

На правах рукописи



Солдатова Анастасия Евгеньевна

**СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИНЕЙНЫХ, ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ И
СИЛЬНОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИИМИДОВ
МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

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

Научный руководитель:

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией термостойких термопластов ИСПМ РАН

Официальные оппоненты:

Хотина Ирина Анатольевна

доктор химических наук
ведущий научный сотрудник лаборатории
Стереохимии сорбционных процессов
ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
(ИНЭОС РАН)

Алентьев Александр Юрьевич

доктор химических наук, профессор
ведущий научный сотрудник лаборатории
№ 29 Мембранного газоразделения
ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
(ИНХС РАН)

Ведущая организация:

**ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений
(ИВС РАН)**

Защита состоится «___» _____ 2020 года в 11:00 на заседании диссертационного совета
Д 002.085.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С.
Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных
материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.085.01

кандидат химических наук



Солодухин А. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Ароматические полиимиды (ПИ) являются представительным классом полигетероариленов. Они обладают набором уникальных свойств: высокой термо- и теплостойкостью, огнестойкостью, химической, радиационной и фотостойкостью, а также сохраняют работоспособность в широком интервале температур. ПИ нашли применение в таких областях как авиастроение, космическая промышленность, электротехника, электроника, транспортное машиностроение и т. д. Проявляя исключительно высокие значения эксплуатационных характеристик, близкие к предельно достижимым для органических материалов, большинство полиимидов имеет существенный недостаток - трудность переработки в объёмные изделия, которая обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием и высокой кажущейся жёсткостью цепи. К настоящему времени разработаны термопластичные полиимиды, полученные введением ширинных фрагментов в повторяющееся звено. Они имеют, как правило, аморфную структуру, верхняя температура их эксплуатации ограничена температурой стеклования. Для того, чтобы иметь эксплуатационную теплостойкость 300 °С при сохранении перерабатываемости через расплав, необходимо подобрать химическое строение ПИ, обеспечивающее образование кристаллической фазы с температурой плавления 330-370 °С, по аналогии с полиэфирэфиркетонами. Разработке такого полиимида посвящена часть настоящей диссертационной работы.

Ещё одним важным вектором развития полиимидной химии на современном этапе является разработка новых разветвлённых и сильноразветвлённых функциональных полимеров, которые при сохранении базовых свойств полиимидов должны обладать дополнительными функциональными свойствами, например, содержать в одной макромолекуле несколько функциональных групп, обладать «внутренней пористостью», способностью к иммобилизации фрагментов с ионопроводящими или нелинейно-оптическими свойствами, способностью к комплексообразованию с соединениями металлов и т.д.

В связи с необходимостью воссоздания полиимидной промышленности в РФ актуальной является задача разработать методологию синтеза, удовлетворяющую критерию возможности масштабирования, позволяющую максимально удобно и эффективно синтезировать широкий круг ПИ заданной молекулярной архитектуры с контролируемым комплексом эксплуатационных свойств. Необходимо, чтобы эта методология отвечала следующим требованиям: технологическая простота, эффективность, универсальность для широкого круга мономеров, экологичность.

С этой точки зрения привлекателен разработанный ранее в лаборатории №3 ИСПМ РАН им. Н. С. Ениколопова и развиваемый в настоящее время подход для синтеза полиимидов, отвечающий данным требованиям – **высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты (ВКП БК)**.

Цель и задачи работы: Синтез новых полиимидных макромолекул различной топологии, в частности, сильноразветвлённых и звездообразных, а также линейных полиимидов, способных к образованию кристаллической фазы; демонстрация возможности использования для получения указанных объектов разной топологической структуры высокоэффективного метода высокотемпературной каталитической одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты.

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

- Подобрать мономеры, химическое строение которых обеспечивало бы получение линейных полиимидов, способных к образованию кристаллической фазы, выбор адекватного метода синтеза, проведение синтеза и характеристика продуктов. Мономеры должны быть по возможности коммерчески доступными.
- Разработать методику синтеза новых тетрафункциональных аминов с целью дальнейшего применения их как разветвляющих агентов.
- Разработать эффективную методологию синтеза новых сильноразветвлённых полиимидов по схеме $B_4 + A_2$.
- Синтезировать трёхлучевые и тетралучевые звездообразные олигоимиды с концевыми реакционноспособными группами.

Научная новизна полученных результатов.

- Впервые с применением метода высокотемпературной каталитической одностадийной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты получен новый олигоамидоимид, на основе мономеров 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)бис(фталевый ангидрид) и 4,4'-диаминобензанилида, из которого в результате переработки образуется термопластичный частично кристаллический полиамидоимид с высокими термическими характеристиками ($T_g = 250$ °С, $T_m = 360-370$ °С, $T_{5d} = 465$ °С) и возможностью переработки в объёмные изделия через расплав.
- Получены новые ароматические тетраамины, с использованием прямой конденсации 3,5-диаминобензойной кислоты, с заблокированными ди-трет-бутилдикарбонатом аминогруппами, с ароматическими диаминами в присутствии конденсирующей системы трифенилфосфит/пиридин.

- На основе тетрааминов, в том числе полученных в данной работе, синтезирована серия новых сильноразветвлённых полиимидов с концевыми аминогруппами, по которым возможна дальнейшая модификация.
- Получены звездообразные олигоимиды с реакционноспособными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением (1,1-1,6), при этом использование методики ВКП БК впервые позволило реализовать классическую схему получения полимерных звёзд - $V_n + AV'$. Средняя длина лучей контролируется мольным соотношением $V_n:AV$.
- Впервые получены звездообразные трёхлучевые олигоимиды по схеме «прививка к» ядру (*arm first*).
- Для сильноразветвлённых и звездообразных полиимидов и олигоимидов показана возможность проведения полимераналогичных превращений по концевым группам.

Практическая значимость работы: Показано, что для синтеза всех трёх новых типов намеченных в работе целевых продуктов, различающихся топологической структурой, наличием концевых групп может быть использован единый подход, а именно метод высокотемпературной одностадийной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, который является универсальным, технологически простым, эффективным и экологически чистым по сравнению с традиционными методами. Предложенный метод получения частично кристаллического полиамидоимида базируется на использовании коммерчески доступных мономеров.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке плана работы, постановке экспериментов по синтезу всех полимеров, олигомеров и тетрааминов, их характеристике методами ДСК, ТМА, ГПХ, интерпретации данных ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, реологических и механических свойств.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует формуле специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения. Результаты проведенного исследования соответствуют пунктам 2, 3, 6, 7 и 9 паспорта специальности.

Степень достоверности результатов работы: Достоверность результатов настоящей работы основывается на использовании современных инструментальных методов. Результаты, полученные в данной работе, не противоречат литературным данным по разрабатываемой теме, а также результатам, доказанным в серии предыдущих работ по методу ВКП БК, выполненных в лаборатории № 3 ИСПМ РАН. Настоящая работа является продолжением систематических исследований по методу ВКП БК.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 10 российских и международных конференциях: XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 11-15 апреля 2016 г.), 11-м международном симпозиуме Поликонденсация-2016 (11-th International Symposium POLYCONDENSATION 2016) (Москва-Санкт-Петербург, 11-15 сентября 2016), 10-й Международной Конференции по химии для молодых ученых Менделеев-2017 (Mendeleev 2017, X International Conference on Chemistry for Young Scientists (Санкт-Петербург, 4-7 апреля 2017), VII Всероссийской Каргинской конференции Полимеры-2017 (Москва, 13-17 июня 2017), XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров Олигомеры-2017 (Черноголовка, 16-21 октября 2017), XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 9-13 апреля 2018), 17-й Конференции по полимерной и органической химии (17th Polymers and organic chemistry conference РОС 2018) (Палава Ле Фло, Франция, 3-7 июнь 2018), VII Бакеевской конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Москва, 7-12 октября 2018), 14-й международной конференции для молодых ученых «Современные проблемы полимерной науки» (14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science») (Санкт-Петербург, 12-14 ноябрь 2018), I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 18-20 февраля 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в реферируемых отечественных и зарубежных журналах, тезисы 10-ти докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 174 страницах печатного текста, включает 83 рисунка, 18 таблиц, 4 формулы и список цитируемой литературы из 175 наименований.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты является универсальным для получения полиимидов различной топологии.
2. Использование метода ВКП БК позволяет получать термопластичный олигоамидоимид на основе коммерчески доступных мономеров с частично кристаллической структурой в одну технологическую стадию, с простым выделением целевого продукта.
3. Показано, что метод ВКП БК по сравнению с традиционными методами получения сильно- и сверхразветвлённых полиимидов, описанными в литературе, является более

удобным, эффективным и производительным для получения сильноразветвлённых полиимидов.

4. Продемонстрирована принципиальная возможность получения олиго- и полиимидов с использованием схемы V_n+AB' , которая обеспечивает получение полимеров только звездообразной структуры в отличие от описанных в литературе способов по схеме $V_n+A_2+B_2$.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Представленные в работе полиимиды и полиамидоимиды различной топологической структуры синтезированы с использованием метода *высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (ВКП БК)*. В работе показаны преимущества использования этого метода для синтеза линейных полиимидов с частично кристаллической структурой по сравнению с традиционным двухстадийным методом, а также адаптация его к синтезу полиимидов разветвлённой структуры.

1. Использование метода ВКП БК для синтеза линейных частично кристаллических полиимидов

Целью работы по первому направлению является синтез тепло- и термостойких полиамидоимидов, способных к образованию кристаллической фазы с температурой плавления $T_m = 330-370$ °С. Такие значения температуры плавления связаны с необходимостью сочетать максимально возможную теплостойкость с перерабатываемостью на обычном оборудовании для переработки термопластов.

В ходе литературного и патентного поиска, а также предварительных экспериментов, наше внимание привлекла пара 4,4'-диаминобензанилид (ДАБ) и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокс)бис(фталевый ангидрид) (Диангидрид А) (Рисунок 1). Диангидрид А используется при получении конструкционного полиэфиримида ULTEM 1000® (Sabic Innovative plastics) и в настоящее время коммерчески доступен. Диамин ДАБ применяется в синтезе красителей, и также является коммерчески доступным.

При использовании метода ВКП БК в ходе реакции образуется олигомер ОАИ-I с концевыми реакционноспособными группами. В ИК-спектре продукта ОАИ-I (Рисунок 2 (1)) помимо колебаний, характерных для полиамидоимидов (полосы поглощения в области 1720 , 1780 и 720 cm^{-1} , соответствующих имидным фрагментам и в области $1660-1600$, 1550 и $3362-3378$ cm^{-1} – амидным фрагментам), присутствуют полосы поглощения аминогрупп в области 3500 cm^{-1} .

После прессования образца ОАИ-I при температуре 380-390 °С образуется непрозрачная прочная плёнка ПАИ-I (удлинение при разрыве $\epsilon = 29,35 \%$, напряжение при разрыве $\lambda = 99,38$ МПа). В ходе прессования порошка ОАИ-I выделяется небольшое количество паров воды, связанное с доращиванием цепи и имидизацией амидокислотных групп, то есть в ходе горячего прессования в расплаве олигомера с реакционными группами ОАИ-I идет дальнейшая поликонденсация с образованием полимера ПАИ-I. Это подтверждается исчезновением полос поглощения NH_2 -групп в ИК-спектре ПАИ-I (Рисунок 2 (2)).

Для сравнения эта же пара мономеров была использована для синтеза ПАИ традиционным двухстадийным методом через образование преполимера полиамидокислоты (ПАК) с дальнейшей химической имидизацией с получением порошкообразного продукта ПАИ-II и термической имидизацией с получением плёнки ПАИ-III (таблица 1). При выделении ПАИ-II возникли технологические трудности в отличие от выделения в случае использования метода ВКП БК. Они связаны с тем, что ПАК представляет собой гелеобразный продукт из-за высокой молекулярной массы и при добавлении циклизующей смеси продукт выпадает в виде резиноподобного осадка.

Мы предполагаем, что выпавший продукт представляет собой не полностью имидизованный ПАИ (то есть ПАИ с амидокислотными фрагментами), в ИК-спектре в области $3250\text{-}3750 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, которую можно отнести к валентным колебаниям O-H связи карбоксильной группы и N-H связи амидной группы амидокислотного фрагмента. Образец, полученный в ходе термической имидизации ПАИ-III представляет собой, согласно данным ИК-спектроскопии, полностью имидизованный продукт.

Стоит отметить, что все синтезированные продукты являются нерастворимыми в таких органических растворителях как ацетон, амидные растворители, ТГФ, хлороформ. Следовательно, данные полимеры не удаётся охарактеризовать растворными методами, такими как измерение характеристической вязкости, ЯМР-спектроскопия или ГПХ. С другой стороны, данные продукты могут использоваться для получения материалов, стойких к органическим растворителям. При практически одинаковых термических свойствах (температуры стеклования и плавления) у всех продуктов наблюдаются разные значения степени кристалличности (таблица 1). Наибольшую кристалличность демонстрируют порошкообразные образцы ОАИ-I и ПАИ-II, это вероятнее всего связано с тем, что кристаллическая фаза формируется в низковязком растворе.

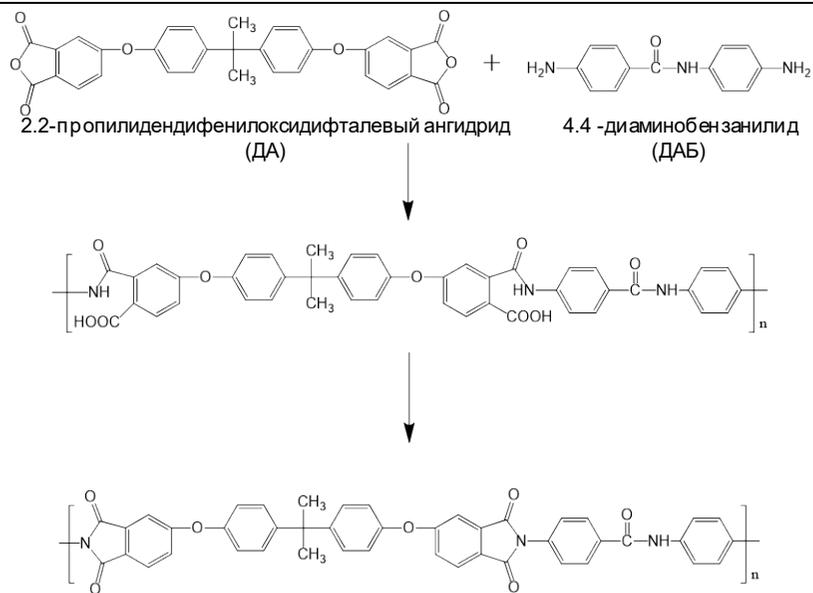


Рисунок 1 – Схема синтеза полиамидоимидов (ПАИ)

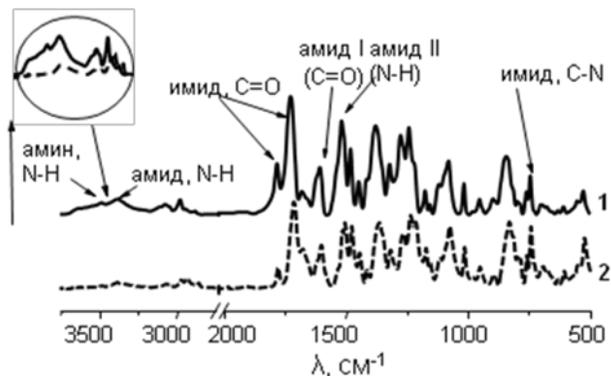


Рисунок 2 – ИК-спектры ОАИ-I (1) и ПАИ-I (2)

Таблица 1 – Свойства частично кристаллических полиамидоимидов

Образец	Метод синтеза	Внешний вид	T _g , °C (ДСК)	T _m , °C (ДСК)	T _{5d} , °C (ТГА, возд)	α, % (ШУРР)
ОАИ-I	ВКПБК	Белый порошок	250	370	460	66
ПАИ-I	Горячее прессование ОАИ-I	Непрозрачная плёнка	250	375	520	32
ПАИ-II	2х-стадийный синтез с хим. имидизацией	Желтоватый порошок	250	380	460	60
ПАИ-III	2х-стадийный синтез с терм. имидизацией	Прозрачная плёнка	250	370	520	10

Уменьшение кристалличности в образце ПАИ-III, полученного при термической циклизации ПАК, отлитой из раствора в виде плёнки, связано с тем, что кристаллизация в твердом состоянии протекает в условиях диффузионных затруднений. Степень кристалличности плёнки ПАИ-I, полученной при термической обработке порошка ОАИ-I при 380-390 °С и медленным охлаждением до комнатной температуры, уменьшается по сравнению с образцом ОАИ-I до 32 %.

Таким образом, наиболее оптимальным методом для синтеза ПАИ из рассмотренных можно считать ВКП БК, так как продукт выделяется в виде реакционноспособного олигомера с высокой степенью кристалличности. В случае двухстадийного метода с химической имидизацией возникают серьёзные технологические трудности на стадии выделения продукта, а при его термической имидизации образуется полимер с низкой степенью кристалличности.

Следует отметить, что, несмотря на уменьшение степени кристалличности ПАИ-I, относительно ОАИ-I, образец стоек к тепловым деформациям, что подтверждается данными термомеханического анализа в режиме пенетрации штока (Рисунок 3 (1)). После длительной термической обработки образец ПАИ-I аморфизуется, так как вязкость расплава возрастает, а также уменьшается количество затравок для кристаллизации. На термограмме ТМА регистрируется только температура стеклования (Рисунок 3 (2)).

Термическая и термоокислительная стабильность ПАИ была изучена методом ТГА. При анализе на воздухе, образцы ОАИ-I и ПАИ-II демонстрируют температуры начала разложения $T_{5\%}$ 460 °С, а образцы ПАИ-I и ПАИ-III 520 °С и 470 °С, соответственно (Рисунок 4). В инертной атмосфере азота температуры начала разложения $T_{5\%}$ для всех образцов 500 °С.

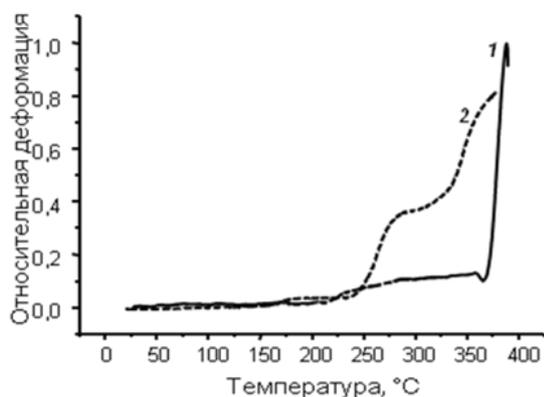


Рисунок 3 – Термограмма ТМА ПАИ-I (1) и ПАИ-I после длительной термической обработки (2)

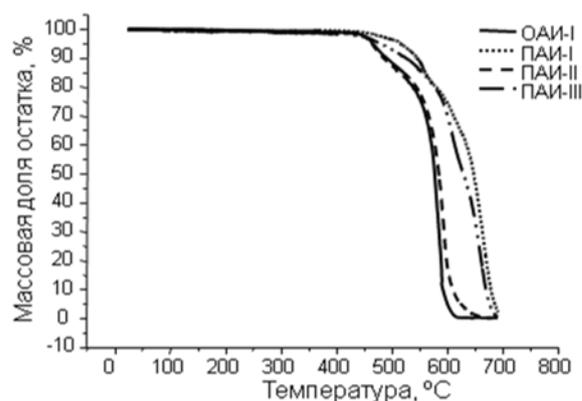


Рисунок 4 – Кривые ТГА образцов ПАИ, полученные в атмосфере воздуха

Реологические свойства расплавов порошкообразных продуктов ОАИ-I и ПАИ-II были исследованы при 360 °С (Рисунок 5), при этом в течение 30 минут осуществлялся прогрев исследуемых образцов при этой температуре. При такой температуре в процессе исследования происходит наращивание молекулярной массы ОАИ-I и, фактически, превращение его в ПАИ-I. Полученные данные относятся к характеристикам конечного продукта. Также для сравнения приведена кривая течения полиэфиримида Ultem 1000[®], снятая при 340 °С.

Согласно данным исследованиям реологических свойств расплава конечных полимеров ПАИ-I и ПАИ-II, вязкость расплава ПАИ-II больше, чем ПАИ-I, следовательно, молекулярная масса ПАИ, полученного методом ВКП БК меньше, чем полимера, полученного традиционным способом.

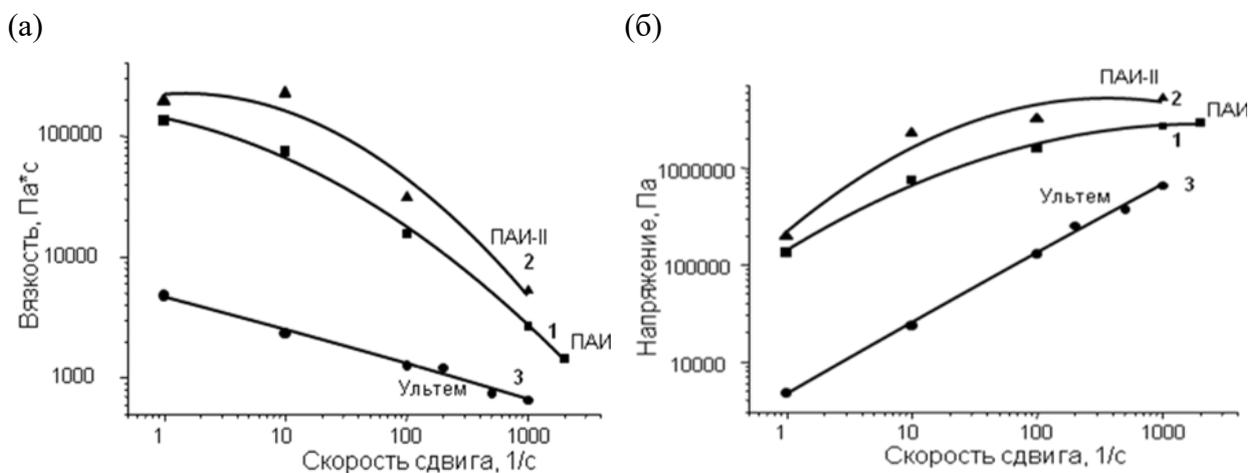


Рисунок 5 – Реологическая кривая зависимости вязкости (а) и напряжения (б) от скорости сдвига ОАИ-I (1), ПАИ-II (2) и Ultem 1000[®] (3)

Результатом проведённого исследования по первому направлению является нахождение химического строения ПАИ, удовлетворяющего требованиям по термо- и теплостойкости, образованию кристаллической фазы, доступности мономерного сырья. Также показано, что высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты является удобным методом для получения ПАИ как с точки зрения технологичности, так и с точки зрения достижения заданных термических характеристик полимеров. Помимо этого, подготовлен исследовательский задел для оптимизации некоторых свойств ПАИ, таких как кристалличность, перерабатываемость и физико-механические свойства.

2. Использование метода ВКП БК для синтеза сильноразветвлённых полиимидов

Синтез полиимидных макромолекул разветвлённой топологии в настоящей работе является развитием и расширением систематических работ, проводимых в ИСПМ РАН в *Лаборатории терmostойких термопластов* по синтезу полиимидов различного строения методом высокотемпературной поликонденсации в каталитически активной среде - расплаве бензойной кислоты. В настоящем разделе мы решали задачу методологии синтеза терmostойких полиимидных носителей, которые должны удовлетворять следующим требованиям: они должны иметь значительное (заданное) количество функциональных групп в макромолекуле; синтез их должен быть по возможности простым и технологичным. В этой связи представляют интерес сильно- и сверхразветвлённые полиимиды.

Стратегией, выбранной в работе для получения *сильноразветвлённых* (СР) полиимидов было использование схемы V_4+A_2 при мольном соотношении мономеров $V_4/A_2=1$. При формировании цепи СР ПИ по схеме V_4+A_2 в каждом присоединённом звене сохраняется в среднем две аминогруппы. Таким образом, можно получить полимеры с числом аминогрупп групп на макромолекулу $F=2p$, где p - средняя степень полимеризации. Это чрезвычайно привлекательно для проведения полимераналогичных превращений, прививки лигандов комплексообразователей и полимерных цепей других типов, введения групп, приносящих в материал новое функциональное свойство (например, введения фрагментов с нелинейно-оптическими свойствами).

В этом разделе в качестве мономеров V_4 были использованы 1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ)¹ и полученные в настоящей работе новые тетраамины 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (БДАБФФ) и 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенил (БДАБОФ). Данные тетраамины были получены по разработанной нами методике с использованием коммерчески доступных реагентов: 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК) и ароматических диаминов. В качестве мономеров A_2 были использованы диангидрид дифенил 6,6'-гексафторпропан 3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (диангидрид 6F) и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевый ангидрид) (Диангидрид А). Для реакций, проводимых по схеме V_n+A_2 , при загрузке компонентов, особенно при значительных концентрациях, возникает опасность гелеобразования. Для того чтобы его исключить, применяли медленное (7-10 мин) введение мономера A_2 в латентной форме – в виде диэфирдикислоты. Схема реакции представлена на рисунке 6.

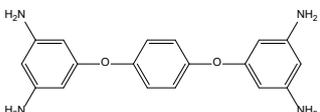
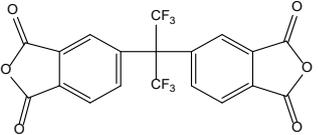
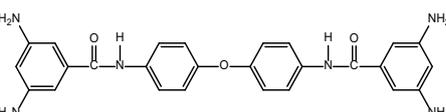
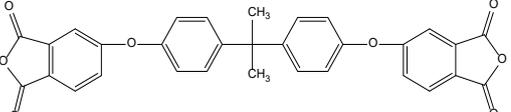
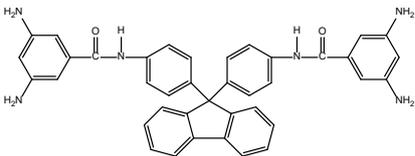
Использование метода ВКП БК при получении разветвлённых полиимидов дает неоспоримые преимущества по сравнению с описанными в литературе методами. Во-

¹ Мономер предоставлен сотрудником ИОХ РАН к. х. н. Дутовым М. Д.

первых, процесс, как показал опыт, можно проводить при высоких концентрациях исходных мономеров, и, таким образом, массовая концентрация целевого продукта в растворе может составлять 10 мас. %, что существенно больше описанных в литературе методов. Во-вторых, «мягкие» условия - невысокая температура синтеза 140 °С и небольшая длительность процесса (не более 2 ч). Все это позволяет считать метод ВКП БК наиболее оптимальным и эффективным для получения разветвлённых полиимидов.

Ранее в лаборатории №3 ИСПМ РАН были получены СР и СВР полиимиды с «шарнирными» кислородными фрагментами в аминной и ангидридной компоненте [1,2], что обеспечивало высокую конформационную подвижность фрагментов цепи. В данной работе был проведен синтез в аналогичных условиях, но с целью получения полиимидов с конформационно более «жесткими» фрагментами, в которых для этого используется либо ангидридный компонент (Диангидрид 6F) либо аминные компоненты с амидными фрагментами (таблице 2).

Таблица 2 – Мономерный состав синтезированных СР полиимидов

Название	B ₄	A ₂
СР-I	<p>1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ)</p> 	<p>Диангидрид 6F</p> 
СР-II	<p>4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксифенил (БДАБОФ)</p> 	<p>Диангидрид А</p> 
СР-III	<p>9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (БДАБФФ)</p> 	

Химическое строение СР ПИ подтверждено методами ¹Н ЯМР и ИК-спектроскопии. Образцы СР-I, СР-II и СР-III, по данным ИК-спектроскопии, являются полностью имидизованными, на рисунке 7 представлен ИК-спектр СР-I, наблюдаются полосы

поглощения при 1720 и 1780 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям С=О связи, а при 720 см^{-1} -С-N связи в имидном цикле. В области 1260-1310 см^{-1} присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям С-F связи фрагмента диангирида 6F. Несколько изменяется вид полос поглощения в области 3500 см^{-1} , характерных для валентных колебаний N-H связи в аминогруппы. Спектры образцов СР-II и СР-III имеют полосы поглощения, соответствующие их структурам. При сравнении ^1H ЯМР-спектров ТАФБ и СР-I видно, что в спектре продукта поликонденсации отсутствуют сигналы протонов NH_2 -групп в области 4,48 м. д. (Рисунок 8). Сигналы ароматических протонов фрагмента ТАФБ при NH_2 -групп 5,41 и 5,57 м. д. после реакции поликонденсации смещаются в сторону слабых полей. В этой области появляются сигналы протонов концевых NH_2 -групп продукта СР-I. Аналогичные изменения происходят в случае СР-II и СР-III.

Степень ветвления, к сожалению, определить не представляется возможным вследствие наложения сигналов ароматических протонов и невозможности их разделить в ^1H ЯМР-спектрах. В связи с тем, что мы не приводим количественные значения степени ветвления, мы будем использовать более широкий термин *сильноразветвлённые (СР) полимеры*.

Молекулярно-массовые характеристики всех продуктов были определены методом гель-проникающей хроматографии с использованием полистирольных стандартов. Эффективные M_n и M_w образца СР-I равны 10000 и 20000, индекс полидисперстности 2. Для образцов СР-II и СР-III M_n и M_w имеют аналогичные значения. Температуры стеклования определены методом ДСК. Наиболее высокую температуру стеклования имеет образец СР-III с кардовым фрагментом $T_g = 270$ °С. Полиимиды СР-I и СР-II характеризуются более низкими температурами стеклования: 240 и 230 °С, соответственно.

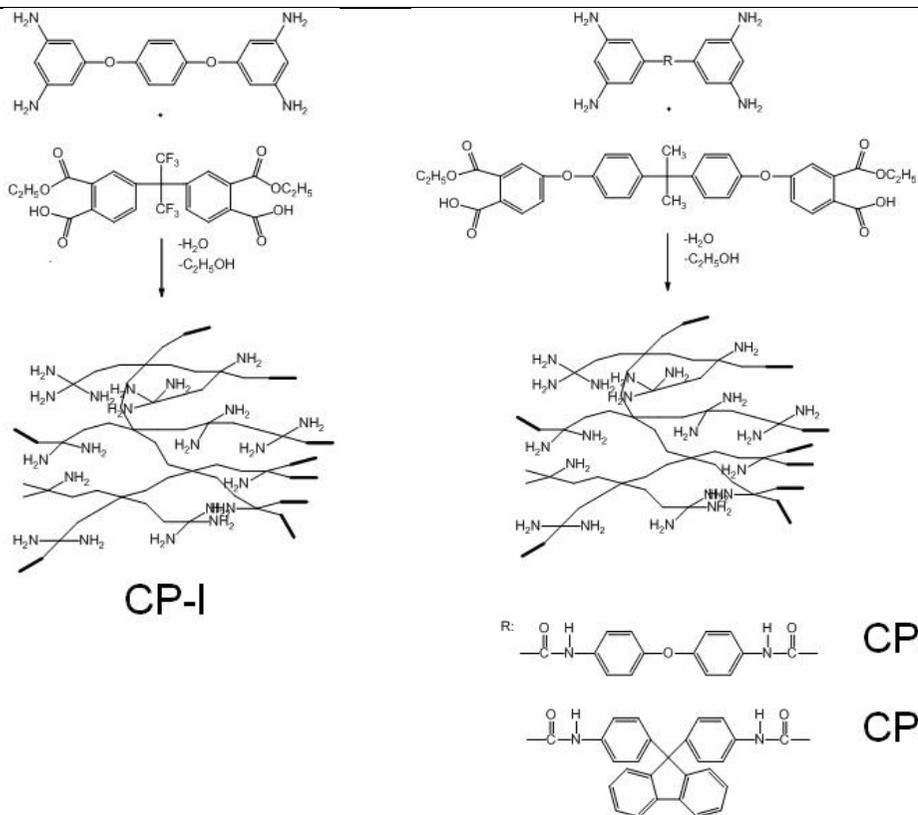


Рисунок 6 – Схема синтеза сильноразветвлённых полиимидов

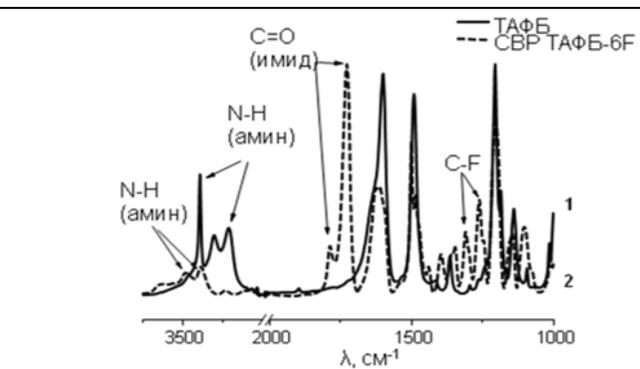
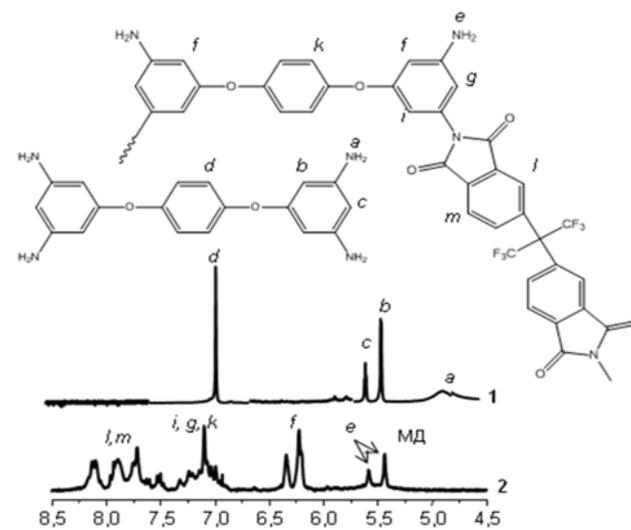


Рисунок 7 – ИК-спектры ТАФБ (1) и СВР-I (2)

Рисунок 8 – ^1H ЯМР-спектры ТАФБ (1) и СВР-I (2)

Благодаря наличию большого количества функциональных групп, разветвлённые полимеры представляют большой интерес для проведения полимераналогичных превращений.

Для доказательства реакционной способности концевых NH_2 -групп проводили обработку образца СВР-I уксусным и фталевым ангидридами. В ^1H ЯМР-спектрах (Рисунок 9) при сравнении со спектром исходного продукта исчезают сигналы протонов NH_2 -групп в области 5,41 и 5,57 м. д., сигналы ароматических протонов при аминогруппе в области 6,22 и 6,34 м. д. смещаются в область слабых полей. На спектре продукта ацилирования СВР-I уксусным ангидридом появляются новые сигналы алифатических протонов в области 1,98-2,00 м. д. и амидных протонов в области 10,01 и 10,22 м. д.

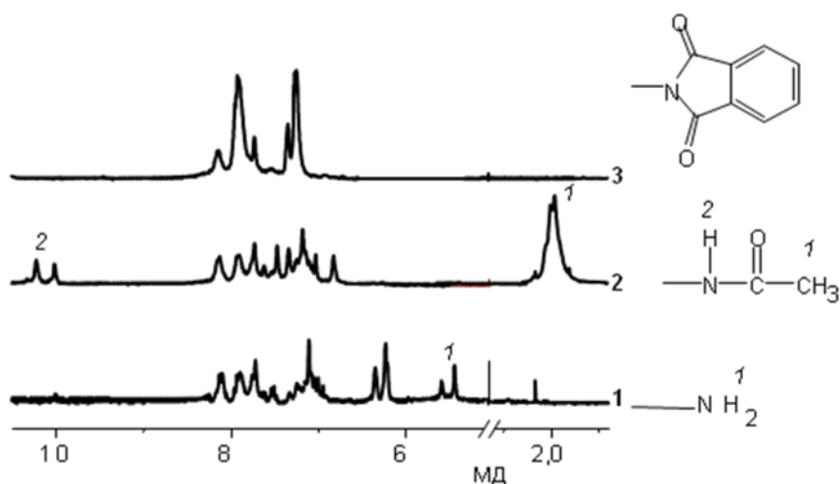


Рисунок 9 – ЯМР ^1H -спектр СВР-I (1), СВР-I-ац (2) и СВР-I-ФА (3)

Таким образом, в данном разделе работы с использованием метода ВКП БК была синтезирована новая серия СВР ПИ с концевыми NH_2 -группами и показана способность данных полимеров к полимераналогичным превращениям. Метод ВКП БК позволяет проводить синтез сильноразветвлённых полиимидов, при котором массовая концентрация целевых продуктов выше (10 мас. %), по сравнению с известными способами. Это позволяет считать данный метод высокопроизводительным среди методов, применяемых для получения полиимидов сложной топологии.

3. Использование метода ВКП БК для синтеза звездообразных полиимидов

Еще одним интересным типом разветвлённых макромолекул, которые могут быть использованы в качестве полимерных носителей для функциональных материалов, являются полимерные звёзды с концевыми реакционными группами. В отличие от сильноразветвлённых полимеров, образующихся в результате неконтролируемого роста цепи, и поэтому имеющими широкое ММР, синтез полимерных звёзд, как правило, можно осуществить с высокой степенью контроля молекулярной структуры.

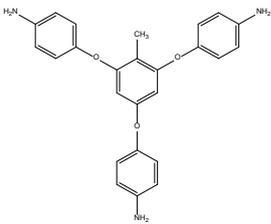
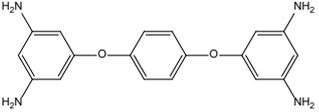
Задача этой части работы – продемонстрировать возможность применения метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты для синтеза трёх- и тетралучевых олиго- и полиимидов.

Синтез *звездообразных олигоимидов* (ЗОИ) (рисунок 10) осуществляли по схемам V_3+AB' и V_4+AB' , где AB' - 3-аминофеноксифталевая кислота², V_3 и V_4 – три- и тетраамины, мольные соотношения для синтеза и формулы разветвляющих агентов приведены в таблице 3. Предполагалось, что увеличение мольного соотношения АФФК/ТАФТ будет приводить к увеличению длины лучей ЗОИ. В твердом состоянии при комнатной температуре АФФК находится в форме стабильной цвиттер-ионной соли. Как было показано ранее [3], в условиях синтеза в расплаве БК (140 °С) фталатный фрагмент АФФК дегидратируется *in situ* с образованием ангидридного фрагмента. В этой форме АФФК превращается в мономер АВ, который способен к автополиконденсации.

В настоящей работе мономер АФФК был использован для формирования полиимидных звёзд. А также использован оригинальный подход, который обеспечивал селективное присоединение мономера АВ к растущему лучу. Более конкретно, в настоящей работе для получения ЗОИ проводили медленную (от 0,5 до 3 ч в зависимости от соотношения $V_n:АФФК$) загрузку АФФК к раствору разветвляющего центра в расплаве БК. Медленная загрузка AB' мономера необходима для поддержания низкой текущей концентрации АФФК в системе с целью подавления реакции гомополиконденсации.

² Мономер синтезирован по методике [4] и предоставлен сотрудником ЯрГТУ д. х. н. Абрамовым И. Г.

Таблица 3 – Мольные соотношения для синтеза ЗОИ

Название	Разветвляющий агент (В4)	n (В4), ммоль	n (АФФК), ммоль
ЗОИ-I-10	2,4,6-трис(4-аминофенокси)толуол (ТАФТ) ³	1	10
ЗОИ-I-20		1	20
ЗОИ-I-40		1	40
ЗОИ-I-100		1	100
ЗОИ-II-10		1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ)	1
ЗОИ-II-20		1	20
ЗОИ-III-10		9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (БДАБФФ)	1
ЗОИ-IV-10	4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенил (БДАБОФ)	1	10
ЗОИ-IV-20		1	20
ЗОИ-IV-40		1	40

Структура ЗОИ была исследована методами ИК и ¹Н ЯМР- спектроскопии. В ИК-спектрах всех ЗОИ имеются полосы поглощения характерные для полиимидов, а также присутствуют полосы поглощения, доказывающие наличие NH₂-групп. Для доказательства протекания реакции по всем трём группам и для дальнейшего отнесения сигналов протонов в спектрах серии трехлучевых звезд ЗОИ-I было синтезировано модельное соединение, обработкой триамина ТАФТ избытком фталевого ангидрида.

³ Мономер предоставлен сотрудником ИОХ РАН к. х. н. Шахнесом А. Х

В ^1H ЯМР–спектре (рисунок 11 (2)) модельного соединения наблюдаются изменения, соответствующие предполагаемой структуре, сигналы протонов NH_2 -групп отсутствуют, а положение сигналов ароматических протонов изменяется согласно предполагаемой структуре. В ^1H ЯМР–спектрах звездообразных продуктов исчезает сигнал протонов исходной NH_2 -группы и появляются новые сигналы, которые можно отнести к концевым NH_2 -группам и в области 6,2-6,5 м. д. сигналы ароматических протонов концевых звеньев АФФК, содержащих аминогруппы (Рисунок 11 (3,4)). Интенсивность сигналов протонов аминогрупп, как и протонов CH_3 -групп, снижается с увеличением мольного соотношения АФФК/ТАФТ. Результаты интегрирования интенсивностей сигналов соответствуют теоретически рассчитанным ожидаемым структурам ЗОИ.

Таким образом, по данным ^1H ЯМР-спектроскопии можно сделать вывод о том, что присоединение АФФК проходит по всем трём аминогруппам.

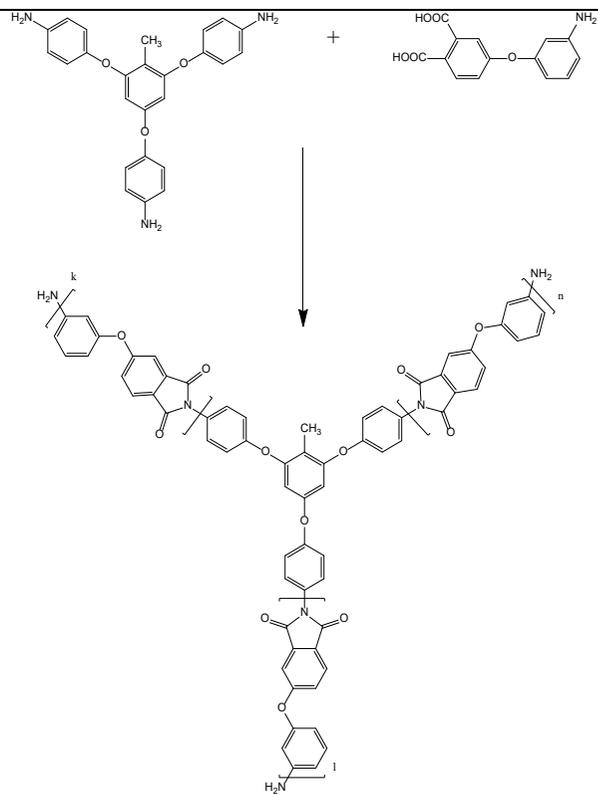


Рисунок 10 – Схема синтеза трёхлучевых звездообразных олигоимидов

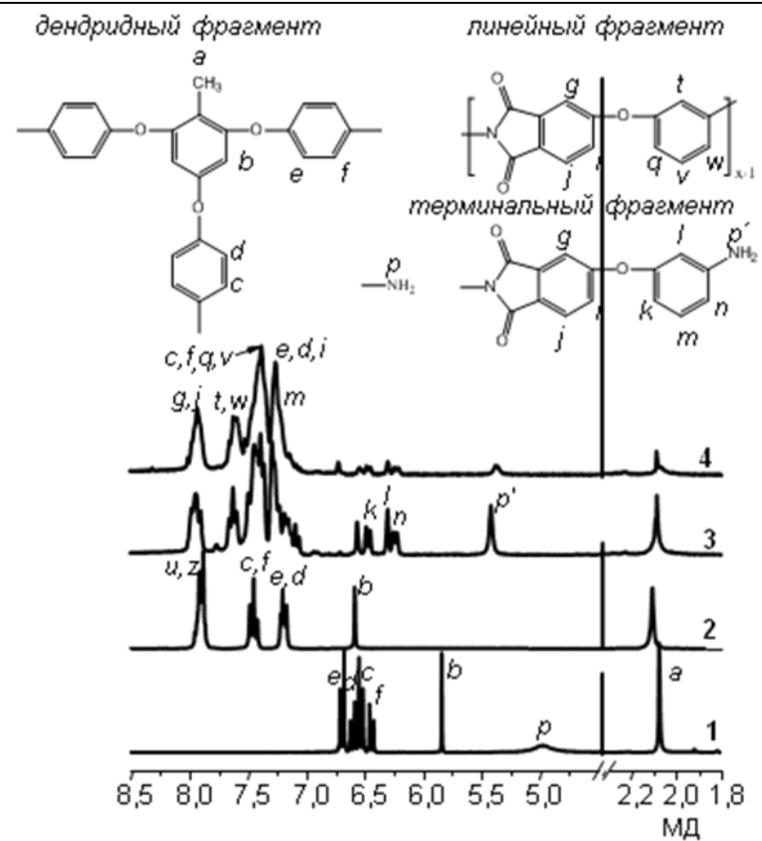


Рисунок 11 – ^1H ЯМР спектры ТАФТ (1), ТАФТ-ФА (2), ЗОИ-I-10 (3) и ЗОИ-I-40 (4)

Для тетралучевых ЗОИ был проведен отдельный опыт для доказательства протекания реакции по всем четырем группам тетраамина. В структуре всех тетрааминов соседние аминогруппы находятся в м-положении друг к другу. Чтобы подтвердить тот факт, что в процессе образования звёзд все аминогруппы ядра вовлечены в реакцию с АВ-мономером и что, таким образом, рост цепи происходит по всем четырём аминогруппам, были синтезированы 3 модельных соединения: 1) полностью ацилированный ТАФБ (ТАФБ обработан избытком уксусного ангидрида); 2) продукт поликонденсации АФФК с ТАФБ при соотношении АФФК/ТАФБ (4:1), обработанный избытком УА (ЗОИ-II-4-ац); 3) продукт поликонденсации АФФК с ТАФБ при соотношении АФФК/ТАФБ (10:1), обработанный избытком УА (ЗОИ-II-10-ац). На рисунке 12 приведены фрагменты ЯМР спектров указанных модельных соединений. В ^1H ЯМР-спектре ТАФБ-ац (рисунок 12 (1)) наблюдается один сигнал при 10,0 м. д., отнесённый к протону ацетиламидной группы ТАФБ (структура б). Это модель системы, в которой взаимодействие ядра с АФФК не прошло.

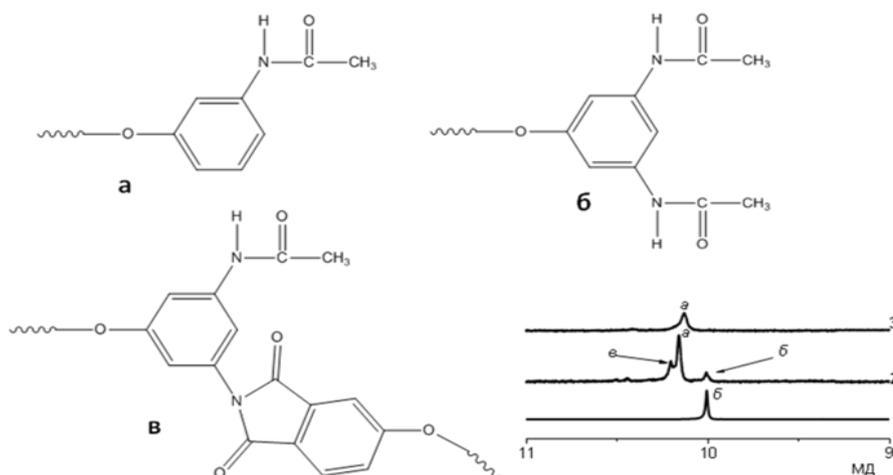


Рисунок 12 – Ацетиламидные фрагменты соединений ТАФБ-ац (б), ЗОИ-II-10-ац (а), ЗОИ-II-4-ац (в) и ^1H ЯМР-спектры ТАФБ-ац (1), ЗОИ-II-4-ац (2) и ЗОИ-II-10-ац (3)

В спектре ЗОИ-II-10-ац (Рисунок 12 (3)) наблюдается также только один сигнал при 10,2 м. д., отнесённый к протону концевой ацетиламидной группы концевой звена АФФК (структура а). Это модель системы, в которой все группы ядра прореагировали нацело. В спектре соединения ЗОИ-II-4-ац (рисунок 12 (2)) наблюдается три сигнала при 10,0, 10,1 и 10,2 м. д., которые соответствуют структурам ацетиламидных фрагментов на рисунке 12 а, б, в. Это модель фрагмента ядра, в котором взаимодействие ядра с АФФК прошло не по всем группам. Этот эксперимент позволяет сделать вывод о примерном равенстве эффективной реакционной способности NH_2 -групп тетраамина и уже при соотношении АФФК/ V_4 равном 10 реакция идёт по всем 4-м NH_2 -группам, то есть образуется тетралучевая звезда.

Хроматограммы всех ЗОИ-I имеют унимодальный характер, в таблице 4 приведены молекулярно-массовые характеристики, рассчитанные с использованием полистирольных стандартов. На кривых ГПХ всех ЗОИ присутствуют небольшие пики в низкомолекулярной области, положение которых не изменяется с увеличением мольного соотношения ТАФТ/АФФК. Вероятнее всего, они относятся к макроциклическим олигоимидам, образующимся в качестве побочных продуктов при автополиконденсации АФФК; их содержание в конечном продукте составляет не более 10 %. Факт образования макроциклов при гомополимеризации АВ-мономеров подробно рассматривается в работе Крихельдорфа [5]. Как видно из полученных данных, все ЗОИ характеризуются значениями ММР 1,1-1,4 (без учёта низкомолекулярной фракции). С увеличением соотношения АФФК/ТАФТ наблюдается сдвиг основного пика в область высоких молекулярных масс, сопровождаемый также некоторым его уширением. Стоит отметить, что подобное узкое ММР не характерно для большинства поликонденсационных полимеров и, возможно, свидетельствует о селективном росте лучей, как при получении звездообразного полиамида по методу «цепной поликонденсации» (B_n+AB') [6].

Таблица 4 – Свойства ЗОИ

Название	Разветвляющий агент	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n	M_w/M_n (без учета н/м фр)	$T_g, ^\circ C$
ЗОИ-I-10	ТАФТ	13,1	11,6	1,13	1,08	170
ЗОИ-I-20	ТАФТ	19,8	15,2	1,30	1,08	189
ЗОИ-I-40	ТАФТ	29,2	16,9	1,73	1,16	196
ЗОИ-I-100	ТАФТ	53,3	20,7	2,57	1,17	208
ЗОИ-II-10	ТАФБ	11,5	14	1,21	1,05	180
ЗОИ-II-20	ТАФБ	17,3	23	1,33	1,11	197
ЗОИ-III-10	БДАБФФ	8,5	14,8	1,5	1,3	200
ЗОИ-IV-10	БДАБОФ	11	15	1,4	1,23	180
ЗОИ-IV-20	БДАБОФ	14	22	1,6	1,32	187
ЗОИ-IV-40	БДАБОФ	16	31	1,9	1,44	195

Для доказательства наличия реакционноспособных концевых аминогрупп, содержащихся в ЗОИ-I, а также способности ЗОИ к полимераналогичным превращениям была проведена обработка ЗОИ-I-10 уксусным и эндиковым ангидридами с получением продуктов ЗОИ-I-10-Ац и ЗОИ-I-10-ЭА, соответственно.

Структуру ЗОИ-I-10-Ац и ЗОИ-I-10-ЭА доказывали методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. При сравнении ^1H ЯМР-спектров (Рисунок 13) исходного ЗОИ-I-10 и модифицированного ангидридами продукта можно видеть, что на спектрах обоих продуктов отсутствуют сигналы протонов аминогруппы при 5,4 м. д., как и сигналы протонов ароматических фрагментов при концевой аминогруппе в области 6,3-6,4 м. д. В ^1H ЯМР-спектре ЗОИ-I-10-Ац появляются новые сигналы протонов ацетамидной группы в областях 10,1 м. д. (N-H) и 2,0 м. д. (CH_3). В ^1H ЯМР-спектре ЗОИ-I-10-ЭА появляются сигналы протонов (1.57, 6.2 мд), соответствующие протонам эндиковых концевых фрагментов.

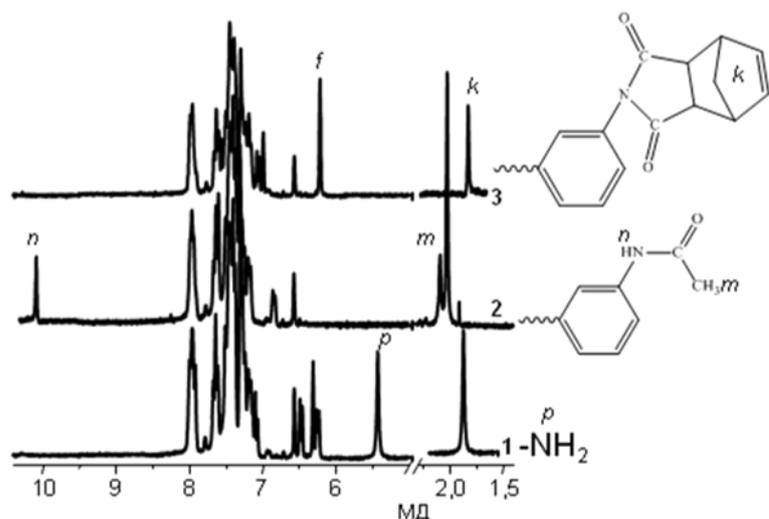


Рисунок 13 – ^1H ЯМР-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-10-Ац (2) и ЗОИ-I-10-ЭА (3)

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза звездообразных олигоимидов с узким молекулярно-массовым распределением методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на три- и тетрафункциональных разветвляющих центрах с использованием схемы $\text{B}_n + \text{AB}'$.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что развиваемый в ИСПМ РАН метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты является удобным и универсальным подходом для синтеза полиимидов различной топологии: линейных, сильноразветвлённых и звездообразных.
2. Указанным методом получен полностью ароматический частично кристаллический полиамидоимид с высокими характеристиками ($T_g = 250$ °С, $T_m = 360-370$ °С, $T_{5d} = 465$ °С, $\chi = 32-66$ %). При использовании метода ВКП БК продукт получен в виде перерабатываемого через расплав олигомера с концевыми реакционноспособными группами.
3. Синтезированы два новых тетраамина на основе коммерчески доступных реагентов, по реакции прямой конденсации производных 3,5-диаминобензойной кислоты с ароматическими диаминами в присутствии конденсирующей системы трифенилфосфит/пиридин.
4. Получены новые сильноразветвлённые полиимиды на основе тетрааминов, в том числе синтезированных в настоящей работе, методом ВКП БК по схеме V_4+A_2 , содержащие функциональные группы, способные к дальнейшим превращениям.
5. Впервые получены звездообразные олигоимиды по схеме V_n+AB' с реакционноспособными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением (1,1-1,6). Средняя длина лучей контролируется мольным соотношением $V_n:AB$. Наличие концевых реакционных групп позволяет использовать полученные звездообразные олигомеры для дальнейших полимераналогичных превращений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе метод ВКП БК был применён для получения полиимидных объектов трёх типов: термопластичного частично кристаллического полиамидоимида, сильноразветвлённых ПИ по схеме V_4+A_2 и полимерных звёзд с заданной средней длиной лучей по схемам V_3+AB' и V_4+AB' . В результате работы подготовлен весомый задел для дальнейшего развития в области частично кристаллических полиимидов. Продемонстрирован более простой и эффективный одностадийный способ получения разветвлённых полиимидов, который в будущем послужит стартом для активных разработок в этом направлении.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Солдатова, А. Е.** Синтез тетрафункциональных ароматических аминов и звездообразных олигоимидов на их основе по схеме В₄+АВ / А. Е. Солдатова, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, И. Г. Абрамов, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. – 2018. – №. 11. – с. 2152-2154.
2. Kuznetsov, A. A. Synthesis of reactive three-arm star-shaped oligoimides with narrow molecular weight distribution / A. A. Kuznetsov, **A. E. Soldatova**, R. Yu. Tokmashev, A. Yu. Tsegelskaya, G. K. Semenova A. Kh. Shakhnes, I. G. Abramov // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56. – p. 2004-2009.
3. **Soldatova, A. E.** One-pot synthesis of semicrystalline polyamide imide based on 4,4'-diaminobenzanilide and 2,2-propylidene-bis(1,4-phenyleneoxy)diphthalic anhydride in molten benzoic acid / A. E. Soldatova, A. Y. Tsegelskaya, G. K. Semenova, T. S. Kurkin, P. V. Dmitryakov, S. I. Belousov, A. A. Kuznetsov // High Performance Polymers. – 2019. – V. 31. – № 1. – p. 63-71.
4. Цегельская, А. Ю. Одностадийный высокотемпературный каталитический синтез звездообразных олигоимидов по схеме (В₄+АВ') / А. Ю. Цегельская, **А. Е. Солдатова**, Г. К. Семенова, М. Д. Дутов, И. Г. Абрамов, А. А. Кузнецов // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 2019. – Т. 61. – № 2. – с. 116-122.

Список сокращений, используемых в работе:

АФФК – 3-аминофеноксифталевая кислота

БДАБОФ – 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенил

БДАБФФ – 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен]

ВКП БК – высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты

ГПХ – гель проникающая хроматография

ДАБ – 4,4'-диаминобензанилид

Диангидрид 6F – диангидрид дифенил 6,6' гексафторпропан 3,3'.4,4'-тетракарбоновой кислоты

Диангидрид А – 2,2-пропилидендифенилокси-фталевый ангидрид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЗОИ – звездообразные олигоимиды

ММР – молекулярно-массовое распределение

ОАИ – олигоамидоимид

ПАИ – полиамидоимиды
ПАК – полиамидокислота
ПИ – полиимиды
СВР – сверхразветвлённые
СР – сильно разветвлённые
ТАФБ – 1,4-фенилен-*бис*-(5-окси-1.3-фенилендиамин)
ТАФТ – 2,4,6-трис(4-аминофенокси)толуол
ТГА – термогравиметрический анализ

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чукова, С. Н. 2,4,6-Трис(4-аминофенокси)толуол и сверхразветвленный полиимид на его основе / С. Н. Чукова, А. Х. Шахнес, Н. С. Перов, В. Г. Красовский, С. А. Шевелев, А. А. Кузнецов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 2. – с. 473-474.
2. Tsegelskaya, A. The one-Stage synthesis of hyperbranched polyimides by (A₂+B₄) scheme in catalytic solvent / A. Tsegelskaya, M. Dutov, O. Serushkina, G. Semenova, A. Kuznetsov // Macromolecular Symposia. – 2017. – V. 375. – p. 1600202.
3. Buzin, P. V. New AB Polyetherimides Obtained by Direct Polycyclocondensation of Aminophenoxy Phthalic Acids / P. V. Buzin, M. Yu. Yablokova, A. A. Kuznetsov, A. V. Smirnov, I. G. Abramov // High Performance Polymers. – 2004. – V. 16. – p. 505-514.
4. Пат. 2259352 Российская Федерация, С07С227/12. Способ получения аминофеноксифталевых кислот / А. А. Кузнецов, П. В. Бузин, М. Ю. Яблокова, И. Г. Абрамов, А. В. Смирнов; заявитель и патентообладатель Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Ярославский государственный технический университет. – 2003137705/04; заявл. 30.12.2003; опубл. 27.08.2005, Бюл. № 25. – 14 с.
5. Kricheldorf, H. R. Polycondensation of 'a_n' or 'a₂+b_n' Monomers - A Comparison / H. R. Kricheldorf // Macromolecular Rapid Communications. – 2007. – V. 28. – p. 1839–1870.
6. Yokozawa, T. Chain-growth condensation polymerization for the synthesis of well-defined condensation polymers and π -conjugated polymers / T. Yokozawa A. Yokoyama // Chemical Reviews. – 2009. – V. 109. – p. 5595–5619.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИСПМ РАН Монаховой К. З. за механические исследования полимерных плёнок, к. ф.-м. н Куркину Т. С. за рентгеноструктурные исследования, а также сотруднику Центра коллективного пользования ИСПМ РАН Черкаеву Г. В. за анализ образцов методом ЯМР-спектроскопии, сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» к. х. н. Белоусову С. И. и к. х. н. Дмитрякову П. В. за реологические и термические исследования, а также сотруднику ИОХ РАН к. х. н. Красовскому В. Г. за анализ образцов методом ИК-спектроскопии и помощь в интерпретации ИК-спектров.