-analysis), выявило систематические различия содержания жирных кислот в исследованных объектах.

Получены сополимеры метилметакрилата и триацилглицеринов ненасыщенных жирных кислот, а также свободных жирных кислот жира байкальской нерпы при различных соотношениях исходных мономеров. При использовании в качестве ПАВ синтезированных сополимеров в реакциях гетерофазной полимеризации стирола получены полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам, коэффициент полидисперсности у этих суспензий в основном не превышает значения - 1,02.

Практическая значимость. Соплимеры N-фенилмалеимида с 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбонатом, сочетающие в полимерной цепи имидные и циклокарбонатные группы являются преполимерами для получения неизоцианатных полиуретанов.

Полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам, полученные в присутствии жира байкальской нерпы, смеси жирных кислот жира нерпы, а также синтезированных сополимеров: жира и метилметакрилата, жирных кислот жира нерпы и метилметакрилата, диэфиров полиэтиленгликоля-600, -2000 и жирных кислот жира нерпы, моноэфиров метилполиэтиленгликоля-550, -1900 и жирных кислот жира нерпы, могут быть рекомендованы в качестве носителей биолигандов в иммунохимических исследованиях.

Олигоэфир, модифицированные жиром байкальской нерпы и покрытия на их основе отличаются от пентафталевых алкидных смол на основе подсолнечного масла более высокой эластичностью пленок.

Производство термостойких реактопластов на основе производных ненасыщенных дикарбоновых кислот было внедрено на КНПО "Карболит" с объемом производства 15 т/г. Разработка по термостойким реактопластам была награждена медалями ВДНХ (1984г.).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VIII-X Международных микросимпозиумах по поликонденсации (Алма-Ата, 1981; Будапешт, 1983; Солнечный берег, 1985; Прага, 1987; Шверин, 1989), XXII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям (Алма-Ата, 1985), Всероссийской научно-практической конференции "Достижения науки и техники - развитию сибирских регионов" (Красноярск, 1999 г), Second International Symposium on Polyimides and other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Application (New Ark, 2001), Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Улан-Удэ, 2002), втором международном симпозиуме "Экологически эквивалентные и экзотические виды гидробионтов в великих и больших озерах мира" (Улан-Удэ, 2002), Отчетных конференциях по подпрограмме № 203 НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (Москва, 2001,2002,гг.), (6-th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, 2002), Юбилейной научно-методической конференции "III Кирпичниковские чтения" (Казань, 2003), The second international conference on chemical investigation and utilization of natural resources (Ulan-Bator, 2003), Международной научной конференции "Закон РФ "Об охране оз. Байкал как

фактор устойчивого развития Байкальского региона" (Иркутск, 2003), International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences "Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry"(Moscow, 2004).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 29 статей, получено 9 авторских свидетельств и 2 патента РФ на изобретение и представлено 27 докладов на конференциях различного уровня.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Глава 1. Литературный обзор

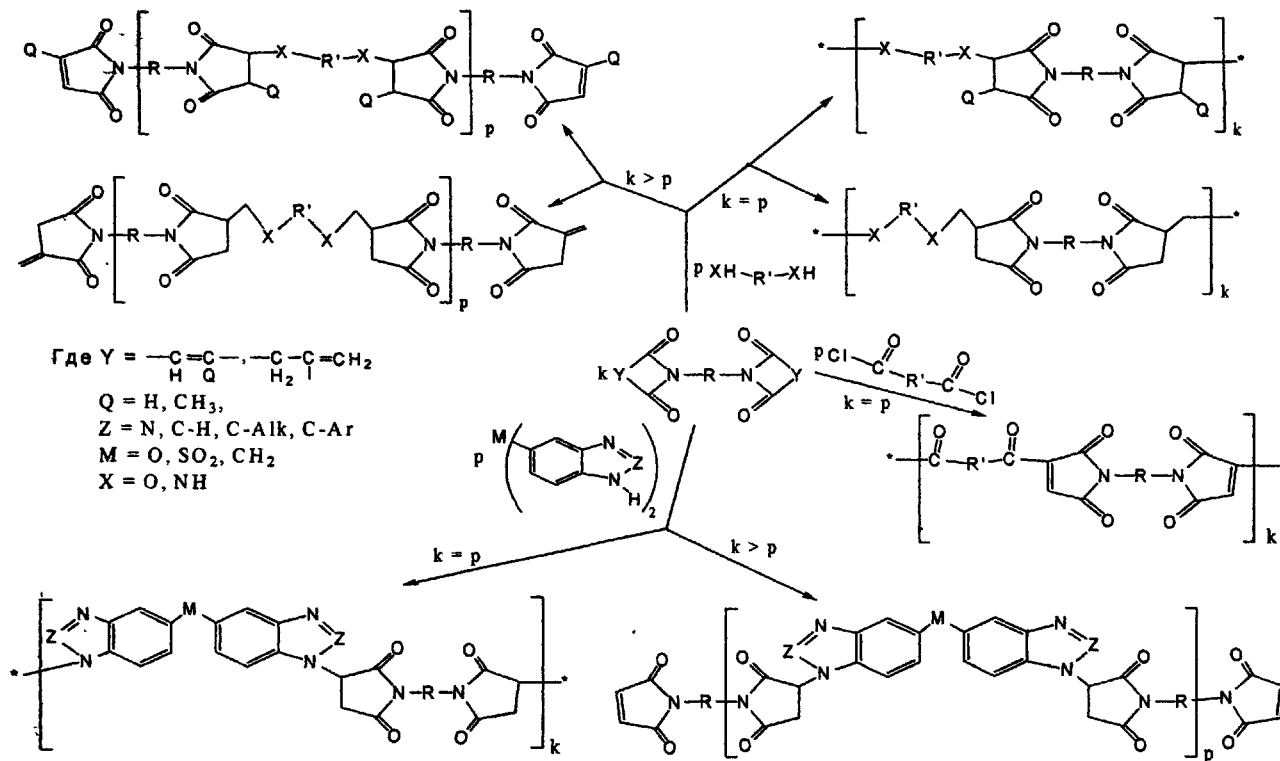
В этой главе рассмотрены литературные данные по реакциям полиприсоединения и сополимеризации производных ненасыщенных карбоновых кислот с различными реагентами и проведен сравнительный анализ свойств полимеров.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1. Синтез полимеров реакцией полиприсоединения бисимидов ненасыщенных дикарбоновых кислот с нуклеофильными и электрофильными реагентами

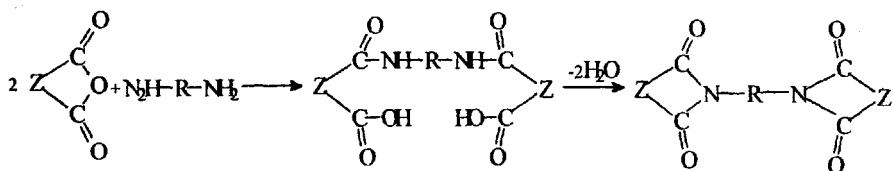
Проблема создания новых материалов на основе полигетероариленов и других полимеров, сочетающих хорошие механические и электрические свойства, химическую устойчивость с высокой тепло- и термоустойчивостью, связана в большей степени с разработкой эффективных методов синтеза исходных высокомолекулярных соединений. В последние годы ведется поиск соединений, применение которых могло бы расширить круг мономеров и реакций, используемых для образования полимеров, а также изменить условия образования или свойства последних (схема):

Общая схема реакций полиприсоединения к бисимидам ненасыщенных дикарбоновых кислот

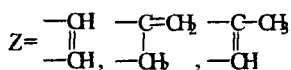


2.1.1. Синтез бисимидов ненасыщенных дикарбоновых кислот

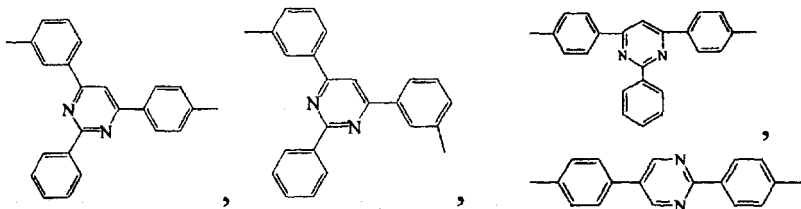
В этой связи несомненный интерес имеют ненасыщенные циклические имиды. Особенностью строения ненасыщенных дикарбоновых кислот и их производных является наличие групп $C=O$ сопряженных с двойной углерод-углеродной связью и являющихся сильными акцепторами электронов. При смещении электронной плотности по цепи сопряжения к гибридинзованному карбонильному атому кислорода на двойной связи образуется частично положительный заряд, что определяет её реакционную способность. Для синтеза подобных бисимидов использована двухстадийная реакция конденсации диаминов с двукратным количеством малеинового (итаконового, цитраконового) ангидридов. Нами были получены бисимиды по следующей схеме:



где:



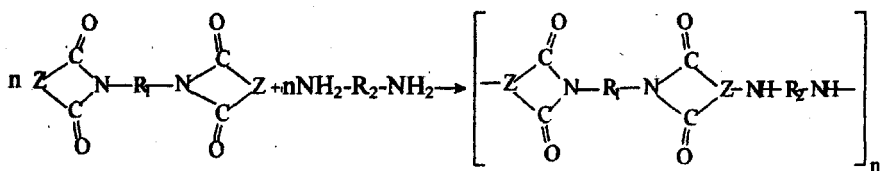
R =



Полученные новые пиримидинсодержащие бисимиды представляют мелкокристаллические вещества желтого цвета, растворимые на холоду в ацетоне, диоксане, амидных растворителях. Строение бисимидов подтверждено данными элементного анализа, ИК -, ЯМР - спектроскопии.

2.1.2. Полиаминоимиды

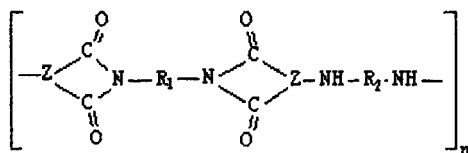
Исследования в области синтеза полимеров полиприсоединением бисимидов ненасыщенных кислот с различными нуклеофильными реагентами представляют значительный интерес, как с точки зрения хороших эксплуатационных показателей, мало уступающих ароматическим полиимидам, так и возможностью их переработки в изделия современными промышленными методами без выделения летучих компонентов. Учитывая большую практическую ценность таких полимеров представлялось целесообразным расширить круг используемых реакций и мономеров, что в принципе, позволит установить более общие закономерности процесса полиприсоединения. При этом большое значение приобретает вопрос о моделировании химических процессов при образовании полимера, в связи с наличием двух реакционноспособных групп у имидов кислот, и как следствие, возможностью конкурирующих реакций. С этих позиций необходимо исследовать возможность нуклеофильного присоединения анилина к N - фенилitaкон(цитракон)имидам. Исследования показали, что она протекает в растворе биполярных апротонных растворителях, таких как ДМАА, N-MIT, при температуре 110-120°C с каталитической системой - бензойная кислота:бензоат лития в соотношении 1:1. Строение модельных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК -, ЯМР - спектроскопии. Синтез полибисмалеимидов, полиитаконимидов, полибисцитраконимидов осуществляется по схеме:



Синтез полиаминоимидов проводили при следующих оптимальных условиях: в среде N-метилпиrolлидона в присутствии каталитической системы - бензойная кислота-бензоат лития в соотношении 1:1 при

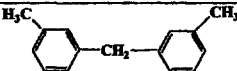
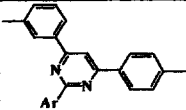
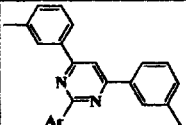
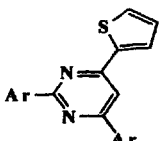
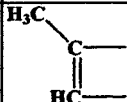
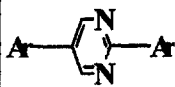
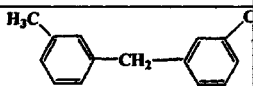
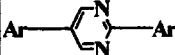
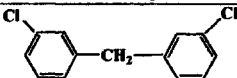
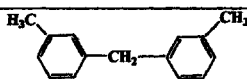
температуре 115 - 120°C в течение 1 - 7 часов. Выход и вязкостные характеристики полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1. Полиаминоимиды



№	Z	R ₁	R ₂	Выход, %	η _{прив} , дл/г
1		Ar-O-Ar		87	1.16
2		-		76	0.66
3		-		92	0.70
4		Ar-O-Ar-O-Ar		75	0.81
5		-		79	1.11
6		-		96	1.22
7	-			93	0.55
8	-	-		85	0.76

продолжение таблицы 1

9	-	-	Ar-O-Ar-O-Ar	67	1.37
10	-	-	$\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$	78	1.25
11	-	-	Ar-O-Ar	82	1.59
12	-	-		73	1.36
13	-	-	$\text{Ar-O-Ar-C(CH}_3)_2\text{-Ar-O-Ar}$	87	1.81
14	-		$\text{Ar-O-Ar-C(CH}_3)_2\text{-Ar-O-Ar}$	96	1.27
15	-			84	0.81
16			$\text{Ar-} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{-Ar}$	68	0.29
17	-	-	Ar-O-Ar-O-Ar	87	0.14
18	-	-		67	0.12
19	-	-	$\text{Ar-O-Ar-C(CH}_3)_2\text{-Ar-O-Ar}$	88	0.14
20				75	0.44
21	-	-	Ar-O-Ar-O-Ar	80	0.72
22	-	-	$\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$	68	0.42
23	-	-		64	1.09
24	-	-	$\text{Ar-} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{-Ar}$	72	0.83

Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют об образовании полиаминоимидов. Установлено, что двойная связь в бисмалеинимидах менее реакционноспособна, по сравнению с биситаконимидами, вследствие равномерного распределения электронной плотности в цепи сопряжения малеинимидного цикла, что подтверждается результатами приведенной вязкости. Бисими́ды с пиримидиновыми фрагментами более активны в реакциях сополимеризации, чем бисими́ды с ароматическими. Термомеханические испытания образцов полимеров показали, что температура стеклования для полибиситаконимидов составляет 240-250°C, а для полибисмалеимидов около 180°C. Данные динамического термогравиметрического анализа на воздухе показали, что полученные полимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 380-420°C.

С целью создания термореактивных жидких композиций с высокими электрофизическими и механическими показателями, хорошей термостойкостью в качестве компонентов нами были использованы полибисимидная смола, N-фенилимид, диэпоксид и отвердитель. Полибисимидная смола представляет собой сополимеры бисимидов малеиновой, итаконовой кислот и диаминов, полученных реакцией полиприсоединения. В качестве диэпоксида использовали ди-1-(2-глицидилоксиэтокси)этиловый эфир дифенилолпропана, в качестве отвердителя - полиэтиленполиамин или фталевый ангидрид или отвердитель УП-609. Кроме того, одним из составляющих был N-фенилимид малеиновой, цитраконовой или итаконовой кислот. Найдено, что вязкости полученных композиций в сравнении с известными имеют меньшее значение, а удельное объемное сопротивление почти в 100 раз больше. Кроме того, композиции имеют высокие физико-механические показатели (табл. 2.).

Таблица 2. Свойства композиций на основе полибисимидной смолы

Показатель	Полученные Композиции	Патент США № 3730948
Вязкость расплава (70 °С), Пуаз	5 – 9	6 – 20
Удельное объемное сопротивление (200 °С) · 10 ¹² , Ом · см	0.1 – 14	0.07 – 0.6
Тангенс угла диэлектрических потерь · 10 ⁻² , МГц	1.3 – 2.5	3.5 – 6.5
Ударная вязкость, КДж/м ²	9 – 16	-
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	110 – 130	-
Потеря массы, % при 250 °С, 300 час.	5 – 10	5.8 – 11.0

Учитывая практическую ценность таких полимеров представлялось целесообразным использование низкомолекулярных олигомеров с активными реакционными центрами, способных в процессе термической обработки образовывать сшитые трехмерные продукты с высокой термостойкостью и хорошими эксплуатационными показателями. Физико-механические и электрические свойства материала - полибисмалеимидной смолы на основе N,N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида (ДФМБМ) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ), полученного литьевым прессованием (температура формы 250 °С, удельное давление 70,0 МПа, время выдержки под давлением 15 мин., дополнительная термообработка при 200°С в течение 12-15 часов), представлены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические и электрические свойства реактопластов на основе полибисмалеимидной смолы

NN Пп	Свойства	Показатели
1.	Плотность, кг/см ³	1,3
2.	Водопоглощение	2,2
3.	Горючесть	мало горюч
4.	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	50 - 60
5.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	130
6.	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	200
7.	Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/см ²	1,5
8.	Электрическая прочность, МВ/м	25,0
9.	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см.	10 ¹⁶
10	Тангенс угла диэлектрических потерь (1 МГц)	1,7·10 ⁻²

На основе полибисмалеимидной смолы, наполнителя (стеклопорошок), смазывающего вещества (стеарат кальция), аппрета А-172 был изготовлены пресс-материалы, свойства которых представлены в таблице 4. Полученные малогабаритные композиционные изделия с физико-механическими и термическими показателями значительно превосходят материалы Э6-014-30 (ГОСТ 5689-73) и АГ-4В (ГОСТ 10437-75).

Были получены полимер-полимерные смеси путем структурирования пиримидинсодержащих олигомеров (ПАБИИ) на матрице линейного полимера - ароматического полибензимидазола (ПБИ) для получения пленочных материалов, которые могут быть использованы как протонопроводящие мембраны для топливных элементов.

Таблица 4. Свойства пресс-материала

Режим прессования			Герметичность, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа, при Т °С			
Давление МПа	Т, °С	Время выдержки, мин.		20 °	200 °	250 °	300 °
70	230	20	16.0	155.0	135.0	90.0	75.0
70	250	20	21.0	160.0	130.0	100.0	80.0
70	250	30	21.0	155.0	135.0	95.0	75.0
70	240	15	20.0	180.0	175.0	150.0	145.0
пресс-материал Э6-014-30							
60	165	10	20.0	83.8	75.0	31.2	13.8
Пресс-материал АГ-4В							
70	165	10	0.7	80.0	-	17.5	4.1

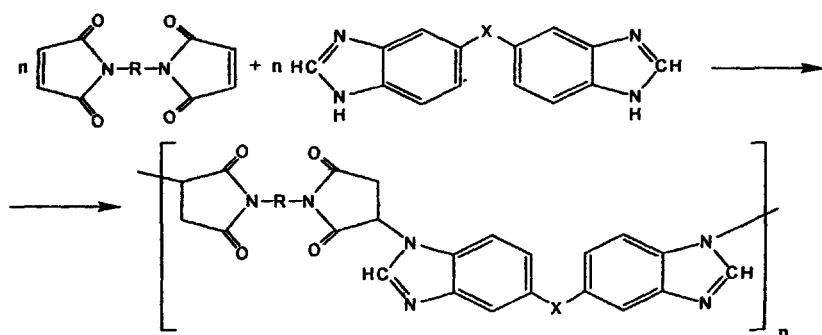
Как видно из данных табл.5 проводимость пленок на основе ПБИ и ПАБИИ выше. После допирования в 9М растворе H_3PO_4 указанные пленки (90% ПБИ + 10% ПАБИИ) сохраняют хорошие механические показатели: σ_r , - 27-41 МПа, а ϵ_r , • 3-5%, до допирования: σ_r - 57-73 МПа, а ϵ_r , - 2,5-4%. У пленок ПБИ после допирования резко снижаются показатели: σ_r , - 6-12 МПа, а ϵ_r , - 2,5-4%, до допирования для ПБИ: σ_r , - 64-72 МПа, а ϵ_r , - 5-8%.

Таблица 5. Удельная проводимость допированных пленочных материалов

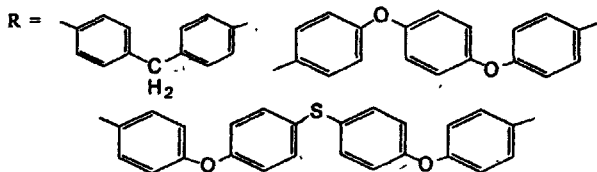
Концентрация H_3PO_4 , Моль/л	Степень допирования, мол. %		Удельная проводимость $\sigma \times 10^3$, См/см	
	ПБИ	ПБИ + ПАБИИ	ПБИ	ПБИ + ПАБИИ
7 М	356	263	0.013	0.024
9 М	403	387	0.145	0.183
11 М	648	648	4.900	2.410
13 М	864	999	8.300	29.50

2.1.3 Полибензимидазолимыды (ПБИИ)

При нагревании бензимидазола с N-фенилмалеимидом в N, N'-диметилформамиде или тетрахлорэтано в присутствии муравьиной, уксусной или бензойной кислот при 110-120°C уже за 30 минут был получен 2-(N-фенилсукцинимид)-бензимидазол. Синтез ПБИИ был осуществлен в аналогичных условиях синтеза модельного соединения в среде ДМФА при эквимолекулярном соотношении мономеров по следующей схеме:

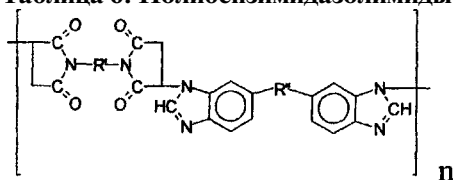


Где X = -O-, -



Исследование процесса и поиск оптимальных условий синтеза высокомолекулярных ПБИИ на основе N,N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида и бис-(бензимидазол)-метана проводилось методом математического моделирования и планирования эксперимента. В качестве параметра оптимизации рассматривалась приведенная вязкость ($\eta_{пр.}$) в ДМФА. Экспериментально был реализован четырехуровневый факторный план, содержащий 16 экспериментальных точек. Оптимальные условия синтеза ПБИИ соответствуют температуре 115-120 °С, концентрации исходных соединений 15% и продолжительности синтеза 4 часа. Полученные ПБИИ представляют собой светлоокрашенные продукты, растворимые на холоду в амидных растворителях, концентрированных органических и минеральных кислотах. Выход и приведенная вязкость растворов полимеров приведены в табл.6.

Таблица 6. Полибензимидазолимиды



№	R ^I	R ^{II}	Выход, %	$\eta_{пр.}$ дл /
1		-CH ₂ -	83	1,6
2	-«-	-	85	1,4
3	-«-	-O-	75	1,2
4		-	80	0,74
5	-«-	-O-	70	1,3
6		-	80	0,76

Строение полученных ПБИИ подтверждено данными ИК-спектроскопии. Согласно данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе, при скорости нагревания 5°/мин., полученные ПБИИ устойчивы при нагревании до 300°С, что сравнимо с термостойкостью алифатических полибензимидазолов.

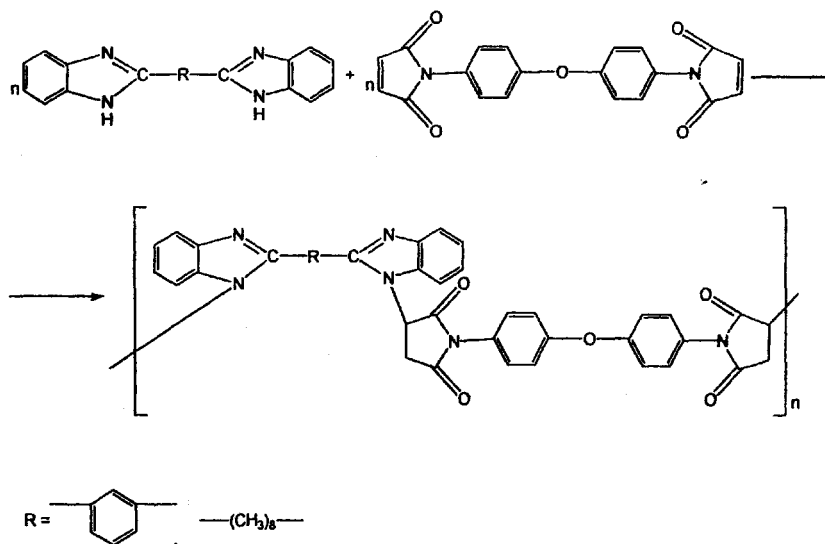
Согласно данным термомеханических испытаний ПБИИ размягчаются в интервале температур 200–260°С, при этом температура размягчения полимера тем ниже, чем выше в нем содержание групп, повышающих гибкость макромолекулы. Характерной особенностью полученных ПБИИ является их способность переходить в вязкотекучее состояние при температурах значительно более низких, чем температура начала термического разложения. Кроме достаточно высоких рабочих температур, материалы на основе синтезированных полимеров характеризуются высокими эксплуатационными показателями. Свойства пресс-материалов, полученных прямым прессованием ненаполненных ПБИИ при температуре 200–220°С и удельном давлении 40–50 МПа показаны в табл.7.

Таблица 7. Свойства пресс-изделий на основе полибензимидазолимидов

№	Свойства	Показатели		
		ПБИИ-1	ПБИИ-2	Полиимид ПМ-69-F5
1.	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (ГОСТ 1262-68).	60–65	70–80	80–90
2.	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа.	90	–	–
3.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа (ГОСТ 4648-71).	55–65	100–110	120
4.	Относительное удлинение при разрыве, %.	4–5	3–5	7–9
5.	Ударная вязкость, кДж/м ² (ГОСТ 4647-80).	16–20	4.5–7.5	5.4
6.	Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	3.0–3.3	3.2	3.4
7.	Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц.	(1.2–2.0)·10 ⁻³	(4–6)·10 ⁻³	5·10 ⁻³
8.	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см.	10 ¹⁵	(0.60–0.78)·10 ¹⁵	(2–4.4)·10 ¹⁵

1-Поликонденсационные, 2-полученные полиприсоединением

Для получения 5,5'-бис-бензимидазолов используются токсичные и дорогие бис-о-фенилендиамины. Поэтому представляется целесообразным применение в качестве мономеров 2,2'-бис-бензимидазола, синтезируемых из менее токсичных, более доступных о-фенилендиаминов и производных дикарбоновых кислот. Другим преимуществом этих мономеров является возможность введения между бензимидазольными звеньями гибких метиленовых цепочек различной длины при использовании для их синтеза производных алифатических дикарбоновых кислот. При взаимодействии 2-замещенных бисбензимидазолов с бис-малеимидами нами был проведен синтез по схеме:

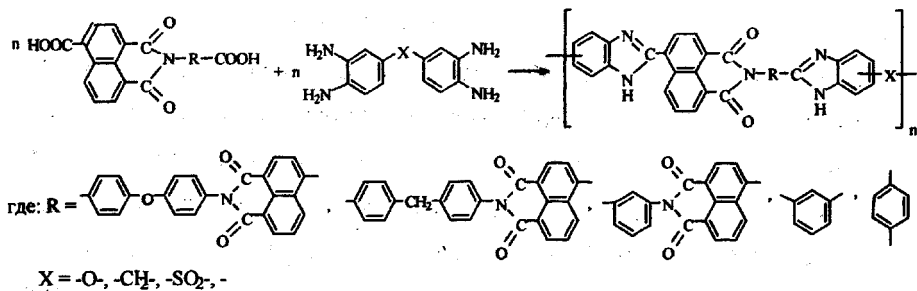


Синтез проводили в среде N-метилпирролидона в присутствии каталитической системы $C_6H_5COOH - Et_3N$. Были получены полимеры с $\eta_{sp}=0.4-0.62$ дл/г, строение которых подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полимеры растворимы в амидных растворителях, ДМСО, НСООН. По данным ДТГА, область температур 10%-ной потери массы находится при $320-360^\circ C$.

В литературе достаточно широко освещались вопросы синтеза полибензимидазолимидов (ПБИИ) на основе ароматических диаминов,

содержащих заранее сформированные бензимидазольные циклы, тогда как сведения о применении дикарбоновых кислот, с пятичленными имидными циклами, способных в процессе поликонденсации с *бис*-о-фенилендиаминами образовывать ПБИИ, ограничены и совершенно отсутствуют данные, относящиеся к использованию мономеров, содержащих шестичленные имидные циклы. Учитывая лучшую гидролитическую и термическую стабильность шестичленных имидных циклов можно ожидать, что использование в качестве исходных веществ при синтезе ПБИИ дикарбоновых кислот, содержащих шестичленные имидные циклы, может привести к соответствующему улучшению эксплуатационных показателей ПБИИ.

При использовании в качестве нуклеофильных реагентов ряда *бис-о*-фенилендиаминов получены ПБИИ в соответствии со схемой:



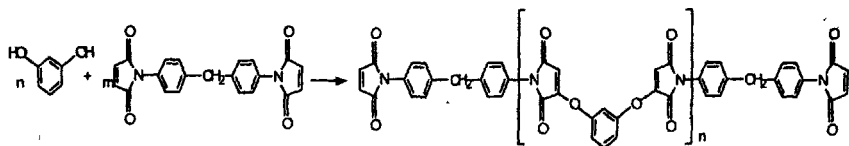
Синтез ПБИИ осуществляли в инертной атмосфере при 160-200°C в растворе 116% ПФК (содержание P_2O_5 , 85%). Строение синтезированных ПБИИ было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Полученные полимеры представляют собой черные порошки, их растворы в кислотах имеют интенсивную красную окраску, что, по-видимому, указывает на полиэлектролитный эффект. ПБИИ растворимы на холоду в концентрированных H_2SO_4 и $HCOOH$ и частично растворимы при нагревании в амидных растворителях и ДМСО. ПБИИ отличаются высокой термостойкостью: по данным изотермического ТГА на воздухе при 340°C в

течение 6 часов, полимеры обнаруживают лишь незначительные (до 4-6%) потери массы.

Пресс-изделия на основе полученных полимеров отличает высокая прочность, твердость, хорошие диэлектрические свойства. Нужно отметить, что ПБII-2 обладают лучшими показателями при статических испытаниях, но менее устойчивы в условиях динамических нагрузок. Как можно видеть из приведенных данных, механические и диэлектрические свойства полученных образцов незначительно уступая показателям ароматических полиимидов, тем не менее позволяют получать термостойкие конструкционные материалы, выдерживающие умеренные механические нагрузки. Хорошие диэлектрические свойства дают возможность использовать эти полимеры как термостойкие низкочастотные диэлектрики (табл. 7).

2.1.4. Полиэфирмалеимиды

Исследования реакции N -фенилмалеимида с фенолом показали, что образование 3-(фенокси)-N-фенилсукцинимида происходит при нагревании N -фенилмалеимида с избытком фенола в присутствии каталитических количеств триэтиламонийхлорида, фенолята натрия. Строение полученного соединения доказано данными элементного состава, ИК-, ЯМР-спектроскопии. В качестве исходных реагентов для синтеза полимеров нами были выбраны ДФМБМ и резорцин, обладающий более сильно выраженными, чем у фенола, кислотными свойствами, и как следствие, способный в значительной мере подавлять конкурирующую реакцию гомополимеризации:



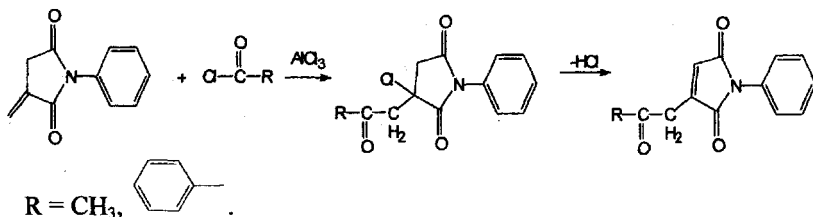
При нагревании ДФМБМ с резорцином молекулярная масса олигомера и, как следствие, температура его размягчения возрастают с повышением

температуры и продолжительности реакции. Однако, по достижении 200 °С, уже за 15 минут образуется нерастворимый, неплавкий продукт полимеризации. Предотвращению конкурирующего процесса гомополимеризации способствуют избыток в реакционной среде резорцина, снижение температуры и продолжительности синтеза. Так, олигомер с молекулярной массой 7000 был получен при 125°С в течение 30 минут при 10-кратном избытке резорцина. Для дальнейших исследований реакцию резорцина с ДФМБМ мы осуществляли при соотношении исходных компонентов 1:1,5, при температуре 160-170 °С в течение 15-20 минут. Избыток ДФМБМ обеспечивает получение низкомолекулярных, растворимых в органических растворителях и плавких при 80-120°С олигомеров, которые могут быть отверждены полимеризацией по свободным кратным связям, с образованием сшитых трехмерных продуктов. Строение полученного олигомера подтверждено данными ИК-спектроскопии. Способность олигомера пребывать в расплавленном состоянии достаточно длительное время, даже при температуре, превышающей температуру плавления на 50 °С, представляет широкие возможности как в направлении использования, так и путей переработки в изделия. На основе поэфиримидной смолы были получены пресс-материалы и слоистый пластик. Так разрушающее напряжение при растяжении пресс-материала составляет 50-70 МПа, относительное удлинение при разрыве - 3-5% . Разрушающее напряжение при растяжении слоистого пластика по основе - 260-270 МПа, по утку 140-150 МПа. Ударная вязкость составляет 110-120 кДж/м².

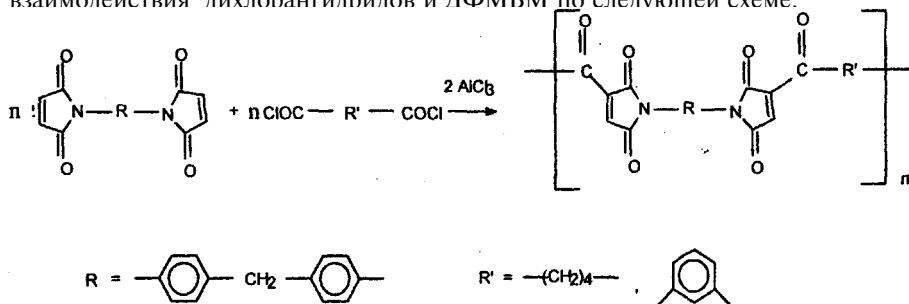
2.1.5. Поликетоиимиды

Положительные результаты, полученные при взаимодействии фенола с N -фенилмалеимидом, создают предпосылки к дальнейшему развитию возможностей электрофильного присоединения по кратным связям имидов. С этих позиций несомненный интерес представляет реакция Кондакова - присоединение ацилхлоридов по кратной углерод-углеродной связи в

присутствии кислот Льюиса. В качестве модельной реакции полимерообразования было исследовано взаимодействие ацетил- и бензоилхлоридов с N-фенилимидами малеиновой и итаконовой кислот:



Строение модельных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК -, ЯМР - спектроскопии. В результате взаимодействия дихлорангидридов и ЛФМБМ по следующей схеме:



в условиях аналогичных для синтеза модельных соединений были получены с хорошим выходом сравнительно высокомолекулярные поликетоимиды ($\eta_{\text{вн}} = 0.4-0.8$ дл/г.). Полученные полимеры хорошо растворимы в органических амидных растворителях и диметилсульфоксиде. Их строение подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. По данным изотермического термогравиметрического анализа образцы полимеров полученных на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты теряют 5-7% первоначальной массы в течение 100 часов при 250 °С. На основе поликетоимида был получен пресс-материал (прямое прессование при температуре 200-220 °С, удельном давлении 100-120 МПа). Механические свойства следующие: разрушающее напряжение при

растяжении - 76-90 МПа; разрушающее напряжение при изгибе - 120 МПа; ударная вязкость 12-13 кДж/м².

2.2. Сополимеризация имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот с винильными соединениями

Имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот, являясь электрооакцепторами, наряду с реакциями полиприсоединения способны вступать в реакции сополимеризации с рядом электронодонорных мономеров. Синтез чередующихся сополимеров на основе имидов непредельных дикарбоновых кислот представляет значительный интерес с точки зрения их высоких эксплуатационных показателей.

2.2.1 Радикальная сополимеризация N-фенилимидов с винилглицидиловым эфиром этиленгликоля ("винилоксом") и 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбонатом ("цикловином")

В большинстве случаев сополимеры с правильным чередованием звеньев образуются в системах мономеров, один из которых является электронодонором, а другой электрооакцептором. Поэтому важно изучить роль комплексообразования в процессе сополимеризации на примере различных сомономерных пар. Константы образования комплексов винилглицидиловым эфиром этиленгликоля (ВГЭ) и 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбонатом ("цикловином"). ВГЭ • • • ФМИ и ВГЭ • • • ФЦИ определяли согласно методу Ханна-Ашбауха с помощью спектроскопии ЯМР ¹H. Концентрация акцепторных мономеров (имидов) в различных смесях с ВГЭ была равна 0.1 моль/л. На основе спектров ЯМР ¹H N-фенилмалеимида (ФМИ) (химический сдвиг $\delta = 5.87$ м.д.) и N-фенилцитраконимида (ФЦИ) ($\delta = 5.69$ м.д.) и их различных смесей с ВГЭ определены химические сдвиги протонов имидной двойной связи. С увеличением концентрации ВГЭ от 1 до 4 моль/л химический сдвиг СН= смещается в сторону слабого поля (рис. 1). Исходя из полученных данных, графическим методом рассчитаны следующие константы

комплексообразования: 0.081 л/моль для комплекса ВГЭ • • • ФМИ и 0.014 л/моль для комплекса ВГЭ • • • ФЦИ при 28 °С в дейтеробензоле (рис.2). Как и следовало ожидать, введение при двойной связи металлической группы, обладающей положительным индуктивным эффектом, значительно уменьшает электроноакцепторные свойства имида. Значение полученных констант комплексообразования позволяет предполагать, что в системах ВГЭ • • • ФМИ будут образовываться чередующие сополимеры в присутствии инициаторов, а в системе ВГЭ • • • ФЦИ вероятность их образования ниже.

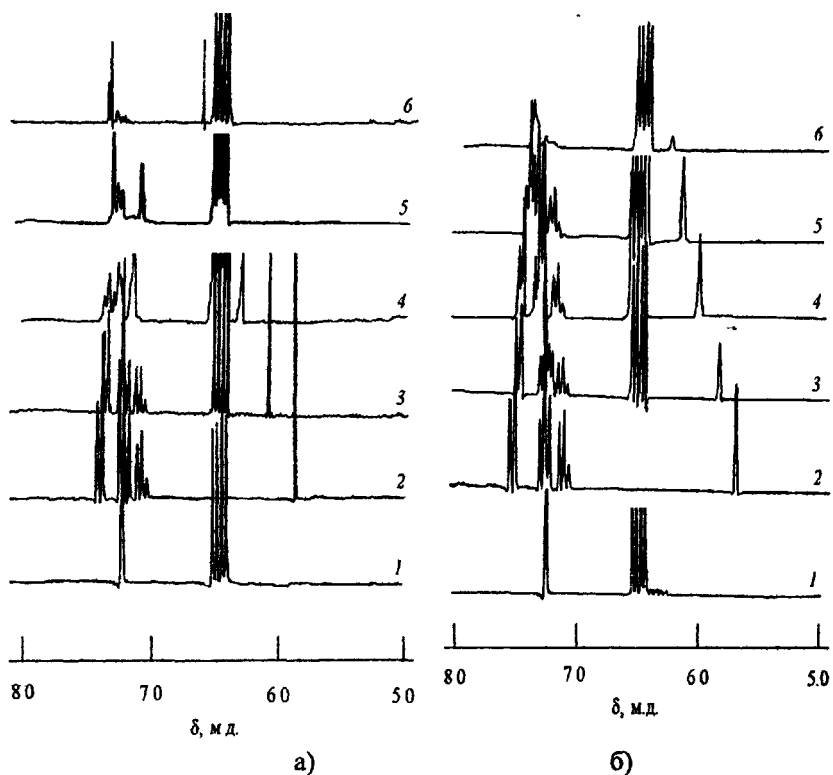


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H в области 5 - 8 м.д. ВГЭ (1), N-фенилимидов (2), а также их смесей (3 - 6) в дейтерированном бензоле, а - ФМИ, б - ФЦИ, Соотношение ВГЭ : N-фенилиимид 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6).

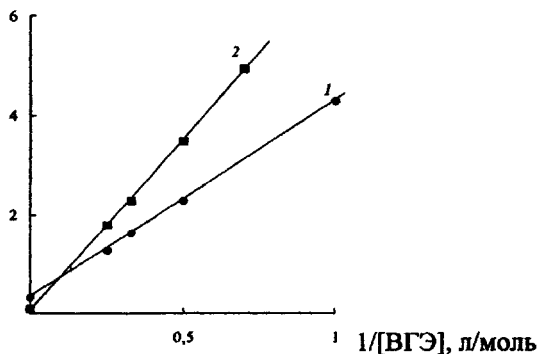
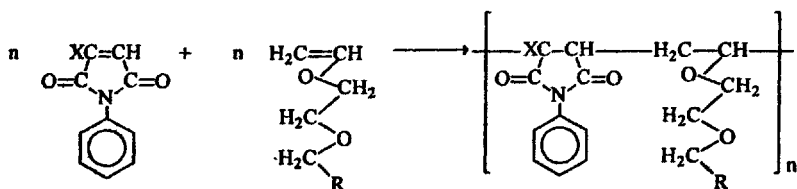
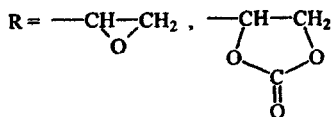
$\Delta_{\text{рабл}}, \text{М.Д.}^{-1}$


Рис. 2. Графическое определение константы комплексообразования К. 7-ВГЭ...ФМИ, 2-ВГЭ...ФЦИ.

Радикальную сополимеризацию ВГЭ, цикловина и N-фенилимидов малеиновой и цитраконовой кислот проводили в растворе метилэтилкетона (МЭК) или бензола в присутствии ДАК согласно схеме:



где X = H, CH₃,



Полученные сополимеры растворимы в ДМФА, ДМАА, ДМСО, ацетоне, МЭК, ТГФ, диоксане, хлороформе, бензоле (сополимер ВГЭ-ФМИ частично) и имеют характеристическую вязкость 0.23 - 0.80 дл/г для малеимидного и 0.09 - 0.27 дл/г для цитраконимидного полимеров, для сополимера цикловина и ФМИ 0,15 дл/г (ДМФА, 25 °С) (табл. 8). Строение сополимеров определяли по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Таблица 8. Вязкость, состав сополимеров в зависимости от состава исходной смеси мономеров (0.2% (от суммарной массы мономеров) ДАК)

Состав исходной смеси, мольные доли		[η], дл/г	Эпоксидное число а, вес. %	Состав сополимера*, мольные доли	
ВГЭ	ФМИ			ВГЭ	ФМИ
0.25	0.75	-	-	-	-
0.50	0.50	0.23	11.37	0.43/0.40	0.57/0.60
0.67	0.33	0.35	12.71	0.47/0.48	0.53/0.52
0.80	0.20	0.71	14.10	0.52/0.51	0.48/0.49
0.89	0.11	0.67	14.16	0.52/0.51	0.48/0.49
0.90	0.10	0.80	14.17	0.52/0.51	0.48/0.49
ВГЭ	ФЦИ			ВГЭ	ФЦИ
0.33	0.67	-	7.26	0.29	0.71
0.50	0.50	0.09	7.39	0.30	0.70
0.67	0.33	0.10	8.04	0.32	0.68
0.80	0.20	0.27	10.29	0.41	0.59
"цикловин"	ФМИ		N**, вес. %	"цикловин"	ФМИ
0.50	0.50	-	4.86	0.38	0.62
0.67	0.33	0.15	4.28	0.45	0.55
0.80	0.20	-	4.04	0.48	0.52
0.90	0.10	0.15	4.02	0.48	0.52

*в числителе - по эпоксидному числу, в знаменателе - по данным ЯМР ^{13}C .

**состав сополимеров определяли по содержанию азота

Гель-проникающая хроматография сополимеров ВГЭ-ФМИ показала, что они имеют широкое распределение по молекулярной массе: основной максимум при 50000 - 100000 и высокомолекулярный максимум в виде плеча с молекулярной массой порядка 1000000. Соплимер, полученный при десятикратном избытке ВГЭ характеризуется более высокими значениями молекулярной массы, чем сополимер, полученный при эквимольном составе исходной смеси.

Константы относительной активности сополимеров согласно модели концевго звена определяли по методу Файнемана-Росса (Ф-Р) и по расширенному методу Келена-Тюдеша (ЕхК-Т). Рассчитанные константы сополимеризации представлены в табл. 9. Полученное значение произведения $r_1 r_2 = 0.0042$ для случая сополимеризации ВГЭ с ФМИ свидетельствует о протекании чередующейся сополимеризации. Значение r_1 для ВГЭ в системе с ФЦИ равно нулю означает, что макрорадикал, оканчивающийся звеном ВГЭ присоединяется только к электроноакцепторному мономеру ФЦИ, а значение r_2 показывает, что макрорадикал, оканчивающийся на ФЦИ, присоединяется с равной вероятностью как к ВГЭ, так и ФЦИ. Таким образом, ФЦИ образует в полимерной цепи последовательности, разделенные звеньями ВГЭ.

Таблица 9. Константы относительной активности ВГЭ (r_1) и имидов (r_2), определенные согласно различным моделям сополимеризации

Система	Метод Ф-Р		Метод ЕхК-Т		Метод Б-Ф			
	r_1	r_2	r_1	R_2	R_1	R_1'	r_2	r_2'
ВГЭ-ФМИ	0.01 ± 0.01	0.22 ± 0.43	0.01 ± 0.00	0.42 ± 0.13	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-0.10 ± 0.28	0.46 ± 0.11
ВГЭ-ФЦИ	0.00 ± 0.15	1.18 ± 1.84	-0.04 ± 0.03	1.14 ± 0.40	0.00 ± 0.15	0.00 ± 0.15	1.05 ± 0.73	2.76 ± 0.17
Цикло-вин-ФМИ	0.00 ± 0.01	0.42 ± 0.32	0.01 ± 0.00	0.77 ± 0.18	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	2.50 ± 0.03	0.22 ± 0.03

Значения констант относительной активности для ВГЭ, полученные согласно модели концевго звена, позволяют сделать вывод, что радикал ВГЭ не присоединяется к "своему" мономеру ($r_1 \approx r_1' \approx 0$). Поэтому для определения констант относительной активности согласно модели предпоследнего звена использовали метод Барсона-Фенна (Б-Ф). Найденные графически уточненные константы сополимеризации представлены в табл. 9. Значения уточненных констант сополимеризации r_1 и r_2 для системы ВГЭ-ФМИ показывают, что ВГЭ более реакционноспособен по отношению к макрорадикалу ФМИ в случае, если предпоследним звеном является ФМИ, а не ВГЭ. Имидные мономеры в обоих случаях присоединяются к полимерному радикалу в том случае, если звенья последней диады разноименные. В случае сополимеризации ВГЭ-ФЦИ относительная реакционная способность макрорадикала ФЦИ по отношению к мономеру ФЦИ более чем в 2 раза выше в случае, когда предпоследним звеном является ВГЭ. Для характеристики распределения последовательностей сомономеров в полимерной цепи рассчитаны параметры микроструктуры сополимеров ВГЭ и имидов согласно моделям концевго и предпоследнего звена. Из приведенных данных (табл. 10) видно, что звенья мономеров присутствуют в сополимерах в виде единичных звеньев. Исключение составляют лишь сополимеры ВГЭ-ФЦИ, которые состоят из коротких блоков звеньев ФЦИ, разделенных единичными звеньями ВГЭ, кроме случая значительного избытка ВГЭ, когда образуются сополимеры структуры, близкой к чередующейся. Полученное значение произведения $r_1 r_2$ равно 0.0077 для системы "цикловин" - ФМИ свидетельствует о протекании чередующейся сополимеризации, причем макрорадикал с "цикловином" на конце присоединяется преимущественно к мономеру ФМИ. Также как и в случае сополимеризации ВГЭ и N-фенилиминов для расчета констант относительной активности с учетом влияния предпоследнего мономерного звена был использован метод Б-Ф. Соотношение r_2/r_1 показывает, что

"цикловин" проявляет на порядок большую реакционную способность по отношению к радикалу $\sim$ "цикловин"-ФМИ $\cdot$, чем к $\sim$ ФМИ-ФМИ $\cdot$. На основании рассчитанных констант сополимеризации были получены данные о микроструктуре сополимеров "цикловина" и ФМИ согласно моделям конечного и предпоследнего звена. Полученные значения средних чисел сомономерных звеньев в последовательностях представлены в табл. 10.

Таблица 10. Среднее число сомономерных звеньев в последовательностях сополимеров ВГЭ, цикловина и имидов согласно модели конечного звена и с учетом влияния предпоследнего звена

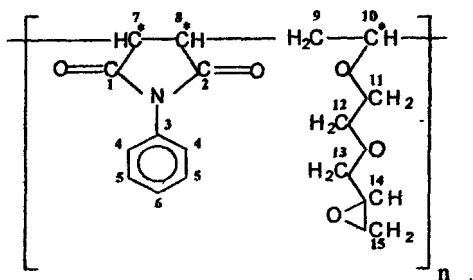
Состав исходной смеси, мольные доли		Состав сополимера, мольные доли		Среднее число звеньев в последовательностях (n) согласно модели			
M ₁	M ₂	M ₁	M ₂	концевого звена		предпоследнего звена	
ВГЭ-ФМИ				M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
0.50	0.50	0.43	0.57	1	1	1	1
0.67	0.33	0.47	0.53	1	1	1	1
0.80	0.20	0.52	0.48	1	1	1	1
0.89	0.11	0.52	0.48	1	1	1	1
0.90	0.10	0.52	0.48	1	1	1	1
ВГЭ-ФЦИ				M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
0.33	0.67	0.29	0.71	1	3	1	4
0.50	0.50	0.26	0.74	1	2	1	3
0.67	0.33	0.32	0.68	1	2	1	2
0.80	0.20	0.41	0.59	1	1	1	1
Цикловин- ФМИ				M ₁	M ₂	M ₁	M ₂
0.50	0.50	0.38	0.62	1	1	1	2
0.67	0.33	0.45	0.55	1	1	1	1
0.80	0.20	0.48	0.52	1	1	1	1
0.90	0.10	0.48	0.52	1	1	1	1

Обнаружено, что звенья "цикловина" и ФМИ присутствуют в виде единичных фрагментов. Параметры микроструктуры, рассчитанные на основании уточненных констант сополимеризации, отличаются от рассчитанных по конечной модели только в случае эквимольного состава исходной смеси.

В настоящее время производство полиуретанов и различных материалов на их основе достигло значительных масштабов. Однако традиционный метод получения полиуретанов имеет ряд недостатков, таких как использование токсичных изоцианатов, образование пор в изделиях, низкую гидролитическую и хемостойкость. Одним из путей решения данной проблемы является получение полиуретанов реакцией циклокарбонатов с аминами. Использование в качестве сомономера 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбоната ("цикловина"), позволит разработать новый путь получения полиуретанов неизоцианатным методом.

2.2.2. Изучение строения сополимеров ВГЭ и цикловина и N-фенилимидов методом спектроскопии ЯМР

Сополимеры ВГЭ - ФМИ. С целью установления роли донорно-акцепторного комплекса в процессе образования чередующегося сополимера ВГЭ - ФМИ исследовали его строение с помощью спектроскопии ЯМР. В сополимере имеется три хиральных центра, два - в сукцинимидном цикле, и один - на метановом углероде винилового эфира:



Ориентация сукцинимидных протонов в сополимере определяется механизмом реакции. Если сополимеризация происходит по "комплексному" механизму, то в реакции роста цепи принимает участие КПЗ ВГЭ • • • ФМИ, в результате чего образуется *цис*-конформер. Если рост цепи осуществляется за счет последовательного присоединения мономеров, можно ожидать статистическое распределение *цис*-, и *транс*- конформеров соотношение которых определяется их относительной термодинамической стабильностью. Следует предположить, что стерически и термодинамически более выгодной

является *транс*-конформация. На рис. 3 представлены спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ВГЭ - ФМИ, полученных при различных соотношениях мономеров в исходной смеси. Три сигнала, проявляющиеся в области 175 - 178 м.д. можно отнести к карбонильным атомам углерода сукцинимидного цикла. Сигналы в области 126 - 132 м.д. соответствуют ароматическим атомам углерода. Группа сигналов со значением 70 - 78 м.д. принадлежит метиленовым фрагментам $-\text{CH}_2-$, имеющим атом кислорода в α -положении, сигналы при 43 - 52 м.д. отнесены к атомам углерода C_7 , C_8 , C_9 , C_{14} , C_{15} . Два сигнала при 37 - 42 м.д. были отнесены к C_8 , а сигнал в области слабого поля (~50 м.д.) - к C_7 . В карбонильной области спектра (рис. 4) наблюдается три сигнала с соотношением интенсивностей 2 : 1 : 1. Это интерпретировано нами, как изменение *цис*-, *транс*- конфигурации сукцинимидного звена в сополимере. В этом случае C_2 атом углерода проявляется синглетом, а атом углерода C_1 в виде двух сигналов за счет различных конфигурационных стереоизомеров 7 и 10 атома углерода. Сравнение спектров ЯМР ^{13}C сополимеров, полученных при эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси и при избытке донорного мономера, обнаруживает различия именно в карбонильной области. С увеличением доли ФМИ интенсивность сигналов со значениями δ 176.5 и 177.6 м.д. увеличивается относительно сигнала 179 м.д. На ряде модельных соединений показано, что значения химического сдвига карбонильной группы выше для соединений с *цис*-конформацией сукцинимидного цикла. Поэтому отношение интенсивностей сигналов при 179 и 177.6 м.д. для сополимеров, полученных при различном содержании ФМИ в исходной смеси, является показателем содержания *цис*-сукцинимидных звеньев в сополимере. Таким образом, при избытке ВГЭ доля термодинамически менее выгодных *цис*-сукцинимидных звеньев становится значительной. Это можно объяснить тем, что доля комплексно связанного ФМИ выше в случае избытка ВГЭ в исходной смеси.

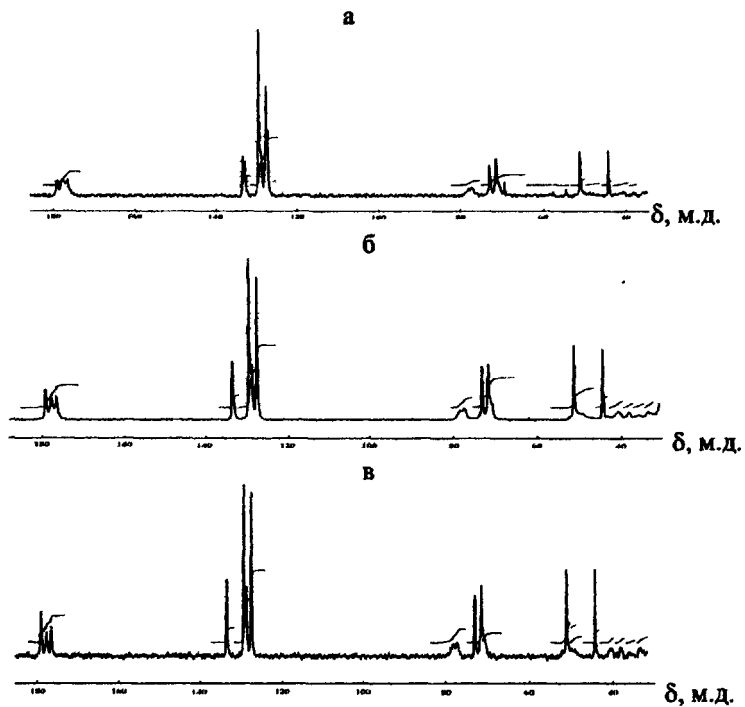


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера ВГЭ - ФМИ в ацетоне- d_6 при соотношении мономеров в исходной смеси 1 : 1 (а), 2 : 1 (б) и 10 : 1 (в).

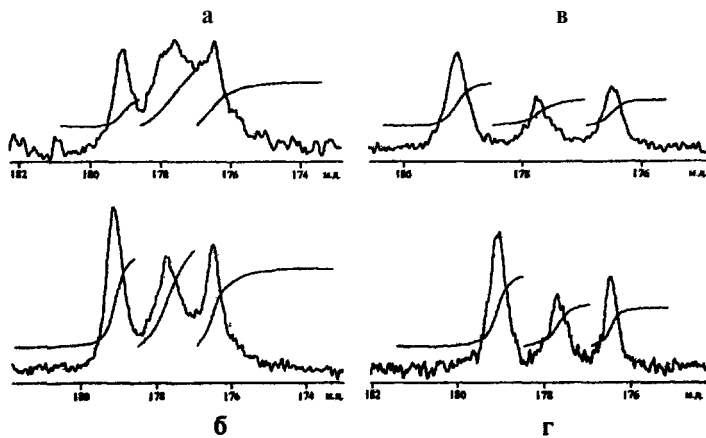
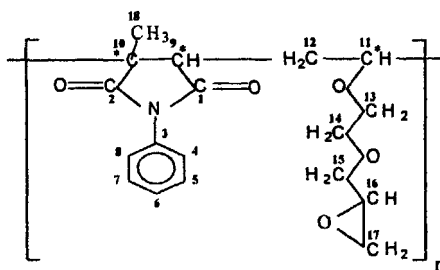


Рис. 4. Карбонильная область спектра ЯМР ^{13}C сополимеров ВГЭ-ФМИ при соотношении мономеров в исходной смеси 1:1 (а), 2:1 (б), 8:1 (в) и 10:1 (г).

Регистрация спектров ЯМР ^{13}C в количественных условиях эксперимента позволила выполнить количественную оценку содержания *цис*- и *транс*-конформаций сукцинимидного цикла в сополимерах ВГЭ-ФМИ. Два сигнала со значениями 5 равными 38 и 40.6 м.д. принадлежат метановому атому углероду C_8 сукцинимидного цикла в *цис*- и *транс*-конформациях, соответственно. Сравнительный анализ показал, что с уменьшением доли ФМИ в исходной смеси от 50 до 9.9 % содержание *цис*-сукцинимидных звеньев возрастает от 23.1 до 48.4 %. Присутствие в сополимере термодинамически менее выгодных *цис*-сукцинимидных звеньев служит доказательством участия в реакции сополимеризации донорно-акцепторного комплекса $\text{ВГЭ} \cdots \text{ФМИ}$, вклад которого возрастает с уменьшением содержания ФМИ в исходной смеси.

Сополимеры ВГЭ-ФЦИ. Проведен анализ особенностей строения сополимеров, полученных при эквимольном соотношении ВГЭ:ФЦИ и избытке ВГЭ в исходной смеси.



В спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров, синтезированных при различных соотношениях ВГЭ и ФЦИ в исходной смеси, не обнаружено изменений химических сдвигов. Это свидетельствует о том, что механизм образования сополимеров ВГЭ-ФЦИ не зависит от условий проведения синтеза. Два сигнала карбонильных атомов углерода проявляются вследствие существования имидного цикла в виде только одного *транс*-конформера. Следовательно, в случае сополимеризации ВГЭ с ФЦИ рост цепи осуществляется за счет последовательного присоединения сомономеров без участия сомономерного комплекса. Это предположение хорошо согласуется с

константами относительной активности, вычисленными различными методами, для системы ВГЭ - ФЦИ.

Сополимеры "цикловин" - ФМИ . В спектрах ЯМР ^{13}C обнаружены закономерные изменения химических сдвигов, характерные для сополимеров, полученных при соотношении сомономеров в исходной смеси 1:1 и 1:9 (рис. 5). Анализ карбонильной области спектра показал, что» как и в случае сополимеров ВГЭ - ФМИ, проявляются три сигнала, интегральные интенсивности которых зависят от состава исходной мономерной смеси. Ранее выполненные нами отнесения для сополимеров ВГЭ-ФМИ позволяют сделать вывод, что в случае избытка "цикловина" значительная часть сукцинимидных звеньев находится в *цис*-конформации. Сигналы со значением химического сдвига 38.0 и 40.4 принадлежат к *цис*- и *транс*-конформациям сукцинимидного цикла, соответственно. Интегральная интенсивность сигнала метанового атома углерода *цис*-сукцинимидного цикла в сополимере, полученном при избытке "цикловина", почти равна интенсивности сигнала, соответствующего *транс*-конформации. В случае эквимолярного состава исходной смеси сигналы частично перекрываются, а интенсивность сигнала *транс*-конформации значительно выше, чем *цис*-. Углеродный атом метиленовой группы основной полимерной цепи проявляется при значениях 5 33.7 и 35.9 м.д. Указанные значения 5 соответствуют чередующейся триаде (АБА). Наличие повторяющихся звеньев "цикловина" или получередующихся триад (АББ, ААБ) не обнаружено. Мы полагаем, что при избытке "цикловина" основная полимерная цепь состоит из правильно чередующихся мономерных звеньев. Присутствие в сополимерах ВГЭ-ФМИ и "цикловин" - ФМИ термодинамически менее выгодных *цис*-сукцинимидных звеньев является доказательством участия в реакции роста цепи комплекса с переносом заряда, причем вклад комплекса уменьшается с увеличением содержания ФМИ в исходной смеси.

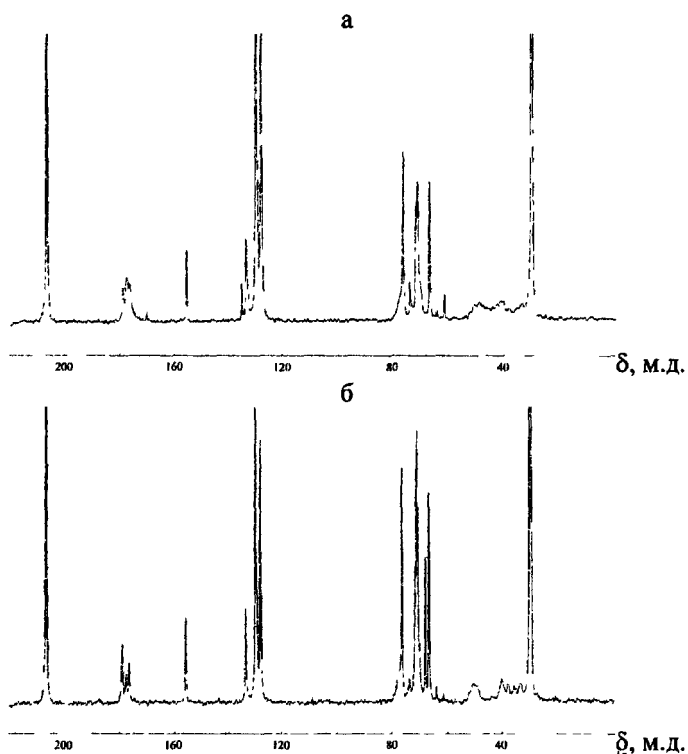


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера "цикловин" - ФМИ в ацетоне- d_6 CDCl_3 при соотношении мономеров в исходной смеси 1 : 1 (а), 9:1 (б).

2.2.3. Композиции на основе имидов непредельных дикарбоновых кислот

Для создания клеевых композиций были получены сополимеры N-фенилмалеимида и ВГЭ, а также N-трет-бутиламида maleиновой кислоты (ТБМАК) и ВГЭ в массе. С целью характеристики полученных композиций изучалась прочность клеевого соединения. Для этого по ГОСТ 14759-69 определялось разрушающее напряжение при сдвиге образцов из сплава D-16, стали Ст 3 и нержавеющей стали X18H9T. Как видно из данных табл.11 лучшие показатели были получены при испытании клеевых композиций для

образцов из сплава D-16 в случае сополимера ТБМАК-ВГЭ. При этом для всех соединений значения разрушающего напряжения при сдвиге превышают показатели клеевой композиции ВК-32-ЭМ.

Таблица 11. Разрушающее напряжение при сдвиге* клеевых композиций

№	Композиция	Материал Подложки	Разрушающее напряжение при сдвиге σ , МПа	Примечание
1	На основе сополимера ВГЭ-ФМИ	Сплав D-16	10.8±2.8	Расход клея 150 – 200 г/м ²
2	---	Конструкционная сталь Ст3	18.4±2.7	---
3	На основе сополимера ВГЭ-ТБМАК	Сплав D-16	20.3±2.7	---
4	---	Конструкционная сталь Ст3	17.2±1.8	---
5	---	Нержавеющая сталь Х18Н9Т	13.9±3.9	---
6	ВК-32-ЭМ	Сплав D-16	11.5	-
7	---	Конструкционная сталь Ст3	6.0	-

* Разрывная машина Р-0.5, ГОСТ 14759-69, скорость движения траверсов 5 мм/мин.

23. Синтез полимеров на основе природного возобновляемого сырья

Реакционноспособные биологически активные доступные мономеры из природных ресурсов таких как жиры гидробионтов, которые содержат ненасыщенные кислоты могут быть перспективны для синтеза полимеров. Жир байкальской нерпы, как типичный представитель "морского" жира имеет триглицеридную структуру с высокой степенью ненасыщенности кислотных цепей. Эта высокая ненасыщенность обуславливает внимание к жирам гидробионтов как потенциальному сырью для полимеризации и сополимеризации. Также нужно отметить амфифильность их молекул, что обуславливает поверхностно-активные свойства и представляет интерес при получении полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам.

2.3.1. Исследование жирнокислотного состава жира нерпы и проведение сравнительного анализа с составом жиров морских тюленей.

Основное внимание в ряде публикаций последних лет в области исследований жирнокислотного состава липидов гидробионтов направлено на проведение сравнительного межвидового анализа жирнокислотного состава гидробионтов, а также изучение состава жирных кислот липидов объектов трофических цепей. Различия жирнокислотного состава жиров тюленей разных мест обитания объяснялись особенностями кормовой базы, но в ряде публикаций были получены данные, указывающие на более сложные механизмы формирования состава жиров. Поэтому исследования жирнокислотного состава жира байкальской нерпы послойно с целью сравнительного анализа состава жира байкальской нерпы и тюленей других ареалов, а также выявления зависимости жирнокислотного состава от состава жиров пищевой базы являются актуальными.

Проведен сравнительный анализ жирнокислотного состава жира байкальской нерпы с составом жирных кислот жира голомянки оз. Байкал - основной пищевой базы нерпы, а также с составом жира близких морских родственников нерпы - кольчатых тюленей (Северное море), и различных морских рыб. Жирнокислотный состав подкожного жира тюленей и байкальской нерпы сравнивали послойно: внутренний слой - слой подкожного жира, прилегающий к мышцам, и верхний слой - прилегающий к шкуре животного.

При сравнении жирнокислотного состава жиров байкальской нерпы и голомянки необходимо отметить следующие общие закономерности: более высокий уровень содержания кислот, типичных для пресноводных гидробионтов - **18:2 ω 6, 20:2 ω 6, 20:4 ω 6, 18:3 ω 3 и 20:3 ω 3**, и более низкое содержание кислот, характерных для морских млекопитающих и рыб - **20:1 ω 9, 22:1 ω 9 и 20:5 ω 3**. Различия жирнокислотного состава жиров голомянок и байкальской нерпы наиболее явно проявляются при сравнении состава кислот жира голомянки и внешнего слоя жира нерпы. Явные

различия жирнокислотного состава найдены между внутренним и верхним слоями жира обоих видов тюленей. Интересно отметить большее содержание таких эссенциальных жирных кислот как **18:2 ω 6**, **18:3 ω 3** и **20:4 ω 6** в жире голомянки и нерпы и более высокими значениям соотношения **ω 6/ ω 3** кислот по сравнению с жирами морских рыб и кольчатых тюленей (табл. 12). Данные были обработаны с помощью мультивариационного анализа принципиальных компонент (principle component analysis, PC-анализ). Полученный график показывает, что имеются систематические различия между образцами жира байкальской нерпы и морскими тюленями. Имеется также систематическое различие между образцами жира нерпы и их пищи. Это означает, что имеется уникальный состав жирных кислот жира байкальских тюленя и голомянки, который отличается от жирнокислотного состава жира морских тюленей и рыбы. С другой стороны, рыба имеет жирнокислотный состав, отличный от жирнокислотного состава жира тюленей. Необходимо также отметить, что тюлени имеют различный жирнокислотный состав во внутреннем и внешнем слое подкожного жира. Состав внутреннего слоя при этом, менее отличен от жирнокислотного состава жира добычи чем внешний слой (рис. 6).

Таблица 12. Усредненный жирнокислотный состав жиров голомянки, жира байкальской нерпы (послойно), различных видов морских рыб, кольчатого тюленя (послойно) Северного моря (о. Свалбард)

Состав, %	Голомянка N* = 10	Нерпа N = 5		Морская рыба N = 24	Кольчатый тюлень N = 12	
	—	внутрен- ний слой	верхний слой	—	внутрен- ний слой	верхний слой
Насыщенные	28	19	12	20	19	9
Мононенасыщенные	38	46	63	52	53	63
Полиненасыщенные	34	35	25	28	28	28
ω 6/ω3	0.55	0.35	0.7	0.1	0.1	0.1

* -число особей.

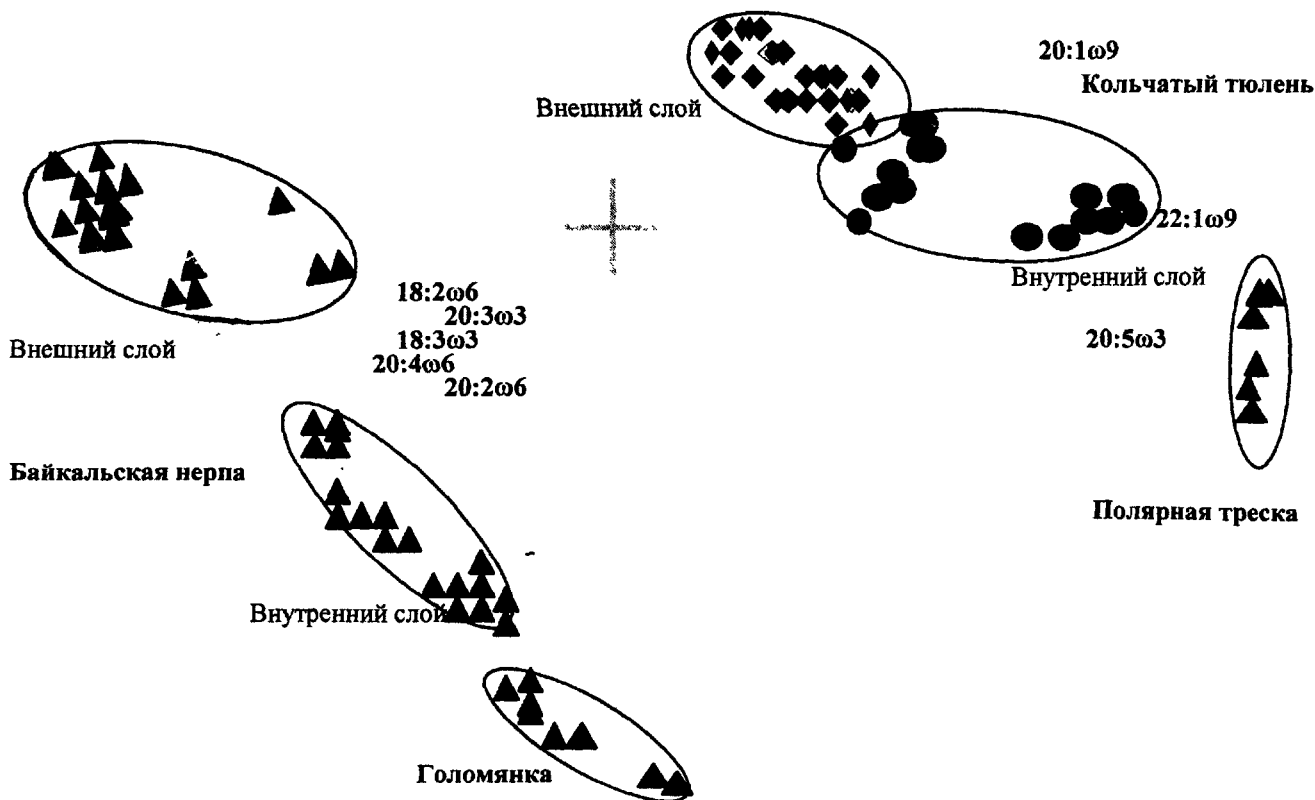


Рис.6. График анализа принципиальных компонент: жирнокислотный состав исследованных образцов

2.3.2. Поверхностно-активные соединения на основе сополимеров и эфиров на основе жира и жирных кислот жира байкальской нерпы

Высокая степень ненасыщенности жирных кислот жира байкальской нерпы позволяет предположить для жира и жирных кислот активность в реакциях полимеризации и сополимеризации. Поэтому нами был получен концентрат жирных кислот жира байкальской нерпы, обогащенный полиненасыщенными жирными кислотами методом комплексообразования с мочевиной. Исследование жирнокислотного состава концентрата полиненасыщенных жирных кислот методом газохроматомасс-спектрометрии выявило большое разнообразие ненасыщенных жирных кислот в концентрате. Соплимеры жира байкальской нерпы и метилметакрилата, а также жирных кислот и метилметакрилата получали методом радикальной сополимеризации, в мольном соотношении жира нерпы (жирных кислот) и метилметакрилата: 1:10, 1:5, 1:3. Соплимеризацию проводили в массе, инициатор - ДАК. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии (табл.13).

Таблица 13. ММР сополимеров на основе жира (жирных кислот жира нерпы) и метилметакрилата в мольном отношении 1:5.

Сополимер	Среднечисловая молекулярная масса, M_n	Средневесовая молекулярная масса, M_w	Полидисперсность
Жир нерпы : метилметакрилат	36230	72320	2,0
жирные кислоты : метилметакрилат	17180	36080	2,1

Полученные данные свидетельствуют о более высоких молекулярных массах сополимера жира нерпы и метилметакрилата.

По данным термомеханических испытаний в зависимости от содержания жира в сополимере значительно меняется температура стеклования сополимеров (табл. 14).

Таблица 14. Значения температур стеклования (T_g) и начала разложения ($T_{н.р.}$) для образцов сополимеров

Температура, °C	ПММА	Соотношение, моль			
		жир:ММА			жирные кислоты:ММА
		1:10	1:5	1:3	
T_g	135	100	85	90	65
$T_{н.р.}$	250	250	300	300	240

Увеличение содержания жира в сополимере приводит к снижению температуры стеклования сополимеров от 135°C до 85-90°C. Температура стеклования сополимеров жирных кислот жира нерпы и ММА также ниже температуры стеклования ПММА и сополимеров ММА и жира. Термостабильность сополимеров мало отличаются от термостабильности чистого ПММА. Так сополимер жира нерпы и метилметакрилата в мольном соотношении 1:10 разлагается практически так же, как и чистый ПММА, а сополимеры с повышенным содержанием жира начинают разлагаться при температуре 300°C, что на 50°C выше чем разложение чистого ПММА. Термические свойства сополимеров жирных кислот и ММА также практически не отличаются от термических свойств чистого ПММА и сополимеров жира и метилметакрилата. Полученные сополимеры жира и жирных кислот с ММА обладают поверхностно-активными свойствами. Синтезированы эфиры полиэтиленгликолей - 600, 2000, метилполиэтиленгликолей - 550, 1900 и миристиновой кислоты, а также свободных жирных кислот, выделенных из жира байкальской нерпы. Исследованы поверхностные свойства полученных эфиров. Наибольшей способностью понижать поверхностное натяжение в ряду эфиров полиэтиленгликолей и миристиновой кислоты обладает моноэфир метилполиэтиленгликоля-550 ($\text{ККМ} \times 10^{-4}$; 0,5 - 1,0 моль/л), в то время как в ряду эфиров полиэтиленгликолей и жирных кислот наибольшей способностью понижать поверхностное натяжение обладает диэфир полиэтиленгликоля-2000 и жирных кислот ($\text{ККМ} \times 10^{-4}$; 7,9 - 10,2 моль/л).

Таким образом, наиболее эффективными ПАВ, исходя из значений ККМ, является моноэфир метилполиэтиленгликоля-550 и жирных кислот, а также моноэфир метилполиэтиленгликоля - 550 и миристиновой кислоты. В качестве поверхностно-активных соединений для реакции гетерофазной полимеризации стирола были использованы полученные сополимеры и эфиры на основе жира и жирных кислот, выделенных из жира байкальской нерпы. Полученные суспензии были исследованы методом электронной микроскопии, который показал, что частицы имеют сферическую форму. Высокую устойчивость показали полистирольные суспензии, в которых в качестве стабилизаторов применялись смесь жирных кислот жира байкальской нерпы, моноэфиры метилполиэтиленгликолей-550, -1900 и жирных кислот жира нерпы. Коэффициент полидисперсности полученных суспензий в основном не превышает 1,02. Образование полимерных суспензий с узким распределением частиц и размерами частиц в интервале от 0,258 мкм до 1,021 мкм позволяет сделать вывод о возможности использования полученных суспензий для иммунологических исследований.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование реакций полиприсоединения и сополимеризации имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот, направленное на разработку научных основ синтеза новых полифункциональных полимеров. Исследованы закономерности процессов образования макромолекул, изучено их строение и свойства. Всего синтезировано и охарактеризовано около 100 новых мономеров и высокомолекулярных соединений.
2. В связи с возможностью протекания конкурирующих процессов проведено моделирование реакций полиприсоединения на различных модельных реакциях и установлена возможность присоединения нуклеофильных и электрофильных реагентов к бисимидам ненасыщенных дикарбоновых кислот. Найдены оптимальные условия

образования соединений, моделирующих фрагменты макромолекул, изучено их строение.

3. Показано, что в реакциях полиприсоединения и поликонденсации соединений, содержащих заранее сформированные бензимидазольные и пяти- и шестичленные имидные циклы образуются полибензимидазолимиды разного строения. Показано, что полибензимидазолимиды, полученные реакцией поликонденсации обладают более высокой термостойкостью, но худшей растворимостью чем полибензимидазолимиды, полученные реакцией полиприсоединения.
4. Радикальной сополимеризацией имидов непредельных дикарбоновых кислот с виниловыми бифункциональными эфирами такими как винилглицидиловый эфир этиленгликоля и 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбонат впервые синтезированы реакционноспособные сополимеры. Сополимеры 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбоната с N-фенилмалеимидом предложены в качестве преполимеров для синтеза неизоцианатных полиуретанов.
5. Исследована роль комплексообразования в процессе сополимеризации бифункциональных виниловых эфиров и имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот и на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C установлена определяющая роль донорно-акцепторных комплексов в реакции роста цепи.
6. Показано при радикальной сополимеризации в растворе винилглицидилового эфира этиленгликоля с имидами малеиновой и цитраконовой кислот, что N-фенилмалеимид образует чередующиеся сополимеры, метильная группа при двойной связи уменьшает степень чередования. Определены эффективные константы относительной активности винилглицидилового эфира этиленгликоля в

деполимеризации с N-фенилимидами малеиновой и цитраконовой кислот в рамках "концевой" модели и с учетом влияния предпоследнего звена.

7. Найдены реакционноспособные биологически активные доступные мономеры из природных ресурсов таких как жир нерпы, из которой получен и исследован концентрат полиненасыщенных жирных кислот с широким спектром полиненасыщенных кислот. Исследование жирнокислотного состава жира байкальской нерпы послойно и проведение сравнительного анализа жирнокислотного состава жира байкальской нерпы и жира кольчатого тюленя выявило систематические различия содержания жирных кислот в исследованных объектах.
8. Радикальной полимеризацией жира нерпы и его жирных кислот с метилметакрилатом получены новые сополимеры. При их использовании в качестве ПАВ были получены полистирольные суспензии с узким распределением частиц по размерам, которые могут быть рекомендованы в качестве носителей биолигандов в иммунохимических исследованиях.
9. Разработан высокотехнологичный метод синтеза низкоплавких растворимых олигоаминоимидов, способных в процессе переработки в изделия к образованию сшитых трехмерных структур с высокими термическими и механическими показателями. Материалы выпускаются по ТУ 6-05-231-219-80, ТУ 6-09-06-143-93. На основе полученных олигомеров разработаны литьевые пресс-материалы, работоспособные длительно (до 1000 часов) при температурах 220-250 °С, промышленное производство которых организовано на КНПО "Карболит". На основе имидных и эпоксисоединений разработаны композиции для покрытий, компаундов, связующих для слоистых пластиков и пресс-материалов, превосходящие по комплексу эксплуатационных показателей известные материалы аналогичного назначения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. АС № 437401 СССР. Способ получения гетероциклических полимеров / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д. и др. 1974.
2. АС № 437751 СССР. Способ получения п-карбоксифенилимида 1,4,5-нафталинтрикарбоновой кислоты // Коршак В.В., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Изынеев А.А. и др. 1975.
3. АС № 450801 СССР. Способ получения дикарбоновых кислот / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Изынеев А.А., Танганов Б.Б. и др. 1975.
4. АС № 502912 СССР. Способ получения полибензимидазолиминов / Коршак В.В., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Раднаева Л.Д. и др. 1975.
5. Коршак В.В., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Изынеев А.А., Прокосова А.И. Полибензимидазолимины // Докл. АН СССР. - Серия химическая. - 1974. - Т. 219, № 2 - С. 353.
6. Коршак В.В., Комарова Л.Г., Раднаева Л.Д., Бекасова Н.И., Изынеев А.А. Синтез и исследование п-карборансодержащих полибензимидазолов // Высокомолек. соед. А. - 1976 - Т. 18, № 2 - С. 2585-2589.
7. Коршак В.В., Раднаева Л.Д., Бабчинер Т., Генин Я.В. и др. Исследование химического строения макромолекул п-карборансодержащих линейных полиаминоамидов // Высокомолек. соед. А - 1977- Т. 19, № 4 - С.842 - 844.
8. Цыреннимаев В.Ж., Раднаева Л.Д., Элиасов Б.Л., Ерж Б.В. Термостойкий заливочный компаунд // Информационный сб. по материалам исследования СО АН СССР. - 1981. - Вып. 22. - С. 13-20.
9. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Никитеев В.В., Изынеев А.А. Синтез N,N'-бисалеимидов // Изв. СО АН СССР - Серия хим. наук - 1982. - Вып. 2. - С. 120-121.
10. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Цыреннимаев В.Ж., Ерж Б.В. Синтез и исследование полиэфирмалеимидов// Сб. научных трудов: Поликонденсационные процессы и полимеры - Нальчик, 1983. - С. 34-40.
11. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Батоцыренова А., Изынеев А.А., Етонова Е.М. Синтез, исследование ангидридов трикарбоновых кислот// Изв. СО АН СССР - Серия хим. наук - 1984 - Вып. 3, № 8 - С. 102-104.
12. Санжижапов Д.Б., Могнонов Д.М., Хахинов В.В., Раднаева Л.Д., Эрдынеев Н.С. Взаимодействие ацилхлоридов с N-фенилимидами малеиновой и итаконовой кислот// Изв. СО АН СССР - Серия хим. наук. - 1984.-Вып. 4. - С. 118-120.
13. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Батоцыренова А., Етонова Е.М. Синтез и исследование азотсодержащих полигетероариленов на основе ангидридов трикарбоновых кислот // Сб. научных трудов: Поликонденсационные процессы и полимеры - Нальчик, 1984. - С. 66-73.
14. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Цыреннимаев В.Ж., Ерж Б.В. Исследование реакции полиприсоединения аминов и фенолов по кратным связям бис-иминов на модельных системах // Тез. докл. 9 Междунар. Микросимп. по поликонденсации - Будапешт, 1985 г., - С. 72.

15. Mognonov D.M., Radnaeva L.D., Varga J., Erz B.V., Tcyrennimaev V.Z. Addition of Phenol and Benzimidazole to the Double Bond of N-phenylmaleimide // Periodica Polytechnica, Chem.Engineering. - 1985. - V. 29, № 3. - P. 147-152.
16. АС № 1216960 СССР. Производные бисмалеимида в качестве мономеров для синтеза растворимых термостойких полимеров. / Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Санжижапов Д.Б., Эрдынеев Н.С., Батлаев К.Е., Изынеев А.А. 1985
17. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Батоцыренова А., Санжижапов Д.Б. Синтез и исследование полибензимидазолимидов // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. - Алма-Ата, 1985 - С. 77.
18. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Санжижапов Д.Б., Ерж Б.В., Изынеев А.А., Варга Й. Моделирование процесса миграционной сополимеризации ненасыщенных бис-имидов с электрофильными реагентами // Поликонденсация: Тез. докл. X Междунар. Микросимп. - НРБ, 1985- С. 47.
19. Могнонов Д.М., Батоцыренова А., Раднаева Л.Д., Етонова Е.М.. Синтез и исследование азотсодержащих полигетероариленов на основе ангидридов трикарбоновых кислот // Сб. научных трудов: Поликонденсационные процессы и полимеры. - Нальчик, 1985 - С. 66 - 72.
20. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Санжижапов Д.Б. Ерж Б.В. и др. Моделирование процесса миграционной сополимеризации ненасыщенных бис-имидов с электрофильными реагентами // Поликонденсация: Материалы X Междунар. микросимп. - София: изд-во БАН, 1986. - С. 250-255.
21. АС № 1286992 СССР. Способ количественного определения бензимидазолсодержащих бис-фенолов / Батлаев К.Е., Шулунова К.Н., Раднаева Л.Д и др. 1986
22. АС № 1290681 СССР. Производные дибензимидазолов в качестве мономеров для синтеза растворимых термостойких полимеров - полибензимидазоларилатов / Коршак В.В., Раднаева Л.Д., Изынеев А.А. и др. 1986
23. Батоцыренова А.И., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Шумакова С.О. Синтез и исследования полиэфиримидов // Сб. научных трудов: Поликонденсационные процессы и полимеры. - Нальчик, 1986. - С. 74
24. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Базарон Л.У., Ерж Б.В. Синтез и исследование новых полиаспарагинимидов // Высокомолек. соед. Б. - 1987. - Т. 28, № 1. - С. 26-29.
25. АС № 1372909 СССР. Способ получения термостойких реактопластов. / Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Санжижапов Д.Б., Изынеев А.А., Ерж Б.В. 1987.
26. Mognonov D.M., Radnaeva L.D., Izyneev A.A., Varga J., Erz B.V. Synthesis and investigation of poly(benzimidazoleimides) // Acta Polymerica 1988 V. 39, № 8. - P. 438-440.
27. Могнонов Д.М., Цыреннимаев В.Ж., Раднаева Л.Д., Ерж Б.В. Синтез и исследование полиэфирмалеинимидов// Сб. научных трудов: Поликонденсационные процессы и полимеры. - Нальчик, 1988. - С. 34-40.

28. Батоцыренова А., Раднаева Л.Д., Могнонов Д.М., Изынеев А.А., Ерж Б.В. и др. Синтез и исследование полибензимидазолимидов // Высокомолек. соед. А - 1990. - Т. 32, № 2. - С. 433-438.
29. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Боровик В.П., Шкурко О.П и др. Синтез пиридинсодержащих N,N-бис-малеимидов // Сибирский химический журнал - 1991 -ВЫП.4.-С.99-101.
30. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Варга И., Цыреннимаев Б., Изынеев А.А., Головач Г.И. Синтез новых бисимидов для термостойких полимеров // Аста Polymerica - 1991 - V. 42, № 2/3. - Р. 130.
31. Патент РФ № 1778116 от 12.07.1999. Способ получения термореактивных смол: Раднаева Л.Д., Могнонов Д.М., Трофимов Б.А.и др.
32. Раднаева Л.Д., Пестерева О.В., Аверина Е.С., Чиркина Т.Ф., Бодоев Н.В. Исследование химического состава жира байкальской нерпы // Химия в интересах устойчивого развития. - 1999. - № 7. - С. 713-717
33. Раднаева Л.Д., Аверина Е.С., Пестерева О.В., Чиркина Т.Ф., Бодоев Н.В. Исследование химического состава липидов байкальской нерпы. // Достижения науки и техники - развитию сибирских регионов: Тез. докл. Всерос. научно-практической конф. и выставки с междунар. участием. - Красноярск, 1999 г. - С. 163.
34. Раднаева Л.Д. Исследование химического состава жира нерпы и голомянок оз. Байкал // Выпускник НГУ и научно-технический прогресс: Материалы междунар. конф. - Новосибирск, 1999., - Ч. 2. - С. 12-13.
35. Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Дорошенко Ю.Е., Табинаева Ф.Э., Высокопрочные, термостойкие композиционные пресс-материалы на основе полибисмалеимидной смолы // Пласт, массы. - 2000. - №6. - С.43-46.
36. Калинина Ф.Э., Раднаева Л.Д., Могнонов Д.М., Фарион И.А. Эколого-безопасная технология получения композиционных материалов на основе полибисмалеимидной смолы // Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале: сб. материалов Межд. научно-практ. конф. - Улан-Удэ, 2001.-С. 144-146.
37. Kalinina F.E., Handueva N.V., Mogonov D.M., Radnaeva L.D., Borovik V.P., Shkurko O.P. Novel Pyrimidine Containing Polyaminobisitaconimides// The Second International Symposium on Polyimides and other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Application - New Ark, NJ, 2001г.
38. Калинина Ф.Э., Фарион И.А., Раднаева Л.Д., Хандуева Н.В., Могнонов Д.М. Реакции полиприсоединения и сополимеризации в ряду производных ненасыщенных дикарбоновых кислот. // Химия и химические продукты: Тез. докл. отчетной конф. по подпрограмме № 203 НТП "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" за 2001 г. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. - С. 8.
39. Аверина Е.С., Раднаева Л.Д., Васнев В.А., Тарасов А.И., Бодоев Н.В. Синтез сополимеров на основе триглицеридов ненасыщенных жирных кислот // Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза

природных и синтетических полимеров и материалов на их основе: Тез. докл. Всерос. конф. с международным участием - Улан-Удэ, 2002. - С. 3.

40. Аверина Е.С., Уваров Б.А, Раднаева Л.Д., Васнев В.А. и др. Олигоэфир, модифицированные жиром нерпы // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2002. - № 6. - С. 19-21.

41. Грахл-Нильсен О., Бодоев Н. В., Раднаева Л.Д., Аверина Е.С., Пронин Н. М. Сравнительный анализ состава жиров байкальской нерпы (*Phoca Sibirica*) и морских тюленей (*Phoca hispida*)// Экологически эквивалентные и экзотические виды гидробионтов в великих и больших озерах мира: Материалы 2-го междунар. симпозиума - Улан-Удэ, 2002. - С. 35-38.

42. Шабыкина Ю. А., Аверина Е.С., Раднаева Л.Д., Латышев Н.А., Имбс А.В., Дикарев В. П., Бодоев Н. В. Исследование состава жирных кислот гидробионтов в трофической цепи оз. Байкал // Экологически эквивалентные и экзотические виды гидробионтов в великих и больших озерах мира: Материалы 2-го междунар. симпозиума - Улан-Удэ, 2002. - С. 52-55.

43. Хандуева Н.В., Раднаева Л.Д., Васнев В.А., Могнонов Д.М., Янькова А.В. Исследование пиримидинсодержащих полиаминоимидов // Актуальные проблемы современной науки: Тез. докл. 3-ей Межд.конф.-Самара, 2002- С. 68.

44. Калинина Ф. Э., Раднаева Л.Д., Могнонов Д. М., Васнев В. А. Чередующиеся сополимеры винилглицидилового эфира этиленгликоля и имидов // Высокомолек. соед. А. - 2002. - Т. 44, № 3 - С.401-406

45. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Дорошенко Ю.Е. Полигетероарилены на основе бисмалеимидов и 2,2'-бис-бензимидазолов, синтезируемых через дихлоргидраты бис-о-аминоанилидов дикарбоновых кислот // Высокомолек. соед. Б. - 2002. - Т. 44, № 3. - С. 516-519.

46. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д., Калинина Ф.Э., Хандуева Н.В. Пресс-материалы на основе термореактивных полибисимидных связующих // Химия: фундаментальные и прикладные исследования; Материалы Всерос. симп. - Хабаровск, 2002. - Т. 1. - С. 147-148.

47. Аверина Е.С., Васнев В.А., Тарасов А.И., Раднаева Л.Д., Бодоев Н.В. Синтез сополимеров на основе триглицеридов высоконенасыщенных жирных кислот и метилметакрилата // Пласт, массы - 2002 - № 11 - С. 31-32, г.

48. Kallnina F.E., Radnaeva L.D., Mognonov D.M. Synthesis of phenylimides - vinylglycidyl ether of ethylene glycol copolymers. // 6-th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. - Montpellier, 2002-P1.8.

49. Фарион И.А., Могнонов Д.М., Раднаева Л.Д. Термореактивные бисмалеимидные олигомеры // Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе: Тез. Всерос. конф. с междунар. участием. - Улан-Удэ, 2002 - С. 164.

50. Раднаева Л.Д. Реакции полиприсоединения и сополимеризации в ряду производных ненасыщенных карбоновых кислот // Современные проблемы

химии высококомол. соед.: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетич. полимеров и материалов на их основе: Тез. Всерос. конф. с междунар. участием. - Улан-Удэ, 2002 - С. 125

51. Kalinina F.E., Radnaeva L.D., Mognonov D.M. Synthesis of phenylimides - vinylglycidyl ether of ethylene glycol copolymers // Book of 6-th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. -Montpellier, 2002. - P. 37-47.

52. Farion LA., Radnaeva L.D., Mognonov D.M. Poly(heteroarylenes) based on bis(benzimidazoles) and bis(maleimides) // Book of 6-th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. - Montpellier, 2002. - P. 11.

53. Раднаева Л.Д., Калинина Ф.Э., Фарион И.А., Аверина Е.С., Базарон Л.У., Могнонов Д.М. Реакции полиприсоединения и сополимеризации в ряду производных ненасыщенных карбоновых кислот // Химия и химические продукты: Тез. докл. отчетной конф. по подпрограмме № 203 НТП "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" за 2001 г. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. - С. 101-102

54. Бодоев Н.В., Пронин Н.М., Петров Е.А., Грахл-Нильсен О., Жамсаранова С.Д., Раднаева Л.Д. Основные параметры мониторинга здоровья популяции байкальской нерпы // Закон РФ "Об охране оз. Байкал" как фактор устойчивого разв. Байкальского региона: Материалы Межд. науч. конф. - Иркутск, 2003. - С. 65-66.

55. Аверина Е.С., Бодоев Н.В., Жамсаранова С.Д., Ламажапова Г.П., Раднаева Л.Д. Иммуномоделирующая активность липосомальных средств, полученных из жира байкальской нерпы//Вестник новых медицинских технологий. - 2003-№ 3 - С. 84-85

56. Калинина Ф.Э., Могнонов Д.М., Васнев В.А., Раднаева Л.Д., Недоля Н.А., Трофимов Б.А. Соплимеры на основе 3-(2-винилоксиэтокси)пропилен-1,2-карбоната - новый путь получения полиуретанов // Полимеры-2004: Тез. докл. III Всерос. Каргинской конф. - Москва, 2004. - С. 127.

57. Патент РФ № 2201947 от 10.04.2003. Термоотверждаемая композиция. Раднаева Л.Д., Могнонов Д.М. и др.

58. Калинина Ф.Э., Раднаева Л.Д., Могнонов Д.М. и др. Соплимеры 3-(2-винилокси-этокси)пропилен-1,2-карбоната и N-фенилмалеимида// Высокомол. соед. Б. - 2004 - Т.46, № 6 - С. 1116-1120.

59. Раднаева Л.Д. Пространственно сшитые полимеры на основе производных ненасыщенных дикарбоновых кислот. // Химия и химические продукты: Тез. докл. отчетной конф. по подпрограмме № 203 НТП "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" за 2004 г. - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. - С. 26.

60. Otto Grahl-Nielsen, Ann-Kristin Halvorsen, Nikolai Bodoev, Lena Averina, Larisa Radnaeva, Nikolai Pronin, Reijo Kakela. Fatty acid composition of the blubber of the Baikal seal, *Phoca sibirica*, and in the blubber of its marine relative, the ringed seal, *Phoca hispida* // Сб. научных трудов по материалам третьей Международной конференции «MARINE MAMMALS OF THE HOLARCTIC III». - Коктебель, 2004. - С. 177-180.

61. Parpaeva E.V., Radnaeva L.D., Kalinina F.E., Vasnev V.A., Borovik V.P., Mogonov D.M.. Synthesis of pirimidine containig polyaminoimides // "Modern trends in organoelement and polymer chemistry": Тез. докл. Международной конференции - Москва, 2004 - Р67.

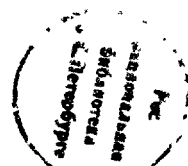
Автор выражает искреннюю благодарность коллективу лаборатории химии синтетических и природных полимеров БИП СО РАН и зав. лабораторией доктору химических наук Могнонову Д.М., а также зав. лабораторией гетероцепных полимеров Института элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН профессору Васневу В.А. за помощь и поддержку в подготовке диссертационной работы.



Подписано в печать 24.02.05 г. Заказ № 175 Тираж 100 экз.
Объем 3 п.л. Формат 60х84 1/16. Печать офсетная.

Отпечатано в Полиграфическом отделе РЦМП МЗ РБ
670000 г. Улан-Удэ, ул. Ленина, 50 тел. 21-40-74

02.00



22 MAR 2005