

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
им. Н. С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи



СОЛДАТОВА АНАСТАСИЯ ЕВГЕНЬЕВНА

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН

Кузнецов А. А.

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Способы синтеза полиимидов.....	13
1.1.1. Кинетика и механизм процесса образования полиимидов.....	15
1.1.2. Кислотный катализ в процессе получения полиимидов.....	16
1.1.3. Высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты.....	18
1.2. Линейные частично кристаллические полиимиды.....	21
1.2.1. Использование 4,4'- диаминобензанилида.....	31
1.2.2. Применение частично кристаллических полиимидов	33
1.3. Сверхразветвлённые полиимиды	35
1.3.1. Синтез СВР полиимидов с использованием схемы AB_n	38
1.3.2. Синтез СВР полиимидов с использованием схемы A_2+B_n	41
1.3.3. Применение сверхразветвлённых полиимидов	46
1.4. Звездообразные полиимиды.....	51
1.4.1. Синтез звездообразных полиимидов.....	57
1.4.2. Применение звездообразных полиимидов	60
1.5. Выводы по литературному обзору	62
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	65
2.1. Реагенты и растворители, использованные при проведении работы	65
2.1.1. Мономеры и реагенты	65
2.1.2. Растворители.....	69
2.2. Методы исследования.....	70

2.3. Синтез частично кристаллических олигоамидоимидов (ОАИ) и полиамидоимидов (ПАИ).....	72
2.3.1. Синтез ОАИ-I в бензойной кислоте	72
2.3.2. Получение ПАИ-I.....	73
2.3.3. Синтез ПАИ-II двухстадийным методом с химической имидизацией .	73
2.3.4. Синтез ПАИ-III двухстадийным методом с термической имидизацией	73
2.3.5. Синтез сополиамидоимидов (СПАИ) в бензойной кислоте.....	74
2.4. Синтез тетрааминов	74
2.4.1. Защита NH ₂ -групп 3,5-диаминобензойной кислоты (Синтез N-Вос-ДАБК).....	74
2.4.2. Синтез тетраамина 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенила (БДАБОФ).....	75
2.4.3. Синтез тетраамина 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорена] (БДАБФФ).....	76
2.5. Синтез сильноразветвлённых полиимидов (СР ПИ) по схеме V ₄ +A ₂	77
2.5.1. Синтез СР-I с концевыми ацетамидными группами.....	78
2.5.2. Синтез СР-I с концевыми фталимидными фрагментами.....	78
2.6. Синтез звездообразных олигоимидов по схемам V ₃ +AB' и V ₄ +AB'	79
2.6.1. Синтез модельного соединения ТАФТ-ФА.....	79
2.6.2. Синтез модельного соединения ТАФБ-УА	79
2.6.3. Синтез трёхлучевых звездообразных олигоимидов (ЗОИ-I) на основе триамина ТАФТ по схеме V ₃ +AB.....	79
2.6.4. Синтез модельного соединения ФА-АФФК-Ан.....	81
2.6.5. Синтез звездообразного трёхлучевого олигоимида с использованием подхода «arm first»	81

2.6.6. Синтез звездообразного трёхлучевого олигоимида с концевыми ацетамидными группами (ЗОИ-I-10-Ац)	82
2.6.7. Синтез звездообразного трёхлучевого олигоимида с концевыми эндиковыми группами (ЗОИ-I-10-ЭА)	82
2.6.8. Синтез звездообразных тетралучевых олигоимидов по схеме B_4+AB'	82
2.6.9. Синтез звездообразных тетралучевых олигоимидов с концевыми ацетамидными группами (ЗОИ-II-4-ац и ЗОИ-II-10-ац)	84
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	85
3.1. Частично кристаллические полиамидоимиды (ПАИ)	85
3.1.1. Синтез частично-кристаллического олигоамидоимида методом ВКП БК и его характеристики	87
3.1.2. Синтез ПАИ двухстадийным методом с химической и термической имидизацией	90
3.1.3. Термические свойства ОАИ-I, ПАИ-I, ПАИ-II и ПАИ-III	92
3.1.4. Реологические и механические свойства ОАИ-I и ПАИ-II	96
3.1.5. Синтез и свойства сополиамидоимидов	98
3.2. Синтез сильноразветвлённых полиимидов	101
3.2.1. Синтез тетраминов БДАБОФ и БДАБФФ	101
3.2.2. Синтез сильноразветвлённых полиимидов методом ВКП БК по схеме B_4+A_2 и их характеристики	106
3.2.3. Термические свойства сильноразветвлённых полиимидов	113
3.2.4. Полимераналогичные превращения сильноразветвлённых полиимидов на примере СР-I	113
3.3. Звездообразные олигоимиды	116
3.3.1. Синтез трёхлучевых звездообразных олигоимидов методом ВКП БК	116
3.3.2. Физико-химические свойства звездообразных олигоимидов ЗОИ-I...	124

3.3.3. Синтез звездообразных трёхлучевых олигоимидов по схеме «arm first»	125
3.3.4. Полимераналогичные превращения по концевым реакционным группам в звездообразных трёхлучевых олигоимидах	128
3.3.5. Синтез тетралучевых звездообразных олигоимидов методом ВКП БК	130
3.3.6. Физико-химические свойства ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV.....	137
3.3.7. Доказательство протекания реакции роста цепи по всем функциональным группам B_4	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
ВЫВОДЫ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ	167
Список сокращений и обозначений	167
Перечень рисунков.....	169
Перечень таблиц.....	173
Перечень формул.....	173
БЛАГОДАРНОСТИ	174

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические полиимиды (ПИ) являются представительным классом полигетероариленов, они обладают набором уникальных свойств: высокой термической и теплостойкостью, огнестойкостью, химической, радиационной и фотостойкостью, а также сохраняют работоспособность в широком интервале температур [1-4]. Они 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 объемные изделия, которая обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием и высокой кажущейся жёсткостью цепи. Разработка полиимидов, сочетающих способность к переработке в изделия высокопроизводительными методами при сохранении базовых эксплуатационных характеристик, а также создание высокоэффективных способов их получения является в настоящее время актуальной задачей. Часть настоящей диссертационной работы посвящена решению данной проблемы.

Революционным шагом в технологии полиимидных материалов стала разработка термопластичных полиэфиримидов, полученных путём введения в повторяющееся звено, состоящие из ароматических и гетероциклических фрагментов, «шарнирных» атомов кислорода. При этом сохранялись базовые свойства полиимидов – прекрасные физико-механические характеристики, высокая температура начала разложения, не смотря на увеличение гибкости цепи. Такой подход был использован фирмой General Electric при создании термопластичных полиэфиримидов аморфной морфологии серии ULTEM® [5]. Это открыло возможность получения объемных изделий и высокотемпературных кабельных оболочек (класса Н по шкале нагревостойкости) с использованием обычного перерабатывающего оборудования типа экструдеров и литьевых машин. ULTEM® занял достойное место в ряду термостойких конструкционных

термопластов наряду с полиэфирсульфоном, полиэфирэфиркетонном, полифениленсульфидом [6]. Однако, появление возможности переработки полиимидов через расплав, явившееся следствием увеличения гибкости цепи, привело к снижению температуры стеклования до 215 °С для ULTEM-1000[®], которая определила верхнюю температурную границу эксплуатации 180-200 °С, то есть примерно на 100 °С ниже, чем для пленки Kapton[®].

Дальнейший прогресс в области полиимидных термопластов шел по двум направлениям. Первое направление связано с получением полиимидов с повышенной температурой эксплуатации за счёт некоторого повышения T_g , примером служат полиимиды аморфной структуры серии EXTEM[®] с T_g 261-311 °С (более подробно описано на стр. 22). Второе направление относится к разработке частично кристаллических полиимидов с высокой степенью кристалличности, предельная температура эксплуатации которых определяется не температурой стеклования, как для полимеров аморфной структуры, например ULTEM-1000[®], а температурой плавления кристаллической фазы. За счёт этого температурную границу эксплуатации удастся поднять до 300-320 °С при сохранении перерабатываемости через расплав. Подобные разработки выполнены и коммерциализованы в США и Японии (LARC CPI[®], Augum[®]). В настоящее время поисковые исследования в данной области крайне актуальны для России. Поэтому в качестве одной из конкретных целей исследования в настоящей диссертационной работе выбран синтез полиимида именно частично-кристаллической морфологии.

Еще одним важным вектором развития полиимидной химии на современном этапе является расширение областей применения полиимидов за счёт разработки новых функциональных полимеров, которые при сохранении базовых свойств полиимидов должны обладать дополнительными функциональными свойствами, например, газоразделительными свойствами, внутренней пористостью, способностью к иммобилизации фрагментов с

ионопроводящими или нелинейно-оптическими свойствами, способностью к комплексообразованию с соединениями металлов и т.д.

Это может достигаться путём синтеза полиимидов сложной топологии, таких как блок-сополиимиды: полиимид-полисилоксаны [7], сополимеров с фосфазенами [8-10], полиимидов с POSS-молекулами в структуре [11, 12], полимерных щеток [13-15], макромолекул с 3D-структурой: сверхразветвлённых [16], звездообразных [17], в последнее десятилетие возник совершенно новый топологический класс полимеров covalent organic frameworks (COFs) [18] и т. д.

Наряду с расширением структурного многообразия ПИ появляется задача разработать методологию синтеза, позволяющую максимально удобно и эффективно синтезировать 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, отвечающий данным требованиям – ***высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты (ВКП БК)***.

Цель 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(фталевого ангидрида) и 4,4'-диаминобензанилида, из которого в результате переработки образуется термопластичный частично кристаллический полиамидоимид с высокими термическими характеристиками ($T_g = 250$ °C, $T_m = 360-370$ °C, $T_{5d} = 465$ °C) 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 - B_n+AB' . Средняя длина лучей контролируется мольным соотношением $B_n:AB$.

- 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.

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 ROC 2018) (Палава Ле Фло, Франция, 3-7 июнь 2018), VII Бакеевской конференции «Макромолекулярные нанобъекты 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 диссертационной работы опубликованы 4 статьи в реферируемых журналах.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы, а также приложения, включающего список сокращений и печенье рисунков, таблиц и формул.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель и задачи исследования.

В литературном обзоре диссертации, включающем пять разделов, в первом проведен анализ основных методов синтеза полиимидов. Во втором описаны способы получения частично кристаллических полиимидов и их применение. В третьем разделе рассмотрены работы по синтезу сверхразветвлённых полиимидов и их применение. В четвёртом разделе рассмотрены работы по синтезу звездообразных олигоимидов и их применение. В заключительном разделе сделаны выводы по проанализированной литературе.

В экспериментальной части приведены методики синтеза различных полиимидов методом каталитической высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты, а также методики синтеза новых тетрааминов и модельных соединений. Описаны использованные физико-химические методы исследования.

Основные результаты диссертации изложены в главе «Результаты и их обсуждение», которая состоит из трёх разделов. В первом разделе обсуждены результаты синтеза частично кристаллических олиго- и полиамидоимидов и сополиамидоимидов. Проведено сравнение разных методов синтеза для получения частично кристаллического полиамидоимида. Обсуждена возможность переработки синтезированных полимеров. Во втором разделе обсуждены результаты синтеза новых тетрааминов, а также результаты синтеза сильноразветвлённых полиимидов и полимераналогичные превращения на их основе. В третьем разделе рассмотрены результаты синтеза трёх- и тетралучевых звездообразных олигоимидов, в том числе используя подход «прививка к» при формировании трёхлучевой звезды.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Способы синтеза полиимидов

История развития, методы и особенности синтеза полиимидов, а также свойства и применение хорошо представлены в известных монографиях [19, 20], книгах, таких как, «Полиимиды - класс термостойких полимеров» - М. И. Бессонова [1], «Тепло - и термостойкие полимеры» под редакцией К.- У. Бюллера [2], а также в обзорах [21, 22].

Основным и исторически первым реализованным на практике методом получения полиимидов является **двухстадийный метод в амидных растворителях**, разработанный и запатентованный компанией Du Pont (США) [23, 24] (Рисунок 1). Вскоре после этого в 1970-х годах, в СССР, с использованием двухстадийного метода с термической имидизацией, было налажено производство ПИ пленки ПМ-1.

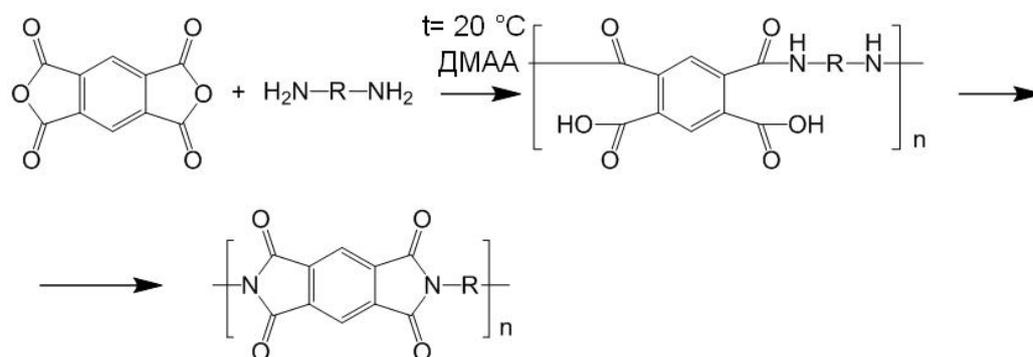


Рисунок 1 – Схема реакции образования полиимидов

На первой стадии получают раствор полиамидокислоты (ПАК) в амидных растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон). На второй стадии предлагается два варианта, первый - термическая имидизация путём ступенчатого нагрева от 150 до 370 °С, второй - химическая имидизация с

использованием циклизующей смеси, содержащей водоотнимающие агенты (уксусный ангидрид, ангидрид масляной кислоты и т.д.).

Следующий по распространенности, применяемый главным образом, в лабораторной практике, метод - *одностадийная высокотемпературная полициклоконденсация*, впервые был предложен для получения полиимидов в 1967 году В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой, Я. С. Выгодским и др [25]. Синтез полиимидов этим способом проводят технологически в одну стадию в среде высококипящих растворителей (м-крезол, нитробензол, хлорбензол и др.) при высоких температурах от 160 до 220 °С [26]. Благодаря разработке этого метода было выполнено большое количество работ по синтезу различных полиимидов, в частности были получены полиимиды с кардовыми фрагментами [22, 27], удалось вовлечь в реакцию низкорекреационные диамины. Однако данный метод не отвечает современным экологическим требованиям, в ходе процесса и выделения продуктов образуется большое количество сливов органических растворителей, в том числе и метанол.

Дальнейшие исследования по способам получения ПИ были направлены в основном на разработку более экологичных методов. В результате таких поисков были разработаны методы, в которых в качестве растворителей используются ионные жидкости [28], сверхкритический CO₂ [29], бензойная [30], полифосфорная [31] и салициловая [32] кислоты, а также описан метод синтеза кристаллических ПИ с использованием воды [33, 34]. Однако, в публикациях по этому методу [33, 34] не приводятся характеристики, по которым можно было бы судить о получении высокомолекулярных продуктов. Описаны также безрастворные методы получения ПИ с использованием диаминов в форме солей ацильных производных и производных тетракарбоновых кислот в форме диэфир-дикарбоновых кислот (полуэфиров) или диэфир-дихлорангидридов [35].

Традиционными методами (двухстадийным и одностадийным в высококипящих растворителях) было получено множество разнообразных полиимидов и сополиимидов. Для синтеза блок-сополимеров, звездообразных,

привитых сополимеров с другими звеньями (полисилоксановыми, полифосфазеновыми, полиэтиленоксидными и т.д.) и полиимидов сложной топологии (сверхразветвлённых, звездообразных и т.д), как правило, также используют два этих метода.

Помимо этого, возможен вариант получения полиимидов в виде пеноматериалов из диангидридов и изоцианатов [36, 37].

1.1.1. Кинетика и механизм процесса образования полиимидов

Согласно представленной выше схеме реакции (Рисунок 1), циклизация амидокислотного фрагмента с образованием имидного цикла является мономолекулярной реакцией и должна описываться уравнением реакции первого порядка. Однако, уже в первых работах по исследованию кинетики и механизма процесса получения полиимидов было установлено значительное отклонение экспериментальной зависимости «накопление имидных циклов - конверсия» от кинетики первого порядка [38].

Такое поведение при циклизации ПАК в твердой фазе объясняли диффузионными затруднениями [39]. По мнению авторов Лайуса, Цаповецкого и коллег, реакцию имидизации в твердой фазе следует рассматривать как реакцию не одного реагента – полиамидокислоты, а большого количества кинетически неэквивалентных «частиц» - амидокислотных фрагментов. Сама реакция имидизации проходит с постоянной константой скорости, а ей предшествует т.н. «диффузионный» этап (по терминологии авторов), поэтому все амидокислотные фрагменты реагируют как химически неэквивалентные частицы.

Также была попытка описать реакцию образования полиимидов как результат двух последовательных необратимых реакций синтеза и циклизации [40, 41].

Экспериментально наблюдаемое замедление реакции, по сравнению с кинетикой реакции первого порядка, было обнаружено и для циклизации в растворе, соответственно, объяснение, связанное с диффузионными

затруднениями, не являлось общим для процесса имидизации. Впоследствии развернулась целая дискуссия для объяснения этого эффекта, в которой приняли участие несколько исследовательских групп. Были предложены следующие варианты описания кинетики: 1) реакция является одностадийной, но эффективный порядок изменяется от 2,3 до 3,2 [42]; 2) кислотно катализируемая реакция первого порядка [43]; 3) реакция протекает в две стадии, на первом, и на втором этапе описывается уравнениями реакции второго порядка с разными константами [44]; 4) как результат двух параллельно протекающих реакций имидизации и деструкции ПАК [45] и, наконец, как результат последовательных реакций синтеза и имидизации с обратимостью реакции синтеза [46] (Рисунок 2).

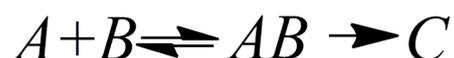


Рисунок 2 – Кинетическая схема образования полиимидов

Последняя кинетическая схема оказалась наиболее полной и близкой к истине, так как с ее помощью удалось свести воедино экспериментальные кинетические данные и представления об обратимости процесса образования ПАК в растворе развитые в работах Праведникова и сотр. [47, 48], с помощью которых впоследствии объясняли причины падения молекулярной массы ПАК.

Тем не менее, в литературе до сих отсутствует однозначное представление о механизме процесса. Все исследователи сходятся лишь во мнении, что процесс сложный [49].

1.1.2. Кислотный катализ в процессе получения полиимидов

Впервые эффект бифункционального катализа реакции ацилирования анилина карбоновыми кислотами (уксусная, трифторуксусная и т.д.), был обнаружен Литвиненко и коллегами при изучении ацилирования анилина

ангидридами в присутствии добавок карбоновых кислот [50]. Этот вид катализа осуществляется карбоновыми кислотами и отличается от других видов кислотного катализа - «специфического» и «общего» кислотного катализа, тем, что он осуществляется посредством образования молекулой карбоновой кислоты одновременно двух водородных связей с двумя реагирующими функциональными группами, благодаря чему может осуществляться «эстафетный» механизм передачи протона от одной функциональной группы к другой. Как следствие, по этому механизму катализируются те реакции, для которых элементарная стадия переноса протона между функциональными группами оказывается лимитирующей. В данном случае реакция ацилирования амина ангидридом с образованием карбоксильной группы в *o*-положении как раз входит в число таких реакций.

В работе Виноградовой, Выгодского и сотр. было обнаружено, что добавки бензойной кислоты ускоряют процесс образования полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов [51]. Показано, что при введении небольшого количества бензойной кислоты, как катализатора, при поликонденсации 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и 9,9-бис-(4'-аминофенил) флуорена образуется высокомолекулярный продукт за 1 час при температуре 180 °С в N-МП в отличие от процесса без катализатора, который требует проведения процесса в течение 10-12 ч при такой же температуре и выше. В данной работе отмечают, что карбоновые кислоты являются катализатором в основном для первой стадии – образовании ПАК, ускоряя раскрытие ангидридного цикла.

Было также обнаружено, что увеличение концентрации катализатора до соотношения больше 2,5 моль на звено ПАК приводит к снижению скорости образования имидных циклов. По предположению авторов, это происходило, за счет связывания аминогрупп избытком бензойной кислоты (БК), поэтому в дальнейшем не использовались большие концентрации БК.

Как было упомянуто ранее, в работе McGrath и соавт. обсуждается возможность общего кислотного катализа второй стадии [43]. Было обнаружено, что при отсутствии добавок порядок реакции имидизации равен 2. Показано, что при добавлении каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты при имидизации 10% раствора полиамидокислоты, полученной на основе 4,4-оксидианилина и 4,4-оксидифталевого ангидрида, при 130 °С реакция ускоряется. В некоторых работах предполагается катализ реакции имидизации самой полиамидокислотой [51].

1.1.3. Высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты

В работе [52] было установлено, что использование в качестве среды не смеси БК с высококипящими растворителями, а расплава БК процесс не только не ингибируется, но и протекает с высокой скоростью. Принципиальное различие, объясняющее отсутствие ингибирования, заключается в том, 100 % карбоновые кислоты являются неполярными растворителями, так, например, уксусная кислота имеет диэлектрическую постоянную около 6,4, и поэтому протонирование в среде самих кислот не происходит.

В последующей работе методом фазовых диаграмм было показано, что в расплаве БК образуются соли (бензоаты) с высокоосновными алифатическими, но не с ароматическим диаминами [53]. В случае алифатических диаминов бензоатная соль находится в равновесии со свободными диаминами, что обеспечивает возможность получения ПИ из алифатических диаминов. Эффект протонирования и связывания аминогруппы в случае ароматических аминов не наблюдается. А при этом каталитическая способность БК в реакции ацилирования по бифункциональному механизму сохраняется в полной мере.

Таким образом, был разработан новый метод получения полиимидов - ***высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты (ВКП БК)*** [30, 54]. Технологически он проводится аналогично одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации, но

отличается рядом важных особенностей и преимуществ. Расплав бензойной кислоты выполняет функцию растворителя и бифункционального катализатора стадии ацилирования (Рисунок 3). Благодаря катализу появляется возможность проводить синтез при заметно более низкой температуре (140 °С) и за меньшее время (2 часа) по сравнению с синтезом в м-крезоле (180-210 °С, 3-6 ч). Кроме того, использование БК сильно упрощает стадию выделения полимера.

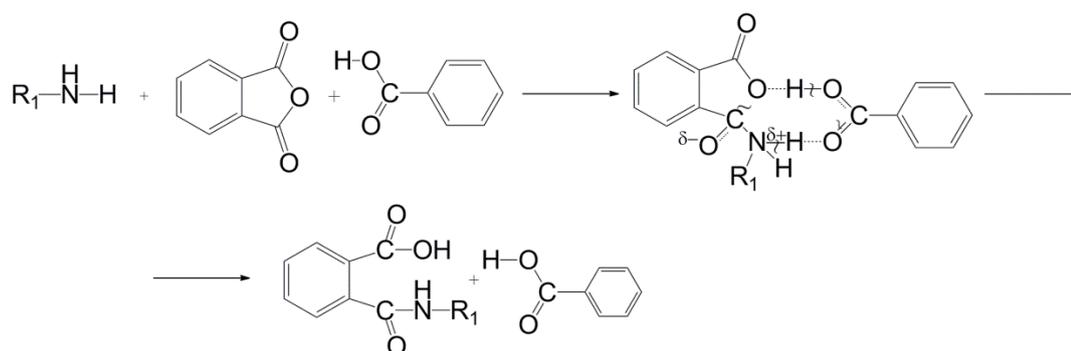


Рисунок 3 – Механизм катализа реакции ацилирования модельных соединений бензойной кислотой [50]

Механизм процесса в расплаве бензойной кислоты включает две основные последовательные реакции, как и в одностадийном синтезе в среде высококипящих растворителей.

Кинетика и механизм процесса синтеза полиимидов в расплаве БК поликонденсацией диаминов и диангидридов подробно описаны в публикациях [55, 56], а также в работах Цегельской А. Ю. (к. х. н.) [57] и Кузнецова А. А. (д. х. н.) [58]. Кинетический анализ процесса получения гомополиимидов в БК выполнен с использованием математического моделирования при помощи программного пакета Maple. Константы отдельных реакций определены для модельных соединений. Благодаря сильному катализу первой обратимой стадии образования ПАК и намного более низкой константе равновесия ($K= 10-20$ л/моль) по сравнению с константой равновесия в амидных растворителях при

комнатной температуре ($K = 10^5$ л/моль), первая стадия кинетически исчезает и скорость-определяющей стадией становится реакция имидизации. Накопление имидных циклов при получении полиимидов в бензойной кислоте достаточно хорошо описывается уравнением реакции первого порядка.

Вследствие смены скорость-определяющей стадии, по сравнению с реакцией ацилирования изменяется чувствительность процесса к химическому строению диаминов и диангидридов. Это позволяет вовлечь в реакцию низкорекреационноспособные диамины [54]. Второе следствие, оказалось, что путем изменения введения мономеров при сополимеризации при участии двух диаминов – сомономеров, различающихся по реакционной способности, и диангидрида - интермономера, позволило получить сополимеры с разной микроструктурой цепи: статистические и микроблочные [59- 62]. Такое поведение характерно для схемы «идеальной» интербиополиконденсации, теоретически развитой в серии работ Кучанова [63].

В серии работ, проведенных в ИСПМ РАН до постановки настоящей работы, показано, что метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты позволяет синтезировать линейные полиимиды [54], микроблочные и статистические сополиимиды, в том числе на основе низкорекреационноспособных мономеров [64, 65], а также ПИ на основе АВ-мономеров [66] и сильно- и сверхразветвлённые полиимиды по схемам AB_n [67, 68] и A_2+B_3 [69, 70].

1.2. Линейные частично кристаллические полиимиды

Для термопластичных полимеров, перерабатываемых через расплав, на рисунке 4 приведена условная классификация, иерархического типа, в основу которой положен требуемый уровень комплекса свойств, главным из которых является верхняя температура эксплуатации [71].

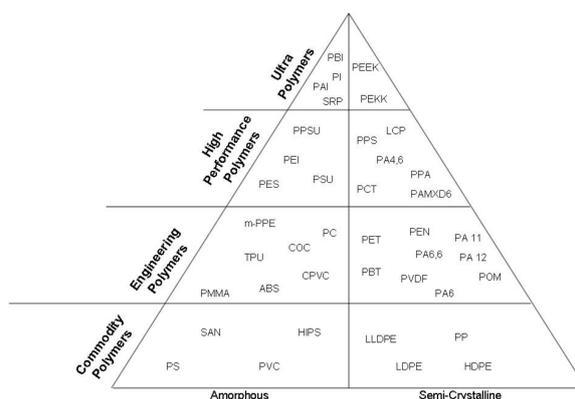


Рисунок 4 – Пирамида полимеров [71]

В основании пирамиды, согласно данной классификации, находятся наиболее крупнотоннажные, часто используемые полимеры общего назначения (полиэтилен, полипропилен, полистирол и т. д.). На следующем уровне находятся т.н. «инженерные» пластики первого поколения, которые удовлетворяют более высоким физико-механическим и температурным требованиям, либо которые имеют дополнительные специфические полезные свойства (алифатические полиамиды, АБС-пластик, полиметилметилакрилат и др). Выше располагается уровень т. н. «высокотехнологичных» полимеров (high performance polymers), способных выдерживать длительные нагрузки при высокой температуре до 200 °С (полиэфиримиды, полиэфирсульфоны, полифталамиды, полифениленсульфиды и др.). Их называют термостойкими конструкционными полимерами или «суперпластиками». В вершине пирамиды находятся т. н. «ультраполимеры» - термопласты, сочетающие способность к высоким механическим нагрузкам в широком интервале температур, от криогенных до 250-300 °С

(полиэфирэфиркетоны, полиэфиркетонкетоны, термопластичные полиимиды, полибензимидазолы).

По фазово-морфологическому признаку термопласты разделены на аморфные и частично кристаллические. Принципиальная разница между аморфными и частично кристаллическими полимерами в аспекте эксплуатационных свойств заключается в том, что для аморфных полимеров верхней температурой эксплуатации является температура стеклования, а для частично кристаллических с развитой кристаллической фазой - температура плавления (при высокой степени кристалличности).

Разницу поведения аморфных и частично кристаллических полимеров в условиях нагрузки и термической обработки хорошо демонстрируют термомеханические кривые (Рисунок 5) для аморфных полиимидов Ultem 1000[®] и Extrem UH1006[®] и частично кристаллического полиээфирэфиркетона PEEK [72]. Модуль упругости аморфных полимеров резко понижается почти до нуля при достижении температуры стеклования, тогда как у частично кристаллических полимеров с высокой степенью кристалличности модуль упругости снижается до определенного значения, которое сохраняется вплоть до температуры плавления.

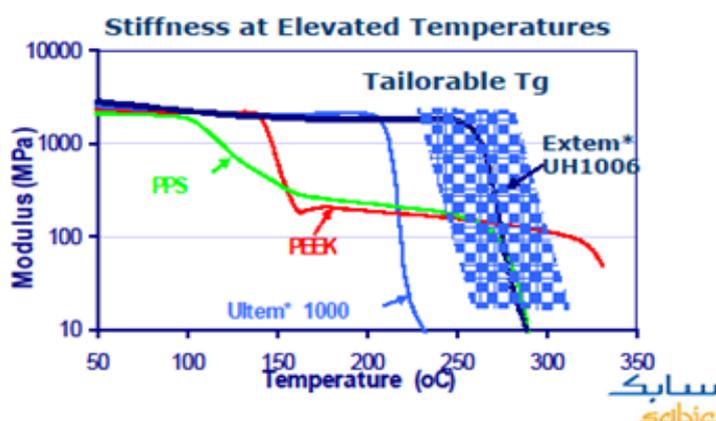


Рисунок 5 – Термомеханические кривые аморфных и частично кристаллических полимеров [72]

Полиэфиримид Ultem 1000[®] имеет аморфную морфологию, проявляет прекрасные физико-механические свойства при комнатной температуре, хорошо перерабатывается при 320-380 °С, но длительная теплостойкость при 180-200 °С, которую обеспечивает температура стеклования 215 °С, недостаточна для некоторых применений. Для того чтобы увеличить эксплуатационную теплостойкость, в структуру звена вводят более «жесткие» фрагменты, повышающие температуру стеклования. Однако, увеличение жесткости цепи непременно сопровождается увеличением вязкости расплава, и есть риск выйти из температурного диапазона, в котором допускается переработка. В ряду полиимидов примером может служить серия термопластичных материалов Extem[®] с температурами стеклования для разных марок от 267 до 311 °С [72]. Они сохраняют высокий модуль до температуры стеклования, но уже не могут быть переработаны в изделия литьем под давлением до 400 °С - естественной границы для процессов переработки органических материалов, при этом сохраняют способность к переработке экструзией и прессованием.

Альтернативный подход к созданию высокотемпературных термопластичных материалов - введение в полимерную цепь фрагментов, обеспечивающих способность к образованию кристаллической фазы. В этом случае теплостойкость материала будет определяться не температурой стеклования, а температурой плавления, которая на 100-150 °С выше, чем температура стеклования. При этом необходимо учитывать, что при достижении температуры стеклования будет наблюдаться некоторое снижение модуля упругости, которое зависит от соотношения кристаллической и аморфной фаз.

Идея придания способности к образованию кристаллической фазы в классе полиимидов была впервые реализована на полиалканимидах [73]. В этих объектах сочетаются фрагменты, полученные из «жестких» ароматических диангидридов с «гибкими» полиметиленовыми спейсерами, полученными из алифатических диаминов. Конечно, помимо способности к кристаллизации, таким образом, решается одна из проблем полиимидов – перерабатываемость [6].

Наиболее распространенный представитель этого семейства, коммерчески доступный полиимид на основе пиромеллитового диангида и додекаметиленамина марки ПАИ-12[®] (Россия) или Катах[®] 201,301 (Германия) [74] (Рисунок 6). Он обладает отличными физико-механическими, теплофизическими и диэлектрическими свойствами. ПАИ-12[®] характеризуется вязкостью расплава 10^2 - 10^4 Па*сек, степенью кристалличности 40-60 % и температурой плавления кристаллической фазы 298 °С. Перерабатывают данный полиимид методами экструзии при 270-330 °С или литьем под давлением при 330 ± 10 °С.

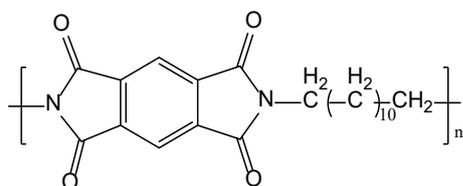


Рисунок 6 – Полиалканимид ПАИ-12[®] или Катах[®]

Однако у всех полиалканимидов есть существенный недостаток - деструкционные превращения при высокой температуре. По длительной температурной стабильности полиимиды с алифатическими фрагментами значительно уступают полностью ароматическим полиимидам. Например, температуры эксплуатации ПАИ-12[®] составляют 150-200 °С. Теме механизма деструкции полиалканимидов посвящена монография [74].

Работа Kreuz и коллег [75, 76] демонстрирует разницу в температурах плавления кристаллической фазы полиимидов с алифатическим диаминным фрагментом и полностью ароматическим (Рисунок 7). Авторы использовали «жесткий» диангидрид 3,3,4,4-бифенилтетракарбоновой кислоты (БФТК) и «гибкие» диамины: 1,12-додекаметиленамин (ДМДА) и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензол (БАФБ) [75]. При практически одинаковой степени кристалличности 68-72 % для полиимидов на основе БФТК-ДМДА и БФТК-

БАФБ, наблюдается существенная разница в температурах плавления: для ПИ с алифатическим фрагментом $T_{пл}$ составляет 215 °С, а для полностью ароматического ПИ – почти 400 °С [76].

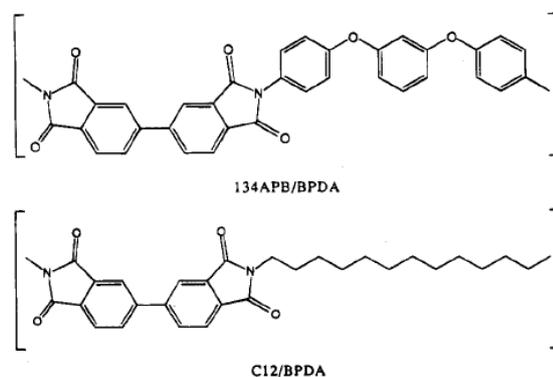


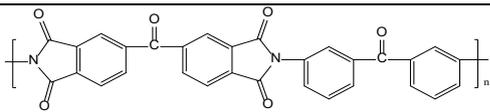
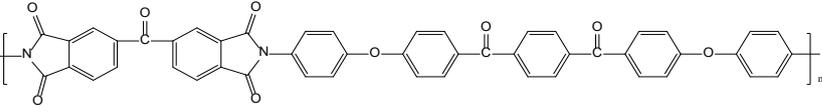
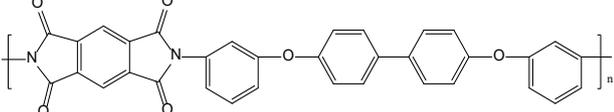
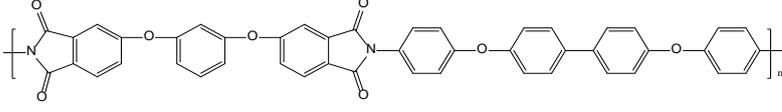
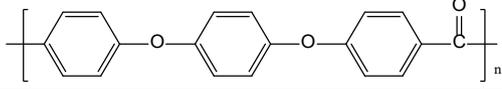
Рисунок 7 – Структуры частично кристаллических полиимидов на основе диангирида 3,3,4,4-бифенилтетракарбоновой кислоты и диаминов 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола и додекаметиленамина [75]

На данный момент известно несколько коммерчески реализованных разработок кристаллических полностью ароматических полиимидов с температурой плавления кристаллической фазы до начала деструкции. Это LARC CPI [77] (LANGLEY Research center NASA) и LARC TPI [78] (LANGLEY Research center NASA), SUPER AURUM (Mitsui Chemicals) [79]. В России ведутся научно-исследовательские работы по разработке частично кристаллического полиимида Р-ОДФО в ИВС РАН [80] (таблица 1).

По сравнению с известными высокотемпературными частично кристаллическими полиэфирэфиркетонами, для термопластичных полиимидов, как можно заметить из таблицы 1, характерна меньшая разница между температурами плавления и стеклования. Это вероятно, связано с сильным межмолекулярным взаимодействием в полиимидах, которое увеличивает эффективную жесткость цепи, поэтому для полиимидов высокий модуль

упругости сохраняется до более высоких температур. Это является существенным преимуществом кристаллических полиимидов перед полимерами серии РЕЕК.

Таблица 1 – Структуры частично кристаллических полимеров и их свойства

Структуры полимеров	Название	T _g , °C	T _m , °C
	LARC TPI	215- 247	350- 442
	LARC CPI	220	360
	Super Aurum	250	388
	P-ОДФО	205	320
	РЕЕК	143	340

Для образования высокотемпературной кристаллической фазы необходима определенная гибкость полимерной цепи, наличие симметрии внутри повторяющегося звена и некоторого уровня межмолекулярных взаимодействий, увеличивающих энтальпию образования кристалла. Это своеобразный баланс соотношения «гибких» и «жестких» компонентов в полимерных цепях. К «жестким» относят фрагменты, способные к межмолекулярным взаимодействиям (π - π взаимодействия, водородные связи и т.д.), к «гибким» - шарнирные группы (атомы кислорода, серы, полиметиленовые спейсеры, *m*-фениленовые фрагменты).

Если рассмотреть структуры частично кристаллических ПИ и РЕЕК (таблица 1), то эта закономерность подтверждается: в структуре каждого

полимера присутствуют «жесткие» фрагменты (например, 1,4-фениленовые, бифениленовые), а также фрагменты, увеличивающие конформационный набор и снижающие эффективную жесткость цепи (кислородные мостики, *m*-замещенные фрагменты).

Примерами такого подхода к дизайну повторяющего звена являются работы с использованием диамина с аминогруппами в *m*- или *n*- положениях в сочетании с «жестким» диангидридом 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты (БФТК).

Полиимид, синтезированный на основе БФТК и 4,4'-оксидианилина, промышленно выпускаемый фирмой UBE (Япония), известен под маркой Upilex-R® с температурой стеклования более 285 °С, имеет полностью аморфную морфологию (Рисунок 8) [81].

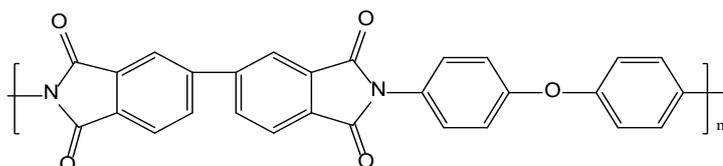


Рисунок 8 – Структура ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты и 4,4'-оксидианилина

В то же время изменение положения одной аминогруппы на *m*-положение относительно мостикового атома кислорода (Рисунок 9) приводит к получению частично-кристаллического полиимида [82].

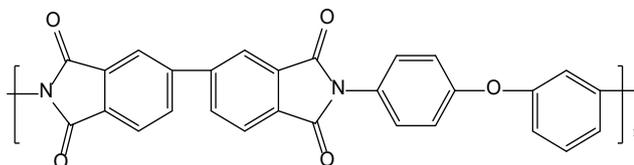


Рисунок 9 – Структура ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты и 3,4'-оксидианилин

Степень кристалличности этого полиимида 28 %, температура стеклования 251 °С и температура плавления 401 °С. Несимметричный 3,4'-оксидианилин с аминогруппами в *m*-положении увеличивает эффективную гибкость макромолекулярных цепей и дает возможность полиимидным цепям создавать определенный порядок.

В работе [83] была получена серия полиимидов на основе БФТК и различных диаминов как с «жесткими», так и «гибкими» фрагментами (Рисунок 10). Для этой группы на дифрактограммах ШУРР были обнаружены четкие кристаллические рефлексы, и в случае использования *p*-фенилендиамина (PDA), 2-(4-аминофенил)-5(6)-амино бензоксазола (BOA) и 2-(4-аминофенил)-5(6)-аминобензаимидазола (PABZ), степень кристалличности составляла 28 %, 32 % и 24 %, соответственно. Наличие *p*-замещения и жестких, легко образующих «стойки» за счёт π - π взаимодействия, фрагментов способствует образованию кристаллической фазы.

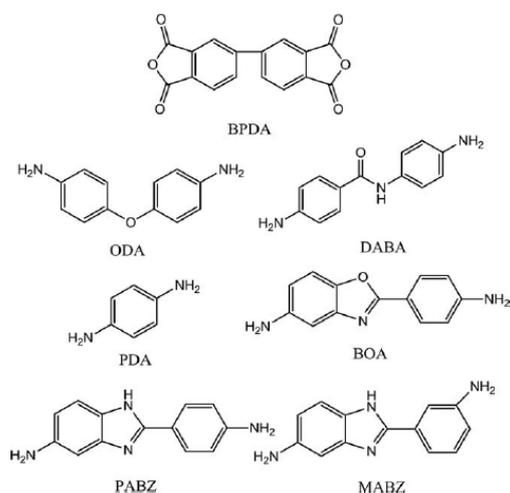


Рисунок 10 – Структуры мономеров [83]

При увеличении числа шарнирных фрагментов в цепи, а именно использование диангидридов бензофенонтетракарбоновой кислоты и оксидифталевого ангидрида и диаминов 4,4'-оксидианилина и 1,3-бис(4-

аминофенокси)бензол (БАФБ) (Рисунок 11), была получена серия частично-кристаллических полиимидов [84]. К примеру, температура плавления кристаллической фазы полиимида, полученного на основе 4,4'-оксианилина и оксидифталевого ангидрида 367 °С.

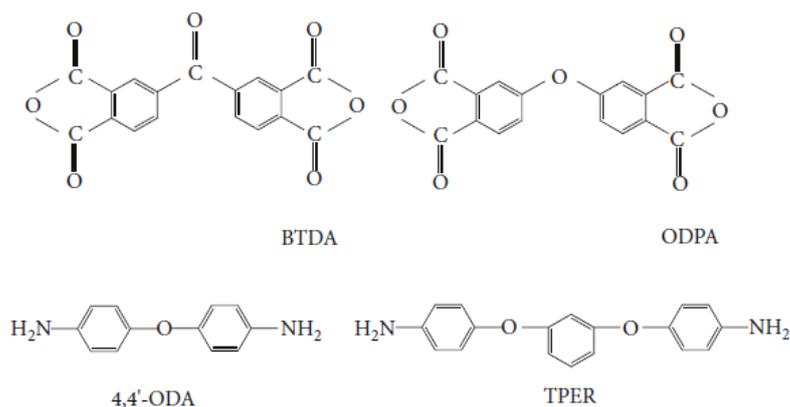


Рисунок 11 – Структуры мономеров [84]

Из представленной выше группы особый интерес в контексте настоящего диссертационного исследования вызывают полимеры, содержащие в своей структуре как имидный цикл, так и амидную группу- *полиамидоимиды (ПАИ)* [85].

Наличие амидного фрагмента обеспечивает жесткость и образование водородных связей, это является фактором, повышающим энтальпию и температуру плавления кристалла.

Однако высокотемпературная кристаллическая фаза образуется, как правило, только в том случае, когда в цепи регулярное расположение амидных и имидных фрагментов. При отсутствии такой регулярности в расположении элементов межмолекулярные связи, возникающие за счет наличия амидной группы, сохраняются, а кристаллическая фаза не образуется. Хорошо известным примером является аморфный ПАИ – Торлон 4000® (Solvay) (Рисунок 12),

представляющий собой нерегулярный сополимер, полученный из 4,4'-оксидианилина, *m*-фенилендиамина и тримеллитового хлорангидрида с температурой стеклования 280 °С [86].

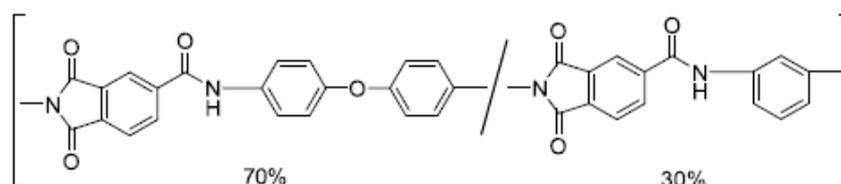


Рисунок 12 – Структура ПАИ Торлон®

В ходе синтеза ПАИ чередование амидных и имидных фрагментов цепи зависит от стратегии синтеза. Основные стратегии для получения ПАИ это образование амидной группы и имидного цикла непосредственно в ходе двухстадийного одnoreакторного синтеза или использование мономеров, содержащих имидный цикл или амидную группу. В первом варианте образуются, как правило, ПАИ нерегулярного строения, во втором - регулярного.

Примером влияния регулярности цепи на степень кристалличности служат результаты, полученные в работе Конинга (Koning) и коллег по синтезу полиамидоимидов общей формулы (Рисунок 13) на основе тримеллитового ангидрида (ТМА) и 4,4'-диаминобутана [87]. Одна серия ПАИ была получена путем последовательных реакций синтеза амидной группы, а затем имидного фрагмента, это привело к образованию ПАИ нерегулярного строения.

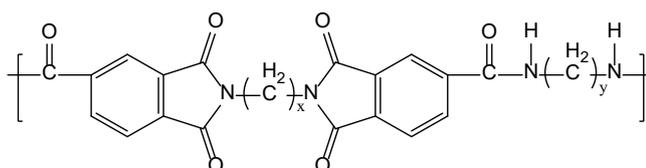


Рисунок 13 – Общая формула ПАИ, полученными на основе ТМА и 4,4'-диаминобутана

Вторая серия ПАИ была получена из предварительно синтезированного мономера с имидными фрагментами, в результате были получены ПАИ регулярной структуры, которые в отличие от ПАИ первой серии образовывали кристаллическую фазу (степень кристалличности 50 %).

Обзор литературы по кристаллическим полиимидам показал, что при молекулярном конструировании весьма трудно найти баланс структурных факторов (гибкость, жесткость), который позволил бы сочетать перерабатываемость полимера со способностью к образованию кристаллической фазы с температурой плавления в заданном диапазоне.

1.2.1. Использование 4,4'-диаминобензанилида

Весьма интересным вариантом для получения ПАИ является использование диамина 4,4'-диаминобензанилида (ДАБ), который содержит амидную группу, способную к образованию водородной связи. Этот диамин коммерчески доступен и применяется при синтезе красителей, как компонент, который заменяет более токсичные аналоги [88, 89] (Рисунок 14).

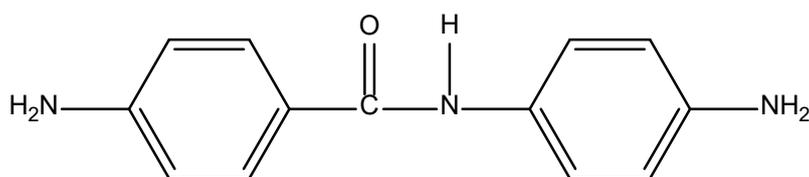


Рисунок 14 – 4,4'-диаминобензанилид

В работе [83], указанной выше, был использован ДАБ в сочетании с достаточно «жестким» диангидридом БФТК и это приводит к получению практически полностью аморфного полимера с небольшой степенью упорядоченности - 7 %.

ДАБ в сочетании с пиромеллитовым диангидридом использован для синтеза предельно жесткоцепных полиимидов для трёхмерно сшитых жестких сеток [90].

В работе [91] исследованы коэффициенты объемного расширения элементов кристаллической структуры ПИ на основе жёстких мономеров, в том числе ДАБ. Интересным является то, что в одном из случаев наблюдали отрицательный коэффициент объемного расширения, что является не тривиальным фактом. Увеличение молекулярной массы повторяющего звена приводит к уменьшению коэффициентов линейного расширения. Отметим, что в этих работах не приводятся данные по температурам плавления, а также не рассчитаны степени кристалличности.

ДАБ в сочетании с «жёсткими» диангидами приводит к образованию аморфных полимеров, либо с низкой степенью кристалличности или с температурой плавления более 400 °С.

Использование диангидридов с шарнирными группами в сочетании с ДАБ приводит к образованию частично кристаллических ПАИ. В работе получен частично кристаллический олигоамидоимид с температурой стеклования 220 °С и с температурой плавления 396 °С на основе ДАБ и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокс)бис(фталевого ангидрида) (диангидрид А) [33] (Рисунок 15). Авторы данной работы использовали новый способ получения ПИ в водной среде, который не приводит к получению высокомолекулярных продуктов ($M_n=7257$, $M_w=8896$ по полистирольному (PS) стандарту).

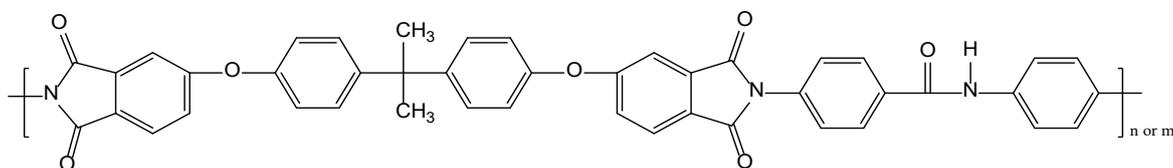


Рисунок 15 – Полиамидоимид на основе 4,4'-диаминобензанилида и диангида А

Аналогичная пара мономеров была использована в работе [92]. Авторы патента предлагают три разных способа получения ПАИ: поликонденсация в

расплаве (в массе) с использованием смесителя Брабендера, классический двухстадийный метод с получением пленки и одностадийная высокотемпературная полициклоконденсация. Авторы не акцентируют внимания на кристалличность ПАИ, в работе приведены только температуры стеклования и плавления, которые составляют в зависимости от метода получения, от 255 до 260 °С и от 368 до 385 °С, соответственно.

Использование ДАБ в качестве мономера является перспективным, так как он имеет в своём составе амидную группу, способствующую дополнительному упорядочению за счёт образования водородных связей. А также обладает большим преимуществом, так как является коммерчески доступным.

1.2.2. Применение частично кристаллических полиимидов

Кристаллические полиимиды используют как конструкционные термопласты и как связующие для композиционных материалов. Наиболее известный коммерчески освоенный ПИ LARC CPI[®] (NASA) используется в авиастроении, в качестве клеев, пленок и т.д. ПИ из этого же семейства LARC TPI[®] используется в качестве связующего в полимерных композитных материалах [6].

Семейство термопластичных ПИ Aurum [93], включающее несколько марок, различающихся молекулярной массой, степенью кристалличности и другими параметрами имеет широкое применение. Кристаллизующийся при литье под давлением полиимид из семейства Aurum называется Super Aurum[®]. В электронике Super Aurum[®] используется в микропроцессорах, жидкокристаллических (ЖК) дисплеях в качестве подложки. В автомобилестроении этот ПИ применяется для производства уплотнительных колец, упорных шайб, подшипников и т.д. В космической промышленности и в самолётостроении, в промышленном оборудовании, в электрических изоляторах, где материал должен функционировать при высоком давлении, детали на основе Super Aurum постепенно заменяют керамические и металлические материалы. ПИ

Super Aurum[®] используется в тех же областях применения, где используется PEEK и Aurum, но имеет более высокие эксплуатационные характеристики.

Как известно, кристаллическая фаза в полимерах представляет собой упорядоченное относительно друг друга состояние полимерных цепей. В 2005 году открыта новая топологическая структура в полимерной химии - Covalent Organic Framework (COF). В этих соединениях помимо химической сшивки, которая обусловлена ковалентными связями, кристаллическая структура создает дополнительный порядок [94]. Такие объекты с пористой 3D-структурой и размерами пор, которые определяются исходными мономерами, используют в медицине как матрицы для контролируемой доставки лекарств. Так в работе [18] впервые продемонстрировано использование COF на основе полиимидов в качестве доставки лекарственных средств ибупрофена и каптоприла.

1.3. Сверхразветвлённые полиимиды

В последнее время все больше внимания привлекают сверхразветвлённые полимеры, этой теме посвящены обзоры Gao [95], Voit [96, 97] и Frey [98] и др. Сверхразветвлённые или гиперразветвлённые полимеры (СВР), в отличие от дендримеров, в структуре которых имеются только два типа фрагментов, а именно дендридные d и концевые (терминальные) t , содержат также линейные фрагменты l (Рисунок 16). Вторым принципиальным отличием является то, что СВР полимеры имеют нерегулярную структуру, макромолекулы могут существенно отличаться по размеру и форме, и индекс полидисперсности для дендримеров равен 1, тогда как для СВР полимеров обычно больше 3 [99].

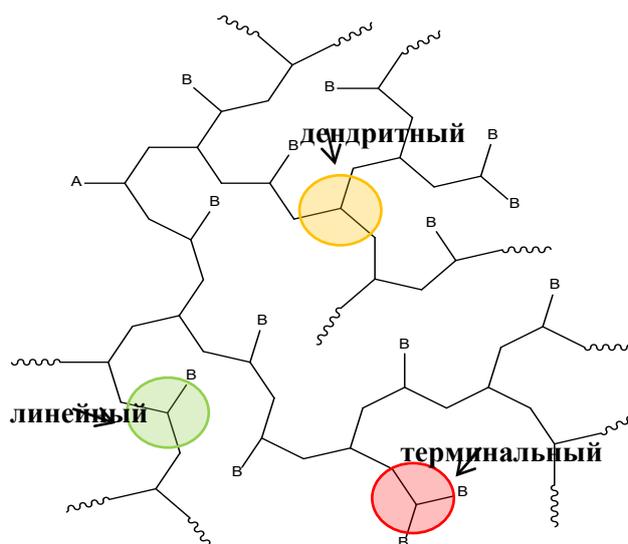


Рисунок 16 – Структура сверхразветвлённого полимера, полученного по схеме AB_2

Как указано выше, в отличие от дендримеров, структура СВР полимеров нерегулярная, поэтому для оценки структуры используется такой параметр, как *степень ветвления*, который также называют параметром Фреше [100]. Степень ветвления отражает содержание дендридных и терминальных фрагментов, относительно общего содержания всех фрагментов. Для отнесения к классу СВР

полимеров, получаемых по схеме AB_n либо A_2+B_n , необходимо, чтобы они характеризовались степенью ветвления от 0,4 до 0,6.

$$DB = \frac{d + t}{d + l + t}$$

Формула 1 – Расчет степени ветвления

Сверхразветвлённые полимеры привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, которые обеспечиваются за счет наличия большого количества разветвлений, близкой к сферической форме макромолекулы и большому количеству функциональных групп. Данные реакционноспособные группы создают возможности для дальнейшей модификации, что открывает бесконечные перспективы для использования СВР полимеров, как функциональных материалов. Разветвлённая 3D архитектура СВР полимеров способствует улучшенной растворимости и более низкой вязкости растворов и расплавов по сравнению с линейными полимерами. В отличие от дендримеров, получение которых подразумевает многостадийный процесс, СВР полимеры получают, как правило, в одну стадию [99].

Первые теоретические работы, предсказывающие возможность получения СВР полимеров, были сделаны Флори [101]. Согласно его представлениям, СВР полимеры образуются при поликонденсации мономеров AB_n -типа и представляют собой структуры с большим количеством функциональных групп В, одной функциональной группой А, с возможностью образования одного цикла при взаимодействии фокальной группы А с соседними функциональными группами В и при синтезе исключается процесс гелеобразования (Рисунок 17). Помимо этого, Флори предсказал широкое молекулярно-массовое распределение подобных соединений.

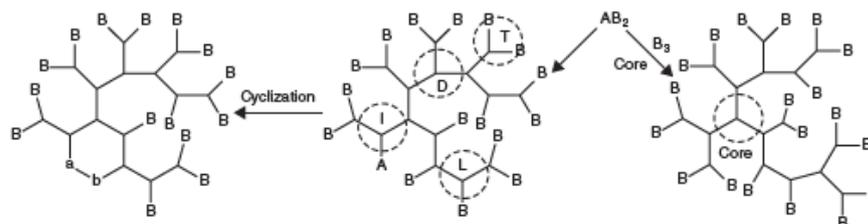


Рисунок 17 – Сверхразветвлённые полимеры, полученные по схеме AB_n [99]

Согласно традиционным определениям, к сверхразветвлённым полимерам относят полимеры, полученные по каскадному механизму на основе AB_n -мономеров и обладающих степенью ветвления от 0,4-0,6. Однако во многих работах сверхразветвлёнными полимерами называют полимеры, полученные по схеме A_2+B_n , имеющих степень ветвления 0,4-0,6. Хотя, согласно мнению ряда авторов для таких полимеров существует термин – сильноразветвлённые [96].

На сегодняшний день существует два основных подхода к синтезу поликонденсационных сверхразветвлённых полимеров, Gao предлагает следующую классификацию [95]:

- **single-monomer methodology (SMM)** (метод с использованием одного мономера), этот подход основан на автополиконденсации мономеров AB_n -типа [102].
- **double-monomer methodology (DMM)** (метод с использованием двух мономеров), в этом случае образование СВР осуществляется поликонденсацией мономеров A_2 и B_3 при мольном соотношении реагентов 1:1 [103]. Также известны варианты получения СВР полимеров по схеме $A_2 + B_4$ при мольном соотношении 1:1 [104].

Подход SMM имеет значительное преимущество в синтетической части - отсутствие гелеобразования. Однако, сами мономеры AB_n -типа крайне труднодоступны, мало стабильны и их ассортимент ограничен.

Возрастающее применение подхода ДММ связано с доступностью мономеров A_2 и $B_3(B_4)$ типа, по сравнению с мономерами AB_n -типа. Но в данном случае возможно гелеобразование на определённой конверсии, которая зависит от стехиометрического соотношения мономеров. Гелеобразование может наблюдаться и на начальной стадии, так как мгновенное стехиометрическое соотношение в локальном объеме может не совпадать с общим. Это происходит во время введения в систему одного из мономеров.

Опасность гелеобразования на начальном этапе процесса является большим технологическим ограничением в синтезе СВР полимеров по схеме A_2+B_n . В связи с этим предложен ряд способов, позволяющих избежать этого [105]. Следует отметить, что при использовании данного подхода наблюдаются побочные реакции, которые приводят к непроизводительному расходованию функциональных групп, и увеличивают конверсию достижения точки гелеобразования по компоненту, находящемуся в недостатке. Это образование циклических структур (Рисунок 18).

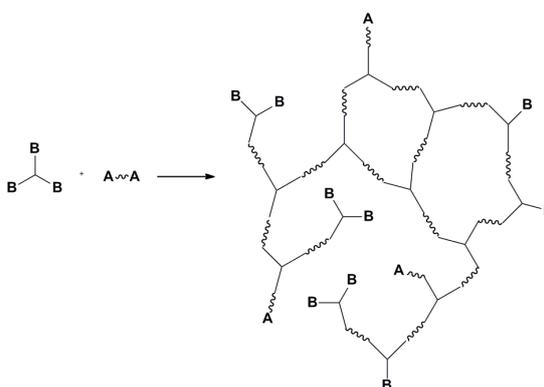


Рисунок 18 – Образование сверхразветвлённых полимеров по схеме A_2+B_3

1.3.1. Синтез СВР полиимидов с использованием схемы AB_n

Полиимиды сверхразветвлённой структуры демонстрируют уникальные свойства, как и линейные полиимиды, при этом благодаря специфической структуре имеют более высокую растворимость и низкую вязкость растворов.

Наличие большого количества активных функциональных групп позволяет использовать сверхразветвлённые полиимиды для дальнейшего модифицирования, в том числе прививки цепей другого типа.

Пионерские работы в области получения сверхразветвлённых полиимидов связаны с именами Какимото (Kakimoto) и Крихельдорфа (Kricheldorf). Самые первые работы по получению СВР полиимидов заключались в получении мономеров АВ_n-типа (Рисунок 19), содержащих имидный цикл [106]. Очевидно, это связано с относительной простотой синтеза таких мономеров.

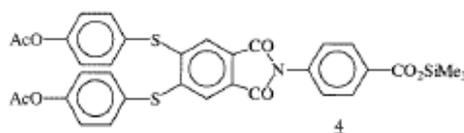


Рисунок 19 – Имидосодержащий АВ_n-мономер [106]

По аналогичной схеме был получен СВР полиимид в работе [107] (Рисунок 20).

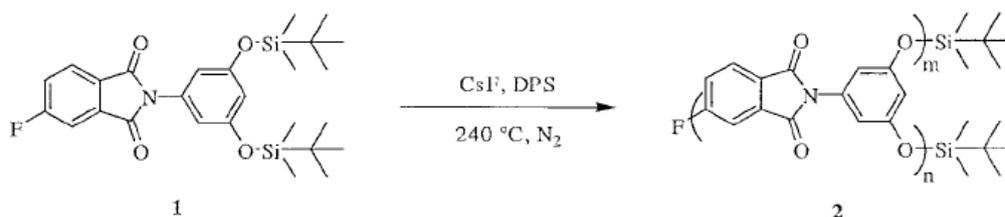


Рисунок 20 – Имидосодержащий АВ_n-мономер [107]

В работах [105, 108] описывается первый успешный синтез СВР полиимидов на основе АВ₂-мономера с концевыми аминогруппами (Рисунок 21). АВ₂-мономер был получен путем многостадийного синтеза из 3,5-

диметоксифенола, при этом ангидридная группа конечного мономера АВ₂ переведена в сложноэфирную форму.

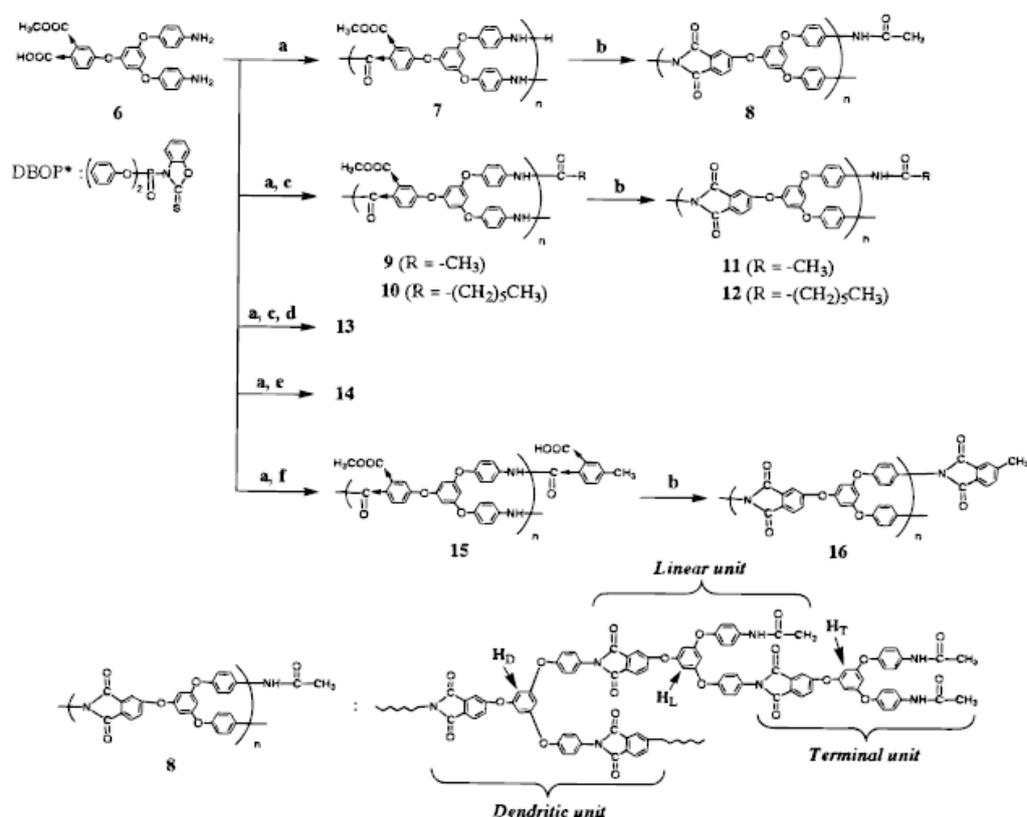


Рисунок 21 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме АВ_n [105]

Синтез СВР ПИ осуществляли двухстадийным способом, через образование ПАК. Методом прямой автополиконденсации в присутствии конденсирующего агента дифенилового эфира (2,3-дигидро-2-тиоксо-3-бензоксазолил)фосфониевой кислоты (DBOP) был получен полиамидоэфир. Далее для получения полиимида проводили химическую имидизацию полиамидоэфира. Было показано, что при концентрации продукта около 20 мас. % на ранних стадиях в течение 10 мин образуется гелеобразный продукт. Скорее всего, гелеобразование в данном случае было обусловлено не сшитой структурой, а большой молекулярной массой, поэтому оптимальная концентрация не более 15 мас. %. Время синтеза составляло 3 часа.

Аналогично были получены СВР полиимиды с концевыми ангидридными группами [109] из мономера A_2 -типа.

1.3.2. Синтез СВР полиимидов с использованием схемы A_2+B_n

Мономеры AB_n -типа для синтеза полиимидов труднодоступны в связи с многостадийным синтезом и высокой реакционной способностью функциональных групп. Поэтому, для синтеза СВР полиимидов наибольшие перспективы имеет подход A_2+B_n .

Впервые данный подход для синтеза полиимидов используется в работе Окамото (Okamoto) и его коллег [110] (Рисунок 22). СВР полиимиды были получены двухстадийным методом в диметилацетамиде с последующей химической имидизацией. Авторы отмечают, что при таком способе необходимо проводить синтез при небольшой концентрации исходных веществ и осуществлять медленное добавление одного мономера к раствору другого мономера, чтобы избежать начального гелеобразования. В работе получили две серии СВР полиимидов: с концевыми аминогруппами, при этом к раствору трис-(4-аминофенил)амин (ТАФА) медленно добавляли ароматические диангидриды, соотношение мономеров 1:1; вторая серия с концевыми ангидридными группами была получена при медленном добавлении ТАФА к раствору диангирида и соотношении исходных мономеров 1:2.

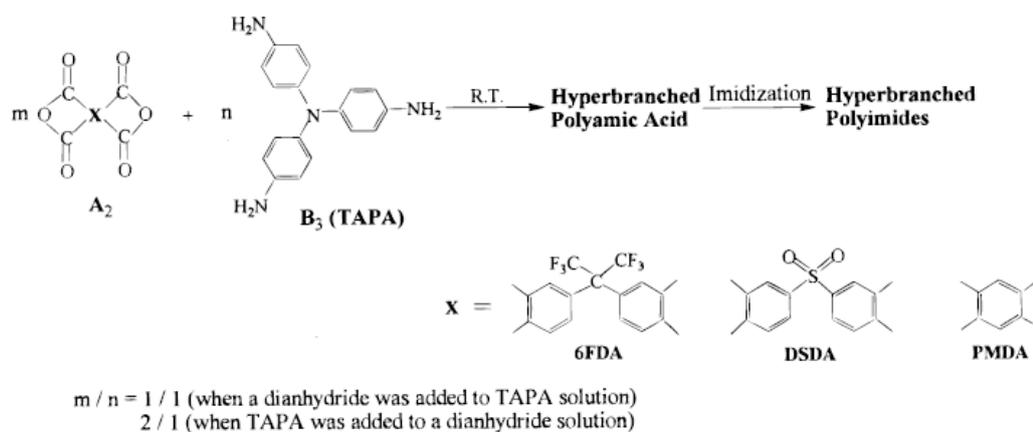


Рисунок 22 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_3 [110]

Какимото (Kakimoto) и сотр. сравнили два метода получения СВР ПИ с концевыми ангидридными группами по схеме A_3+B_2 [111]. Первый метод – компонент A_3 в ангидридной форме и используется традиционный двухстадийный способ через образование полиамидокислоты (Рисунок 23 метод А). Во втором методе ангидридные группы мономера A_3 переводят в сложноэфирную форму и проводят с использованием конденсирующего агента дифенил(2,3-дигидро-2-тиоксо-3-бензоксазоллил)фосфоната реакцию образования полиамидоэфира (Рисунок 23 метод В). Было показано, что использование компонента A_3 в форме метилового эфира позволяет добавлять 1,4-фенилендиамин одной порцией без начального гелеобразования при низкой концентрации мономеров (не более 0,097 г/мл). При концентрации мономеров более 0,1 г/мл образуется гель. При двухстадийном способе в диметилацетамиде с использованием A_3 в ангидридной форме, необходимо порционное добавление 1,4-фенилендиамина, чтобы избежать начального гелеобразования.

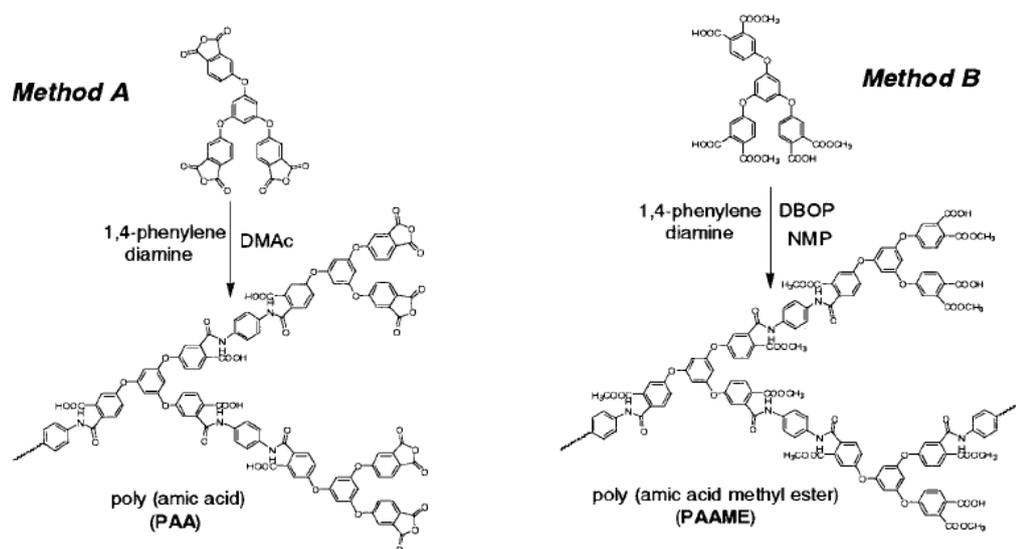


Рисунок 23 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_3+B_2 [111]

В работе [112], меняя мольное соотношение исходных триамина и ангидрида, была получена серия СВР ПИ с аминными и ангидридными

концевыми группами (Рисунок 24). СВР полиимиды были получены высокотемпературной одностадийной полициклизацией в растворе N-метилпирролидона и двухстадийным способом через образование преполимера ПАК.

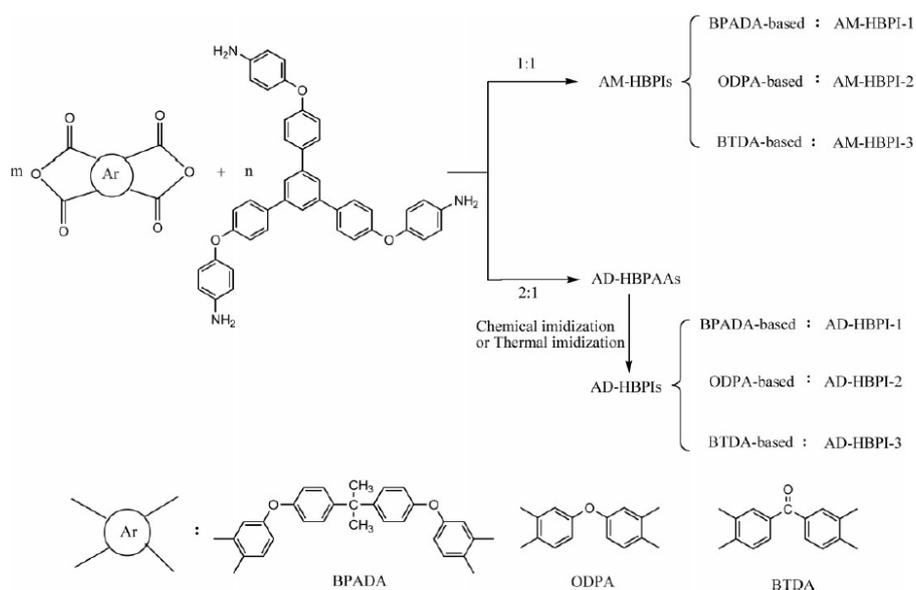


Рисунок 24 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_3 [112]

Известны работы по использованию мономеров для синтеза СВР ПИ с разной реакционной способностью функциональных групп. Так в работе [113] авторы использовали для синтеза СВР полиимидов N',N' -бис(4-аминофенил)-4-(тертбутил)-бензол-1,3-диамин, одна аминогрупп которого менее реакционноспособна, и ароматические диангидриды (Рисунок 25). При мольном соотношении 1:1 и 1:1.5 исходных мономеров образуется линейный продукт, при мольном соотношении 1:2 происходит образование сильноразветвлённых и сверхразветвлённых полиимидов ($DP= 0,39-0,45$).

В последнее время появились работы по получению СВР ПИ по схеме A_2+B_4 , позволяющей синтезировать макромолекулы с большим количеством функциональных групп.

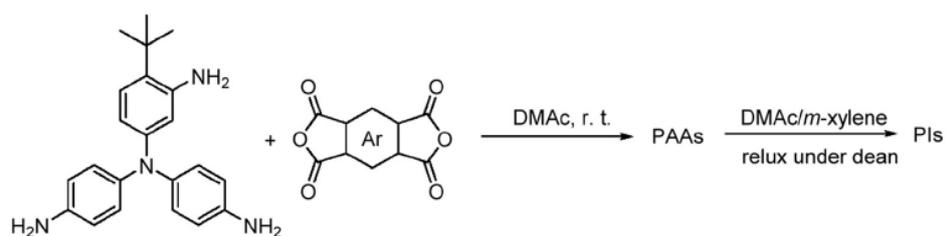


Рисунок 25 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_3 [113]

Так, Guan и соавторы получили СВР с концевыми ангидридными группами на основе предварительно синтезированного тетрамина - 4,4-ди[3,5-ди(2-трифторметил-4-аминофенокси)сульфона] и «длинных» диангидридов (с двумя и более шарнирными кислородными мостиками) [114] (Рисунок 26).

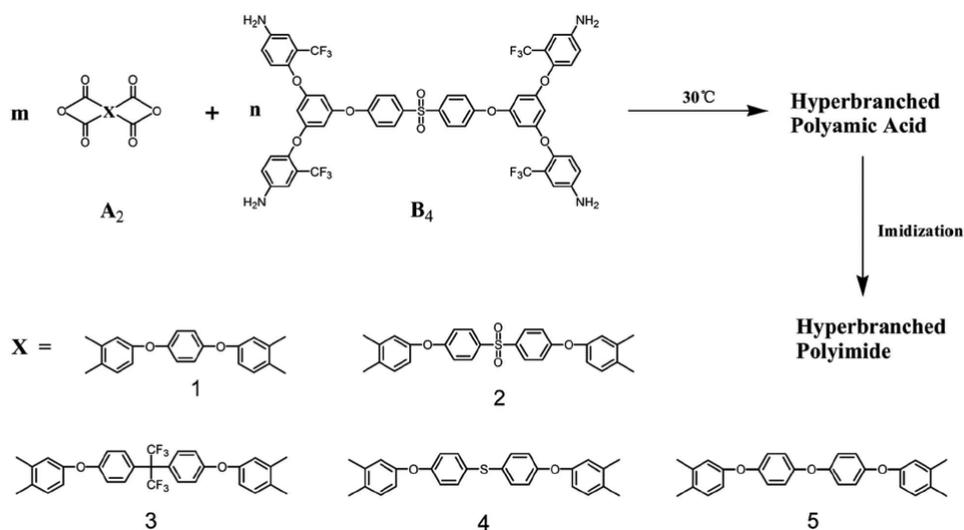


Рисунок 26 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_4 [114]

Однако, при использовании подхода A_2+B_4 необходим более тщательный контроль над процессом в связи с возможностью гелеобразования на более низких конверсиях, чем для системы A_2+B_3 , согласно уравнению [115]:

$$\alpha_A \alpha_B (\bar{f}_{wA} - 1)(\bar{f}_{wB} - 1) = 1$$

где α_A – конверсия А-групп

α_B – конверсия В-групп

\bar{f}_{wA} – функциональность молекул с А-группами

\bar{f}_{wB} – функциональность молекул с В-группами

Формула 2 – Уравнение для определения точки гелеобразования

Также, в проанализированном объеме литературы по СВР полиимидам, полученными с использованием схемы A_2+B_4 , нет данных по степеням ветвления. Очевидно, это связано со сложностью расчёта степени ветвления по данным ЯМР-спектроскопии, так как в макромолекулах будет один терминальный, два типа дендридных и два типа линейных фрагментов.

Совершенно очевидно, что данные работы показали принципиальную возможность и послужили отправной точкой для резкого возрастания работ в области синтеза СВР полиимидов по схеме A_2+B_n .

Синтез СВР полиимидов не ограничивается схемами AB_n , A_2+B_3 и A_2+B_4 , для получения таких объектов используются также более сложные схемы AB_2+AB [116], $A_2+B_2V'+B_2$ [117-119] и т.д.

Из этого цикла работ можно выделить основные условия для успешного получения СВР ПИ традиционными методами с использованием схемы A_2+B_n :

1. Низкие концентрации исходных мономеров (не более 0,1 г/мл);
2. Медленное добавление одного мономера к раствору другого;
3. Перевод функциональных групп в латентные формы.

Традиционные способы получения ПИ (двухстадийный, высокотемпературная полициклизация) по схеме A_2+B_n , как показал обзор литературы на эту тему, следует рассматривать как сугубо лабораторные методы,

вследствие необходимости проводить процесс при низкой концентрации мономеров в реакционной системе.

Кроме того, при получении СВР ПИ двухстадийным методом с использованием термической имидизации ПАК возникает проблема обратимости реакции образования ПАК, приводящей к неопределенной структуре конечного продукта.

1.3.3. Применение сверхразветвлённых полиимидов

СВР полиимиды нашли применение в качестве газоразделительных и протонопроводящих мембран. Так Friess с сотр. использовали СВР ПИ на основе диангида 6F, триаминотрифенилметана и полидиметилсилоксана с концевыми аминогруппами [120]. Мембраны, полученные из данных СВР ПИ в смеси с мезопористыми кремнезёмными частицами обладали селективностью для пары CO_2/CH_4 достигающей 23,3 [121]. Liu с сотр. использовали смесь СВР ПИ с концевыми аминогруппами и сульфонированным РЕЕК для получения протонопроводящих мембран с проводимостью 0,12 – 0,16 См/см при 100 °С [122]. При этом по сравнению с исходным сульфонированным РЕЕК введение СВР ПИ способствует улучшению физико-механических свойств.

Wang с сотр. [123] получили мембраны на основе диангида 6F, триаминопиримидина в качестве разветвляющего центра и $\text{B}_2\text{B}'$ мономера, 4,4'-оксидианилина, как гибкоцепного фрагмента, и 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоксазола в качестве жёсткоцепного фрагмента (Рисунок 27).

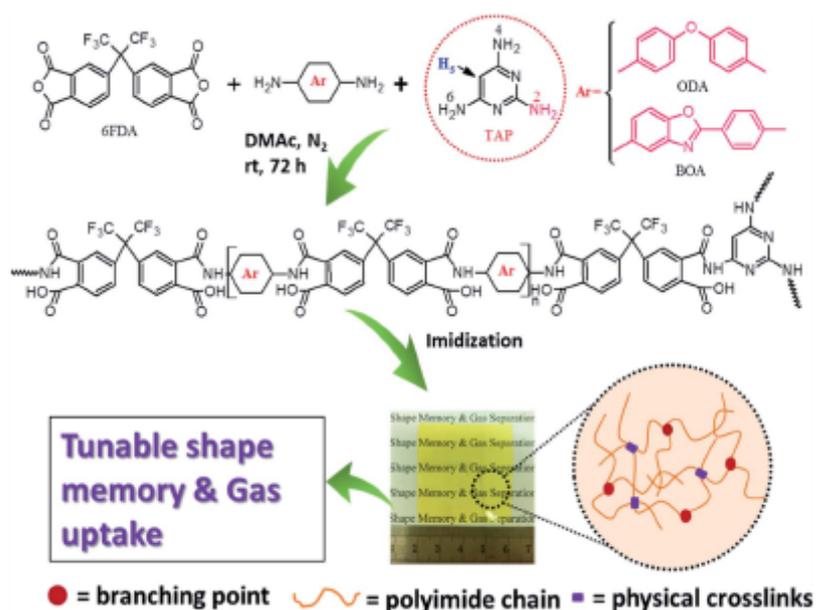


Рисунок 27 – Схема синтеза СВР ПИ [123]

Полученные плёнки обладали памятью формы, сорбционной ёмкостью для CO₂ достигающей 36,93 см³/г и сорбционной селективностью для пары CO₂/N₂ равной 66. Свойства материалов можно варьировать за счёт соотношения гибких и жёстких звеньев.

Сверхразветвлённые полиимиды, благодаря высокой функциональности, вариативности структуры и развитой 3D-топологии являются привлекательными объектами для создания на их основе устройств для хранения информации «сэндвичного» типа, в которых полимерный слой находится между двумя электродами. В таких объектах, имидное кольцо является электроно-акцепторным фрагментом, а роль донора электронов могут выполнять трифениламинные, карбазольные и сульфосодержащие фрагменты и др. Спонтанное образование комплексов с переносом заряда уменьшает пороговое значение напряженности поля, при котором возникает электрическая проводимость.

Guan с сотр. показали возможность использования СВР ПИ в качестве материалов, имеющих потенциальное применение как устройства для хранения информации [124]. Были получены СВР ПИ с концевыми ангидридными группами, по которым в дальнейшем шла модификация с получением материалов

с различными концевыми фрагментами, такими как порфириновые [125], ферроценовые [126] и ароматическими с концевыми группами [127] (Рисунок 28).

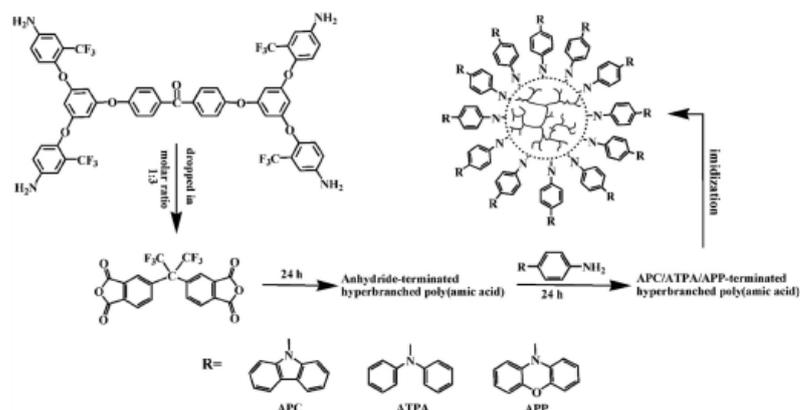


Рисунок 28 – Схема синтеза СВР ПИ с аминокромоароматическими концевыми фрагментами [127]

Полимеры с трифениламинными фрагментами являются привлекательными объектами для создания солнечных батарей, органических светодиоидов и т.д. Синтез СВР полимеров является удобным способом для создания материалов с большим количеством трифениламинных фрагментов. Так, в работе Chen и сотр. получены электроактивные СВР ПИ по схеме (Рисунок 29) [128]:

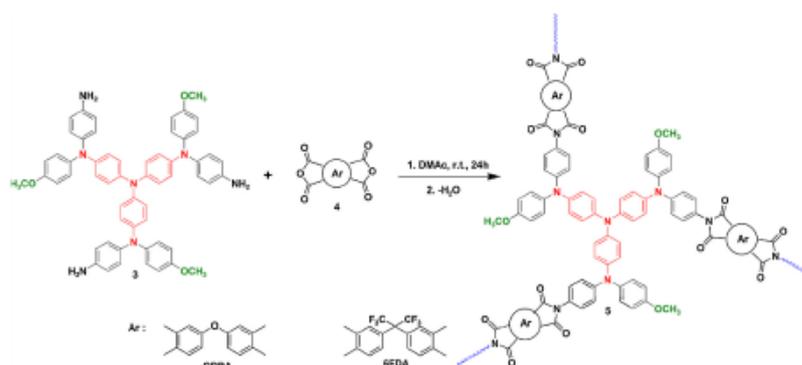


Рисунок 29 – Схема синтеза СВР ПИ [128]

Полученные полимеры обладали высокой электроактивностью, оптическим контрастом 63 % при 443 нм и низким временем отклика 2,6 с/1,9 с при 443 нм.

Модификация определенными соединениями СВР ПИ позволяет использовать их в биомедицинских целях. Это показано в работе, СВР ПИ, модифицированный 2-метакрилоилоксиэтил фосфорилхолином обладает биосовместимостью, антикоагулянтными и антибактериальными свойствами [129] (Рисунок 30).

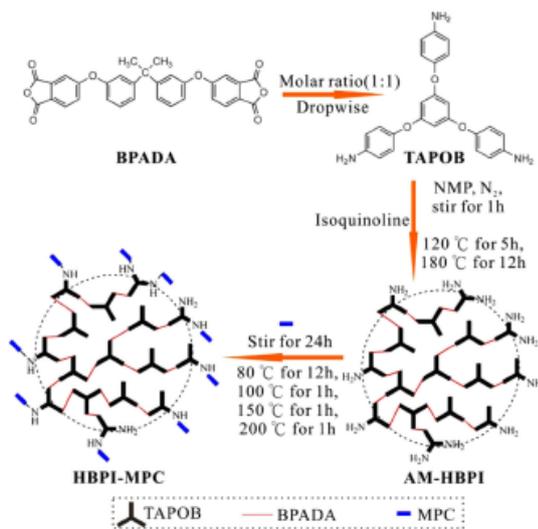


Рисунок 30 – Схема синтеза СВР ПИ [129]

Данные СВР ПИ могут быть перспективными в качестве материалов для клеточной инженерии.

Еще одним многообещающим направлением является использование СВР ПИ в качестве гетерогенных катализаторов. Так, авторы функционализировали СВР ПИ на основе пиромеллитового диангидрида и триаминофенилбензола ТЕМРО-группами [130] (Рисунок 31).

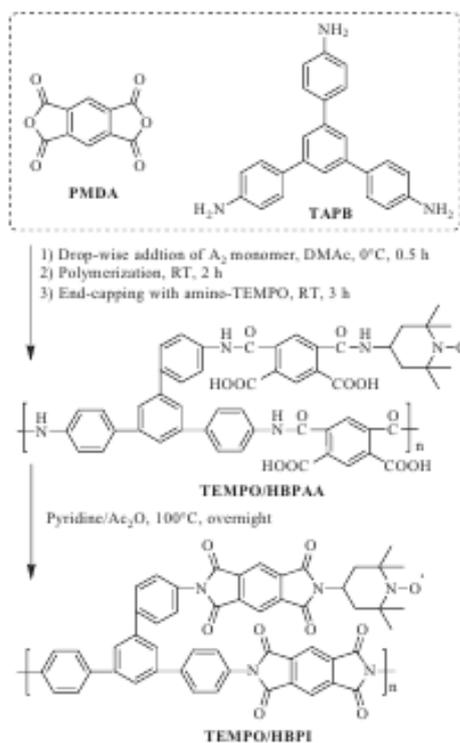


Рисунок 31 – СВР ПИ, модифицированный TEMPO-группами [130]

Полученный полимер оказался эффективным как гетерогенный катализатор аэробного окисления бензилового спирта. После фильтрования и рецикла катализатор оставался активным.

1.4. Звездообразные полиимиды

Звездообразные полимеры (ЗП) - простейший вид разветвлённых макромолекул, в которых имеется только один центр ветвления, с тремя, четырьмя и более расходящимися лучами [115]. Структура ЗП очень разнообразна, начиная с центрального ядра, которое может быть как низкомолекулярным [131], так высокомолекулярным соединением различной архитектуры [132]. Лучи могут быть гомополимерной [133] или блок-сополимерной природы [134]. Если от центра ветвления исходят разные по химической природе лучи, то такие ЗП называются «microarm» или смешанно-лучевыми [135]. Лучи также могут быть разной длины [136] и не одинаково функционализированы [137] (рисунок 32).

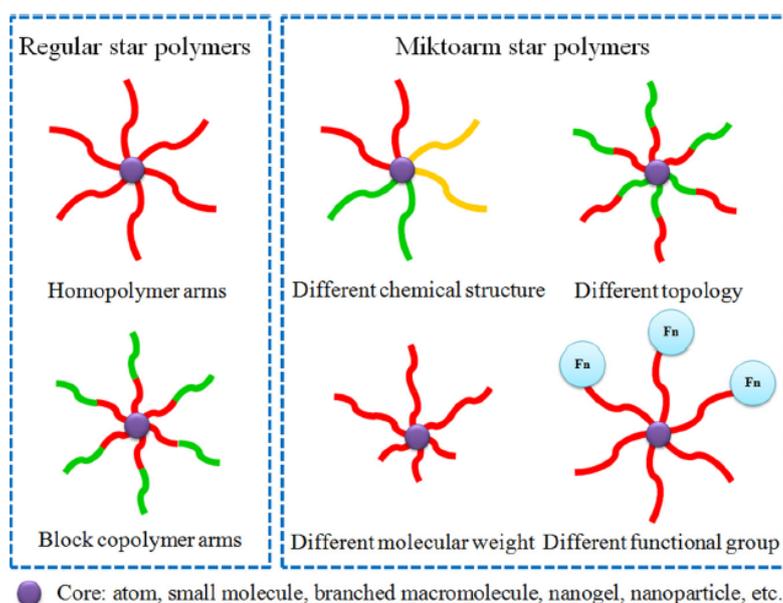


Рисунок 32 – Разнообразие звездообразных полимеров [138]

ЗП являются привлекательными объектами для широкого спектра применений благодаря своеобразным физико-химическим свойствам. По сравнению с линейными аналогами при одинаковой молекулярной массе и концентрации ЗП образуют растворы с более низкой вязкостью, благодаря

компактной форме макромолекул и меньшей степени переплетения полимерных цепей. По этой же причине ЗП демонстрируют лучшую растворимость. Разветвлённое строение позволяет использовать ЗП как объекты для инкапсулирования. Кроме этого, как правило, ЗП могут иметь концевые функциональные группы [139], что открывает возможности для модификации ЗП. При этом ЗП характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, что указывает на одинаковость размеров макромолекул. В этом отношении ЗП похожи на дендримеры, однако, получение дендримеров - многостадийный процесс, а ЗП получают в зависимости от способа синтеза в одну или две стадии.

Благодаря указанным особенностям, технологическим преимуществам и широким возможностям молекулярного дизайна, ЗП стали объектом интенсивных исследований. На основе ЗП разрабатывают материалы для биомедицинских применений [138, 140], микроэлектроники [141], источников тока [142] и т.д.

В обзоре [143] приведена следующая классификация методов синтеза звездообразных полимеров:

- -принцип **core first** («прививка на»), по этому способу рост лучей начинается от многофункционального инициатора или добавки.
- принцип **arm first 1** («прививка к»), согласно этой методике отдельно синтезируют лучи, а затем собирают их многофункциональным инициатором или добавкой.
- принцип **arm first 2** («прививка к»), в этом случае лучи содержат активные центры, способные инициировать полимеризацию таких соединений, как например, дивинилбензол (ДВБ). Из сшитого ДВБ формируется ядро, соединяющее лучи, но при таком способе достаточно сложно контролировать количество лучей ЗП.

Наиболее изученными с точки зрения синтеза звездообразными полимерами являются звёзды, полученные методами контролируемой полимеризации [144].

Бурное развитие этой области полимерной химии является следствием значительных успехов в области живой анионной [145] и катионной полимеризации [146], а также разных видов контролируемой радикальной полимеризации [147], применительно к синтезу линейных «хорошо охарактеризованных» макромолекул. Звездообразные полимеры получают также с привлечением методов click-химии [148, 149]. С помощью этих передовых методов можно «сконструировать» звездообразные полимеры с контролируемой молекулярной массой, относительно низкой дисперсностью ($M_w/M_n < 1,1$), задать молекулярную архитектуру и функциональные свойства.

Использование поликонденсации для получения звездообразных полимеров впервые было изучено Флори [150], применительно к схеме B_n+AB , в данном случае в качестве мономера использован циклический мономер ϵ -капролактам, который в ходе реакции переходит ϵ -аминокапроновую кислоту, таким образом становится мономером AB . В качестве центра использовали тетра- и октафункциональные кислоты. Флори теоретически показал, что индекс полидисперсности n -лучевой звезды должен быть равен $1+1/n$, где n -функциональность разветвляющего центра. Более поздние работы показали, что данное условие справедливо в случае только 100 % превращения [151].

Узкое молекулярно-массовое распределение звёзд, полученных по методу *arm first* может быть объяснено с позиций теории вероятности [152, 153]. Согласно этому, при объединении ядром f -числа лучей с определенной полидисперсностью индекс полидисперсности ЗП уменьшается, и связан с индексами полидисперсности лучей соотношением:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{f} \left(\frac{M_{w,arm}}{M_{n,arm}} - 1 \right)$$

Где f – функциональность ядра

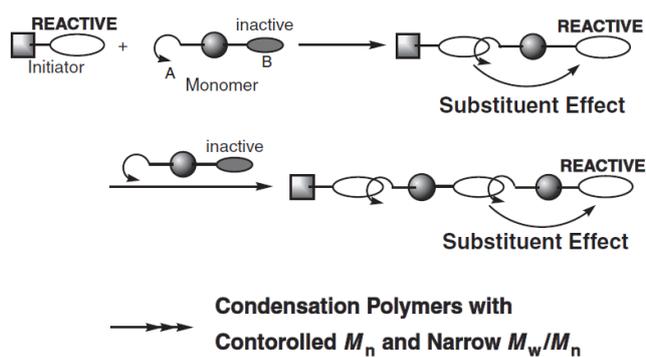
$\frac{M_{w,arm}}{M_{n,arm}}$ – индекс полидисперсности лучей

Формула 3 – Полидисперсность ЗП

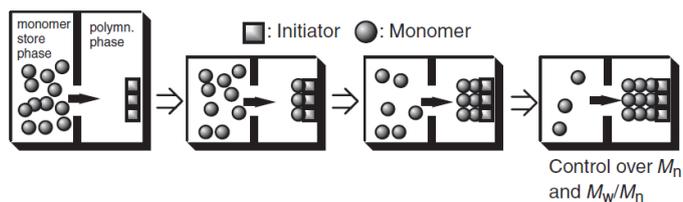
Получение звёзд поликонденсационным методом, опубликованное в работе Йокозава (Yokozawa) и сотр. [154], основывается на общем принципе, который ранее был использован применительно к получению хорошо охарактеризованных полимеров линейного строения [155, 156]. Авторы вводят новый термин «**chain-growth polycondensation**» или «**цепная поликонденсация**». Принцип заключается в том, что рост макромолекул имеет не ступенчатый характер, как в обычной поликонденсации, а псевдоцепной. Авторы выделяют два подхода к синтезу полимеров по механизму цепной поликонденсации:

1. Подход, основанный на **эффекте «замещения»**. В этом случае используется инициатор с реакционноспособной группой В, реакционная способность группы В' мономера АВ'-типа меньше, чем инициатора. В связи с этим мономер АВ' вступает в реакцию преимущественно с инициатором. Далее проявляется «эффект замещения», при котором из-за изменившегося мезомерного эффекта нового заместителя неактивная группа В' присоединившегося к инициатору АВ'-мономера переходит в активную форму В и взаимодействует со следующей молекулой АВ'-мономера и т.д. (Рисунок 33, схема 1)

2. «**Двухфазный**» метод [157]. Присоединение мономера АВ' к инициатору осуществляется благодаря тому, что данный процесс протекает в фазе, в которой концентрация мономера АВ' мала, по сравнению с инициатором (Рисунок 33, схема 2). Скорость перемещения из одной зоны в другую к активному центру контролируется добавлением различных количеств краун-эфира, способного к комплексообразованию с мономером и, таким образом, регулируют растворимость мономера в среде, обеспечивая попадание в реакционную зону мономера с заданной скоростью.



Scheme 1.



Scheme 2.

Рисунок 33 – Схемы вариантов цепной поликонденсации [156]

Таким образом, основная задача обоих подходов предотвратить реакцию мономеров АВ друг с другом и создать оптимальные условия для селективного присоединения АВ-мономера сначала к функциональной группе инициатора, а затем к концевой функциональной группе растущей цепи.

Описанный выше подход был применен для получения полиамидных звезд с узким молекулярно-массовым распределением с использованием двухфазного подхода на основе многофункциональных инициаторов 2а, 2b и 3 (Рисунок 34) [154].

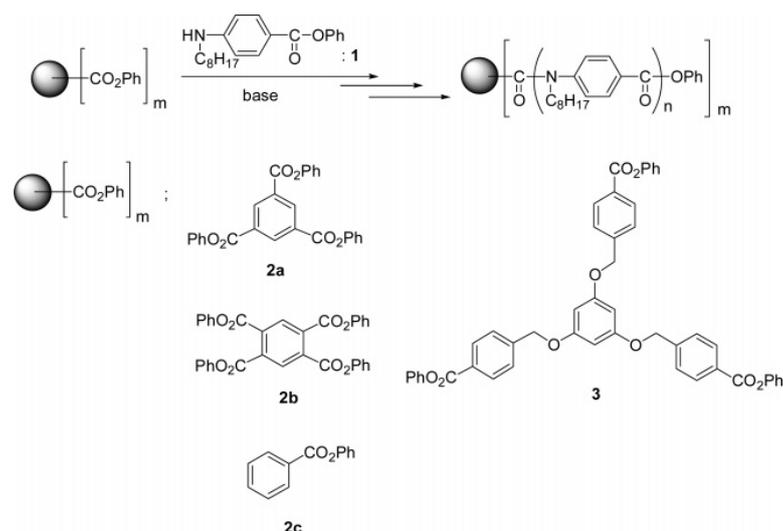


Рисунок 34 – Схема получения полиамидных ЗП [154]

Звездообразная структура с одинаковыми по размеру лучами была доказана деструкцией разветвляющего центра на примере трёхлучевой звезды, дальнейшим выделением и анализом лучей методами ГПХ и ^1H ЯМР-спектроскопии. Соотношение молекулярных масс, определённых методом ^1H ЯМР-спектроскопии, трёхлучевой звезды и «отрезанных» лучей примерно 1:3, что соответствует теоретическому. Также лучи характеризуются узким ММР с индексом полидисперсности 1,12-1,14.

В работах Крихельдорфа (Kricheldorf) для получения полимеров с узким ММР были использованы мономеры, у которых в процессе присоединения к функциональной группе реакционная способность второй группы оказывалась выше, чем реакционная способность первой [158]. Этот случай является вариантом близким к поликонденсации, описанной Йокозава (Yokozawa) и сотр. Следует отметить, что в случае, когда реакционная способность второй группы выше, чем первой группы встречаются достаточно редко.

Крихельдорф (Kricheldorf) проанализировал работы Йокозава (Yokozawa) и других, в которых поликонденсацией были получены полимеры с узким ММР [158]. На основе этого анализа было сделано следующее обобщение: Оба подхода (эффект замещения и межфазная поликонденсация) являются двумя вариантами

реализации одного и того же принципа. Он заключается в том, что скорость селективного присоединения АВ-мономера к инициатору должна быть выше, чем скорость автополиконденсации АВ-мономеров. Крихельдорф (Kricheldorf) делает предположение, что возможно для получения полимеров с узким ММР достаточно медленного введения мономера АВ к инициатору.

1.4.1. Синтез звездообразных полиимидов

Звёзды с лучами из полиимидов впервые были получены Tsutomu Takeichi и J. K. Stille в 1986 году [159]. Авторы использовали подход $B_n+(A_2+B_2)$, согласно которому сначала получили полиамидокислоту с концевыми ангидридными группами, используя мольное соотношение диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4-оксидианилина 2:1. Далее, добавляли к полученной полиамидокислоте 1,3,5-трис(4-аминофенокси)бензол, в соотношении 6:1. Затем, используя азеотропную отгонку воды с толуолом, провели имидизацию. В данной работе не анализировали молекулярно-массовые характеристики, так как преследовали другую цель - создание преполимера с концевыми группами для дальнейшей сшивки.

Для всех работ по синтезу полиимидных звёзд характерно использование подхода $B_n+(A_2+B_2)$ вместо, предложенного Флори, B_n+AB . Очевидно, такие объекты нельзя однозначно отнести к звездообразным полимерам, поэтому авторы используют термин «*star-branched*», т. е. – «*звездообразно-разветвлённые*».

В работе [17] получили серию звездообразно-разветвлённых полиимидов и сополиимидов с концевыми ангидридными группами на основе 4,4'-оксидианилина, *n*-фенилендиамин и диангирида 3,3',4,4'-бисфенилтетракарбоновой кислоты и разветвляющего агента 2,2-бис[4-(2,4-диаминофенокси)фенил]гексафторпропана по схеме $B_4+(A_2+B_2)$ (Рисунок 35). Синтез тетралучевых звездообразно-разветвлённых полиимидов осуществляли двухстадийным методом *in situ*, то есть синтезировали полиамидокислоту с концевыми ангидридными группами, а затем добавляли тетрамин. Полученную

полиамидокислоту отливали на стеклянную поверхность и проводили термическую имидзацию, конечные продукты представляли собой гибкие прозрачные пленки.

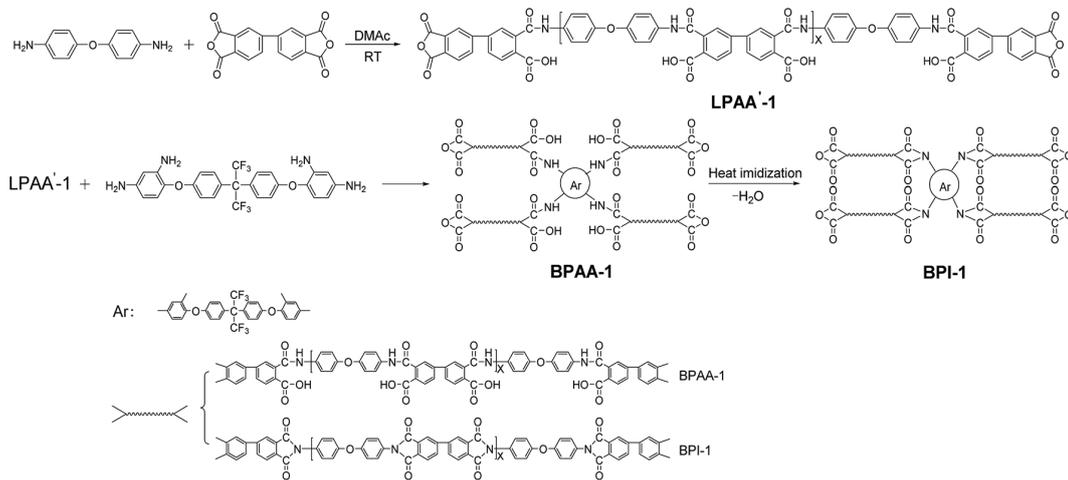


Рисунок 35 – Схема синтеза ЗП по схеме $V_4+A_2+B_2$ [17]

Авторы подтвердили структуры полученных звездообразно-разветвлённых со- и полиимидов методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения характерные для колебаний N-H связей в аминогруппе и есть полосы поглощения, характерные для колебаний ангидридных групп. К сожалению, авторы не привели ни ЯМР-спектры, ни какие-либо данные по молекулярно-массовому распределению.

При использовании в качестве ядра СВР полимера с функциональными группами, используя метод *arm first*, возникают сложности, связанные с тем, что есть часть концевых функциональных групп СВР полимера, взаимодействие с которыми стерически затруднено. В работе были получены звездообразные полимеры по методу *arm first*: к СВР полиимидному ядру с концевыми ангидридными группами прививали полиэтиленоксидные лучи с одной OH-группой или олигомер с двумя NH_2 -группами [160] (Рисунок 36). По данным 1H ЯМР, было показано, что степень прививки полиэтиленоксидных лучей к

полиимидному ядру составляла от 44 до 69 %. В обоих случаях показатель полидисперсности был достаточно высоким от 7,5 до 24. Такое широкое молекулярно-массовое распределение связано, по всей видимости, с неполной конверсией по конечным ангидридным группам СВР полиимидного ядра.

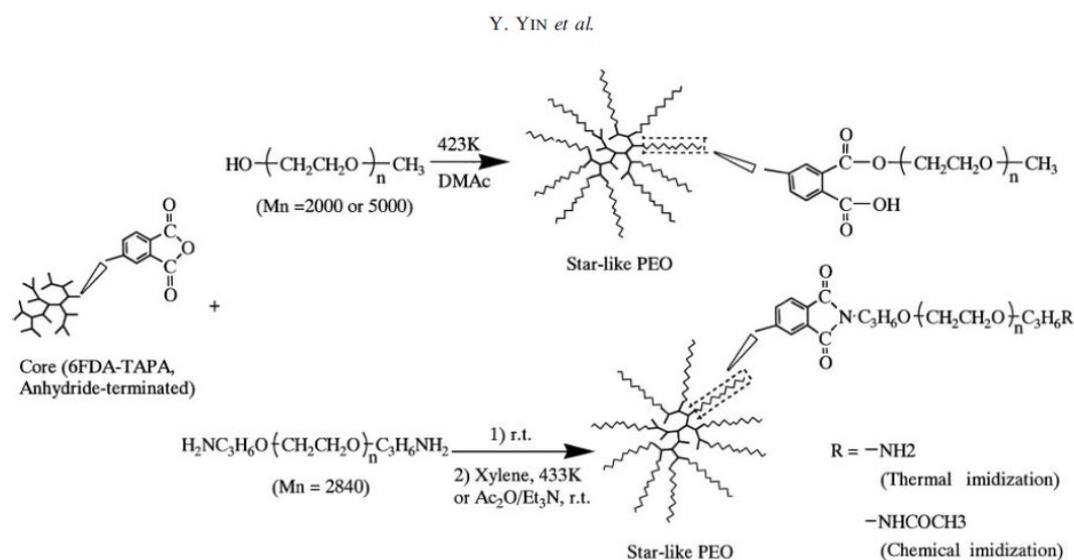


Рисунок 36 – Схема синтеза ЗП на основе СВР полимера [160]

Анализ литературы по полиимидным звёздам показал, что на данный момент для получения этих объектов используется только схема $B_n+(A_2+B_2)$. Использование этой схемы приводит к получению звездообразно-разветвлённых полиимидов с широким молекулярно-массовым распределением. А также, при синтезе двухстадийным методом авторы не учитывают возможность протекания побочной реакции - деструкции ПАК, которая хорошо изучена для циклизации линейных полиимидов в растворе и которая может привести к расширению молекулярно-массового распределения [46]. В связи с этим принципиально важным моментом является выбор метода для получения ЗП полиимидов, который был бы лишён этого недостатка.

1.4.2. Применение звездообразных полиимидов

Впервые полученные звездообразные полиимиды планировали использовать как «заготовку» для термостойкой матрицы. Для этого концевые аминогруппы модифицировали эндиковым ангидридом для последующего сшивания с образованием пленок [159, 161]. Вероятно, использование ЗП связано с тем, что раствор и расплав обладают более низкой вязкостью по сравнению с линейными аналогами, что значительно облегчает их переработку.

Дальнейший интерес к ЗП связан с тем, что обладая высокой функциональностью, синтез их не является многостадийным, по сравнению с дендримерами, а по сравнению с СВР ПИ они являются полимерами с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками.

Как было описано выше, в основном, на данный момент для синтеза ЗП используется подход $V_n+(A_2+B_2)$, который приводит к получению звездообразно-разветвлённых полимеров. Тем не менее, этот подход активно исследуют с целью дальнейшего применения.

ЗП с ядром из СВР полиимида используют в качестве мембран для топливных элементов [162]. Для получения таких ЗП предварительно синтезируют СВР ПИ по схеме V_3+A_2 на основе диангирида 6F и трис(4-аминофенил)амин, полученный СВР ПИ по каплям добавляют к раствору линейных ПИ с концевыми ангидридными группами разной молекулярной массы, полученным из дианигирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диамино-бифенил-2,2'-дисульфоновой кислоты (Рисунок 37). Так как в качестве ядра использовали СВР ПИ с большим количеством функциональных NH_2 -групп, полученные ЗП представляли собой объекты со структурой «ядро-оболочка». В работе было показано, что с увеличением длины лучей (ММ=320 т, 500 т и 830 т по PS-стандартам), то есть гидрофильного фрагмента, проводимость мембраны возрастала (0,34, 0,46 и 0,51 см/см, соответственно; для сравнения, Nafion обладает проводимостью 0,15 см/см).

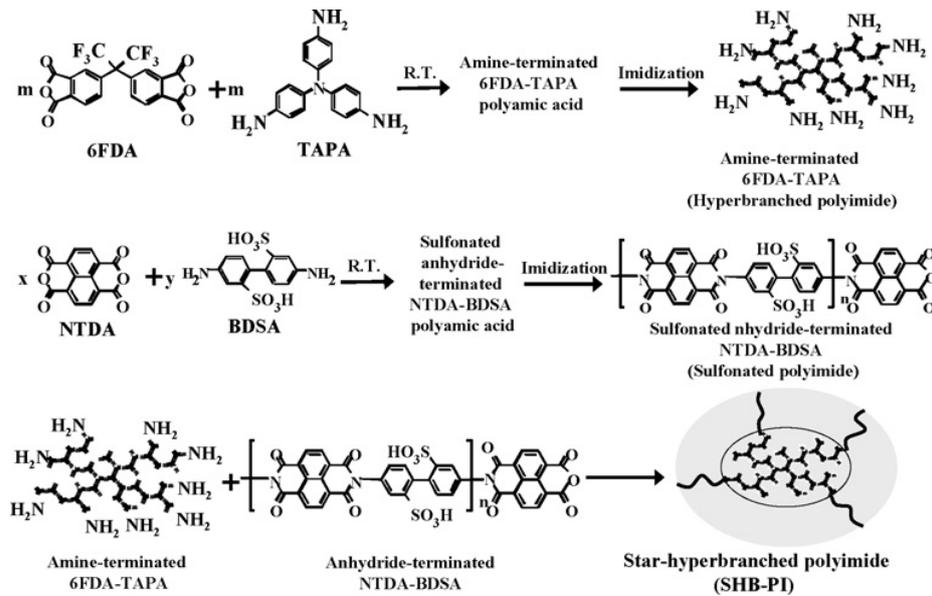


Рисунок 37 – ЗП полиимиды с ядром из СВР полиимида [162]

Интересными объектами для исследования и дальнейшего применения являются ЗП с разными по химической природе ядром и лучами.

В работе синтезировали серию ЗП с ядром из полиэдрического силсесквиоксана (POSS) и полиимидными лучами с целью получения материала с низкими диэлектрическими постоянными [11]. Авторы работы [160] использовали в качестве ядра СВР ПИ, а лучей - полиэтиленоксид, такие гибридные ЗП интересны для потенциального применения в газоразделительных мембранах.

1.5. Выводы по литературному обзору

В литературном обзоре рассмотрены три части, описывающие три различных направления.

Согласно первой части, имеющиеся в литературе данные по *частично кристаллическим полиимидам* сравнительно немногочисленны. Представленные объекты можно разделить на два типа: полиалканимиды и полностью ароматические полиимиды. Полиалканимиды были разработаны в 1980-х годах и по свойствам близки к полиэфирэфиркетонам. Однако они имеют существенный недостаток – относительно невысокую температурную стабильность, связанную с наличием в макромолекуле термолабильных полиалкиленовых фрагментов. Группа полностью ароматических частично кристаллических полиимидов имеет существенное преимущество по сравнению с полиалканимидами по критерию долговечности свойств при повышенных температурах. Она представлена лишь несколькими полиимидами, разработанными и промышленно выпускаемыми в США и Японии. Поэтому задача разработки отечественных полиимидов является чрезвычайно актуальной.

Сильное межмолекулярное взаимодействие в полиимиде повышает эффективную жесткость цепи, что проявляется, например, в более высоких значениях температуры стеклования по сравнению с полиэфирэфиркетонами, при сравнимых температурах плавления кристаллической фазы. С другой стороны, это же делает задачу создания новых частично-кристаллических полиимидных термопластов более трудной, чем для других классов полимеров, так как труднее найти баланс между гибкостью, жесткостью и термостойкостью цепи, который обеспечил бы образование высокотемпературной кристаллической фазы с заданными термическими свойствами. Не случайно, что для класса полиимидов этот баланс удалось решить только в нескольких случаях, которые следует отнести скорее к исключениям из общего правила.

Следует отметить, во всех рассмотренных случаях для синтеза частично кристаллических ПИ используются специально синтезируемые мономеры, недоступные на рынке. Отсутствие в России собственной сырьевой базы для синтеза подобных мономеров создает дополнительные значительные трудности на пути доведения разработок. Поэтому при разработке отечественных вариантов полиимидных термопластов (один из них разрабатывается в ИВС РАН) желательно опираться на мономеры, доступные на мировом рынке.

Во второй и третьей части показано, что разветвлённые полиимиды на данный момент активно используются для создания функциональных материалов. К ним относятся *сверхразветвлённые* и *звздообразные полиимиды*. Существующие методы получения полиимидов такой структуры и свойствами достаточно трудоёмки и обладают существенными технологическими ограничениями: многостадийность, плохая воспроизводимость, необходимость работать с низкими концентрациями, склонность к гелеобразованию. Можно сказать, что традиционный способ через образование преполимера - полиамидокислоты является менее удобным, так как возникают дополнительные трудности, связанные с равновесием реакции ацилирования. В связи с этим используется метод через образование амидоэфиров, что добавляет еще одну стадию. Наличие этих трудностей делает все традиционные способы не очень удобными для синтеза разветвлённых полиимидов. Эти ограничения, по нашему мнению, существенно сдерживают развитие этих направлений. Эти же трудности присущи полимерам со звездообразной структурой. Кроме того, в случае полиимидных звёзд используются способы, которые не гарантируют получение заданной структуры в 100 % экспериментов. Таким образом, общими недостатками получения полимеров сверхразветвлённой и звездообразной структуры являются указанные выше ограничения традиционных методов. Поэтому чрезвычайно актуально нахождение эффективного решения этих задач, что является мотивацией для постановки исследования по данному направлению.

В связи с этим, цель данной работы – нахождение универсального метода для решения всех поставленных задач.

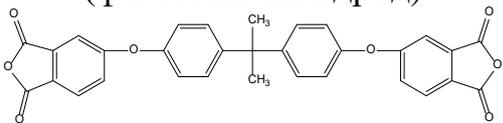
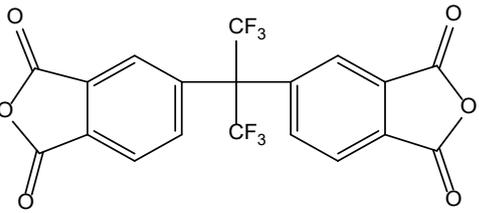
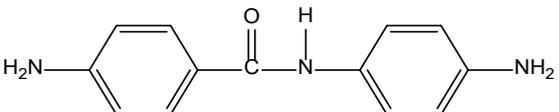
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

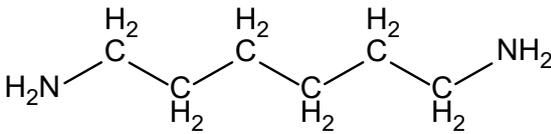
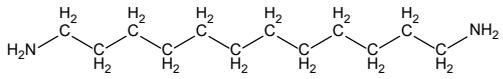
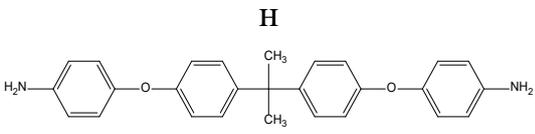
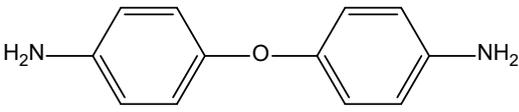
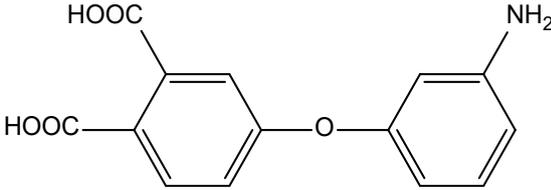
2.1. Реагенты и растворители, использованные при проведении работы

2.1.1. Мономеры и реагенты

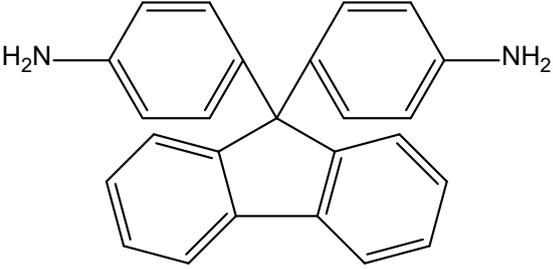
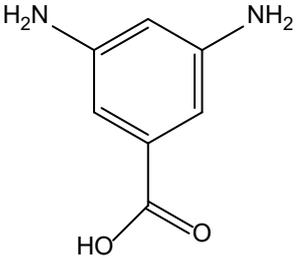
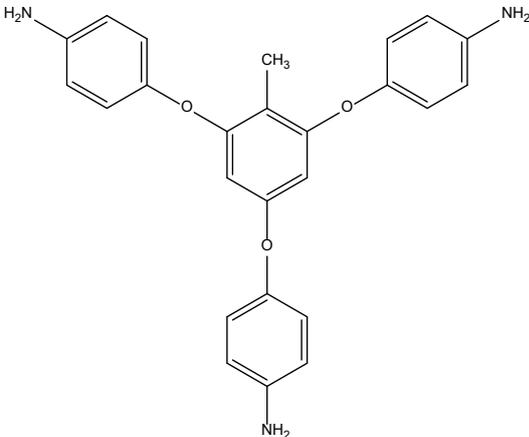
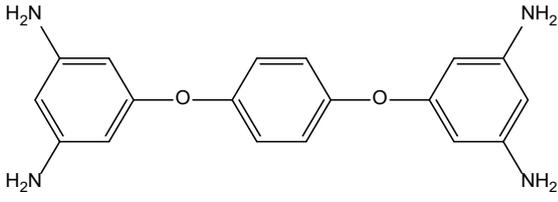
В работе использованы мономеры и реагенты, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Мономеры и реагенты

Мономеры	Сокращение	Методы очистки	T _{пл} /T _{кип} , °C
<p>4,4'-(4,4'- изопропилидендифенокси)бис (фталевый ангидрид)</p> 	Диангидрид А	Очищали перекристаллизацией из уксусного ангидрида	188-189
<p>диангидрид дифенил 6,6' гексафторпропан 3,3',4,4'- тетракарбоновой кислоты</p> 	6F	Использовали без предварительной очистки	244-247
<p>4,4'-диаминобензанилид</p> 	ДАБ	Использовали без предварительной очистки	205-207

<p>1,6-гексаметилендиамин</p> 	ГМДА	Перегоняли при пониженном давлении	42-45
<p>1,12-додекаметилендиамин</p> 	ДМДА	Перегоняли при пониженном давлении	67-69
<p>2,2'-пропилидендифенилоксианили</p> 	Диамин А	Очищали перекристаллизацией из раствора в изопропанол	127-130
<p>4,4'-оксианилин</p> 	ОДА	Сублимация при 130 °С	188-192
<p>(3-аминофенокси)фталевая кислота</p> 	АФФК	Получен по методике [66] ¹	175

¹ Получен сотрудником ЯрГТУ д. х. н. Абрамовым И. Г. специально для целей данной работы

<p>9,9'-бис-(4-аминофенил)-флуорен</p> 	АФЛ	Возгонка в вакууме	237-239
<p>3,5-диаминобензойная кислота</p> 	ДАБК	Очищали перекристаллизацией из этанола	235-238
<p>2,4,6-трис(4-аминофенокси)толуол</p> 	ТАФТ	Получен по методике [69] ²	167
<p>1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин)</p> 	ТАФБ	Получен по методике [163] ³	259

² Получен сотрудником ИОХ им. Зелинского к. х. н Шахнесом А. Х.

³ Получен сотрудником ИОХ им. Зелинского к. х. н. Дутовым М. Д.

Ди-трет-бутилдикарбонат	Вос₂O	Использовали без предварительно й очистки	22- 24/56-57
Уксусный ангидрид	УА	Использовали без предварительно й очистки	-73/139
1,4-диазабцикло[2,2,2]октан	ДАБКО	Использовали без предварительно й очистки	156-160
Фталевый ангидрид	ФА	Сублимация при 120 °С	132
с-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталеый ангидрид	ЭА	Использовали без предварительно й очистки	165-167
Трифенилфосфит	ТФФ	Использовали без предварительно й очистки	22- 24/360
Пиридин	C₅H₅N	Использовали без предварительно й очистки	- 41,6/115 ,6
Трифторуксусная кислота	ТФУК	Использовали без предварительно й очистки	- 15,3/72, 4
Анилин	Ан	Использовали без предварительно й очистки	- 6,3/184, 13

2.1.2. Растворители

В работе использованы растворители, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Растворители

Растворители	Сокращения	Методы очистки	$T_{пл}/T_{кип}, ^\circ C$
Бензойная кислота	БК	Перекристаллизовывали дважды из смеси этанол/вода.	122
N,N-диметилацетамид	ДМАА	Сушили над P_2O_5 и перегоняли при пониженном давлении	165
N,N-диметилформаид	ДМФА	Сушили над P_2O_5 и перегоняли при пониженном давлении	153
N-метил-2-пирролидон	N-МП	Сушили над P_2O_5 и перегоняли при пониженном давлении	-24 / 202
Тетрогидрофуран	ТГФ	Сушили над гидроксидом калия, перегоняли при нормальном давлении	-108,4 / 66
Этанол		Использовали марку «ч» без дополнительной очистки	-114,3 / 78,4
Ацетон		Использовали марку «ч» без дополнительной очистки	-95 / 56,1
Диэтиловый эфир		Использовали марку «ч» без дополнительной очистки	-116,3 / 34,65
1,2-дихлорэтан		Использовали марку «ч» без дополнительной очистки	-35,36 / 83,47

2.2. Методы исследования

2.2.1. ^1H и ^{13}C ЯМР-Спектры регистрировали на спектрометре «Bruker AM-300» при 300,13 и 75,47 МГц, соответственно, использовали дейтерированные растворители - ДМСО и хлороформ. Химические сдвиги регистрировали относительно остаточного сигнала растворителя. Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы «ACDLABS».

2.2.2. ИК-спектры регистрировали на приборе «Bruker Equinox 55/S» в диапазоне 4000-400 cm^{-1} (разрешение 4 cm^{-1} , число сканирований 100). Образцы изготавливали в виде таблеток с CsI с содержанием исследуемого вещества 1% либо отливали или отпресовывали пленки.

2.2.3. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом **гель-проникающей хроматографии (ГПХ)** относительно полистирольных стандартов на хроматографической системе «СТАЙЕР» (Аквилон, Россия), состоящей из насоса высокого давления, спектрофотометрического детектора (длина волны 268 нм) и термостата колонок. Температура термостатирования 60 °С ($\pm 0,1$ °С). Элюент – ДМФА, скорость потока – 1,0 мл/мин. Колонка 300x7,8 мм, заполненная сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор – 10^3 Å (паспортный диапазон разделения – 2-70 кДа). Регистрация и обсчет данных проводились с помощью программы MultiChrom 1,6 (Беларусь). А также молекулярно-массовые характеристики определяли с использованием метода статического светорассеяния на жидкостной хроматографической системе Shimadzu, оснащенной дегазатором DGU14U, насосом LC-10AD, термостатом колонок СТО-10А (температура термостатирования 60 °С ($\pm 0,1$ °С)), колонками, описанными выше, рефрактометрическим детектором RID-10А и двухугловым детектором светорассеяния (рассеяние света под малым углом - 7°, рассеяние света под прямым углом - 90°) Viscotek 270 Dual. Расчёт производился с помощью программного обеспечения Omnisec 4.5 software.

2.2.4. Термостойкость изучали с использованием **термогравиметрического анализа (ТГА)** на приборе «Perkin Elmer Pyris 1» на воздухе и в азоте при скорости нагрева 10 °С/мин.

2.2.5. Температуры стеклования и плавления определены методом **дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)** с использованием прибора «ДСК-500» (Россия) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 16 °С/мин.

2.2.6. **Термомеханический анализ (ТМА)** проводили методом пенетрации штока на приборе «УИП-70» (Спутник, Россия) при нагрузке 2,8 кг/см² и скорости нагрева 10 °С/мин. Образцы полимера получали путём горячего прессования при 380–400 °С.

2.2.7. Анализ образцов методом **широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР)** проводили на дифрактометре «Bruker AXD D8» (Германия, 40 кВ, 40 мА, $\lambda = 0,154$ нм).

2.2.8. **Реологические свойства** исследовали на капиллярном реометре «Smart Rheo 2000» (CEAST, США) (L/D = 5, D = 1 мм) при 340 °С и 360 °С. Диапазон скоростей сдвига от 1 до 2000 с⁻¹.

2.2.9. **Механические свойства** плёнок ПАИ-I, сформованных в высокотемпературном прессе при температуре 380-400 °С, исследовали с использованием прибора «HOUNSFIELD H1KS 1000N» в режиме растяжения со скоростью 5 мм/мин. Образцы толщиной 300-350 мкм.

2.2.10. **Логарифмическую вязкость** 0,5 % раствора ПАК определяли с использованием вискозиметра Уббелоде в ДМФА при 25 °С.

2.2.11. **Определение содержания аминокрупп** проводили методом потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте (мольная концентрация титранта составляла 0,1 г-экв/л) с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02 фирмы «АКВИЛОН» (Россия) с программным обеспечением «Titrate 2.1» при

скорости титрования 2 мл/мин. Измерения проводили при комнатной температуре. Пробу (~ 0,2 г) растворяли в 20 мл смеси ледяной уксусной кислоты и ТГФ при их объемном соотношении равном 80:20. Чувствительность методики в статическом режиме 0,5 ммоль/л. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты титрования

Образец	m, г	V _{титр} , мл	N _{экспNH₂} , Г-Э	N _{теор} , Г-Э
СР-I	0,1985	4,41	0,00044	0,00054
СР-I	0,2005	4,40	0,00044	0,00055

2.3. Синтез частично кристаллических олигоамидоимидов (ОАИ) и полиамидоимидов (ПАИ)

2.3.1. Синтез ОАИ-I в бензойной кислоте

В трёхгорлую стеклянную колбу, снабженную механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)бис(фталевый ангидрид) (Диангидрид А) 0,6961 г (1,3 ммоль) и 9 г бензойной кислоты (БК). Смесь нагревали до 140 °С. После расплавления БК и растворения в ней ДА, добавляли 4,4'-диаминобензанилид (ДАБ) 0,2955 г (1,3 ммоль). Смесь выдерживали при перемешивании в течение 2 часов при 140 °С в атмосфере аргона. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в керамическую чашку. При охлаждении до комнатной температуры происходит фазовое разделение реакционной массы с выделением БК в виде кристаллической фазы. Застывшую реакционную массу измельчали; полученный олигоамидоимид (ОАИ-I) многократно промывали ацетоном, сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход количественный.

ИК ОАИ-I (CsI), (ν/cm^{-1}): 3500 (N–H, амин), 3362–3378 (N–H, амид), 1720 и 1780 (C=O, имид), 1660–1600 и 1550 (амид I и амид II), 720 (C–N, имид).

2.3.2. Получение ПАИ-I

Плѐнка полиамидоимида (ПАИ-I) была получена горячим прессованием порошкообразного продукта, полученного поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты ОАИ-I, с использованием лабораторного прессы при 380–390 °С и давлении порядка 30 МПа.

ИК ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3362–3378 (N–H, амид), 1720 и 1780 (C=O, имид), 1660–1600 и 1550 (амид I и амид II), 720 (C–N, имид).

2.3.3. Синтез ПАИ-II двухстадийным методом с химической имидизацией

В трёхгорлую стеклянную колбу, снабжённую механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДАБ 0,2955 г (1,3 ммоль) и 4,5 мл ДМАА. После полного растворения при перемешивании через 15 мин добавляли Диангидрид А 0,6961 г (1,3 ммоль) одной порцией. После перехода из белой суспензии в прозрачный светло-коричневый раствор, смесь перемешивали в течение 2 ч, после чего температуру повышали до 60 °С и смесь перемешивали ещё 1 ч. После охлаждения к раствору полиамидоокислоты (ПАК) добавляли уксусный ангидрид (УА) 0,32 мл (3,4 ммоль) и 1,4-диазабцикло[2,2,2]октан (ДАБКО) 0,3006 г (2,7 моль). Смесь перемешивали в течение ночи, образовался желтый осадок ПАИ-II. Продукт промывали несколько раз водой и ацетоном, после чего сушили в вакууме. Выход количественный.

ИК ПАИ-II (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3362–3378 (N–H, амид), 1720 и 1780 (C=O, имид), 1660–1600 и 1550 (амид I и амид II), 720 (C–N, имид). Характеристическая вязкость раствора ПАК в ДМАА при 25 °С равна $[\eta] = 0,9$ дл/г.

2.3.4. Синтез ПАИ-III двухстадийным методом с термической имидизацией

Из раствора ПАК в ДМАА, ПАК полученная аналогично вышеприведѐнной методике 2.3.3, отливали плѐнку на стеклянную подложку. Для имидизации подложку с ПАК нагревали в течение 1 ч при температурах 70, 120, 160, 200, 250, и 300 °С. Конечный ПИИ получен в виде прозрачной прочной плѐнки светло-коричневого цвета.

ИК **ПАИ-III** (ν/cm^{-1}): 3362–3378 (N–H, амид), 1720 и 1780 (C=O, имид), 1660–1600 и 1550 (амид I и амид II), 720 (C–N, имид).

2.3.5. Синтез сополиамидоимидов (СПАИ) в бензойной кислоте

Сополиамидоимиды (СПАИ) с разным мольным соотношением диаминов (Таблица 5) получали согласно методике **2.1.1**. Диамины загружали одновременно. Выход количественный.

2.4. Синтез тетрааминов

2.4.1. Защита NH_2 -групп 3,5-диаминобензойной кислоты (Синтез *N*-Вос-ДАБК)

3,5-диаминобензойную кислоту (ДАБК) в количестве 4,00 г (26,3 ммоль) растворяли в 225 мл ТГФ в конической колбе при перемешивании на магнитной мешалке. Отдельно приготовили раствор ди-трет-бутилдикарбоната (Woc_2O), 11,48 г (52,6 ммоль) в 40 мл ТГФ. При перемешивании добавили раствор Woc_2O к раствору ДАБК. Процесс вели 4 часа при комнатной температуре.

Для выделения продукта реакции отогнали на ротационном испарителе часть ТГФ. Оставшийся раствор вылили на чашки Петри и оставили на ночь для испарения оставшегося ТГФ. В итоге получили желтоватые кристаллы. Продукт реакции ***N*-Вос-ДАБК** очищали перекристаллизацией из уксусной кислоты.

ИК-спектр ***N*-Вос-ДАБК** (CsI), (ν/cm^{-1}): 2982-2932 (ν , C–H), 3450 (ν , N–H), 1690 (C=O). ЯМР ^1H спектр ***N*-Вос-ДАБК** ($\text{DMCO}-d_6$, δ , м. д., 300 МГц): δ 12,82 (с, 1H, COOH), 9,51 (с, 2H, NH), 7,87 (с, 1H, Ar), 7,69 (с, 2H, Ar), 1,47 (с, 18H, Me).

Таблица 5 – Загрузки мономеров для синтеза СПАИ

СПАИ	диангидрид	m, г (ммоль)	Диамин 1	m, г (ммоль)	Диамин 2	m, г (ммоль)
СПАИ-ГМДА-10	Диангидрид А	0,6767 (1,3)	ДАБ	0,2659 (1,17)	ГМДА	0,0469 (0,13)
СПАИ-ГМДА-20		0,6767 (1,3)		0,2364 (1,04)	ГМДА	0,0937 (0,26)
СПАИ-ГМДА-30		0,6767 (1,3)		0,2068 (0,91)	ГМДА	0,1406 (0,39)
СПАИ-ДМДА-10		0,6767 (1,3)		0,2659 (1,17)	ДМДА	0,0260 (0,13)
СПАИ-ДМДА-20		0,6767 (1,3)		0,2364 (1,04)	ДМДА	0,0521 (0,26)
СПАИ-ОДА-10		0,6767 (1,3)		0,2659 (1,17)	ОДА	0,0260 (0,13)
СПАИ-ОДА-20		0,6767 (1,3)		0,2364 (1,04)	ОДА	0,0521 (0,26)
СПАИ-Диамин А-10		0,6767 (1,3)		0,2659 (1,17)	Диамин А	0,0534 (0,13)

2.4.2. Синтез тетрамина 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксифенила (БДАБОФ)

В двугорлую колбу, снабжённую обратным холодильником и трубкой для подачи аргона, загружали 1,5 г (4,26 ммоль) N-Вос-ДАБК, 0,4266 г (2,13 ммоль) ОДА. Добавляли 6,5 мл N-МП, 2,8 мл (10,65 ммоль) ТФФ и 1,4 мл (10,65 ммоль) C_5H_5N . Процесс вели 3 часа при температуре 110 °С на масляной бане с перемешиванием на магнитной мешалке.

Для выделения конечного продукта N-Вос-4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксифенил (N-Вос-БДАБОФ), выливали раствор в воду, постепенно вещество выделялось в виде белого осадка, который многократно промывали

водой. После промывки водой, сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. Далее промывали 1,2-дихлорэтаном и сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С.

ИК-спектр **Вос-БДАБОФ** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2982-2932 (C-H, алиф), 3730-3100 (N-H, амид), 1690 (C=O, амид). ЯМР ^1H спектр **Вос-БДАБОФ** (ДМСО- d_6 , δ , м. д., 300 МГц): δ 10,26 (с, 1H, NH), 10,14 (с, 1H, NH), 9,52 (с, 3H, NH), 9,31 (с, 1H, NH), 7,81-6,98 (с, 14H, Ar), 1,48 (с, 36H, метил).

Для снятия Вос-защиты аминогрупп использовали трифторуксусную кислоту (ТФУК). Для этого приготовили 10 % раствор N-Вос-БДАБОФ в смеси 1,2-дихлорэтан/трифторуксусная кислота. ТФУК брали в 10-кратном избытке по отношению к N-Вос-БДАБОФ. Смесь кипятили в течение 15 минут до выпадения коричневого осадка 4,4'-бис-(3,5-диамино-N-3,5-бензамидо)оксидифенил (**БДАБОФ**). Для нейтрализации ТФУК выливали смесь в водный раствор соды. Осадок промывали большим количеством воды и высушен в вакуумном шкафу при температуре 60 °С. Выход продукта около 75%.

ИК-спектр **БДАБОФ** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3730-3100 (N-H, амид/амин), 1690 (C=O, амид). ЯМР ^1H спектр **БДАБОФ** (ДМСО- d_6 , δ , м. д., 300 МГц): 9,96 (с, 2H, NH), 7,75-7,72 (д, 4H, Ar), 6,98-6,94 (д, 4H, Ar), 6,28 (с, 1H, Ar), 5,98 (с, 2H, Ar), 4,96 (с, 8H, NH₂).

2.4.3. Синтез тетрамина 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорена] (**БДАБФФ**)

Тетраамин 9,9'-бис-[4-(3,5-ди-амино-N-3,5-бензамидо)фенилфлуорен] (**БДАБФФ**) был получен аналогично методике 2.4.2.

ИК-спектр **N-Вос-БДАБФФ** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2982-2932 (ν , C-H), 3730-3100 (N-H, амид) (ν , N-H), 1690 (C=O). ЯМР ^1H спектр **Вос-БДАБФФ** (ДМСО- d_6 , δ , м. д., 300 МГц): δ 10,24 (с, 1H, NH), 9,94 (с, 1H, NH), 9,51 (с, 3H, NH), 9,36 (с, 1H, NH), 7,95-6,73 (с, 22H, Ar), 1,48 (с, 36H, Me).

ИК-спектр **БДАБФФ** (cm^{-1}): 3730-3100 (N-H, амид/амин), 1690 (C=O амид.).
 ЯМР ^1H спектр **БДАБФФ** ($\text{DMCO-}d_6$, δ , м. д., 300 МГц): 9,94 (с, 2H, NH), 7,73-7,03 (с, 16H, Ar), 6,26 (с, 1H, Ar), 5,98 (с, 2H, Ar), 5,13 (с, 8H, NH_2).

2.5. Синтез сильноразветвлённых полиимидов (СР ПИ) по схеме B_4+A_2

Синтез всех СР ПИ осуществляли следующим образом. В трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали тетраамин и 9 г БК при температуре масляной бани $140\text{ }^\circ\text{C}$ (загрузки в таблице 6). Предварительно готовили раствор диангирида в 5 мл этилового спирта, для перевода диангирида в эфирную форму. После растворения тетраамина в бензойной кислоте медленно по каплям добавляли раствор диангирида в этиловом спирте в течение 7-10 мин. Далее реакционную смесь перемешивали при $140\text{ }^\circ\text{C}$, не доводя до точки гелеобразования, время достижения которой во всех случаях было определено экспериментально, затем горячую смесь выливали в керамическую чашку, охлаждали, после чего затвердевшую реакционную массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

Таблица 6 – Загрузки для синтеза СР ПИ

название	B_4	м, г (ммоль)	A_2	м, г (ммоль)
СР-I	ТАФБ	0,4514 (1,4)	Диангидрид 6F	0,6220 (1,4)
СР-II	БДАБОФ	0,4686 (1,0)	Диангидрид А	0,5205 (1,0)
СР-III	БДАБФФ	0,5551 (0,9)	Диангидрид А	0,4685 (0,9)

ИК-спектр **СР-I** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3490-3377 (N–H, амин), 1720 и 1780 (C=O, имид), 720 (C–N, имид), 1260-1310 (C–F). ЯМР ^1H спектр **СР-I** (ДМСО- d_6 , δ , м. Д., 300 МГц): 8,13-7,10 (м, 16H, Ar), 6,34-6,22 (с, 6H, Ar), 5,57-5,43 (с, 4H, NH₂).

ИК-спектр **СР-II** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3730-3150 (N–H, амид/амин), 2978 (C–H, алиф) 1690 (C=O амид.), 3500 (N–H, амин), 1720 и 1780 (C=O, имид), 720 (C–N, имид). ЯМР ^1H спектр **СР-II** (ДМСО- d_6 , δ , м. Д., 300 МГц): 10,20, 9,97 (с, 2H, NH), 8,12-6,75 (с, 24H, Ar,), 6,28 (с, H, NH₂), 6,00 (с, H, NH₂).

ИК-спектр **СР-III** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3730-3150 (N–H, амид/амин), 2978 (C–H, алиф) 1690 (C=O амид.), 3500 (N–H, амин), 1720 и 1780 (C=O, имид), 720 (C–N, имид). ЯМР ^1H спектр **СР-III** (ДМСО- d_6 , δ , м. д., 300 МГц): 10,20, 9,97 (с, 2H, NH), 8,12-6,75 (с, 24H, Ar,), 6,28 (с, H, NH₂), 6,00 (с, H, NH₂).

2.5.1. Синтез СР-I с концевыми ацетамидными группами

Для получения **СР-I-ац** 0,5 г (0,68 ммоль) **СР-I** растворили в 4,7 мл ДМАА при комнатной температуре. К раствору прикапывали 4,0 мл уксусного ангидрида при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Полученный раствор был вылит в воду. Осадок отфильтровали, промыли несколько раз водой и высушили в вакуумном шкафу при 70 °С. Выход количественный.

ИК-спектр **СР-I-ац** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3500 (N–H, амин), 1720 и 1780 (C=O, имид), 720 (C–N, имид), 1260-1310 (C–F). ЯМР ^1H спектр **СВР-I-ац** (ДМСО- d_6 , δ , м. д., 300 МГц): 10,22-10,01 (с, 2H, NH), 8,12-6,81 (м, 16H, Ar), 2,00-1,98 (д, 2H, Al).

2.5.2. Синтез СР-I с концевыми фталиimidными фрагментами

В 3-хгорлую колбу с механической мешалкой в токе аргона загрузили 0,5 г (0,68 ммоль) СВР-I и 4,5 г БК. После нагрева до 140 °С к смеси был добавлен ФА количестве 0,17 г (1,02 ммоль). Далее реакцию смесь перемешивали при 140 °С в течение 60 мин, затем горячую смесь выливали в керамическую чашку, охлаждали, после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ИК-спектр **СР-I-ФА** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 1720 и 1780 (C=O, имид), 720 (C-N, имид), 1260-1310 (C-F). ЯМР ^1H спектр **СР-I-ФА** (ДМСО- d_6 , δ , м. д., 300 МГц): 8,13-7,10 (м, 16H, Ar), 6,34-6,22 (с, 6H, Ar), 5,57-5,43 (с, 4H, Ar)

2.6. Синтез звездообразных олигоимидов по схемам $\text{B}_3+\text{AB}'$ и $\text{B}_4+\text{AB}'$

2.6.1. Синтез модельного соединения **ТАФТ-ФА**

В трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загрузили ТАФТ 0,41 г (1,0 ммоль) и 9 г БК и нагрели до 140 °С. После расплавления БК и растворения в ней ТАФБ добавляли ФА 0,44 г (3,0 ммоль). Смесь перемешивали в течение 60 мин. Затем горячую смесь выливали в керамическую чашку, охлаждали, после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и промывали многократно диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ЯМР ^1H спектр **ТАФТ-ФА** (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2,11 (с, 3H, CH_3); 6,59 (с, 2H, Ar); 7,23-7,18 (м, 6H, Ar); 7,49-7,42 (м, 6H, Ar); 7,92–7,89 (м, 12H, Ar).

2.6.2. Синтез модельного соединения **ТАФБ-УА**

Для получения **ТАФБ-УА** 0,5 г (1,6 ммоль) ТАФБ растворили в 2 мл ДМАА при комнатной температуре. К раствору прикапывали 0,75 мл уксусного ангидрида при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Полученный раствор был вылит в воду. Осадок отфильтровали, промыли несколько раз водой и высушили в вакуумном шкафу при 70 °С. Выход количественный.

ЯМР ^1H спектр **ТАФБ-УА** (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2,01 (с, 12H, CH_3); 7,02 (д, 4H, Ar); 7,06 (с, 4H, Ar); 7,63 (д, 2H, Ar); 10,01 (4H, NH).

2.6.3. Синтез трёхлучевых звездообразных олигоимидов (**ЗОИ-I**) на основе триамина **ТАФТ** по схеме B_3+AB

Синтез всех **ЗОИ-I** осуществляли следующим образом: в трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 2,4,6-трис(4-аминофеноксиг)толуол (ТАФТ) и БК как растворитель при

температуре масляной бани 140 °С (загрузки в таблице 7). После растворения ТАФТ в расплаве БК медленно при интенсивном перемешивании вносили (3-аминофенокси)фталевою кислоту (АФФК). Далее реакцию смесь перемешивали при 140 °С в течение 90 мин, затем горячую смесь вылили в керамическую чашку, охладили после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ИК-спектр **ЗОИ-I-10** (CsI), (ν/cm^{-1}): 3480-3380 (N-H, амин), 1780 и 1720 (C=O, имид), 720 (C-N, имид). ЯМР ^1H спектр **ЗОИ-I-10** (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2,08 (с, 3H, CH_3); 5,41 (с, 6H, NH_2); 6,22-6,30 (с, 3H, Ar); 6,45-6,48 (с, 3H, Ar); 6,56 (с, 2H, Ar); 7,06–7,66 (с, H, Ar); 7,90-7,98 (с, Ar).

Аналогичные ИК- и ЯМР ^1H спектры для всех **ЗОИ-I**, за исключением того, что в ЯМР ^1H спектрах увеличивается количество ароматических протонов, с увеличением количества АФФК.

ЯМР ^{13}C **ЗОИ-I-10** (75 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 8,1; 104,44; 106,20; 110,48; 110,55; 111,55; 150,44; 165,28; 165,48.

Таблица 7 – Загрузки для синтеза ЗОИ-I

название	ТАФТ, м, г (ммоль)	АФФК, м, г (ммоль)
ЗОИ-I-10	0,44 (1,0)	2,87 (10,0)
ЗОИ-I-20	0,44 (1,0)	5,74 (20,0)
ЗОИ-I-40	0,44 (1,0)	11,48 (40,0)
ЗОИ-I-100	0,44 (1,0)	27,8 (100,0)

2.6.4. Синтез модельного соединения **ФА-АФФК-Ан**

В трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 0,016 г (0,1 ммоль) фталевого ангидрида (ФА) и БК как растворитель при температуре масляной бани 140 °С. После растворения ФА в расплаве БК медленно при интенсивном перемешивании вносили 0,3 г (1 ммоль) 3-аминофеноксифталевой кислоты (АФФК). Далее реакцию смесь перемешивали при 140 °С в течение 60 мин, далее добавляли анилин (Ан) в количестве 0,01 мл (0,1 ммоль), выдерживаем реакцию систему еще 1 час. Затем горячую смесь вылили в керамическую чашку, охладили, после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ИК-спектр **ФА-АФФК-Ан** (CsI), (ν/cm^{-1}): 1780 и 1720 (C=O, имид), 720 (C-N, имид). ЯМР ^1H спектр **ФА-АФФК-Ан** (300 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$, δ , м. д.): 7,13-7,98 (H, Ar).

2.6.5. Синтез звездообразного трёхлучевого олигоимида с использованием подхода «arm first»

В трёхгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 0,056 г (0,38 ммоль) фталевого ангидрида (ФА) и БК как растворитель при температуре масляной бани 140 °С. После растворения ФА в расплаве БК медленно при интенсивном перемешивании вносили 0,519 г (1,9 ммоль) (3-аминофенокси)фталевой кислоты (АФФК) в течение 2 ч 40 мин. Затем загрузили 0,05 г (0,12 ммоль) 2,4,6-трис(4-аминофенокси)толуол (ТАФТ). Далее реакцию смесь перемешивали еще 60 мин, затем горячую смесь вылили в керамическую чашку, охладили, после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ИК-спектр **ФА-АФФК-Ан** (CsI), (ν/cm^{-1}): 1780 и 1720 (C=O, имид), 720 (C-N, имид). ЯМР ^1H спектр **ФА-АФФК-Ан** (300 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$, δ , м. д.): 2,15 (с, 3H, CH_3), 7,06-7,97 (H, Ar).

2.6.6. Синтез звездообразного трёхлучевого олигоимида с концевыми ацетамидными группами (ЗОИ-I-10-Ац)

0,5 г (0,16 ммоль) ЗОИ-I-10 растворили в 3 мл ДМАА при комнатной температуре. К раствору прикапывали 3 мл уксусного ангидрида при интенсивном перемешивании в течение 10 мин. Полученный раствор выливали в воду. Осадок отфильтровали, промыли несколько раз водой и высушили в вакуумном шкафу при 70 °С. Выход количественный.

ЯМР ¹H спектр ЗОИ-I-10-Ац (300 МГц, ДМСО-d₆, δ, м. д.): 1,58 (с, 2H, CH₂); 2,08 (с, 3H, CH₃); 3,30 (с, 6H, CH₂); 3,47 (с, 6H, CH₂); 6,21 (с, 6H, Ar); 6,56 (с, 2H, Ar); 6,99-7,66 (м, Ar); 7,95-7,98 (м, Ar).

2.6.7. Синтез звездообразного трёхлучевого олигоимида с концевыми эндиковыми группами (ЗОИ-I-10-ЭА)

В 3-хгорлую колбу с механической мешалкой в токе аргона загрузили ЗОИ-I-10 0,24 г (0,12 ммоль) и 2,3 г БК. После нагрева до 140 °С к смеси добавляли эндиковый ангидрид (ЭА) в количестве 0,2 г (1,2 ммоль). Далее реакцию смесь перемешивали при 140 °С в течение 60 мин, затем горячую смесь выливали в керамическую чашку, охлаждали, после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ЯМР ¹H спектр ЗОИ-I-10-ЭА (300 МГц, ДМСО-d₆, δ, м. д.): 2,08 (с, 3H, CH₃); 2,02 (с, 9H, CH₃), 6,57 (с, 2H, Ar), 6,85 (с, 3H, Ar), 7,63-7,16 (89H, Ar), 7,96 (с, 16H, Ar), 10,42-10,16 (с, 3H, NH).

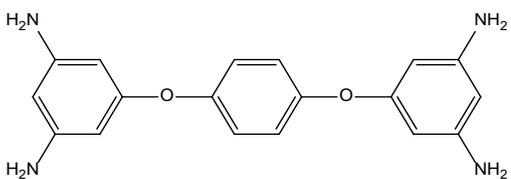
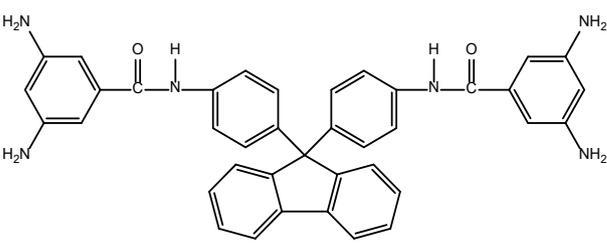
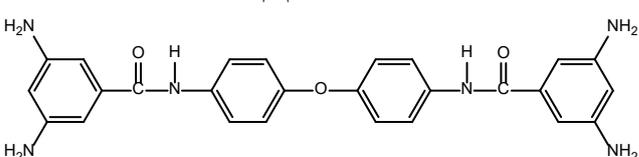
2.6.8. Синтез звездообразных тетралучевых олигоимидов по схеме B₄+AB'

Синтез звездообразных тетралучевых олигоимидов осуществляли следующим образом. В трёхгорлую колбу, снабжённую механической мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали тетрамин и БК как растворитель при температуре масляной бани 140 °С (загрузки в таблице 8). После растворения тетрамина в расплаве БК медленно при интенсивном перемешивании вносили (3-аминофенокси)фталевою кислоту (АФФК). Далее реакцию смесь

перемешивали при 140 °С в течение 90 мин, затем горячую смесь вылили в керамическую чашку, охладили после чего затвердевшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Выход количественный.

ИК-спектр **ЗОИ-II-10** (CsI), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3480-3380 (N-H, амин), 1780 и 1720 (C=O, имид), 720 (C-N, имид). ЯМР ^1H спектр **ЗОИ-II-10** (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 6,22 (с, 3H, Ar); 6,48 (с, 3H, Ar); 7,2–7,5 (с, 4H, Ar); 7,63 (с, 12H, Ar); 7,93 (с, 20H, Ar), 5,38 (с, 6H, NH_2).

Таблица 8 – Загрузки исходных веществ для синтеза тетралучевых звёзд

Название	B_4	м, г (ммоль)	АФФК, м, г (ммоль)
ЗОИ-II-4	<p style="text-align: center;">ТАФБ</p> 	0,32 (1,0)	1,09 (4,0)
ЗОИ-II-10		0,32 (1,0)	2,73 (10,0)
ЗОИ-II-20		0,32 (1,0)	2,73 (20,0)
ЗОИ-III-10	<p style="text-align: center;">БДАБФФ</p> 	0,62 (1,0)	2,73 (10,0)
ЗОИ-IV-10	<p style="text-align: center;">БДАБОФ</p> 	0,47 (1,0)	2,73 (10,0)
ЗОИ-IV-20		0,47 (1,0)	5,46 (20,0)
ЗОИ-IV-40		0,47 (1,0)	10,93 (40,0)

Аналогичные ИК- и ЯМР ^1H спектры для всех **ЗОИ-II**, **ЗОИ-III** и **ЗОИ-IV**, за исключением того, что в ЯМР ^1H спектрах увеличивается количество ароматических протонов, с увеличением количества АФФК и в **ЗОИ-III** и **ЗОИ-IV** присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов характерные для амидной группы.

2.6.9. Синтез звездообразных тетралучевых олигоимидов с концевыми ацетамидными группами (ЗОИ-II-4-ац и ЗОИ-II-10-ац)

Синтез **ЗОИ-II-4-ац** и **ЗОИ-II-10-ац** выполнен аналогично методике **2.5.4**.

ЯМР ^1H спектр **ЗОИ-II-10-ац** (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2,01 (с, 12H, CH_3); 7,93–6,81 (с, 80H, Ar); 10,42-10,14 (с, 4H, NH).

ЯМР ^1H спектр **ЗОИ-II-4-ац** (300 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м. д.): 2,03 (с, 12H, CH_3); 6,82 (с, 4H, Ar), 7,17–7,67 (м, H, Ar); 10,01-10,20 (с, 4H, NH).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в этой главе полиимиды и полиамидоимиды различной топологической структуры синтезированы нами с использованием метода *высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (ВКПБК)*. Как уже было упомянуто выше, этот метод обладает рядом технологических достоинств, таких как одностадийность, экологичность, универсальность по отношению к широкому кругу мономеров и простота выделения целевых продуктов. 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.

3.1. Частично кристаллические полиамидоимиды (ПАИ)

Целью работы по первому направлению является синтез полиимидов, способных к образованию кристаллической фазы. Как следует из литературного обзора, синтез новых частично кристаллических полиимидов является весьма насущной задачей.

Нами был изучен большой массив литературных данных по частично кристаллическим полиимидам. В литературном обзоре в таблице 1 приведены структурные формулы термопластичных частично кристаллических полимеров. Согласно этой таблице, чтобы полиимид был способен к образованию частично кристаллической структуры, при сохранении термопластичности и способности к переработке до 380 °С, необходимо, чтобы структура мономеров удовлетворяла некоторым условиям. В частности, в повторяющемся звене должны содержаться не менее двух шарнирных фрагментов и фрагмент, обеспечивающий межмолекулярные взаимодействия.

Общее требование к потенциальным мономерам: полностью ароматическая структура и коммерческая доступность мономеров. В ходе литературного и

патентного поиска, а также предварительных экспериментов, наше внимание привлекла пара 4,4'-диаминобензанилид (ДАБ) и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)бис(фталевый ангидрид) (Диангидрид А). Диангидрид А используется для синтеза широко реализуемого полиимида ULTEM 1000®. Диамин ДАБ является перспективным и более экологичным по сравнению с бензидином, применяемым в синтезе красителей, на данный момент на рынке есть коммерчески доступные пигменты C.I. Direct Green 3, C.I. 32030, полученные с использованием этого мономера [89].

Примечательным фактом было то, что такая комбинация мономеров с целью получения полимеров встречается только в двух работах, что несколько странно, так как оба мономера являются коммерчески доступными (см. стр. 32).

Для того чтобы понаблюдать за ходом процесса получения ПАИ и понять, чем объясняется ограниченное количество публикаций по синтезу полимера на основе этих мономеров, мы получили полиамидоимиды такой структуры не только методом ВК ПБК, но и двухстадийным методом, с термической и химической имидизацией (Таблица 9) [164].

Таблица 9 – Свойства частично кристаллических ПАИ

Образцы	Метод синтеза	Внешний вид
ОАИ-I	поликонденсация в БК (ВКПБК)	Белый порошок
ПАИ-I	горячее прессование ОАИ-I	Непрозрачная плёнка
ПАИ-II	двухстадийный метод с химической имидизацией	Желтоватый порошок
ПАИ-III	двухстадийный метод с термической имидизацией	Прозрачная плёнка

3.1.1. Синтез частично-кристаллического олигоамидоимида методом ВКП БК и его характеристики

Следует отметить, что 4,4'-диаминобензанилид (ДАБ) ограниченно растворим в расплаве БК. Растворившаяся часть ДАБ вступает в реакцию с диангидридом А. В ходе процесса продукт поликонденсации мономеров ДАБ и Диангидрида А (Рисунок 38) при достижении определенной степени полимеризации теряет растворимость и выпадает из реакционной системы в виде мелкодисперсного белого порошка. Выход конечного продукта близок к 100 %.

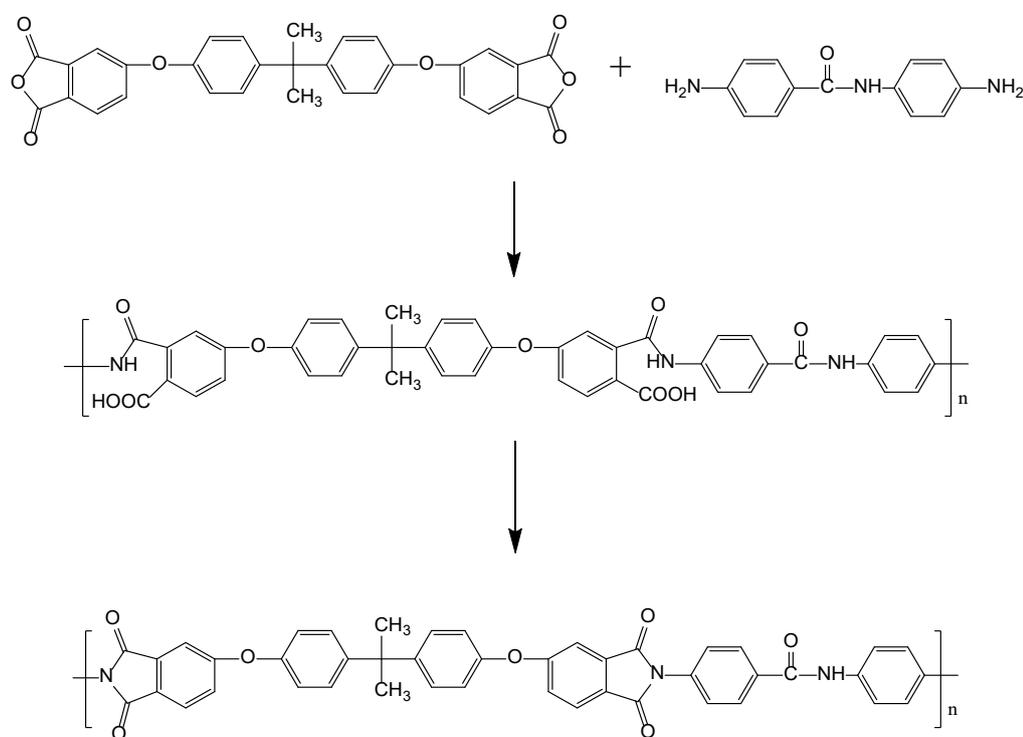


Рисунок 38 – Схема синтеза ПАИ на основе ДАБ и Диангидрида А

Структура полученного соединения подтверждена методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре (Рисунок 39 (1)) порошкообразного продукта ОАИ-I присутствуют характерные полосы в области 1720, 1780, 720 cm^{-1} . Первые две полосы соответствуют валентным колебаниям С=О связей в имидном цикле, последняя - С-N связи имидного цикла. В областях 1660-1600 и 1550 cm^{-1}

имеются полосы поглощения «амид I» (C=O) и «амид II» (N-H), соответственно. Полоса поглощения N-H связи амидной группы присутствует в области 3362-3378 см^{-1} . В области 3500 см^{-1} присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N-H связей NH_2 -группы, это свидетельствует о том, что образуется олигомер с концевыми NH_2 -группами. Отсутствие полос поглощения в области 1850 и 1780 см^{-1} , характерных для концевых ангидридных групп, вероятно, связано с переходом их в карбоксильные группы при выделении и отмывке образца.

Методом горячего прессования при 380-390 °С порошкообразного продукта ОАИ-I в течение 5 минут при нагрузке 20-100 $\text{кг}/\text{см}^2$ с последующим медленным охлаждением, получена непрозрачная прочная полимерная плёнка (ПАИ-I). В ходе прессования порошка ОАИ-I выделяется небольшое количество паров воды, связанное с переходом в ангидридную форму карбоксильных групп и циклизацией амидокислотных групп, образовавшихся при взаимодействии концевых ангидридных и аминогрупп ОАИ-I. То есть в ходе горячего прессования в расплаве олигомера с реакционными группами ОАИ-I идет доращивание цепи и имидизация с образованием полимера ПАИ-I.

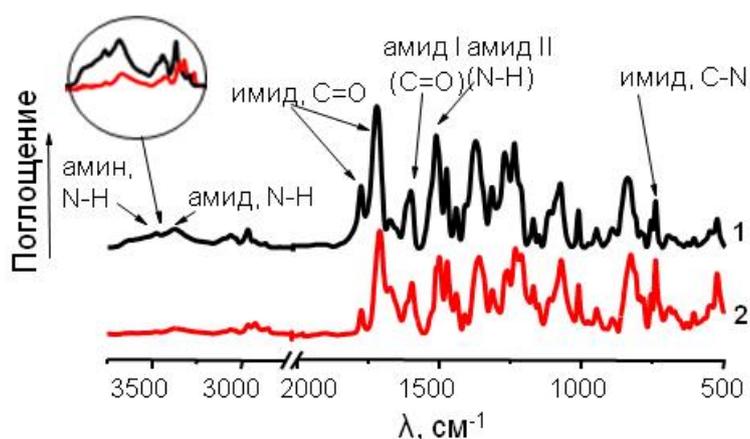


Рисунок 39 – ИК-спектры ОАИ-I (1) и ПАИ-I (2)

Это подтверждается тем, что в ИК-спектре пленки ПАИ-I (Рисунок 39 (2)) имеются аналогичные полосы поглощения, как и для образца ОАИ-I, за исключением того, что полоса поглощения в области 3500 см^{-1} , характерная для N-H валентных колебаний в NH_2 -группе, практически полностью исчезает.

Степень кристалличности полученных продуктов оценивали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР). На дифрактограмме ШУРР порошкообразного ОАИ-I, выделенного из синтеза, присутствуют два рефлекса при 17° и $19,5^\circ$, что подтверждает наличие кристаллической фазы (Рисунок 40 (1)). Для ОАИ-I степень кристалличности составляет 66 %. После прессования ОАИ-I при $380\text{-}390^\circ\text{C}$ и медленном охлаждении до комнатной температуры (образуется пленка ПАИ-I), степень кристалличности снижается до 32 % (Рисунок 40 (2)). Снижение степени кристалличности образца ПАИ-I, по сравнению с ОАИ-I, связано с тем, что кристаллизация ПАИ-I происходит в высоковязком расплаве, при наличии диффузионных затруднений.

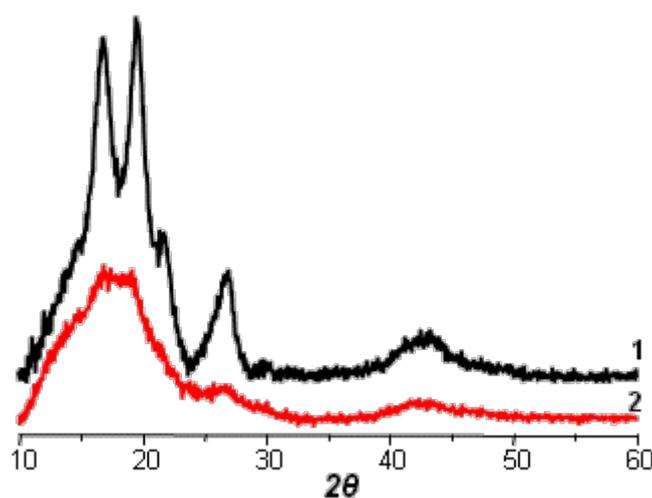


Рисунок 40 – Дифрактограммы ШУРР ОАИ-I (1) и ПАИ-II (2)

Обработка порошкообразного ОАИ-I в высокотемпературном прессе при разных режимах показала, что на образование кристаллической фазы полимера влияют время обработки при высокой температуре (при увеличении времени

термической обработки снижается способность к кристаллизации) и режим охлаждения. Был проведен следующий опыт: порошок ОАИ-I длительное время выдерживали при температуре 380-390 °С, затем медленно охлаждали до комнатной температуры, это привело к образованию прозрачной пленки. Вероятно, произошла аморфизация образца.

3.1.2. Синтез ПАИ двухстадийным методом с химической и термической имидизацией

В случае проведения поликонденсации мономеров 4,4'-диаминобензанилида (ДАБ) и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) (Диангидрид А) традиционным двухстадийным методом в ДМАА, на стадии ацилирования реакция протекает в гомогенной системе, т.е. таким образом, полиамидокислота (ПАК) в отличие от ПАИ является растворимым полимером. Система представляла собой высоковязкий раствор ПАК в ДМАА. При добавлении циклизующей смеси для получения ПАИ-II наблюдается моментальное выпадение желтого резиноподобного осадка. Мы предполагаем, что выпавший продукт представляет собой не полностью имидизованный ПАИ (то есть ПАИ с амидокислотными фрагментами).

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 практически «гель» из-за высокой молекулярной массы, в связи с этим затрудняется равномерное перемешивание и при добавлении циклизующей смеси продукт выпадает в виде резиноподобного осадка, который впоследствии перетирали до порошкообразного состояния для того чтобы при отмывке избавиться от остатков циклизующей смеси, а также остаточного растворителя.

Для получения пленки ПАИ-III раствор ПАК отливали на подложку, далее проводили термическую имидизацию, после которой получили прозрачную прочную пленку.

В ИК-спектре (Рисунок 41 (1)) порошкообразного продукта ПАИ-II в диапазоне $3250-3750 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения, которую можно отнести к валентным колебаниям O-H связи карбоксильной группы и N-H связи амидной группы амидокислотного фрагмента. После термической обработки порошкообразного ПАИ-II в прессе при температуре $380-390 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется прочная пленка, в ИК-спектре которой отсутствуют полосы поглощения, которые можно связать с амидокислотными фрагментом, то есть при прессовании при высокой температуре произошла доимидизация образца ПАИ-II (Рисунок 41 (2)).

В ИК-спектре пленки ПАИ-III, полученной в результате термической имидизации, (Рисунок 41 (3)) имеются аналогичные характеристические полосы, как и для продукта ПАИ-I. В данных условиях образуется полностью имидизованный продукт.

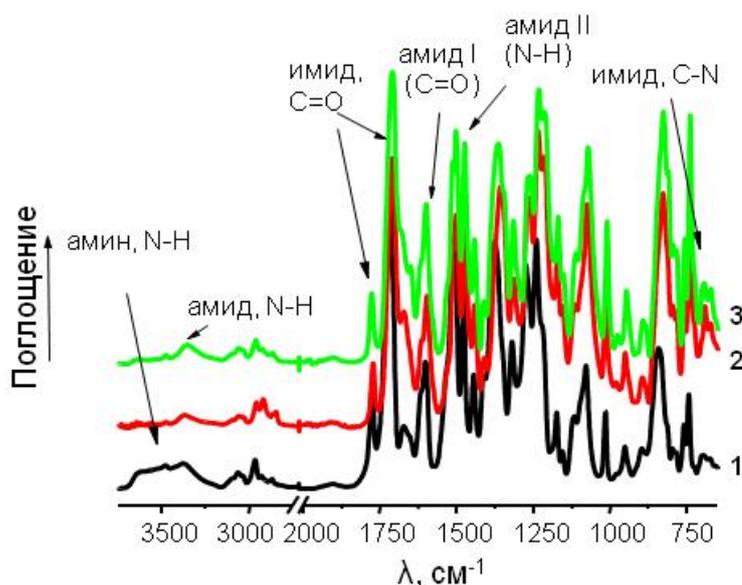


Рисунок 41 – ИК-спектры порошкообразного ПАИ-II (1), пленка ПАИ-II (2) и ПАИ-III (3)

Для порошкообразного ПАИ-II и пленки ПАИ-III степень кристалличности равна 60 % и 10 %, соответственно (Рисунок 42). При получении ПАИ

традиционным двухстадийным методом с термической имидризацией фактически образуется аморфный полимер. Вероятно, при имидзации в твердой фазе возникающие диффузионные затруднения ограничивают подвижность полимерных цепей и сдерживают процесс кристаллизации.

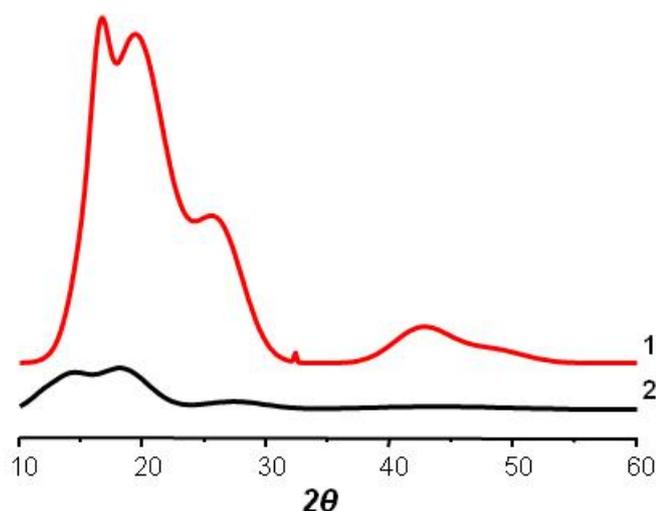


Рисунок 42 – Дифрактограммы ШУРР ПАИ-II (1) и ПАИ-III (2)

Стоит отметить, что все синтезированные продукты являются нерастворимыми в органических растворителях (ацетон, амидные растворители, ТГФ, хлороформ). Данные полимеры не удается охарактеризовать растворными методами, такими как измерение характеристической вязкости, ЯМР-спектроскопия или ГПХ. С другой стороны, это означает, что данные полимеры могут быть использованы для тех применений, где необходима устойчивость к органическим растворителям.

3.1.3. Термические свойства ОАИ-I, ПАИ-I, ПАИ-II и ПАИ-III

Термические свойства ОАИ-I, ПАИ-I, ПАИ-II и ПАИ-III были изучены методом дифференциальной-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрическим (ТГА) и термомеханическим (ТМА) анализами.

На термограмме ДСК (Рисунок 43 (1)) порошкообразного ОАИ-I при первом сканировании наблюдается слабо выраженный скачок теплоемкости в области 250 °С, который относится к расстекловыванию аморфной фазы ОАИ-I, и в области 375 °С имеется эндотермический эффект, соответствующий плавлению кристаллической фазы ОАИ-I. При втором сканировании (Рисунок 43 (2)) наблюдаются те же эффекты, однако, скачок теплоемкости в области 250 °С более ярко выраженный, а эндотермический эффект в области 370 °С уменьшается по сравнению с эффектом при первом сканировании. На рисунке 43 (3) также приведена термограмма пленки ПАИ-I, полученной прессованием при 380-390 °С порошкообразного ОАИ-I, с температуры стеклования и плавления которого находятся в этом же диапазоне.

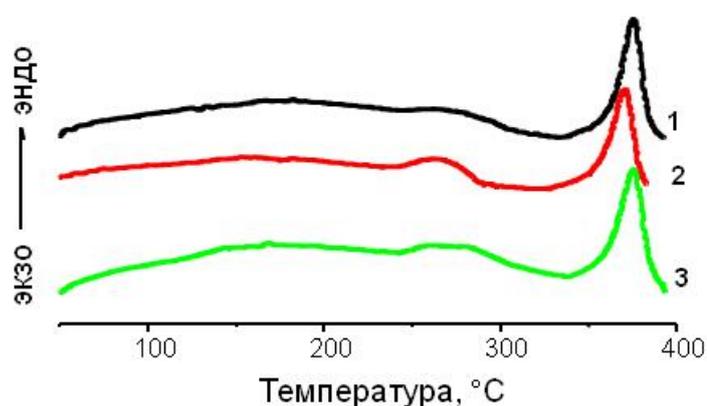


Рисунок 43 – Термограммы ДСК ОАИ-I (порошок, синтез ВКПБК) (первое (1) и второе (2) сканирование) и ПАИ-I (3) (пленка, горячее прессование ОАИ-I)

На термограмме ДСК порошкообразного ПАИ-II, полученного в результате химической имидизации (Рисунок 44 (1)) при первом сканировании при температуре 380 °С наблюдается эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллической фазы. Ранее мы утверждали, что образец ПАИ-II, выделенный из синтеза, является не полностью имидизованным (Рисунок 41 (1)), то есть фактически является сополимером полиамидокислоты и ПАИ, данное

предположение также подтверждается термограммой ДСК, температура стеклования ПАИ-II, содержащего амидокислотные фрагменты, равна 220 °С.

При втором сканировании (Рисунок 44 (2)) наблюдается увеличение температуры стеклования ПАИ-II до 250 °С. Увеличение температуры стеклования - это следствие полной имидизации образца ПАИ-II, осуществляемой в ячейке ДСК. При температуре 380 °С наблюдается небольшой эндотермический пик, который соответствует плавлению кристаллической фазы. Следует отметить, что при втором сканировании, то есть при повторном нагреве порошкообразного ПАИ-II (хим. им-ция), продукт практически теряет способность к кристаллизации, в отличие от продукта ОАИ-I (синтез в БК).

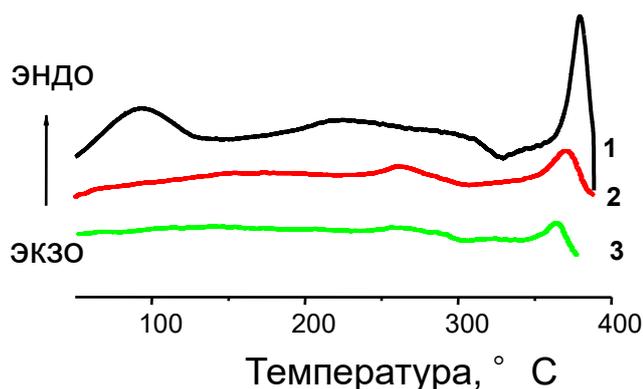


Рисунок 44 – Термограммы ДСК ПАИ-II (химическая имидизация, порошок) (первое (1) и второе (2) сканирование) и ПАИ-III (термическая имидизация, пленка)

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 45 (а)). Очевидно, термоокислительная способность зависит от физического состояния образцов, более низкая температура начала разложения на воздухе для образцов ОАИ-I и ПАИ-II,

вероятнее всего объясняется доступностью порошкообразных образцов для кислорода. В инертной атмосфере азота температуры начала разложения $T_{5\%}$ для всех образцов 500 °С (Рисунок 45 (б)).

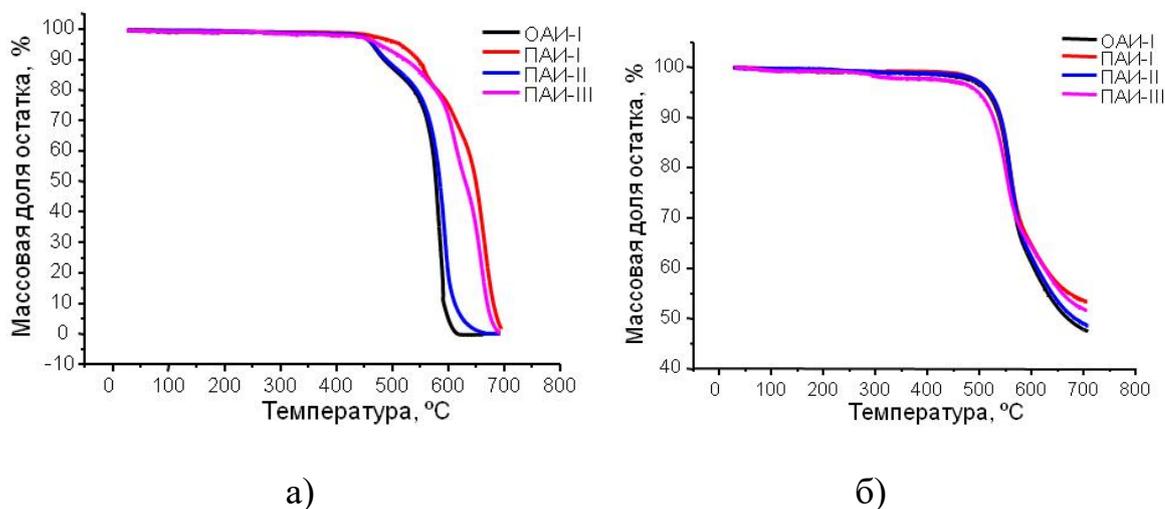


Рисунок 45 – Кривые ТГА образцов ПАИ, полученные в атмосфере воздуха (а) и в атмосфере азота (б)

Температура начала тепловой деформации образца ПАИ-I была определена методом термомеханического анализа в режиме пенетрации штока. На термограмме ТМА ПАИ-I (Рисунок 46(1)) в области 230 °С начинается деформация, которая связана с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние и на 20 °С ниже температуры стеклования, определенной методом ДСК. До температуры 350°С деформация остается постоянной, а затем наблюдается резкий переход из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Такой вид кривой ТМА характерен для частично кристаллических полимеров с развитой кристаллической фазой. После длительной термической обработки и медленного охлаждения до комнатной температуры образец ПАИ-I аморфизуется, так как вязкость расплава возрастает, а также уменьшается количество затравок для кристаллизации. На термограмме ТМА регистрируется только температура стеклования (Рисунок 46 (2)).

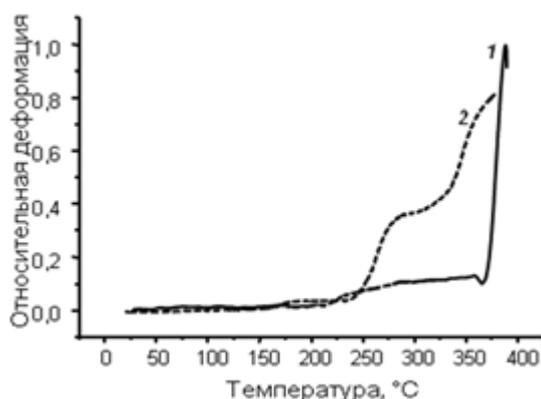


Рисунок 46 – Термограмма ТМА ПАИ-I (1) и ПАИ-I после длительной термической обработки (2)

3.1.4. Реологические и механические свойства ОАИ-I и ПАИ-II

Как было указано выше, все полученные олиго- и полиамидоимиды нерастворимы в органических растворителях. Соответственно, методы переработки «готового» полимера через раствор не осуществимы. Для того чтобы определить возможность переработки полимеров, полученных разными методами, были исследованы реологические свойства их расплавов методом капиллярной вискозиметрии.

Реологические свойства расплавов порошкообразных продуктов ОАИ-I и ПАИ-II были исследованы при 360 °C (Рисунок 47), при этом в течение 30 минут осуществлялся прогрев исследуемых образцов при такой 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 конечных продуктов. Также для сравнения приведена кривая течения полиэфиримида Ultem 1000[®], снятая при 340 °C.

В процессе экструзии предварительный прогрев не предусмотрен и процесс наращивания молекулярной массы будет осуществляться непосредственно в ходе прохождения через экструдер и соответственно при переработке реальная молекулярная масса будет ниже, а следовательно, и вязкость.

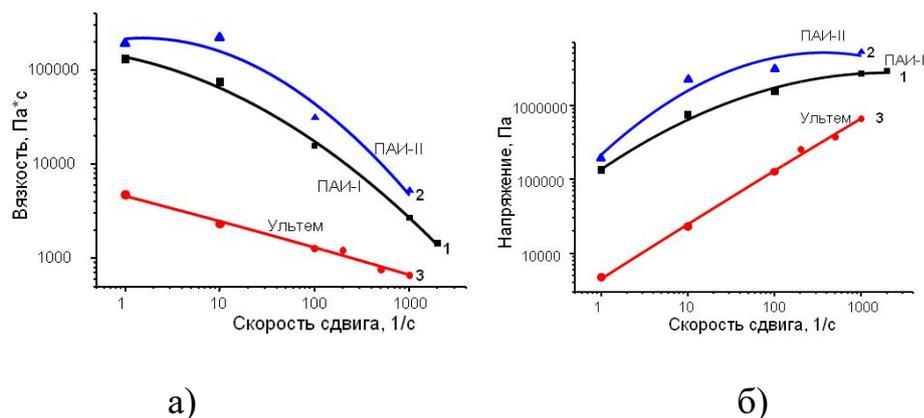


Рисунок 47 – Реологические кривые зависимостей вязкости (а) и напряжения сдвига (б) для ОАИ-I (1), ПАИ-II (2) и Ultem 1000® (3)

Кривая течения порошкообразного продукта ОАИ-I (синтез ВКП БК), расположена ниже, чем для ПАИ-II (двухстадийный метод, хим. имидизация). Это различие вероятнее всего связано с разницей молекулярных масс образцов. Расплавы полимеров характеризуются неньютоновским характером течения. Возможность использования более низкой температуры (360 °С) в реологических измерениях по сравнению с температурой плавления, полученной методом ДСК (370 °С) связана с большими механическими нагрузками, используемыми в капиллярном вискозиметре. Плавление небольших кристаллов ПАИ вероятно начинается при 360 °С и соответствующее снижение кристалличности может быть достаточным для начала пластической деформации. Вязкость расплава ПАИ-I равна 10^5 Па·с при 360 °С и скорости сдвига 200 с⁻¹. Вязкость расплава Ultem® 1000 равна 10^4 Па·с при 340 °С и скорости сдвига 250 с⁻¹. При этом неньютоновский характер для ПАИ-I выражен более резко по сравнению с Ultem® 1000. Таким образом, ПАИ-I и ПАИ-II могут перерабатываться через расплав, предположительно, методами экструзии и горячим прессованием.

В этом исследовании не ставили задачу довести молекулярную массу до оптимальных значений для переработки на специализированном оборудовании. Получаемые таким образом данные относятся к конечному значению молекулярных масс.

Механические свойства пленки ПАИ-I были исследованы в режиме растяжения с использованием прибора Hounsfield H1KS 1000N со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре. Пленка для анализа была изготовлена по методике 2.3.2. при медленном охлаждении при комнатной температуре. Результаты являются усредненными для серии из 5 образцов точность определения $\pm 10\%$. Типовая кривая представлена на рисунке 48.

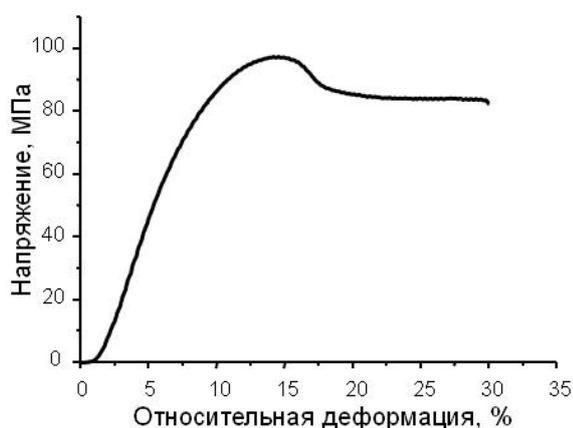


Рисунок 48 – Кривая зависимости напряжения от деформации ПАИ-I (пленка)

Пленка ПАИ-I обладает удовлетворительными прочностными свойствами: удлинение при разрыве $\varepsilon = 29,35\%$, напряжение при разрыве $\lambda = 99,38$ МПа и инженерный модуль упругости $E = 1,2$ ГПа. Относительно небольшой модуль, предположительно может быть связан с небольшой степенью кристалличности (32 %).

3.1.5. Синтез и свойства сополиамидоимидов

Температура плавления ПАИ, на основе диангида А и ДАБ, составляет 370 °С, поэтому температурная зона для переработки через расплав весьма узкая - от 370 до 400 °С. Было интересно исследовать возможность понижения температуры плавления путем введения модифицирующих «гибких» фрагментов. В качестве таких модифицирующих звеньев были выбраны диамины,

представленные в таблице 10. Все сополимеры были синтезированы методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве БК.

Известны примеры, когда путём введения мономера, определенной структуры, удавалось понизить температуру плавления полимера и тем самым расширить область переработки. Примером являются сополимеры ПЭКК, содержащие фрагменты изофталевой и терефталевой кислот. Изменяя соотношения этих сополимеров, можно влиять на температуру плавления ПЭКК [165].

Таблица 10 – Свойства сополимеров ПАИ с различными диаминами

Диамин	Содержание диамина, мол. %	T _g , °C	T _m , °C
4,4'-оксидианилин	10	255	-
	20	252	-
	50	223	-
Диамин А	10	250	-
ДМДА	10	230	357
	20	215	350
ГМДА	10	240	360
	20	220	350
	30	207	-

Как видно из полученных результатов (таблица 10), введение ароматических фрагментов диамина А и ОДА приводит к исчезновению кристаллической фазы уже при 10 %. Введение алифатических диаминов в небольших количествах (10-20 %), по данным ДСК, приводит к постепенному снижению температуры плавления. При введении алифатических диаминов более

20 % эндотермический пик, соответствующих температуре плавления кристаллической фазы не регистрируется на ДСК.

Результатом проведенного исследования по первому направлению является нахождение системы, удовлетворяющей требованиям по термо- и теплостойкости, образованию кристаллической фазы, доступности мономерного сырья. Было показано, что наиболее удобным методом для получения ПАИ как с точки зрения технологии, так с точки зрения конечных свойств полимеров является высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты. Также подготовлен исследовательский задел для оптимизации некоторых свойств ПАИ, таких как кристалличность, вязкость и термические свойства.

3.2. Синтез сильноразветвлённых полиимидов

Синтез полиимидных макромолекул разветвлённой топологии в настоящей работе является развитием и расширением систематических работ, проводимых в ИСПМ РАН в *Лаборатории термостойких термопластов* по синтезу полиимидов разного строения методом высокотемпературной поликонденсации в каталитически активной среде - расплаве бензойной кислоты.

Стратегией, выбранной в данной работе для получения сильно разветвлённых (СР) и звездообразных полимеров, было использование следующих реакционных схем с участием три- ($n=3$) и тетрафункциональных ($n=4$) мономеров V_n . При этом СР полиимиды предполагали получать по схеме V_4+A_2 (схема 1), где V_4 - тетраамины (разветвляющие агенты), A_2 - бифункциональные мономеры (диангидриды), при мольном соотношении $V_4/A_2=1$. Для получения полиимидных звезд предполагалось использовать схемы V_3+AB' (схема 2) и V_4+AB' (схема 3). Получение полиимидных макромолекул по схемам 2, 3 осуществлено нами в настоящей работе впервые.

Так как ароматические три- и тетраамины не являются коммерчески доступными веществами, важным общим элементом предложенной стратегии является синтез разветвляющих исходных реагентов - тетрааминов.

3.2.1. Синтез тетраминов БДАБОФ и БДАБФФ

Нами разработана методика синтеза новых ароматических тетрааминов, с использованием коммерчески доступных реагентов 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК) и ароматических диаминов [166]. Новые тетраамины были получены методом прямой конденсации по нижеприведённой схеме (Рисунок 49). На первой стадии была проведена защита аминогрупп ДАБК ди-*трет*-бутилдикарбонатом (ВОС). После этого проводили прямую конденсацию полученного соединения с диаминами в присутствии смеси трифенилфосфит/пиридин в *N*-метилпироллидоне. В качестве диаминов были выбраны 9,9'-бис-(4-аминофенил)-флуорен (АФЛ), содержащий жёсткий

кардовый фрагмент, и 4,4'-оксиданилин (ОДА), содержащий шарнирный атом кислорода. На последней стадии проводили снятие защитных ВОС групп обработкой продуктов раствором трифторуксусной кислоты в дихлорметане. При снятии ВОС-групп выпадает трифторацетатная соль тетрамина, что способствует очистке конечного продукта. Трифторацетатные соли переводили в форму основания обработкой водным раствором Na_2CO_3 .

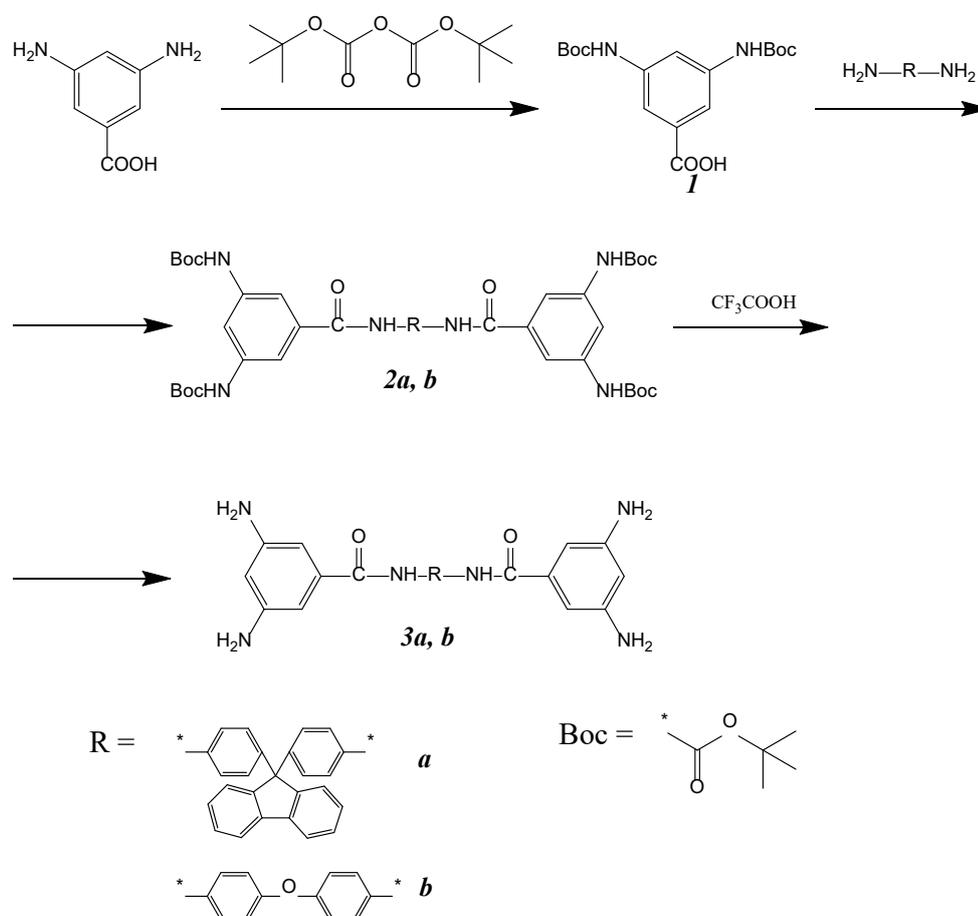


Рисунок 49 – Схема синтеза тетраминов БДАБФФ (а) и БДАБОФ (б)

В ^1H ЯМР-спектре N-Вос-ДАБК (рисунок 50) присутствуют сигналы в области 1,5 м. д., соответствующие протонам трет-бутильной группы. Также присутствуют сигналы в области 7,7-7,9 м. д., соответствующие ароматическим протонам бензольного кольца. Сигналы в областях 12,82 м. д. и 9,5 м. д. относятся к протонам карбоксильной и амидной групп, соответственно. Соотношение

интегральных интенсивностей пиков соответствует значениям, рассчитанным для структуры конечного продукта.

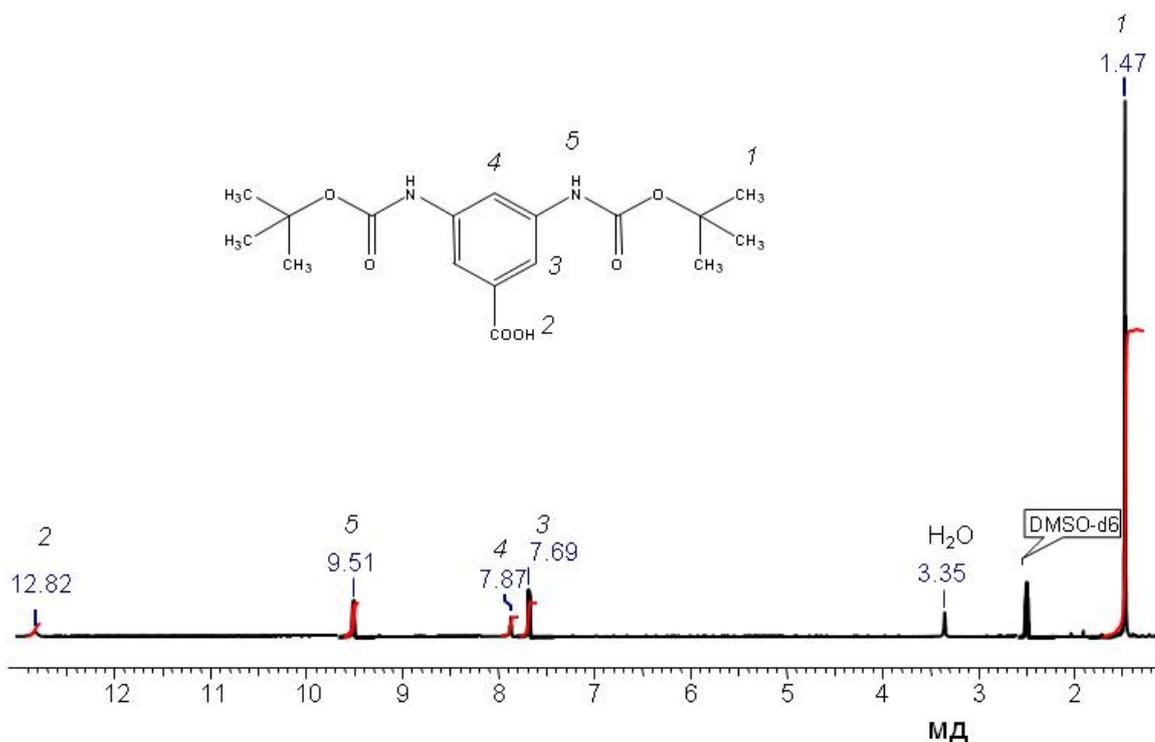
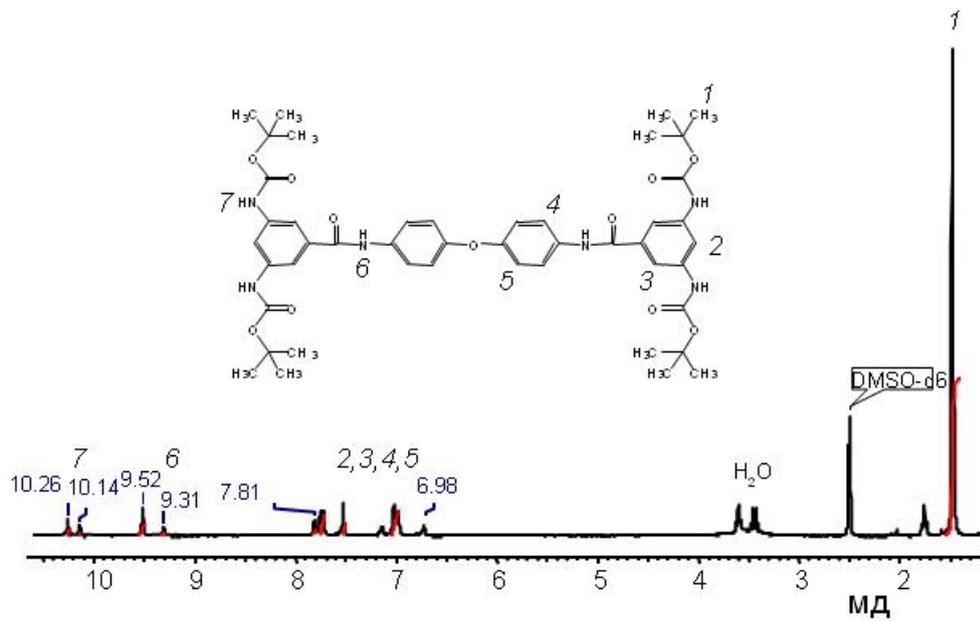
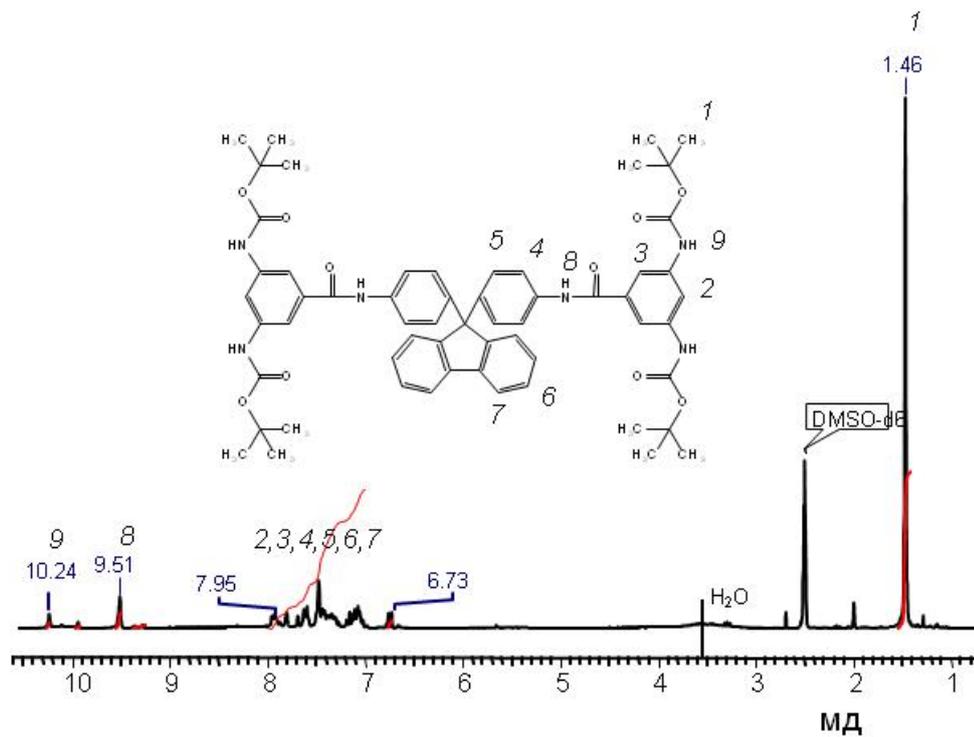


Рисунок 50 – ^1H ЯМР-спектр N-Вос-ДАБК

После проведения конденсации с диаминами на спектрах замещённых тетрааминов N-Вос-БДАБОФ и N-Вос-БДАБФФ (Рисунок 51, а и б) исчезают сигналы протонов карбоксильной группы. При этом появляются новые сигналы в области 10,20-10,30 м. д., соответствующие протонам образующейся амидной группы. В области сильных полей появляются сигналы трет-бутильного фрагмента. Сигналы ароматических протонов находятся в области от 6,5 до 8,0 м. д. Соотношение интегральных интенсивностей соответствует теоретическим значениям.



а)

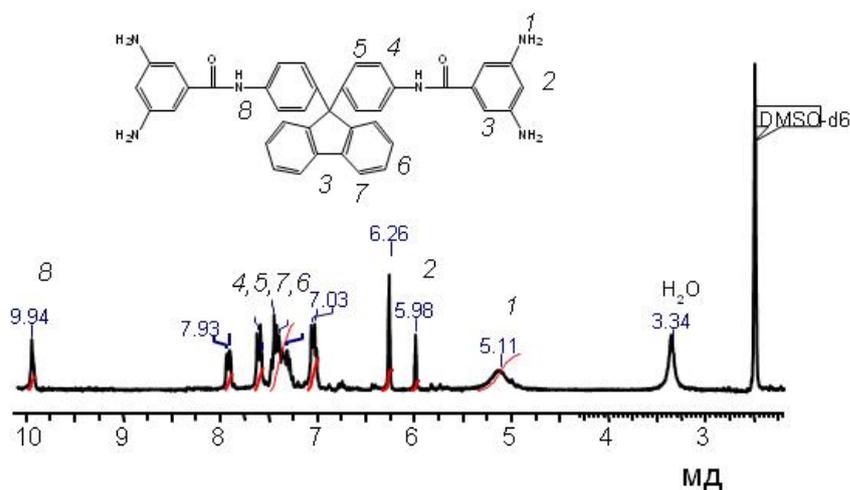


б)

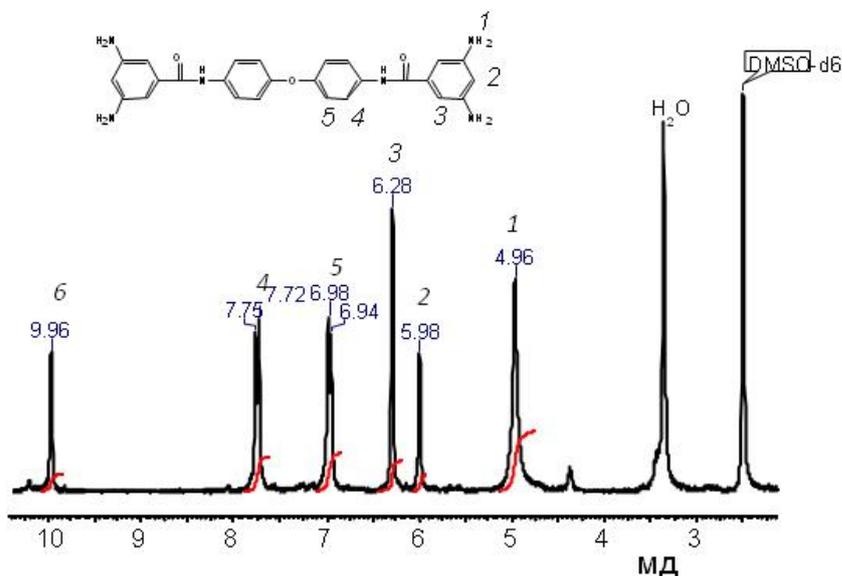
Рисунок 51 – ¹H ЯМР-спектры N-Вос-БДАБОФ (а) и N-Вос-БДАБФФ (б)

В спектрах конечных продуктов (Рисунок 52, а и б), тетрааминов, после снятия защитных групп исчезают сигналы протонов трет-бутильного фрагмента в

области 1,5 м. д. Появляются сигналы протонов в области 5,11 и 4,96 м. д. для БДАБФФ и БДАБОФ, соответственно. Ароматические протоны при аминогруппе в обоих случаях смещаются в область сильных полей 5,98, 6,26 и 5,98, 6,28 м. д. для БДАБФФ и БДАБОФ, соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей соответствует теоретическим значениям.



а)



б)

Рисунок 52 – ^1H ЯМР-спектры тетрааминов БДАБФФ (а) и БДАБОФ (б)

3.2.2. Синтез сильноразветвлённых полиимидов методом ВКП БК по схеме V_4+A_2 и их характеристики

В качестве мономеров V_4 использовали тетраамины ТАФБ [167]⁴, БДАБОФ и БДАБФФ, а в качестве мономера A_2 - диангидрид А и диангидрид бФ. Отличием подходов V_3+A_2 и V_4+A_2 (1:1-моль) при синтезе сверхразветвлённых макромолекул от подхода, основанного на автополиконденсации мономеров AV_n , является гелеобразование при высоких конверсиях реакционных групп. Вследствие этого необходимо останавливать реакцию до момента наступления гель-точки (см. лит. обзор стр. 45) Кроме того, при высоких скоростях реакции гелеобразование может происходить и до достижения теоретического значения конверсии в гель-точке по технологическим причинам, например, из-за неравномерного перемешивания при введении компонентов. Для того чтобы исключить гелеобразование вследствие высокой локальной концентрации вводимого второго компонента A_2 , применяли медленное введение его в латентной форме - в виде диэфирдикислоты (Рисунок 53), постепенно добавляя ее раствор в этиловом спирте к реакционной системе [163].

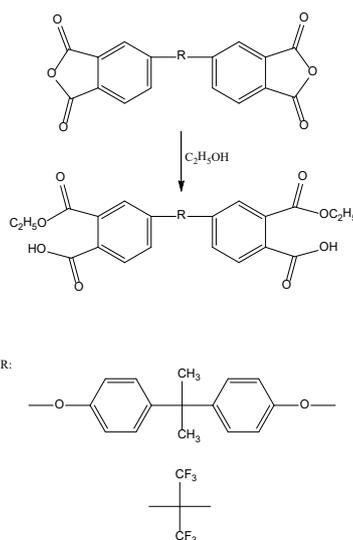


Рисунок 53 – Схема синтеза диэфирдикислоты - диангидридного компонента в латентной форме

⁴ Мономер ТАФБ предоставлен сотрудником ИОХ РАН к. х. н. М. Д. Дутовым

В ходе предварительных экспериментов была показана принципиальная возможность получения сильно- и сверхразветвленных полиимидов по схемам (B_3+A_2) [69] и (B_4+A_2) [163]. В настоящей работе идея получила продолжение и развитие. В частности, представляло интерес выяснить, является ли данная методология универсальной для получения такого рода соединений. С этой целью была получена серия сильноразветвленных полиимидов СР-I, СР-II и СР-III для развития данного направления.

В полученных ранее СР и СВР полиимидах в аминной и ангидридной компоненте присутствуют «шарнирные» кислородные фрагменты. В данной работе был проведен синтез в аналогичных условиях с другим сочетанием компонентов, приведенных в таблице 11. Для синтеза СР ПИ на основе ТАФБ был выбран диангидрид 6F с более «жесткой» структурой, чем у диангидрида А. Как известно, наличие гексафторпропилиденовых мостиковых фрагментов так же, как и наличие «шарниров», обеспечивает растворимость продуктов, полученных на их основе. Кроме того, мотивация к синтезу жесткоцепных СР ПИ с фторсодержащими фрагментами связана с тем, что они представляют потенциальный интерес как материалы для мембранного газоразделения.

В образца СР-II и СР-III, синтезированных на основе тетрааминов БДАБОФ и БДАБФФ и диангидрида А, жесткость структуре придавали тетраамины, в которых присутствуют амидные фрагменты, а кроме этого при использовании БДАБФФ – кардовый фрагмент.

Таблица 11 – Мономеры для синтеза СР полиимидов

Название	B_4	A_2
СР-I	ТАФБ	Диангидрид 6F
СР-II	БДАБОФ	Диангидрид А
СР-III	БДАБФФ	Диангидрид А

Синтез СР полиимидов показан на рисунке 54. Как было указано выше, диангидрид был добавлен в латентной форме – диэфирдикарбонил. Время до достижения точки гелеобразования определяли экспериментально, и следующий синтез проводили, не доводя процесс до момента гелеобразования.

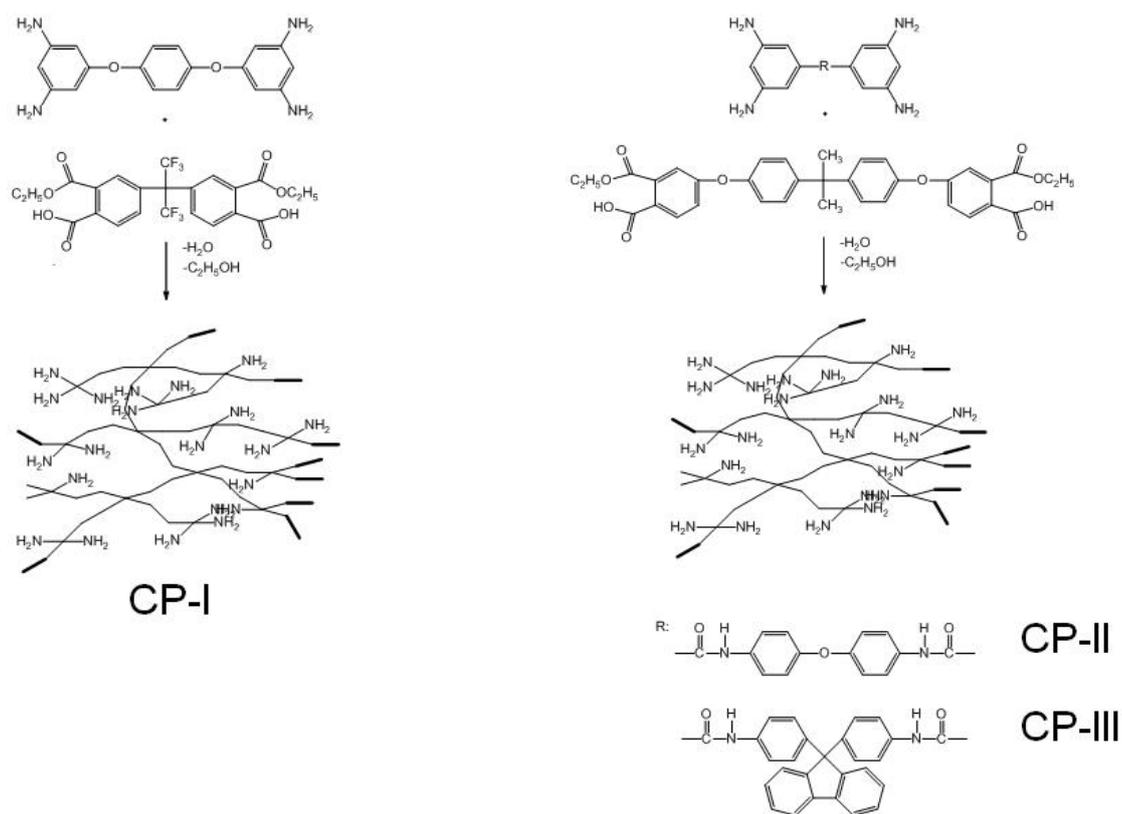


Рисунок 54 – Схема синтеза СР ПИ

Структура СР ПИ подтверждена ¹Н ЯМР и ИК-спектроскопией. Из сравнения ИК-спектров исходного ТАФБ и продукта поликонденсации видно (Рисунок 55), в спектре СР-I наблюдаются полосы поглощения при 1720 и 1780 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям С=О связи, а при 720 см⁻¹-С-Н связи в имидном цикле. В области 1260-1310 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям С-Ф связи фрагмента диангидрида бФ. Несколько изменяется вид полос поглощения в области 3500 см⁻¹, характерных для валентных колебаний N-H связи в аминогруппы.

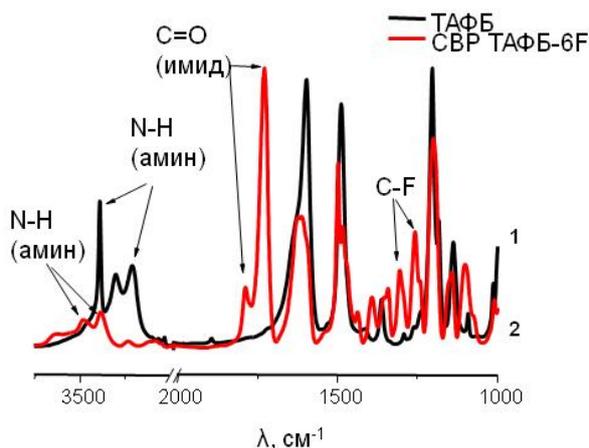


Рисунок 55 – ИК-спектры ТАФБ (1) и СР-I (2)

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 56). 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. Интегральные интенсивности сигналов протонов соответствуют предполагаемой структуре линейного звена СР-I.

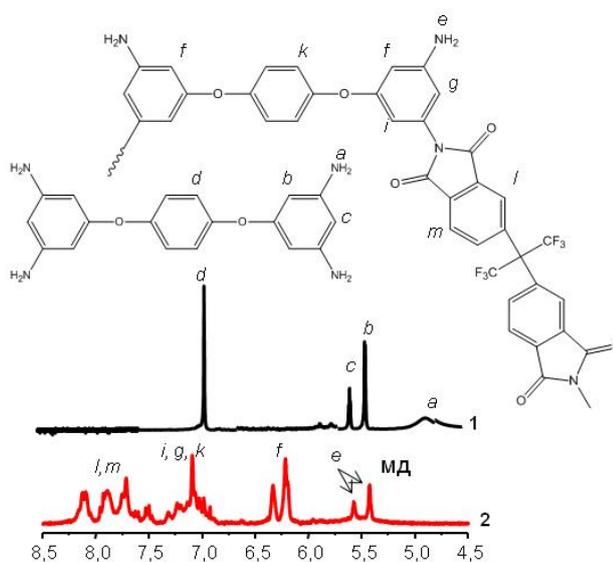


Рисунок 56 – ^1H ЯМР-спектры ТАФБ (1) и СР-I (2)

Аналогичные изменения наблюдаются в ИК и ^1H ЯМР-спектрах продуктов поликонденсации тетрааминов БДАБОФ и БДАБФФ и дианидрида А. В ИК-спектре (Рисунок 57) СР-II по сравнению с ИК-спектром тетраамина БДАБОФ появляются полосы поглощения при 1720 и 1780 см^{-1} , которые соответствуют несимметричным и симметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи, 720 см^{-1} - $\text{C}-\text{N}$ связи в имидном цикле, а также полосы поглощения в области 2870-2985, которые относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей в изопропилиденовом фрагменте ДА.

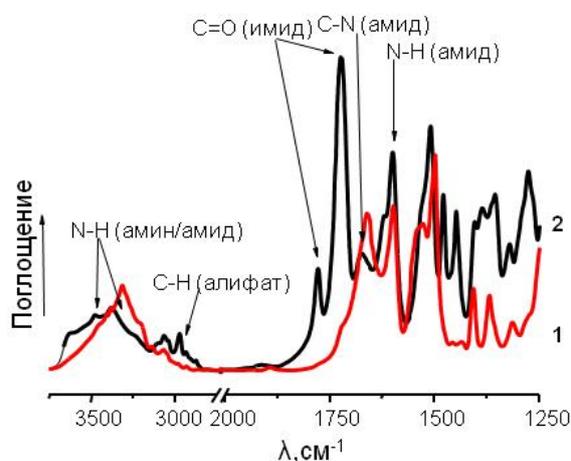


Рисунок 57 – ИК-спектры тетраамина БДАБОФ (1) и СР-II (2)

Те же изменения наблюдаются в ИК-спектрах при сравнении тетраамина БДАБФФ и продукта поликонденсации на его основе СР-II (Рисунок 58).

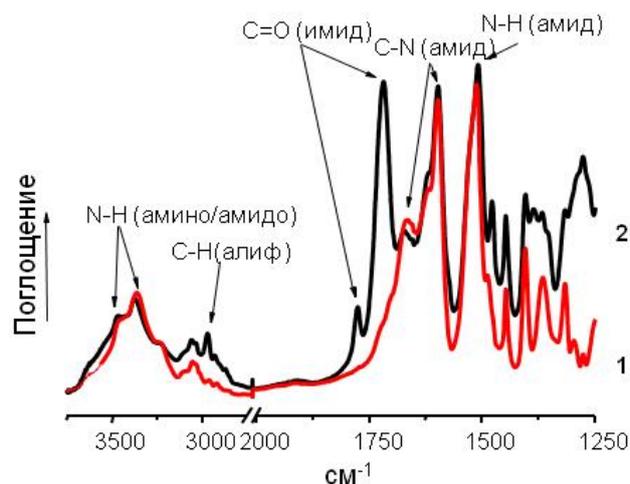


Рисунок 58 – ИК-спектры тетраамина БДАБФФ (1) и СР-III (2)

При сравнении ^1H ЯМР-спектров СР-II и БДАБОФ (Рисунок 59) видно, что сигнал протонов аминогрупп исходного тетраамина, находящийся в области 4,96 м. д., исчезает. При этом появляются новые сигналы протонов аминогрупп в области 5,65, 5,99 и 6,28 м. д. Также появляются новые сигналы алифатических протонов в области 1,69 м. д., соответствующие изопропилиденовому фрагменту звена диангирида А.

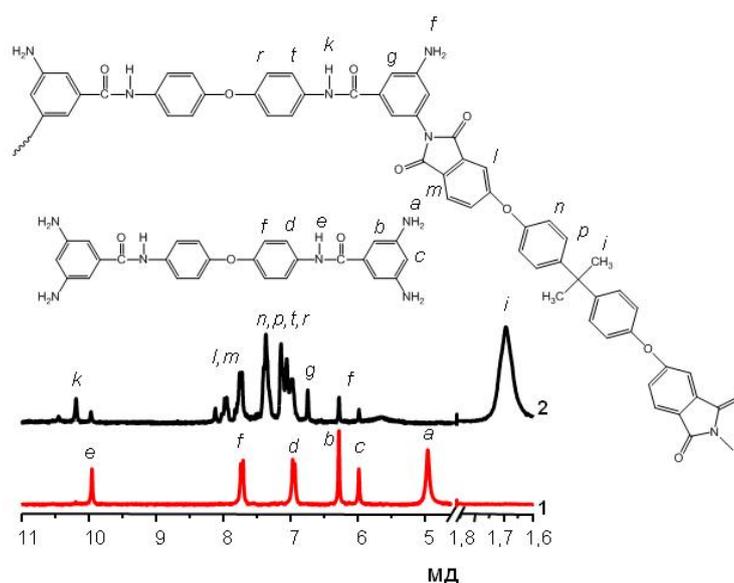


Рисунок 59 – ^1H ЯМР-спектры тетраамина БДАБОФ (1) и СР-II (2)

В спектре продукта СР-III наблюдаются аналогичные изменения (Рисунок 60). Сигнал протонов аминогрупп исходного тетраамина, находящийся в области 5,2 м. д, исчезает. При этом появляются новые сигналы аминогрупп в области 5,99 и 6,27 м. д. Также появляются новые сигналы алифатических протонов в области 1,69 м. д., соответствующие метильным группам фрагмента диангида А.

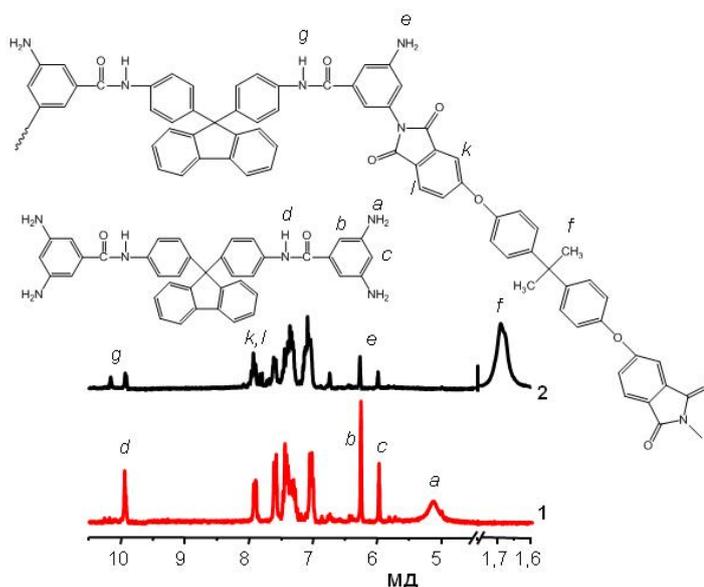


Рисунок 60 – ^1H ЯМР-спектры тетраамина БДАБФФ (1) и СР-III (2)

Характеристики структуры, такие как степень ветвления, определить не представляется возможным вследствие наложения сигналов протонов и невозможности их разделить в ^1H ЯМР-спектрах. При использовании подхода V_4+A_2 при синтезе сильно- и сверхразветвленных полимеров образуется несколько типов звеньев: три линейных, одно дендридное и одно терминальное, поэтому, к сожалению, расчет степени ветвления по данным ^1H ЯМР-спектроскопии произвести не удастся. В связи с тем, что мы не приводим 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 линейных полистирольных стандартов. Молекулярно-массовые характеристики M_n и M_w образца СР-I равны 10000 и 20000, индекс полидисперсности 2, хроматограмма представлена на рисунке 61. Молекулярно-массовые характеристики СР-II и СР-III находятся в этом же диапазоне.

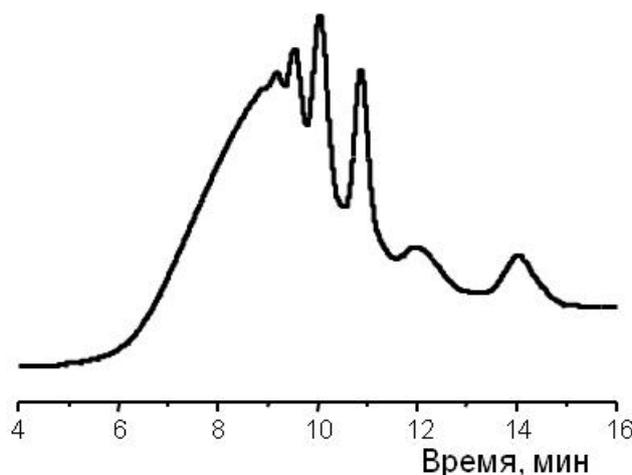


Рисунок 61 – Хроматограмма ГПХ СР-I

3.2.3. Термические свойства сильноразветвлённых полиимидов

Температуры стеклования определены методом ДСК. Наиболее высокую температуру стеклования имеет СР-III ПИ с кардовым фрагментом $T_g = 270$ °С. Полиимиды СР-I и СР-II характеризуются более низкими температурами стеклования 240 и 230 °С.

3.2.4. Полимераналогичные превращения сильноразветвлённых полиимидов на примере СР-I

Благодаря наличию большого количества функциональных групп, разветвлённые полимеры могут быть использованы для проведения полимераналогичных превращений. Можно направлено контролировать свойства, использовать эти макромолекулы при синтезе полимеров более сложной

архитектуры и использовать их в качестве носителей катализаторов, термо- и терmostойких полимерных матриц для различных функциональных материалов и т.д.

Для количественного определения NH_2 -групп, которые должны находиться в линейных и терминальных фрагментах в образце СР-I, использовали метод потенциометрического титрования. В качестве титранта использовали раствор хлорной кислоты в уксусной кислоте. Выбор уксусной кислоты в качестве растворителя для определения содержания аминогрупп связан с тем, что ароматические амины, которые являются слабыми основаниями, в среде уксусной кислоты ведут себя как достаточно сильные основания и на кривых титрования наблюдаются чётко выраженные изменения потенциала в точке эквивалентности. Результаты титрования показали присутствие в структуре СР-I NH_2 -групп около 80 % от расчётного количества.

Способность аминогрупп, содержащихся в образцах СР-I к дальнейшей модификации проверили, проведя реакции с фталевым ангидридом (ФА) и уксусным ангидридом (УА).

В ^1H ЯМР-спектрах (Рисунок 62) 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 СР-I 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. Можно полагать, что данные сигналы, вероятно, соответствуют разным изомерным структурам линейных фрагментов СР-I

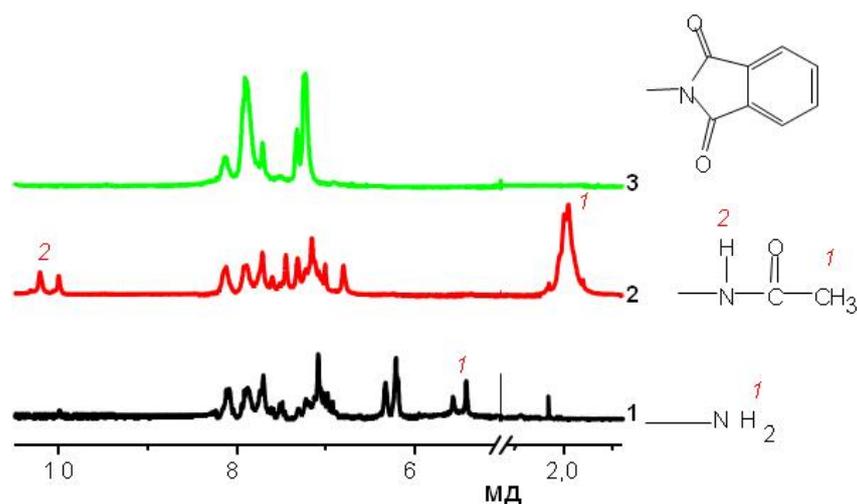


Рисунок 62 – ^1H ЯМР-спектры СВР-I (1), СВР-I-ац (2) и СВР-I-ФА (3)

Таким образом, в данной части методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты была синтезирована новая серия СР ПИ с концевыми NH_2 -группами и показана их способность к полимераналогичным превращениям. Немало важным фактом было то, что реакцию удалось провести в одну стадию при относительно высоких концентрациях для получения сильноразветвлённых полимеров – 10 %, что позволяет считать метод ВКП БК удобным и высокопроизводительным для получения полиимидов сложной топологии.

3.3. Звездообразные олигоимиды

Еще одним интересным типом разветвлённых макромолекул, которые могут быть использованы в качестве полимерных носителей для функциональных материалов, являются полимерные звёзды с концевыми реакционноспособными группами. Звездообразная структура, так же, как и СВР, предполагает сочетание относительной простоты синтеза с возможностью размещения в молекуле нескольких функциональных групп, способных к последующим превращениям. Привлекательными отличиями звёзд от СВР являются большая структурная вариативность, возможность контроля геометрических, молекулярно-массовых характеристик и числа функциональных групп в макромолекуле.

Задача этой части работы применить метод высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты для синтеза трёх- и тетралучевых олиго- и полиимидов.

3.3.1. Синтез трёхлучевых звездообразных олигоимидов методом ВКП БК

Синтез трёхлучевых звездообразных олигоимидов (ЗОИ) в настоящей работе осуществляли по схеме V_3+AB' , на основе 2,4,6-трис(4-аминофенокси)толуола (ТАФТ)⁵, который был использован в качестве V_3 мономера (ядра), а (3-аминофенокси)фталевую кислоту (АФФК)⁶ - латентного мономера AB' [168]. Ранее, в диссертационной работе Бузина П. В., выполненной в ИСПИМ РАН, было установлено, что АФФК в расплаве БК при 140 °С вступает в реакцию автополиконденсации с образованием высокомолекулярного полимера [66, 169, 170]. В твердом состоянии при комнатной температуре АФФК находится в форме стабильной цвиттер-ионной соли. В условиях синтеза в расплаве БК (140 °С) фталатный фрагмент АФФК *in situ* дегидратируется с образованием ангидридного фрагмента (Рисунок 63). В этой форме АФФК превращается в мономер АВ, который способен к автополиконденсации [66]. В настоящей работе

⁵ Мономер предоставлен сотрудником ИОХ РАН им. Зелинского к. х. н. Шахнесом А. Х.

⁶ Мономер предоставлен сотрудником ЯрГТУ д. х. н. Абрамовым И. Г.

мономер АФФК был использован для синтеза полиимидных звёзд. А также использован оригинальный подход, который обеспечивал селективное присоединение мономера АВ к растущему лучу.

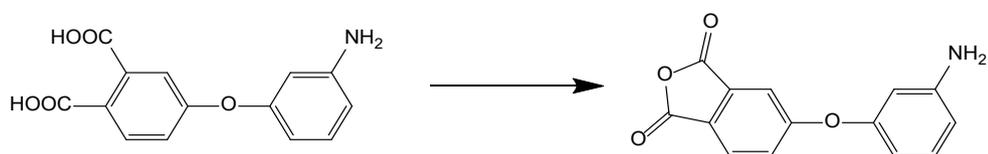


Рисунок 63 – Превращение АФФК в АВ'

Как указывалось в литературном обзоре [см. стр. 51], для получения полимерных звёзд в рамках подхода «*core first*» используются, в основном, методы контролируемой полимеризации или полимеризации с раскрытием цикла. Описанный в работах Йокозава (Yokozawa) с сотр. т. н. метод «цепной» поликонденсации, обеспечивавший селективный рост лучей от ядра по схеме B_3+AB' (где B_3 - разветвляющий «инициатор», AB' - мономер с комплементарными группами А и В) за счёт активации концевой группы низкорекреационного мономера AB' , в данном случае, не подходит, так как мезомерный эффект в исходном мономере и в продукте присоединения не сильно различается, и увеличение реакционной способности аминогруппы вследствие присоединения вряд ли следует описывать.

В связи с этим для обеспечения селективного роста лучей нами предложен оригинальный «кинетический» подход, заключающийся в подборе условий, в которых автополиконденсацию практически полностью удаётся подавить.

Более конкретно, в настоящей работе для получения звездообразных олигомеров ЗОИ-І проводили медленную (от 0,5 до 3 ч) загрузку АФФК к раствору ТАФТ в расплаве БК. Медленная загрузка AB' мономера необходима для поддержания низкой текущей концентрации АФФК в системе. При кинетическом рассмотрении задачи можно видеть, что скорость

автополиконденсации АФФК должна быть пропорциональна квадрату её концентрации, а скорость присоединения к инициатору (V_3) – концентрации групп V_3 и концентрации АФФК в первой степени. Из этого следует, что проведение реакции при низкой концентрации ($АФФК \ll V_3$) должно способствовать превалированию реакции конденсации АВ' мономера с V_3 над автополиконденсацией АФФК. Действительно, использование такого подхода дало положительный результат.

$$W_{\text{авто}} = k * [АФФК]^2 \quad (1)$$

$$W_{\text{зв}} = k * [B] * [АФФК] \quad (2)$$

$$W_{\text{зв}}/W_{\text{авто}} = [B]/[АФФК] \quad (3)$$

Формула 4 – Уравнения для скорости, выражающие скорость автополиконденсации (1), скорость реакции поликонденсации мономеров В и АФФК (2) и их отношение (3)

Синтез ЗОИ-I проводили с использованием следующих мольных соотношений АФФК/ТАФТ: 10:1, 20:1, 40:1, 100:1 (ЗОИ-I-10, 20, 40, 100) (Рисунок 64). Предполагалось, что увеличение мольного соотношения АФФК/ТАФТ должно приводить к увеличению длины лучей ЗОИ-I.

Продукты реакций были выделены в виде порошков, кроме продукта ЗОИ-I-100, который был выделен в виде хлопьев и проявлял признаки высокомолекулярного соединения.

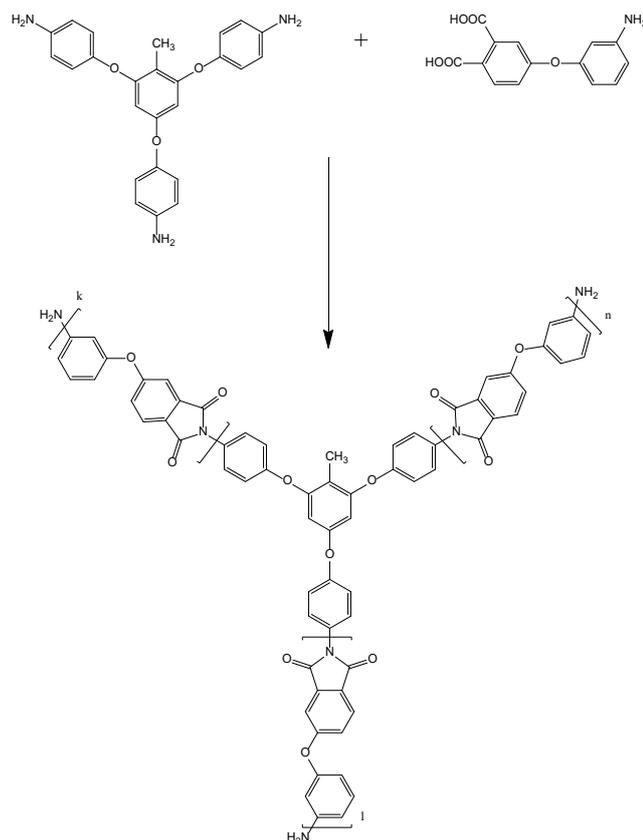


Рисунок 64 – Схема синтеза трёхлучевых звездообразных олигоимидов

В течение всего процесса загрузки АФФК к ТАФТ в расплаве БК система гетерогенная, из-за ограниченной растворимости АФФК. В данном случае этот факт способствует преимущественному взаимодействию АФФК с ТАФТ и растущими звездами, так как вместе с медленной загрузкой это способствует тому, что концентрация реакционных групп ТАФТ и растущих звезд всегда выше.

Структура ЗОИ-1 была доказана методами ИК и ^1H ЯМР- спектроскопии. В ИК-спектрах всех ЗОИ-1 имеются полосы поглощения в областях 1720, 1780 и 720 cm^{-1} , первые две соответствуют несимметричным и симметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи в имидном цикле, третья - валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ связи имидного цикла (Рисунок 65). В области 3380-3480 cm^{-1} присутствуют полосы поглощения, которые можно отнести к валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ связи аминогрупп. Интенсивность колебаний $\text{N}-\text{H}$ связей закономерно снижается при увеличении соотношения АФФК/ТАФТ.

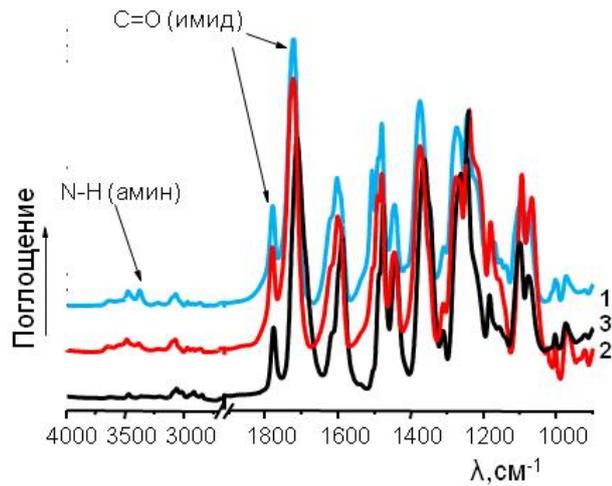


Рисунок 65 – ИК-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-40 (2), ЗОИ-I-100 (3)

Обработкой ТАФТ избытком фталевого ангидрида (ФА) было синтезировано модельное соединение ТАФТ-ФА. ^1H ЯМР-спектр модельного соединения был использован для отнесения сигналов протонов в спектрах ЗОИ-I (Рисунок 66).

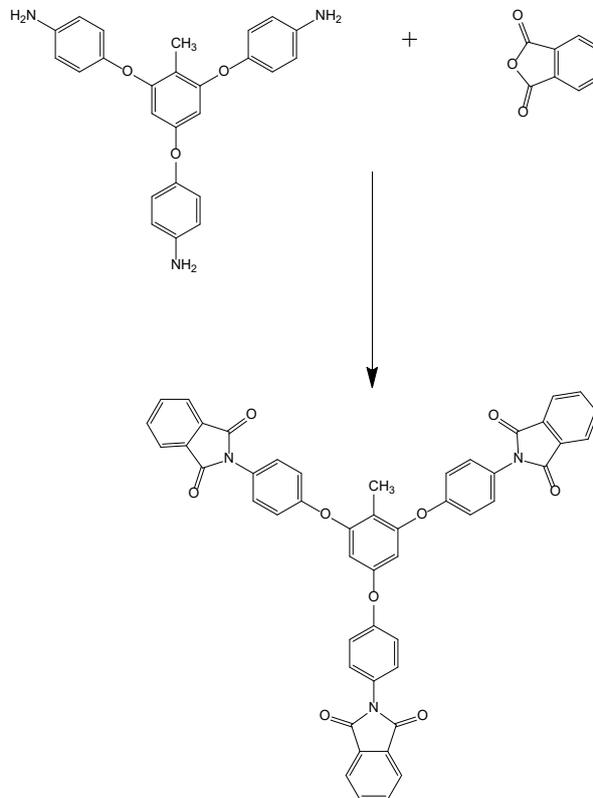


Рисунок 66 – Модельная реакция ТАФТ с фталевым ангидридом

В ^1H ЯМР–спектре (Рисунок 67 (1)) исходного ТАФТ в области 5,0 м. д. и 2,08 м. д. наблюдаются сигналы протонов аминогрупп и метильной группы, соответственно. Сигналы протонов ароматического кольца, ближайших к аминогруппе, находятся в области 5,8 м. д., остальные ароматические протоны в области 6,4-6,7 м.д. При сравнении ^1H ЯМР–спектров исходного ТАФТ и ТАФТ-ФА (Рисунок 67 (2)) наблюдается исчезновение сигналов протонов аминогрупп и появляется сигнал в области 8,0 м. д., соответствующий протонам фталимидного фрагмента. При замене аминогруппы на имидный фрагмент происходит сдвиг всех сигналов ароматических протонов с, d, e и f в область 7,2-7,5 м. д., протон центрального ароматического кольца b - 6,5 м. д., и незначительно сдвигается сигнал метильной группы центрального кольца от 2,08 к 2,10 м. д.

Похожие изменения наблюдаются в спектрах всех ЗОИ-I (Рисунок 67 (3,4)). Низкоинтенсивные сигналы протонов в области 6,2-6,5 м. д. относятся к ароматическим протонам концевых звеньев АФФК, содержащих аминогруппы. Такие же сигналы присутствуют в спектре олигоимида - продукта автополиконденсации АФФК (Рисунок 68 (1)). При сравнении спектров ЗОИ-I со спектром ТАФТ наблюдается изменение положения сигналов протонов аминогрупп, 5,4 и 5,0 м. д., соответственно. 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.

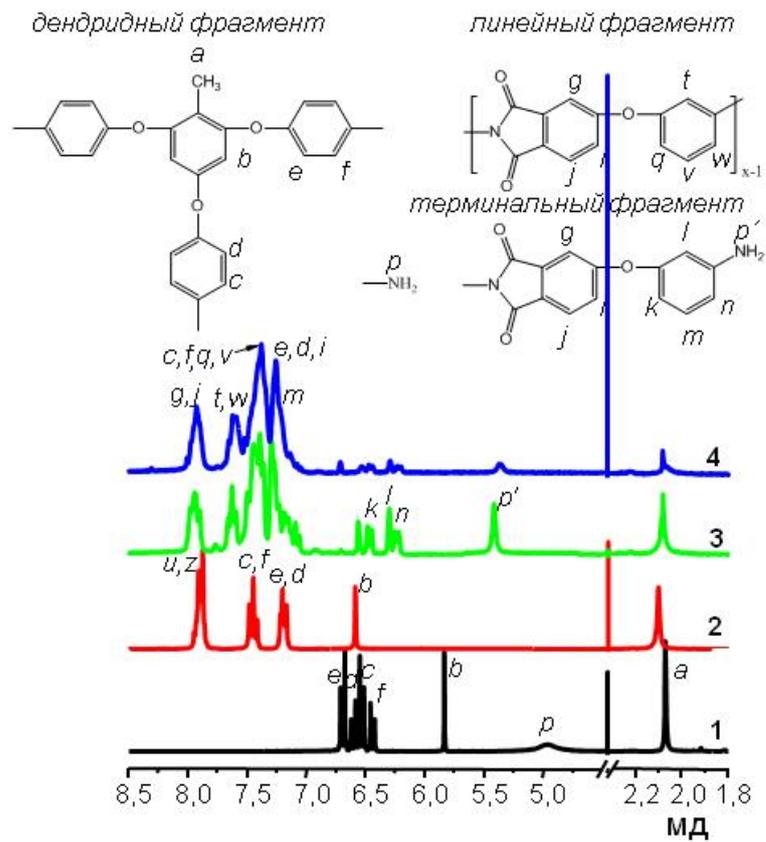


Рисунок 67 – ^1H ЯМР-спектры ТАФТ (1), ТАФТ-ФА (2), ЗОИ-I-10 (3) и ЗОИ-I-40 (4)

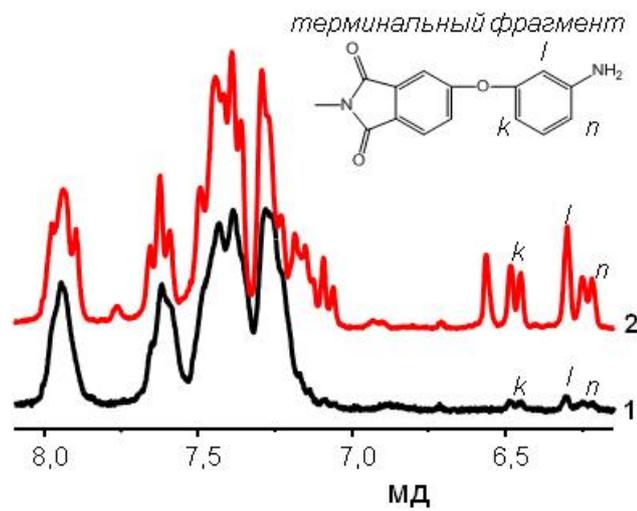


Рисунок 68 – ^1H ЯМР-спектры и ОИ АФФК (1) и ЗОИ-I-10 (2)

Молекулярно-массовые характеристики изучали методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) со спектрофотометрическим детектором. На рисунке 69 приведены кривые ГПХ всех ЗОИ-I.

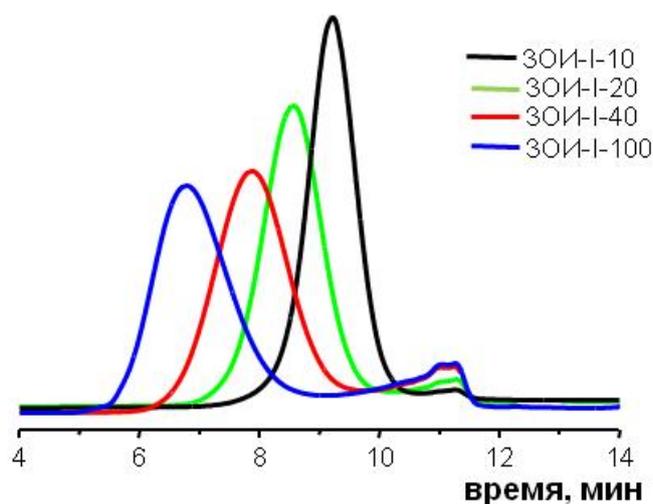


Рисунок 69 – Кривые ГПХ ЗОИ-I

Хроматограммы всех ЗОИ-I имеют унимодальный характер, в таблице 12 приведены молекулярно-массовые характеристики, рассчитанные с использованием полистирольных стандартов. На кривых ГПХ всех ЗОИ-I 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 [158]. Как видно из полученных данных, все ЗОИ характеризуются значениями индекса полидисперсности 1,1-1,2 (без учёта низкомолекулярной фракции), что гораздо меньше, чем в случае гомополиимида АФФК (без ТАФТ), образующегося в результате гомополиконденсации в тех же условиях. 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 нехарактерно для поликонденсационных полимеров и свидетельствует о селективном росте лучей как в случае «цепной поликонденсации» [171].

Таблица 12 – Молекулярно-массовые характеристики трёхлучевых ЗОИ

Образец	$M_w \cdot 10^3$	$M_n \cdot 10^3$	M_w/M_n	M_w/M_n без нм фракции
ЗОИ-1-10	13,1	11,6	1,13	1,08
ЗОИ-1-20	19,8	15,2	1,30	1,08
ЗОИ-1-40	29,2	16,9	1,73	1,16
ЗОИ-1-100	53,3	20,7	2,57	1,17
поли-АФФК	24,4	9,0	2,71	-

3.3.2. Физико-химические свойства звездообразных олигоимидов ЗОИ-I

В таблице 13 приведены свойства полученных образцов ЗОИ-I. С увеличением длины лучей улучшаются плёнкообразующие свойства. Так механически прочная плёнка получается из раствора ЗОИ-1-100 в хлороформе. Все ЗОИ растворимы в ДМАА и хлороформе. В случае ДМСО ЗОИ-I-40 является частично растворимым, в то время как ЗОИ-I-100 является нерастворимым.

Термические свойства ЗОИ-I оценивали методом ДСК. Все полученные звездообразные олигоимиды имеют аморфную морфологию с температурами стеклования 170, 189, 196 и 208 °С, для образцов, полученных при мольном соотношении ТАФТ-АФФК 1:10, 1:20, 1:40 и 1:100, соответственно (Рисунок 70).

Таблица 13 – Свойства трёхлучевых ЗОИ

Образец	T _c , °C	Растворимость		
		ДМСО	ДМАА	CHCl ₃
ПИ АФФК	215	-	+	+
ЗОИ-I-10	170	+	+	+
ЗОИ-I-20	189	+	+	+
ЗОИ-I-40	196	±	+	+
ЗОИ-I-100	208	-	+	+

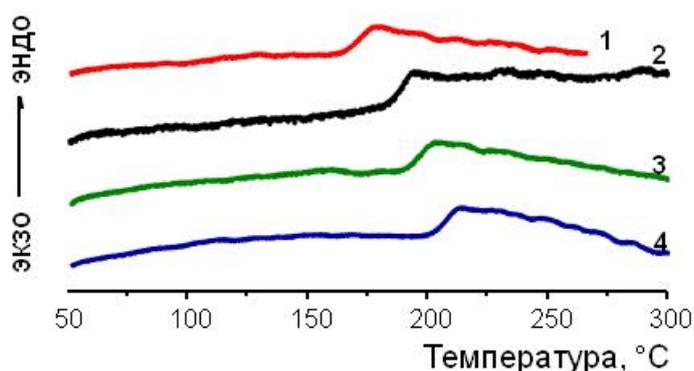


Рисунок 70 – Термограммы ДСК образцов ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-20 (2), ЗОИ-I-40 (3) и ЗОИ-I-100 (4)

3.3.3. Синтез звездообразных трёхлучевых олигоимидов по схеме «arm first»

В работе Йокозавы (Yokozawa) и сотр. звездообразную структуру трёхлучевых полиамидов, синтезированных методом «контролируемой поликонденсации» доказывали следующим образом: осуществляли гидролиз бензилэфирных фрагментов центральной части [154]. Образовавшиеся при этом линейные олигомеры анализировали методами ГПХ и ¹H ЯМР-спектроскопией. Хроматограммы имели унимодальный характер и продукты имели ММ примерно равной 1/3 звездообразного полимера (по данным ¹H ЯМР-спектроскопии).

В нашем случае аналогичный приём осуществить не удаётся вследствие отсутствия легкогидролизуемой связи. В связи с этим был проведен дополнительный опыт, в котором отдельно был получен олигомер АФФК-ФА с концевой ангидридной группой, со средней длиной в пять звеньев, который затем был привит к ТАФТ, то есть ЗОИ был получен с использованием подхода «*arm first*». Также был синтезирован олигомер АФФК-ФА-Ан, в котором концевая ангидридная группа была заблокирована анилином. На рисунке 71 приведен ^1H ЯМР-спектр продукта АФФК-ФА-ТАФТ.

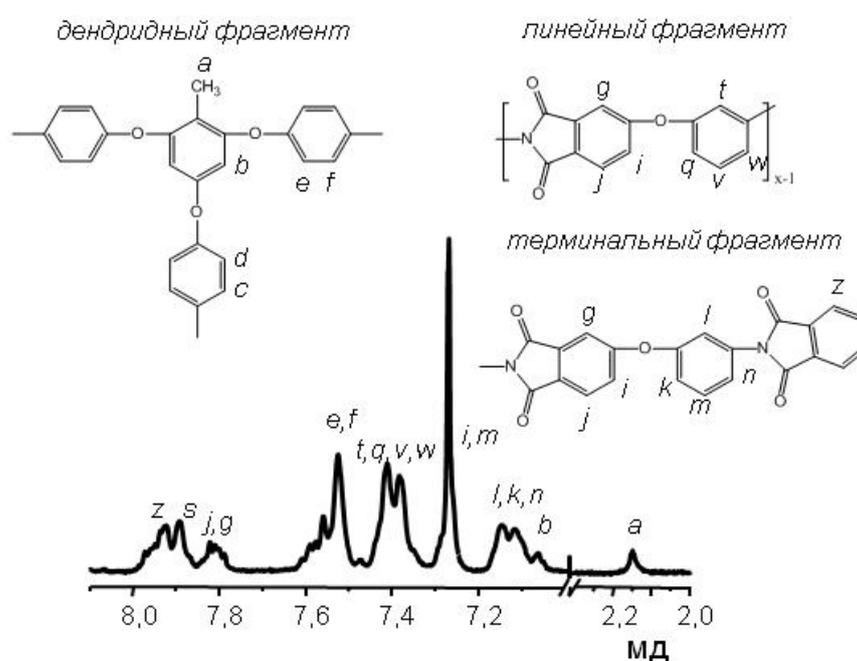


Рисунок 71 – ^1H ЯМР-спектр АФФК-ФА-ТАФТ

На рисунке 72 приведены хроматограммы олигомера АФФК-ФА-Ан и продукта поликонденсации АФФК-ФА и ТАФТ, АФФК-ФА-ТАФТ.

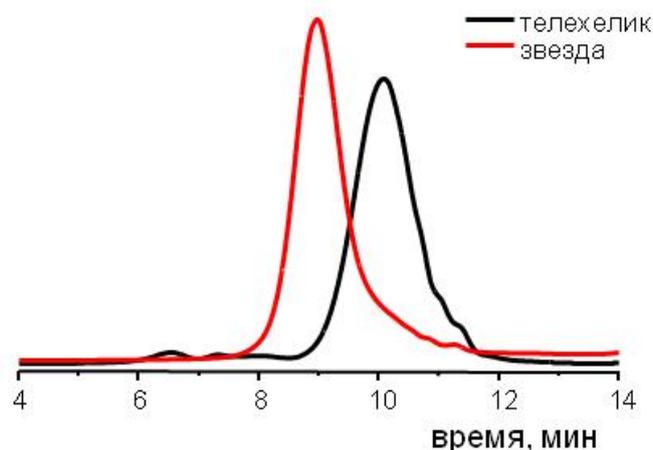


Рисунок 72 – Хроматограммы ГПХ АФФК-ФА-ТАФТ и АФФК-ФА-Ан

Кривые ГПХ обоих образцов имеют унимодальный характер, значения молекулярно-массовых характеристик приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Молекулярно-массовые характеристики АФФК-ФА-ТАФТ и АФФК-ФА-Ан

Образец	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n
АФФК-ФА-ТАФТ (звезда)	11,8	13,8	1,17
АФФК-ФА-Ан (телехелик)	6,3	7,1	1,13

Унимодальный характер хроматограмм, а также тот факт, что молекулярная масса трёхлучевой звезды АФФК-ФА-ТАФТ, больше молекулярной массы олигомера АФФК-ФА-Ан, свидетельствует о том, что действительно происходит образование звездообразного продукта по схеме «arm first».

3.3.4. Полимераналогичные превращения по концевым реакционным группам в звездообразных трёхлучевых олигоимидах

Для доказательства наличия реакционноспособных концевых аминогрупп, содержащихся в ЗОИ-I, была проведена обработка ЗОИ-I уксусным и эндиковым ангидридами по методикам 2.6.6. и 2.6.7. 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. В ИК-спектрах (Рисунок 73 (2,3)) обоих продуктов отсутствуют полосы поглощения при 3480 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям N-H связи в аминогруппе. В ИК-спектре ЗОИ-I-10-Ац (Рисунок 73 (2)) появляется новая полоса поглощения при 1538 см^{-1} , соответствующая колебаниям N-H связи в амидной группе (амид II).

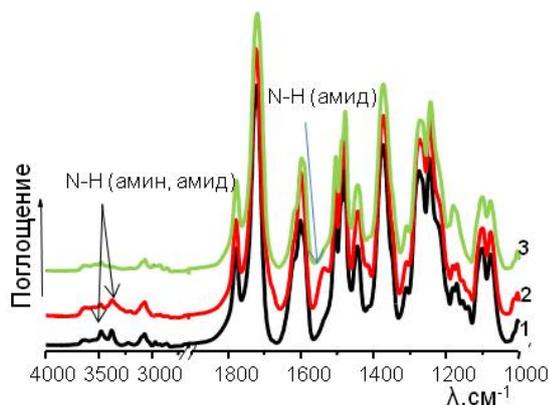


Рисунок 73 – ИК-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-10-Ац (2) и ЗОИ-I-10-ЭА (3)

При сравнении ^1H ЯМР-спектров (Рисунок 74) 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.

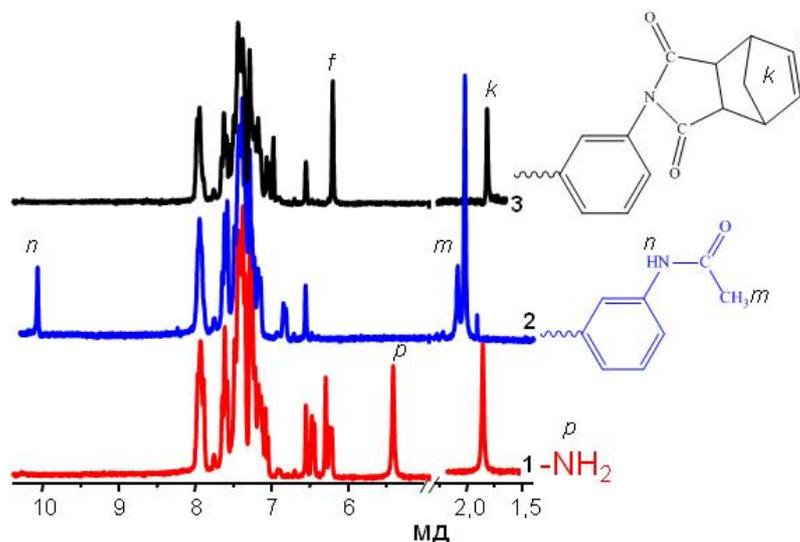


Рисунок 74 – ^1H ЯМР-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-10-Ац (2) и ЗОИ-I-10-ЭА (3)

На рисунке 75 приведены термограммы ДСК ЗОИ-I-10 с ацетамидными и эндиковыми концевыми группами. Видно, что тип концевых групп влияет на свойства ЗОИ-I, температуры стеклования находятся в области от 185 до 190 °С. Кроме температуры стеклования на термограмме образца ЗОИ-I-10-ЭА (Рисунок 75 (2)) наблюдается эндотермический эффект в области 320-350 °С при первом сканировании. При втором сканировании этого образца этот эффект исчезает, а температура стеклования сдвигается в более высокотемпературную область. Вероятно, при нагревании выше 300 °С происходит сшивка по концевым эндиковым группам. Это подтверждается тем, что при горячем прессовании при температуре 320-350 °С образуется механически прочная плёнка, которая не растворима в органических растворителях. Способность к переходу в высокоэластическое состояние сшитого образца связано с тем, что образующийся полимер представляет собой редкосшитую сетку.

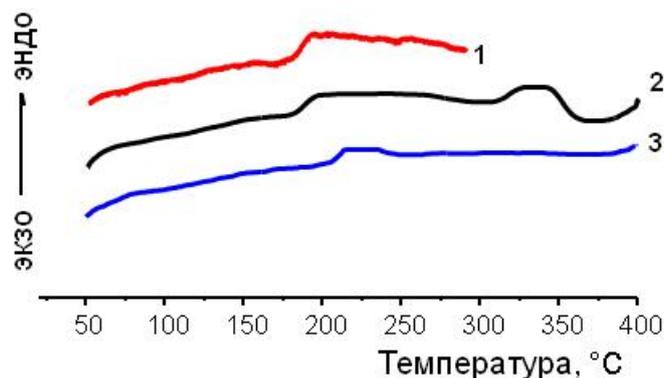


Рисунок 75 – Термограммы ДСК ЗОИ-I-20-Ац (1): ЗОИ-I-20-ЭА (2-1-ое скан-е), ЗОИ-I-10-ЭА (3-2-ое скан-е)

Таким образом, впервые были синтезированы звездообразные реакционноспособные олиго- и полиимиды с узким молекулярно-массовым распределением по схеме B_3+AB' . Показана возможность модификации по концевым группам на примере взаимодействия с уксусным и эндаиковым ангидридом.

Продемонстрирована возможность использования для их получения технологически удобного метода одностадийной высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты с использованием постепенного добавления AB' к раствору B_3 .

3.3.5. Синтез тетралучевых звездообразных олигоимидов методом ВКП БК

В настоящей работе нами была синтезирована также серия новых тетралучевых олигоимидов. Для этого нами были использованы 1,4-фенилен-бис-(5-окси-1,3-фенилендиамин) (ТАФБ)⁷ и синтезированные в настоящей работе и описанные в предыдущей главе тетраамины БДАБОФ и БДАБФФ.

Синтез тетралучевых звездообразных олигоимидов проводили аналогично синтезу трёхлучевых ЗОИ методом высокотемпературной поликонденсации в БК

⁷ предоставлен сотрудником к.х.н. ИОХ РАН им. Зелинского М. Д. Дутовым

по схеме $B_4 + AB'$ с использованием АФФК в качестве AB' мономера (Рисунок 76) [166, 172].

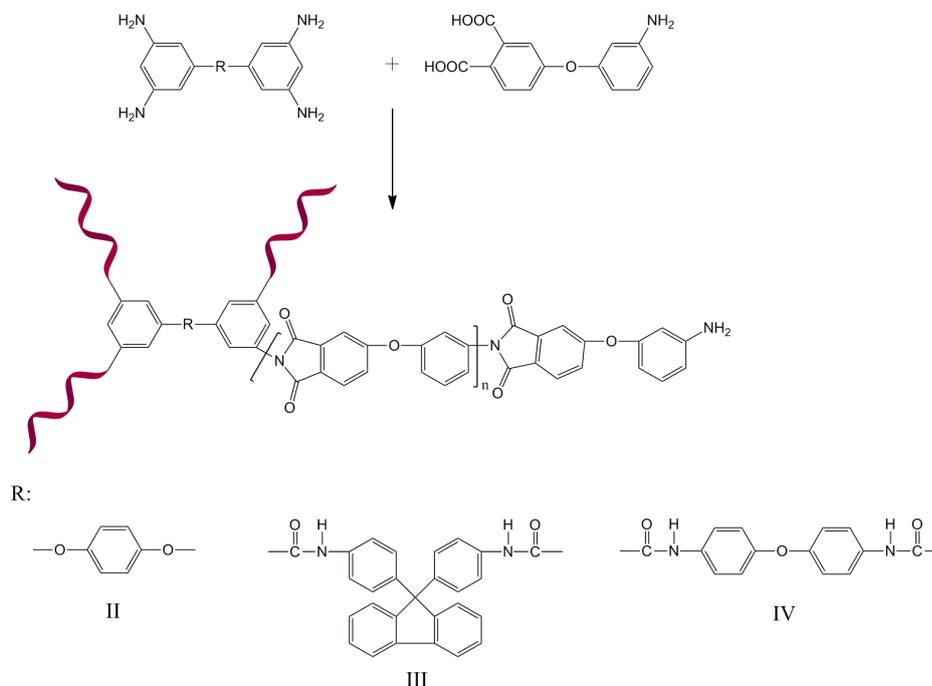
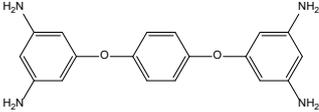
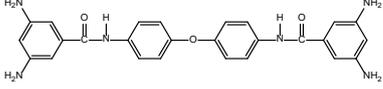


Рисунок 76 – Схема синтеза тетралучевых звездообразных олигоимидов ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV

На основе тетрааминов БДАБФФ и БДАБФФ, а также ТАФБ была синтезирована серия (таблица 15) звездообразных тетралучевых олигоимидов с разной длиной лучей.

В ИК-спектрах (Рисунок 77) всех звездообразных продуктов наблюдаются полосы поглощения в области 1720 , 1780 и 720 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей $C=O$ и $C-N$ в имидном цикле. В области 3380 - 3480 см^{-1} присутствуют полосы поглощения, которые относятся к валентным колебаниям $N-H$ связи в аминогруппе. В ИК-спектрах продуктов ЗОИ-III и ЗОИ-IV, содержащих амидную группу, имеются полосы поглощения в области 1515 - 1540 см^{-1} , отвечающие колебаниям $N-H$ связи в амидной группе (амид II).

Таблица 15 – Тетралучевые ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV

Название	Тетраамин	мольное соотношение тетраамин: АФФК
ЗОИ-II-10	ТАФБ	1:10
ЗОИ-II-20		1:20
ЗОИ-III-10	БДАБФФ	1:10
ЗОИ-IV-10	БДАБОФ	1:10
ЗОИ-IV-20		1:20
ЗОИ-IV-40		1:40

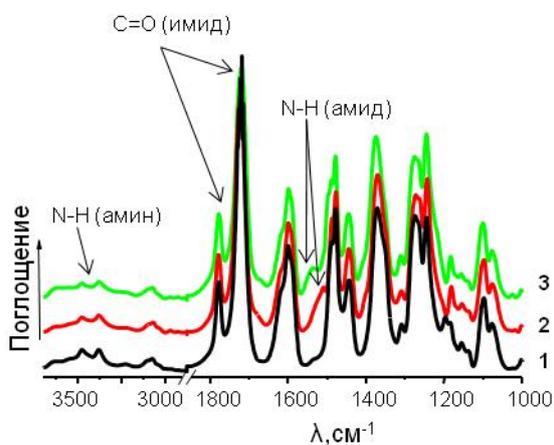


Рисунок 77 – ИК-спектры тетралучевых ЗОИ-II-10 (1), ЗОИ-III-10 (2) и ЗОИ-IV-10

В ^1H ЯМР спектрах (Рисунок 78) звездообразных продуктов ЗОИ-II-10 и ЗОИ-II-20 отсутствуют сигналы аминогрупп исходного тетраамина и появляются новые сигналы концевых аминогрупп в области 5,4 м. д. В ЗОИ-II-10 и ЗОИ-II-20 наблюдаются смещение сигналов 5,4 и 5,5 м. д. ароматических протонов тетраамина в область слабых полей. Появляются новые сигналы в области 6,22-

6,48 м. д., соответствующие ароматическим протонам бензольного кольца при концевой аминогруппе.

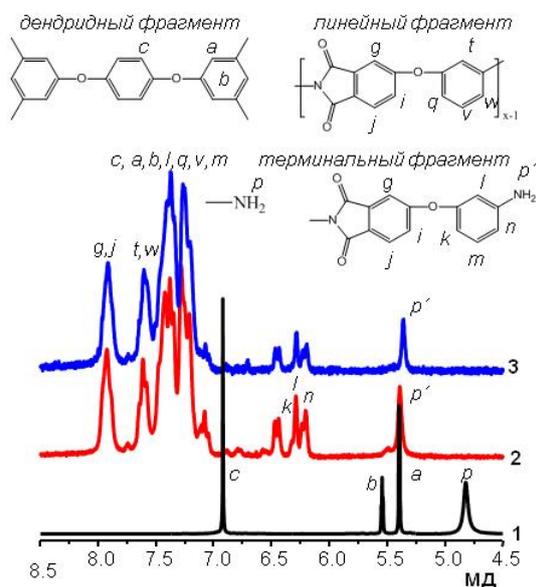


Рисунок 78 – ¹H ЯМР-спектры ТАФБ (1), ЗОИ-II-10 (2) и ЗОИ-II-20 (3)

В ¹H ЯМР спектрах (Рисунок 79) звездообразных продуктов ЗОИ-III-10 и ЗОИ-IV-10 наблюдаются аналогичные сигналы, и присутствуют сигналы в области 10,41-10,43 м. д., относящиеся к протонам амидной группы фрагмента тетрамина.

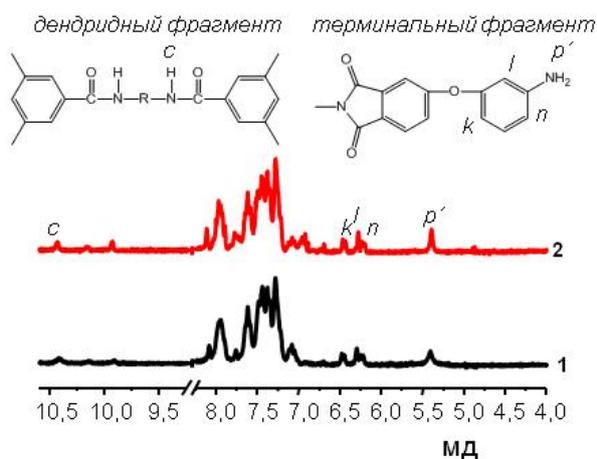
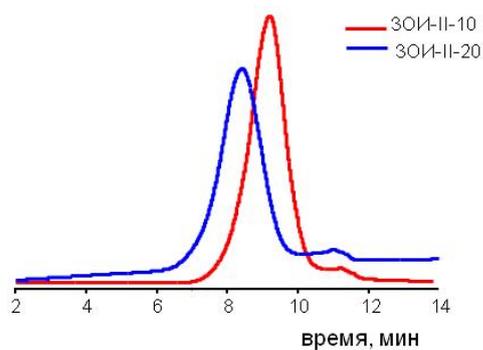


Рисунок 79 – ¹H ЯМР-спектры ЗОИ-IV-10 (1) и ЗОИ-III-10 (2)

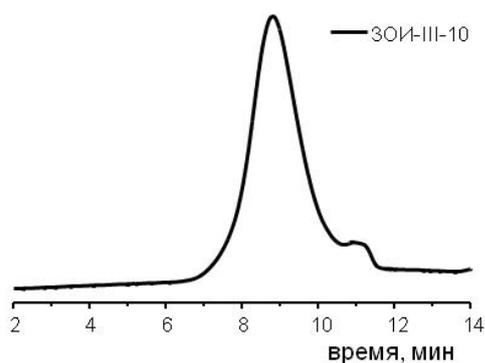
Как и в случае с ЗОИ-I, кривые ГПХ всех образцов ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV имеют унимодальный характер (Рисунок 80). В таблице 16 приведены молекулярные массы, рассчитанные по полистирольным стандартам. Молекулярные массы закономерно возрастают при увеличении мольного соотношения АФФК/тетраамин и максимумы хроматограмм смещаются в сторону более высоких молекулярных масс. Все тетралучевые ЗОИ характеризуются узким молекулярно-массовым распределением. Во всех образцах, как и в случае ЗОИ-I, в области низких молекулярных масс наблюдается небольшой пик, который можно отнести к образованию макроциклических продуктов автополиконденсации АФФК.

Таблица 16 – Молекулярно-массовые характеристики тетралучевых ЗОИ

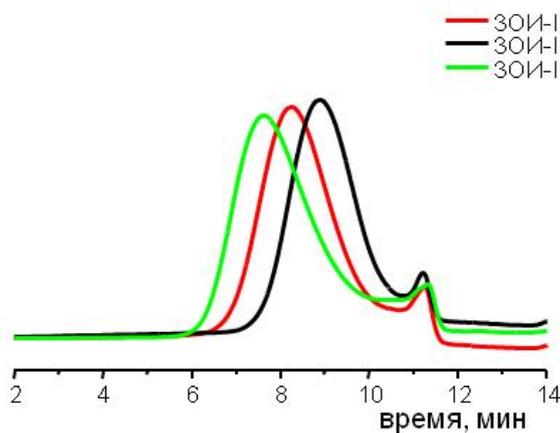
Название	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n	M_w/M_n (без учета н/м фракции)
ЗОИ-II-10	11,5	14	1,21	1,05
ЗОИ-II-20	17,3	23	1,33	1,11
ЗОИ-III-10	8,5	14,8	1,5	1,3
ЗОИ-IV-10	11	15	1,4	1,23
ЗОИ-IV-20	14	22	1,6	1,32
ЗОИ-IV-40	16	31	1,9	1,44



а)



б)



в)

Рисунок 80 – Кривые ГПХ для ЗОИ-II (а), ЗОИ-III (б) и ЗОИ-IV (в)

Серия олигоимидов ЗОИ-IV была исследована также ГПХ с детектором светорассеяния. Аналогично данным полученным с использованием ГПХ с спектрофотометрическим детектором, хроматограммы имеют унимодальный

характер (Рисунок 81), ЗОИ-IV характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, с индексами полидисперсности от 1,2-1,7 (таблица 17).

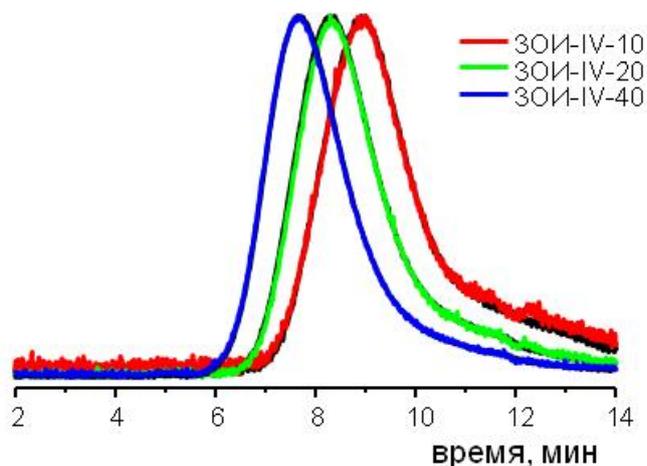


Рисунок 81 – ГПХ хроматограммы ЗОИ-IV-10, ЗОИ-IV-20 и ЗОИ-IV-40

Молекулярные массы, определенные ГПХ с детектором светорассеяния, ЗОИ-IV-10, ЗОИ-IV-20 и ЗОИ-IV-40 значительно отличаются от расчетных (Таблица 17). Предположительно это связано с тем, что при определении молекулярных масс этим методом наиболее достоверные значения будут для высокомолекулярных веществ ($M_w > 200000$). Так, Nischang с сотр. показали, что при небольших молекулярных массах полимеров происходит увеличение ошибки измерения [173, 174].

Таблица 17 – Молекулярно-массовые характеристики ЗОИ, определенные ГПХ с детектором светорассеяния

название	ММ расч. $\cdot 10^3$	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n
ЗОИ-IV-10	2,8	9,3	11,3	1,2
ЗОИ-IV-20	5,2	12,8	16,6	1,3
ЗОИ-IV-40	9,9	13,6	22,8	1,7

При сравнении хроматограмм ЗОИ-IV-10 (Рисунок 82), полученных с использованием разных детекторов: рефрактометрического, светорассеяния и спектрофотометрического, в случае детектора светорассеяния наблюдается отсутствие пика в низкомолекулярной области, который наблюдается во всех остальных случаях и соответствует образованию циклических продуктов. Данный эффект также отмечен в работе [175]. Это связано с тем, что статическое светорассеяние является чувствительным к молекулярным массам методом, и такие низкомолекулярные соединения часто не детектируются.

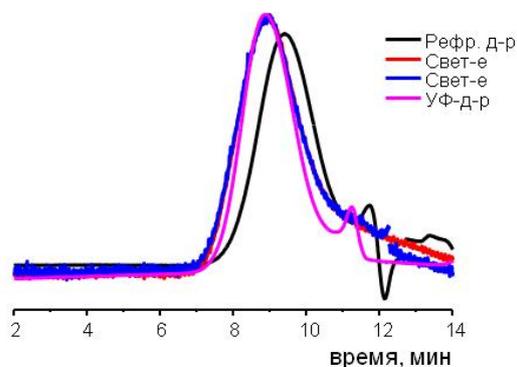


Рисунок 82 – ГПХ хроматограммы ЗОИ-IV-10, полученные с использованием разных детекторов: рефрактометрического, светорассеяния и спектрофотометрического

3.3.6. Физико-химические свойства ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV

Температуры стеклования объектов были определены методом ДСК, данные приведены в таблице 18. Температуры стеклования тетралучевых звёзд, как и в случае трёхлучевых, с увеличением длины лучей возрастают и приближаются к значению температуры стеклования гомополимера ПИ АФФК.

Таблица 18 – Свойства тетралучевых ЗОИ

Образец	T _g , ° С	Растворители		
		ДМСО	ДМФА	CHCl ₃
ПИ АФФК	215	-	+	+
ЗОИ-II-10	180	+	+	+
ЗОИ-II-20	197	+	+	+
ЗОИ-III-10	200	+	+	+
ЗОИ-IV-10	180	+	+	+
ЗОИ-IV-20	187	+	+	+
ЗОИ-IV-40	195	+	+	+/-

Использование разных разветвляющих центров в первую очередь показывает воспроизводимость методики получения полиимидных звезд, представленной в настоящей работе. Во-вторых, данные по температурам стеклования, продемонстрированные в таблице 18, показывают, что максимальное влияние разветвляющих центров на свойства наблюдается при небольших соотношениях разветвляющих центров и АВ-мономера (1:10). Так, например, наибольшая температура стеклования наблюдается у ЗОИ-III-10, в структуре которого присутствует кардовый фрагмент.

3.3.7. Доказательство протекания реакции роста цепи по всем функциональным группам В₄

В структуре всех тетрааминов соседние аминокгруппы находятся в м-положении друг к другу. Чтобы подтвердить тот факт, что в процессе образования звёзд все аминокгруппы ядра вовлечены в реакцию с АВ-мономером и что, таким образом, рост цепи происходит по всем четырем аминокгруппам, 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 83 приведены фрагменты ЯМР спектров указанных модельных соединений. В ^1H ЯМР-спектре ТАФБ-ац (рисунок 83 (1)) наблюдается один сигнал при 10,0 м. д., отнесенный к протону ацетиламидной группы ТАФБ (структура б). Это модель системы, в которой взаимодействие ядра с АФФК не прошло.

В спектре ЗОИ-II-10-ац (Рисунок 83, 3) наблюдается также только один сигнал при 10,2 м. д., отнесенный 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 83 (2)) наблюдается три сигнала при 10,0, 10,1 и 10,2 м. д., которые соответствуют структурам ацетамидных фрагментов на рисунке 83 а, б, в. Это модель фрагмента ядра, в котором взаимодействие ядра с АФФК прошло не по всем группам. Действительно, если эффективная реакционная способность аминогрупп ядра ТАФБ и концевой группы присоединившегося звена АФФК соизмеримы друг с другом, то соотношение вероятности присоединения к концу луча к вероятности прореагировать с аминогруппой ядра для первой молекулы АФФК равна 0:4, для второй - 1:3, для третьей 2:2, для третьей 3:1. В результате наиболее вероятной структурой конечного продукта будет структура, в которой по крайней мере одно или 2 из 4-х присоединившихся звеньев АФФК присоединилось к концевой группе растущего луча, а не к ядру. Наличие трех сигналов объясняется тем, что не прореагировавшая с АФФК аминогруппа разветвляющего центра может находиться либо в мета-положении того же ароматического ядра, что и уже прореагировавшая, либо в другом ядре.

Таким образом, по положению протона ацетиламидной группы в ^1H ЯМР спектре оказывается возможным проследить эволюцию аминогрупп

разветвляющего центра. Сравнение сигналов в спектре модельных соединений на рисунке 83 позволяет сделать следующие выводы: верным является предположение о примерном равенстве эффективной реакционной способности аминогрупп разветвляющего центра и рост цепи на разветвляющем центре уже при соотношении АФФК/В4 равным 10 идет по всем 4-м аминогруппам разветвляющего центра, то есть образуется 4-х лучевая звезда.

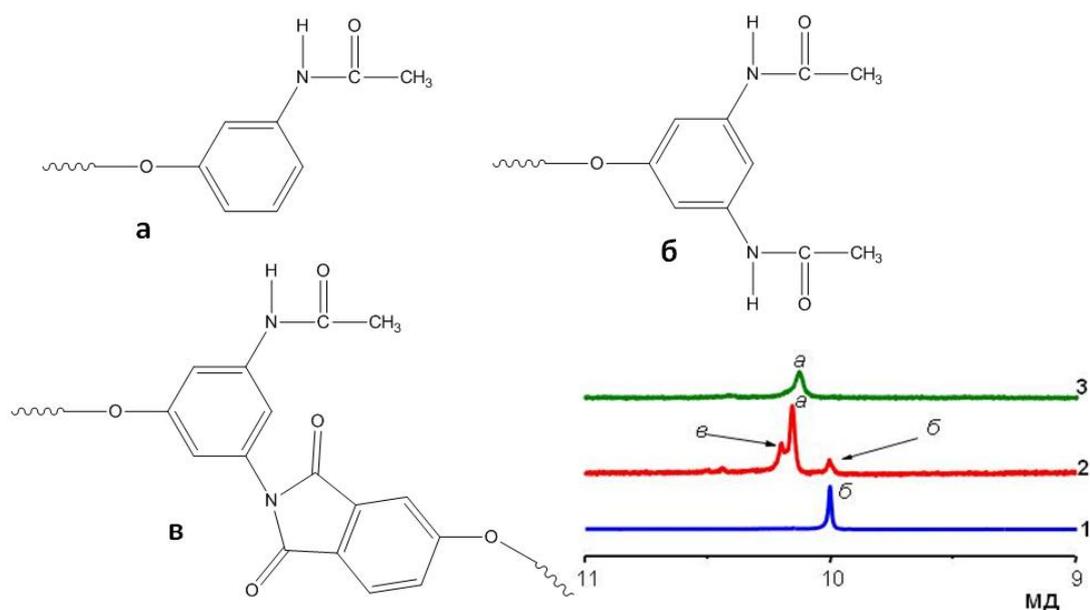


Рисунок 83 – Ацетамидные фрагменты ЗОИ-П-10-ац (а), ТАФБ-ац (б) и ЗОИ-П-4-ац; ^1H ЯМР-спектры ТАФБ-ац (1), ЗОИ-П-4-ац (2) и ЗОИ-П-10-ац (3)

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза звездообразных олигоимидов с узким молекулярно-массовым распределением методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты на тетрафункциональном разветвляющем центре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мотивация постановки настоящей диссертационной работы заключалась в необходимости разработки технологически простой, эффективной и хорошо контролируемой процедуры синтеза полиимидов, обеспечивающей как возможность получения новых полиимидных продуктов различной топологии, так и возможность сравнительно легкого потенциального масштабирования технологии синтеза. Действительно, основные применяющиеся в настоящее время технологические подходы для получения ПИ были предложены довольно давно – в 1970-х годах. Во многом они либо пригодны только для ограниченного круга продуктов, либо не отвечают современным требованиям к разрабатываемым химическим процессам - по критериям эффективности, экологичности, утилизации отходов и т. п.

По сравнению с традиционными методами альтернативный подход, развиваемый в течение ряда лет в лаборатории №3 ИСПМ РАН им. Н. С. Ениколопова - вариант высокотемпературной «одностадийной» (one-pot) поликонденсации в каталитически активной среде в расплаве ароматических карбоновых кислот обладает рядом очевидных технологических преимуществ (см. литературный обзор, стр 18). До начала настоящей работы он был успешно применен для синтеза гомополиимидов и сополиимидов линейного строения. Обязательным атрибутом всех изученных синтезов было то, что все они протекали в гомогенных условиях, что обеспечивало возможность роста полимерной цепи до конверсии, близкой к 100 %, и, следовательно, возможность получения высокомолекулярных полимеров.

В настоящей работе этот метод был применен для получения полиимидных объектов трех типов: термопластичного частично кристаллического полиамидоимида (ПАИ), сильноразветвлённых ПИ по схеме B_4+A_2 и полимерных звезд с заданной средней длиной лучей по схемам B_3+AB' и B_4+AB' .

Нетривиальность использования метода синтеза ПИ в расплаве БК для получения ПАИ заключалась в том, что образующийся частично кристаллический

продукт не растворим в расплаве БК. Осадок выпадал вскоре после начала поликонденсации, когда средняя степень полимеризации не могла быть большой, и от продукта трудно было ожидать приемлемых физико-механических свойств. Однако, как оказалось, в осадке был реакционный полностью циклизованный олигоамидоимид с концевыми группами. Далее этот продукт был переработан с получением механически прочных пленок методом горячего прессования. Кроме того, именно средняя степень полимеризации олигоамидоимида обеспечивала приемлемую для переработки вязкость расплава, а также тот факт, что доразвивание цепи, которое происходило на стадии формования изделия, происходило без заметного выделения летучих веществ. Таким образом, в настоящей работе впервые было показано, что метод синтеза в расплаве бензойной кислоты применим для синтеза частично кристаллических полиимидов. При этом выбор для синтеза коммерчески доступных мономеров дает шансы быть использованным на практике.

Продемонстрированная нами во второй части экспериментальной работы возможность получения *сильноразветвлённых полиимидов*⁸ по схеме B_4+A_2 одностадийным синтезом с использованием расплава БК в качестве активного растворителя значительно упрощает синтез подобных полиимидных структур. Он заменяет весьма трудоемкий многостадийный синтез в амидных растворителях и решает сразу несколько присущих ему проблем, таких как необходимость проводить синтез с низкими концентрациями исходных мономеров и получение через промежуточные продукты.

Третья часть экспериментальной работы посвящена разработке синтеза *звездообразных полиимидов*. Как следует из литературного обзора, имеется лишь несколько работ на эту тему, из которых следует, что разными авторами предпринимались попытки получения этих объектов, но их синтезировали по схемам, не гарантирующих получение звездообразной структуры. Кроме этого, для этих двух типов полиимидов при синтезе через стадию термической имидизации

⁸ этот термин используется нами вместо «СВР», так как в связи со сложностью спектра ¹H ЯМР нам не удалось количественно оценить структурные характеристики макромолекулы

ПАК применение высоких температур может привести к деструктивным превращениям ПАК, как было показано в работе [46]. Это может привести к падению молекулярной массы и уширению молекулярно-массового распределения, что, например, в случае звездообразных структур весьма критично.

В настоящей работе обозначенные проблемы были решены с использованием эффективного и технологически простого метода высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты.

Показано, что данный метод является удобным для получения указанных выше типов разветвлённых полиимидов. При использовании метода ВКПБК благодаря катализу первой стадии образования полиимидов – реакции ацилирования, эта реакция кинетически «исчезает» и реакция имидизации становится лимитирующей стадией. Благодаря этому снимается проблема деструкции ПАК и соблюдается 100 %-ная имидизация [54]. Синтез сильноразветвлённых и звездообразных полиимидов протекает при достаточно высоких для образования разветвлённых полимеров концентрациях – 10 мас. %, что позволяет назвать этот процесс высокопроизводительным. Кроме этого, в данной работе впервые продемонстрировано получение звездообразных полиимидов по схеме $B_n + AB'$.

Таким образом, все задачи настоящей работы решены, и общая цель работы достигнута. 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.

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, сильноветвленных и звездообразных.
2. Указанным методом получен полностью ароматический частично кристаллический полиамидоимид с высокими характеристиками ($T_g = 250$ °C, $T_m = 360-370$ °C, $T_{5d} = 465$ °C, $\chi = 32-66$ %). При использовании метода ВКП БК продукт получен в виде перерабатываемого через расплав олигомера с концевыми реакционноспособными группами.
3. Синтезированы два новых тетрамина 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 сильноветвленные полиимиды на основе тетраминов, в том числе синтезированных в настоящей работе, методом ВКП БК по схеме $B_4 + A_2$, содержащие функциональные группы, способные к дальнейшим превращениям.
5. Впервые получены звездообразные олигоимиды по схеме $B_n + AB'$ с реакционноспособными концевыми группами и узким молекулярно-массовым распределением (1,1-1,6). Средняя длина лучей контролируется мольным соотношением $B_n : AB$. Наличие концевых реакционных групп позволяет использовать полученные звездообразные олигомеры для дальнейших полимераналогичных превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов, М. И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус. - Л. : Наука, 1983. – 328 с.
2. Бюллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер. – Москва : Изд-во Химия, 1984. – 1056 с.
3. Kricheldorf, H. R. Progress in polyimide chemistry I / H. R. Kricheldorf. – Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. – 193 p.
4. Kricheldorf, H. R. Progress in polyimide chemistry II / H. R. Kricheldorf. – Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999. – 259 p.
5. Пат. 3991004 США C08G 73/10 Method for making polyetherimide / T. Takekoshi, J. E. Kochanowski; заявитель и патентообладатель General Electric Company. – 538112; заявл. 02.01.1975; опубл. 09.11.1976.
6. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / М.Ю. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 624 с.
7. Ghosh, A. Synthesis, characterization, and properties of new siloxane grafted copolyimides / A. Ghosh, S. Banerjee, D.-Y. Wang, H. Komber, B. Voit // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – V. 123. – p. 2959-2967.
8. Devaraju, S. Synthesis and characterization of thermally stable and flame retardant hexakis (4-aminophenoxy)cyclotriphosphazene based polyimide matrices / S. Devaraju, M. Selvi, M. Alagar // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2018. – V. 23. – № 1. – p. 29-37.
9. Revathi, R. Synthesis and studies on phosphazene core-based POSS-reinforced polyimide nanocomposites / R. Revathi, P. Prabunathan, M. Alagar // Polymer Bulletin. – 2019. – V. 76. – № 1. – p. 387-407.
10. Kumar, D. Aromatic Cycloliner Phosphazene Polyimides Based on a Novel Bis-Spiro-Substituted Cyclotriphosphazene Diamine / D. Kumar, A. D. Gupta // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – № 18. – p. 6323-6329.

11. Seckin, T. Molecular design of POSS core star polyimides as a route to low-K dielectric materials // T. Seckin, S. Koytepe, H. I. Adiguzel // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 112. – p. 1040-1046.
12. Gnanasekaran, D. Nanocomposites of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and Their Applications. *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero to Three-dimensional Materials and their Composites* / D. Gnanasekaran. – Berlin : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016. – 151-185 p.
13. Chae, B. Surface morphology, molecular reorientation, and liquid crystal alignment properties of rubbed nanofilms of a well-defined brush polyimide with a fully rodlike backbone / B. Chae, S. B. Kim, S. W. Lee, S. I. Kim, W. Choi, B. Lee, M. Ree, K. H. Lee, J. C. Jung // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – p. 10119-10130.
14. Filippov, A. P. Solution behavior of polyimide-graft-polystyrene copolymers in selective solvents / A. P. Filippov, E.V. Belyaeva, T. K. Meleshko, A. V. Yakimansky // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2014. – V. 52. – p. 1539-1546.
15. Halim, A. Synthesis and self-assembly of polyimide/poly(dimethylsiloxane) brush triblock copolymers / A. Halim, P. A. Gurr, A. Blencowe, G. Bryant, S. E. Kentish, G. G. Qiao // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – p. 520-529.
16. Ghosh, A. *Aromatic hyperbranched polymers: synthesis and application* / A. Ghosh, S. Banerjee, B. Voit. – Cham : Springer, 2014. – 124 p.
17. Wu, F. Synthesis and characterization of novel starbranched polyimides derived from 2,2-bis[4-(2,4-diaminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane / F. Wu, X. Zhou, X. Yu // *Royal Society of Chemistry Advance*. – 2017. – V. 7. – p. 35786-35794.
18. Fang, Q. 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery / Q. Fang, J. Wang, S. Gu, R. B. Kaspar, Z. Zhuang, J. Zheng, H. Guo, S. Qiu, Y. Yan // *Journal of the American Chemistry Society*. – 2015. – V. 137. – p. 8352-8355.
19. Mittal, K. L. *Polyimides: synthesis, characterization, and applications* / K. L. Mittal. – New York: Springer Science+Business Media, 1984. – 626 p.

20. Rusanov, A. L. *Polymer Science: A Comprehensive Reference: High-Performance Heterocyclic Polymers* / A. L. Rusanov, L. G. Komarova; Editors-in-Chief K. Matyjaszewski, M. Möller. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2012. - 7760 p.
21. Светличный, В. М. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композитных материалов / В. М. Светличный, Кудрявцев В. В. // *Высокомолекулярные соединения, серия Б.* – 2003. – Т. 45. – № 6. – с. 984-1036.
22. Виноградова, С. В. Кардовые полимеры / С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский // *Успехи химии.* – 1973. – Т.42. – № 7. – с. 1225-1264.
23. Пат. № 3179634 США. Aromatic polyimides and the process for preparing them / W.M. Edwards; заявитель и патентообладатель EI du Pont de Nemours and Co. – заявл. 1962.01.26; опубл. 1965.04.20. – 15 с.
24. Sroog, C. E. Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids / C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier // *Journal of polymer science: part a* – 1965. – V. 3. – p. 1373-1390.
25. Korshak, V. V. Thermally stable soluble polyimides / V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ya. S. Vygodskii, S. A. Pavlova, L. V. Boiko // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.* – 1967. – V.16. – №. 10. – p. 2172–2178.
26. Виноградова, С. В. Поликонденсационные процессы и полимеры / С. В. Виноградова, В. А. Васнев. – М.: Наука, 2000. – 373 с.
27. Выгодский, Я. С. Исследование в области синтеза и свойств кардовых полиимидов : Автореф. дис. докт. хим. наук. – М.: ИНЭОС РАН, 1980 – 45 с.
28. Шаплов, А. С. Синтез конденсационных полимеров в ионных жидкостях : дис. канд. хим. наук : 02.00.06 Шаплов Александр Сергеевич. – М., 2005 – 163 с.
29. Саид-Галиев, Э. Е. Синтез полиимидов в сверхкритическом диоксиде углерода / Э. Е. Саид-Галиев, Я. С. Выгодский, Л. Н. Никитин, Р. А. Винокур, М. О.

Галлямов, А. Р. Хохлов, И. В. Потоцкая, В. В. Киреев, К. Schaumburg // *Высокомолекулярные соединения, серия А.* – 2004. – Т. 46. – № 4. – с. 634-638.

30. Пат. 2092499 Российская Федерация, С08G73/10. Способ получения полиимидов [Текст] / С. В. Лавров, В. И. Берендяев, Б. В. Котов, А. А. Кузнецов; заявитель и патентообладатель Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. – 5022690/04; заявл. 15.01.1992; опубл. 10.10.1997.

31. Jin, L. Homogenous one-pot synthesis of polyimides in polyphosphoric acid / L. Jin, Q. Zhang, Y. Xu, Q. Xia, D. Chen // *European Polymer Journal.* – 2009. – V. 45. – p. 2805–2811.

32. Hasanain, F. New one-step synthesis of polyimides in salicylic acid / F. Hasanain, Z. Y. Wang // *Polymer.* – 2008. – V. 49. – p. 831-835.

33. Chiefari, J. Water as solvent in polyimide synthesis III: towards the synthesis of polyamideimides / J. Chiefari, B. Dao, A. Groth, J. H. Hodgkin // *High Performance Polymer.* – 2006. – V. 18. – p. 437–451.

34. Baumgartner, B. Geomimetics for green polymer synthesis: highly ordered polyimides via hydrothermal techniques / B. Baumgartner, M. J. Bojdysb, M. M. Unterlass // *Polymer Chemistry.* – 2014. – V. 5. – № 12. – p. 3727–3938.

35. Imai, Y. *Advances in Polymer Science: Rapid Synthesis of Polyimides from Nylon-Salt-Type Monomers*, Y. Imai. – Berlin : Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999. – 194 p.

36. Meyers, R. A. The Polymerization of Pyromellitic Dianhydride with Diphenylmethane Diisocyanate / R. A. Meyers // *Journal Polymer Science.* – 1969. – V. 7. – p. 27-57.

37. Farrissey, W. J. Preparation of a Polyimide Foam / W. J. Farrissey, J. S. Rose, P. S. Carleton // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1970. – V. 14. – p. 1093-1101.

38. Bower, G. M. Aromatic Polyimides / G.M. Bower, L.W. Frost // *Journal of polymers science: Part A.* – 1963. – V. 1. – p. 3135-3150.

39. Лайус, Л. А. Клеточная модель термической циклизации полиамидокислот в твердой фазе / Л. А. Лайус, М. И. Цаповецкий // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1980. – Т. 22. – № 10. – с. 2265-2272.
40. Геращенко, З. В. О кинетике образования полиимидов высокотемпературной полициклизацией / З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. С. Цапков, С. В. Виноградова, В. Г. Дашевский, В. А. Климова, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1973. – Т. 15. – №8. – с.1718-1730.
41. Котон, М. М. Изучение процесса образования, структуры и свойств ароматических полиимидов (полиаримидов) / М. М. Котон // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1971. – Т. 13. – №6. – с.1348-1357.
42. Лайус, Л. А. Исследование кинетики образования полипиромеллитимида по инфракрасным спектрам поглощения / Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1967. – Т. 9. – №10. – с.2185-2192.
43. Kim, Y. J. Kinetic and Mechanistic Investigations of the Formation of Polyimides under Homogeneous Conditions / Y. J. Kim, T. E. Glass, G. D. Lyle, J. E. McGrath // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – p. 1344-1358.
44. Лавров, С. В. Циклизация ароматических полиамидокислот в полиимиды. Кинетика циклизации модельного соединения N-фенилфталамидной кислоты / С. В. Лавров, А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1977. – Т. 19. – №5. – с. 1052-1057.
45. Камзолкина, Е. В. Интерпретация кинетических данных процесса образования полиимидов / Е. В. Камзолкина, Г. Тейес, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1976. – Т. 18. – №12. – с. 2764-2771.
46. Камзолкина, Е. В. Роль деструктивных процессов при синтезе полиимидов. Новый механизм имидизации полиамидокислот / Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев,

В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков // Доклады Академии наук СССР. – 1974. – Т. 219. – №3. – с. 650-652.

47. Ардашников, А. Я. Равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот с ароматическими аминами и его роль в синтезе полиимидов / А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1971. – Т. 13. – № 8. – с.1863-1869.

48. Праведников, А. Н. Некоторые закономерности синтеза термостойких гетероциклических полимеров / А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоедов, А. Я. Ардашников // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1973. – Т. 15. – № 2. – с.349-358.

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

50. Литвиненко, Л. М. Бифункциональный Катализ / Л. М. Литвиненко, И. М. Олейник // Успехи химии. – 1978. – Т. 47. – с. 777-803.

51. Виноградова, С. В. О катализе образования полиимидов и полиамидокислот / С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1977. – Т.19. – №2. – с.93-94.

52. Kuznetsov, A. A. Acid-catalyzed reactions in polyimide synthesis / A. A. Kuznetsov, A. Y. Tsegelskaya, M. Y. Belov, V. I. Berendyaev, S. V. Lavrov, G. K. Semenova, A. L. Izyumnikov, N. V. Kozlova, B. V. Kotov // Macromolecular Symposia. – 1998. – V. 128. – p. 203-219.

53. Кузнецов, А. А. Изучение взаимодействия диаминов с бензойной кислотой в отсутствие растворителя методами ИК-спектроскопии и построения фазовых диаграмм / А. А. Кузнецов, Г. К. Семенова, А. Ю. Цегельская, М. Ю. Яблокова, В. Г. Красовский // Журнал Прикладной Химии. – 2008. – Т. 81. – № 1. – с. 82-85.

54. Kuznetsov, A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium / A. A. Kuznetsov // High Performance Polymers. – 2000. – Т. 12. – № 3. – с. 445-460.

55. Кузнецов, А. А. Одностадийный высокотемпературный синтез полиимидов в расплаве в бензойной кислоте: кинетика реакций, моделирующих стадии поликонденсации и циклизации / А. А. Кузнецов, А. Ю. Цегельская, П. В. Бузин // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 2007. – Т. 49. – № 11. – с. 1895-1904.
56. Kuznetsov, A. A. High Temperature Polyimide Synthesis in "Active" Medium: Reactivity Leveling of the High and the Low Basic Diamines / A. A. Kuznetsov, A. Yu. Tsegelskaya, P. V. Buzin, M. Yu. Yablokova, G. K. Semenova // High Performance Polymers. – 2007. – V. 19. – p. 711-721.
57. Цегельская А. Ю. Кинетические закономерности одностадийного синтеза полиимидов в расплаве бензойной кислоты: Автореф. дис. канд. хим. наук. – М.: ИСПМ РАН, 2008. - 20 с.
58. Кузнецов А. А. Синтез полиимидов в расплаве бензойной кислоты. Автореф. дис. докт. хим.наук, – М.: ИСПМ РАН, 2009. - 41 с.
59. Kuznetsov, A. A. ^{13}C -NMR Analysis of Chain Microstructure of Copolyimides on the basis of 2,2-Bis[(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl]-propane Dianhydride Synthesized in Molten Benzoic Acid / A. A. Kuznetsov, A. Yu. Tsegelskaya, N. S. Perov // High Performance Polymer. – 2012. – V. 24. – p.58-63.
60. Batuashvili, M. R. Chain microstructure of soluble copolyimides containing moieties of aliphatic and aromatic diamines and aromatic dianhydrides prepared in molten benzoic acid / M. R. Batuashvili, A. Y. Tsegelskaya, N. S. Perov, G. K. Semenova, I. G. Abramov, A. A. Kuznetsov // High Performance Polymers. – 2014. – V. 26. – № 4. – p. 470-476.
61. Батуашвили, М. Р. Формирование микроструктуры цепи при синтезе сополиимидов высокотемпературной поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты / М. Р. Батуашвили, В. А. Каминский, А. Ю. Цегельская, А. А. Кузнецов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2014. – Т. 12. – с. 2711-2719.

62. Батуашвили, М. Р. Формирование микроструктуры цепи в процессе синтеза адамантансодержащих сополиимидов в расплаве бензойной кислоты / М. Р. Батуашвили, А. Ю. Цегельская, Н. С. Перов, Г. К. Семенова, Б. С. Орлинсон, А. А. Кузнецов // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2015. – Т. 4. – с. 930–936.
63. Васнев, В. А. Совместная неравновесная поликонденсация в гомогенных системах / В. А. Васнев, С. И. Кучанов // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – № 12. – с. 2194–2220.
64. Shundrina, I. K. Synthesis and properties of organosoluble polyimides based on novel perfluorinated monomer hexafluoro-2,4-toluenediamine / I. K. Shundrina, T. A. Vaganova, S. Z. Kusov, V. I. Rodionov, E. V. Karpova, E. V. Malykhin // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – V. 132. – p. 207–215.
65. Vaganova, T. A. Synthesis and characterization of novel polyhalogenaromatic polyimide material for electro-optic applications / T. A. Vaganova, A. I. Plekhanov, A. E. Simanchuk, S. L. Mikerin, E. V. Spesivtsev, E. V. Karpova, T. S. Frolova, E. V. Malykhin // Journal of Fluorine Chemistry. – 2017. – V. 195. – p. 70–78.
66. 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.
67. Пат. 2260017 Российская Федерация, C08G73/10. Разветвленные сополиимиды на основе 4,5-бис-(3-аминофеноксифталевой кислоты и аминофеноксифталевых кислот [Текст] / А. А. Кузнецов, П. В. Бuzин, 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. – 2004100076/04; заявл. 06.01.2004; опубл. 10.09.2005.
68. Пат. 2260016 Российская Федерация, C08G73/10, C07C217/90. Сверхразветвленные полиимиды и 4,5-феноксифталевая кислота для их

получения [Текст] / 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. – 2004100075/04; заявл. 06.01.2004; опубл. 10.09.2005.

69. 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.

70. Кузнецов, А. А. Синтез разветвленных полиимидов на основе 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена и олигомерного триангирида - производного 1,3,5-триаминотолуола / А. А. Кузнецов, С. Н. Акименко, А. Ю. Цегельская, Н. С. Перов, Г. К. Семенова, А. Х. Шахнес, С. А. Шевелев // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56. – № 1. – с. 45–53.

71. https://en.wikipedia.org/wiki/High-performance_plastics

72. <https://www.sabic.com/en/products>

73. Виноградова, С. В. Синтез и свойства некоторых жирноароматических полиимидов / С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский, Г. В. Жданова, В. В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – Т. 13. – № 5. – р. 1146-1150.

74. Калугина, Е. В. Полиалканимиды / Е. В. Калугина, К. З. Гумаргалиева, Г. Е. Заиков. – СПб : Научные основы и технологии, 2008.-262 с.

75. Kreuz, J. A. Crystalline homopolyimides and copolyimides derived from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride/ 1,3-bis(4 aminophenoxy)benzene/1,12-dodecanediamine. 1. Materials, Preparation, and Characterization / J. A. Kreuz, B. S. Hsiao, C. A. Renner, D. L. Goffl // Macromolecules. – 1995. – V. 28. – № 20. – р. 6926-6930.

76. Hsiao, B. S. Crystalline homopolyimides and copolyimides derived from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride/ 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene/1,12-dodecanediamine. 2. Crystallization, Melting, and Morphology / B. S. Hsiao, J. A. Kreuz // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – p. 135-142.
77. Пат. № 5145937 США. CO8G 8/02. Polyimide with carbonyl and ether connecting groups between the aromatic rings / P. M. Hergenrother, S. J. Havens; заявитель и патентообладатель National Aeronautics and Space Administration. – 433812; заявл. 09.11.1989; опубл. 08.09.1992.
78. The development of aerospace polyimide adhesives NASA: Technical Memorandum / Clair A. K. St., Clair T. L. St. – Hampton, VA : NASA Langley Research Center, 1983. – 26 p.
79. Srinivas, S. Semicrystalline polyimides based on controlled molecular weight phthalimide end-capped 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride: synthesis, crystallization, melting, and thermal stability / S. Srinivas, F. E. Caputo, M. Graham, S. Gardner, R. M. Davis, J. E. McGrath, G. L. Wilkes // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – p. 1012–1022.
80. Yudin, V. E. Semicrystalline polyimide matrices for composites: crystallization and properties / V. E. Yudin, V. M. Svetlichnyi, G. N. Gubanova, A. L. Didenko, T. E. Sukhanova, V. V. Kudryavtsev, S. Ratner, G. Marom // *Journal Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 83. – p. 2873–2882.
81. <http://www.upilex.jp/en/upilex.html>
82. Tamai, S. Synthesis and characterization of thermally stable semicrystalline polyimide based on 3,4-oxydianiline and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride / S. Tamai, T. Kuroki, A. Shibuya, A. Yamaguchi // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – p. 2373–2378.
83. Feng, Y. Effect of molecular rigidity and hydrogen bond interaction on mechanical properties of polyimide fibers / Y. Feng, L. B. Luo, J. Huang, K. Li, B. Li, H. Wang, X. Liu // *Journal Applied Polymer Science*. – 2016. – V. 133. – p. 43677.

84. Chao, M. Synthesis and characterization of semicrystalline polyimides containing bridged linkages / M. Chao // *International Journal of Polymer Science*. – 2018. – p. 1-7.
85. Dodda, J. M. Progress in designing poly(amide imide)s (PAI) in terms of chemical structure, preparation methods and processability / J. M. Dodda, P. Belsky // *European Polymer Journal*. – 2016. – V. 84. – p. 514–537.
86. <https://www.solvay.com/en/brands/torlon-pai>
87. Koning, C. Synthesis and properties of α,ω -diaminoalkane based poly(amide-imide)s / C. Coning, L. Teuwen, B. Lacave-Goffin, J. P. Mercier // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – № 17. – p. 7247-7256.
88. Simu, G. M. Direct Dyes Derived from 4,4-diaminobenzanilide synthesis, characterization and toxicity evaluation of a disazo symmetric direct dye / G. M. Simu , S. A. Chicu, N. Morin, W. Schmidt, E. Sisu // *Turkish Journal of Chemistry*. – 2004. – V. 28. – p. 579 – 585.
89. Czajkowski, W. Sulphonated diaminobenzanilides as substitutes for benzidine in the synthesis of direct dyes / W. Czajkowski // *Dyes and Pigments*. – 1991. – V. 17. – p. 297-302.
90. Yoshihara, N. Rigid polyimide networks end-linked with tri- and tetra-armed crosslinkers / N. Yoshihara, N. Hosono, R. Ohshima, K. Totani, T. Watanabe // *Macromolecular Chemistry and Physic*. – 2014. – V. 215. – p. 988–997.
91. Ishige, R. Precise Analysis of Thermal Volume Expansion of Crystal Lattice for Fully Aromatic Crystalline Polyimides by X-ray Diffraction Method: Relationship between Molecular Structure and Linear/Volumetric Thermal Expansion / R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – № 5. – p. 2112-2123.
92. Пат. 4742150 США CO8G 73/10 Solvent resistant polyetheramideimide containing benzanilide units / J. W. Verbicky, E. A. O'Neil, M. J. Bausch; заявитель и

патентообладатель General Electric Company. – 911611; заявл. 25.09.1986; опубл. 03.05.1988.

93. Margolis, J. M. *Engineering Plastics Handbook* / J. M. Margolis. – McGraw Hill Professional, 2005. – 436 p.

94. Coté, A. P. Porous, crystalline, covalent organic frameworks / A. P. Coté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, // *Science*. – 2005. – V. 310. – p. 1166-1170.

95. Gao, C. *Hyperbranched polymers: from synthesis to applications* / C. Gao, D. Yan // *Progress of Polymer Science*. – 2004 – V. 29 – p. 183–275.

96. Voit, B. I. Hyperbranched and highly branched polymer architecture synthetic strategies and major characterization aspects / B. I. Voit, A. Lederer // *Chemistry Review*. – 2009. – V. 109. – p. 5924–5973.

97. Ghosh, A. *Porous carbons – hyperbranched polymers – polymer solvation: aromatic hyperbranched polymers: synthesis and application* / A. Ghosh, S. Banerjee, B. Voit. – Cham : Springer, 2014. – 216 p.

98. Wurm, F. *Polymer Science: A Comprehensive Reference: Hyperbranched Polymers: Synthetic Methodology, Properties, and Complex Polymer Architectures* / F Wurm, H Frey; Editors-in-Chief K. Matyjaszewski, M. Möller. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2012. - 7760 p.

99. Gao, C. *Hyperbranched polymers: synthesis, properties, and applications: promising dendritic materials: an introduction to hyperbranched polymers* / C. Gao, D. Yan, H. Frey. – New York : John Wiley & Sons, Inc, 2011. – 480 p.

100. Hawker, C. J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters / C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Frechet // *Journal of the American Chemical Societ*. – 1991. – V. 113. – № 12. – p. 4583-4588.

101. Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. Branched polymers containing A-R-B,-, type units / P. J. Flory // *Journal of the American Chemical Societ.* – 1952. – V. 74. – № 11. – p. 2718-2723.
102. Mellace, A. Hyperbranched poly(phenylene sulfide) and poly(phenylene sulfone) / A. Mellace, J. E. Hanson, J. Griepenburg // *Chemistry of Materials.* – 2005. – V. 17. – p. 1812-1817.
103. Zhuoa, L. Synthesis and characterization of pyrimidine containing hyperbranched polyimides / L. Zhuoa, K. Koua, Y. Wanga , H. Chena // *Designed Monomers and Polymers.* – 2015. – V. 18. – № 1. – p. 42-50.
104. Kricheldorf, H. R. Hyperbranched cyclic and multicyclic polymers by “a₂+b₄” polycondensations / H. R. Kricheldorf // *Journal of Polymer Science: part a: Polymer Chemistry.* – 2009. – V. 47. – p. 1971–1987.
105. Yamanaka, K. Synthesis of hyperbranched aromatic polyimides via polyamic acid methyl ester precursor / K. Yamanaka, M. Jikei, M. Kakimoto // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – p. 1111-1114.
106. Kricheldorf, H. R. New polymer synthesis. Hyperbranched poly(ester-imide)s derived from 4,5-dichlorophthalic acid / H. R. Kricheldorf, O. Bolender, T. Wollheim // *High Performance.* – 1998. – *Polymer.* – V. 10. – p. 217–229.
107. Orlicki, J. A. Synthesis and Characterization of End-Group Modified Hyperbranched Polyetherimides / J. A. Orlicki, J. L. Thompson, L. J. Markoski, K. N. Sill, J. S. Moore // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* – 2002. – V. 40. – p. 936–946.
108. Yamanaka, K. Preparation and Properties of Hyperbranched Aromatic Polyimides via Polyamic Acid Methyl Ester Precursors / K. Yamanaka, M. Jikei, M. Kakimoto // *Macromolecules.* – 2000. – V. 33. – p. 6937-6944.
109. Hao, J. Synthesis and comparison of hyperbranched aromatic polyimides having the same repeating unit by AB₂ self-polymerization and A₂ + B₃ polymerization / J. Hao, M. Jikei, M. Kakimoto // *Macromolecules.* – 2003. – V. 36. – p. 3519-3528.

110. Fang, J. Hyperbranched polyimides for gas separation applications. 1. Synthesis and characterization / J. Fang, H. Kita, K. Okamoto // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – p. 4639-4646.
111. Hao, J. Preparation of hyperbranched aromatic polyimides via A₂ + B₃ approach / J. Hao, M. Jikei, M. Kakimoto // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – p. 5372-5381.
112. Li, Q. Synthesis and characterization of thermally stable, hydrophobic hyperbranched polyimides derived from a novel triamine / Q. Li, H. Xiong, L. Pang, Q. Li, Y. Zhang, W. Chen, Z. Xu, C. Yi // *High performance polymers*. – 2014. – V. 27. – 4. – p. 426-438.
113. Yi, L. Synthesis and characterization of hyperbranched polyimides from a novel B'B₂-type triamine with tert-butyl side group / L. Yi, X. Wu, C. Shu, W. Huang, D. Yan // *Polymer*. – 2017. – V. 133. – p.171-183.
114. Liu, S. Synthesis and properties of hyperbranched polyimides derived from tetra-amine and long chain aromatic dianhydrides / S. Liu, Y. Zhang, X. Wang, H. Tan, N. Song, S. Guan // *Royal Society of Chemistry Advances*. – 2015. – V. 5. – p. 107793–107803.
115. Иржак, В. И. Архитектура полимеров / В. И. Иржак. – М. : Наука, 2012. – 368 с.
116. Markoski, L. J. Synthesis and characterization of linear-dendritic aromatic etherimide copolymers: tuning molecular architecture to optimize properties and processability / L. J. Markoski, J. L. Thompson, J. S. Moore // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – p. 5315-5317.
117. Chen, Y. Synthesis and gas permeation properties of hyperbranched polyimides membranes from a novel(A₂.B₂B'.B₂)-type method / Y. Chen, Q. Zhang, W. Sun, X. Lei, P. Yao // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 450. – p. 138–146.
118. Peter, J. Synthesis and gas transport properties of ODPA–TAP–ODA hyperbranched polyimides with various comonomer ratios / J. Peter , A. Khalyavina, J. Kriz, M. Bleha // *European Polymer Journal*. – 2009. – V. 45. – p. 1716–1727.

119. Peter, J. Synthesis of hyperbranched copolyimides and their application as selective layers in composite membranes / J. Peter, B. Kosmala, M. Bleha // *Desalination*. – 2009. – V. 245. – p. 516–526.
120. Sysel, P. Poly(imide-siloxane)s based on hyperbranched polyimides / P. Sysel, A. Patrova, M. Lanc, K. Friess // *e-Polymers*. – 2018. – V. 18. – № 2. – p. 105–110.
121. Lanc, M. Synthesis, preparation and characterization of novel hyperbranched 6FDA-TTM based polyimide membranes for effective CO₂ separation: Effect of embedded mesoporous silica particles and siloxane linkages / M. Lanc, P. Sysel, M. Soltys, F. Stepanek, K. Fonod, M. Klepic, O. Vopicka, M. Lhotka, P. Ulbrich, K. Friess // *Polymer*. – 2018. – V. 144. – p. 33-42.
122. Wang, P. Preparation of the blend membranes based on sulfonated polyetheretherketone and amine-terminated hyperbranched polyimide / P. Wang, X. Wu, H. Zhang, K. You, Z. Liu, B. Liu // *Chemical Journal of Chinese Universities*. – 2018. – V. 39. – p. 405-407.
123. Yang, Z. Engineering a hyper branched polyimide membrane for shape memory and CO₂ capture / Z. Yang, Q. Wang, T. Wang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2017. – V. 5. – p. 13823-13833.
124. Yu, H. Inserting phenylethynyl linker into triphenylamine-based hyperbranched polyimide for electively tuning memory performance / H. Yu, H. Liu, H. Tan, H. Yao, Y. Song, S. Zhu, N. Song, B. Zhang, S. Guan // *Dyes and Pigments*. – 2018. – V. 158. – p. 97–103.
125. Tan, H. Tunable memory performances of the porphyrin terminated hyperbranched polyimides / H. Tan, H. Yu, H. Yao, Y. Song, S. Zhu, Y. Tian, H. Liu, S. Guan // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 56. – p. 1953–1961.
126. Tan, H. Nonvolatile resistive memory devices based on ferrocene-terminated hyperbranched polyimide derived from different dianhydrides / H. Tan, H. Yu, Y. Song,

S. Zhu, B. Zhang, H. Yao, S. Guan // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 56. – p. 505–513.

127. Tan, H. Tuning electrical memory properties by varying terminal moieties of functional hyperbranched polyimides / H. Tan, H. Yu, H. Yao, Y. Song, S. Zhu, N. Song, K. Shi, B. Zhang, S. Guan // *Dyes and Pigments*. – 2018. – V. 151. – p. 179–186.

128. Suna, N. Electroactive (A₃+B₂)-type hyperbranched polyimides with highly stable and multistage electrochromic behaviors / N. Suna, S. Menga, Z. Zhou, D. Chao, Y. Yuc, K. Sua, D. Wanga, X. Zhao, H. Zhou, C. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 256. – p. 119–128.

129. Li, Q. The preparation of heparin-like hyperbranched polyimides and their antithrombogenic, antibacterial applications / Q. Li, J. Li, G. Liao, Z. Xu // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2018. – V. 29. – p. 126.

130. Nabae, Y. Aerobic oxidation of benzyl alcohol over TEMPO-functionalized polyimide as a heterogeneous catalyst / Y. Nabae, M. Mikuni, N. Takusari, T. Hayakawa, M. Kakimoto // *High Performance Polymers*. – 2017. – V. 29. – № 6. – p. 646-650.

131. Ye, W. Six-arm star-shaped polymer with cyclophosphazene core and poly(ϵ -caprolactone) arms as modifier of epoxy thermosets / W. Ye, W. Wei, X. Fei, R. Lu, N. Liu, J. Luo, Y. Zhu, X. Liu // *Journal Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 134. – p. 44384.

132. Knischka, R. Functional Poly(ethylene oxide) Multiarm Star Polymers: Core-First Synthesis Using Hyperbranched Polyglycerol Initiators / R. Knischka, P. J. Lutz, A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – № 2. – p. 315-320.

133. Z. Shi “Arm-first” approach for the synthesis of star-shaped stereoregular polymers through living coordination polymerization / Z. Shi, F. Guo, R. Tan, H. Niu, T. Li, Y. Li // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – p. 1449-1453.

134. McKenzie, T. G. Synthesis of high-order multiblock core cross-linked star polymers / T. G. McKenzie, J. M. Ren, D. E. Dunstan, E. H. H. Wong, G.G. Qiao // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 54. – p. 135–143.
135. Khanna, K. Miktoarm star polymers: advances in synthesis, self-assembly, and applications / K. Khanna, S. Varshney, A. Kakkar // *Polymer Chemistry*. – 2010. – V. 1. – p. 1171-1185.
136. Gao, H. Synthesis of Miktoarm Star Polymers via ATRP Using the “In-Out” Method: Determination of Initiation Efficiency of Star Macroinitiators / H. Gao, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – p. 7216-7223
137. Deng, G. Synthesis of ABC-type miktoarm star polymers by “click” chemistry, ATRP and ROP / G. Deng , D. Ma , Z. Xu // *European Polymer Journal*. – 2007. – V. 43. – p. 1179–1187.
138. Wu, W. Star polymers: Advances in biomedical applications / W. Wu, W. Wang, J. Li // *Progress in Polymer Science*. – 2015. – V. 46. – p. 55-85.
139. Sudo, Y. Star-shaped thermoresponsive polymers with various functional groups for cell sheet engineering / Y. Sudo, R. Kawai, H. Sakai, R. Kikuchi, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto // *Langmuir*. – 2018. – V. 34. – p. 653–662.
140. Yang, D. Nano-star-shaped polymers for drug delivery applications / D. Yang, M. N. N. L. Oo, G. R. Deen, Z. Li, X. J. Loh // *Macromolecules. Rapid Communications*. 2017. – p. 1700410
141. Liu, C.-F. Star-shaped single-polymer systems with simultaneous RGB emission: design, synthesis, saturated white electroluminescence and amplified spontaneous emission / C.-F. Liu, Y. Jiu, J. Wang, J. Yi, X.-W. Zhang, W.-Y. Lai, W. Huang // *Macromolecules*. – 2016. – V. 497. – p. 2549-2558.
142. Aimi, J. Phthalocyanine-cored star-shaped polystyrene for nano floating gate in nonvolatile organic transistor memory device / J. Aimi, C.-T. Lo, H.-C. Wu, C.-F. Huang, T. Nakanishi, M. Takeuchi, W.-C.Chen // *Advanced Electronic Materials*. – 2016. – V. 2. – p. 1500300.

143. Hadjichristidis, N *Polymer Science: A Comprehensive Reference: polymers with star-related structures: synthesis, properties, and applications* / N Hadjichristidis, M Pitsikalis, H Iatrou, P Driva, G Sakellariou, M Chatzichristidi; Editors-in-Chief K. Matyjaszewski, M. Möller. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2012. - 7760 p
144. Ren, J. M. *Star Polymers* / J. M. Ren, T. G. McKenzie, Q. Fu, E. H. H. Wong, J. Xu, Z. An, S. Shanmugam, T. P. Davis, C. Boyer, G. G. Qiao // *Chemical Review*. – 2016. – V. 116. – № 12. – p. 6743-6836.
145. Jagur-Grodzinski, J. *Functional Polymers by Living Anionic Polymerization* / J. Jagur-Grodzinski // *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – V. 40. – p. 2116–2133.
146. Uchiyama, M. *Thioether-Mediated Degenerative Chain-Transfer Cationic Polymerization: A Simple Metal-Free System for Living Cationic Polymerization* / M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – № 16. – p. 5533-5542.
147. Braunecker, W. A. *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives* / W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski // *Progress of Polymer Science*. – 2007. – V. 32. – p. 93–146.
148. Gao, H. *Synthesis of star polymers by a combination of ATRP and the “Click” coupling method* / H. Gao, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – p. 4960-4965.
149. Hoogenboom, R. *Synthesis of star-shaped poly(ϵ -caprolactone) via ‘click’ chemistry and ‘supramolecular click’ chemistry* / R. Hoogenboom, B. C. Moore, U. S. Schubert // *Chemical Communications*. – 2006. – p. 4010-4012.
150. Schaeffgen, J. R. *Synthesis of multichain polymers and investigation of their viscosities* / J. R. Schaeffgen, P. J. Flory // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – V. 70. – № 8. – p. 2709-2718.
151. Yan, D. *Kinetic model of star-branched polycondensation* / D. Yan, Z. Zhou, H. Jiang, G. Wang // *Macromolecular Theory Simulations*. 1998. – V. 7. – p. 13-18.

152. Burchard, W. Solution Properties of Branched Macromolecules / W. Burchard // *Advances in Polymer Science*. – 1999. – V. 143. – p. 113-194.
153. Gao, H. Development of star polymers as unimolecular containers for nanomaterials / H. Gao // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2012. – V. 33. – p. 722-734.
154. Sugi, R. Well-defined star-shaped aromatic polyamides from chain-growth polymerization of phenyl 4-(alkylamino)benzoate with multifunctional initiators / R. Sugi, Y. Hitaka, A. Yokoyama, T. Yokozawa // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – p. 5526-5531.
155. Yokoyama, A. Converting Step-Growth to Chain-Growth Condensation Polymerization / A. Yokoyama, T. Yokozawa // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – № 12. – p. 4093-4101.
156. Yokozawa, T. Chain-growth polycondensation: living polymerization nature in polycondensation and approach to condensation polymer architecture / T. Yokozawa; A. Yokoyama // *Polymer Journal*. – 2004. – V. 36. – №. 2. – p. 65-83.
157. Yokozawa, T. Chain Polymerization in Solid-Liquid Phase. Condensative synthesis of polyesters with a defined molecular weight and a narrow molecular weight distribution by polycondensation / T. Yokozawa, H. Suzuki // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121. – p. 11573-11574.
158. Kricheldorf, H. R. Polycondensation of 'a_n' or 'a₂+bn' Monomers - A Comparison / H. R. Kricheldorf // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2007. – V. 28. – p. 1839–1870.
159. Takeichi, T. Star and Linear Imide Oligomers Containing Reactive End Caps: Preparation and Thermal Properties / T. Takeichi, J. K. Stille // *Macromolecules*. – 1986. – V. 19. – № 8. – p. 2093-2102.
160. Yin, Y. Synthesis and gas permeation properties of star-like poly(ethylene oxide)s using hyperbranched polyimide as central core / Y. Yin, L. Yang, M. Yoshino, J. Fang,

K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto // *Polymer Journal*. – 2004. – V. 36. – № 4. – p. 294-302.

161. Development of processable PMR-type polyimides with star-branched structures / Nguyen B. N., Eby R. K. – Hampton, VA : NASA Langley Research Center, 1999. – 2 p.

162. Suda, T. Syntheses of sulfonated star-hyperbranched polyimides and their proton exchange membrane properties / T. Suda, K. Yamazaki, H. Kawakami // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – p. 4641–4646.

163. 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.

164. 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.

165. Smith, K. J. Spherical, particulate poly(ether ketone ketone) by a Friedel Crafts dispersion polymerisation / K. J. Smith, I. D. H. Towle, M. G. Moloney // *Royal Society of Chemistry Advances*. – 2016. – V. 6. – p. 13809-13819.

166. Солдато́ва, А. Е. Синтез тетрафункциональных ароматических аминов и звездообразных олигоимидов на их основе по схеме B₄+AB / А. Е. Солдато́ва, А. Ю. Цегельская, Г. К. Семенова, И. Г. Абрамов, А. А. Кузнецов // *Известия Академии наук*. – 2018. – №. 11. – с. 2152-2154.

167. Shevelev, S.A. Reaction of 1,3,5-trinitrobenzene with phenols: synthesis of 3,5-dinitrophenyl aryl ethers / S. A. Shevelev, M. D. Dutov, I. A. Vatsadze, O. V. Serushkina, A. L. Rusanov, A. M. Andrievskii // *Mendeleev Communications*. – 1995. – V. 5. – № 4. – p. 157-158.

168. 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.
169. Бузин П. В. Синтез линейных и сверхразветвленных полиимидов на основе мономеров АВ и АВ₂ типа: Автореф. дисс. канд хим.наук. – М.: ИСПМ РАН, 2005. - 24 с.
170. Пат. 2235738 Российская Федерация, C08G73/10. Одностадийный способ получения полиимидов на основе аминифеноксифталевых кислот [Текст] / 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. – 2003104865/04; заявл. 19.02.2003; опубл. 10.09.2004, Бюл. № 25. – 14 с.
171. 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.
172. 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.
173. Grubea, M. Revisiting very disperse macromolecule populations in hydrodynamic and light scattering studies of sodium carboxymethyl celluloses / M. Grubea, I. Perevyazkoc, T. Heinzea, U. S. Schuberta, I. Nischanga // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – V. 229. – p. 115452.
174. Grube, M. POx as an Alternative to PEG? A Hydrodynamic and Light Scattering Study / M. Grube, M. N. Leiske, U. S. Schubert, I. Nischang // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – p. 1905–1916.

175. Kim, S. On-line measurement of the RMS radius of gyration and molecular weight of polyimide precursor fractions eluting from a size-exclusion chromatograph / S. Kim, P. M. Cotts, W. Volksen // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 1992. – V. 30. – p. 177–183.

ПРИЛОЖЕНИЕ*Список сокращений и обозначений*

BOC₂O – Ди-трет-бутилдикарбонат

C₅H₅N – Пиридин

M_n – среднечисловая молекулярная масса

M_w – средневесовая молекулярная масса

N-МП – N-метил-2-пирролидон

PEEK – полиэфирэфиркетон

T_g – температура стеклования

T_m – температура плавления

Ан – Анилин

АФЛ – 9,9'-бис-(4-аминофенил)-флуорен

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]

БК – Бензойная кислота

ВКП БК – высокотемпературная каталитическая поликонденсация в расплаве бензойной кислоты

ГМДА – 1,6-гексаметилендиамин

ГПХ – гель проникающая хроматография

Диангидрид А – 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевый ангидрид)

ДАБ – 4,4'-диаминобензанилид

ДАБК – 3,5-диаминобензойная кислота

ДАБКО – 1,4-диазабцикло[2,2,2]октан

Диамин А – 2,2'-пропилидендифенилоксианилин

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

ДМАА – N,N-диметилацетамид

ДМДА – 1,12-додекаметилендиамин

ДМФА – N,N-диметилформаид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЗОИ – звездообразные олигоимиды

ЗП – звездообразные полимеры

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

ОАИ – олигоамидоимид

ОДА – 4,4'-оксидианилин

ПАИ – полиамидоимиды

ПАК – полиамидокислота

ПИ – полиимиды

СВР – сверхразветвленные

СПАИ – сополиамидоимид

СР – сильно разветвлённые

ТАФБ – 1,4-фенилен-бис-(5-окси-1.3-фенилендиамин)

ТАФТ – 2,4,6-трис(4-аминофеноксиг)толуол

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – Тетрогидрофуран

ТМА – термомеханический анализ

ТФУК – Трифторуксусная кислота

ТФФ – Трифенилфосфит

УА – Уксусный ангидрид

ФА – Фталевый ангидрид

ШУУР – широкоугловое рентгеновское рассеяние

ЭА – с-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрид

Перечень рисунков

Рисунок 1 – Схема реакции образования полиимидов.....	13
Рисунок 2 – Кинетическая схема образования полиимидов.....	16
Рисунок 3 – Механизм катализа реакции ацилирования модельных соединений бензойной кислотой [50].....	19
Рисунок 4 – Пирамида полимеров [71]	21
Рисунок 5 – Термомеханические кривые аморфных и частично кристаллических полимеров [72].....	22
Рисунок 6 – Полиалканимид ПАИ-12 [®] или Катах [®]	24
Рисунок 7 – Структуры частично кристаллических полиимидов на основе диангирида 3,3,4,4-бифенилтетракарбоновой кислоты и диаминов 1,3-бис(4-аминофеноксифенола) и додекаметиленамина [75].....	25
Рисунок 8 – Структура ПИ на основе диангирида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты и 4,4'-оксидианилина.....	27
Рисунок 9 – Структура ПИ на основе диангирида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты и 3,4'-оксидианилина	27
Рисунок 10 – Структуры мономеров [83]	28
Рисунок 11 – Структуры мономеров [84]	29
Рисунок 12 – Структура ПАИ Торлон [®]	30
Рисунок 13 – Общая формула ПАИ, полученными на основе ТМА и 4,4'-диаминобутана.....	30

Рисунок 14 – 4,4'-диаминобензанилид	31
Рисунок 15 – Полиамидоимид на основе 4,4'-диаминобензанилида и диангидрида А	32
Рисунок 16 – Структура сверхразветвлённого полимера, полученного по схеме AB_2	35
Рисунок 17 – Сверхразветвлённые полимеры, полученные по схеме AB_n [99].....	37
Рисунок 18 – Образование сверхразветвлённых полимеров по схеме A_2+B_3	38
Рисунок 19 – Имидосодержащий AB_n -мономер [106]	39
Рисунок 20 – Имидосодержащий AB_n -мономер [107]	39
Рисунок 21 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме AB_n [105].....	40
Рисунок 22 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_3 [110]	41
Рисунок 23 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_3+B_2 [111]	42
Рисунок 24 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_3 [112]	43
Рисунок 25 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_3 [113]	44
Рисунок 26 – Схема синтеза СВР ПИ по схеме A_2+B_4 [114]	44
Рисунок 27 – Схема синтеза СВР ПИ [123].....	47
Рисунок 28 – Схема синтеза СВР ПИ с аминокромоароматическими концевыми фрагментами [127].....	48
Рисунок 29 – Схема синтеза СВР ПИ [128].....	48
Рисунок 30 – Схема синтеза СВР ПИ [129].....	49
Рисунок 31 – СВР ПИ, модифицированный ТЕМРО-группами [130].....	50
Рисунок 32 – Разнообразие звездообразных полимеров [138].....	51
Рисунок 33 – Схемы вариантов цепной поликонденсации [156].....	55
Рисунок 34 – Схема получения полиамидных ЗП [154]	56
Рисунок 35 – Схема синтеза ЗП по схеме $B_4+A_2+B_2$ [17].....	58
Рисунок 36 – Схема синтеза ЗП на основе СВР полимера [160].....	59
Рисунок 37 – ЗП полиимиды с ядром из СВР полиимида [162].....	61
Рисунок 38 – Схема синтеза ПАИ на основе ДАБ и Диангидрида А	87
Рисунок 39 – ИК-спектры ОАИ-I (1) и ПАИ-I (2)	88
Рисунок 40 – Дифрактограммы ШУРР ОАИ-I (1) и ПАИ-II (2)	89

Рисунок 41 – ИК-спектры порошкообразного ПАИ-II (1), пленка ПАИ-II (2) и ПАИ-III (3)	91
Рисунок 42 – Дифрактограммы ШУРР ПАИ-II (1) и ПАИ-III (2)	92
Рисунок 43 – Термограммы ДСК ОАИ-I (порошок, синтез ВКПБК) (первое (1) и второе (2) сканирование) и ПАИ-I (3) (пленка, горячее прессование ОАИ-I)	93
Рисунок 44 – Термограммы ДСК ПАИ-II (химическая имидизация, порошок) (первое (1) и второе (2) сканирование) и ПАИ-III (термическая имидизация, пленка)	94
Рисунок 45 – Кривые ТГА образцов ПАИ, полученные в атмосфере воздуха (а) и в атмосфере азота (б)	95
Рисунок 46 – Термограмма ТМА ПАИ-I (1) и ПАИ-I после длительной термической обработки (2).....	96
Рисунок 47 – Реологические кривые зависимостей вязкости (а) и напряжения сдвига (б) для ОАИ-I (1), ПАИ-II (2) и Ultem 1000® (3).....	97
Рисунок 48 – Кривая зависимости напряжения от деформации ПАИ-I (пленка) ..	98
Рисунок 49 – Схема синтеза тетрааминов БДАБФФ (а) и БДАБОФ (б)	102
Рисунок 50 – ¹ H ЯМР-спектр N-Вос-ДАБК.....	103
Рисунок 51 – ¹ H ЯМР-спектры N-Вос-БДАБОФ (а) и N-Вос-БДАБФФ (б)	104
Рисунок 52 – ¹ H ЯМР-спектры тетрааминов БДАБФФ (а) и БДАБОФ (б).....	105
Рисунок 53 – Схема синтеза диэфирдикарбоната - диангидридного компонента в латентной форме.....	106
Рисунок 54 – Схема синтеза СР ПИ	108
Рисунок 55 – ИК-спектры ТАФБ (1) и СР-I (2).....	109
Рисунок 56 – ¹ H ЯМР-спектры ТАФБ (1) и СР-I (2).....	109
Рисунок 57 – ИК-спектры тетраамина БДАБОФ (1) и СР-II (2)	110
Рисунок 58 – ИК-спектры тетраамина БДАБФФ (1) и СР-III (2).....	111
Рисунок 59 – ¹ H ЯМР-спектры тетраамина БДАБОФ (1) и СР-II (2)	111
Рисунок 60 – ¹ H ЯМР-спектры тетраамина БДАБФФ (1) и СР-III (2).....	112
Рисунок 61 – Хроматограмма ГПХ СР-I.....	113
Рисунок 62 – ¹ H ЯМР-спектры СВР-I (1), СВР-I-ац (2) и СВР-I-ФА (3).....	115

Рисунок 63 – Превращение АФФК в АВ'	117
Рисунок 64 – Схема синтеза трёхлучевых звездообразных олигоимидов	119
Рисунок 65 – ИК-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-40 (2), ЗОИ-I-100 (3).....	120
Рисунок 66 – Модельная реакция ТАФТ с фталевым ангидридом.....	120
Рисунок 67 – ¹ H ЯМР-спектры ТАФТ (1), ТАФТ-ФА (2), ЗОИ-I-10 (3) и ЗОИ-I-40 (4)	122
Рисунок 68 – ¹ H ЯМР-спектры и ОИ АФФК (1) и ЗОИ-I-10 (2)	122
Рисунок 69 – Кривые ГПХ ЗОИ-I.....	123
Рисунок 70 – Термограммы ДСК образцов ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-20 (2), ЗОИ-I-40 (3) и ЗОИ-I-100 (4).....	125
Рисунок 71 – ¹ H ЯМР-спектр АФФК-ФА-ТАФТ.....	126
Рисунок 72 – Хроматограммы ГПХ АФФК-ФА-ТАФТ и АФФК-ФА-Ан.....	127
Рисунок 73 – ИК-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-10-Ац (2) и ЗОИ-I-10-ЭА (3).....	128
Рисунок 74 – ¹ H ЯМР-спектры ЗОИ-I-10 (1), ЗОИ-I-10-Ац (2) и ЗОИ-I-10-ЭА (3)	129
Рисунок 75 – Термограммы ДСК ЗОИ-I-20-Ац (1): ЗОИ-I-20-ЭА (2-1-ое скан-е), ЗОИ-I-10-ЭА (3-2-ое скан-е)	130
Рисунок 76 – Схема синтеза тетралучевых звездообразных олигоимидов ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV	131
Рисунок 77 – ИК-спектры тетралучевых ЗОИ-II-10 (1), ЗОИ-III-10 (2) и ЗОИ-IV-10	132
Рисунок 78 – ¹ H ЯМР-спектры ТАФБ (1), ЗОИ-II-10 (2) и ЗОИ-II-20 (3)	133
Рисунок 79 – ¹ H ЯМР-спектры ЗОИ-IV-10 (1) и ЗОИ-III-10 (2).....	133
Рисунок 80 – Кривые ГПХ для ЗОИ-II (а), ЗОИ-III (б) и ЗОИ-IV (в)	135
Рисунок 81 – ГПХ хроматограммы ЗОИ-IV-10, ЗОИ-IV-20 и ЗОИ-IV-40.....	136
Рисунок 82 – ГПХ хроматограммы ЗОИ-IV-10, полученные с использованием разных детекторов: рефрактометрического, светорассеяния и спектрофотометрического.....	137
Рисунок 83 – Ацетамидные фрагменты ЗОИ-II-10-ац (а), ТАФБ-ац (б) и ЗОИ-II-4-ац; ¹ H ЯМР-спектры ТАФБ-ац (1), ЗОИ-II-4-ац (2) и ЗОИ-II-10-ац (3).....	140

Перечень таблиц

Таблица 1 – Структуры частично кристаллических полимеров и их свойства.....	26
Таблица 2 – Мономеры и реагенты	65
Таблица 3 – Растворители	69
Таблица 4 – Результаты титрования.....	72
Таблица 5 – Загрузки мономеров для синтеза СПАИ	75
Таблица 6 – Загрузки для синтеза СР ПИ.....	77
Таблица 7 – Загрузки для синтеза ЗОИ-I.....	80
Таблица 8 – Загрузки исходных веществ для синтеза тетралучевых звёзд	83
Таблица 9 – Свойства частично кристаллических ПАИ.....	86
Таблица 10 – Свойства сополимеров ПАИ с различными диаминами	99
Таблица 11 – Мономеры для синтеза СР полиимидов.....	107
Таблица 12 – Молекулярно-массовые характеристики трёхлучевых ЗОИ.....	124
Таблица 13 – Свойства трёхлучевых ЗОИ.....	125
Таблица 14 – Молекулярно-массовые характеристики АФФК-ФА-ТАФТ и АФФК-ФА-Ан	127
Таблица 15 – Тетралучевые ЗОИ-II, ЗОИ-III и ЗОИ-IV	132
Таблица 16 – Молекулярно-массовые характеристики тетралучевых ЗОИ	134
Таблица 17 – Молекулярно-массовые характеристики ЗОИ, определенные ГПХ с детектором светорассеяния	136
Таблица 18 – Свойства тетралучевых ЗОИ	138

Перечень формул

Формула 1 – Расчет степени ветвления	36
Формула 2 – Уравнение для определения точки гелеобразования.....	45
Формула 3 – Полидисперсность ЗП.....	53
Формула 4 – Уравнения для скорости, выражающие скорость автополиконденсации (1), скорость реакции поликонденсации мономеров В и АФФК (2) и их отношение (3).....	118

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает огромную благодарность своему научному руководителю *профессору д. х. н. Александру Алексеевичу Кузнецову* за чуткое руководство, переданные знания и практические навыки, а также отдельно хочется поблагодарить за невероятно вдохновляющую и творческую атмосферу в Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН.

Автор благодарит *к. х. н. Анну Юрьевну Цегельскую* за непрерывную практическую помощь, а также объяснение и обсуждение некоторых теоретических вопросов, *к. х. н. Галину Константиновну Семенову* за поддержку, ценные советы в экспериментальной работе, а также при работе с научно-технической литературой.

Автор выражает признательность *всем сотрудникам Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН* за благоприятную рабочую атмосферу и помощь в решении самых разнообразных вопросов.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИСПМ РАН *Монаховой К. З.* за исследование механических свойств полимеров, *к. ф.-м. н. Куркину Т. С.* за рентгеноструктурные исследования, а также сотруднику Центра коллективного пользования ИСПМ РАН *Черкаеву Г. В.* за данные 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 данные и помощь в интерпретации ИК-спектров.

Автор благодарит свою *семью* за постоянную поддержку и заботу на каждом этапе этого пути.