

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**УСТИМОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ**

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ  
ПОЛИИМИДОВ И ОЛИГОИМИДОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИЕЙ  
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Кузнецов Александр Алексеевич

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	12
1.1. Современные тенденции в области рынка полиимидных материалов в мире.....	13
1.2. Научные исследования в области синтеза полиимидов.....	24
1.3. Исследования процесса синтеза полиимидов термической имидизацией ПАК в растворе.....	34
1.4. Синтез реакционных олигоимидов для получения высокотемпературных полиимидных матриц в композиционных материалах.....	42
1.5. Заключение по литературному обзору.....	45
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	47
2.1. Исходные реагенты и растворители.....	47
2.2. Методы исследования модельных соединений и полимеров.....	48
2.3. Получение объекта исследования модельной полиамидокислоты.....	49
2.4. Определение концентрации концевых аминогрупп.....	49
2.5. Определение степени конверсии полиамидокислотных групп в имидные циклы.....	50
2.6. Определение количества гидролизованных ангидридных групп при термической имидизации в растворе.....	51
2.7. Определение количества дегидратированных кислотных групп о-фталевой кислоты при термической имидизации в растворе.....	51
2.8. Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих фазовое равновесие системы N,N-диметилформамид – вода.....	52
2.9. Синтез бис-фталимида на основе 2,2-пропилиден-бис(1,4-фениленоксианилина) и фталевого ангидрида.....	55
2.10. Синтез бис-имида на основе 4,4' – оксидианилина и эндикового ангидрида.....	56
2.11. Синтез олигоимида с ненасыщенными группами на основе 4,4'-оксидифталевого ангидрида, 1,3-бис(4-аминофенокси) бензола и эндикового ангидрида.....	57
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	58
3. Определение констант элементарных реакций.....	58
3.1. Определение константы скорости реакции имидизации и константы скорости реакции распада полиамидокислоты.....	58

3.2	Определение константы скорости гидролиза и дегидратации концевых ангидридных групп.....	66
3.3	Обобщенная математическая модель процесса имидизации полиамидокислот в растворе.....	71
3.4	Роль реакции гидролиза концевых ангидридных групп и концентрации полиамидокислоты на скорость образования имидных циклов и степень полимеризации образующегося полиимида.....	74
3.5	Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан–третичный алифатический амин.....	85
	<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>97</b>
	<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>99</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>100</b>
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>102</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Ароматические полиимиды (ПИ) известны благодаря выдающемуся комплексу эксплуатационных свойств: огнезащищенности, прочностных, диэлектрических, барьерных характеристик и т.д., а главное, способности сохранять свойства в широком температурном диапазоне от криогенных температур до 250-300°C. Основные области применения ПИ – пленочная кабельная электроизоляция, гибкие печатные платы [1-3]. С развитием микроэлектроники важной областью применения стало использование лаков для теплостойких электроизоляционных и защитных ПИ покрытий. Из-за ограниченной растворимости большинства ПИ в органических растворителях для формирования покрытий используют растворимые полимеры-предшественники ПИ, обычно растворы полиамидокислоты (ПАК), которые после удаления растворителя подвергают термической имидизации при подъеме температуры до 300 °С в течение нескольких часов. Однако, не все элементы электроники выдерживают нагревание до температуры 300 °С, необходимой для образования имидных циклов. Это существенно ограничивает область применения лаков. В связи с этим представляют интерес полностью имидизованные ПИ, которые благодаря своему химическому строению растворимы в органических растворителях, в том числе, некоторые – в хлороформе и, следовательно, могут быть применены в виде лаков. В этом случае максимальная температура при изготовлении защитного покрытия может быть существенно снижена и определяться условиями, достаточными для удаления растворителя. К растворимым относятся ПИ с кардовыми, фторсодержащими или шарнирными фрагментами в цепи. Такие растворимые ПИ могут быть получены разными методами и выделены в виде твердых порошков, из которых можно приготовить лаки. Но наиболее экономичным является приготовление ПИ лаков одnoreакторным способом непосредственно из мономеров высокотемпературной полициклоконденсацией, либо термической имидизацией предварительно синтезированной ПАК непосредственно в растворе. Наиболее подходящими

являются амидные растворители – N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП).

### **Степень разработанности темы.**

Кинетика и механизм образования ПИ термической имидизацией ПАК в амидных растворителях были предметом многочисленных исследований в 1960-80 гг. В большинстве работ отмечалось, что реакция имидизации останавливается, не доходя до 100%-ной конверсии, при этом молекулярная масса (ММ) конечного ПИ часто оказывается существенно ниже ММ исходной ПАК и имеет физико-химические свойства заметно ниже свойств ПИ, полученных химической циклизацией. Для объяснения этих фактов высказывались предположения, о том, что механизм процесса термической имидизации ПАК включает не одну, а несколько реакций. Но до сих пор не разработана модель процесса, с использованием которой можно было бы на количественном уровне описать наблюдаемые закономерности процесса имидизации ПАК, предсказать молекулярно-массовые характеристики конечного полиимида и влияние на них условий проведения процесса. В этой связи актуальной задачей является проведение специального академического исследования с целью уточнения имеющихся качественных представлений о механизме процесса и причинах.

### **Актуальность темы исследования.**

В настоящее время в России стоит задача воссоздания отечественного производства ПИ и полиимидных материалов: пленок, и конструкционных термопластов, связующих для композитов и лаков для термотеплостойких покрытий. В этой связи становятся востребованы научные разработки, которые должны лежать в основе создающихся технологий. С другой стороны, появившиеся у химиков современные мощные информационные, инструментальные и программные ресурсы дают возможность системно проанализировать имеющиеся в литературе заделы с позиций сегодняшнего дня и решить проблемы, связанные с изучением механизма синтеза ПИ, которые не были решены ранее. Настоящая

работа является примером такого подхода. Поэтому ее постановку следует считать своевременной и актуальной.

### **Цели и задачи.**

**Целью** данной работы является провести систематический кинетический анализ процесса получения растворимых ПИ термической имидизацией ПАК в амидных растворителях; разработать общую математическую модель этого процесса.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи:**

- проанализировать предложенные в литературе ранее схемы процесса имидизации ПАК в растворе в амидных растворителях;
- синтезировать удобный модельный объект исследования – ПАК, термическую имидизацию, которой в растворе ДМАА в диапазоне 120-160 °С можно проводить в гомогенном режиме;
- экспериментально исследовать кинетику накопления имидных звеньев в процессе имидизации модельной ПАК;
- предложить обобщенную математическую модель процесса получения ПИ термической имидизацией ПАК в амидных растворителях в виде системы дифференциальных уравнений;
- определить необходимые для расчета экспериментальные значения констант скоростей предполагаемых элементарных реакций;
- с использованием разработанной модели и полученных констант элементарных реакций провести кинетический анализ процесса для разных вариантов кинетической схемы; сделать заключение о наиболее вероятной схеме, которая позволяет наиболее адекватно описать имеющиеся кинетические закономерности и прогнозировать молекулярно-массовые характеристики конечного полиимида;
- исследовать возможность получения в термоотверждающихся олигоимидах с концевыми эндиковыми группами.

### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые проведен систематический кинетический анализ процесса получения растворимого ПИ термической имидизацией ПАК в растворе в амидных растворителях в диапазоне 120-160 °С с использованием стандартных средств математического моделирования по расширенной схеме, включающей побочную реакцию гидролиза ангидридных групп. Проведено сравнение разных предполагаемых кинетических схем. Показано, что гидролиз ангидридных групп имеет определяющее влияние на скорость роста ММ.
2. Впервые предложенная модель процесса объясняет происхождение наблюдаемых необычных закономерностей и дает возможность прогнозировать изменения ММ полиимида и конверсии имидизации при разных условиях.
3. Впервые предложен новый метод получения олигоимидов термической имидизацией ПАК в растворе амидных растворителей в присутствии каталитической (циклизующей) системы метилтриэтоксисилан (МТЭОС) + третичный амин – 1,4-диазабцикло[2,2,2]октан (ДАБКО).

### **Практическая значимость работы.**

Примененная в настоящей работе методология проведения кинетического анализа является универсальной и может быть применена для одnoreакторного процесса (one-pot) лаков различных растворимых полностью циклизированных ПИ и олигоимидов в амидных растворителях, в том числе, путем прямого синтеза из мономеров. Предложен новый метод получения реакционных олигоимидов в присутствии каталитической системы МТЭОС+третичный амин, который технологически представляет практический интерес.

### **Методология и методы исследования.**

В работе использовались инструментальные методы: ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК- и УФ-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический (ТГА) и термомеханический (ТМА) анализ.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Общая методология проведения кинетического анализа получения растворимых ПИ термической имидизацией ПАК в растворе в амидном растворителе при 120-160 °С, включающая: 1) определение списка входящих элементарных реакций, 2) составление расширенной системы кинетических дифференциальных уравнений (ДУ) для элементарных реакций; 3) определение кинетических констант скоростей элементарных реакций в независимых экспериментах; 4) решения системы уравнений с учетом материального баланса; 5) сравнение и выбор наиболее адекватной кинетической схемы процесса; 6) сравнение с экспериментом.
2. Расширенная кинетическая схема получения растворимых ПИ термической имидизацией ПАК в растворе в амидном растворителе, включающей элементарные реакции распада и ресинтеза ПАК, имидизации ПАК, а также обратимого гидролиза ангидридных групп, образующихся при распаде ПАК.
3. Набор экспериментально определенных кинетических констант скоростей элементарных реакций.
4. Математическая модель процесса в виде системы кинетических ДУ для расширенной кинетической схемы.
5. Вывод о том, замедление процесса накопления имидных циклов и недостаточно высокая молекулярная масса конечного полиимида связаны с побочной реакцией гидролиза ангидридных групп.
6. Предложен новый метод получения олигоимидов с реакционными концевыми группами термической имидизацией ПАК в присутствии каталитической системы МТЭОС+третичный амин.

**Личный вклад автора.**

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – определении задач исследования, разработке подходов к их решению, постановке эксперимента, обработке данных, проведение компьютерных расчетов, а также

анализ и обобщение полученных результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### **Степень достоверности и апробация работы.**

Достоверность полученных данных и выводов на их основе доказывается использованием современных и инструментальных и программных средств, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также полученной в результате проведения работы возможности объяснить большое количество имеющихся в литературе разнородных экспериментальных данных в рамках предложенной обобщенной кинетической схемы.

Результаты диссертационной работы опубликованы в тезисах 9 докладов и представлены на российских и международных научных конференциях: III Всероссийская с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Кострово, 2011 г.); XIV Международная научно-техническая конференция «Научоемкие Химические Технологии» (Тула, 2012 г.); IV Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Кострово, 2012 г.); VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014» (Москва, 2014 г.); XV Международная научно-техническая конференция «Научоемкие Химические Технологии» (Химки, 2014 г.); XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022 г.); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023 г.); Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2024» (Москва, 2024 г.); XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Самара, 2024 г.).

Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации опубликованы в виде 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Устимов А.В.** Кинетические закономерности синтеза растворимого полиимида термической имидизацией полиамидокислоты в растворе / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2022. – № 6. – С. 1284-1289.
2. **Устимов А.В.** Анализ кинетики образования растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях с учетом побочной реакции гидролиза ангидридных групп / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2023. – Т. 72. – № 7. – С. 1533-1541.
3. **Устимов А.В.** Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан—третичный алифатический амин / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, М. С. Пискарев, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2024. – Т. 73. – № 3. – С. 674-680.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности.**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения:

2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.
4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация общим объемом 121 страница состоит из следующих структурных элементов: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждения, выводы, благодарности, список используемых сокращений и список литературы. Основная часть работы состоит из 3 глав:

- **Глава 1** содержит в себе анализ результатов литературного поиска по теме данной диссертации. В первом разделе настоящей главы приводится общая информацию о тенденции развития области ПИ и полиимидных материалов в мире. Второй раздел посвящен истории исследований механизма и общих закономерностей синтеза ПИ различными способами. В третьем разделе особое внимание уделено исследованию процесса получения ПИ термической имидизацией соответствующих полимеров-предшественников ПАК в растворе. Отдельный раздел посвящен также анализу работ по синтезу олигоимидов с концевыми реакционными группами. Литературный обзор заканчивается заключением, которое обосновывает выбор тематики настоящей диссертационной работы.
- **Глава 2** экспериментальной части включает методики синтеза ПИ термической циклизацией ПАК в растворе амидных растворителей, определения констант скоростей элементарных реакций, протекающих в процессе термической имидизации ПАК в растворе, синтеза олигомеров с концевыми реакционными группами. Приведены описания условий и методов исследования свойств образующихся полимеров и олигомеров.
- **Глава 3** состоит из 5 разделов, в которых представлены и обсуждены полученные в ходе экспериментальной работы результаты исследования.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ПИ – это полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы имидные циклы, как правило, конденсированные с ароматическими ядрами или другими циклами. В общем случае ПИ можно представить структурой, приведенной на рисунке 1.

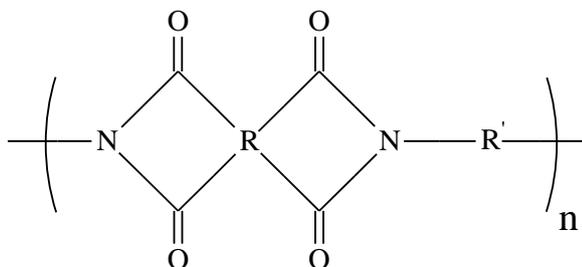


Рисунок 1. Схематическое изображение ПИ

В настоящее время, в связи с отсутствием в РФ промышленного производства полиимидных термостойких материалов (ПМ) отечественная промышленность, занимающаяся изготовлением различных изделий для авиационной, приборостроительной, электронной промышленности (в том числе и спец. техники) вынуждена применять импортные материалы.

Текущие потребности российской промышленности в ПИ пленках (в том числе и военной) по оценкам экспертов составляют до 100 т/год на сумму свыше 300 млн. руб. и обеспечиваются за счет импортных поставок из Китая, Кореи, частично Японии и США [4]. С учетом того, что ПМ могут считаться продукцией двойного назначения, их поставки в Россию могут быть ограничены или вообще прекращены, особенно в условиях существующей ситуации в мире и резкого обострения конкуренции на рынках высоко технологичного оборудования [4]. Поэтому разработка собственной технологии производства термостойких ПИ пленок, а также пленок с новыми функциональными свойствами и покрытиями необходимы для производства различного оборудования для приборостроения, нефтяного машиностроения, атомной энергетики, электронной и авиационных отраслей отечественной промышленности. является важнейшей задачей полимерной промышленности и одной из первоочередных задач получения

независимости от импортных поставок, ведущих к преодолению отставания России в сфере производства высокотехнологичных изделий.

Согласно расчетам специалистов [4], экономический эффект от создания промышленного производства ПМ даст экономический эффект 7,5-10,2 млн \$ в год.

### 1.1. Современные тенденции в области рынка полиимидных материалов в мире

Для понимания необходимости постановки настоящей диссертационной работы, считаем полезным привести краткий анализ современного состояния промышленного производства, структуры потребления ПМ в мире и тенденций его развития.

Полиимиды относятся к классу высокотехнологичных полимеров и уже более полувека применяются в передовых технологиях (рис.2) [5].

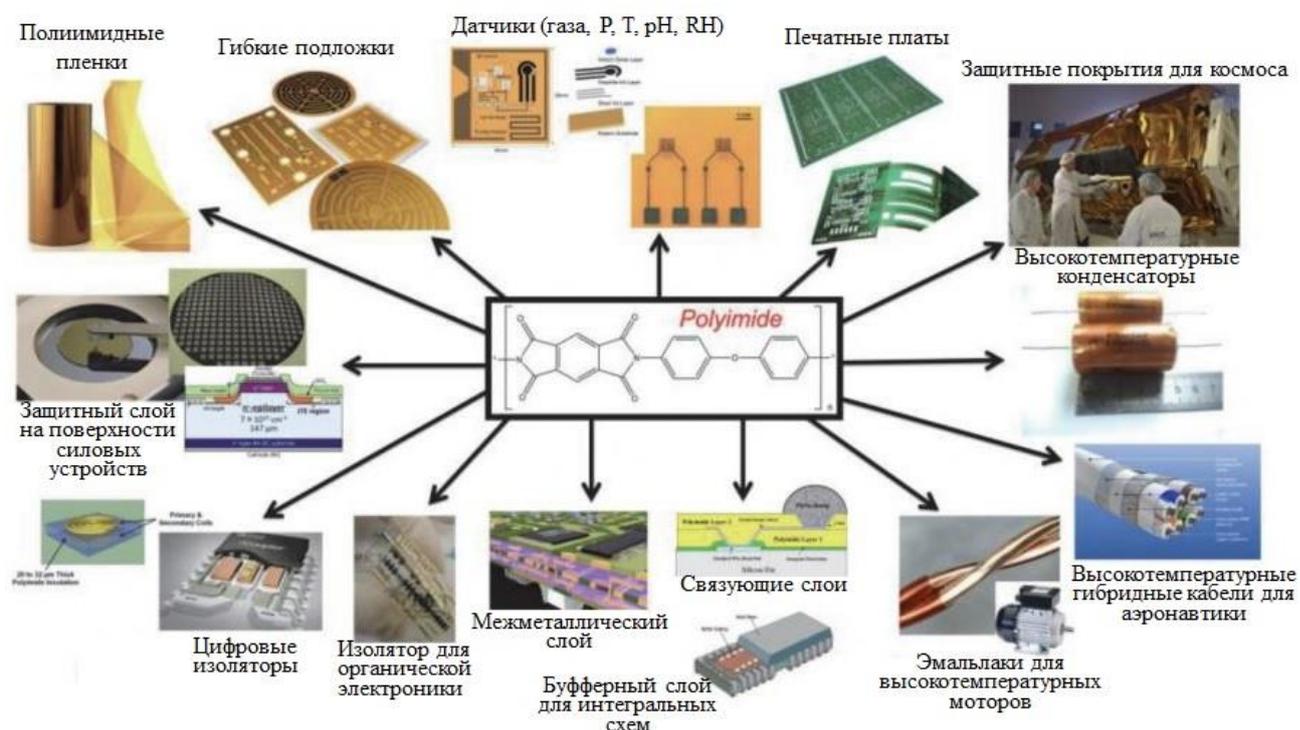


Рисунок 2 – Области применения ПМ [5].

Полимер классифицируется как высокотехнологичный, если он демонстрирует высокий уровень целевых свойств, например, механическую прочность, диэлектрические свойства, и т.д., и сохраняет эти свойства в широком

диапазоне изменяющихся внешних условий, в том числе при высоких и низких температурах, в условиях сильного фото- и радиационного облучения [5,6].

С развитием синтетической химии разработки высокоэффективных ПМ обеспечили превосходные свойства и открыли возможность широкого применения во многих высокотехнологичных областях, представленных на рисунке [2,5].

По географическому принципу рынок ПМ условно принято делить на 5 регионов: Европа (Германия, Франция, Великобритания, Италия и др.), Латинская Америка (Бразилия), Азиатско-Тихоокеанский регион (Индия, Китай, Япония), Северная Америка (США, Канада, Мексика), Ближний Восток и Африка (Саудовская Аравия) (рис.3) [7].

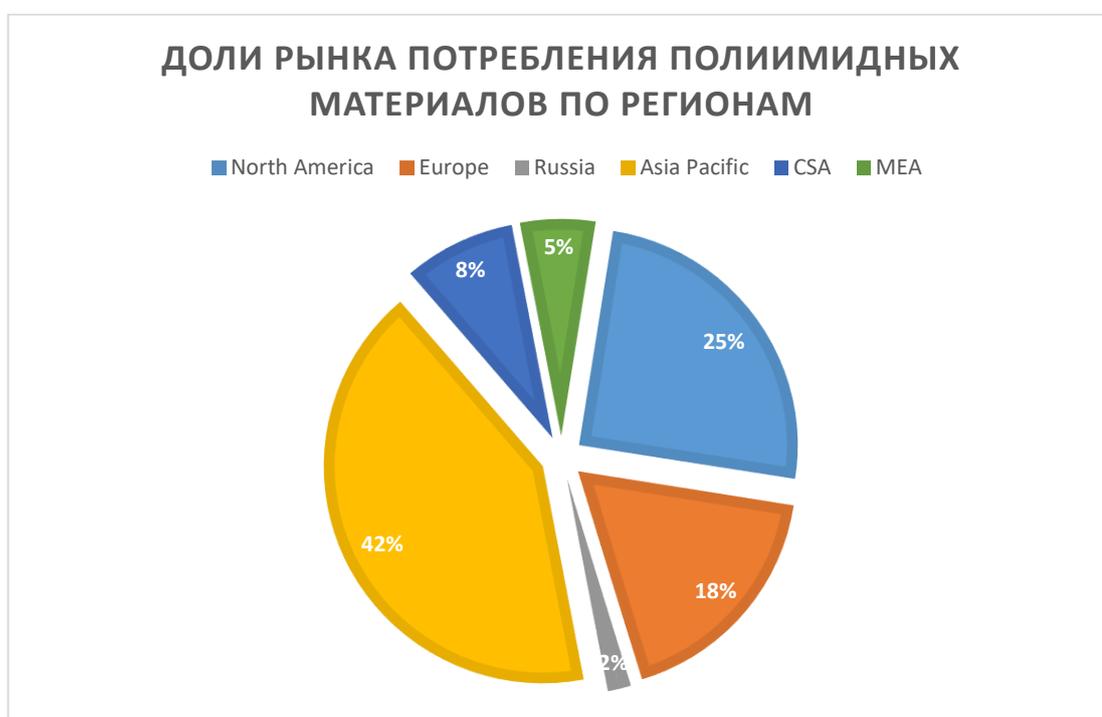


Рисунок 3 – Основные регионы потребления ПМ [7]

Рост производства автомобилей, электроники, технологические достижения в аэрокосмической и оборонной промышленности, расширение сферы применения в отраслях конечного использования, таких как оборона, мобильные телефоны, современные компьютеры, солнечные батареи стимулируют рост потребления ПМ. За последние 20 лет объем производства полиимидов увеличился в 3 раза. Так, если в 2000-х годах объем производства ПИ пленок составлял 3 982 тонн, то в 2016 году объем производства составил 9 500 тонн. По оценкам независимых маркетинговых

агентств объем потребления и производства ПИ пленок с 2016 до 2025 года будет расти в среднем на 8,6% в год. Потребность в ПМ с каждым годом растет. По данным маркетинговых исследований, компании вкладывают огромные суммы в исследования и разработки (рис.4) [7].

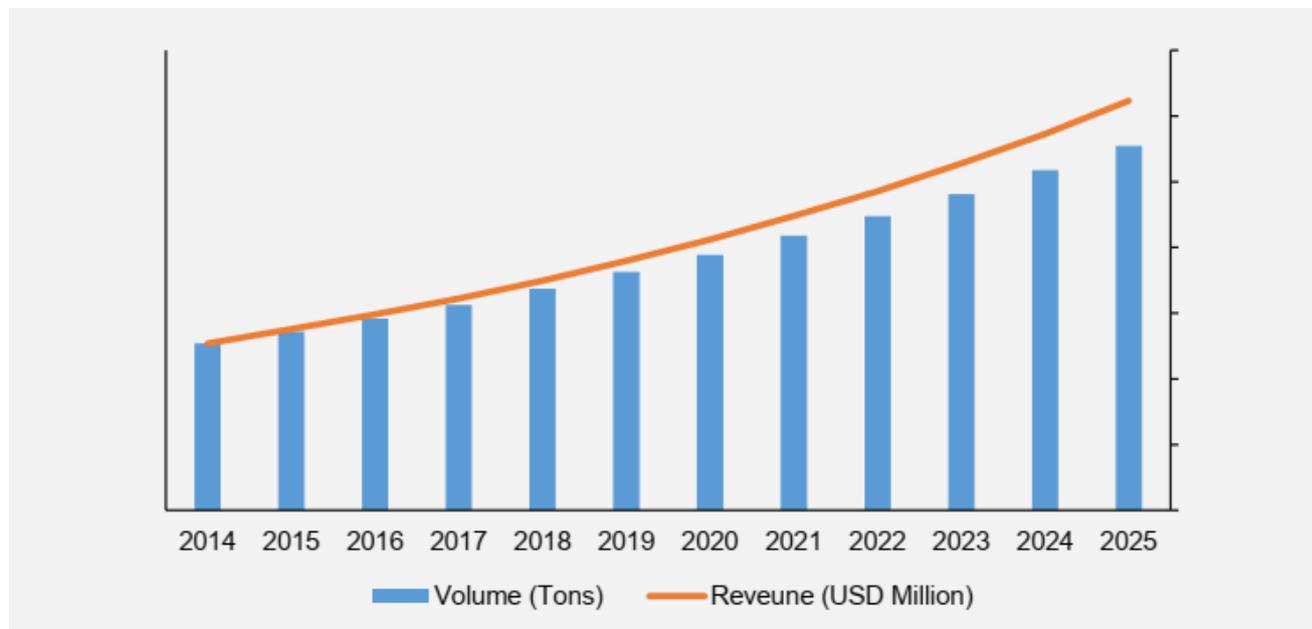


Рисунок 4 – Рост производства ПМ в мире [7]

Наиболее известными, из коммерчески доступных, являются такие ПИ как Kapton (DuPont, Wilmington, DE), PI-2080 (Upjohn), XU-218 (Ciba-Geigy), Ultem (Sabic Innovative Plastics NASA) и LARC-TPI (Mitsui-Toatsu Chemicals) [7-9].

Основными производителями ПМ являются El Du Pont De Nemours and Company (США), Saint-Gobain SA (Франция), Von Roll Holding AG, Kaneka Corporation (Япония), Arakawa Chemicals Industries Inc. (Япония), Ube Industries Ltd. (Япония), TORAY Industries Inc. (Япония), Shinmax Technology Ltd. (Тайвань), FLEXcon Company Inc. (США), SKC Kolon PI (Южная Корея), Taimide Tech Inc. (Тайвань). Можно заметить, что среди мировых производителей ПМ нет ни одной российской компании.

Как видно из рисунка 3, доля потребления ПИ пленок в год в РФ составляет приблизительно 1,5-2,0% от общего мирового объема. Потребность в них покрывается полностью за счет импорта. В настоящее время вопрос создания

собственного производства ПИ продуктов в России актуален как никогда. При этом такое производство должно создаваться на основе передовых технологий.

Поэтому становятся востребованы результаты современных научных исследований в области получения ПИ, позволяющие взглянуть на весь массив полученных экспериментальных данных с точки зрения новых возможностей анализа имеющихся проблем и предложить новые эффективные и экологически безопасные решения.

В ПИ синтезе особую роль играет ПАК лак, как полимер-прекурсор. Так из раствора ПАК можно отливать пленки, наносить покрытия, а затем при помощи термической циклодегидратацией проводить циклизацию. Также, можно к раствору ПАК добавлять различные добавки и получать различные композиционные материалы, аэрогели, а можно сразу циклизовать в растворе и получать растворимые ПИ лаки.

#### *Полиимидные пленки*

Большой объем рынка ПМ занимают ПИ пленки. Они обладают высокой механической и химической стойкостью, высокой радиационной стойкостью, превосходными диэлектрическими характеристиками, сохраняют свои рабочие свойства в широком температурном диапазоне ( $-200 \div +350$ ) °С. ПИ пленки получают двухстадийным методом: на первой стадии проводят синтез ПАК лака на основе 4,4'-оксидианилина (ОДА) и пиромеллитового диангида (ПМДА); на второй стадии проводят отливку пленки с последующей термической или химической имидизацией. ПИ пленки используют при производстве: гибких печатных плат (картриджи, принтеры и сканеры, мобильные телефоны, военные и авиационные системы и др.), проводов и кабелей, двигателей/генераторов (в качестве изоляции), изделий специального назначения (акустические катушки, космические одеяла, несущие и транспортные ремни, прокладки и датчики, а также в обмотках для труб) (рис. 5) [7,8].

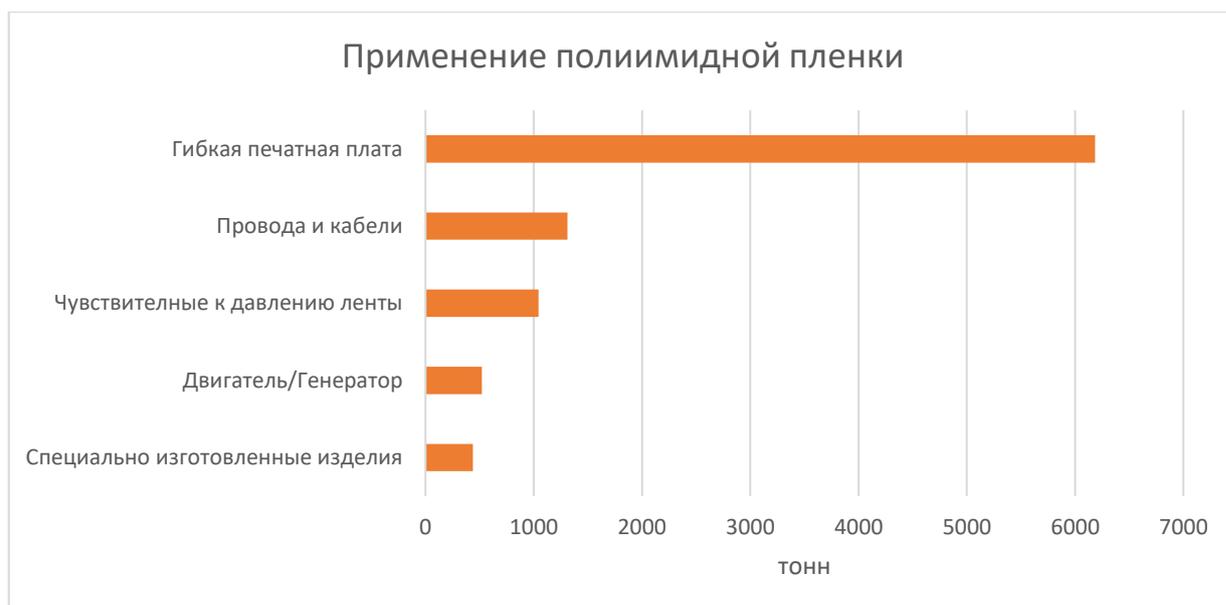


Рисунок 5. Применение ПИ пленок в мире, тонн/год [7]

ПИ пленки используют в следующих областях производства: электроника, авиация и космонавтика, автомобилестроение, маркировка, прочие области конечного применения (рис.6) [7,9].

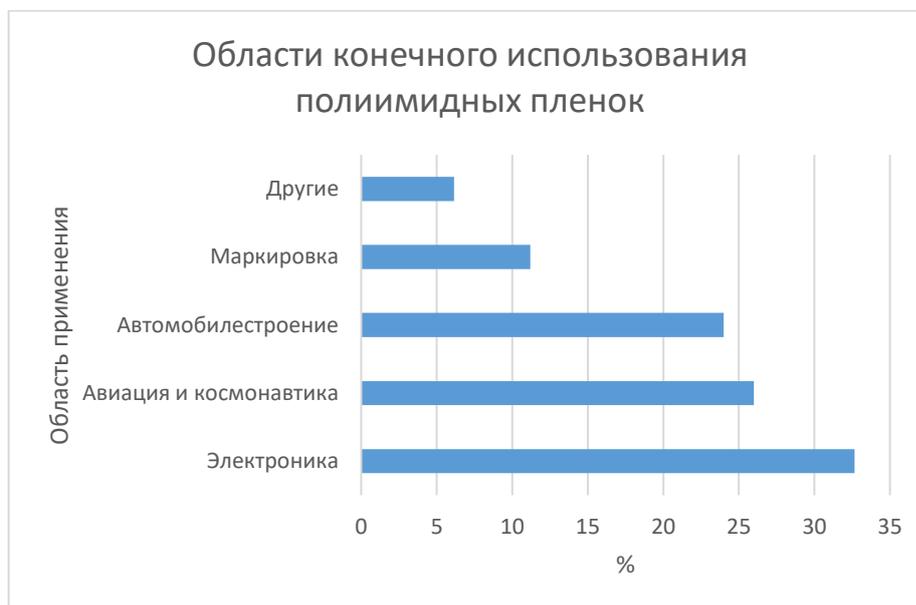


Рисунок 6. Области конечного использования ПИ пленок [7]

На сегодняшний день тенденции расширения ассортимента новых полиимидов являются: бесцветная ПИ пленка [10]; пленки, стойкие к воздействию атомарного кислорода, на околоземной орбите [11]; ультратонкие ПИ пленки 1-5 мкм для микромеханических устройств, а также в медицине (ультратонкий гибкий

полиимидный нейронный зонд с мальтозным покрытием) [12]; пленки повышенной толщины >1000 мкм для перфорированных прокладок и шайб, акустических катушек, деталей, обрабатываемых на станке [13]; полимеризуемые в расплаве и перерабатываемые из расплава ароматические ПИ пленки [14]; ПИ с улучшенной гидролитической стабильностью, а также ПИ с очень низким водопоглощением (<1%) и низким коэффициентом гигроскопического расширения (около 1 ppm / RH) [15].

### *Полиимидные лаки*

ПИ лаки применяются в высокотехнологичных отраслях аэрокосмической и авиационной, медицинской или электронной промышленности и используются для разработки современных конструкций в высокотехнологичных отраслях экономики [16]. Особенно важно применение покрытий, ценное свойство долговечности работы прибора приобретает при использовании небольшого количества полимера. При этом можно получить материал с высокой добавленной стоимостью. с помощью простого и экономичного процесса.

ПИ лаки можно условно разделить на 2 типа: 1) на основе растворимых предшественников ПАК (АД9103) и 2) на основе растворимых полностью циклизованных ПИ. Недостатками синтеза из ПАК являются – большая вязкость полимера-прекурсора при низкой концентрации, падение молекулярной массы при хранении, высокие температуры имидизации 300-350 °С в течение нескольких часов и далеко не все подложки выдерживают нагревание до температуры 300 °С, что существенно ограничивает область применения таких лаков. Кроме того, в процессе циклизации выделяется вода, что может приводить к образованию дефектов на поверхности покрытия и неравномерности свойств. Данные недостатки присущи и к представленным выше ПИ, таким как аэрогели, мембраны и пленки, которые получают термической циклодегидратацией через полимер-предшественник [17,18].

Трудности переработки растворов ПАК обусловили разработку ПИ лаков, имеющих меньшую вязкость при более высокой концентрации. Представляют

интерес полностью циклизованные ПИ, которые благодаря своему химическому строению растворимы в органических растворителях и, следовательно, могут быть применены в виде лаков. В этом случае максимальная температура при изготовлении покрытия может быть существенно снижена и определяться условиями, достаточными для удаления растворителя.

Наиболее эффективным способом получения растворимых полностью имидизованных ПИ лаков является однореакторный способ – такая организация процесса приводит к снижению затрат на оборудование, его обслуживание, экономии энергии, а также после синтеза получается ПИ лак с низкой температурой сушки. С каждым годом повышаются требования к защите окружающей среды. Это заставляет искать новые направления создания лаков с минимальной токсичностью. Использование амидных растворителей для синтеза ПИ лаков является наиболее перспективным, так как они менее токсичны, чем, например, м-крезол, толуол, ксилол, хорошо растворяют ПИ, имеют температуру кипения 160 °С, хорошо растворяются в воде и после очистки с помощью ректификации их можно повторно использовать в процессе синтеза [19].

Варьируя химическое строение, ММ, кристалличность или характеристики можно получать ПИ лаки новых типов (на основе растворимых, термопластичных, бесцветных и др. ПИ), расширяя тем самым и область их применения [16,19].

ПИ лаки хорошо подходят для нанесения покрытий благодаря высокой адгезии к разным видам подложек, таким как металлы, полимеры, углеродные материалы, материалы на основе диоксида кремния (стекловолокно, углеродное волокно) и т.д. Используя растворы полимеров-предшественников ПАК или растворимые ПИ можно придать разнообразным материалам превосходные свойства, такие как высокая термостойкость, огнестойкость, диэлектрическая прочность и др. В промышленности существует множество применений, связанных с ПИ лаками, таких как датчики, космические аппараты, электрические устройства (батарейки, дисплеи, провода), медицинские устройства, капиллярные трубки, разделительные мембраны — вот лишь некоторые из них.

Тонкий слой ПИ смолы (5-10 мкм) нанесенный на оптические волокна позволяет обеспечить высокую термостойкость до 400 °С, а также механическую прочность (высокий модуль упругости, устойчивость к истиранию и статической усталости), по сравнению с эпоксидной матрицей 150-200 °С, либо акрилатной смолой 100-110 °С [20-21].

Для производства электронных дисплеев значительна проблема термической усадки в рабочих условиях [22]. ПИ являются очень подходящими полимерами для применения в микроэлектронике благодаря превосходным диэлектрическим и физико-механическим свойствам: диэлектрическая проницаемость 3,4–3,5 [23,24], модуль упругости до 3 ГПа, предельное удлинение до 72%), низкий коэффициент теплового расширения (КТР) 20 ppm/°С [25]. В литературе описано множество исследований электронных устройств с ПИ покрытиями [26].

Механическая прочность и гибкость ПИ покрытий делают их хорошими кандидатами для медицинского применения (датчики, устройства для лазерной хирургии или диагностические инструменты) [27,28]. Для медицинских устройств важна устойчивость к криогенным температурам, а также к высоким температурам, а ПИ покрытия как раз устойчивы к условиям медицинских процессов, таким как стерилизация. К тому же они инертны, нетоксичны и устойчивы к растворителям и химическим веществам.

Для предотвращения окисления медных материалов для электронной промышленности при воздействии высокой температуры или повышенной влажности, необходимо защитное покрытие для повышения надежности и срока службы. Использование ПИ лака в качестве покрытия на медную фольгу демонстрирует такие превосходные свойства, как высокая термостойкость (300 °С), высокая прочность на изгиб, выдерживая 100 циклов растяжения и отпуская при деформации 30%, может найти применение при нагреве будущих носимых оптоэлектронных устройств [29]

Стальные детали машин подвергаются воздействию суровых условий, таких как сильное трение, тепло или агрессивные жидкости. Таким образом, ПИ

покрытия являются одним из способов снижения этих негативных эффектов [30,31]. При сравнении срока службы высоконагруженных подшипников с ПИ покрытием и без покрытия по результатам испытания на трение было продемонстрировано, что срок службы подшипников без покрытия составлял 150 часов, а подшипников с ПИ покрытием – 500 часов. Более того, ПИ покрытия на стальных поверхностях могут снизить общий расход смазочных материалов за счет уменьшения износа [32].

Мембраны, покрытые ПИ лаками, можно использовать в качестве сенсора газа. Например, в работах [33,34] было показано, что датчики газа, покрытые ПИ, выдерживают температуру 300 °С, необходимую для активации чувствительного слоя для обнаружения определенных газов. ПИ покрытие является лучшим теплоизолятором и его можно легко наносить благодаря более гладкой поверхности и адгезионным свойствам по сравнению с оксидными или нитридными мембранами, поэтому ПИ предпочтительнее для изготовления датчиков малой мощности [35].

С развитием технологий возрос интерес и потребность в полимерах с высокими эксплуатационными характеристиками. ПИ лаки имеют широкий спектр применения от электроники до текстиля, а недостатки ПИ уменьшаются за счет разработки новых методов синтеза и производства. В настоящее время перспективными являются разработки получения растворимых [36,37] ПИ лаков, чтобы была возможность создания недорогих методов производства и нанесения покрытий [38].

### *Аэрогели*

Добавляя к раствору ПАК различные сшивающие агенты с последующей термической имидизацией можно получать ПИ аэрогели. После имидизации влажный аэрогель проходит ряд технологических операций, таких как выдержка, замена растворителя и сушка. Сушка является ключевым этапом приготовления аэрогелей [17].

Исходными мономерами для синтеза наноаэрогелей являются распространенные диангидриды и диамины, а именно 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновый диангидрид, 3,3',4,4'-диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты, п-фенилендиамин, 2,2'-диметилбензидин, ОДА [39]. В качестве сшивающего агента используют полифункциональные амины (такие как 1,3,5-трис(4-аминофенокси)бензол [40], 1,3,5-трис(аминофенил)бензол [41], 2,4,6-трис(4-аминофенил)пиридин [42], окта(аминофенокси)силсесквиоксан [43], ОДА модифицированный графен оксидами (m-GO), 1,3,5-бензолтрикарбонилтрихлорид [44], полималеиновый ангидрид или триизоцианат [45]).

Являясь одним из материалов с наиболее выдающимися комплексом характеристик среди органических полимерных аэрогелей, ПИ наноаэрогели обладают превосходными механическими свойствами, термической стабильностью, теплоизоляционными свойствами, хорошей гибкостью, долговечностью, высоким модулем упругости и суперизоляционными свойствами. Они более чем в 500 раз прочнее, чем обычные органические аэрогели, и стабильны до температуры 600 °С. Благодаря их сверхнизкой плотности, сверхвысокой пористости и сверхнизкой теплопроводности они нашли применение в различных областях, таких как аэрокосмическая и химическая промышленности, автомобилестроение, антенны, фильтры, изоляция, спутники, датчики, беспилотные автомобили. Их можно использовать в качестве матрицы для получения композиционных материалов [46]. В качестве наполнителей обычно используют: углеродные нанотрубки [47], графен [48], кристаллы наноцеллюлозы [46], восстановленный оксид графена/кобальта [49], наностержни аттапульгита [38] и др. Являясь одним из лучших материалов с выдающимися комплексными свойствами в суровых температурных условиях, ПИ аэрогели будут играть важную роль в технологиях будущего, особенно в области исследования дальнего космоса [50].

Аэрогели на основе ПИ с нанопористой структурой по различному химическому строению можно разделить на линейные и сшитые. Линейные

аэрогели обычно синтезируют путем физического сшивания молекул, что приводит к большой объемной усадке во время высыхания [51]. Сшитые аэрогели синтезируют с использованием неэквивалентных соотношений диангирида и диамина и сшивающего агента 1,3,5-трис(4-аминофенил) бензола путем термической имидизации и сверхкритической сушки [52]. Сшитые аэрогели имеют трехмерную сетчатую структуру за счет добавления сшивающих агентов и широко изучались на предмет улучшения механических свойств и снижения скорости усадки во время сушки по сравнению с «линейными» аэрогелями.

### *Мембраны*

За последние два десятилетия семейство ПИ приобрело все большее значение для разделения газов и перапарации. ПИ обладают впечатляющими сепарационными(отделительными) свойствами при разделении газов, разделении жидкость/жидкость и разделении биотоплива. ПИ имеют большой потенциал в качестве мембранных материалов для улавливания CO<sub>2</sub>, концентрации и извлечения спиртов из биомассы, удаления летучих органических соединений из сточных вод и разделения алифатических и ароматических изомеров в качестве сырья для химической промышленности [18].

Обычно ПИ мембраны получают двухстадийным синтезом из диангиридов тетракарбоновых кислот и первичных диаминов. Первая стадия этого способа включает образование хорошо растворимого форполимера – ПАК при комнатной температуре в полярном апротонном растворителе, таком как N-МП, ДМФА или ДМАА [53]. Раствор ПАК с концентрацией 10-30%-вес используют для отливки пленки, формирования покрытия или прядения волокна. На второй стадии процесса готовый форполимер в требуемой форме (пленка, волокно или покрытие) подвергают реакции циклодегидратации ПАК либо с помощью термической имидизации, путем длительного нагревания при температуре до 300-400 °С, или химически, с использованием каталитической системы, такой как уксусный ангирид и третичный амин, при 0-80 °С. Далее обычно следует отжиг полученного

ПИ при высоких температурах (до 300 °С) для удаления остаточного растворителя [18].

Используя различные диаминные и диангидридные фрагменты при создании новых ПИ, полимерных смесей, гибридных композитов со смешанной матрицей, термической обработки и химической модификации диаминов можно получать ПИ мембраны различной молекулярной структуры с желаемыми физико-химическими свойствами [54,55]. Синтезируя ПИ различной молекулярной архитектуры, модификации и конструкции можно улучшить характеристики различных видов разделения жидкость/жидкость, газоразделения и разделения биотоплива посредством первапорации.

Огромный рынок продуктов химической и нефтехимической промышленности нуждается в разработках эффективных методов разделения органических веществ и делает поиск новых мембранных технологий чрезвычайно актуальным. Важным направлением будущих исследований в области ПИ мембран является разделение смесей органических продуктов. Благодаря широкому диапазону условий и эффективности разделения, сравнимой или превосходящей другие материалы, ПИ мембраны будут доминировать на рынке при разделении органических веществ на многие годы вперед. Однако, несмотря на многочисленные преимущества при разделении различных сред, ПИ являются дорогостоящими материалами с высокими производственными затратами. Следовательно, необходимо создавать высокотехнологичные производства для снижения себестоимости ПИ, чтобы была возможность конкурировать с в этой нише рынка с другими полимерами (поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, полидиметилсилоксан и др.).

## **1.2. Научные исследования в области синтеза полиимидов**

Хотя первый синтез ароматического ПИ был осуществлен в 1908 году, высокомолекулярные полимеры были получены только в конце 1950 -х годов под коммерческими названиями Kapton H, Vespel, Pyre-ML [8]. Возможно, еще более

удивительным является то, что даже сегодня наиболее распространенный метод их синтеза, т.е. обработка ароматического диамина диангидридом ароматической тетракарбоновой кислоты, до конца не изучен [1]. Это, по-видимому, объясняется тем, что на ход процесса получения ПИ, включающего, как теперь ясно, несколько элементарных реакций, и который проводится как двухстадийными, так и одностадийными методами, существенно влияют условия его проведения, меняя соотношения между этими реакциями. Интересно сравнить свойства ароматических и (цикло)алифатических ПИ. Первоначально было обнаружено, что ароматические ПИ обладают более высокой термической, химической и механической стабильностью, чем (цикло)алифатические ПИ, тогда как (цикло)алифатические ПИ, как правило, обладают хорошей растворимостью, низкой диэлектрической проницаемостью и высокой оптической прозрачностью благодаря их молекулярной упаковке и низкой поляризуемости [56]. ПИ могут быть получены следующими способами:

1. Реакция ароматического диангидрида с ароматическим диамином в полярном апротонном растворителе с образованием раствора ПАК и последующей циклодегидратацией в ПИ с помощью термической или химической имидизации [57,58];
2. Поликонденсация в расплаве ароматического диангидрида и ароматического диамина [59-61];
3. Реакция ароматических тетракарбоновых кислот и их диангидридов с диизоцианатами, с последующим удалением диоксида углерода и воды [62];
4. Реакция ароматического диангидрида или тетракарбоновой кислоты и ароматического или алифатического диамина в высококипящем растворителе (м-крезол) (прямой синтез ПИ) [63];
5. Реакция диэфиров ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами в растворителе с образованием ПИ [64];
6. Реакция дихлорангидридоэфиров тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами с образованием полимера-прекурсора полиамидоэфира с последующим превращением в ПИ [65-67].

7. Нуклеофильное замещение активированной нитрогруппы, в соединении с предварительно образованными имидными кольцами, феноксид анионом (например, бис(нитрофталимиды) и соли бисфенола) [68];
8. Реакция с использованием мономеров, содержащих предварительно образованные имидные кольца; переимидизация, где диимид реагирует с более основным диамином в присутствии катализатора, в результате происходит замещение одного имидного фрагмента на другой и удлинение цепи [69];
9. Реакция Фиделя-Крафтса, где мономер с предварительно образованными имидными кольцами, содержащий концевые фенильные группы, реагирует с дихлоридом [70]
10. Реакция мономера АВ, содержащего аминогруппу на одном конце ароматического фрагмента и сложный эфир ортокарбоновой кислоты на другом конце, с использованием фосфорсодержащего катализатора с образованием сложного эфира полиамида, который впоследствии превращается в ПИ [71];
11. Реакция N-триалкилсилил производного диамина с диангидами алициклических тетракарбоновых кислот с образованием триалкилсилиловых эфиров ПАК, которые термически имидизуют с образованием ПИ [72,73].
12. Одностадийная поликонденсация ароматического диангида и ароматического диамина в расплаве бензойной кислоты [74].

На сегодняшний день, самым распространенным методом получения ароматических и различных алифатических ПИ является двухстадийный метод. На первой стадии проводят низкотемпературный синтез в полярном растворителе, таком как ДМАА, ДМФА, диметилсульфоксид (ДМСО), N-МП и др. при температуре 15-75 °С [57,58,75,76]. Полученную ПАК подвергают циклодегидратации с образованием соответствующего ПИ (рис.7). Циклизацию можно проводить термическим методом или химическим, с использованием циклодегидратирующих агентов (уксусный ангидрид-пиридин).

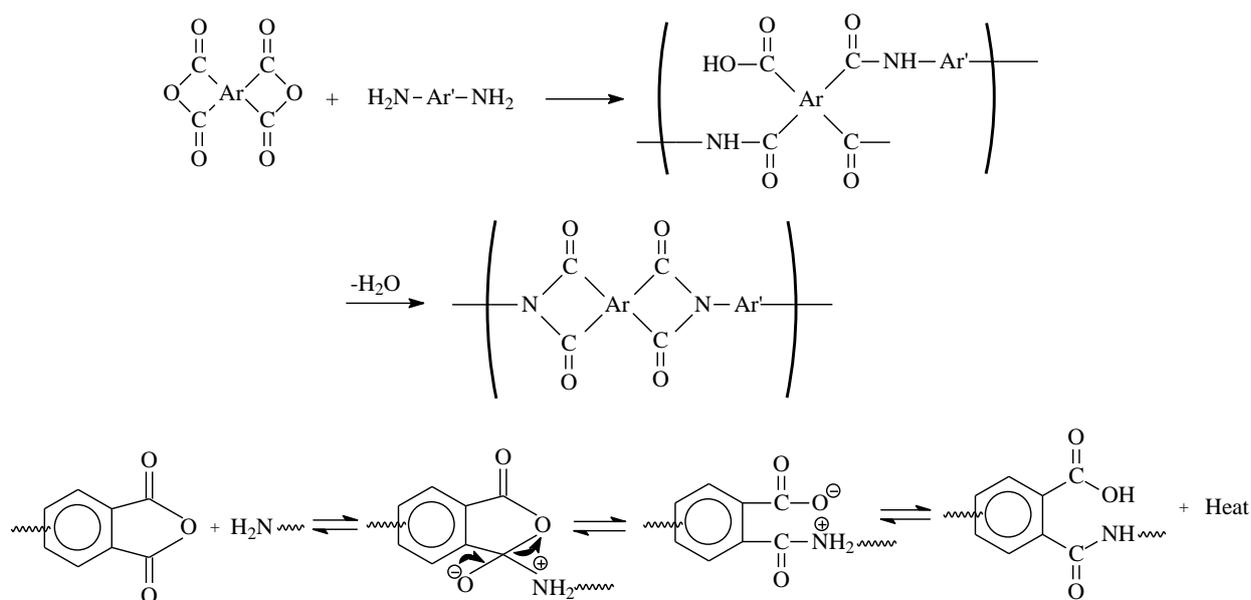


Рисунок 7 – Схема двухстадийного синтеза ПИ

Реакция синтеза ПАК является обратимой, т.е. по окончании реакции, сохраняющиеся на концах олигомеров, концевые группы и высокомолекулярный продукт находятся в равновесии. Константы равновесия для большинства реакций ацилирования в полярных апротонных растворителях при комнатной температуре больше чем  $10^5$  л/моль. Следовательно, высокомолекулярные ПАК могут быть получены из многих комбинаций ароматических диангидридов и диаминов [77,78]. Молекулярный вес ПАК в значительной степени определяет свойства получаемого циклизации ПИ. Авторы работы [77] обнаружили, что константа равновесия существенно зависит от температуры. В ИК-спектрах полимеров, полученных на основе ПМДА и ОДА, при циклизации в области температур 150-200 °С появляется полоса поглощения концевых ангидридных групп  $1848 \text{ см}^{-1}$ . Константа равновесия зависит от основности применяемых амина и растворителя. Обратимый характер реакции поликонденсации ПМДА с ароматическими диаминами оказывает влияние на молекулярный вес ПАК как в процессе синтеза, так и при хранении и термической имидизации в ПИ. В работе [79] обратили внимание, что зависимость константы равновесия от температуры объясняет уменьшение вязкости растворов ПАК при нагревании. Добавление к раствору избытка мономеров, приводящее к

снижению вязкости (деструкции), также обусловлено смещением равновесия за счет нарушения стехиометрических концентраций концевых групп.

В работах [80,81] определяли кинетические параметры реакций взаимодействия анилинфталейна с ПМДА и анилинфлуорена с диангидридом 3,3',4,4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты в нитробензоле. Реакция получения ПИ была представлена как совокупность двух последовательных реакций. Первая реакция – синтез ПАК, протекает по бимолекулярному механизму (реакция второго порядка), а вторая – циклодегидратация, как мономолекулярная реакция (реакция первого порядка). Авторы работы [81] сделали предположение о том, что скорость имидизации больше скорости ацилирования. Химическое строение исходных веществ играет основную роль на первой стадии реакции. Скорость реакции внутримолекулярной циклизации менее чувствительна к природе реагирующих веществ, следовательно, скорость циклизации определяется особенностями строения о-карбоксамидной группировки.

Праведников с сотр. [78] рассмотрели механизм реакции ароматических аминов с производными карбоновых кислот с участием электронодонорно-акцепторных комплексов в реакции образования ПАК. Они возникают в результате электронного взаимодействия между молекулами диамина (Д), обладающими сравнительно низким потенциалом ионизации, и соответственно молекулами ангидрида (А), имеющими определенное сродство к электрону, и приводит к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ):

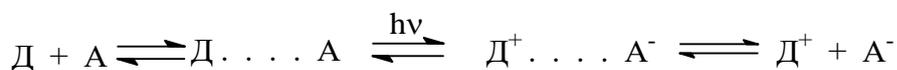


Рисунок 8 – Образование КПЗ в реакции ароматических аминов и производных карбоновых кислот

Таким образом, была предложена схема, согласно которой, процесс протекает как последовательность реакций: реагенты  $\leftrightarrow$   $\pi$ -комплекс  $\rightarrow$   $\delta$ -комплекс  $\rightarrow$  продукты реакции [77].

В работах [82,83] сделали наблюдение, что наиболее высокомолекулярные ПАК получают в тех случаях, когда диамины имеют  $pK_a$  в пределах от 6,0 до 4,5.

В работе [84] экспериментально было установлено, что реакционная способность ароматических ангидридов возрастает в ряду фталевый ангидрид (ФА) < 4,4'-оксидифталевый ангидрид (ДФО) < диангидрид дифенилтетракарбоновой кислоты < бензофенонтетракарбоновый диангидрид (БЗФ) < ПМДА. Ароматические диангидриды реагируют с большими скоростями, чем их алифатические аналоги из-за наличия в структуре у ароматических диангидридов электроноакцепторных группировок, находящихся в сопряжении с карбоксильными группами. Выгодский с сотр. [85] установили, что наиболее реакционноспособные диангидриды (ПМДА, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфон и 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенон) в большей степени подвержены побочным реакциям (гидролиз, взаимодействие с растворителем или содержащимися в нем примесями). Авторы работы [86] определили, что побочной реакцией синтеза ПАК является гидролиз ангидридных групп водой, присутствующей в растворителе. Даже при содержании воды в ДМАА около 0,02 вес. %, соответствует возможному гидролизу исходного диангидрида на 6-7 мол. %. Этим объясняется необходимость прибавления твердых диангидридов к растворам диаминов для получения высокомолекулярных ПАК, так как реакция взаимодействия с диаминами протекает значительно быстрее, поэтому конкурирующие реакции можно свести к минимуму добавлением диангидрида в виде твердого вещества, что сводит к минимуму время пребывания диангидрида в растворе и, следовательно, уменьшает степень протекания гидролиза [58,85]. В работе [87] изучали реакцию переамидирования между ангидридными группами и амидными растворителями. Была определена константа скорости реакции ПМДА с амидными растворителями (ДМАА и ДМФА)  $k=10^{-12}-10^{-13}$  л/моль·сек (для сравнения, константа скорости реакции ПМДА с ОДА в ДМФ  $k=7$  л/моль·сек), которая показала, что в процессе синтеза полипиромеллитамидокислот реакция переамидирования не может оказывать существенного влияния на молекулярный

вес полимера (даже с учетом возможного каталитического влияния участвующего в поликонденсации диамина).

Термодинамические функции синтеза ПАК на основе ПМДА и ОДА и соответствующего ПИ были рассчитаны в работе [88]. Константа равновесия синтеза образования ПАК при 27 °С в 0,15 моляльном растворе N-МП составляет  $K=8,5 \cdot 10^{14}$ , стандартная энтальпия  $-\Delta H^0_r=16,5$  ккал/осново-моль, стандартная энергия Гиббса  $-\Delta G^0_r=20,5$  ккал/осново-моль. Эти данные позволяют заключить, что при синтезе ПАК равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера. Константа равновесия реакции синтеза ПИ при 137 °С составляет  $K=5,5 \cdot 10^3$ , стандартная энтальпия  $\Delta H^0_r=15,2$  ккал/осново-моль, стандартная энергия Гиббса  $-\Delta G^0_r=7,0$  ккал/осново-моль.

Авторы работы [89] определили, что понижение основности растворителя благоприятствует автопротонизации амидокислотных групп. Вследствие чего кислотный катализ наблюдается как при циклизации модельного соединения, так и ПАК.

В работе Карякина с сотр. [90] было установлено, что реакции взаимодействия диаминов с диангидами в ДМФА при 298,15 К идут до конца, и их равновесие сильно сдвинуто в сторону образования полимера. Энтальпия реакции второй аминогруппы по абсолютной величине меньше, чем первой. При повышении температуры величина  $K_p$  уменьшается, что обусловлено экзотермичностью процесса.

Существует несколько мнений по поводу кинетики реакции синтеза ПАК. Одни авторы считают, что реакции различных диангидридов с ароматическими диаминами подчиняются кинетике для необратимых реакций второго порядка. В данных работах синтез ПАК проводили в сильноосновных растворителях (ДМАА, ДМФ, нитробензол) [83,85,91,92]. Другие авторы утверждают, что наблюдается обратимая кинетика автокатализа образования ПАК [82,93,94]. Каас (Kaas) в работе [93] наблюдал обратимую кинетику автокатализа при синтезе ПАК в тетрагидрофуране (ТГФ). В работе [94] наблюдали автоускорение реакции синтеза

ПАК в ацетонитриле (АЦН) и ТГФ, вызванное образующимися кислотными группами продукта. Однако, при синтезе ПАК в ДМАА каталитические свойства продукта не проявились. По мнению авторов, это может быть связано, как с недостаточной силой, образующейся ПАК, так и с ее дезактивацией в результате взаимодействия с сильноосновным растворителем, вследствие чего амидные растворители образуют комплексы с карбоксильными группами амидокислот, которые не могут катализировать дальнейшие реакции. Добавка сравнительно сильной кислоты приводит к ускорению реакции ацилирования в амидных растворителях, однако, реакция останавливается при 80% конверсии ангидрида из-за дезактивации части амина, вследствие чего получают полимеры с низким молекулярным весом.

Фактическая скорость поликонденсации сильно зависит от используемого растворителя. Ардашников с сотр. [77] установили, что константа равновесия возрастает с увеличением основности растворителя. Так, при переходе от АЦН к ТГФ  $K_p$  увеличивается почти в 10 раз, а в ДМСО и ДМАА ее величина возрастает до значений, превышающих чувствительность ИК-спектроскопической методики измерения. В работе [94] установили, что скорость реакции фталевого ангидрида и *n*-аминодифенилоксида увеличивается в ряду растворителей ТГФ < АЦН < ДМАА < *m*-крезол в соотношении 1 : 2,5 : 200 : 1500. Высокие значения константы скорости реакции синтеза ПАК в *m*-крезоле, авторы объясняют, тем что реакция катализируется самим растворителем фенольного типа, обладающим определенными кислотными свойствами.

Особенность синтеза ПАК заключается в том, что прямая реакция образования ПАК является бимолекулярной, а обратная является мономолекулярной. Поэтому, увеличение концентраций мономеров должно смещать равновесие вправо и наоборот. Более высоко молекулярные ПАК могут быть получены с использованием более высоких концентраций мономеров [56].

Обратимость процесса синтеза ПАК, является одной из главных причин уменьшения вязкости растворов ПАК при хранении [57,95]. Неустойчивость растворов ПАК можно рассматривать как следствие гибели концевых ангидридных

групп в результате взаимодействия с амидными растворителями или их примесями. Уменьшение концентрации концевых ангидридных групп в результате этого процесса приводит к нарушению их равновесного соотношения с о-карбоксамидными звеньями и диссоциации последних, что и вызывает уменьшение молекулярного веса [77]. В работе [96] резкое уменьшение вязкости растворов ПАК объясняли не участием воды в реакции гидролиза, а смещением равновесия вследствие перевода ангидридных групп в кислотные. Предотвратить обратную реакцию можно путем синтеза производных ПАК: триметилсилиловых эфиров ПАК (Si-ПАК) [72,73,97] или алкиловых эфиров ПАК [98-100].

Я.С. Выгодский с сотр. [72] установил, что Si-ПАК отличаются от свободных ПАК стабильностью в органических растворителях (вязкость Si-ПАК не менялась в течение 120 суток) при комнатной температуре в ДМАА. Термическая циклизация Si-ПАК протекает быстрее, чем свободные ПАК, с образованием ПИ с высокой молекулярной массой.

Seo (Сео) [99] и Houlihan (Холихан) [98] установили, что алкиловые эфиры ПАК устойчивы в растворах не только при комнатной, но и при повышенных температурах. Стабильность алкиловых эфиров проявляется в том, что полиимиды, полученные их циклизацией, по физико-механическим характеристикам значительно превосходят аналогичные ПИ на основе ПАК, хотя ПАК циклизуются быстрее алкиловых эфиров.

Хотя для силиловых и алкиловых эфиров ПАК не существует проблем с обратимостью процесса синтеза преполимера и ПИ получают более высокомолекулярные по сравнению ПАК, получение ПИ через производные ПАК не нашли промышленного применения. Это связано со сложностью синтеза производных ПАК, многостадийностью процесса, использование токсичных мономеров для синтеза, сложностью выделения промежуточных продуктов реакций.

ПИ, используемые для получения пленок, обычно нерастворимы в любых растворителях и разрушаются при высоких температурах, близких к их температуре стеклования ( $T_g$ ), Таким образом, ПИ пленки не могут быть получены

одностадийным методом отливки из раствора или обработки в расплаве [57,101,102]. Производство ароматических ПИ пленок обычно осуществляется в два этапа. Первая стадия включает синтез предшественника полиамидокислоты в апротонных полярных растворителях, таких как N-МП, ДМФА, ДМАА. На втором этапе происходит циклодегидратация ПАК посредством термической или химической циклизации, которая приводит к получению ПИ. Во время термической имидизации происходит одновременно несколько процессов: испарение растворителя, ориентация полимерной цепи, химическое превращение и потеря воды из-за химической реакции [103,104]. Из-за этих изменений пленки испытывают потерю массы, уменьшение толщины, изменение температуры стеклования, также происходит изменение скорости диффузии молекул растворителя и изменения в подвижности цепей [105]. Поэтому представляется очень сложной задачей получить ПИ с требуемыми физико-механическими свойствами. Из-за плохой растворимости представляется невозможным контролировать во время процесса молекулярную массу образующегося ПИ.

С развитием ПИ химии, появилась возможность синтезировать растворимые ПИ. Растворимость ПИ послужила предпосылкой для разработки нового метода их синтеза — одностадийной высокотемпературной полициклизации в органических растворителях таких как нитробензол, сульфолан, п-нитротолуол, а-хлорнафталин, м-крезол и др.) [106]. При таком методе проведения циклизации смесь исходных мономеров в растворителе быстро нагревают до 200-210°C в потоке инертного газа и поддерживают при этой температуре в течение определенного времени (3-10 ч). Рост полимерной цепи (образование ПАК) и внутримолекулярная циклизация происходят практически одновременно. Используя кислотные катализаторы можно либо значительно сократить время реакции (до 1-3 ч), либо проводить процесс при более низких температурах 140-180 °C [107,108]. В качестве катализаторов эффективны карбоновые кислоты (например, бензойная кислота) [109].

Из-за сложности процесса термической циклодегидратации кинетика имидизации является очень важной темой, привлекающей внимание многих исследователей. Несмотря на технологическое совершенствование различных

методов исследования, таких как ДСК, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия [110, 111], до сих пор, нет единого устоявшегося мнения о механизме замедления реакции термической циклизации на высоких конверсиях.

Примечательно, что даже в сравнительно недавних работах [105,111,112], опубликованных в научных полимерных журналах первого ряда, авторы обсуждают средства контроля качества ПИ пленки, получаемой методом термической циклизации ПАК, в терминах измерения изменения массы пленки, измерение показателя преломления, на основании которых делают выводы о завершенности процесса имидизации и изменении физико-механических характеристик.

### **1.3. Исследования процесса синтеза полиимидов термической имидизацией ПАК в растворе**

Изучению кинетики и механизма процесса получения ПИ термической имидизацией ПАК в растворе посвящено большое количество работ [113-119]. Их пик пришелся на период 1970-80 годы. Разные научные группы изучали кинетику имидизации на разных системах, в разных условиях, при разных концентрациях исходных реагентов, и в рамках разных представлений о механизме процесса, вследствие чего результаты исследований трудносопоставимы [116, 120-122].

Уже в первых работах по данной тематике наблюдали некоторые нетривиальные особенности процесса, трудно объяснимые с точки зрения схемы, включающей только две простые последовательные реакции конденсации amino- и ангидридных групп с образованием карбоксиамидных звеньев, и их замыкания с образованием имидного цикла. Так, например, отмечалось снижение характеристической вязкости ПАК при хранении в растворе, которое ускорялось при повышении температуры, при добавлении воды или одного из исходных мономеров [123]. Уменьшение характеристической вязкости ПАК приводило к получению полиимидов с низкими физико-механическими характеристиками. Поэтому переработку растворов ПАК необходимо было проводить сразу после их получения, что создавало определенные технологические затруднения. Изучение

механизма этого явления было начато работе [124]. Было сделано предположение о том, что оно связано с побочной реакцией гидролиза амидокислотных звеньев водой. Поэтому для замедления процесса «старения» растворов ПАК и получения полиимидов высокой молекулярной массы, синтезированную ПАК рекомендовалось хранить при  $T=0$  °С или ниже [125].

В работе [126] впервые была предпринята попытка описания кинетики термической циклизации ПАК на основе ОДА и ПМДА в изотермических условиях при температурах 161, 177 и 188 °С. Авторы представили процесс изотермической циклодегидратации в виде двух этапов – быстрого и медленного, и предложили для описания кинетики имидизации уравнение первого порядка с разными константами для быстрой и медленной стадии.

Лайус с сотр. [127] также провели исследование кинетики образования полипиромеллитимида в пленке в изотермических условиях (при температурах 162, 187, 200, 212, 230, 250 °С). Интерпретируя полученные данные, авторы сделали заключение о том, что порядок реакции термической циклизации значительно отличается от 1 и в зависимости от температуры изменяется от 2,2 до 3,2. Было установлено, что константа скорости в ходе реакции падает в 10-12 раз при любых температурах имидизации. Авторы работы сделали предположения, по каким причинам константа скорости может уменьшаться в ходе циклизации:

- группировки  $-COOH$  и  $-NH$  в твердой ПАК имеют различные, но постоянные величины энергетического барьера и частот колебаний. Вначале реагируют наиболее реакционноспособные группировки, а на поздних стадиях – наименее активные;
- уменьшение подвижности макромолекул при постепенном насыщении их имидными циклами;
- скорость имидизации зависит от наличия в пленках ПАК остатков растворителя. Если роль растворителя сводится к пластификации и удаление его определяется диффузией, то его влияние на кинетику циклизации должно быть минимальным. Если растворитель принимает прямое участие в циклизации, например, в образовании комплексов с группами  $-COOH$  и  $-NH$ , облегчающих

циклообразование, то на скорости имидизации будут сказываться даже малые остаточные концентрации. Впоследствии эта работа цитировалась многими авторами [128-132].

Сапо (Кано) и сотр. [133] исходили из-того, что реакция циклизации ПАК→ПИ внутримолекулярная и должна описываться уравнением первого порядка. Однако, при твердофазной циклизации ПАК наблюдался второй эффективный порядок реакции. Эти результаты они связывали с диффузионными и конформационными ограничениями системы. Примечательно, что при исследовании процесса образования имидных циклов в растворе также наблюдали систематическое отставание экспериментальных данных от кинетики простой реакции первого порядка.

В ранних работах [134,135] было предложено объяснение экспериментальных фактов по кинетике образования имидных циклов в растворе в рамках кинетической схемы, включающей две последовательные необратимые реакции (рис.9).

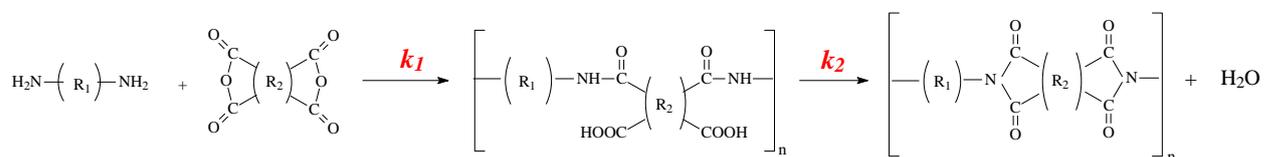


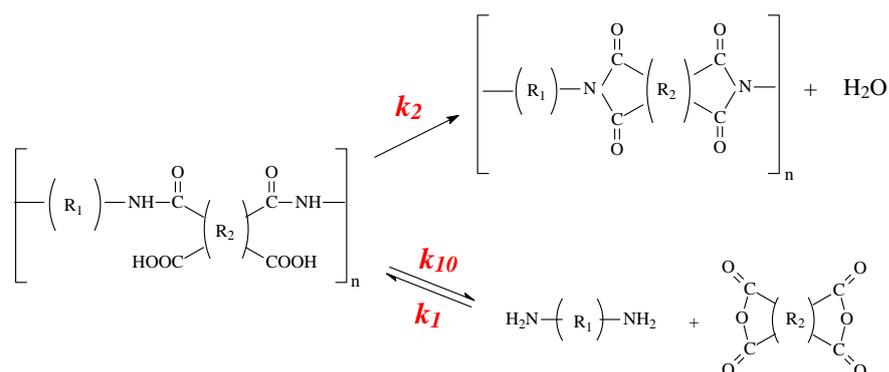
Рисунок 9 – Кинетическая схема синтеза полиимидов, включающая две последовательные необратимые реакции [134]

Первая реакция – синтез ПАК, протекающая по бимолекулярному механизму (реакция второго порядка), а вторая – циклизация, протекающая как мономолекулярная реакция (реакция первого порядка). В рамках данной схемы были определены константы имидизации для модельной системы на основе анилинфлуорена и 3,3'-4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана в нитробензоле при T=180 °C. Кинетику имидизации отслеживали по количеству выделяемой воды в ходе реакции. Авторы предположили, что скорость циклизации лимитируется стадией синтеза ПАК (реакция второго порядка). С помощью данной схемы удалось

удовлетворительно описать кинетические данные циклизации только в ограниченном диапазоне концентраций реагирующих веществ.

Праведников с сотр. работах [136,137] наблюдали при циклизации ПАК в пленке на основе ПМДА и ОДА в области температур 150-200° появление полосы поглощения концевых ангидридных групп 1848 см<sup>-1</sup>. В этой работе, впервые было сделан вывод о том, что, реакция ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами является обратимой, и что именно обратимость оказывает влияние на молекулярный вес ПАК как в процессе синтеза, так и при их хранении и термической циклизации в полиимиды. Количественную оценку влияния обратимости на молекулярную массу в данных работах не проводили.

Заиков с сотр. впервые для кинетики образования циклов предложили кинетическую схему процесса циклизации ПАК (рис.10), учитывающую протекание деструкции ПАК по внутримолекулярному механизму [138]:



где,  $k_1$  – константа синтеза ПАК;  $k_{10}$  – константа распада ПАК;  $k_2$  – константа имидизации ПАК.

Рисунок 10 – Кинетическая схема синтеза полиимидов, учитывающая реакцию деструкции ПАК

По изменению концентрации концевых аминогрупп, образующихся в результате деструкции незациклизованных о-карбоксамидных группировок в процессе циклизации, следили за изменением среднечисленного молекулярного веса в ходе реакции имидизации. В работе были определены эффективные константы скоростей реакций циклизации  $k_1$ , распада  $k_2$  и синтеза  $k_3$  ПАК на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-2,2-пропана протекающих в ходе циклизации при температурах 120 °С, 150 °С, 180 °С в растворе без упоминания используемого растворителя. Константы скоростей  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$

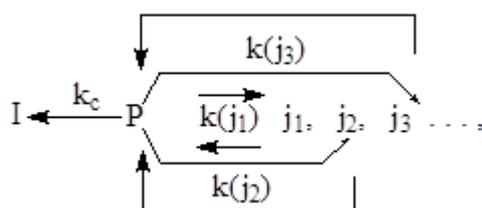
рассчитывали путем численного решения системы уравнений на ЭВМ ( $k_1=0,32\pm 0,05 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2=0,10\pm 0,012 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_3=1,2\pm 0,1 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ,  $E_1=17\pm 2 \text{ ккал/моль}$ ,  $E_2=22\pm 2 \text{ ккал/моль}$ ,  $E_3=6\pm 2 \text{ ккал/моль}$  для  $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Эволюция молекулярной массы в данной работе в большом временном интервале не рассматривалась.

В работе [139] была представлена попытка описания экспериментальных данных по образованию имидных циклов по кинетической схеме, представленной на рис.10, однако авторы для упрощения проведения расчета не учитывали реакцию деструкции ПАК. Экспериментальные данные были получены при термической имидизации ПАК на основе анилинфлуорена и диангирида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенил-2,2-пропана в растворе ДМСО при  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ . Была предложена методика расчета констант скоростей циклизации и распада ПАК при термической циклизации без использования ЭВМ.

В работе [140], представлена математическая модель, включающая константы скоростей реакции синтеза, имидизации и распада ПАК, для описания процесса термической циклизации в растворе. Исходные константы были взяты для ПАК на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид-2,2-пропана в ДМСО при  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (константа скорости имидизации  $k_1=1\cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ , константа скорости внутримолекулярного распада  $k_2=1\cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ , константа скорости синтеза ПАК  $k_3=1 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ ). По заданным значениям констант скоростей получали изменение концентраций всех компонентов системы во времени. Варьируя константу скорости  $k_1$  при постоянстве  $k_2$  и  $k_3$ , а также  $k_3$  при постоянстве  $k_1$  и  $k_2$ , авторы оценивали, как изменяется концентрация концевых аминогрупп, образующихся в процессе циклизации ПАК и среднечисленная молекулярная масса.

В работах [141,142] для описания процесса термической циклизации ПАК в пленке предложена т.н. «клеточная модель». В основе предполагаемой модели лежало предположение, что в исходной твердой ПАК амидокислотные фрагменты (частицы) неэквиваленты и находятся в разных состояниях  $j$ , отличающихся «подготовленностью» к осуществлению акта замыкания цикла. Физически частицы в разных состояниях могут отличаться, например, конформациями (относительным

расположением групп –ОН и –NH в амидокислотном фрагменте) и взаимодействием с ближайшим окружением. При термической твердофазной циклизации наблюдалась отчетливо выраженная стадия кинетической остановки, которая могла быть активирована кратковременным тепловым импульсом или растворением частично циклизованной пленки и повторным формованием образца. Обратимость реакции образования ПАК в данной модели не учитывалась. В данной работе предположили, что в твердой фазе циклизация – единственное химическое превращение в системе (возможны и другие реакции, но в данной работе рассматривается случай, когда они выражены слабо и на кинетике основного превращения они не сказываются), и что весь процесс состоит из двух этапов: диффузионного перемещения частицы из исходного состояния ( $j > 0$ ) к предстартовому ( $j \approx 0$ ) с константой скорости  $k(j)$  и перехода из предстартового состояния в имидное ( $j < 0$ ) с константой скорости  $k_c$ . Данный процесс авторы изобразили в виде схемы (рис. 11):



где  $I$  и  $P$  – имидное и предстартовое состояния соответственно.

Рисунок 11 – «Клеточная модель» термической циклизации ПАК в твердой фазе

Зависимость константы скорости  $k(j)$  от состояния частицы представили в виде уравнения (1):

$$k(j) = A_0 \cdot e^{-j} \cdot e^{-U/RT} \quad (1)$$

Авторы предполагали, что частицы в разных состояниях различаются энтропией активации перехода в предстартовое состояние, а «энергия активации»  $U$  (более точно по смыслу выражения (1) – энтальпия активации) всегда постоянна. Фактически процесс представляется в виде двух последовательных реакций  $AB \leftrightarrow P \rightarrow I$ , в котором вторая реакция первого порядка, а скорость первой зависит от

(номера  $j$ ) конформации звена и этот эффект, приводящий к замедлению скорости реакции, формализуется в виде дополнительного сомножителя.

Кардаш (Лавров) с сотр. в работе [143] на основании исследования кинетики циклизации модельных амидокислот в растворе без учета реакции распада ПАК интерпретировали полученные результаты в рамках представлений о том, что реакция циклизации карбоксиамидного фрагмента описывается уравнением второго порядка и катализируется кислотами (добавление *o*-хлорбензойной кислоты к раствору *N*-фенилфталамидной кислоты в диметилформамиде при  $T=145^{\circ}\text{C}$  приводило к заметному увеличению скорости реакции). Реакцию имидизации модельного соединения *N*-фенилфталамидной кислоты принимали необратимой. Было сделано предположение, что бимолекулярный характер реакции циклизации обусловлен тем, что циклизации подвергается протонированная форма *N*-фенилфталамидной кислоты или ее димеры. В последующей работе [144]. Кардаш с сотр. пересмотрели точку зрения пришли к выводу, что целесообразно проводить расчет констант скоростей по уравнению первого порядка, так как при твердофазной циклизации диссоциация  $\text{COOH}$ -групп и специфический кислотный катализ маловероятны. В работе Соломина [145] было показано, что катализ кислотами зависит от типа используемого растворителя. В неполярных растворителях добавка кислот увеличивает скорость реакции, в то же время в основных растворителях ДМАА, ДМФ, *N*-МП каталитические свойства не проявляются.

Kim (Ким) и McGrath (МакГрат) [146] провели исследование кинетики и механизма реакции образования полиимидов. Порядок реакции определяли при термической циклизации ПАК (4,4'-ОДА/ДФО) в растворе *N*-МП при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  при различных концентрациях 5, 10, 15 мас.%. При циклизации в растворе наблюдалось отклонение от первого порядка при конверсиях 50-70%, скорость имидизации сильно зависела от начальной концентрации раствора ПАК. Накопление имидных циклов при термической циклодегидратации до очень высоких степеней конверсии (90%) хорошо описывается в рамках кинетики

реакции второго порядка. По мнению авторов, если реакция имидизации подчинялась бы уравнению первого порядка, то не должно быть зависимости скорости реакции от концентрации раствора ПАК. Добавление небольшого количества п-толуолсульфоновой кислоты к 10%-му раствору 4,4'-ОДА/ДФО при 130 °С в N-МП приводит к ускорению процесса. Таким образом, по мнению авторов, реакция термической циклизации в растворе подчиняется катализируемой кислотами кинетике второго порядка.

При определении кинетических параметров авторы работ [30, 36] сделали упрощение методики расчета, считая, что обратимость процесса не влияет на кинетику имидизации.

Отметим, что в работе [140] не приводятся данные, как изменение концентраций исследуемых растворов будет влиять на ход кривых циклизации. Изменения концентрации по-разному должны влиять на все реакции (реакция синтеза ПАК - 2 порядок и реакция циклизации ПАК – 1 порядок).

В математической модели [141] не приводятся данные, которые помогли бы предсказать, как изменяется молекулярная масса в ходе термической имидизации, и какие пути решения падения молекулярной массы в процессе циклизации можно предпринять.

Анализируя весь массив кинетических данных по циклодегидратации ПАК можно отметить, что данные по константам скорости реакции циклизации сильно различаются по абсолютным значениям, и более того, имеют размерность реакции как первого, так и второго порядка [118, 138, 146, 145]. Авторы в обзорных работах [119, 128, 133, 146] отмечают, что многие данные по константам имидизации были определены в рамках разных предположений о механизме реакции и при этом допускают, что рассмотренные схемы процесса могли быть сильным упрощением механизма реакции.

#### **1.4. Синтез реакционных олигоимидов для получения высокотемпературных полиимидных матриц в композиционных материалах**

Одним из важных направлений в современном полимерном материаловедении является разработка связующих для композиционных материалов (КМ) конструкционного назначения с армирующей волокнистой основой [147]. Такие связующие должны иметь низкую вязкость и обеспечивать на первой стадии высокое качество пропитки и хорошую адгезию к волокнам. При последующей термообработке связующие обеспечивают термоотверждение с образованием по возможности бездефектной трехмерно сшитой полимерной матрицы. Известны варианты ПИ связующих на основе ПАК с концевыми группами [148-150], а также на основе низкомолекулярных имидообразующих систем т.н. ПМР [151,152].

Существенным недостатком связующих на основе ПАК является выделение воды в процессе имидизации, что приводит к высокой пористости, которая резко ограничивает возможность эффективного практического применения этих материалов в условиях одновременного воздействия высоких механических нагрузок, высоких температур и окислительной атмосферы.

При использовании систем ПМР можно выделить следующие проблемы [153]: 1) связующие данного типа чувствительны к химической чистоте реагирующих мономеров (молярные соотношения мономеров как в смеси мономеров, так и в препреге); 2) химический состав полимерной системы ПМР-15 зависит от времени и температуры (ангидридные составляющие гидролизуются в присутствии влаги, что приводит к изменению соотношения эфир/кислота), в результате чего технологические свойства чрезвычайно изменчивы и сильно зависят от партии к партии, что приводит к постоянному изменению технологических параметров цикла отверждения.

Альтернативный подход к получению ПИ матриц для композиционных материалов, свободный от указанного недостатка, заключается в использовании низкомолекулярных термоотверждаемых олигоимидов с концевыми реакционными

группами [154]. Обычно при получении композитов со связующими этого типа используется препреговая технология. Они наносятся на волокнистую основу пропиткой из раствора или из низковязкого расплава, затем листы препрега собираются в пакет и подвергаются термопрессованию под давлением по автоклавной технологии или с использованием высокотемпературного пресса. При этом получается изделие в виде многослойной плиты. На этой стадии происходит реакция по концевым реакционным группам с образованием полимерной 3-мерной структуры.

Переход от эпоксидных и других связующих к реакционным олигоимидам обеспечивает конечным композитам повышение термостойкости (до 450°C), огнезащищенности (кислородный индекс КИ=47), радиационной стойкости, ударно-прочностных и других характеристик. Существенно расширяется температурный диапазон эксплуатации (от криогенных температур до 250-300° С).

В литературе к настоящему времени описаны термоотверждаемые олигоимиды, содержащие реакционные концевые группы следующих типов: эндиковые [155,156], ацетиленовые [157,158], фенилэтинильные [159,160], малеимидные [161,162], бензоксазиновые [163,164], бензоциклобутеновые [165] и фталонитрильные [166,167], пропаргилэфирные [168,169].

Подбирая состав исходных мономеров при синтезе олигоимидов можно получать как термореактивные, так и термопластичные, а также гибридные термопластично-терморреактивные ПИ матрицы с температурой длительного использования 300 °С и выше. Использование ненасыщенных концевых групп позволяет проводить отверждение без выделения летучих, что является важным преимуществом, так как дает возможность получать ПИ матрицу без дефектов, что чего трудно добиться при использовании преполимеров (ПАК), для которых при отверждении происходит имидизация, сопровождающаяся выделением воды. Перспективным направлением является получение полимерных термостойких ПИ матриц для композитов через термопластичные олигоимиды [170].

Важно отметить, что каждому из отмеченных типов олигоимидов с концевыми группами присущ ряд определенных недостатков, таких как недостаточная технологичность, дефицитность исходных реагентов, многостадийность синтеза, необходимость использования токсичных или так называемых «списочных» реагентов (в том числе, уксусный ангидрид) или трудно масштабируемых технологий.

Одним из вариантов решения проблемы получения является проведенная в ИСПМ РАН разработка метода получения реакционных олигоимидов с концевыми эндиковыми и пропаргильными группами одностадийной высокотемпературной каталитической полициклоконденсации диаминов и диангидридов в бензойной кислоте [167, 171], однако этот метод пока реализован лишь в лабораторном варианте; в связи с его новизной масштабирование данного метода потребует затрат времени и дополнительной технологической и аппаратной проработки и возможно, нестандартного оборудования.

В связи с этим, в настоящее время сохраняется проблема поиска нового эффективного подхода к синтезу реакционных олигоимидов, который мог бы удовлетворяли следующим условиям:

- использование для введения концевых групп по возможности более доступных исходных веществ и нетоксичных циклизующих агентов;
- использование уже освоенных технологий и аппаратуры, которые применяются для синтеза ПИ продуктов путем их незначительного модифицирования применительно к получению целевых реакционных олигоимидов;
- по возможности, использования уже применяемых в ПИ химии амидных растворителей, для которых уже существует разработанная схема регенерации и утилизации.

Разрабатываемый подход должен обеспечить возможность быстрого масштабирования технологии получения реакционных олигоимидов при минимальном расходе временных, технологических и энергетических ресурсов. Поиск такого подхода является одной из целей настоящей диссертационной работы и непосредственно связан с изучением механизма

процесса получения полиимидов термической циклизацией ПАК в амидных растворителях.

### 1.5. Заключение по литературному обзору

Обзорные статьи [128, 103], опубликованные, соответственно, в 1992 и 2014 году показывают, что, несмотря на и большое количество публикаций и разные подходы к объяснению экспериментальных данных, в последние 2 десятилетия в литературе практически нет новых работ фундаментального характера по исследованию механизма получения ПИ, а авторы обзоров по данной тематике ссылаются на выше упомянутые публикации, в основном, российских авторов 1970-2000 гг. Можно предположить, что, так как производство ПИ в мире к настоящему времени превратилось в мощный бизнес, и который неуклонно растет, и эта сфера сильно монополизирована, результаты научных исследований в этой области почти на 100% остаются внутри корпораций и не выходят в публичное поле.

В настоящее время в России, хотя и с значительным опозданием, снова становится актуальным решение проблемы создания промышленного производства ПМ. В связи с этим становятся остро востребованы и научные исследования в этой области. Так как процессы получения основных типов ПМ, в частности, ПИ пленок и лаков, включают образование имидных циклов по реакции циклизации карбоксиамидных фрагментов, исследование кинетики и механизма этой реакции в разных условиях снова становится актуальным. Отметим, что благодаря появлению современных компьютерных средств и связанному с этим громадному расширению как доступного поля научных данных, так нового инструментария, работа по анализу полученных ранее имеющихся кинетических данных существенно упрощается. С использованием средств математического моделирования и имеющихся программных средств становится доступным сравнение различных предполагаемых кинетических схем и создание для разрабатываемых химических процессов реальных рабочих математических моделей. Настоящая

диссертационная работа, посвященная по исследованию механизма и кинетики получения растворимых ПИ термической циклизацией ПАК в растворе в свете этих рассуждений, приобретает особый смысл. В ней планируется пересмотреть весь массив полученных разнородных данных, относящихся к механизму процесса имидизации, сравнить разные предложенные ранее, часто на интуитивном уровне, кинетические схемы и, по возможности, разработать обобщенную модель процесса, которая могла бы не только объяснить непонятные наблюдения, но и иметь предсказательную силу. На основании результатов исследования механизма можно разработать рекомендации, позволяющие оптимизировать процесс получения не только высокомолекулярных, но и низкомолекулярных реакционных олигоимиидов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные реагенты и растворители

**2,2-пропилиден-бис(1,4-фениленоксианилин) (Диамин А)** перед использованием очищали перекристаллизацией из раствора изопропанола.  $T_{пл}=127-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Ангидрид 2,2-пропилиден-бис(1,4-фениленокси)дифталевой кислоты (Диангидрид А)** перед использованием очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида.  $T_{пл}=188-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Фталевый ангидрид (ФА)** перед использованием очищали сублимацией при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{пл}=132\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Фталевая кислота (ФК)** использовали без предварительной очистки.  $T_{пл}=210-211\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**N,N-Диметилацетамид (ДМАА)** перед использованием сушили с помощью  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегоняли под вакуумом.  $T_{кип}=165\text{ }^{\circ}\text{C}$

**N,N-диметиламино-*n*-бензальдегид (ДМАБ)** использовали без предварительной очистки.  $T_{пл}=72-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**4,4'-оксидифталевый ангидрид (ДФО)** перед использованием очищали перекристаллизацией из смеси уксусный ангидрид : уксусная кислота (1:1).  $T_{пл}=225-229\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**4,4'-оксианилин (ОДА)** перед использованием очищали сублимацией при  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{пл}=188-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**1,3-бис(4-аминофенокси)бензол (Диамин Р)** использовали без предварительной очистки.  $T_{пл}=115-118\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Эндиковый ангидрид (ЭА)** использовали без предварительной очистки.  $T_{пл}=164,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**1,4-дизабицикло[2,2,2]октан (ДАБКО)** использовали без предварительной очистки.  $T_{пл}=156-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Метилтриэтоксисилан (МТЭОС)** перед использованием очищали перегонкой.  $T_{кип}=144.5\pm 8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$

## 2.2. Методы исследования модельных соединений и полимеров

Инфракрасные спектры поглощения регистрировали с использованием ИК-спектрометра с Фурье - преобразователем Bruker Equinox 55/S (Германия) в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$ , образцы готовились в виде тонких пленок или путем прессования таблеток с CsI.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследованных соединений регистрировали на приборе Bruker Avance II 300 спектрометре (Германия), работающего при 300 и 100 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были измерены относительно остаточных сигналов соответствующих растворителей и пересчитаны к ТМС.

УФ-спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометра Shimadzu UV 2501 PC в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 2 мм.

Термостойкость изучали с использованием термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «Perkin Elmer Pyris 1» на воздухе и в азоте при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Температуры стеклования и плавления определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора «ДСК-500» (Россия) в атмосфере воздуха при скорости нагрева  $16\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Термомеханический анализ (ТМА) проводили методом пенетрации штока на приборе «УИП-70» (Спутник, Россия) при нагрузке  $2,8\text{ кг}/\text{см}^2$  и скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Образцы полимера получали путём горячего прессования при  $380-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3. Получение объекта исследования модельной полиамидокислоты

ПАК на основе Диамина А и Диангидрида А были получены по следующей методике: в трехгорлую колбу с мешалкой при продувке аргоном загрузили 4.1 г (0.01 моль) диамин А, 50 мл ДМАА и перемешивали при  $\sim 20$  °С до полного растворения. К полученному раствору добавили 5.2 г диангидрида А (0.01 моль). Синтез проводили при постоянном перемешивании в течение 4 ч при  $\sim 20$  °С. Получили вязкий раствор ПАК концентрацией 17 вес.%. Далее ПАК высадили в этанол, промыли несколько раз этанолом, а затем в течение 5 ч сушили под вакуумом при 50 °С (рис.12) [172].

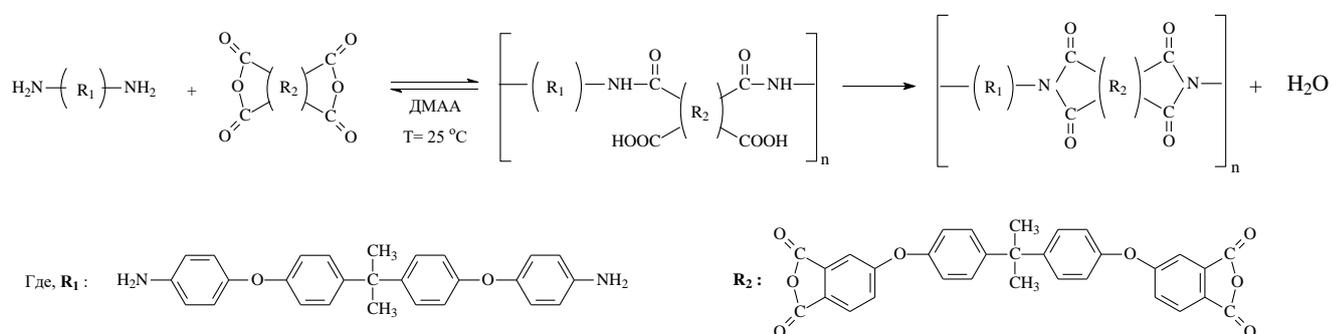


Рисунок 12 – Схема синтеза модельной ПАК

### 2.4. Определение концентрации концевых аминогрупп

Для определения концентрации концевых аминогрупп использовали индикатор ДМАБ. Раствор индикатора готовили следующим образом: 0.32 г ДМАБ растворяли в 80 мл ДМАА, содержащего  $5.2 \cdot 10^{-2}$  моль HCl. Для определения концентрации концевых аминогрупп готовили исследуемый раствор исходной ПАК концентрацией  $0.025$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и объемом 200 мл, термостатировали его в течение 5-10 мин при  $\sim 20$  °С. Пипеткой переносили порции по 5.0 мл в реактор, который помещали в масляный термостат. Термическую имидизацию ПАК в растворе проводили в изотермическом режиме при температурах 120, 140, 150, 160 °С. Через заданный промежуток времени (3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 и 100 мин) из реактора в стеклянные бюксы отбирали пробы объемом по 0.20 мл, с точностью до

0.01 мл, и быстро охлаждали их до  $\sim 20$  °С. Далее добавляли по 1.0 мл приготовленного раствора индикатора и разбавляли полученные растворы добавлением 3.8 мл ДМАА.

Концентрацию концевых аминогрупп, образующихся в ходе термической имидизации, определяли спектрофотометрически [172]. В результате взаимодействия амидокислотных групп с ДМАБ получалось окрашиваемое основание Шиффа, по изменению интенсивности окраски которого измеряли концентрацию аминогрупп ( $\lambda=440$  нм,  $\varepsilon=3.3 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Предварительно проводили определение коэффициента экстинкции основания Шиффа, используя заданные концентрации диамина А. Время от приготовления раствора до измерения на УФ-спектрофотометре составляло не более 5 мин. Концентрацию концевых аминогрупп определяли по формуле (2):

$$C = (D_{\infty} - D)/\varepsilon l \quad (2)$$

где  $D_{\infty}$  — оптическая плотность измеряемого раствора;  $D$  — оптическая плотность исходного раствора ПАК до имидизации;  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции, л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;  $l$  — толщина кюветы, см.

## 2.5. Определение степени конверсии полиамидокислотных групп в имидные циклы

Для определения кинетики имидизации ПАК в растворе из реактора, в котором протекала имидизация в изотермическом режиме при температурах 120, 140, 150, 160 °С, отбирали пробы объемом 3 мл через заданный промежуток времени (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 мин), быстро охлаждали их до  $\sim 20$  °С, помещали в чашку Петри и испаряли растворитель в течение 5 ч в вакуумном шкафу (10 Па) при 50 °С. По окончании сушки получали пленки, в которых методом ИК-спектроскопии определяли конверсию превращения амидокислотных групп в имидные циклы. Предварительно было установлено, что при сушке в данных условиях имидизация в контрольном образце ПАК не происходит [172].

ИК ( $\nu/\text{см}^{-1}$ ): 1780, 1720 (C=O в имидном фрагменте); 1376 (C—N в имидном фрагменте); 1500 (CAr—CAr); 720 (C-N в имидном фрагменте).

## **2.6. Определение количества гидролизованных ангидридных групп при термической имидизации в растворе**

Экспериментальное изучение кинетики реакции гидролиза модельного соединения – ФА в растворе в ДМАА проводили при концентрации ФА  $3 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> в условиях избытка добавленной в систему воды 1,3 моль·л<sup>-1</sup> в изотермическом режиме при температурах 120, 140, 150 и 160 °С. Через заданный промежуток времени (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 мин) из реактора отбирали пробы объемом по 3 мл с точностью до 0.1 мл в стеклянные пробирки, которые быстро (30 с) охлаждали, погружая в воду (~20 °С). Затем содержимое переливали в оптическую кювету и регистрировали УФ-спектр в области 230—400 нм, определяя оптическую плотность полосы ангидридных групп на длине волны 300 нм и сравнивали ее с интенсивностью полосы заведомо чистого образца ФА [173].

## **2.7. Определение количества дегидратированных групп о-фталевой кислоты при термической имидизации в растворе**

Кинетику обратной реакции дегидратации ФК исследовали следующим образом. Готовили 100 мл раствора ФК в ДМАА с концентрацией 0.045 моль·л<sup>-1</sup> при ~20 °С. Порции по 10.0 мл переносили пипеткой в стеклянные пробирки, которые помещали в масляный термостат.

Термическую дегидратацию ФК в растворе проводили в изотермическом режиме при температурах 120, 140, 150 и 160 °С в течение заданного времени. Через заданный промежуток времени (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 мин) из реактора отбирали пробы объемом по 3 мл с точностью до 0.1 мл в стеклянные пробирки, которые быстро (30 с) охлаждали, погружая в воду (~20 °С). Концентрацию ангидридных групп, образующихся в ходе термической дегидратации, определяли путем измерения оптической плотности полосы при  $\lambda = 300$  нм. Время от приготовления раствора до измерения на УФ-спектрофотометре составляло не более 5 мин [173].

## 2.8. Решение системы ДУ, описывающей фазовое равновесие системы N,N-диметилформамид – вода

После окончания процесса имидизации содержание воды в реакционной системе будет составлять 0.5 моль/л или (0,9%-вес.) Рассчитаем, какую долю от общего исходного объема раствора ДМФА+вода необходимо отогнать из системы для того, чтобы снизить содержание воды в ней до 0.1%. Для этого воспользуемся известной из литературы фазовой диаграммой дистилляции для смеси ДМФА-вода (рис.13) [174] и уравнением материального баланса для процесса дистилляции в дифференциальной форме (3).

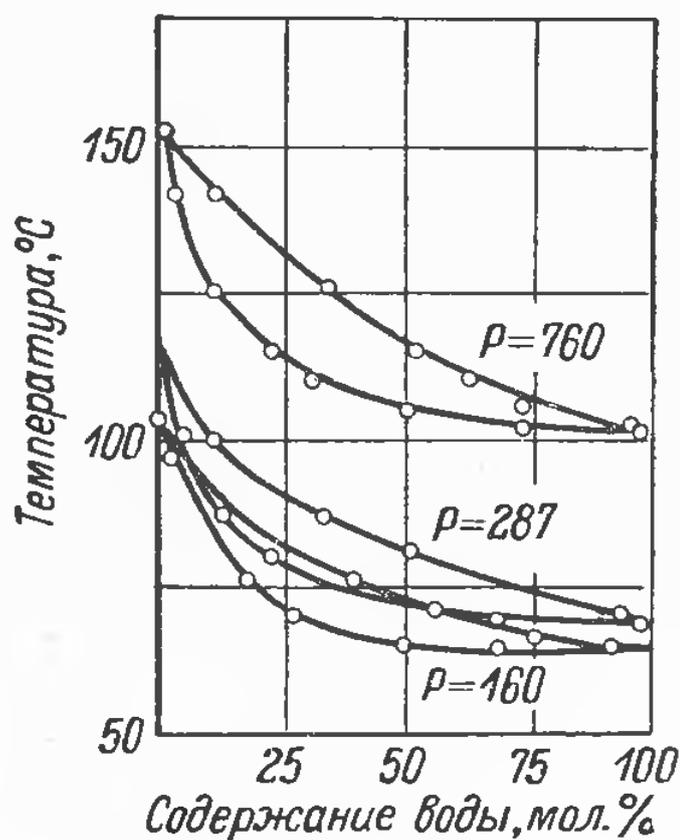


Рисунок 13 – Фазовая диаграмма N,N-диметилформамид (ДМФА) – вода [174]

Для работы с диаграммой и уравнением введем следующие обозначения. Для большего понимания расчета воспроизведем логику вывода уравнения (3) материального баланса для дистилляции в дифференциальной форме.

Введем ряд обозначений:

- Индексы: 1 - ДМФА, 2 - вода.
- Так как мы проводим перегонку бинарной смеси  $L$  (кг), состоящей из растворителя  $L1$  (кг) и воды  $L2$  (кг), то получаем:

-  $Li$  - компоненты жидкой фазы (кг),  $L = L1 + L2$ ,  $l1 = L1/L$ , где  $l1$  - доля растворителя в исходной смеси;

-  $Mi$  - компоненты паровой фазы (кг),  $M = M1 + M2$ ,  $m1 = M1/M$ , где  $M$  - Конденсат (кг),  $M1$  - масса растворителя в конденсате (кг);

-  $X$  - масса удаленного раствора (кг),  $x = X/L0$ .

*Вывод уравнения.*

По определению:  $L1 = l1 \cdot L$ .

Тогда, абсолютное количество удаленного компонента  $L1$  (амидный растворитель) в отгоне равно произведению доли растворителя в смеси на весь объем отгона  $l1$  при удалении паровой фазы  $dL1 = m1 \cdot dL$ .

Из первого равенства  $dL1 = l1 \cdot dL + L \cdot dl1$ .

Приравнивая два выражения для  $dL1$ , получаем:  $L \cdot \frac{d}{dL} l1 = m1 - l1$ .

Используем  $L = L0 - X$

$$(L0 - X) \cdot \frac{d}{dX} l1 = l1 - m1,$$

и окончательно получаем уравнение материального баланса для дистилляции дифференциальной форме (3):

$$(1 - x) \cdot \frac{d}{dx} l1 = l1 - m1, \quad (3)$$

где  $x$  - мгновенная относительная объемная доля требуемого отгона (ДМАА+вода) от исходного общего объема раствора;  $l1(x)$  - мгновенный состав куба, выраженный через долю ДММА в нем;  $m1$  - мгновенный состав отгона (доля ДММА в отгоне).

С помощью фазовой диаграммы рис.13 устанавливаем зависимость  $m1$  от  $l1$ . Для этого проводим касательные к нижней и верхней кривой в точке кипения

ДМФА 153 °С, таким образом, аппроксимируем кривые диаграммы на интересующем участке, линейной зависимостью:

$tl = al + bl \cdot ll$  – касательная к нижней кривой (зависимость температуры кипения жидкой смеси от ее состава);

$tm = am + bm \cdot ml$  – касательная к верхней кривой (зависимость температуры конденсации паров от состава конденсата).

Из условия равенства температур в фазах  $tl = tm$  получаем:  $ml = \frac{1}{bm} \cdot (al + bl \cdot ll - am)$ .

В результате получаем уравнение: или где  $ml = \frac{1}{bm} \cdot (al + bl \cdot ll - am)$  и при  $x=0$  получаем  $ll = ll0$

В итоге после всех преобразований получаем систему уравнений (4):

$$el := (1 - x) \cdot \frac{d}{dx} ll(x) = ll(x) - ml \quad (4)$$

$$ml := bm^{-1} \cdot (al + bl \cdot ll(x) - am)$$

где,  $x$  - мгновенная относительная объемная доля требуемого отгона (ДМАА+ вода) от исходного общего объема раствора;  $ll(x)$  - мгновенный состав куба, выраженный через долю ДММА в нем;  $ml$  - мгновенный состав отгона (доля ДММА в отгоне).

Численное решение можно получить при любом виде кривых фазовой диаграммы. При линейной аппроксимации легко находится простое аналитическое решение.

Для определения  $al$ ,  $am$  и  $bm$ ,  $bl$  используем фазовую диаграмму (рис.13). Касательные к верхней и нижней кривым, пересекающиеся в точке с  $T=153^\circ\text{C}$  можно описать формулой линейной зависимости:

- для нижней касательной  $tl = al + bl \cdot w1$ ;

- для верхней касательной  $tm = am + bm \cdot w2$ ;

где  $w1$ ,  $w2$  – содержание воды в кубе и конденсате (в долях единицы).

Приравниваем  $tl = tm$ , так как для смеси заданного состава кипение и конденсация паров происходят при одинаковой температуре. Тангенс угла касательных к горизонтали рассчитываем по разнице температуры кипения ДМФА 153°C и

значений температуры, при которых касательные пересекают ось ординат или ее продолжение при содержании воды 100%:  $al = am = 153$ ,  $bl = -342$ ,  $bm = -85$ .

Получаем уравнение:

$$153 - 342 \cdot w1 = 153 - 85 \cdot w2, \text{ откуда}$$

$$w2 = (342/85) \cdot w1 = 4.2 \cdot w1 \quad (5)$$

Содержание ДМФА в исходной смеси  $l1$  и в конденсате  $m1$  связано с содержанием воды следующим образом:  $w1 = (1-l1)$ ;  $w2 = (1-m1)$ , поэтому записываем уравнение (5) в виде:

$$(1-m1) = 4.2 \cdot (1-l1)$$

$$m1 = 4.2 \cdot l1 - 3.2 \quad (6)$$

Получили, таким образом уравнение (6), связывающее содержание ДМФА в кубе и в конденсате для области малых содержаний воды. Используя это уравнение (6), проводим численное интегрирование уравнения дистилляции (4) для выбранных граничных условий процесса с использованием программного пакета MAPLE<sup>R</sup> и получаем расчетную зависимость количества требуемого отгона для заданного изменения состава раствора ДМФА-вода в кубе (рис. 34, 35).

## 2.9. Синтез бис-фталимида на основе 2,2-пропилиден-бис(1,4-фениленоксианилина) и фталевого ангидрида

В трехгорлую колбу с мешалкой при продувке аргоном загрузили 3.46 г (0.00845 моль) Диамин А, 30 мл ДМАА и перемешивали при  $\sim 20$  °С до полного растворения. К полученному раствору добавили 2.5 г ФА (0.0169 моль). Синтез проводили при постоянном перемешивании в течение 2 ч при  $\sim 20$  °С. Получили гомогенный раствор мостиковой бис-фталаниловой кислоты концентрацией 17 вес.%. Далее к полученному раствору добавили циклизующую смесь — 8.5 мл МТЭОС (0.05 моль, 5.0 моль на звено) и 1.12 г ДАБКО (0.01 моль, 1.0 моль на звено). Колбу поместили в масляную баню, нагретую до 140 °С, и при интенсивном перемешивании проводили процесс термохимической имидизации в течение 35

мин. Охлажденный прозрачный раствор вылили в 150 мл воды, выпавший осадок отфильтровали, несколько раз промыли этанолом и сушили под вакуумом в течение 5 ч при 50 °С. Выход бис-фталимида составил 95%. Продукт выделен в виде аморфного вещества с Т.ст. 100 °С (по данным ДСК) [175].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц,  $\delta$ , м.д.): 8.0—7.8 (м, 8 H, Ar); 7.4—7.25 (м, 8 H, Ar); 7.15—7.0 (м, 8 H, Ar); 1.68 (с, 6 H, изопрониленовый фрагмент).

ИК-спектр (CsI),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2960—2870 (C—H в изопрониленовом фрагменте); 1780, 1720 (C=O в имидном фрагменте); 1376 (C—N в имидном фрагменте); 1500 (CAr—CAr); 1270 (CAr—O—CAr).

## 2.10. Синтез бис-имида на основе 4,4'-оксианилина и эндикового ангидрида

В трехгорлую колбу с мешалкой при продувке аргоном загрузили 2.00 г (0.01 моль) ОДА, 26 мл ДМАА и перемешивали при ~20 °С до полного растворения. К полученному раствору добавили 3.28 г ЭА (0.02 моль). Синтез проводили при постоянном перемешивании в течение 2 ч при ~20 °С. Получили раствор бис-амидокислоты с концевыми ненасыщенными фрагментами с концентрацией 17 мас.%. Далее к полученному раствору бис-амидокислоты добавили циклизующую смесь, содержащую 2.5 мл МТЭОС (0.014 моль, 5.0 моль на звено) и 0.31 г ДАБКО (0.0028 моль, 1.0 моль на звено). Термохимическую имидизацию бис-амидокислоты с концевыми ненасыщенными фрагментами в растворе ДМАА проводили в изотермическом режиме при температуре 140 °С в течение 35 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, промыли несколько раз этанолом, высушили под вакуумом в течение 5 ч при 50 °С. Конечный продукт — бис-имид представляет из себя кристаллическое вещество с температурой плавления 250 °С, растворимый в хлороформе и амидных растворителях. Выход количественный [175].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц,  $\delta$ , м.д.): 7.1—6.9 (м, 8 H, Ar); 6.15 (м, 4 H, в двойной связи эндикового фрагмента); 3.6—3.3 (м, 8 H, в эндиковом фрагменте); 1.75—1.6 (м, 4 H, в эндиковом фрагменте).

ИК-спектр (CsI),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2960—2870 (C—H в эндиковом фрагменте); 1780, 1720 (C=O в имидном фрагменте); 1500 (CAr—CAr); 1376 (C—N в имидном фрагменте).

### **2.11. Синтез олигоимида с ненасыщенными группами на основе 4,4'-оксидифталевого ангидрида, 1,3-бис(4-аминофенокси) бензола и эндикового ангидрида**

В трехгорлую колбу с мешалкой при продувке аргоном загрузили 1.75 г диамина P (0.006 моль), 17 мл ДМАА и перемешивали при  $\sim 20$  °C до полного растворения. К полученному раствору добавили 1.24 г ДФО (0.004 моль) и перемешивали до полного растворения, после к полученному раствору добавили 0.656 г ЭА (0.004 моль). Поликонденсацию проводили при постоянном перемешивании в течение 2 ч при  $\sim 20$  °C. Получили раствор олигоамидокислоты с концевыми эндиковыми фрагментами с концентрацией 17 мас.%. К полученному раствору олигоамидокислоты добавили циклизующую смесь 4.2 мл МТЭОС (0.024 моль, 5.0 моль на звено) и 0.52 г ДАБКО (0.0046 моль, 1.0 моль на звено). Термохимическую имидизацию олигоамидокислоты в растворе проводили в изотермическом режиме в течение 35 мин при 140 °C. Из раствора выпал продукт в виде порошка. Полученный порошок промывали несколько раз этанолом, а затем сушили под вакуумом в течение 5 ч при 50 °C. Выход продукта 95% [175].

ИК-спектр (CsI),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2960—2870 (C—H в эндиковом фрагменте); 1780, 1720 (C=O в имидном фрагменте); 1500 (CAr—CAr); 1376 (C—N в имидном фрагменте).

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как было показано в литературном обзоре, было предпринято много попыток описать кинетику термической циклизации [134, 138]. Заиков с сотр.[138] рассматривали термическую имидизацию ПАК как сложный процесс, учитывающей кроме синтеза и циклизации еще и реакцию деструкции ПАК по внутримолекулярному механизму (рис.10). Однако, предложенная ими схема не учитывает побочную реакцию гидролиза и дегидратации ангидридных групп выделяющейся водой.

В данной диссертационной работе мы предлагаем кинетическую схему термической циклизации ПАК в растворе (рис.14), включающую сопряженные реакции синтеза, имидизации, ресинтеза ПАК, а также реакции гидролиза и дегидратации ангидридных групп водой, выделяющейся при циклизации ПАК [173].

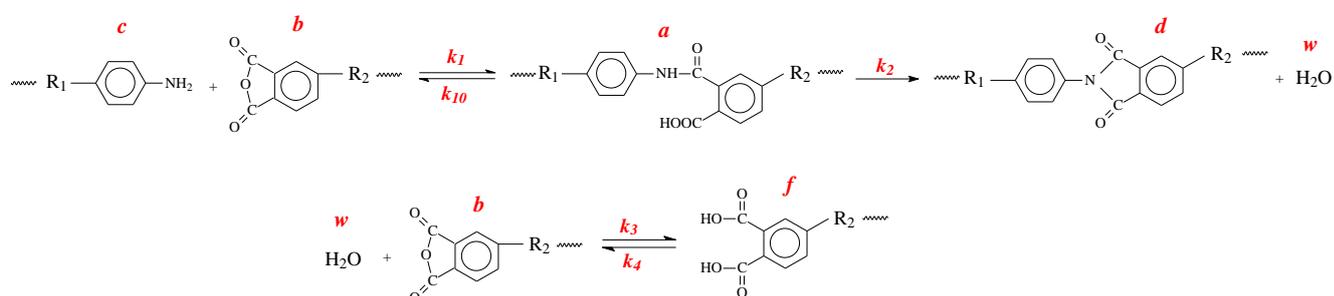


Рисунок 14 – Кинетическая схема термической имидизации ПАК в растворе амидных растворителей

### 3. Определение констант элементарных реакций

#### 3.1. Определение константы скорости реакции имидизации и константы скорости реакции распада полиамидокислот

Схема, приведенная на рис. 14, предполагает возможность получения ПИ как из предварительно полученной ПАК, так и непосредственно из мономеров. Однако первый их вариантов более полезен для оценки констант, так как позволяет определить расход ПАК на реакцию циклизации и на реакцию распада ПАК. Для

оценки констант скорости имидизации ( $k_2$ ) и константы скорости распада ( $k_{10}$ ) ПАК проводили специальные серии независимых экспериментов, в которых определяли концентрацию образующихся в процессе циклизации имидных циклов, а также концентрацию возникающих вследствие реакции распада ПАК концевых аминогрупп [172].

Для изучения кинетики термической циклизации ПАК в растворе ДМАА использовали метод ИК-спектроскопии. За конверсией амидокислотных групп в имидные циклы следили по изменению интенсивности характеристической для имидного цикла полосы поглощения  $1380\text{ см}^{-1}$ , соответствующей связи С—N. В качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса  $1500\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи С—С ароматического кольца. Степень циклизации определяли по формуле (7) [172]:

$$I = \frac{(D_{1380} - D_{1380*}) / D_{1500}}{(D''_{1380} - D_{1380*}) / D''_{1500}} \cdot 100\% \quad (7)$$

где,  $D_{1380}$ ,  $D''_{1380}$  — оптические плотности полос валентных колебаний С—N имидного цикла образца, выдержанного в течение определенного времени прогрева, и полностью имидизованного образца соответственно;  $D_{1380*}$  — оптическая плотность в спектре ПАК;  $D_{1500}$ ,  $D''_{1500}$  — оптические плотности полос валентных колебаний С—С ароматического кольца образца, выдержанного в течение определенного времени прогрева, и полностью имидизованного образца соответственно.

На рис. 15 представлены ИК-спектры образцов ПАК, циклизованной в растворе ДМАА при  $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ .

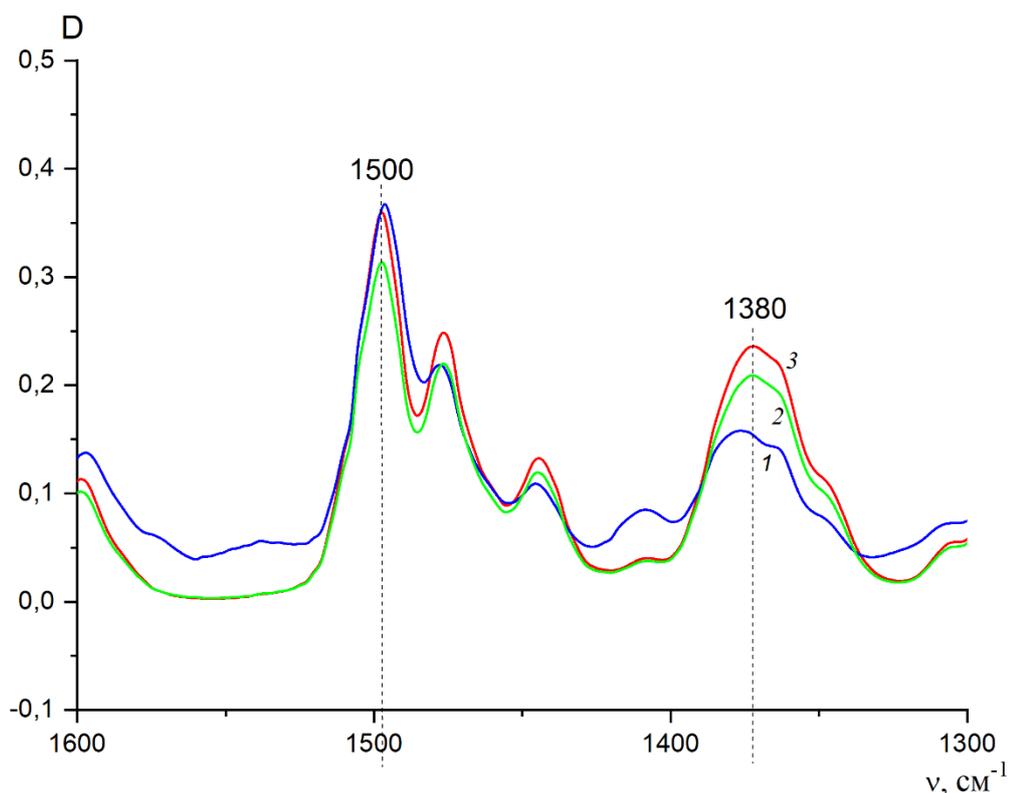


Рисунок 15. ИК-спектры образцов ПАК на основе Димина А и Диангирида А, имидизованной в растворе при  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 15 мин (1), 80 мин (2); термическая циклизация в пленке при 100, 200, 300  $^{\circ}\text{C}$  (3)

Экспериментальные кинетические кривые циклизации амидокислотных групп в имидные циклы в растворе ДМАА при температурах 120, 140, 150, 160  $^{\circ}\text{C}$  приведены на рис. 16. Как видно из рисунка 16, при термической циклизации в изотермическом режиме в растворе степень имидизации при 150-160  $^{\circ}\text{C}$  достигает предельного значения примерно через 40-60 мин. Дальнейшее увеличение времени реакции циклизации не приводит к изменению степени превращения выше предельного значения 60% для температуры 120  $^{\circ}\text{C}$ , 75% для температуры 140  $^{\circ}\text{C}$ , 80% для температуры 150  $^{\circ}\text{C}$  и 83% для температуры 160  $^{\circ}\text{C}$ .

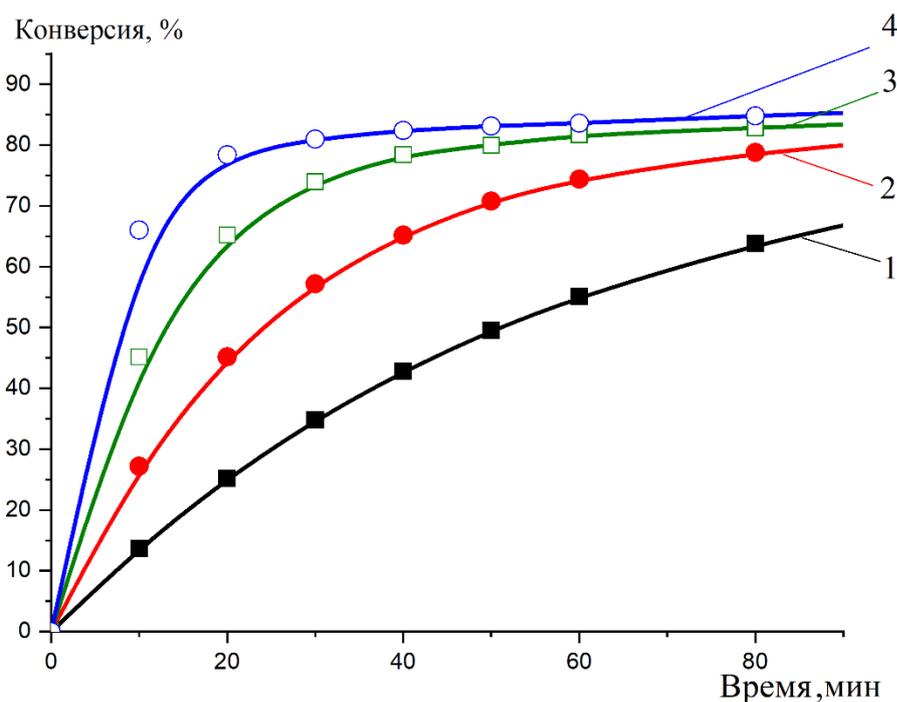


Рисунок 16 – Экспериментальные кинетические кривые имидизации ПАК в растворе ДМАА в изотермическом режиме при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °C (4)

Для определения констант скоростей имидизации при термической циклизации ПАК в растворе ДМАА кинетические кривые были перестроены в анаморфозы этих зависимостей в координатах реакции первого порядка  $\ln C_0/C$  от времени, где  $C_0$  – начальная концентрация амидокислотных групп, а  $C$  – текущая концентрация амидокислотных групп (рис.17). Зависимость  $\ln C_0/C$  от времени прямолинейна только на начальном участке, где начальная скорость реакции достаточно велика. При достижении степени конверсии около 60% при температурах 140 °C, 150 °C и 160 °C наблюдается существенное отклонение от прямой линии (продолжительность реакции 20 мин) [172].

Подобное отклонение от кинетики реакции первого порядка было предметом большой дискуссии. При обсуждении возможных причин, вызывающих такое замедление, во многих работах не учитывалась обратимость процесса образования ПАК.

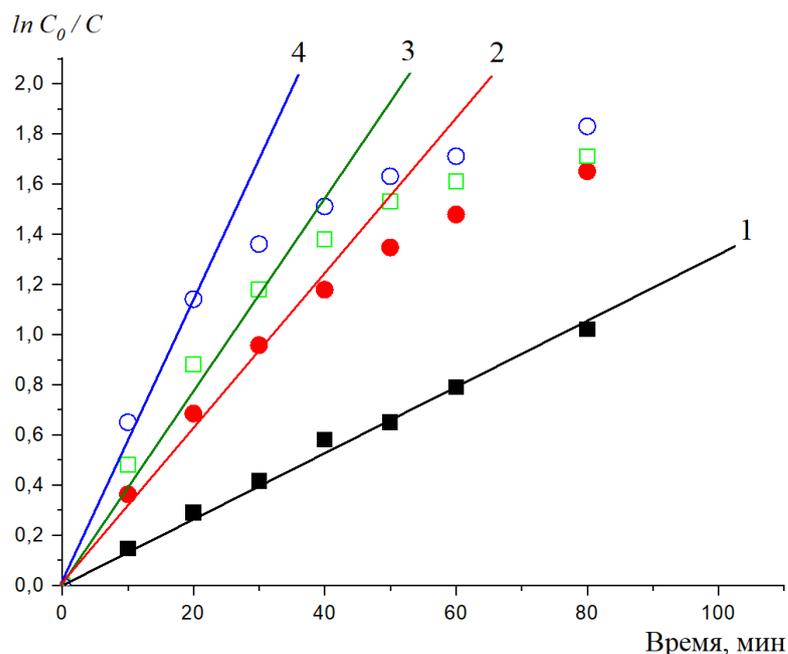


Рисунок 17 – Кинетические анаморфозы накопления имидных циклов в координатах реакции первого порядка при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4)

Для оценки константы скорости распада ПАК ( $k_{10}$ ) определяли концентрацию возникающих вследствие реакции распада ПАК концевых аминогрупп [172]. На рис. 18 представлены кривые накопления и расходования аминогрупп в процессе циклизации для начальной концентрации амидокислотных групп 0,025 моль/л в ДМАА. Из рис. 18 видно, что при термической имидизации ПАК в растворе ДМАА одновременно с образованием имидных циклов при температуре 120-160 °С в системе наблюдается появление концевых аминогрупп. При температурах 140, 150, 160 °С концентрация аминогрупп увеличивается до предельного значения 15.8%, 17% и 17.9%. На кривых 3 и 4 (соответственно, 150 и 160 °С) виден отчетливый максимум. Появление максимума, по-видимому, связано с установлением равновесия между процессами накопления (по реакции распада ПАК) и расходования (по реакции синтеза и имидизации) аминогрупп. После достижения точки максимума, убыль аминогрупп по реакции синтеза и циклизации преобладает над накоплением аминогрупп по реакции распада ПАК.

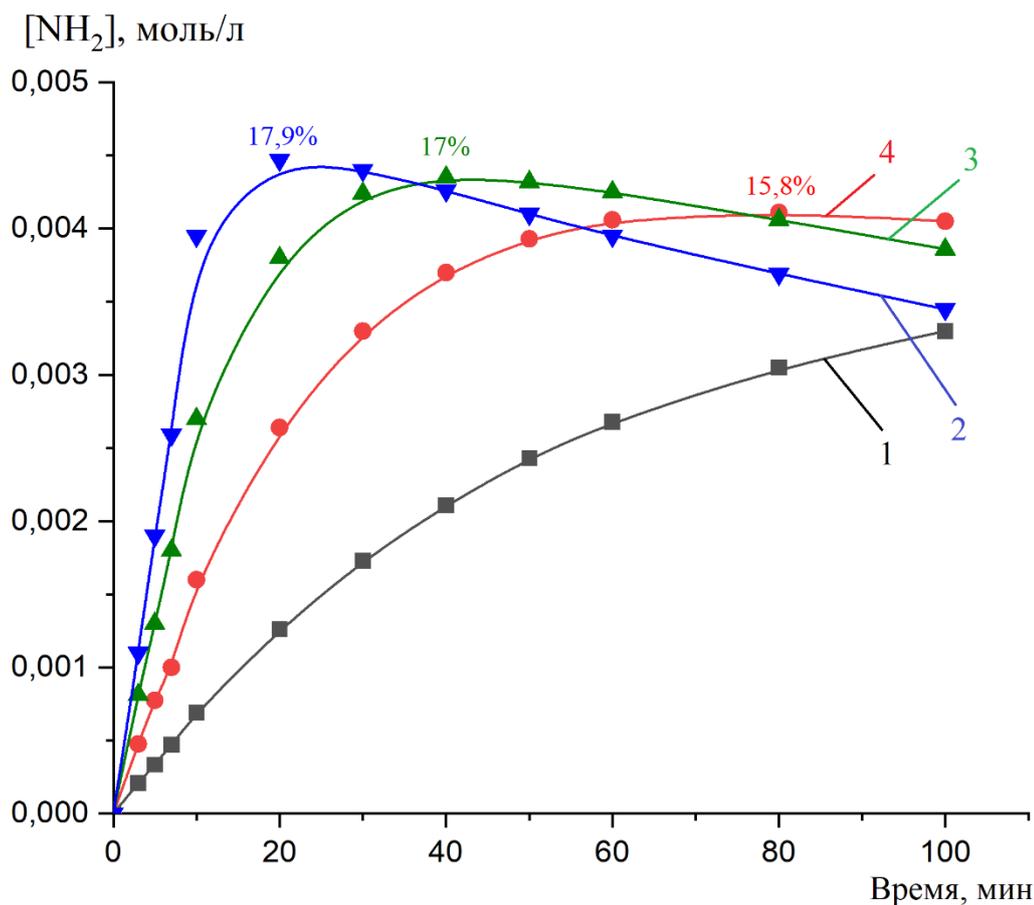


Рисунок – 18. Экспериментальные кинетические кривые накопления и расходования аминогрупп от продолжительности прогревания ПАК в растворе ДМАА (концентрация  $0,025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) при  $120$  (1),  $140$  (2),  $150$  (3),  $160$  °C (4)

На рис. 19 представлены анаморфозы кинетических кривых накопления аминогрупп для начального участка кинетической кривой до конверсии 40—60% в виде зависимости  $\ln C_0/C$  от времени ( $C_0$  – начальная концентрация амидокислотных звеньев,  $C$  – текущая концентрация амидокислотных звеньев), то есть на участке, на котором можно пренебречь влиянием обратной реакции синтеза ПАК. Константы скорости распада ПАК ( $k_{10}$ ) при термической имидизации в растворе ДМАА были определены по тангенсу угла наклона для температур  $120$ – $160$  °C.

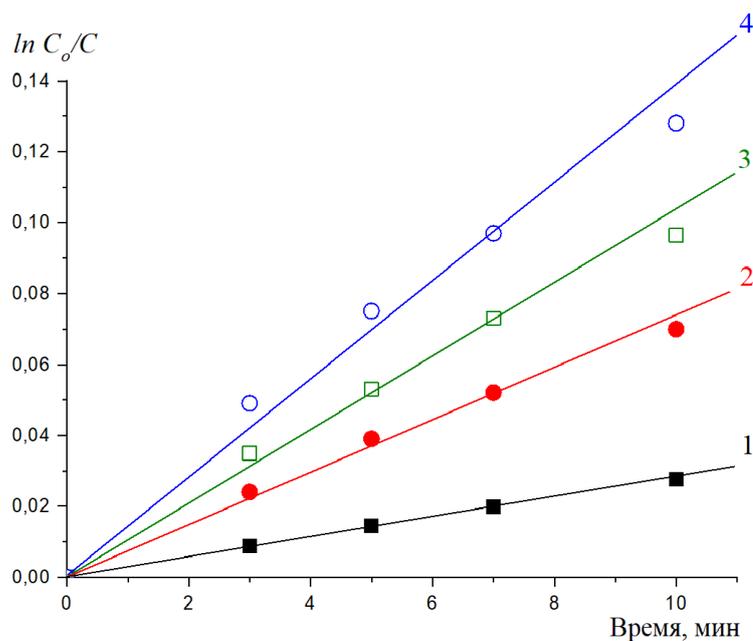


Рисунок 19 – Кинетические анаморфозы накопления концевых аминогрупп при термической имидизации ПАК в растворе ДМАА в координатах в координатах реакции первого порядка 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4)

Так как, процесс циклизации ПАК описывается кинетической схемой представленной на рис. 14, то данная схема должна учитывать пять сопряженных реакций, одновременно протекающих в реакционной системе: где  $a$  —  $o$ -карбоксамидные группы;  $b$  — концевые ангидридные группы;  $c$  — концевые аминогруппы;  $d$  — образующиеся в ходе реакции имидные циклы;  $f$  – кислотные группы фталевой кислоты;  $k1$  — константа скорости синтеза ПАК;  $k10$  — константа скорости распада ПАК;  $k2$  — константа скорости имидизации ПАК;  $k3$  – константа скорости гидролиза ангидридных групп;  $k4$  – константа скорости дегидратации фталевой кислоты.

Для определения константы скорости имидизации  $k_2$  с учетом обратимости процесса образования ПАК, мы перестроили анаморфозы накопления имидных циклов с учетом количества аминогрупп, образующих параллельно с имидными циклами в процессе термической циклизации ПАК в растворе ДМАА. Зависимости суммарного расходования амидокислотных групп (аналогично рис. 17) в одновременно протекающих реакциях циклизации и распада ПАК приведены на рис. 20.

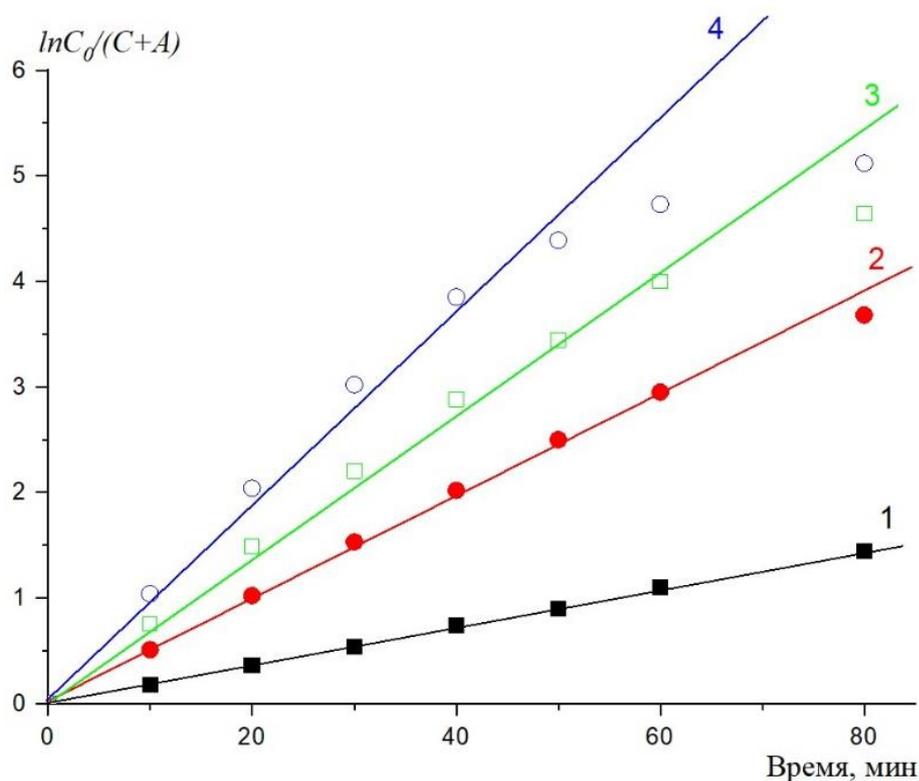


Рисунок 20 – Кинетические анаморфозы расходования амидокислотных групп в координатах реакции первого порядка в процессе имидизации с учетом реакции распада при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °C (4)

По тангенсу угла наклона определяли значения  $k_2$ . Из рис.20 видно, что зависимости (1-4) сохраняют линейный характер до высоких степеней конверсии 75—80%. Таким образом, кажущееся замедление реакции циклизации (см. рис. 16, 17) и отклонение выхода имидных циклов от уравнения реакции первого порядка связано с дополнительным расходованием амидокислотных групп на реакцию распада за счет обратимой реакции. Отклонение анаморфоз (рис. 20) от линейности при конверсиях более 70% может быть связано с влиянием побочной реакции гидролиза ангидридных групп, выделяющейся при циклизации водой [172].

### 3.2. Определение константы скорости гидролиза и дегидратации концевых ангидридных групп

Как видно из рисунка 16 при термической имидизации ПАК в растворе в ДМАА при 160 °С за первые 20 мин конверсия ПАК в продукты циклизации составила 70—80%. Следовательно, за это время выделилось 70—80% всей воды. Кроме того, наряду с имидными группами за счет реакции распада цепи ПАК в системе появились аминогруппы, концентрация которых быстро увеличивается, достигает максимального значения и далее медленно снижается за счет расходования ПАК в реакции циклизации и сдвига равновесия. Однако за 100 мин концентрация образовавшихся аминогрупп (а значит, и такого же количества ангидридных групп) уменьшается лишь на 25% от своего максимального значения. Таким образом, 75% от образовавшихся ангидридных групп в этот момент присутствуют в системе. Можно предположить, что часть из них находится в гидролизованном виде, что может приводить к замедлению роста молекулярной массы [173].

Для получения количественных данных о влиянии гидролиза ангидридных групп на характеристики процесса получения ПИ изучена кинетика модельных реакций — гидролиза ФА ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) в растворе в ДМАА при температурах 120, 140, 150 и 160 °С в условиях большого избытка добавленной в систему воды (1,3 моль·л<sup>-1</sup>).

За кинетикой превращений ФА → ФК следили методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения ФА на длине волны 300 нм (рис. 21).

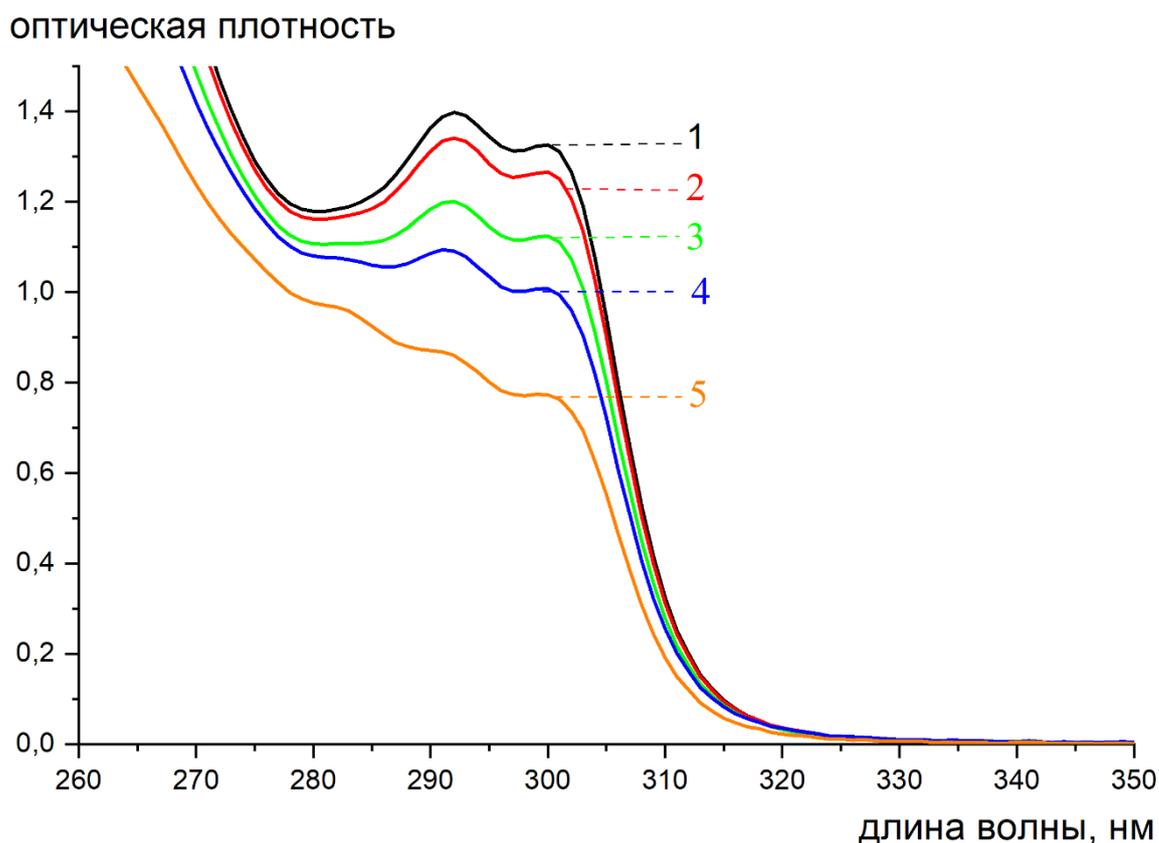


Рисунок 21 – Изменение интенсивности полосы поглощения ФА ( $\lambda = 300$  нм) в УФ-спектре системы ФА-вода-ДМАА в ходе реакции гидролиза ФА в присутствии избытка воды при температуре 120 °С. Продолжительность реакции: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 25 мин (5)

На рис. 22 представлены зависимости изменения концентрации ФА в процессе гидролиза во времени при температурах 120, 130, 140, 150 °С. Видно, что гидролиз ФА протекает с большой скоростью, за 30 минут концентрация ФА уменьшилась на 80 % и более.

На рис. 23 представлены анаморфозы кинетических кривых гидролиза ФА при 120, 140, 150 и 160 °С в координатах необратимой реакции первого порядка. Видно, что на начальном участке кривых зависимость близка к линейной. При увеличении конверсии наблюдается отклонение от линейности, что по-видимому, является следствием обратимости реакции в данных условиях.

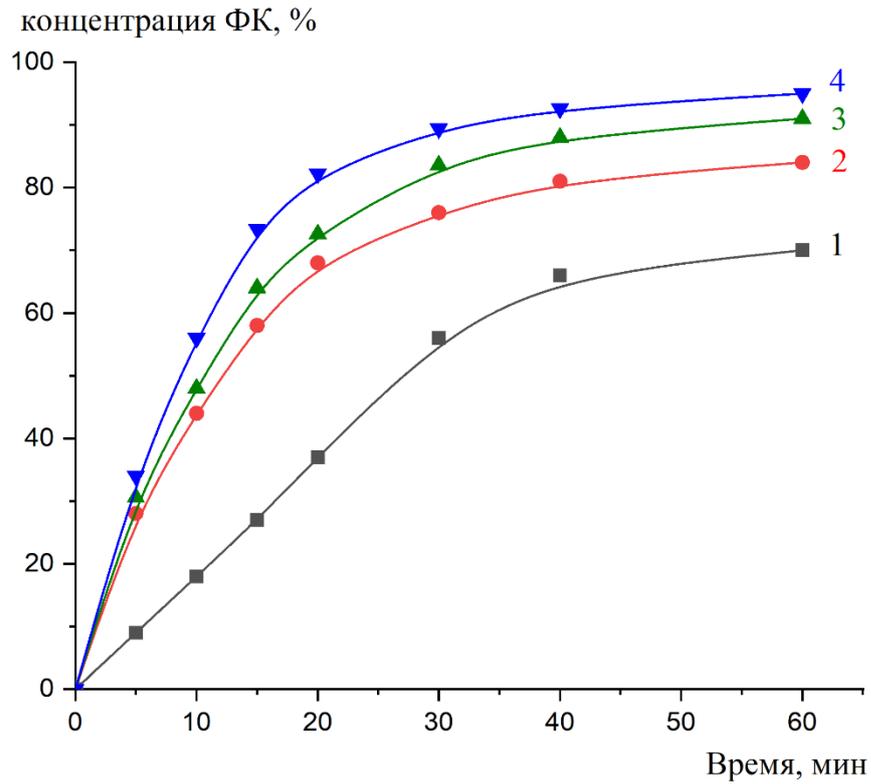


Рисунок 22 – Экспериментальные кинетические кривые накопления ФК в растворе ДМАА в процессе гидролиза ФА при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °C (4)

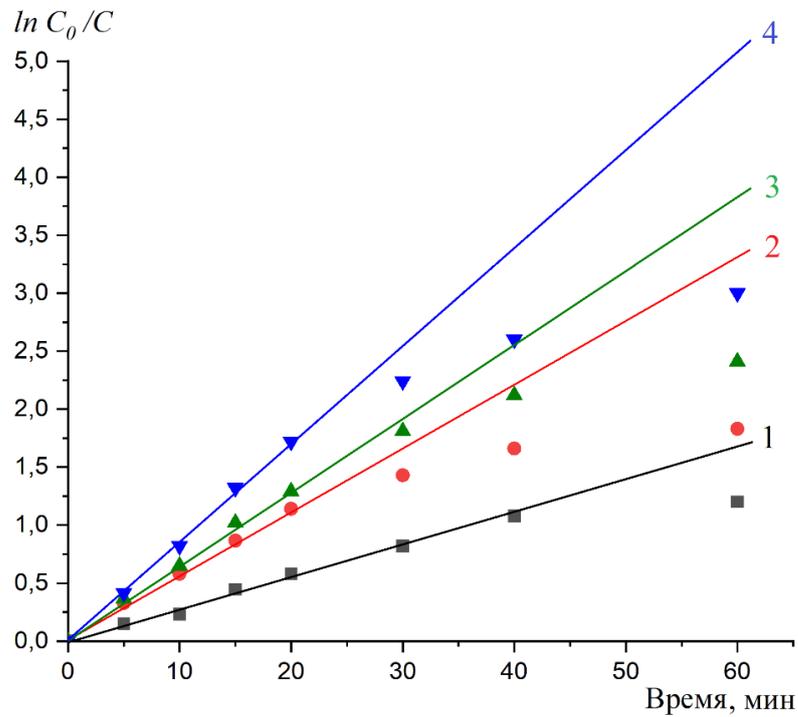


Рисунок 23 – Анаморфозы кинетических кривых накопления ФК в растворе ДМАА в процессе гидролиза ФА в координатах реакции первого порядка при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °C (4)

По тангенсу угла наклона начального участка кривых этих зависимостей определили значения эффективных констант скорости гидролиза ангидридных групп псевдопервого порядка  $k_{3_{эфф}}$  при различных температурах. С помощью деления  $k_{3_{эфф}}$  на концентрацию воды в системе рассчитали истинные константы  $k_{3_{ист}}$  гидролиза ангидридных групп, имеющие размерность констант реакции второго порядка.

Константу скорости дегидратации  $k_4$  определили для модельного соединения ФК также методом УФ-спектроскопии по нарастанию интенсивности полосы ФА при 300 нм [173]. Кривые изменения концентрации ФА и их анаморфозы при разных температурах приведены на рис. 24 и 25. По тангенсу угла наклона начального участка кривых зависимостей нашли значения  $k_4$  (рис.25).

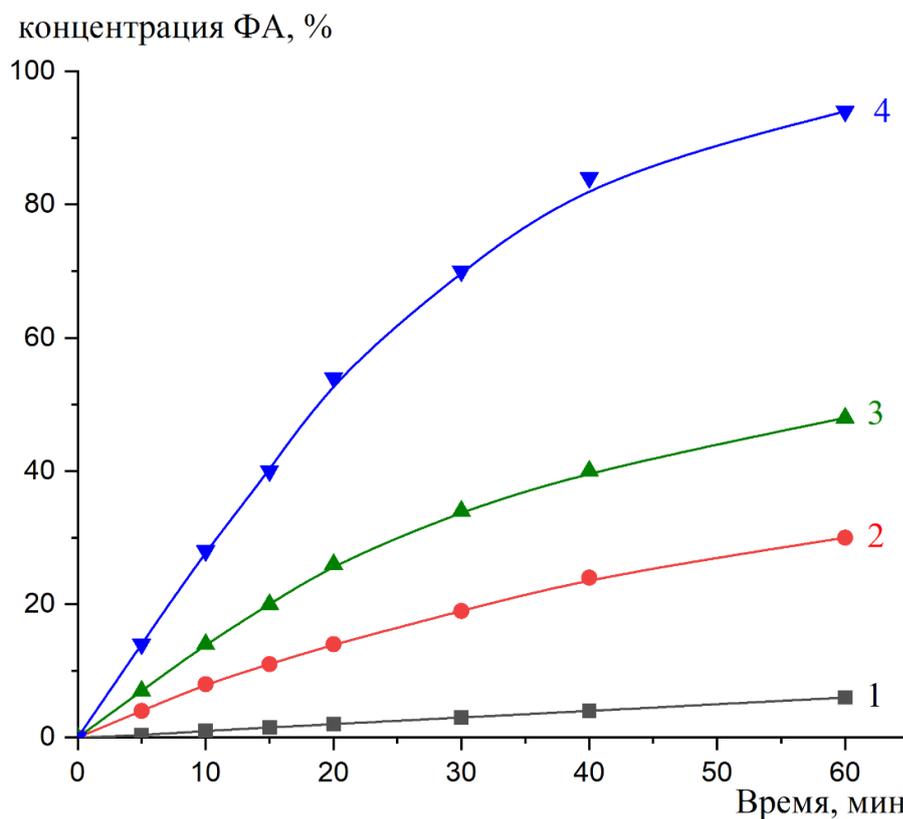


Рисунок 24 – Экспериментальные кинетические кривые накопления ФА в процессе термической дегидратации ФК в растворе ДМАА при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °C (4)

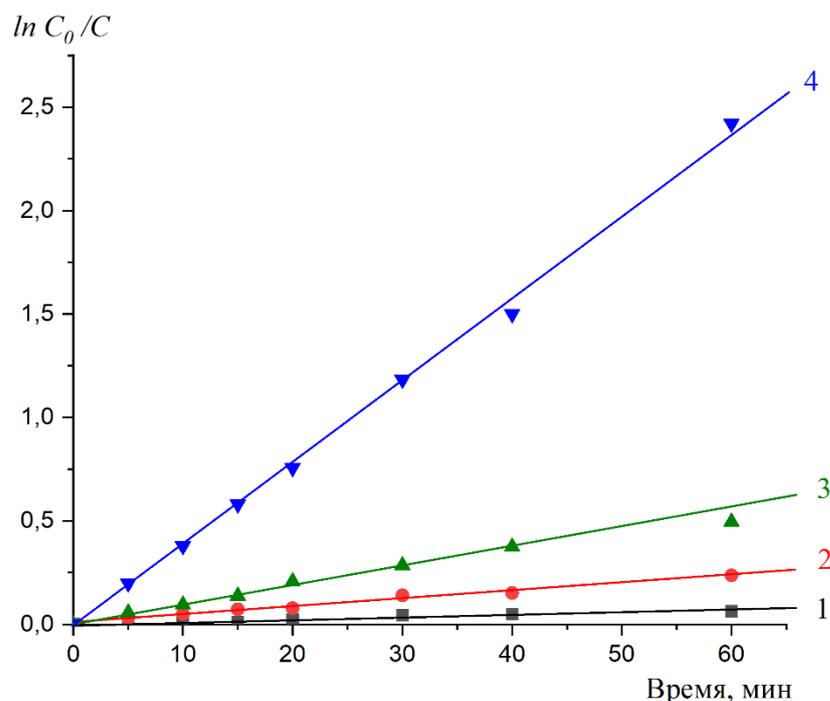


Рисунок 25 – Анаморфозы кинетических кривых накопления ФА при термической циклодегидратации ФК в растворе ДМАА при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4)

На основе значений  $k3_{уст}$  и  $k4$  рассчитали константы равновесия гидролиза ангидридных групп (таблица 1). Видно, что для данных условий, т.е. если ФА находится в растворе в ДМАА в большом избытке воды, а такие условия наступают при степени циклизации 70-80%, содержание ФК в смеси ФК–ФА составляет 95.7% (120 °С), 92.9% (140 °С), 87.6% (150 °С) или 67.7% (160 °С). Это означает, что в состоянии равновесия гидратация—дегидратация большая часть «ангидридных» фрагментов находится в гидролизованной форме. Согласно данным таблицы 1 константа равновесия гидролиза ( $Kp_{гидр}$ ) уменьшается с повышением температуры. Из этого следует, что реакция гидролиза — экзотермическая, а реакция дегидратации фрагментов ФК — эндотермическая. Реакция гидролиза ангидридных групп вызывает снижение текущей концентрации свободной воды в растворе. Это должно приводить к снижению парциального давления паров воды над раствором и затруднять ее удаление из системы [173].

### 3.3. Обобщенная математическая модель процесса имидизации ПАК в растворе

Представленные на кинетической схеме (рис. 14) процессы описываются следующей системой ДУ (8), записанной для концентраций (моль·л<sup>-1</sup>) реагирующих и образующихся функциональных групп с учетом выполнения материального баланса [173]:

$$\begin{aligned}
 da(t)/dt &= -k_1a(t)b(t) + k_{10}c(t), \\
 db(t)/dt &= -k_1b(t)a(t) + k_{10}c(t) - k_3b(t)e(t) + k_4f(t), \\
 dc(t)/dt &= k_1a(t)b(t) - (k_{10} + k_2)c(t), \\
 dd(t)/dt &= k_2c(t), \\
 dw(t)/dt &= k_2c(t) - k_3b(t)e(t) + k_4f(t), \\
 df(t)/dt &= -k_4f(t) + k_3b(t)c(t),
 \end{aligned} \tag{8}$$

где  $a(t)$ ,  $b(t)$  и  $c(t)$  — текущая концентрация амидокислотных, ангидридных и аминных групп соответственно,  $d(t)$  — текущая концентрация имидных циклов,  $f(t)$  и  $w(t)$  — текущая концентрация фрагментов ФК и воды соответственно.

Для описания предложенной кинетической схемы необходимо было получить независимые экспериментальные данные по кинетике элементарных стадий. С помощью полученных констант скоростей элементарных реакций можно провести анализ процесса получения растворимого ПИ термической циклизацией ПАК в растворе ДМАА.

Полученные значения независимых констант скоростей элементарных реакций нужно подставить в систему ДУ (8), и с использованием средств математического моделирования можно провести кинетический анализ процесса получения растворимого полиэфиримида методом термической имидизации ПАК в растворе ДМАА при 120-160 °С с учетом побочной обратимой реакции гидролиза ангидридных групп водой, выделяющейся при циклизации, а также выяснить влияния реакции гидролиза ангидридных групп на скорость нарастания ММ конечного полиэфиримида.

Решение системы ДУ проводили методом численного интегрирования с использованием программного пакета MAPLE<sup>R</sup> путем подстановки в уравнения соответствующих экспериментальных значений констант скоростей и исходных концентраций функциональных групп, полученных экспериментальным путем (см. табл. 1). Визуальное решение получили в виде расчетных кинетических кривых изменения концентраций компонентов реакционной системы (рис. 26 и 27) для каждой температуры. Варьируя в программе значения константы скорости синтеза ( $k_1$ ) для каждой температуры, методом подбора находим такое значение  $k_1$  при котором расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными [173].

Таблица 1 – Константы скоростей реакций циклизации, синтеза и распада ПАК, гидролиза и дегидратации ФА, протекающих в ходе имидизации в растворе в зависимости от температуры

Темп-ра, °С	$k_1$ , л·моль/мин	$k_{10} \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{3ист}$ , л/моль·мин	$k_4 \cdot 10^{-1}$ , мин <sup>-1</sup>
<b>120</b>	0,40±0,1	0,28 ± 0,03	1,5 ± 0,2	0,116 ± 0,02	0,13 ± 0,2
<b>140</b>	0,60 ± 0,1	0,93 ± 0,05	4,2 ± 0,4	0,216 ± 0,03	0,41 ± 0,2
<b>150</b>	0,80 ± 0,1	1,50 ± 0,25	6,00 ± 0,6	0,256 ± 0,03	0,9 ± 0,2
<b>160</b>	1,00 ± 0,1	2,10 ± 0,4	8,10 ± 0,5	0,336 ± 0,04	4,0 ± 0,2

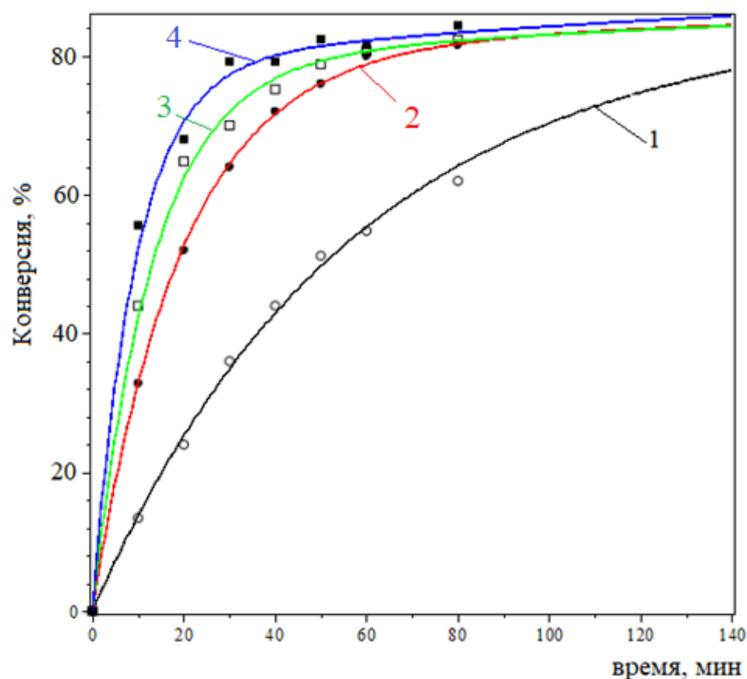


Рисунок 26 – Расчетные кинетические кривые имидизации при 120 (1), 140 (2), 150 (3) и 160 °С (4); начальная концентрация карбоксиамидных групп  $0.025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Кривые — результаты расчета; точки — экспериментальные данные

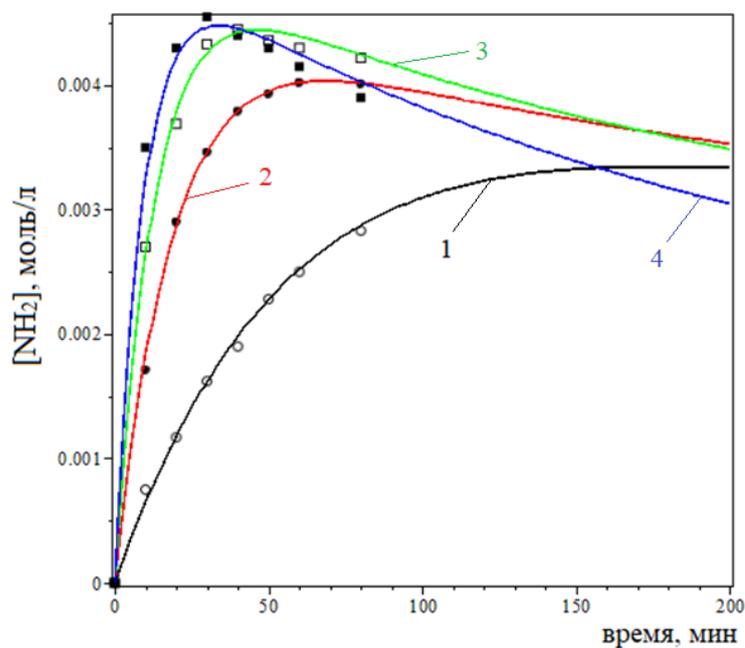


Рисунок 27 – Кинетические зависимости изменения концентрации аминогрупп в ходе термической имидизации в растворе при 120 (1), 140 (2), 150 (3) и 160 °С (4), начальная концентрация карбоксиамидных групп  $0.025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Кривые – результаты расчета; точки – экспериментальные данные

Как видно из рис. 26, на начальном участке (до достижения конверсии 20%) скорость циклизации возрастает при повышении температуры. При 140-160 °С реакция достигает конверсии 70—80% за 40 мин, а далее рост конверсии резко замедляется: конверсия 83%, рассчитанная по накоплению имидных циклов, достигается за 2.5 ч. Такое замедление логично связать с влиянием реакций, препятствующих росту цепи: реакций распада ПАК и гидролиза ангидридных групп.

Действительно, из рис. 27 видно, что даже спустя 5 ч после начала процесса в системе остается значительное количество аминогрупп, а значит, и такое же количество не прореагировавших с ними ангидридных групп в гидролизованной и негидролизованной форме.

Расчетная кинетическая зависимость изменения среднечисловой степени полимеризации ( $n$ ) для  $T=160$  °С представлена на рис. 28. На начальном участке (0-20 мин) наблюдается резкое снижение  $n$  до значения  $n = 5$  из-за уменьшения константы равновесия реакции образования ПАК в соответствии с классическим уравнением  $n = (Kp)0.5$ , а затем — постепенный рост за счет расходования ПАК в реакции циклизации и сдвига равновесия ПАК—олигомеры в сторону образования ПАК.

Анализ результатов расчетов показывает, что влияние гидролиза ангидридных групп на ключевые характеристики процесса существенно зависит от исходной концентрации звеньев ПАК [173].

### **3.4. Роль реакции гидролиза концевых ангидридных групп и концентрации полиамидокислоты на скорость образования имидных циклов и степень полимеризации образующегося полиимида**

Для получения информации о влиянии реакции гидролиза на процесс термической циклизации ПАК в растворе ДМАА, нами с помощью разработанной математической модели были рассчитаны кинетическая зависимость изменения

среднечисловой молекулярной массы и кривые накопления имидных циклов при разной концентрации исходной ПАК ( $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [173].

При низкой исходной концентрации карбоксиамидных групп ( $0,025\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ), что соответствует массовой концентрации ПАК 1.1% реакция гидролиза ангидридных групп водой оказывает сравнительно слабое влияние на скорость расходования аминогрупп, скорость накопления имидных циклов, а также на кинетику изменения среднечисловой степени полимеризации (см. рис. 28, 29).

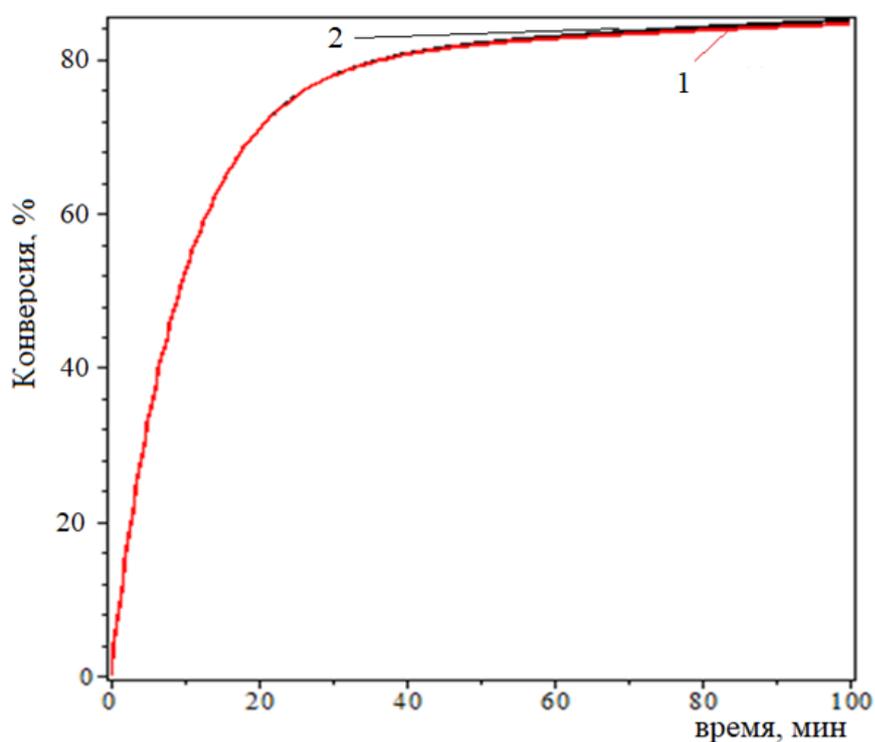


Рисунок 28 — Расчетные кинетические кривые имидизации при начальной концентрации карбоксиамидных групп  $0,025\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  ( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с учетом (1) и без учета (2) реакции гидролиза ангидридных групп

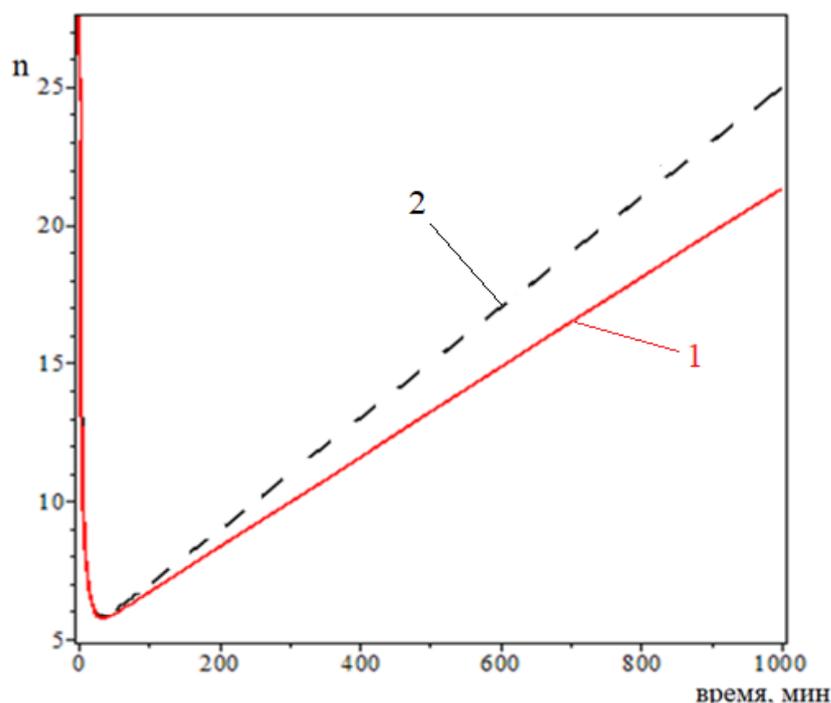


Рисунок 29 – Расчетные кинетические зависимости изменения среднечисловой степени полимеризации ( $n$ ) при начальной концентрации карбоксиамидных групп  $0,025 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с учетом (1) и без учета (2) реакции гидролиза ангидридных групп

Учитывая, что в первых работах по изучению кинетики термической имидизации в растворе определение констант скоростей проводили при низких концентрациях ( $0,025 \text{ моль/л}$ ) и при таких условиях не наблюдалось влияние сопряженных реакций на кинетику и изменение степени полимеризации образующегося ПИ, то интересно посмотреть, как поведет себя реакционная система при повышении концентрации реагирующих веществ. При повышении исходной концентрации ПАК до  $0,25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  ( $11 \text{ мас.}\%$ ) влияние побочной реакции гидролиза ангидридных групп на процесс термической имидизации ПАК в растворе становится значительным. Расчетные зависимости влияния реакции гидролиза ангидридных групп на кинетику изменения концентрации аминогрупп, имидных циклов и среднечисловой степени полимеризации при  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  и концентрации ПАК  $0,25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  представлены на рис. 30, 31 и 32 соответственно.

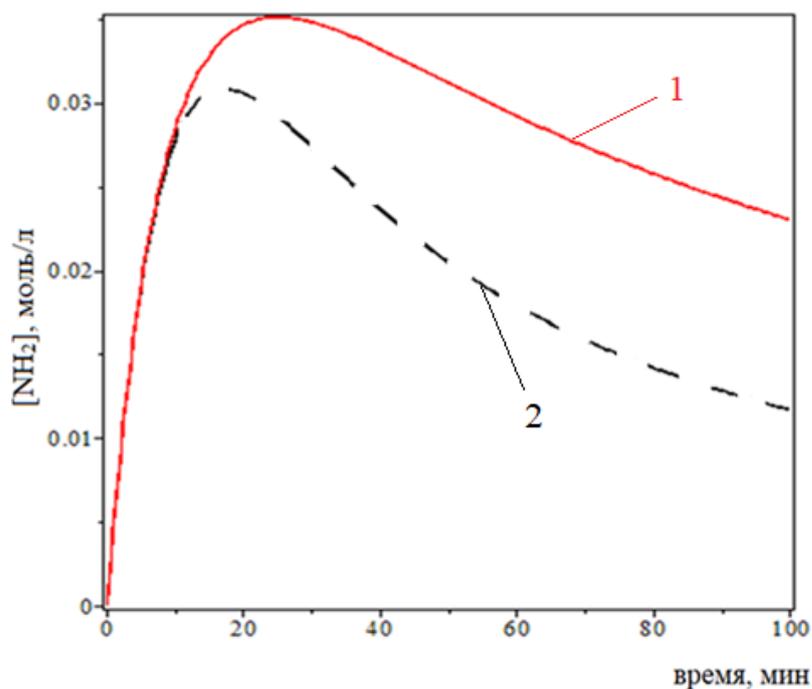


Рисунок 30 – Расчетные кривые изменения содержания аминогрупп в процессе имидизации ПАК при начальной концентрации карбоксиамидных групп  $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с учетом (1) и без учета реакции гидролиза ангидридных групп (2)

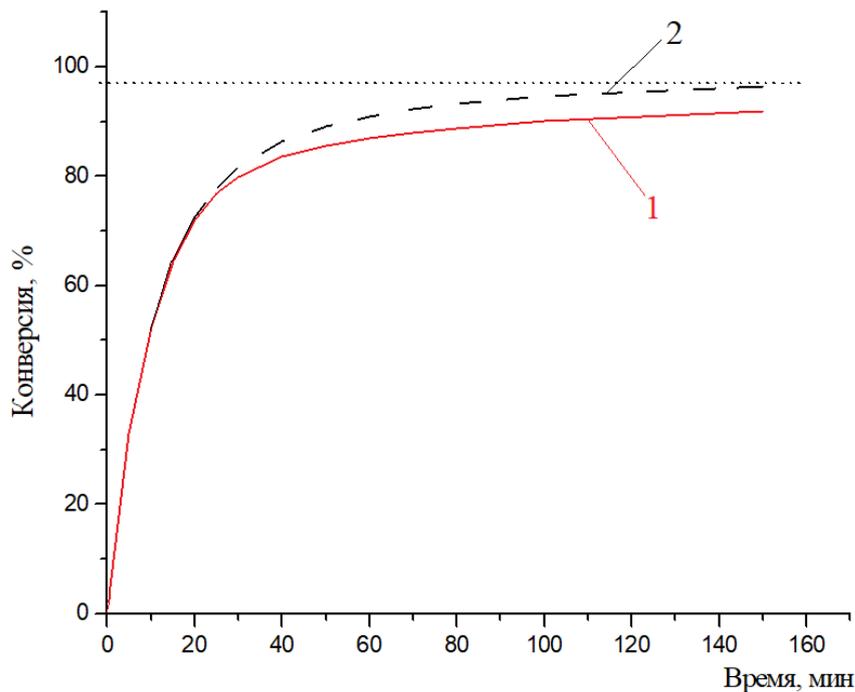


Рисунок 31 – Расчетные кинетические кривые имидизации при исходной концентрации карбоксиамидных групп  $0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с учетом (1) и без учета (2) реакции гидролиза ангидридных групп

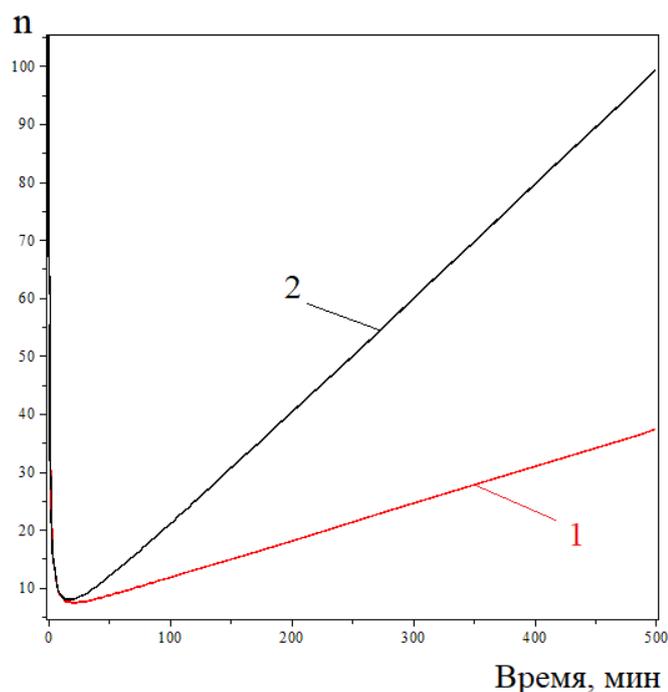


Рисунок 32 – Расчетные кинетические кривые изменения среднечисловой степени полимеризации ( $n$ ) при исходной концентрации карбоксиамидных групп  $0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с учетом (1) и без учета (2) реакции гидролиза ангидридных групп

Так, из данных рис. 30 следует, что при расчете без учета побочной реакции гидролиза (штриховая линия) концентрация аминогрупп за 20 мин достигает  $0.030 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Это соответствует доле распавшихся карбоксиамидных групп, равной примерно 12% от их исходного количества. Далее наблюдается уменьшение количества аминогрупп, менее резкое с учетом гидролиза, чем без учета. Таким образом, гидролиз ангидридных групп существенно замедляет расходование групп ПАК и накопление имидных циклов.

Это отчетливо видно также из рисунка 31. Конверсия имидизации 96% в отсутствие реакции гидролиза концевых ангидридных групп достигается за 120 мин, в то же время, при влиянии реакции гидролиза за 200 мин всего 90%. Отметим, что среднечисловая степень полимеризации в процессе циклодегидратации ПАК быстро снижается до минимального значения, независимо от того, учитывается реакция гидролиза ангидридных групп или нет (рис. 32). Однако в дальнейшем скорость нарастания среднечисловой степени полимеризации с учетом гидролиза существенно ниже, чем при таком же расчете, в котором гидролиз не принимается во внимание [173].

Варьируя количество воды, удаляемое из зоны реакции циклизации, с помощью представленной нами кинетической схемы (математической модели), можно спрогнозировать как будет изменяться молекулярная масса образующегося полиимида в зависимости от содержания воды в системе.

На рис. 33 представлены расчетные кривые изменения среднечисленной степени полимеризации в зависимости от процентного содержания образующейся воды в системе. Из рис.33 видно, что количество воды, образующееся в ходе реакции имидизации составляет около 1%, что приводит к медленному росту ММ в ходе реакции и к большой длительности процесса циклизации. Изменяя остаточное содержание воды в системе при термической циклизации ПАК в растворе ДМАА можно построить расчетных кривые, с помощью которых можно сделать вывод о том, что для того чтобы получить высокомолекулярный ПИ лак, необходимо стремиться, чтобы содержание образующейся воды в ходе реакции не превышало 0,1%.

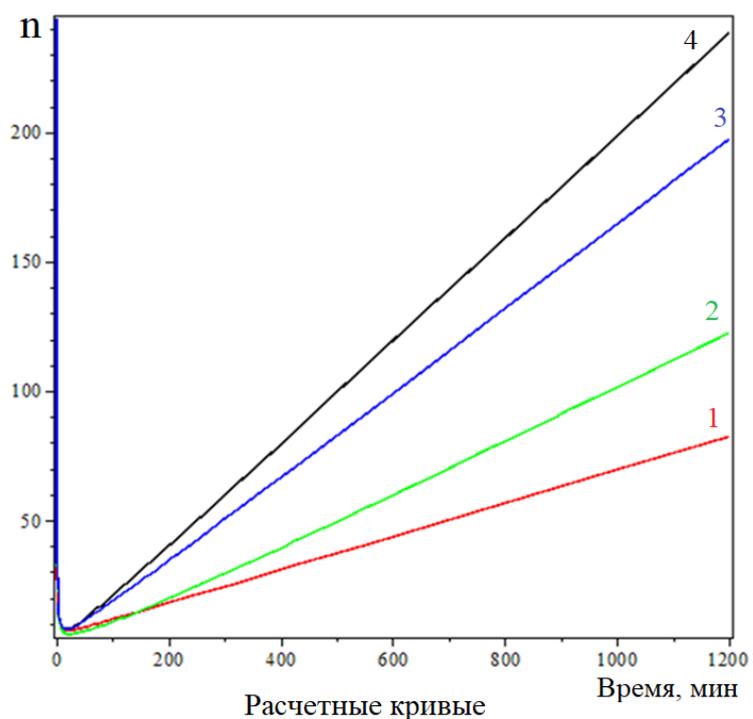


Рисунок 33 – Расчетные кривые изменения средней степени полимеризации при термической имидизации ПАК в зависимости от содержания воды в системе: 1% (1), 0,5% (2), 0,1% (3), 0%(4)

В отличие от «аномальной» кинетики реакции циклизации ПАК в твердой фазе, для объяснения которой была предложена гипотеза о влиянии на кинетику конформационной заторможенности цепи [141], в настоящей работе эффект «аномального» замедления скорости циклодегидратации после достижения конверсии порядка 80-90% и роста степени полимеризации наблюдается в растворе, где трудно предположить наличие таких же конформационных затруднений, как и в твердой фазе. С другой стороны, как показано в настоящей работе, он легко объясняется наличием очевидной побочной реакции гидролиза концевых ангидридных групп олигомеров, образующихся по реакции распада ПАК. Так как гидролиз снижает молекулярную массу, то имидизационную воду из реакционной системы необходимо по возможности полно удалять.

Используя уравнение материального баланса дистилляции в дифференциальной форме (см. экспериментальную часть, стр.54), можно оценить, какую часть необходимо отогнать из раствора (ДМАА+вода), чтобы содержание воды в системе составляло, например, не более 0,1%. Решение системы уравнений (4, стр. 54) проводили методом численного интегрирования с использованием стандартного математического пакета MAPLE<sup>R</sup>. Исходные данные для решения системы уравнений (4), а именно, вид зависимости между составом исходной смеси и состава конденсата в области малых концентраций воды, были получены из фазовой диаграммы для системы ДМАА-ДМФА (рис.13, стр. 52) по методике, описанной в главе 2.8.

На рисунках 34, 35 представлены расчетные кривые объемной доли необходимого отгона для исходного раствора ДМФА-вода содержанием воды 2.0% и 1.0%, соответственно. Из рис.34 и 35 следует, что для того, чтобы снизить содержание воды в оставшейся части («кубе») до уровня 0.1% необходимо отогнать около 50-60% объема всей реакционной смеси. Таким образом, чтобы поднять ММ конечного полиимида до нужного наперед заданного уровня (рис. 33), нужно упарить раствор почти вдвое (!). Увеличение концентрации полимера вдвое до 0,5 моль/л, приведет к резкому возрастанию вязкости системы, что недопустимо по технологическим соображениям. На практике обычно прибегают к

«интуитивному» способу снижения содержания воды в системе путем ее т.н. «азеотропной отгонки» с толуолом.

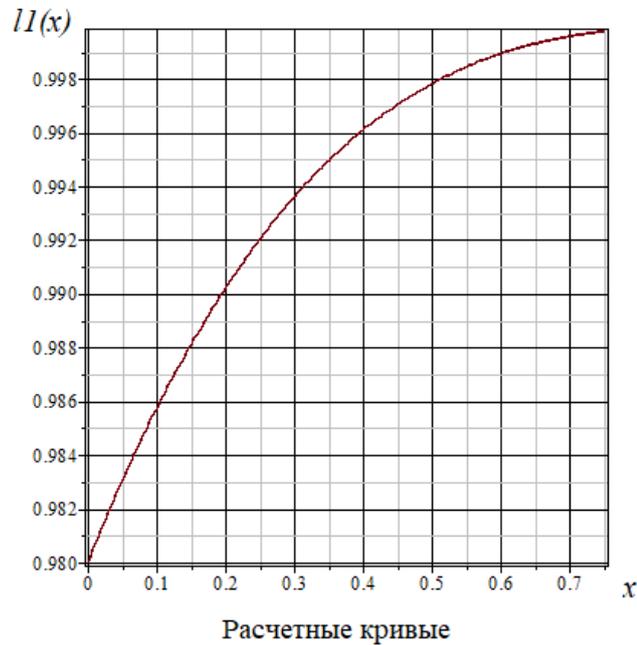


Рисунок 34 – Расчетная зависимость доли отгона  $x$  (ДМФА-вода) для снижения содержания воды в кубе от 2.0% до 0.2% ( $II$  - содержание ДМФА в кубе в долях единицы)

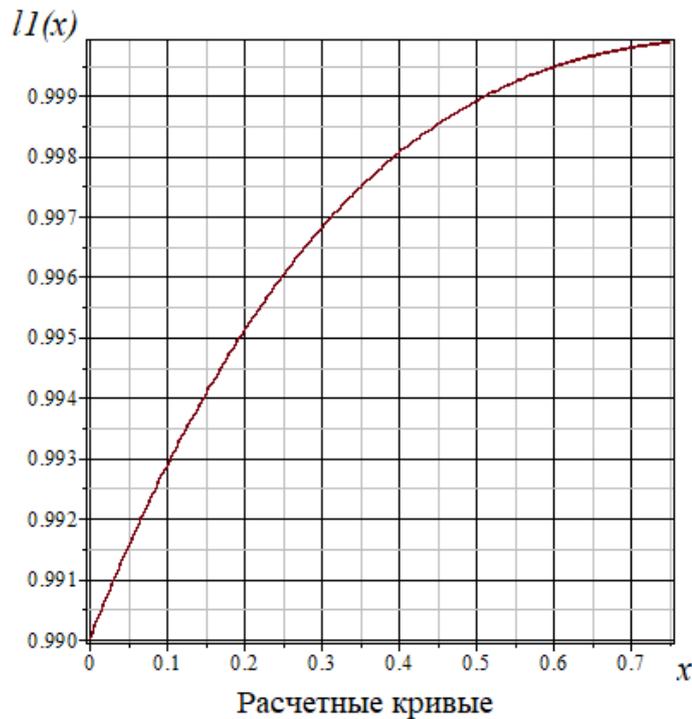


Рисунок 35 – Расчетная зависимость доли отгона  $x$  (ДМФА-вода) для снижения содержания воды в кубе от 1,0% до 0,1% ( $II$  - содержание ДМФА в кубе в долях единицы)

Приведенные результаты расчета выполнены для системы ДМФА-вода, однако, как мы полагаем, для растворов воды в ДМАА должны получиться не сильно отличающиеся результаты, поскольку для всех амидных растворителей характерно значительное термодинамическое сродство к воде (энтальпия смешения отрицательная). Это хорошо иллюстрируется видом фазовой диаграммы ДМФА-вода: кривые зависимости температуры от состава для куба и конденсата близко примыкают друг к другу несмотря на существенное различие температур кипения чистых компонентов (рис.13).

На рис. 36 и 37 представлены расчетные кривые зависимостей изменения среднечисленной степени полимеризации от количества выделяющейся воды и количества образующихся на концах олигомеров продуктов гидролиза ангидридных групп - фрагментов ФК одновременно с реакцией образования имидных циклов в растворе ДМАА при  $T=160$  °С. Из рисунков видно, что степень полимеризации в начальный период времени падает и за 25 минут достигает минимума (вследствие реакции распада ПАК) и образуются олигомеры с концевыми амино- и ангидридными группами. К моменту 50 минут от начала эксперимента, когда ММ еще мала, выделилось уже примерно 70% имидизационной воды. Из рис. 37 следует, что рассчитанная по разработанной нами модели концентрация концевых фрагментов ФК в этот момент достигает максимума, то есть почти вся вода уже вступила в реакцию гидролиза. Таким образом, медленный рост цепи практически с самого начала происходит в присутствии уже гидролизованных ангидридных групп. Конечно, образование имидных циклов постепенно смещает равновесие «синтез ПАК / распад ПАК» и равновесие гидролизованной и не гидролизованной формы ангидридных групп, но общая скорость нарастания молекулярной массы замедляется во много раз по сравнению с виртуальным процессом, в котором нет гидролиза.

Таким образом, именно побочная реакция гидролиза имидизационной водой концевых ангидридных групп промежуточно образующихся олигомеров является причиной невозможности получить ПИ высокой ММ без отгонки воды.

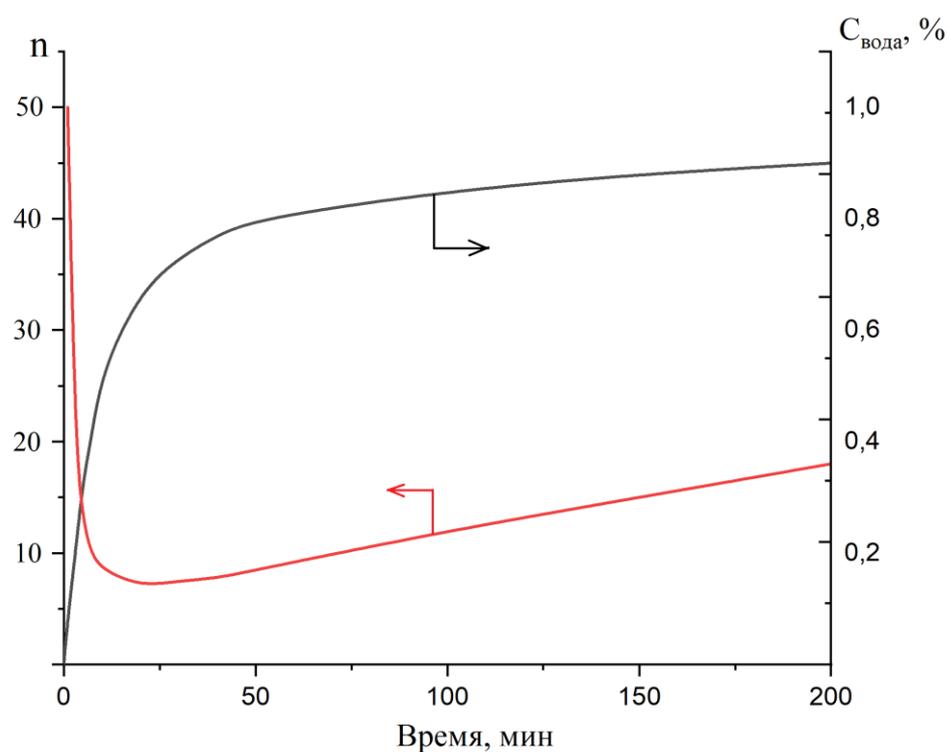


Рисунок 36 – Расчетные кривые изменения степени полимеризации и количества выделяющейся воды при термической имидизации в растворе ДМАА  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$

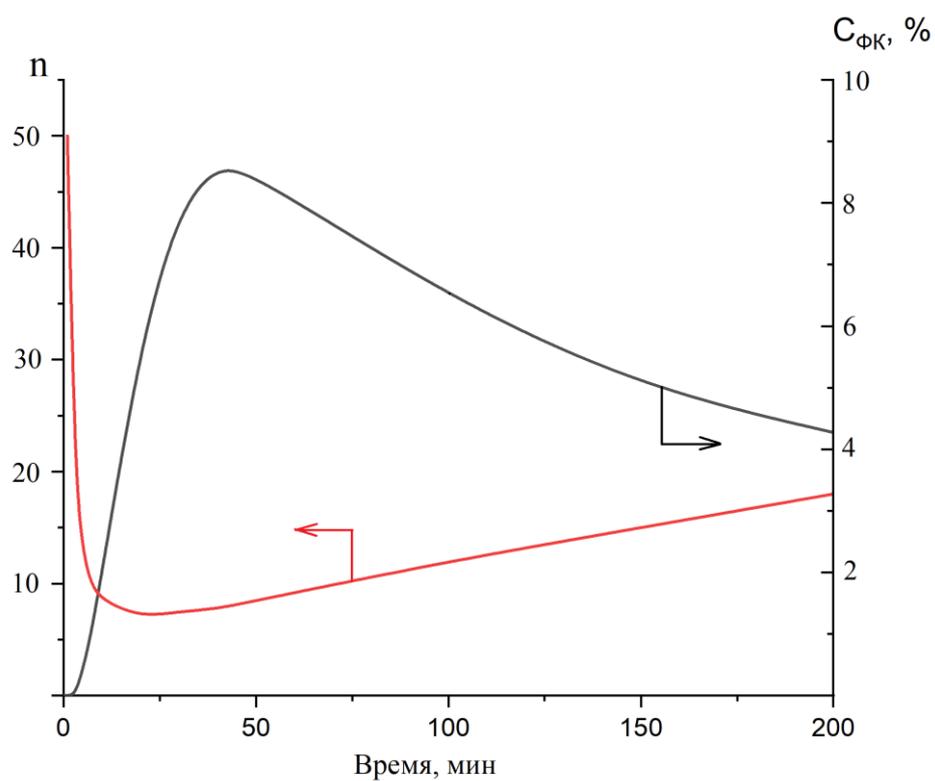


Рисунок 37 – Расчетные кривые изменения степени полимеризации и концентрации ФК при термической имидизации в растворе ДМАА  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таким образом, предложенная кинетическая схема и математическая модель на ее основе позволяет рассчитать кинетику изменения концентраций всех участвующих исходных и промежуточных веществ, а также среднечисловой степени полимеризации.

На основе проведенного кинетического анализа можно сделать вывод о том, что невысокие значения ММ ПИ, получаемых в амидных растворителях при температурах 140-160 °С, в значительной степени определяются наличием побочной реакции гидролиза ангидридных групп выделяющейся в реакции имидизации водой. Поэтому для получения этим методом растворимых ПИ с высокой молекулярной массой исключительно важным условием является как можно более полное удаление воды.

Таким образом, представлен общий методический подход, пригодный для кинетического анализа и оптимизации процессов получения растворимых ПИ различного строения одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в высококипящих растворителях. Из него следует, что для получения высокомолекулярного ПИ необходимо удалять ее принудительно до содержания не более 0.1%

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что для получения высокомолекулярного и полностью циклизованного конечного продукта необходимо по возможности полно удалять воду из реакционной смеси. Само такое представление не является новым, и более того, на практике используется прием, заключающийся в удалении воды путем добавления в систему более легколетучего растворителя, в частности толуола, образующего азеотропную смесь с водой, однако в литературе отсутствуют сведения о том, какое точное количество воды необходимо отогнать, чтобы получить конечный ПИ требуемой ММ.

В нашей диссертационной работе получены данные, которые позволяют рассчитать то количество свободной и связанной воды в реакционной системе, а именно, около 0.1%, которое обеспечивает получение ПИ с заданной среднечисловой ММ.

Для расчета количества основного растворителя, которую необходимо удалить из системы, для того, чтобы сод воды оказалось 0.1% можно использовать основное уравнение дистилляции, используемое в химической технологии для разделения бинарных жидких смесей.

### **3.5. Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан – третичный алифатический амин**

Как было показано выше, для получения высокомолекулярного ПИ необходимо, удалять выделяющуюся в ходе реакции воду до содержания 0,1% и ниже. Однако есть задачи, которые не связаны с необходимостью получения ПИ с высокой ММ, в частности, синтез реакционных олигомеров. Часто их получают методом химической циклизации, очевидным недостатком которой является токсичность циклизующих компонентов. Поэтому весьма актуальна разработка более технологичного метода получения олигомеров с реакционными концевыми группами без использования токсичных компонентов. В этой связи мы исследовали возможность синтеза реакционных олигоимидов в амидном растворителе с использованием термической циклизации в растворе. Из рисунка 15 видно, что циклизация полностью не проходит, так как имидизационная вода оказывает отрицательное влияние на циклизацию. Для снижения этого влияния нами было предложено использование в процессе термической циклизации в растворе амидных растворителей водоотнимающего агента – МТЭОС, в предположении, что выделяющаяся вода будет расходоваться на реакцию гидролиза МТЭОС с выделением этилового спирта. Также известно, что алкиловые эфиры ПАК не подвержены обратимому распаду при температурах выше 140 °С и эффективно катализируются третичными аминами [65,176,177]. В качестве третичного амина, как катализатора имидизации, мы решили использовать ДАБКО.

Для демонстрации возможности применения циклизующей системы для получения олигоимидов изучали модельную реакцию – циклодегидратацию

мостиковой бис-фталаниловой кислоты **1a**. Для получения **1a** проводили низкотемпературную конденсацию Диамина А и ФА в ДМАА. На второй стадии в реакционный раствор, полученный на первой стадии, вводили МТЭОС и ДАБКО и проводили термохимическую имидизацию при 140 °С с образованием бис-фталимида **1b** (рис.38) [175].

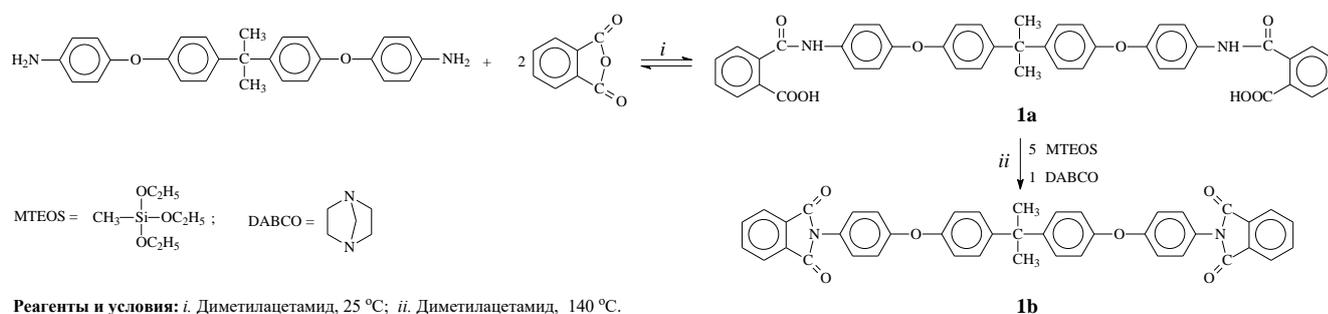


Рисунок 38 – Схема синтеза бис-фталимида (1b)

На рисунке 39 приведены ИК-спектры бис-фталаниловой кислоты **1a** (спектр 1), полученной конденсацией ФА и Диамина А в ДМАА в течение 30 минут при комнатной температуре, и продукта, полученного после добавления в реакционный раствор системы МТЭОС+ДАБКО, и перемешивания смеси  $T=140\text{ °C}$  в течение 15 и 30 минут. (спектр 2 и 3, соответственно).

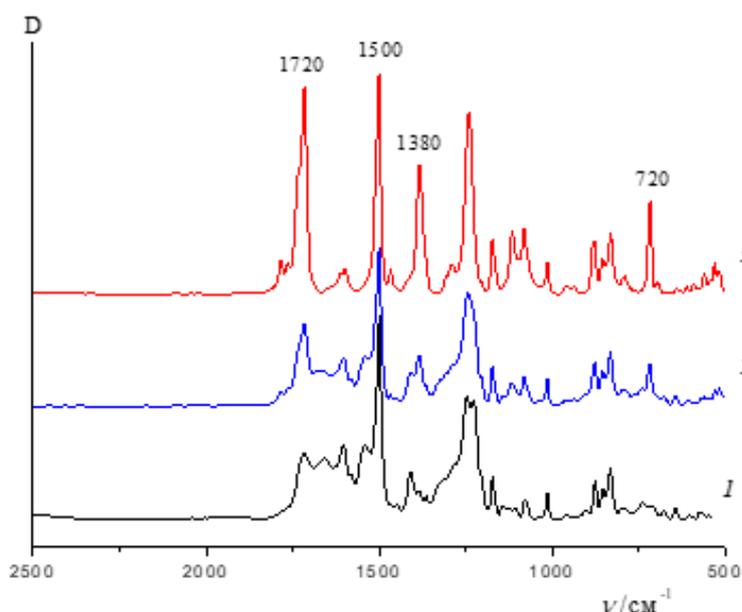


Рисунок 39 – ИК-спектры бис-фталаниловой кислоты (1) и продукта ее термохимической имидизации в растворе ДМАА в присутствии циклизующей системы МТЭОС+ДАБКО при  $T=140\text{ °C}$ , в течение 15 и 30 минут соответственно (2, 3).

Структуру подтверждали с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. На рис. 40 приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полученного бис-фталимида **1b**. Как видно из протонного спектра, циклодегидратация прошла полностью и амидокислотных фрагментов в структуре не замечено.

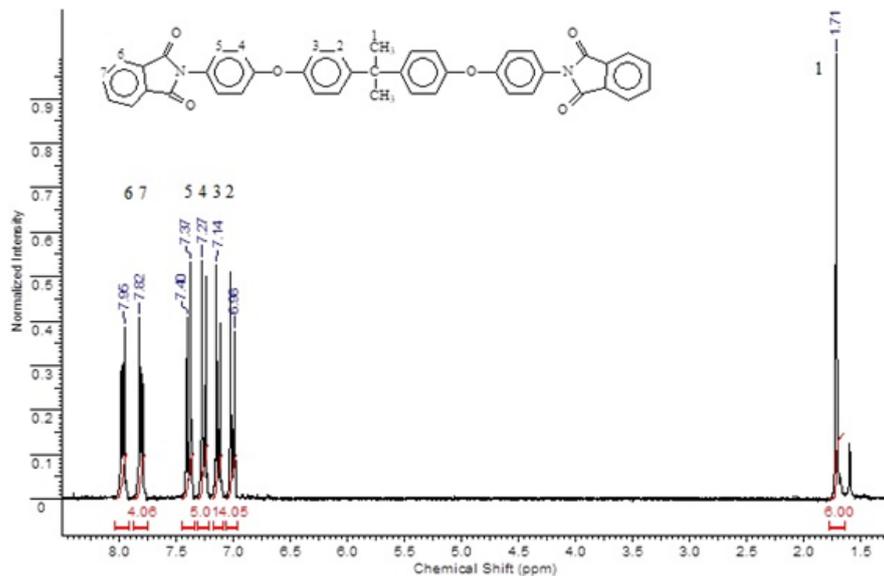


Рисунок 40 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр бис-фталимида

Сравнительные ИК-спектры бис-фталимида **1b** полученного в расплаве бензойной кислоты и с использованием циклизующей системы МТЭОС-ДАБКО представлены на рисунке 41. Видно, что спектры бис-фталимида **1b** полученного разными способами совпадают [175].

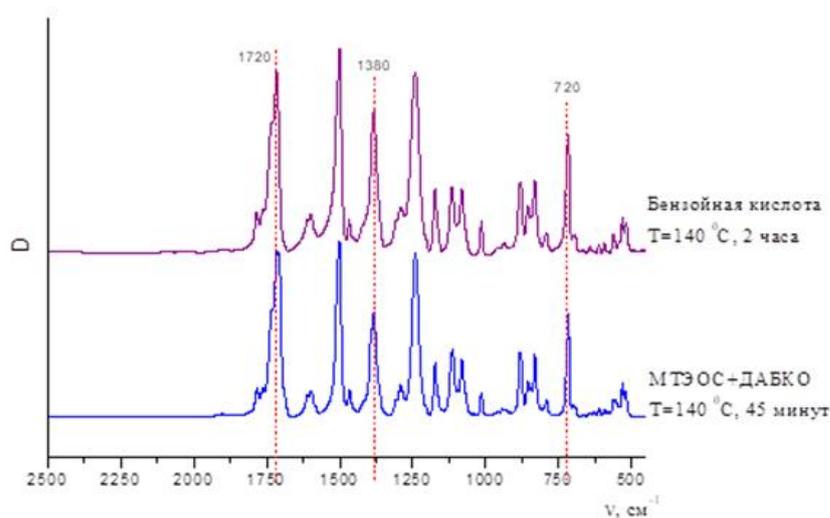


Рисунок 41 – ИК-спектры бис-фталимида (**1b**), полученного с использованием системы МТЭОС+ДАБКО и в расплаве бензойной кислоты

На рисунке 42 приведена кинетическая кривая накопления имидных циклов в ходе термохимической циклодегидратации бис-фталаниловой кислоты **1a** циклизирующей системой МТЭОС-ДАБКО. Из рис.42 видно, что степень конверсии при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  достигает 100% за 40 минут. Из представленных выше данных, можно сделать вывод, что система ДМАА/МТЭОС/ДАБКО может успешно использоваться для имидизации амидокислотных фрагментов.

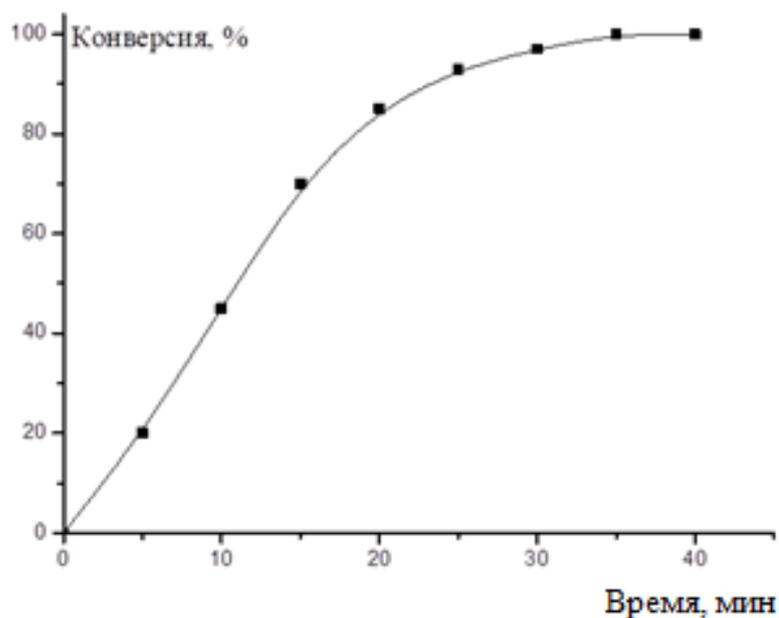
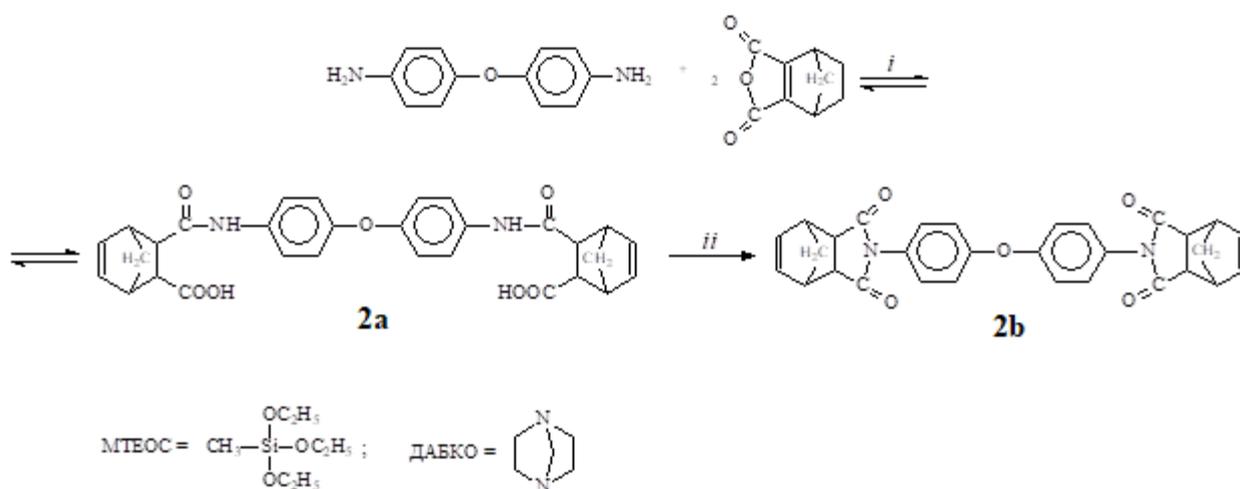


Рисунок 42 – Кинетика имидизации бис-фталаниловой кислоты **1a** в присутствии циклизирующего водоотнимающего агента МТЭОС+ДАБКО,  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для выяснения возможности использования новой циклизирующей системы для получения имидсодержащих соединений с концевыми непредельными группами было синтезировано модельное соединение – бис-амидокислота **2a** на основе ОДА и ЭА с реакционноспособной двойной связью [175]. Термохимическую имидизацию проводили аналогично процессу получения бис-фталимида **1b** (рис.43).



Реагенты и условия: *i*. Диметилацетамид, 25 °С; *ii*. Диметилацетамид, 140 °С, 5 моль МТЕОС, 1 моль ДАБКО.

Рисунок 43 – Схема синтеза бис-имида (**2b**)

Структура модельного бис-имида **2b** с концевыми эндиковыми группами подтверждена методами ЯМР  $^1\text{H}$  (рис.44) и ИК спектроскопии.

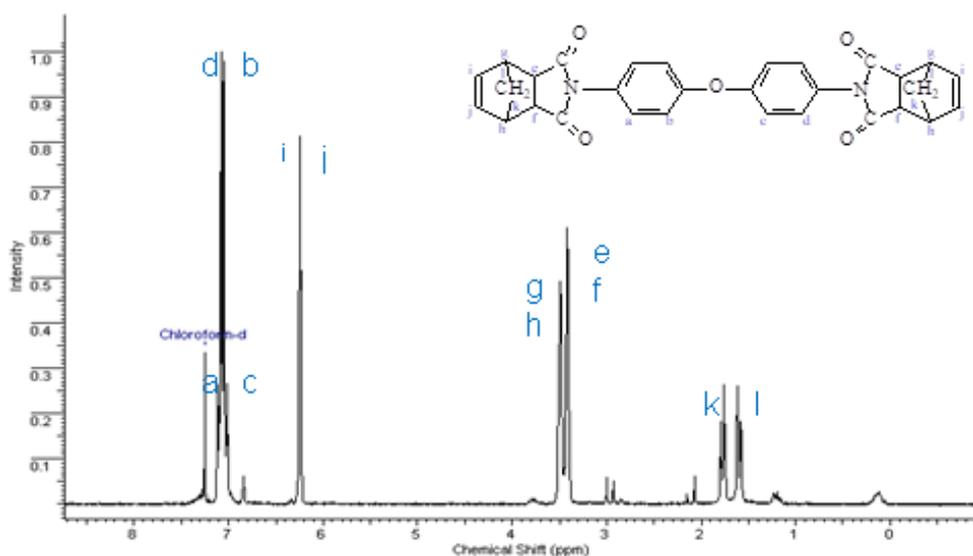


Рисунок 44 –  $^1\text{H}$  NMR спектр бис-имида (**2b**)

На рисунке 45 представлена термограмма ДСК бис-имида **2b**, на которой имеется эндотермический пик в области 250 °С, соответствующий плавлению, а при температуре 330 °С – экзотермический пик, отражающий процесс сшивки по двойной связи эндиковых концевых фрагментов. Полученные данные показывают, что с использованием новой циклизующей системы МТЭОС+ДАБКО можно получать реакционные олигомеры с концевыми эндиковыми группами.

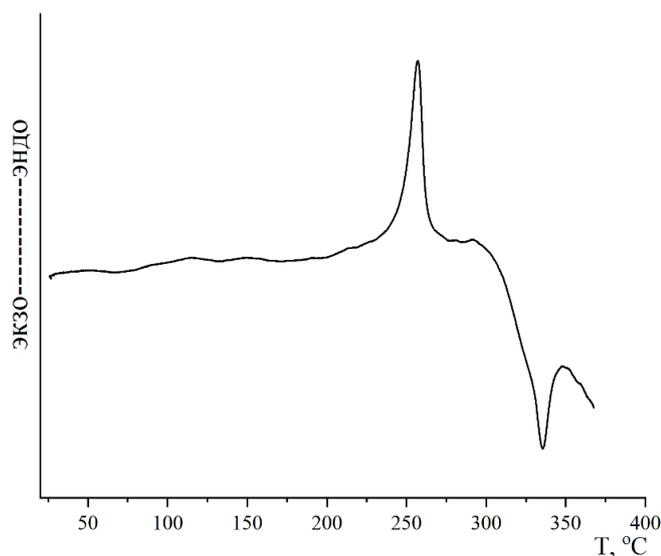


Рисунок 45 – Термограмма ДСК модельного диимида (**2b**)

На примере модельного соединения - бис-амидокислоты **2a** методом ИК-спектроскопии изучали кинетику термохимической циклизации в растворе ДМАА. Из рисунка 46 видно, что за 30 минут конверсия циклодегидратации бис-амидокислоты **2a** в растворе ДМАА в присутствии МТЭОС составила 75% (кривая 2), тогда как при циклизации в чистом растворителе – только 60% (кривая 1). Примечательно, что и в том, и в другом случае конверсия далее практически не увеличивается. Конверсия, близкая к 100% достигается только в присутствии в растворе одновременно МТЭОС и ДАБКО (кривая 3).

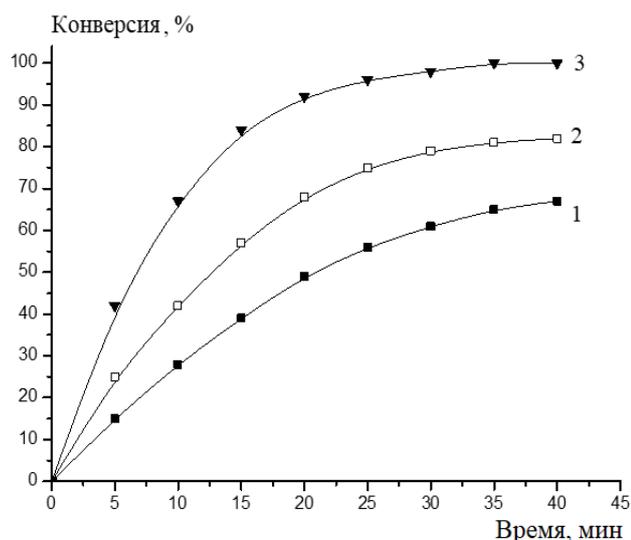


Рисунок 46 – Кинетические кривые термической имидизации бис-амидокислоты **2a** в растворе ДМАА при  $T=140\text{ °C}$  (1); то же в присутствии МТЭОС (2); в присутствии циклизующей системы МТЭОС +ДАБКО (3)

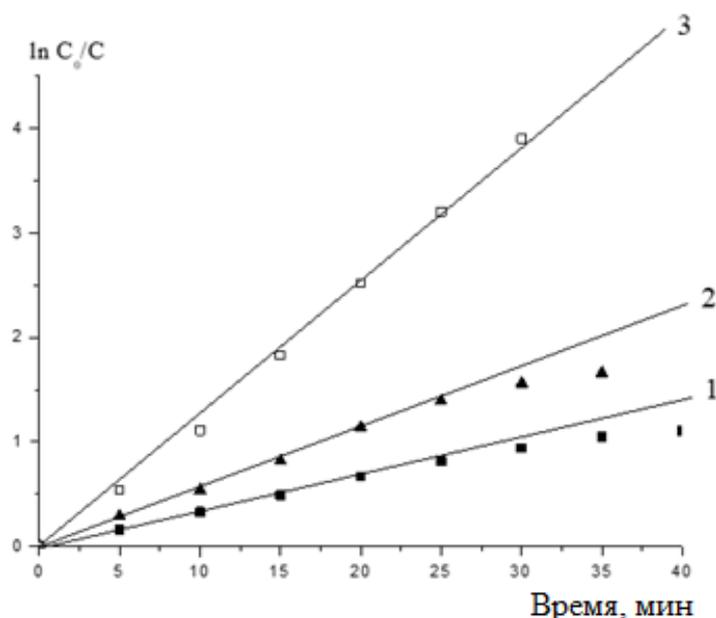
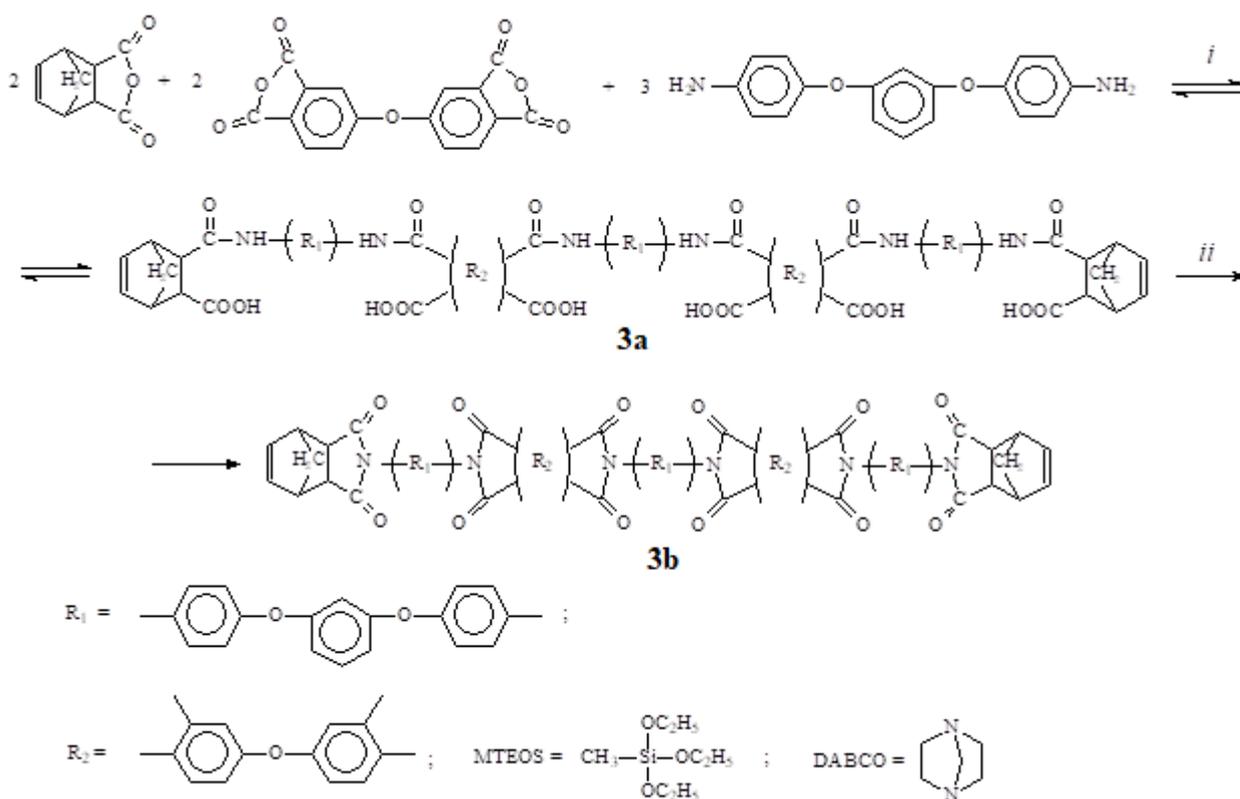


Рисунок 47 – Кинетические анаморфозы кривых накопления имидных циклов при термической имидизации бис-амидокислоты (2а) в растворе ДМАА при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в координатах реакции первого порядка по карбоксиамидным группам (1); то же в присутствии МТЭОС (2); то же в присутствии циклизующей системы МТЭОС +ДАБКО (3)

На рисунке 47 приведены анаморфозы этих зависимостей в координатах реакции первого порядка. При термической циклизации в чистом ДМАА при конверсии выше 50 % наблюдается систематическое отрицательное отклонение от кинетики первого порядка. Как было показано в наших работах [172, 173], подобное поведение связано с тем, что при термической циклизации в растворе, процесс накопления имидных циклов тормозится вследствие протекания реакции распада амидокислотных групп и побочной реакции гидролиза образовавшихся концевых ангидридных групп водой, выделяющейся при циклодегидратации. При добавлении в систему МТЭОС скорость циклизации несколько увеличивается, но отрицательное отклонение от кинетики 1-го порядка сохраняется, что по-видимому, указывает на то, что МТЭОС реагирует с выделяющейся при циклизации водой, но при этом часть воды все-таки остается в системе и может расходоваться на гидролиз ангидридных групп, замедляя процесс циклизации. В отличие от этих опытов, термохимическая циклизация в присутствии системы МТЭОС+ДАБКО в растворе ДМАА, проходит практически до 100%, кинетика накопления имидных циклов

описывается уравнением первого порядка (кривая 3) вплоть до глубоких конверсий; за 35 минут достигается полная конверсия карбоксиамидных групп в имидные циклы.

Для того, чтобы продемонстрировать возможность использования циклизующей системы МТЭОС+ДАБКО для синтеза олигоимидов с реакционными концевыми группами более высокой молекулярной массой, получали олигоамидокислоту **3a** на основе ЭА, Диамина Р и ДФО (рис. 48) [175]. На рис.49 приведены сравнительные ИК-спектры олигоамидокислоты **3a** (спектр 1) и олигоимида **3b**, полученного циклодегидратацией в присутствии системы МТЭОС+ДАБКО в ДМАА при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 35 минут (спектр 2). В спектре 2 появляются полосы поглощения  $1780\text{ см}^{-1}$ ,  $1380\text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют об образовании имидного цикла.



Реагенты и условия: *i.* Диметилацетамид,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; *ii.* Диметилацетамид,  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 моль МТЭОС, 1 моль ДАБКО.

Рисунок 48 – Схема синтеза олигоимида **3b**

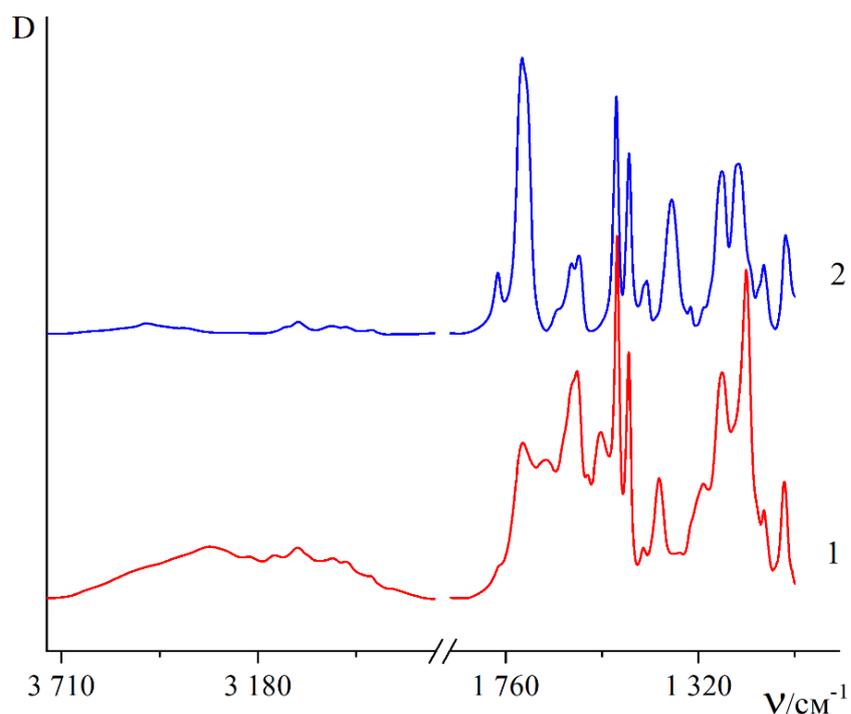


Рисунок 49 – ИК-спектры олигоамидокислоты **3a** (1), олигоимида **3b** (2).

Кривая накопления имидных циклов олигоимида **3b** с использованием циклизующей системы МТЭОС-ДАБКО представлена на рисунке 50. Степень конверсии при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  за время реакции 40-60 минут достигает 99%.

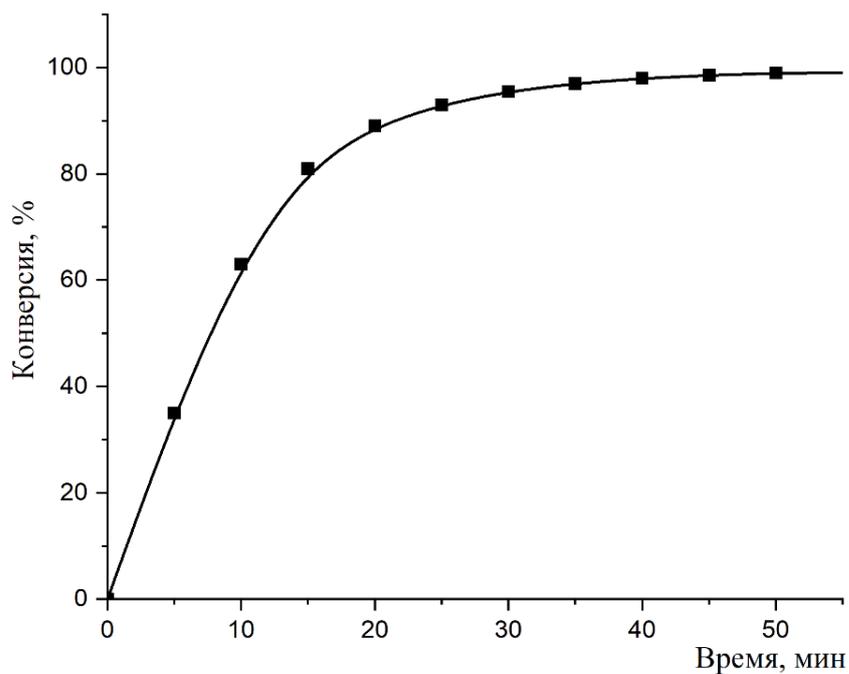


Рисунок 50 – Кинетическая кривая накопления имидных циклов олигоимида **3b** в растворе ДМАА при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в присутствии циклизующей системы МТЭОС +ДАБКО

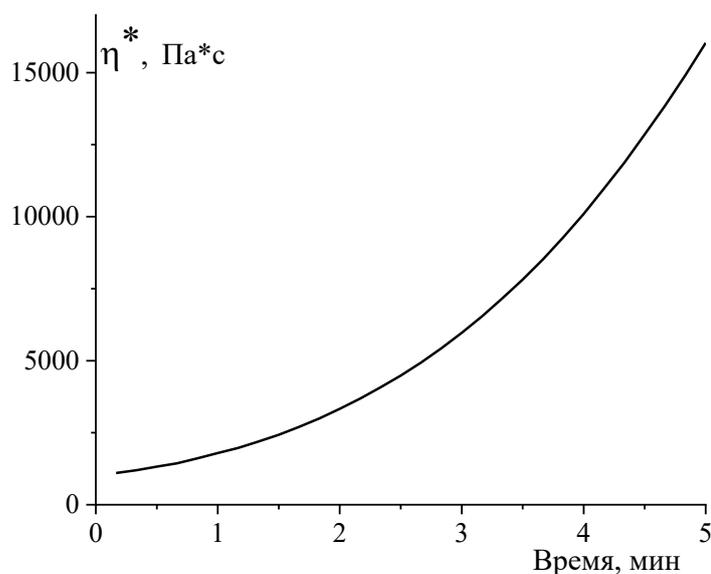


Рисунок 51 – Кинетика нарастания комплексной вязкости расплава олигоимида **3b** в изотермическом режиме при 320 °С.

Олигоимид **3b**, выделенный из реакционной системы, представляет собой порошкообразный продукт, размягчающийся при нагревании до 170-190 °С. Процесс сшивки олигоимида **3b**, как и для модельного соединения **2b**, начинается при температуре выше 300 °С. На рисунке 49 приведена кривая нарастания комплексной вязкости расплава ( $\eta^*$ ) олигоимида **3b** во времени в изотермических условиях (320 °С). Из рис. 51 видно, что за 5 минут в этих условиях значение  $\eta^*$  возрастает от  $1 \cdot 10^3$  до  $1.6 \cdot 10^4$  Па·с. Таким образом, процесс сшивания интенсивно протекает при температуре выше 300 °С. Относительно высокое значение комплексной вязкости в начальной точке связано с тем, что процесс сшивки начинается уже во время термостатирования образца до начала измерения.

При обработке олигоимида **3b** в термопрессе при 350 °С была получена прочная гибкая пленка, не растворимая в обычных органических растворителях. По данным ДСК и ТМА,  $T_g$  составляет 220 °С (рис.52). Данные ТГА позволяют характеризовать полимер как достаточно термостойкий материал: температура 5%-ой потери массы в атмосфере аргона составляет 480 °С (рисунок 53) [175].

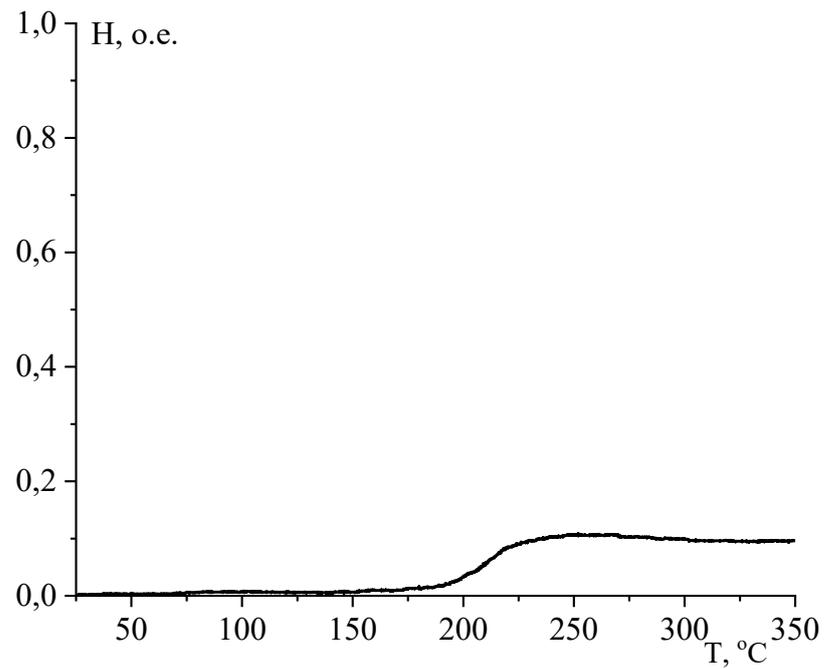


Рисунок 52 – Термограмма ТМА термообработанного олигоимида **3b**

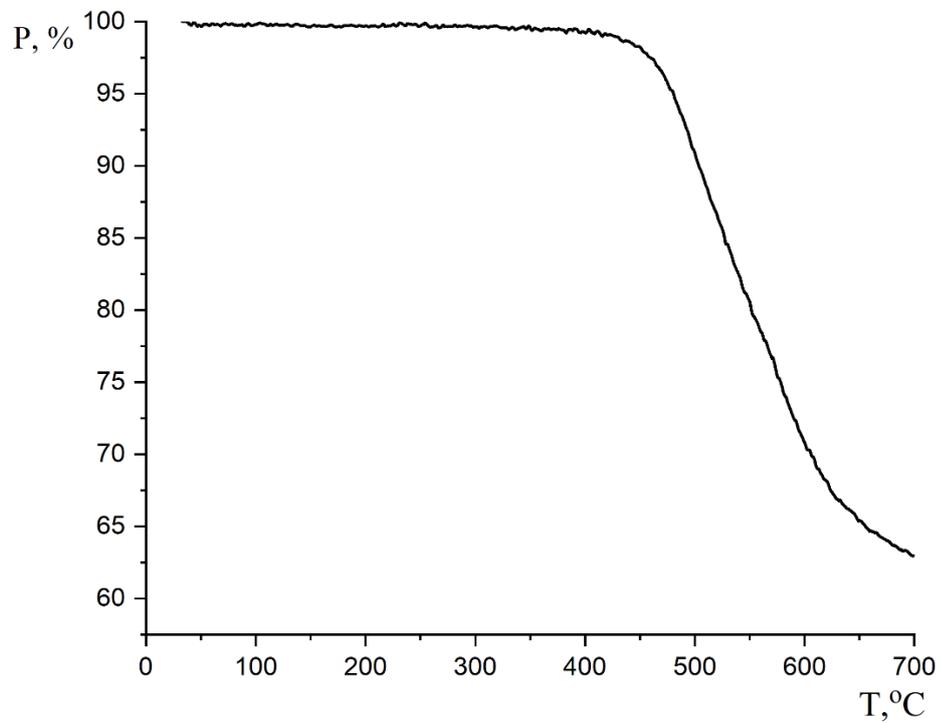


Рисунок 53 – Термограмма ТГА термообработанного олигоимида (**3b**) в атмосфере аргона

Таким образом, на основании представленных данных, в настоящей диссертационной работе показано, что при использовании циклизирующей системы МТЭОС+ДАБКО в растворе ДМАА при 140 °С можно синтезировать олигоимиды с концевыми эндиковыми группами. При этом скорость процесса и конечная конверсия образования имидных циклов существенно выше, чем при проведении процесса в чистом ДМАА. Новая циклизирующая система может быть использована и в других полиимидных синтезах.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально изучены кинетические закономерности процесса получения модельного растворимого полиимида на основе 2,2-бис(4-аминофеноксифенил)пропана (диамин А) и диангирида 2,2-бис[(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана (диангидрид А). термической имидизацией соответствующей ПАК в N,N-диметилацетамиде в диапазоне 120-160° С.

2. С использованием средств математического моделирования проведен кинетический анализ данного процесса как сложной химической реакции, включающей пять элементарных реакций: имидизации карбоксиамидных звеньев, образования и распада ПАК и обратимого гидролиза ангидридных групп; для четырех из и указанных пяти элементарных реакций в независимых экспериментах определены экспериментальные значения констант скорости и энергии активации в диапазоне 120-160°С.

3. В рамках использованной кинетической схемы получено адекватное описание экспериментальных данных по накоплению имидных циклов; при этом учет реакции гидролиза промежуточно образующихся конечных ангидридных групп олигомеров принципиально важен: без него не удастся объяснить основные закономерности, наблюдаемые в эксперименте.

4. Предложенная математическая модель процесса имидизации ПАК в растворе позволяет рассчитать изменение молекулярной массы образующегося полиимида во времени. После резкого падения в начале процесса она постепенно возрастает со скоростью, которая зависит от исходной концентрации ПАК и текущего содержания остаточной воды, участвующей в реакции гидролиза и переводящей реакционные группы в латентное состояние.

5. Предложенная методология проведения кинетического анализа применима для получения лаков на основе полностью циклизованных растворимых полиимидов разного химического строения, причем, процесс может быть осуществлен не в две, а в одну стадию. Это может быть полезно для полиимидных

покрытий, которые можно получать при температуре более низкой чем для твердофазной имидизации ПАК.

6. Предложен новый способ получения низкомолекулярных реакционных олигоимидов с концевыми эндиковыми группами одностадийной полициклоконденсацией в растворе в N,N-диметилацетамиде при 140-150 °С в присутствии циклизующей системы метилтриэтоксисилан-третичный амин.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает огромную благодарность своему научному руководителю профессору д.х.н. Кузнецову Александру Алексеевичу за его терпение, помощь, поддержку и неоценимый вклад в мою диссертационную работу. За время нашей совместной работы он меня многому научил, и его заслуга ещё и в том, что он продолжал верить в меня даже в те трудные моменты на нашем нелегком пути, когда я сам сильно сомневался в своих силах.

Автор выражает благодарность сотрудникам ЦКП ИСПМ РАН за инструментальную поддержку.

Автор выражает признательность всем сотрудникам Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН за дружескую атмосферу, помощь и поддержку.

Автор выражает благодарность Караханяну Михаилу Александровичу за терпение, всестороннюю поддержку и создание условий для подготовки работы к защите.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ**

N-МП – N-метилпирролидон

Tg – температура стеклования

АЦН - ацетонитрил

БЗФ – бензофенонтетракарбоновый диангидрид

ДАБКО - 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан

Диамин А – 2,2-пропилиден-бис(1,4-фениленоксианилин)

Диамин Р - 1,3-бис(4-аминофенокси) бензол

Диангидрид А – Ангидрид 2,2-пропилиден-бис(1,4-фениленокси)дифталевой кислоты

ДМАА – N,N-диметилацетамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – N,N-диметилформаид

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ДУ – дифференциальные уравнения

ДФО - 4,4'-оксидифталевый ангидрид

кг – килограмм

КМ – композиционный материал

КТР – коэффициент теплового расширения

ММ – молекулярная масса

МТЭОС - метилтриэтоксисилан

ОДА – 4,4'-оксидианилин

ПАК – полиамидокислота

ПИ – полиимид

ПМ – полиимидный материал

ПМДА – пиромеллитовый диангидрид

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ - тетрагидрофуран

ТМА – термомеханический анализ

ФА – фталевый ангидрид

ФК – фталевая кислота

ЭА – эндиковый ангидрид

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бессонов, М.И. Полиимиды - класс термостойких полимеров. / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус // Л.: Наука. - 1983. - С.328.
2. Yang, S.Y. *Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications* / S.Y. Yang // Elsevier - 2018. - P.468.
3. Mittal, K.L. *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications* / Mittal, K.L. eds. // Utrecht: VSP. - 2001. - V.1. – P.320.
4. [https://polyprofi.ru/blogs/Blog\\_Igor\\_Tsapenko/polucheniya-i-primeneniya-poliimidnykh-materialov.php](https://polyprofi.ru/blogs/Blog_Igor_Tsapenko/polucheniya-i-primeneniya-poliimidnykh-materialov.php)
5. Leon, A.C. *High Performance Polymer Nanocomposites for Additive Manufacturing Applications* / A.C. Leon, Q. Chen, N.B. Palaganas, J.O. Palaganas, J. Manapat, R.C. Advincula // *Reactive and Functional Polymers*. – 2016. – P.1-64.
6. Xu, Z. *Recent development of polyimides: Synthesis, processing, and application in gas separation* / Z. Xu, Z.L Croft, D. Guo, K. Cao, G. Liu. // *J Polym Sci*. – 2021. - P.1–20.
7. *Polyimide Film Market Analysis And Segment Forecasts to 2025. Polyimide Film Market Analysis By Application (Flexible Printed Circuit, Wire & Cable, Pressure Sensitive Tape, Specialty Fabricated Product, Motor/Generator), By End-use, And Segment Forecasts, 2018–2025.* // <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyimide-film-market>].
8. Hergenrother, P.M. *The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/high temperature polymers: an overview* / P.M. Hergenrother // *High Performance Polymers*. - 2003. - V.15. - № 1. – P.3-45.
9. Liaw, D.J. *Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications* / D.J. Liaw, K.L. Wang, Y.C. Huang, K.R. Lee, J.Y. Lai, C.S. Ha // *Progress in Polymer Science*. - 2012. – V.37. – P.907-974.

10. Ni, H.J. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications / H.J. Ni, J.G. Liu, Z.H. Wang, S.Y. Yang // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. - 2015. – V.28. – P.16–27.
11. Minton, T.K. Atomic Oxygen Effects on POSS Polyimides in Low Earth Orbit / T.K. Minton, M.E. Wright, S.J. Tomczak, S.A. Marquez, L Shen, Brunsvold and B.J. Petteys // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – V.4. - №2. – P.492–502.
12. Xiang, Z. Ultra-thin flexible polyimide neural probe embedded in a dissolvable maltose-coated microneedle / Z Xiang, S.C. Yen, N. Xue, T. Sun, W.M. Tsang, S. Zhang, L.D. Liao, N.V. Thakor and C. Lee // *J. Micromech. Microeng.* - 2014. – V/24/ - P.1-15.
13. Пат. № 5525405 США. Adhesiveless aromatic polyimide / D.E. Coverdell, H.V. Gumm, M.E. McAlees; заявитель и патентообладатель EI du Pont de Nemours and Co. – заявл. 1994.12.14; опубл. 1969.06.11. – 9 с.
14. Kreuz, J.A. Polyimide Films / J.A. Kreuz, J.R. Edman // *Adv. Mater* - 1998. – V.10. - №15. – P.1229-1232.
15. urRehman, S. Thermally and hydrolytically stable polyimides containing naphthalimide units / S. urRehman, P. Li, H. Zhou, X. Zhao, G. Dang, C. Chen // *Polymer Degradation and Stability*. - 2012. – V.97. - №9. – P.1581–1588.
16. Chen, K.-M. Studies on the adhesion of polyimide coatings on copper foil / K.-M. Chen, S.-M. Ho, T.-H. Wang, J.-S. King, W.-C. Chang, R. Cheng, A. Hung // *J Appl. Polym Sci.* – 1992. - V.45. - №6. - P.947-956.
17. Feng, J. Study on Thermal Conductivities of Aromatic Polyimide Aerogels / J.Feng, X.Wang, Y. Jiang, D. Du, J. Feng // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V.8. - №20. – P. 12992–12996.
18. Jianga, L.Y. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation / L.Y. Jianga, Y. Wangb, T.-S. Chunga, X.Y. Qiaob, J.-Y. Lai // *Progress in Polymer Science*. - 2009. – V.34. – P.1135–1160.
19. Астахин, В.В. Электроизоляционные лаки, пленки и волокна / В. В. Астахин, Трезвов В. В., Суханова И. В. // М.: Химия. – 1986. – С. 160.

20. Skontorp, A. Strength and failure mechanisms of polyimide-coated optical fibers / A. Skontorp // *Smart Structures and Materials. Proceedings of SPIE.* – 2000. - V.3986. – P.240–251.
21. Dikshit, A.K. Continuous flow of polyimide coating on silica optical fibre and its characterization / A.K. Dikshit // *J Plast Technol.* – 2016. - V.20. - №2. - P.401–423.
22. Song, J. Co-polyimide-coated polyethylene separators for enhanced thermal stability of lithium ion batteries / J Song, M.-H. Ryou, B. Son, J.-N. Lee, D.J. Lee, Y.-M. Lee, J.W. Choi, J.-K. Park // *Electrochimica Acta.* – 2012. - V.85. - P.524–530.
23. Sugimoto, E. Applications of polyimide films to the electrical and electronic industries in Japan / Sugimoto E. // *Electr Insul Mag.* – 1989. - V.5. - №1. – P.15–23.
24. Gao, H. Study on performances of colorless and transparent shape memory polyimide film in space thermal cycling, atomic oxygen and ultraviolet irradiation environments / H. Gao, X. Lan, L. Liu, X. Xiao, Y. Liu, J. Leng // *Smart Materials and Structures.* – 2017. - V.26. - №9. - P.1-13.
25. Sidorov, V. Polyimide coating on non-planar microelectronic devices: characterization of vacuum drying effects by a new ‘flip–paste’ back-etching method / V. Sidorov, A. Shai, D. Ritter, Y. Paz // *Surface and Coating Technology.* – 1999. - V.122. - №2–3. - P.214–218.
26. Пат. № 0127529 США. Polyimide for flexible displays, flexible displays, and methods for making flexible displays / Y.Q. Liu, Y. Han, M. Lin, D. Zhang, C. Liu, J.T. Kennedy; заявитель и патентообладатель Honeywell International Inc. – заявл. 2018.10.18; опубл. 2019.05.02. – 90 с.
27. Пат. № 0271135 США. Medical devices with aromatic polyimide coating / C. Minar, A. Senn, W. Whealon, B. Rittenour; заявитель и патентообладатель Lake Region Mfg In. – заявл. 2005.05.25; опубл. 2006.06.30. – 17 с.
28. Stolov, A.A. Optical fibers with polyimide coatings for medical applications / A.A. Stolov, B.E. Slyman, D.A. Simoff, A.S. Hokansson, R.S. Allen, J.P. Earnhardt // *Design and Quality for Biomedical Technologies.* - 2012. - V.8215. – P.1-10.

29. Li, P. Highly stable copper wire/alumina/polyimide composite films for stretchable and transparent heaters / P. Li, J. Ma, H. Xu, X. Xue, Y. Liu // *J. Mater. Chem.* – 2016. - V.4. - №16. - P.3581–3591.
30. Dai, J. Ultrathin, layered polyamide and polyimide coatings on aluminum / J. Dai, D.M. Sullivan, M.L. Bruening // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. - V.39. - №10. – P.3528–3535.
31. Huttunen-Saarivirta, E. Corrosion protection of galvanized steel by polyimide coatings: EIS and SEM investigations / E. Huttunen-Saarivirta, V. Yudin, L. Myagkova, V. Svetlichnyi // *Progress in Organic Coatings.* – 2011. - V.72. - №3. - P.269–278.
32. Gorlach, B. Future polyimide coatings used in high loaded bearings / B. Gorlach, W. Holweger // *Industrial Lubrication and Tribology.* – 2005. - V.57. - №5. - P.197–201.
33. Aslam, M. Polyimide membrane for micro-heated gas sensor array / M. Aslam, C. Gregory, J. Hatfield // *Sens Actuators B Chem.* – 2004. - V.103. - №1–2. – P.153–157.
34. Briand, D. Micro-hotplates on polyimide for sensors and actuators / D. Briand, S. Colin, A. Gangadharaiah, E. Vela, P. Dubois, L. Thiery, N.F. De Rooij // *Sens Actuators A Phys.* – 2006. - V.132. - №1. - P.317–324.
35. Wu, H. Polar-groups-modified polyimide based on a fiber Bragg grating for relative humidity sensors / H. Wu, T. Sun, J. Peng, J. Dai, M. Yang // *Applied Optics.* – 2006. - V.59. - №8. - P.2468–2473.
36. Cakir, M. Coating properties of 1H,1H-perfluorooctylamine-terminated polyimides based on hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride and 1,4,5,8 naphthalenetetracarboxylic dianhydride / M. Cakir, E. Akin, R. Artir // *J Coat Technol.* – 2019. – V.16. - №3. – P.699–710.
37. Zhi, X Synthesis and characterization of soluble ester-containing polyimide alignment layers with high voltage holding ratio features and potential applications in TFT-LCDs / X. Zhi, H. Bi, J. Liu, Y. Gao, Y. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, X. Wu, X. Zhang // *Express Polym Lett.* – 2019. – V.13. - №10. – P.923–936.

38. Li, J. A low-cost and high-performance sulfonated polyimide proton-conductive membrane for vanadium redox flow/static batteries / J. Li, X. Yuan, S. Liu, Z. He, Z. Zhou, A. Li // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2017. – V.9. - №38. – P.32643–32651.
39. Meador, M.A. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine / M.A. Meador, E.J. Malow, R. Silva, S. Wright, D. Quade, S.L. Vivod, et al // *ACS Appl Mater Interfaces*. - 2012. – V.4. - №2. – P.536–44.
40. Zhang, X. Double-cross-linking strategy for preparing flexible, robust, and multifunctional polyimide aerogel / X. Zhang, W. Li, P. Song, B. You, G. Sun // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V.381.
41. Wu, T. Attapulgite-reinforced polyimide hybrid aerogels with high dimensional stability and excellent thermal insulation property / T. Wu, J. Dong, G. Xu, F. Gan, X. Zhao, Q. Zhang // *Polymer*. - 2019. – V.176. – P.196–205.
42. Meador, M.A. Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels / M.A. Meador, C.R. Aleman, K. Hanson, N. Ramirez, S.L. Vivod, N. Wilmoth, L. McCorkle // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – V.7. - №2. – P.1240–1249.
43. Shen, D. Synthesis and properties of flexible polyimide aerogels with high thermal resistance / D. Shen, G. Fang, J. Liu, S. Yang // *Aerosp Mater Technol*. – 2014. – V.44. - №1. – P.57–61.
44. [https://www.nasa.gov/directorates/spacetech/game\\_changing\\_development/HIAD/hiad-app.html](https://www.nasa.gov/directorates/spacetech/game_changing_development/HIAD/hiad-app.html).
45. <https://www.jpl.nasa.gov/infographics/infographic.view.php?id=10728>.
46. Zhu, Z. Fiber reinforced polyimide aerogel composites with high mechanical strength for high temperature insulation / Z. Zhu, H. Yao, F Wang, J. Dong, K. Wu, J. Cao, et al // *Macromolecular Materials and Engineering*. - 2019. – V.304. - №5.
47. Zhu, Z. High-mechanical-strength polyimide aerogels crosslinked with 4, 4' -oxydianiline-functionalized carbon nanotubes / Z. Zhu, H. Yao, J. Dong, Z. Qian, W Dong, D. Long // *Carbon*. - 2019. – V.144. – P.24–31.
48. Zuo, L. Graphene/montmorillonite hybrid synergistically reinforced polyimide composite aerogels with enhanced flame-retardant performance / L. Zuo, W. Fan, Y.

Zhang, L. Zhang, W. Gao, Y. Huang, et al. // *Compos Sci Technol.* - 2017. – V.139. – P.57–63.

49. Nguyen, B.N. Polyimide cellulose nanocrystal composite aerogels / B.N. Nguyen, E. Cudjoe, A. Douglas, D. Scheiman, L. McCorkle, M.A. Meador, et al. // *Macromolecules.* - 2016. – V.49. - №5. – P.1692–1703.

50. Shi, B. Fabrication and applications of polyimide nano-aerogels / B. Shi, B. Ma, C. Wang, H. He, L. Qu, B. Xu, Y. Chen // *Composites.* – 2021. - Part A. - №143.

51. Chen, W. Recent progress on polyimide aerogels against shrinkage: a review / W. Chen, X. Zhou, M. Wan // *J Mater Sci.* – 2022. - №57. – P.13233–13263.

52. Kawagishi, K. Superior nanoporous polyimides via supercritical CO<sub>2</sub> drying of jungle-gym-type polyimide gels / K. Kawagishi, H. Saito, H. Furukawa, K. Horie // *Macromol Rapid Commun.* - 2007. – V.28. - №1. – P.96–100.

53. Imai, Y. Recent progress in synthesis of polyimides / Y. Imai // *J Photopolym Sci Technol.* - 1994. – V.7. – №2. - P.251–256.

54. Okamoto, K. Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups / K. Okamoto, H. Wang, T. Ijuin, S. Fujiwara, K. Tanaka, H. Kita // *Journal of Membrane Science.* - 1999. – V.157. – P.97–105.

55. Xiao, S. Synthetic 6FDA-ODA co-polyimide membranes for gas separation and pervaporation: functional groups and separation properties / S. Xiao, R. Huang, X. Feng // *Polymer.* - 2007. – V.48. – P.5355–5368.

56. Ghosh, M.K. Polyimides: Fundamentals and Applications / M.K. Ghosh, K.L. Mittal, eds. // New York: Marcel Dekker. - 1996. – P.898.

57. Bower, G.M. Aromatic polyimides / G.M. Bower, L.W. Frost // *J. Polym. Sci.* – 1963. - Part A. - №1. P.3135-3150.

58. Dine-Hart, R.A. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides / R.A. Dine-Hart, W.W. Wright // *Journal of applied polymer science.* - 1967. - V.11. – P.609-627.

59. Виноградова, С.В. Синтез и свойства некоторых жирноароматических полиимидов / С.В. Виноградова, Н.А. Чурочкина, Я.С. Выгодский и др. // Высокомолекулярные соединения . - 1971. - Т.13. – Серия А. - С.1146;
60. Виноградова, С.В. О некоторых закономерностях реакции получения полиимидов одностадийной высокотемпературной полициклизацией / С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский, В.В. Коршак и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1970. - Т.12. – Серия А. - С.1987
61. Critchley, J.P. Perfluoroalkylene-Linked Aromatic Polyimides. Physical Characteristics I. Synthesis, Structure, and Some General / J.P. Critchley, P.-A. Grattan, M.A. White, J. S. Pippett // Journal of polymer science. – 1972. - PART A-1. – V.10. – P.1789-1807.
62. King, J.J. Polyimides / J.J. King, B.H. Lee. // High Performance Polymers: Their Origin and Development. – 1986. – P.317–333.
63. Dorr, M. Polyimides derived from cyclooctadiene dianhydrides / M. Dorr, M. Levy // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. – 1975. – V.13. - №1. – P.171-187.
64. Мой, Т. М. Synthesis of soluble polyimides and functionalized imide oligomers via solution imidization of aromatic diester-diacids and aromatic diamines / Т. М Мой, С.Д. DePorter, J.E. McGrath // Polymer. – 1993. – V.34. - №4. – P.819–824.
65. Коршак, В.В. Синтез ароматических полиимидов двухстадийной полициклизацией 2,5-дикарбометокситерефталойлхлорида с диаминами / В.В. Коршак, С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский, З.В. Геращенко и др // Высокомолекулярные соединения. - 1971. - Т.13. – Серия А. - С.1190.
66. Харьков, С.Н. Ароматические полиимиды из этерифицированных полиамидокислот / С.Н. Харьков, Е.П. Краснов, З.Н. Лаврова, С. А. Баранова, В.П. Аксенова, А. С. Чеголя // Высокомолекулярные соединения. - 1971. - Т.13. – Серия А. - С.833.
67. Слонимский, Г.Л. Исследование некоторых особенностей циклизации поли-(о-эфиро)амидов в твердом состоянии / Г.Л. Слонимский, Я.С. Выгодский, З.В. Геращенко, Ф.Н. Нурмухаметов, А.А. Аскадский, В.В. Коршак, С.В.

Виноградова, Е.М. Белавцева // Высокомолекулярные соединения. - 1974. - Т.16. – Серия А. - С.2449.

68. Takekoshi, T. Polymer syntheses via aromatic nitro displacement reaction / T. Takekoshi, J.G. Wirth, D.R. Heath, J.E. Kochanowski, J.S. Manello, M.J. Webber // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1980. – V.18. - №10. – P.3069–3080.

69. Iler, L. Sorption and Transport of Physically and Chemically Interacting Penetrants in Kapton Polyimide / L. Iler, W.J. Koros, D.K. Yang, R. Yui // Polyimides. – 1984. - P.443-460.

70. Пат. № 4868271 США. Novel aromatic polymers / К.Ж. Дайл, Р. Хорнер, Н.С. Горс, В. Янсонс, Р.Н. Уайтли; заявитель и патентообладатель Raychem. Corp. – заявл. 1985.10.22; опубл. 1989.09.19. – 21 с.

71. Liu, X.-Q. Synthesis and Properties of AB-Type Semicrystalline Polyimides Prepared from Polyamic Acid Ethyl Ester Precursors / X.-Q. Liu, M. Jikei, M. Kakimoto // Macromolecules. – 2001. – V.34. - №10. – P.3146–3154.

72. Кацараева, Р.Д. Силилирование в химии полимеров / Р.Д. Кацараева, Я.С. Выгодский // Успехи химии. – 1992. - Т.61. - Вып.6. – С.1142-1181.

73. Watanabe, Y. Synthesis of Wholly Alicyclic Polyimides from N-Silylated Alicyclic Diamines and Alicyclic Dianhydrides / Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda // Macromolecules. – 2002. – V.35. – P.2277-2281.

74. Kuznetsov, A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium / A.A. Kuznetsov // High Perform. Polym. - 2000. - V.12. - №3. - P.445–460.

75. Frost, L.W. Spontaneous Degradation of Aromatic Polypyromellitic Acids / L.W. FROST, I. KESSE // Journal of Applied Polymer Science. – 1964. - V.8. - P.1039-1051.

76. Sroog, C.E. Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids / C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, K.L. Olivier // Journal of polymer science. – 1965. - Part.A. - V.3. - P.1373-1390.

77. Ардашников, А.Я. Равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами и его роль в синтезе полиимидов

/ А.Я. Ардашников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников. // Высокомолекулярные соединения. – 1971. - Т.13. – Серия А. - С.1863-1869.

78. Праведников, А.Н. Некоторые закономерности синтеза термостойких гетероциклических полимеров / А.Н. Праведников, И.Е. Кардаш, Н.П. Глухоедов, А.Я. Ардашников // Высокомолекулярные соединения. – 1973. - Т.15. – Серия А. - С.349-358.

79. Нечаев, П.П. О механизме образования и распада полиимидов / П.П. Нечаев, Я.С. Выгодский, Г.Е. Заиков, С.В. Виноградова. // Высокомолекулярные соединения. – 1976. - Т.8. – Серия А. – С.1667-1679.

80. Виноградова, С.В. Исследование кинетики образования полиимидов в растворе / С.В. Виноградова, З.В. Геращенко, Я.С. Выгодский, Ф.Б. Шерман, В.В. Коршак // Доклады Академии наук СССР. – 1972. - Т.203. - №4. – С.821.

81. Геращенко, З.В. О кинетике образования полиимидов высокотемпературной полициклизацией / З.В. Геращенко, Я.С. Выгодский, Г.Л. Слонимский, А.А. Аскадский, В.С. Цапков, С.В. Виноградова, В.Г. Дашевский, В.А. Климова, Ф.Б. Шерман, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. – 1973. - Т.15. – Серия А. - №8. - С.1718-1730.

82. Кальниньш, К.К. Изучение реакции поликонденсации ароматических диаминов с пиромеллитовым диангидридом / К.К. Кальниньш, Е.Ф. Федорова, И.В. Новожилова, Б.Г. Беленький, М.М. Котон // Доклады Академии наук СССР. – 1970. - Т.195. - №2. - С.364-367.

83. Котон, М.М. Изучение процесса образования, структуры и свойств ароматических полиимидов (полиаримидов) / М.М. Котон // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т.13. – Серия А. - №6. - С.1348-1357.

84. Котон, М.М. Исследование реакции образования полиамидокислот / М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Н.А. Адрова, К.К. Калниньш, А.М. Дубнова, В.М. Светличный // Высокомолекулярные Соединения. – 1974. - Т.16. – Серия А. - №9. – С.2081-2086.

85. Выгодский, Я.С. Исследование кинетики образования кардовых полиамидокислот / Я.С. Выгодский, Т.Н. Спирина, П.П. Нечаев, Л.И. Чудина, Г.Е.

Заиков, В.В. Коршак, С.В. Виноградова // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – Т.19. – Серия А. - №7. - С.1516-1522.

86. Ардашников, А.Я. К вопросу об ИК-спектроскопическом методе изучения кинетики поликонденсации / А.Я. Ардашников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников // Высокомолекулярные Соединения. – 1977. - Т.19. – Серия Б. - №12. - С.915-917.

87. Ардашников, А.Я. Побочные реакции при синтезе полипиромеллитамидокислот. Реакция пиромеллитового диангидрида с амидными растворителям / А.Я. Ардашников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения. -1974. - Т.16. – Серия Б. - №5. - С.368-369.

88. Карякин, Н.В. Термодинамика синтеза поли-(*p,p'*-дифениленоксид)пиромеллитимида / Н.В. Карякин, Н.Г. Бажан, В.Н. Сапожников, К.Г. Швецова, Г.Л. Берестнева, А.Н. Ломтева, Ю.Б. Зимин, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. – 1977. - Т.19. – Серия А. - №7. - С.1541-1548.

89. Чернова, А.Г. Образование поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида методом термической циклизации в растворе / А.Г. Чернова, Л.С. Бублик, Л.П. Родионов, А.В. Иванова, В.Д. Воробьева // Пластические массы. – 1975. - №3. – С.11.

90. Карякин, Н.В. Термодинамика реакций ароматических диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот / Н.В. Карякин, И.Б. Рабинович, Н.Г. Пальцева // Высокомолекулярные соединения. – 1978. - Т.20. – Серия А. - №9. - С.2025-2029.

91. Коршак, В.В. Кинетика образования в растворе полиимиды на основе бис-(4-амино-3-метоксифенил)метана и пиромеллитового диангидрида / В.В. Коршак, Г.М. Цейтлин, О.С. Журавков, Ф.Б. Шерман, В.А. Климова // Высокомолекулярные соединения. – 1974. - Т.16. – Серия Б. - №2. - С.99-103.

92. Светличный, В.М. Реакционная способность ароматических диаминов в реакции образования полиамидокислот / В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев, Н.А. Адрова, М.М. Котон // Журнал органической химии. – 1974. – Т.Х. - Вып.9. - С.1896-1900.

93. Kaas, R.L. Autocatalysis and equilibrium in polyimide synthesis / R.L. Kaas // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1981. – V.19. - №9. - P.2255–2267.
94. Соломин, В.А. Особенности кинетики ацилирования аминов ангидридами ароматических и алициклических карбоновых кислот / В.А. Соломин, И.Е. Кардаш, Ю.С. Снаговский, П.Е. Мессерле, Б.А. Жубанов, А.Н. Праведников // *Доклады Академии наук СССР*. – 1977. - Т.236. - №1. - С.139-142.
95. Dine-Hart, R.A. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides / R.A. Dine-Hart, W.W. Wright // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1967. - V.11. - P.609-627.
96. Кардаш, Е.И. Кинетика термической циклодегидратации ароматических поли-о-оксиамидов в полибензоксазолы / Е.И. Кардаш, А.Я. Ардашников, В.С. Якубович, Г.И. Браз, А.Я. Якубович, А.Н. Праведников // *Высокомолекулярные соединения*. – 1967. – Т.9. – Серия А. - С.1914.
97. Korshak, V.V. Synthesis and Investigation of the Properties of CardoCopolyimides with Different Microstructure / V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ya. S. Vygodskii, Z. M. Nagiev, Ya. G. Urman, S. G. Alekseeva, I. Ya. Slonim // *Makromol. Chem.* – 1983. - №184. – P. 235-252.
98. Houlihan, F.M. Synthesis and Characterization of the tert-Butyl Ester of the Oxydianiline/Pyromellitic Dianhydride Polyamic Acid / F.M. Houlihan, B.J. Bachman, C.W. Wilkins, Jr., and C.A. Pryde // *Macromolecules*. – 1989. –V.22. – P.4477-4483.
99. Seo, Y. Kinetic Study of the Imidization of a Poly(ester amic acid) by FT-Raman Spectroscopy / Y. Seo, S.M. Lee, D.Y. Kim, and K.U. Kim // *Macromolecules*. – 1997. – V.30. – P.3747-3753
100. Becker, K.H. Para-Linked Aromatic Poly(amic ethyl ester)s: Precursors to Rodlike Aromatic Polyimides. 1. Synthesis and Imidization Study / K.H. Becker, H.W. Schmidt // *Macromolecules*. – 1992. – V.25. – P.6784-6790.
101. Sroog, C.E Polyimides / C.E. Sroog // *Progress in Polymer Science*. – 1991. – V.16. - №4. – P.561–694.

102. Пат. № 4094862 США. Process for preparing thermoplastic aromatic polyimides / V. Bell; заявитель и патентообладатель NASA. – заявл. 1975.03.28; опубл. 1978.06.13. – 5 с.

103. Bryant, R. G. Polyimides. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / R. G. Bryant // Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. - 2014. – 27 с

104. Saraf, R.F. Effect of processing and thickness on the structure in a polyimide film of poly(pyromellitic dianhydride-oxydianiline) / R.F. Saraf // Polymer Engineering & Science. – 1997. – V.37. – №7. – P.1195–1209.

105. Unsal, E. Real-Time Characterization of Physical Changes in Polyimide Film Formation: From Casting to Imidization / E. Unsal, M. Cakmak, // Macromolecules. – 2013. – V.46. – P.8616-8627.

106. Виноградова, С.В. Кардовые полимеры / С.В. Виноградова, Я. С. Выгодский // Усп. хим. - 1973. - Т42. - №7. – С. 1225–1264.

107. D. A. Sapozhnikov, D. A. Synthesis and Study of Organosoluble Aromatic Cardo (co)polyamides and Their Application in the Optical Fiber Primary Coating Technology / D. A. Sapozhnikov, B. A. Bayminov, N. A. Popova, O. N. Zabegaeva, D. D. Alekseyeva, S. L. Semjonov, A. F. Kosolapov, E. A. Plastinin, Y. S. Vygodskii // Macromol. Symp. – 2017. – V. 375. - №1. – P. 1-6.

108. Sapozhnikov D. A. Synthesis of Organosoluble Polyimides and Optical Fiber Protective Coatings on Their Basis / D. A. Sapozhnikov, B. A. Bayminov, A. V. Chuchalov, S. L. Semjonov, A. F. Kosolapov, O. N. Zabegaeva, and Ya. S. Vygodskii // Polym. Sci. – 2020. – Ser.B. - V. – 62. - №1. - P. 39–46.

109. Sapozhnikov D. A. Synthesis and Properties of Chloro-Containing Polyimides / D. A. Sapozhnikov, A. O. Arutyunova, B. A. Bayminov, O. N. Zabegaeva, and Ya. S. Vygodskii // Polym. Sci. – 2017. - Ser. B. - V. 59. - №4. – P. 392–396.

110. Yang, W. Comparison of different methods for determining the imidization degree of polyimide fibers / W. Yang, F. Liu, G. Li, E. Zhang, Y. Xue, Z. Dong, X. Ji // Chinese Journal of Polymer Science. – 2015. – V.34. - №2. – P.209–220.

111. Xu, Y. Polyimide fibers prepared by dry-spinning process: imidization degree and mechanical properties / Y. Xu, S. Wang, Z. Li, Q. Xu, Q. Zhang. // *Journal of Materials Science*. – 2013. – V.48. - №22. – P.7863–7868.
112. Raaijmakers, M.J.T. Thermal Imidization Kinetics of Ultrathin Films of Hybrid Poly(POSSimide)s / M.J.T. Raaijmakers, E.J. Kappert, A. Nijmeijer, N.E. Benes // *Macromolecules*. – 2015. – V.48. – P.3031-3039.
113. Sroog, C.E. Polyimides / C.E. Sroog // *Progress in Polymer Science*. – 1991. – V.16. - №4. – P.561-694.
114. Cassidy, P.E. History of Heat-Resistant Polymers / P.E. Cassidy // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. – 1981. – V.15. - №7. - P.1435-1460.
115. Bryant, R.G. Polyimides / R.G. Bryant // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. – 2006. – V.20. - P.264-296.
116. Денисов, В.М. Количественное исследование имидизации и деструкции в системе полиамидокислота-растворимый полиимид методами ПМР- и ИК-спектроскопии / В.М. Денисов, А.И. Кольцов, Н.В. Михайлова, В.Н. Никитин, М.И. Бессонов, Н.А. Глухов, Л.М. Щербакова // *Высокомолекулярные соединения*. – 1976. – Т.18. – Серия А. - №7. – С.1556.
117. Чернова, А.Г. Образование поли- (4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимида методом термической циклизации в растворе / А.Г. Чернова, Л.С. Бублик, Л.П. Окунева, В.В. Родионов, А.В. Иванова, В.Д. Воробьев // *Пластические массы*. - 1975. - №3. - С.11-13.
118. Кольцов, А.И. Исследование превращений в растворах полиамидокислот методами ПМР- и ИК-спектроскопии / А.И. Кольцов, Н.Г. Бельникевич, В.М. Денисов, Л.Н. Коржавин, Н.В. Михайлова, В.Н. Никитин // *Высокомолекулярные соединения*. – 1974. – Т.16. – Серия А. - №11. - С.2506-2510.
119. Pyun, E. Kinetics and Mechanisms for Thermal Imidization of a Polyamic Acid Studied by Ultraviolet-Visible Spectroscopy / E. Pyun, R.J. Mathisen, and C.S.P. Sung // *Macromolecules*. – 1989. – V.22. – P.1174-1183.

120. Zhang, C. Imidization kinetics and thermal properties of novel poly(benzoxazinone-imide)s / C. Zhang, H. Song, H. Ding, H. Chen, Y. Sun, G.S.L. Tong // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. - V.120. - №2. – P.1457–1466.

121. Виноградова, С.В. Исследование кинетики образования полиимидов в растворе / С.В. Виноградова, З.В. Геращенко, Я.С. Выгодский, Ф.Б. Шерман, В.В. Коршак // *Доклады Академии наук СССР*. – 1972. - Т.203. - №4. - С.821.

122. Виноградова, С.В. О равновесности процесса образования полиимидов / С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский, Т.Н. Спирина, Л.И. Чудина, В.В. Коршак // *Высокомолекулярные соединения*. – 1979. - Т.21. – Серия А. - №5. - С.1064.

123. Bower, G.M. Aromatic Polyimides / G.M. Bower, L.W. Frost // *Journal of polymers science: Part A: General Papers*. – 1963. - V.1. – №10. - P.3135-3150.

124. Frost, L.W. Spontaneous Degradation of Aromatic Polypyromellitic Acids / L.W. Frost, I. Kesse // *Journal of applied polymers science*. – 1964. - V.8. – P.1039-1051.

125. Dine-Hart, R.A. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides / R.A. Dine-Hart, W.W. Wright // *Journal of applied polymers science*. – 1967. - V11. - P.609-627.

126. Kreuz, J.A. Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts / J.A. Kreuz, A.L. Endrey, F.P. Gay, C.E. Sroog // *Journal of polymers science Part A-1: Polymer Chemistry*. – 1966. - V.4. - №10. - P.2607-2616.

127. Лайус, Л.А. Исследование кинетики образования полипиромеллитимида по инфракрасным спектрам поглощения / Л.А. Лайус, М.И. Бессонов, Е.В. Каллистова, Н.А. Адрова, Ф.С. Флоринский // *Высокомолекулярные соединения*. – 1967. – Т.9. – Серия А. - №10. - С.2185.

128. Harris, F.W. Synthesis of aromatic polyimides from dianhydrides and diamines / F.W. Harris // *Springer Science + Business Media, LLC Polyimides*. – 1990. - P.1-37.

129. Yang, W. Comparison of different methods for determining the imidization degree of polyimide fibers / W. Yang, F. Liu, G. Li, E. Zhang, Y. Xue, Z. Dong, X. Ji // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2015. – V.34. - №2. – P.209–220.

130. Hsu, T.-C. J. Solvent Effect on the Curing of Polyimide Resins / T.-C. J. Hsu, Z.-L. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1992. – V.46. – P.1821-1833
131. Brekner, M.-J. Curing Studies of a Polyimide Precursor / M.-J. Brekner, C. Feger // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1987. – V.25. – P.2005-2020.
132. Chen, X. The effect of solvent to the kinetics of imidization of poly(amic acid) / X. Chen, J. Yang, J. Zhao // *Polymer*. – 2018. – V.143. - №9. – P.46-51.
133. Cano, C.I. Modeling Particle Inflation from Poly(amic acid) Powdered Precursors. III. Experimental Determination of Kinetic Parameters / C.I. Cano, M.L. Clark, T. Kyu, R.B. Pipes // *Journal of Polymer Science and Engineering*. – 2008. - V.48. – P.617-626.
134. Геращенко, З.В. О кинетике образования полиимидов высокотемпературной полициклизацией / З.В. Геращенко, Я.С. Выгодский, Г.Л. Слонимский, А.А. Аскадский, В.С. Цапков, С.В. Виноградова, В.Г. Дашевский, В.А. Климова, Ф.Б. Шерман, В.В. Коршак // *Высокомолекулярные соединения*. – 1973. – Т.15. – Серия А. - №8. - С.1718-1730.
135. Котон, М.М. Изучение процесса образования, структуры и свойств ароматических полиимидов (полиаримидов) / М.М. Котон // *Высокомолекулярные соединения*. – 1971. – Т.13. – Серия А. - №6. - С.1348-1357.
136. Ардашников, А.Я. Равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами и его роль в синтезе полиимидов / А.Я. Ардашников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников // *Высокомолекулярные соединения*. – 1971. - Т.13. – Серия А. - №8. - С.1863-1869.
137. Праведников, А.Н. Некоторые закономерности синтеза термостойких гетероциклических полимеров / А.Н. Праведников, И.Е. Кардаш, Н.П. Глухоедов, А.Я. Ардашников // *Высокомолекулярные соединения*. – 1973. - Т.15. – Серия А. - №2. - С.349-358.
138. Камзолкина, Е.В. Роль деструктивных процессов при синтезе полиимидов. Новый механизм имидизации полиамидокислот / Е.В. Камзолкина,

П.П. Нечаев, В.С. Маркин, Я.С. Выгодский, Т.В. Григорьева, Г.Е. Заиков // Доклады Академии наук СССР. – 1974. - Т.219. - №3. - С.650.

139. Камзолкина, Е.В. Интерпретация кинетических данных процесса образования полиимидов / Е.В. Камзолкина, Г. Тейес, П.П. Нечаев, З.В. Геращенко, Я.С. Выгодский, Г.Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т.18. – Серия А. - №12. - С.2764-2771.

140. Камзолкина, Е.В. Численное моделирование процесса термической имидизации полиамидокислот в растворе / Е.В. Камзолкина, Г. Тейес, В.С. Маркин, П.П. Нечаев // Высокомолекулярные соединения. – 1978. - Т.20. – серия А. - №6. - С. 423-426.

141. Лайус, Л.А. Клеточная модель термической циклизации полиамидокислот в твердой фазе / Л.А. Лайус, М.И. Цаповецкий // Высокомолекулярные соединения. – 1980. - Т.22. – серия А. - №10. - С.2265-2272.

142. Цаповецкий, М.И. Анализ кинетики термической циклизации полиамидокислот в твердом состоянии / М.И. Цаповецкий, Л.А. Лайус // Высокомолекулярные соединения. - 1982. - Т.24. – Серия А. - №5. - С.979-983.

143. Лавров, С.В. Циклизация ароматических полиамидокислот в полиимиды. Кинетика циклизации модельного соединения N-фенилфталамидной кислоты / С.В. Лавров, А.Я. Ардашников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения. – 1977. - Т.19. – Серия А. - №5. - С.1052.

144. Лавров, С.В. Кинетика циклизации ароматических полиамидокислот, отличающихся строением диангидридной компоненты / С.В. Лавров, О.Б. Таланкина, В.Д. Воробьев, А.Л. Изюмников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения. – 1980. - Т.22. – Серия А. - №8. - С.1886-1890.

145. Соломин, В.А. Особенности кинетики ацилирования аминов ангидридами ароматических и алициклических карбоновых кислот / В.А. Соломин, И.Е. Кардаш, Ю.С. Снаговский, П.Е. Мессерле, Б.А. Жубанов, А.Н. Праведников // Доклады Академии наук СССР. – 1977. - Т.236. - №1. - С.139-142.

146. Kim, Y.J. Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions / Y.J. Kim, T.E. Glass, G.D. Lyle, J.E. McGrath // *Macromolecules*. – 1993. – V.26. - P.1344-1358.

147. Михайлин, Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике / Ю.А. Михайлин // *Научные основы и технологии*. – 2013. – С.752.

148. Wrasidlo, W. Aromatic polyimide-co-amides / W. Wrasidlo, J.M. Augl // *Journal of Polymer Science Part A*. - 1969. - V.7. - №1. - P.321-330.

149. Светличный, В.М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов / В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев // *Высокомолек соединения. Серия Б*. - 2003. – Т.45. - №6. – С.984-1036.

150. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина // *СПб.: ЦОП «Профессия»*. - 2014. - С.47-53.

151. Serafini, T.T. Pmr polyimides-review and update / T.T. Serafini, P. Delvigs, W.B. Alston // *NASA Technical Reports Server*. – 1982.

152. Xiao, T.J. Thermosetting polyimides with improved impact toughness and excellent thermal and thermo-oxidative stability / T.J. Xiao, S.Q. Gao, A.J. Hu, X.C. Wang, S.Y. Yang // *High Perform. Polymers*. – 2001. - V.13. - №4. – P.287-299.

153. Wilson, D. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review / D. Wilson // *British Polymer Journal*. - 1988. - №20. - P.405–416.

154. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин // *СПб.: Профессия*. - 2006. – С.624.

155. Acar O. Synthesis and characterization of novel high temperature structural adhesives based on nadic end capped MDA-BTDA-ODA copolyimide / O. Acar, S. Varis, T. Isık, S. Tirkes, M. Demir // *Materials Research Express*. – 2018. - №5. – P.1-12

156. Serafini, T.T. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants / T.T. Serafini, P. Delvigs, G.R. Lightsey // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1972. V.16. - P.905–915.

157. Chen, Z. Thermal curing mechanism of acetylene-terminated polyimides: a combination of density functional theory computation and microkinetic analysis / Z. Chen, L. Wang, J. Lin, L. Du // *Polymer*. - 2021. - V.218.

158. Yu, P. Novel acetylene-terminated polyimide oligomers with excellent processability and high toughness of films / P. Yu, Y. Wang, J. Yu, J. Zhu, Z. Hu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. V.132.

159. Li, S. Crosslinked Matrimid-like polyimide membranes with unimodal network structure for enhanced stability and gas separation performance / S. Li, H. McGinness, T. Wang, R. Guo // *Polymer*. – 2021. - V. 237.

160. Zhang, X. Effect on the thermal resistance and thermal decomposition properties of thermally cross-linkable polyimide films obtained from a reactive acetylene / X. Zhang, B. Zhang, C. Liu, M. Sun, X. Zhang, J. Li, G. Xue // *React. Funct. Polym.* – 2021. – V.167. – P.1-13.

161. Iredale, R.J. Modern advances in bismaleimide resin technology: a 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides / R.J. Iredale, C. Ward, I. Hamerton // *Prog. Polym. Sci.* – 2017. – V.69. – P.1–21.

162. Wagner, A. Cure kinetics of bismaleimides as basis for polyimidelike inks for PolyJet™-3D-printing / A. Wagner, I. Gouzman, N. Atar, E. Grossman, M. Pokrass, A. Fuchsbaauer, L. Schranzhofer, C. Paulik // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2019. – V.136. – P.1-10.

163. El-Mahdy, A.F.M. Direct synthesis of poly(benzoxazine imide) from an: ortho-benzoxazine: its thermal conversion to highly cross-linked polybenzoxazole and blending with poly(4-vinylphenol) / A.F.M. El-Mahdy, S.W. Kuo // *Polymer Chemistry*. – 2018. – V.9. P.1815–1826.

164. Yu, X. Thermally stable polybenzoxazines via tetrahydrophthalimide-functional monobenzoxazines: synthesis, characterization and thermally activated polymerization kinetics / X. Yu, Z. Shang, K. Zhang // *Thermochimica Acta*. – 2019. – V.675. – P.29–37.

165. Luo, Y. A novel thermo-polymerizable aromatic diamine: synthesis and application in enhancement of the properties of conventional polyimides / Y. Luo, J. Sun,

J. Wang, K. Jin, F. He, Q. Fang // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2016. - V.217. – P.856–862.

166. Liu, C. Synthesis and characterization of bisphthalonitrile-terminated polyimide precursors with unique advantages in processing and adhesive properties / C. Liu, M. Sun, B. Zhang, X. Zhang, J. Li, G. Xue, X. Zhang, H. Zhou // *Polymer*. – 2021. – V.212. – P.1-13.

167. Kumar, D. Curing kinetics and thermal properties of imide containing phthalonitrile resin using aromatic amines / D. Kumar, V. Choudhary // *Thermochimica Acta*. – 2020. – V.693. – P.1-10.

168. Kolesnikov, T.I. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application / T.I. Kolesnikov, A.M. Orlova, F.V. Drozdov, A.I. Buzin, G.V. Cherkaev, A.S. Kecheqyan, P.V. Dmitryakov, S.I. Belousov, A.A. Kuznetsov // *Polymer*. – 2022. – V.254. – P.1-10.

169. Ye, Q. Preparation and properties of propargyl etherterminated poly(imide siloxane)s and their composites / Q. Ye, Q. Yuan, F. Huang // *High Performance Polymers*. – 2021. – V.33. – P.264–275.

170. Kolesnikov, T.I. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment / T.I. Kolesnikov, A.Y. Tsegelskaya, M.D. Dutov, A.M. Orlova, A.A. Kuznetsov // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* - 2019. – V.525. - P. 1-8.

171. Kolesnikov, T.I. Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: synthesis, characterization and curing behavior / T.I. Kolesnikov, A.M. Orlova, A.Y. Tsegelskaya, G.V. Cherkaev, A.S. Kecheqyan, A. I. Buzin, P.V. Dmitryakov, S.I. Belousov, I.G. Abramov, O.V. Serushkina, A. A. Kuznetsov // *European Polymer Journal*. – 2021. – V.161.

172. Устимов А. В. Кинетические закономерности синтеза растворимого полиимида термической имидизацией полиамидокислоты в растворе / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // *Известия Академии наук. Серия хим.* – 2022. – № 6. – С. 1284-1289.

173. Устимов А. В. Анализ кинетики образования растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях с учетом побочной реакции гидролиза ангидридных групп / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2023. – Т. 72. – № 7. – С. 1533-1541.

174. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров // Москва - Ленинград, Издательство "Наука". - 1966. - Кн. 1. – С.646.

175. Устимов А. В. Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан—третичный алифатический амин / А. В. Устимов, А. Ю. Цегельская, М. С. Пискарев, Г. К. Семенова, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия хим. – 2024. – Т. 73. – № 3. – С. 674-680.

176. Лавров, С. В. Кинетика и механизм циклизации полиамидоэфиров в полиимиды / С. В. Лавров, О. Б. Таланкина, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т.20. - Сер. Б. - №10. – С. 786-788.

177. Кудрявцев, В. В. Исследование термических превращений функциональных производных полиамидокислот / В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. К. Мелешко, В. П. Склизкова // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т.17. - Сер. А. - №8. – С. 1764-1772.