

На правах рукописи

**Устимов Александр Владимирович**

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

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2024

Работа выполнена в лаборатории термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Кузнецов Александр Алексеевич</b> , доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией №3 термостойких термопластов ФГБУН ИСПМ РАН, г. Москва.
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Межуев Ярослав Олегович</b> , доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева», г. Москва.
	<b>Сапожников Дмитрий Александрович</b> , кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ФГБУН ИНЭОС РАН, г. Москва.
<b>Ведущая организация:</b>	ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), г. Гатчина, Ленинградская область.

Защита состоится «27» февраля 2025 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ИСПМ РАН по адресу: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук



Борщев О.В

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

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 полиимидов – пленочная кабельная электроизоляция, гибкие печатные платы. С развитием микроэлектроники важной областью применения стало изготовление лаков для электроизоляционных и защитных ПИ покрытий. Из-за ограниченной растворимости большинства ПИ в органических растворителях для формования 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, далеко не все подложки выдерживают нагревание до температуры 300 °С, необходимой для образования имидных циклов. Это существенно ограничивает область применения лаков. В связи с этим 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. 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 готовятся 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 предпочтительными являются амидные растворители – N,N'-диметилацетамид (ДМАА), N-метилпирролидон (N-МП).

### Степень разработанности темы исследования.

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 циклизации 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 наблюдаемых кинетических аномалий.

### **Цель и задачи.**

**Целью** данной диссертационной работы является провести систематический кинетический анализ процесса получения растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот 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 – полиамидокислоту, 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 полиимида 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 амидных растворителях термоотверждающихся олигоимидов 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 набора 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) решение 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, включающая 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 термохимической 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 результатов.**

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.

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

#### **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 информация о тенденциях 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.

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

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения п.п.:

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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

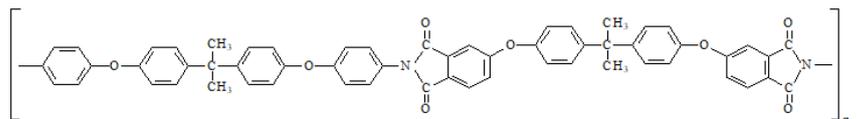
## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы содержит несколько разделов. В разделе 1 приводится общая информация о динамике развития области полиимидов и полиимидных материалов в мире. Второй раздел посвящен истории исследований механизма и общих закономерностей синтеза полиимидов различными способами. Особое внимание уделено исследованию процесса получения полиимидов термической имидизацией соответствующих полимеров-предшественников ПИ – полиамидокислот – в растворе. Отдельный раздел посвящен также анализу работ по синтезу олигоимидов с концевыми реакционными группами. Каждая часть заканчивается заключением, которое обосновывает выбор тематики настоящей диссертационной работы.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальной части представлены методики синтеза полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в растворе амидных растворителей, определения констант скоростей элементарных реакций, протекающих в процессе термической циклодегидратации ПАК в растворе, синтеза олигомеров с концевыми реакционными группами. Приведены описания условий и методов исследования свойств образующихся полимеров и олигомеров.

В качестве модельного объекта исследования была выбрана ПАК на основе диамина 2,2-бис(4-аминофеноксифенил)пропана (диамин А) и диангирида 2,2-бис[(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропана (диангидрид А) в ДМАА:



Кинетику накопления имидных циклов в процессе получения ПИ в растворе ДМАА изучали методом ИК-спектроскопии. По изменению интенсивности характеристической для имидного цикла полосы поглощения  $1380\text{ см}^{-1}$ , соответствующей связи C—N, следили за конверсией амидокислотных групп. В

качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса  $1500\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи С—С ароматического кольца.

Для оценки кинетики накопления аминогрупп в ходе термической имидизации ПАК в растворе ДМАА проводили специальные эксперименты, в которых определяли концентрацию возникающих вследствие реакции распада ПАК концевых аминогрупп по методике с цветным индикатором – N,N'-диметиламино-*n*-бензальдегидом методом УФ-спектроскопии.

Для получения количественных данных о влиянии гидролиза ангидридных групп на характеристики процесса получения ПИ изучена кинетика модельных реакций — гидролиза фталевого ангидрида (ФА) в растворе в ДМАА в условиях большого избытка воды и дегидратация фталевой кислоты (ФК) в ДМАА при температурах 120, 140, 150 и 160 °С. За кинетикой превращений  $\text{ФА} \rightarrow \text{ФК}$ ,  $\text{ФК} \rightarrow \text{ФА}$  следили методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивности поглощения ФА на длине волны 300 нм.

Используя фазовую диаграмму дистилляции для смеси ДМФА-вода [1] и уравнение материального баланса для процесса дистилляции (1), приведен расчёт доли общего исходного объема раствора (ДМФА+вода), которую необходимо отогнать из системы для того, чтобы снизить содержание воды в ней до 0.1%.

$$e1 := (1 - x) \cdot \frac{d}{dx} l1(x) = l1(x) - m1 \quad (1)$$

$$m1 := bm^{-1} \cdot (al + bl \cdot l1(x) - am)$$

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),  $al$ ,  $bl$ ,  $am$ ,  $bm$  – коэффициенты линейных уравнений касательных к кривым фазовой диаграммы в точке кипения растворителя.

Для демонстрации возможности применения циклизующей системы МТЭОС+ДАБКО для получения олигоимидов изучали модельные реакции — имидизацию мостиковой бис-фталаниловой кислоты на основе диамина А и ФА в ДМАА; 4,4'-оксидианилина (ОДА) и эндикового ангидрида (ЭА) в ДМАА; также продемонстрирована возможность использования циклизующей системы МТЭОС—ДАБКО для синтеза реакционных олигоимидов на основе 4,4'-оксидифталевого ангидрида (ДФО), ЭА и 4,4'-[1,3-фениленбис(окси)]дианилина (диамин Р) в ДМАА. Химическое строение синтезированных бис-имидов подтверждали методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии. Методом ИК-спектроскопии определяли конверсию превращения амидокислотных групп в имидные циклы. Термомеханические свойства изучали с помощью ДСК, ТМА и ТГА.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной диссертационной работе мы предлагаем расширенную кинетическую схему термической циклизации ПАК в растворе (рис.1), включающую сопряженные реакции синтеза, имидизации, ресинтеза ПАК, а также реакции гидролиза и дегидратации ангидридных групп водой, выделяющейся при циклизации ПАК.

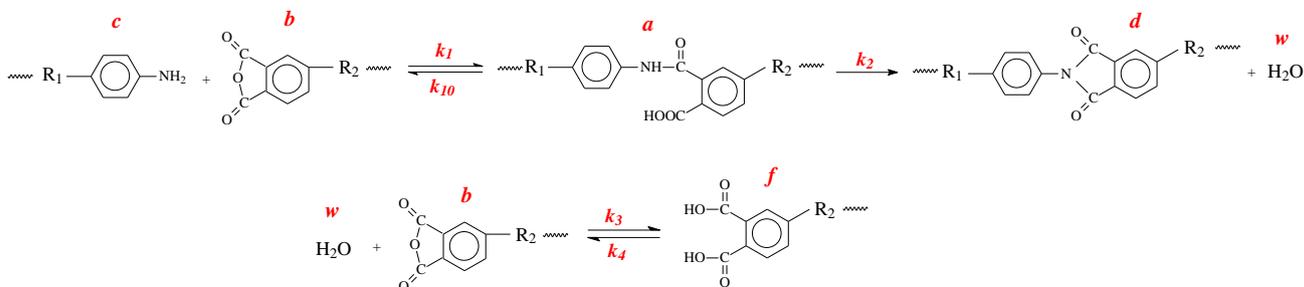


Рисунок 1 - Кинетическая схема термической имидизации ПАК в растворе амидных растворителей

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

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. На рис.2 приведены экспериментальные зависимости конверсии амидокислотных групп в имидные циклы в растворе ДМАА при 120, 140, 150, 160 °С. Как видно из рис.2, при термической циклизации в изотермическом режиме в растворе степень циклизации при 150—160 °С достигает предельного значения 83% примерно через 40—60 мин. Дальнейшее увеличение времени не приводит к изменению степени превращения выше предельного значения.

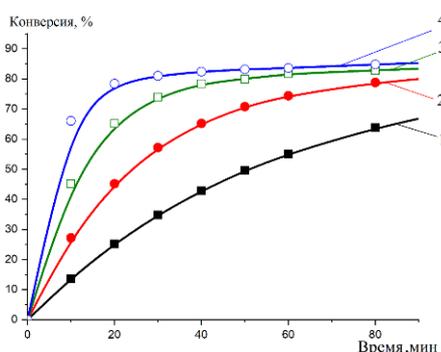


Рисунок 2. Экспериментальные кинетические кривые имидизации ПАК в растворе ДМАА в изотермическом режиме при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4).

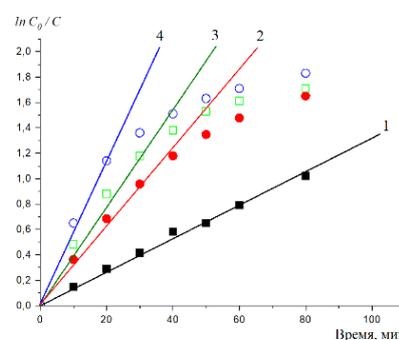


Рисунок 3. Кинетические анаморфозы накопления имидных циклов в координатах реакции первого порядка при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4).

На рис.3 приведены анаморфозы этих зависимостей в координатах реакции первого порядка. Из рис. 3 видно, что для температур в области 150 и 160 °С, уже при степени конверсии около 60% наблюдается существенное отклонение от прямой линии (продолжительность реакции 20 мин).

Подобное отклонение от кинетики реакции первого порядка было предметом большой дискуссии применительно к процессу термической циклизации. При обсуждении возможных причин, вызывающих такое замедление, во многих работах не учитывалась обратимость процесса образования ПАК. На рис.4 представлены кривые накопления и расходования аминогрупп в процессе получения полиимида. Из рис.4 видно, что 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, 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 имидизации преобладает над накоплением аминогрупп по реакции распада ПАК.

На рис.5 представлены анаморфозы кинетических кривых накопления аминогрупп для начального участка кинетической кривой до конверсии 40—60%, то есть на участке, на котором можно пренебречь влиянием обратной реакции синтеза ПАК, по которой были рассчитаны значения констант скорости распада ПАК ( $k_{10}$ ) для температур 120-160 °С.

Зависимости суммарного расходования амидокислотных групп (аналогично рис.3) в одновременно протекающих реакциях имидизации и распада ПАК приведены на рис.6. По тангенсу угла наклона определяли значения  $k_2$ .

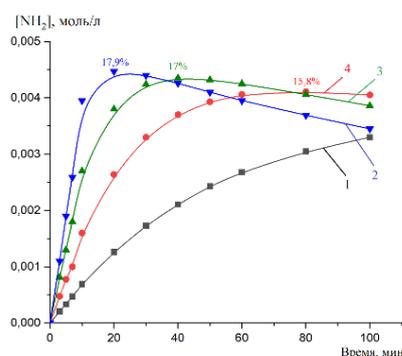


Рисунок 4. Кривые накопления и расходования аминогрупп от продолжительности прогрева ПАК в растворе ДМАА (концентрация 0.025 моль·л<sup>-1</sup>) при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4).

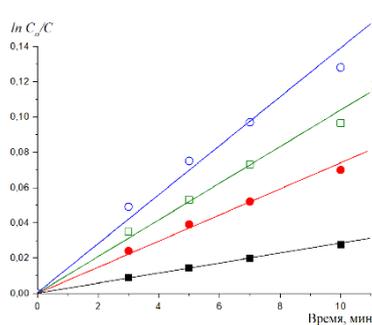


Рисунок 5. Кинетические анаморфозы накопления концевых аминогрупп при термической имидизации ПАК в растворе ДМАА в координатах реакции первого порядка 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4).

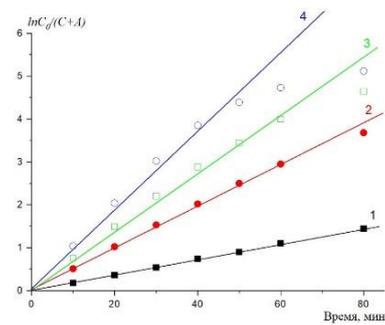


Рисунок 6. Кинетические анаморфозы расходования амидокислотных групп в координатах реакции первого порядка в процессе имидизации с учетом реакции распада при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4).

Из рис.6 видно, что зависимости (1-4) сохраняют линейный характер до высоких степеней конверсии 75—80%. Таким образом, кажущееся замедление реакции циклизации (рис.2, 3) связано с дополнительным расходом амидокислотных групп на реакцию распада. Отклонение анаморфоз (рис.6) от линейности при конверсиях более 70% может быть связано с влиянием побочной реакции гидролиза ангидридных групп, выделяющейся при имидизации водой.

На примере изученной системы показано, что количественный учет снижения концентрации амидокислотных фрагментов ПАК за счет обратимой реакции ее распада объясняет кажущееся отклонение выхода имидных циклов от уравнения реакции первого порядка. Как видно из анаморфоз представленных на рис.6, учет влияния реакции распада ПАК на брутто-кинетическую кривую выхода имидных циклов существенно улучшает сходимость экспериментальных и расчетных данных. Однако, в области конверсии 85% (около 50 мин) наблюдается отклонение от реакции первого порядка, можно предположить, что причиной такого отклонения является обратимая реакция гидролиза концевых ангидридных групп.

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

Для получения количественных данных о влиянии гидролиза ангидридных групп на характеристики процесса получения ПИ изучена кинетика модельных реакций — гидролиза фталевого ангидрида (ФА) в растворе в ДМАА при температурах 120, 140, 150 и 160 °С в условиях большого избытка добавленной в систему воды и дегидратации фталевой кислоты (ФК) в ДМАА. Анаморфозы кинетических кривых гидролиза ФА и дегидратации ФК при температурах 120, 140, 150 и 160 °С в координатах необратимой реакции первого порядка представлены на рис.7 и 8. Как видно из рис.7, на начальном участке зависимость близка к линейной. Отклонение от линейности при увеличении конверсии, по-видимому, является следствием обратимости реакции в данных условиях. С учетом тангенса угла наклона начального участка кривых этих зависимостей определили значения эффективных констант скорости гидролиза ангидридных групп псевдопервого порядка ( $k_{3эфф}$ ) при разных температурах. С помощью деления  $k_{3эфф}$  на концентрацию воды в системе рассчитали истинные константы ( $k_{3ист}$ ) гидролиза ангидридных групп, имеющие размерность констант реакции второго порядка.

Видно, что для данных условий, т.е. если ФА находится в растворе в ДМАА в большом избытке воды, а такие условия наступают при степени имидизации 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 ( $K_{р,гидр}$ ) 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.

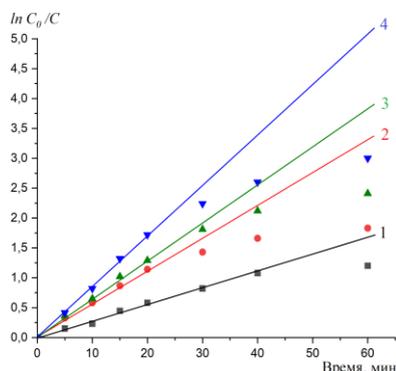


Рисунок 7. Анаморфозы кинетических кривых накопления ФК в растворе ДМАА в процессе гидролиза ФА в координатах реакции первого порядка при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4)

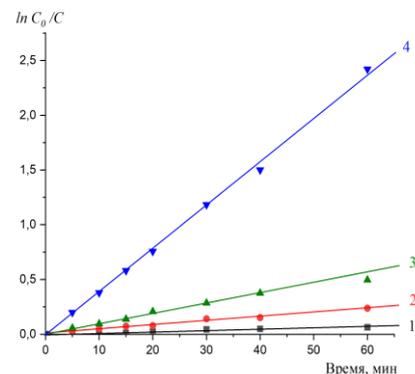


Рисунок 8. Анаморфозы кинетических кривых накопления ФА при термической циклодегидратации ФК в растворе ДМАА при 120 (1), 140 (2), 150 (3), 160 °С (4).

Таблица 1. Константы скорости элементарных реакций

Т, °С	$k_1$ , л·моль/мин	$k_{10} \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{зист}$ , л/моль·мин	$k_4 \cdot 10^{-1}$ , мин <sup>-1</sup>	$K_{р,гидр}$ , л·моль <sup>-1</sup>
120	0,40±0,1	0,28 ± 0,03	1,5 ± 0,2	0,116 ± 0,02	0,13 ± 0,2	89,2
140	0,60 ± 0,1	0,93 ± 0,05	4,2 ± 0,4	0,216 ± 0,03	0,41 ± 0,2	52,7
150	0,80 ± 0,1	1,50 ± 0,25	6,00 ± 0,6	0,256 ± 0,03	0,9 ± 0,2	28,4
160	1,00 ± 0,1	2,10 ± 0,4	8,10 ± 0,5	0,336 ± 0,04	4,0 ± 0,2	8,4

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

Представленные на кинетической схеме (рис. 1) процессы описываются следующей системой дифференциальных уравнений (ДУ) (2), записанной для концентраций (моль·л<sup>-1</sup>) реагирующих и образующихся функциональных групп с учетом выполнения материального баланса:

$$\begin{aligned}
 da(t)/dt &= -k_1a(t)b(t) + k_{10}c(t), \\
 db(t)/dt &= -k_1b(t)a(t) + k_{10}c(t) - k_3b(t)e(t) + k_4f(t), \\
 dc(t)/dt &= k_1a(t)b(t) - (k_{10} + k_2)c(t), \\
 dd(t)/dt &= k_2c(t), \\
 dw(t)/dt &= k_2c(t) - k_3b(t)e(t) + k_4f(t), \\
 df(t)/dt &= -k_4f(t) + k_3b(t)c(t),
 \end{aligned} \tag{2}$$

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.

Решение системы ДУ (2) 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 (табл. 1). Визуальное решение получили в виде расчетных кинетических кривых изменения концентраций компонентов реакционной системы (рис.9 и 10) для каждой температуры.

Варьируя в программе значения константы скорости синтеза ( $\kappa I$ ) для каждой температуры, методом подбора находили такое значение  $\kappa I$ , при котором расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как видно из рис.9, на начальном участке (до достижения конверсии 20%) скорость циклодегидратации 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.10 видно, что даже спустя 5 ч после начала процесса в системе остается значительное количество аминных групп, а значит, и такое же количество не прореагировавших с ними ангидридных групп в гидролизованной и не гидролизованной форме.

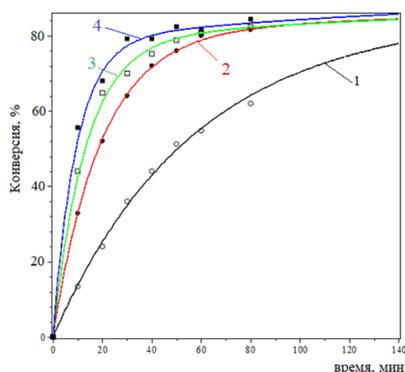


Рисунок 9. Расчетные кинетические кривые имидизации при 120 (1), 140 (2), 150 (3) и 160 °С (4) (концентрация карбоксиамидных групп 0.025 моль·л<sup>-1</sup>). Кривые — результаты расчета; точки — экспериментальные данные.

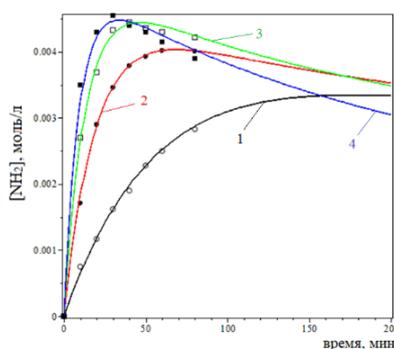


Рисунок 10. Расчетные кинетические кривые изменения концентрации аминных групп при 120 (1), 140 (2), 150 (3) и 160 °С (4) (концентрация 0.025 моль·л<sup>-1</sup>). Кривые — результаты расчета; точки — экспериментальные данные.

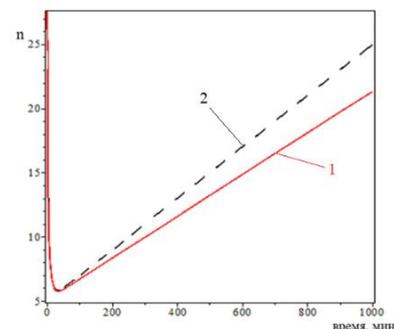


Рисунок 11. Расчетные кинетические зависимости изменения среднечисловой степени полимеризации ( $n$ ) при 160 °С с учетом (1) и без учета (2) реакции гидролиза ангидридных групп. (концентрация 0.025 моль·л<sup>-1</sup>)

Расчетная кинетическая зависимость изменения среднечисловой степени полимеризации ( $n$ ) представлена на рис.11. 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. 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 (рис.11).

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

При повышении исходной концентрации ПАК до  $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (11 мас.%) влияние побочной реакции гидролиза ангидридных групп на процесс термической циклизации ПАК в растворе становится значительным. Расчетные зависимости влияния реакции гидролиза ангидридных групп на кинетику изменения концентрации аминогрупп, имидных циклов и среднечисловой степени полимеризации при  $160^\circ\text{C}$  представлены на рис.12, 13 и 14 соответственно.

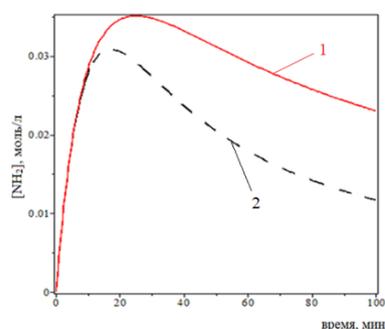


Рисунок 12. Расчетные кривые изменения содержания аминогрупп в процессе имидизации ПАК при  $160^\circ\text{C}$  с учетом (1) и без учета реакции гидролиза ангидридных групп (2) (концентрация  $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ )

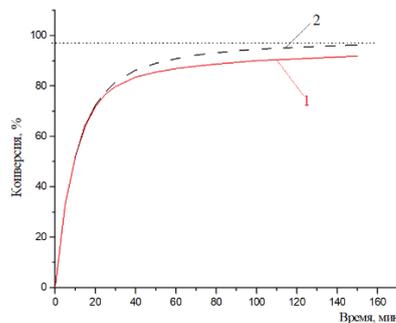


Рисунок 13. Расчетные кинетические кривые имидизации при  $160^\circ\text{C}$  с учетом (1) и без учета реакции гидролиза ангидридных групп (2) (концентрация  $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ )

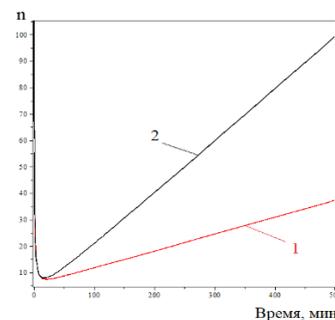


Рисунок 14. Расчетные кинетические кривые изменения среднечисловой степени полимеризации ( $n$ ) при  $160^\circ\text{C}$  с учетом (1) и без учета реакции гидролиза ангидридных групп (2) (концентрация  $0.25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ )

Так, из данных рис.12 следует, что при расчете с учетом и без учета побочной реакции гидролиза концентрация аминогрупп за 20 мин достигает практически одинакового количества  $0.034 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Это соответствует доле распавшихся карбоксиамидных групп, равной примерно 12% от их исходного

количества. Далее наблюдается уменьшение количества аминогрупп групп, 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 рис.13. Конверсия имидизации 96% в отсутствие реакции гидролиза достигается за 120 мин, а с учетом гидролиза – за 300 мин. Отметим, что среднечисловая степень полимеризации в процессе циклизации ПАК быстро снижается до минимального значения, независимо от того, учитывается реакция гидролиза ангидридных групп или нет. Однако в дальнейшем скорость нарастания среднечисловой степени полимеризации с учетом гидролиза существенно ниже, чем при таком расчете, в котором гидролиз не принимается во внимание (рис.14).

Так как гидролиз концевых ангидридных групп снижает молекулярную массу, то имидизационную воду из реакционной системы необходимо по возможности полно удалять. Используя уравнения материального баланса дистилляции (1) была проведена оценка доли от всего объема, которую необходимо отогнать из раствора ДМАА+вода (рис.15), чтобы содержание воды в системе составляло, например, не более 0,1%. Решение уравнений (1) проводили методом численного интегрирования с использованием стандартного математического пакета MAPLE<sup>R</sup>. Исходные данные для решения системы уравнений (1), а именно, вид зависимости между составом исходной смеси и состава конденсата в области малых концентраций воды, были получены из фазовой диаграммы для системы ДМФА-ДМАА-вода [1].

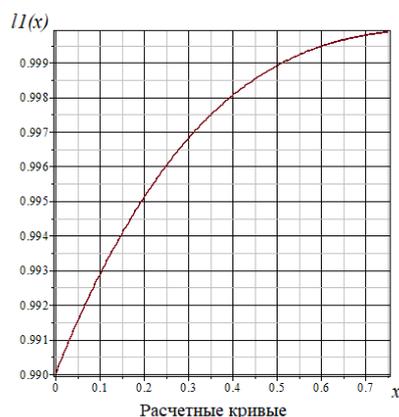


Рисунок 15 – Расчетная зависимость доли отгона  $x$  (ДМФА-вода) для снижения содержания воды в кубе от 1,0% до 0,1% ( $I$  – содержание ДМФА в кубе в долях единицы)

Из рис.15 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, что приведет к увеличению концентрации полимера вдвое до 0,5 моль/л и, следовательно, 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.

Таким образом, с помощью предложенной математической модели, выполнен анализ кинетической схемы, включающей элементарные реакции имидизации, ресинтеза ПАК, распада ПАК и побочной реакции гидролиза ангидридных групп. Схема позволяет рассчитать кинетику изменения концентраций всех участвующих исходных и промежуточных веществ, а также среднечисловой степени полимеризации. Приведенный кинетический анализ показывает, что невысокие значения молекулярных масс ПИ, получаемых в амидных растворителях при температурах 140—160 °С, в значительной степени определяются наличием побочной реакции гидролиза

ангидридных групп выделяющейся в реакции циклизации водой. Поэтому для получения этим методом растворимых ПИ с высокой молекулярной массой исключительно важным условием является как можно более полное удаление воды - до 0,1 масс %.

### 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. Для снижения влияния имидизационной воды нами было предложено использование в процессе термической циклизации в растворе амидных растворителей водоотнимающего агента – МТЭОС, в качестве третичного амина, как катализатора имидизации, мы решили использовать ДАБКО.

Для демонстрации возможности применения циклизующей системы для получения олигоимидов изучали модельную реакцию — имидизацию мостиковой бис-фталаниловой кислоты **1a**, полученной из диамин А и ФА в ДМАА. В полученную кислоту **1a** вводили систему МТЭОС+ДАБКО и проводили термохимическую имидизацию при 140 °С с образованием бис-фталимида **1b** (рис.16).

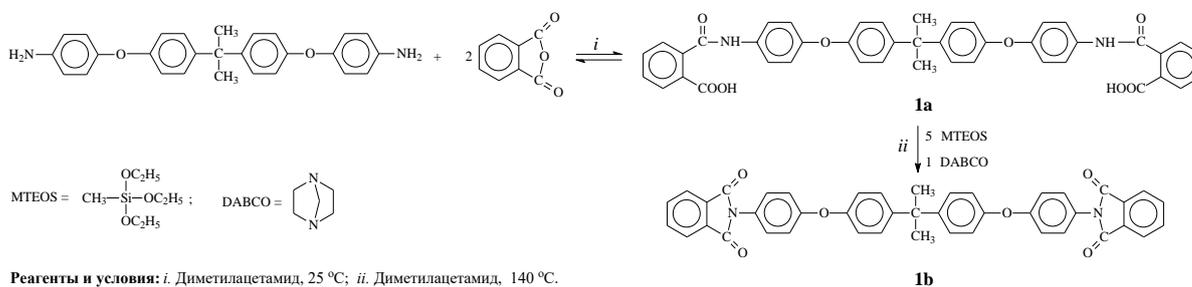


Рисунок 16 – Схема синтеза бис-фталимида (**1b**)

На рис.17 приведены ИК-спектры бис-фталаниловой кислоты **1a** (спектр 1), полученной конденсацией ФА и диамин А в ДМАА в течение 30 мин при 20 °С, и продукта, полученного после добавления в реакционный раствор системы МТЭОС—ДАБКО и перемешивания смеси при 140 °С в течение 15 и 30 мин (спектр 2 и 3 соответственно). В спектре конечного продукта **1b** (спектр 3) присутствуют характерные полосы поглощения имидного цикла 1780, 1720, 720 и 1380 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям связей С=О и С—N. Полосы поглощения амидного фрагмента С=О (Амид I) и N—H-связей (Амид II), исходной бис-фталаниловой кислоты (спектр 1) в области 1690 и 1550 см<sup>-1</sup> соответственно, в спектре 2 менее интенсивны, а в спектре 3 полностью отсутствуют. Эти данные указывают на то, что система ДМАА—МТЭОС—ДАБКО может успешно использоваться для циклизации амидокислотных фрагментов.

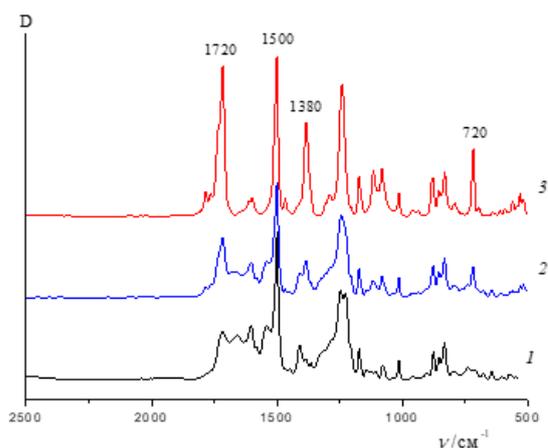
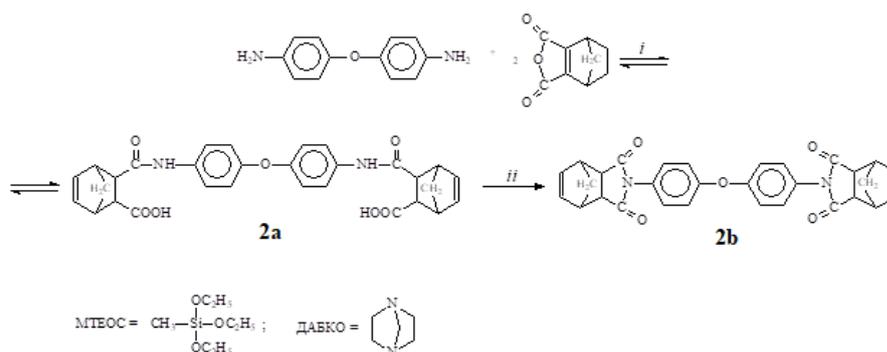


Рисунок 17. ИК-спектры бис-фталаниловой кислоты (1) и продукта ее термохимической имидизации в растворе ДМАА в присутствии циклизирующей системы МТЭОС—ДАБКО при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 15 (2) и 30 мин (3).

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. Термохимическую имидизацию проводили аналогично процессу получения бис-фталимида **1b** (рис.18).



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

Рисунок 18 – Схема синтеза бис-имида (**2b**)

На термограмме ДСК (рис.19) бис-имида **2b** имеется эндотермический пик в области  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответствующий плавлению, а при температуре  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  —

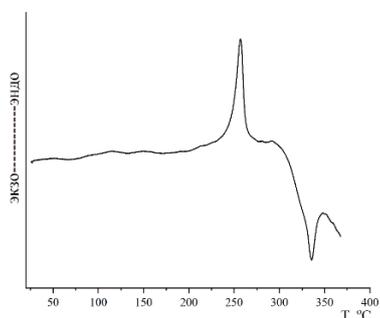


Рисунок 19. Термограмма ДСК модельного бис-имида **2b**, полученного термохимической имидизацией бис-амидокислоты **2a** в присутствии циклизирующей системы МТЭОС—ДАБКО.

экзотермический пик, отражающий процесс сшивки по двойной связи эндиковых концевых фрагментов. Полученные данные показывают, что с использованием новой циклизирующей системы МТЭОС—ДАБКО можно получать реакционные олигомеры с концевыми эндиковыми группами. Методом ИК-спектроскопии изучали кинетику термохимической циклодегидратации бис-амидокислоты **2a** (рис.20) в растворе ДМАА.

Из рис.20 видно, что за 30 мин конверсия имидизации бис-амидокислоты **2a** в растворе ДМАА в присутствии МТЭОС

составила 75% (кривая 2), тогда как при имидизации 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 (рис.20, кривая 3).

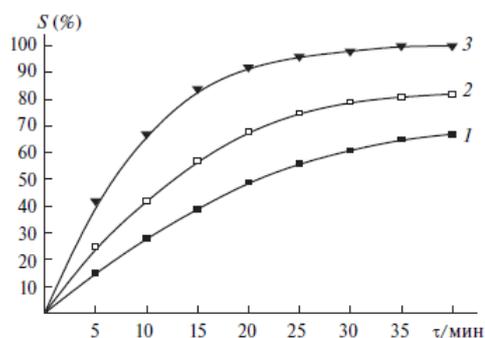


Рисунок 20. Кинетические кривые термической имидизации бис-амидокислоты **2a**: в растворе ДМАА при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1), то же в присутствии МТЭОС (2), в присутствии циклизующей системы МТЭОС—ДАБКО (3).

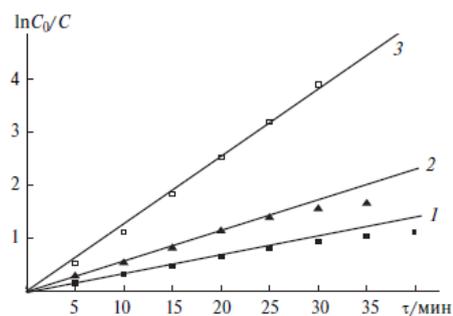


Рисунок 21. Кинетические анаморфозы кривых накопления имидных циклов при термической имидизации бис-амидокислоты **2a**: в растворе ДМАА при  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1), то же в присутствии МТЭОС (2), в присутствии циклизующей системы МТЭОС—ДАБКО (3).

На рис.21 приведены анаморфозы этих зависимостей в координатах реакции 1-го порядка. При термической циклизации в чистом ДМАА при конверсии выше 50% наблюдается систематическое отрицательное отклонение от кинетики первого порядка. Подобное поведение связано с тем, что при термической циклодегидратации в растворе, процесс накопления имидных циклов тормозится вследствие протекания реакции распада амидокислотных групп и побочной реакции гидролиза образовавшихся концевых ангидридных групп водой, выделяющейся при циклизации. При добавлении в систему МТЭОС скорость циклизации несколько увеличивается, но отрицательное отклонение от кинетики 1-го порядка сохраняется. Это, 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 циклодегидратация в присутствии системы МТЭОС—ДАБКО в растворе ДМАА проходит практически до 100%, кинетика накопления имидных циклов описывается уравнением 1-го порядка (кривая 3) вплоть до глубоких конверсий; за 35 мин достигается полная конверсия карбоксиамидных групп в имидные циклы.

Такое поведение аналогично процессу получения полиимидов из алкиловых эфиров ПАК, которые, в отличие от самих ПАК, не подвержены обратимому распаду при повышении температуры выше  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это позволяет предположить, что циклизующая система МТЭОС—ДАБКО работает по

механизму образования силилового эфира ПАК, который имидзируется в присутствии третичного амина в качестве катализатора имидизации.

Для того чтобы продемонстрировать возможность использования циклизующей системы МТЭОС—ДАБКО для синтеза реакционных олигоимидов с более высокой молекулярной массой, получали олигоаминокислоту **3a** на основе ДФО, ЭА и Диамина Р (рис.22). На рис.23 приведены сравнительные ИК-спектры соединения **3a** (спектр 1), продукта **3b**, полученного циклизацией в присутствии системы МТЭОС—ДАБКО в ДМАА при 140 °С в течение 35 мин (спектр 2). В спектре 2 появляются полосы поглощения 1780, 1380 см<sup>-1</sup>, которые свидетельствуют об образовании имидного цикла.

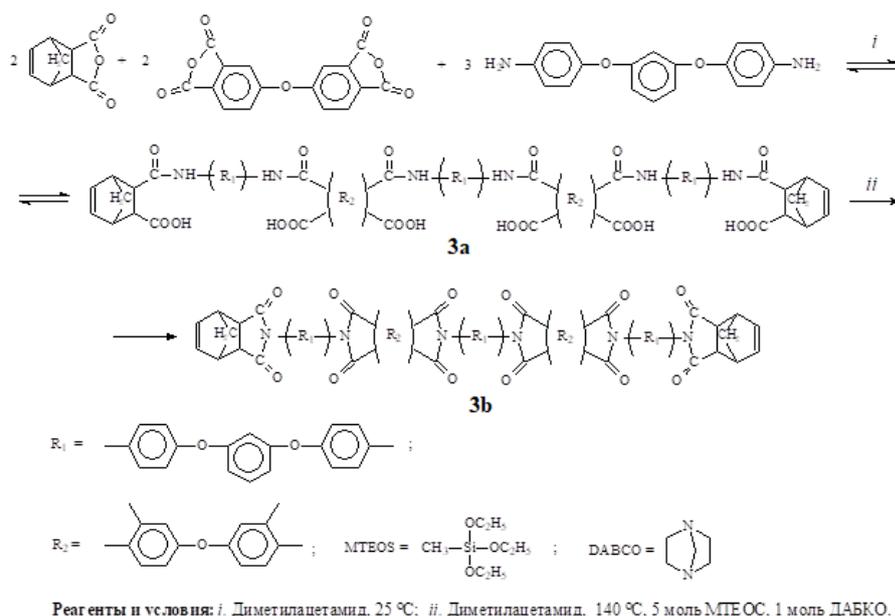


Рисунок 22 – Схема синтеза олигоимида **3b**

Олигоимид **3b**, выделенный из реакционной системы, представляет собой порошкообразный продукт, размягчающийся при нагревании до 170—190 °С. Процесс сшивки олигоимида **3b**, как и модельного соединения **2b**, начинается при температуре выше 300 °С.

На рис.24 приведена кривая нарастания комплексной вязкости расплава ( $\eta^*$ ) олигоимида **3b** во времени в изотермических условиях (320 °С). Из рис. 24 видно, что за 5 мин 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. Образцы пленки исследовали методами ДСК, ТМА и ТГА. По данным ДСК и ТМА, температура стеклования образца составляет 220 °С. Данные ТГА позволяют характеризовать полимер как достаточно термостойкий материал:

температура 5%-ной потери массы в атмосфере воздуха и аргона составляет 496 и 480 °С соответственно.

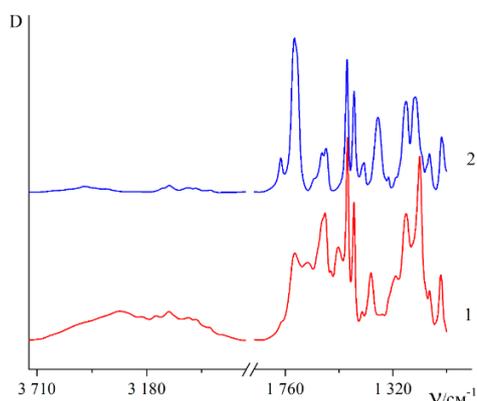


Рисунок 23. ИК-спектры олигоамидокислоты **3a** (1), олигоимида **3b** (2).

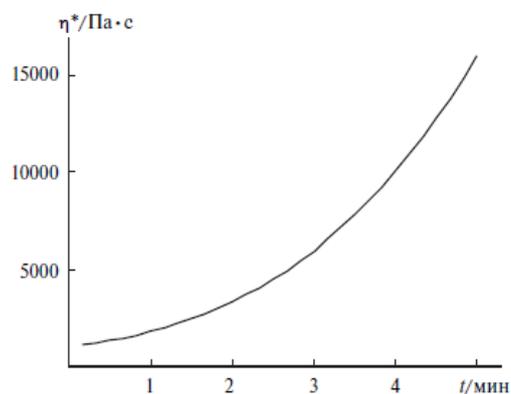


Рисунок 24. Кинетика нарастания комплексной вязкости расплава олигоимида **3b** в изотермическом режиме при 320 °С.

При использовании циклизующей системы МТЭОС—ДАБКО в растворе ДМАА при 140 °С можно синтезировать олигоимида с концевыми эндиковыми группами. При этом скорость процесса и конечная конверсия образования имидных циклов существенно выше, чем при проведении процесса в чистом ДМАА. Новая циклизующая 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 концевых 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.

**Список цитируемых публикаций:**

1. 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.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ****Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:**

1. **Устимов А.В.**, Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Кинетические закономерности синтеза растворимого полиимида термической имидизацией полиамидокислоты в растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 6. – С.1284-1289.
2. **Устимов А.В.**, Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Анализ кинетики образования растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях с учетом побочной реакции гидролиза ангидридных групп // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – № 7. – С.1533-1540.
3. **Устимов А.В.**, Цегельская А.Ю., Пискарев М.С., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан—третичный алифатический амин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – № 3. – С.674-680.

**Тезисы в сборниках трудов конференций:**

1. **Устимов А.В.**, Кузнецов А.А. Получение кремнийсодержащего полимера-прекурсора для получения полиимидных покрытий // III Всероссийская школа-конференция для молодых ученых с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» - Кострово 2011.
2. **Устимов А.В.**, Кузнецов А.А. Триалкилсилиловый эфир полиамидокислоты как полимер-прекурсор для получения полиимидных покрытий // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие Химические Технологии» (Тула, 2012 г.)
3. **Устимов А.В.**, Кузнецов А.А. Термохимическая имидизация предшественника полиимида с использованием кремнийорганических соединений в присутствии третичных аминов // IV Всероссийская школа-конференция для молодых ученых с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» - Кострово 2012

4. **Устимов А.В.**, Кузнецов А.А. Альтернативный подход к получению полиимидных пленок // VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014» (Москва, 2014 г.).
5. **Устимов А.В.**, Кузнецов А.А. Кинетика и механизм имидизации полимеров-предшественников полиимидов в твердой фазе в присутствии кремнийорганических соединений // XV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие Химические Технологии» (Химки, 2014 г.).
6. **Устимов А.В.**, Цегельская А.Ю., Каминский В.А. Кузнецов А.А. Математическое моделирование кинетики процесса термической имидизации полиамидокислот в амидных растворителях // XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль, 2022 г.).
7. **Устимов А.В.**, Цегельская А.Ю., Пискарев М.С., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Синтез олигоимидов с концевыми эндиковыми группами в присутствии новой циклизующей системы метилтриэтоксисилан–третичный алифатический амин // IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023 г.).
8. **Устимов А.В.**, Цегельская А.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А. Анализ кинетики образования растворимых полиимидов термической имидизацией полиамидокислот в амидных растворителях с учетом побочной реакции гидролиза ангидридных групп // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2024» (Москва, 2024).
9. **Устимов А.В.**, Кузнецов А. А. Влияние остаточного содержания воды на молекулярную массу полиимидов при их получении методом термической имидизации полиамидокислот в амидных растворителях // XX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Самара, 2024 г.).