

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

ЧУЧАЛОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ
НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в лаборатории высокомолекулярных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

Сапожников Дмитрий Александрович, кандидат химических наук,
заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии
наук.

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	3
Введение.....	5
1. Литературный обзор	12
1.1. Ароматические полиимиды.....	12
1.2. Кислотный катализ в синтезе полиимидов.....	13
1.3. Ароматические полиимиды с боковыми карбоксильными группами.....	15
1.4. Синтез карбоксилсодержащих полиимидов.....	16
1.4.1. Двухстадийный метод.....	16
1.4.2. Одностадийный метод	22
1.5. Превращения карбоксилсодержащих полиимидов.....	23
1.5.1. Декарбоксилирование	24
1.5.2. Взаимодействие со спиртами	27
1.5.3. Взаимодействие с диаминами	28
1.5.4. Образование солей	30
1.6. Свойства карбоксилсодержащих полиимидов	32
1.7. Применение карбоксилсодержащих полиимидов.....	40
1.7.1. Газоразделительные мембраны.....	40
1.7.2. Электрохимические устройства.....	67
1.7.3. Гидро- и аэрогели	71
1.7.4. Защитные покрытия	75
1.7.5. Прочие области применения	75
2. Обсуждение результатов	78
2.1. Синтез карбоксилсодержащих (поли)имидов	78
2.1.1. Очистка 3,5-диаминобензойной кислоты	78
2.1.2. Модельное соединение	81
2.1.3. Жесткоцепные карбоксилсодержащие гомополиимиды.....	84
2.1.4. Гибкоцепные карбоксилсодержащие полиимиды с мостиковыми группами.....	84
2.1.6. Карбоксилсодержащие полиимиды с атомами галогенов	94
2.1.7. Масштабирование синтеза карбоксилсодержащих полиимидов	98

2.1.8. Синтез карбоксилсодержащих полиимидов в N-бутил-2-пирролидоне.....	99
2.2. Свойства карбоксилсодержащих полиимидов	103
2.2.1. Растворимость.....	103
2.2.2. Стабильность растворов	105
2.2.3. Исследование полиэлектролитного эффекта.....	107
2.2.5. Тепло- и термостойкость карбоксилсодержащих полиимидов	109
2.2.6. Механические и оптические свойства пленок из карбоксилсодержащих полиимидов.....	113
2.3. Применение карбоксилсодержащих полиимидов <i>in situ</i>	121
2.3.1. Защитные покрытия кварцевых световодов	121
2.3.2. Газоразделительные мембраны.....	136
3. Экспериментальная часть.....	141
3.1. Исходные вещества и растворители.....	141
3.2. Синтез модельного соединения и карбоксилсодержащих полиимидов.....	143
3.3. Изготовление световодов с покрытиями	148
3.4. Изготовление полимерных пленок	149
3.5. Измерение газопроницаемости полимерных мембран.....	149
3.6. Методы исследований полимеров, пленок и световодов.....	150
3.6.1. Исследование полимеров и мономеров	150
3.6.2. Измерение прочности световодов с полимерными покрытиями ...	152
4. Результаты и выводы	155
5. Перечень условных сокращений и обозначений	157
6. Список использованной литературы.....	160
7. Основные публикации по теме диссертации	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Ароматические полиимиды (ПИ) являются уникальным и наиболее известным классом полигетероариленов. Они обладают рядом привлекательных свойств: высокой термо- и теплостойкостью, химической, радиационной, криогенной устойчивостью, механической прочностью и т.д. Комплекс данных свойств позволяет использовать ПИ в самых разнообразных областях, в том числе в жестких условиях: авиастроении, космической промышленности, нефтегазовой отрасли, энергетике, микроэлектронике и др. К настоящему времени их производство освоено во многих странах. На основе ПИ изготавливаются практически все виды полимерных изделий: пленки, пластмассы, покрытия, волокна, мембраны, гибкие печатные платы, пеноматериалы, пресс-порошки, угле- и стеклопластики, заливочные компаунды и т.д. [1].

Со второй половины XX века ПИ начали привлекать повышенное внимание исследователей и производителей высокотехнологичных материалов. С тех пор количество публикаций по данному классу ВМС неуклонно растет. Так, согласно базе данных Scopus, только за 2024 г. было опубликовано более 2300 работ, посвященных полиимидам.

Химия полиимидов является хорошо изученной. Известны различные методы их синтеза, основанные на использовании значительного количества коммерчески доступных мономеров. Кроме того, свойства полиимидов могут существенно меняться при незначительных изменениях в их строении. В частности, изучается влияние строения диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот на такие параметры, как тепло-, термо- и влагостойкость, оптическая прозрачность формируемых пленок и стабильность их размеров при повышенных/пониженных температурах, газопроницаемость и т.д.

В последнее десятилетие внимание исследователей привлекли синтез и применение полиимидов с боковыми карбоксильными группами (КПИ). Это обусловлено тем, что наличие дополнительных функциональных групп открывает возможности дальнейшей модификации КПИ для получения требуемых свойств. Они перспективны в мембранных технологиях, электро- и фотохимии (электро- и фотохимических устройствах), из них изготавливают покрытия, связующие, аэрогели и т.д.

Ранее в ИНЭОС РАН был разработан синтез ПИ одностадийной высокотемпературной поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в растворе [2], а также была продемонстрирована возможность их применения в качестве защитных покрытий [3]. Однако для синтеза высокомолекулярных ПИ таким способом требуется, как правило, применение катализатора, что приводит к необходимости выделения и очистки полимера.

Степень разработанности темы исследования. Наиболее известным и коммерциализированным методом синтеза КПИ (производятся компаниями FUJIFILM и Akron Polymer Systems), как и большинства некарбоксилированных аналогов, является двухстадийная реакция диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов с образованием промежуточного продукта – полиамидокислоты (ПАК). Циклодегидратация ПАК, приводящая к образованию ПИ, осуществляется термическим или химическим способом. Однако такой подход имеет ряд недостатков, включающих нестабильность и сложность хранения ПАК, кроме того, в полученном полимере зачастую остаются незациклизовавшиеся амидокислотные фрагменты, что ухудшает свойства материалов и снижает срок их службы. Встречаются единичные работы, посвященные одностадийному синтезу КПИ с использованием катализатора. При этом реакцию проводят в *m*-крезоле, что также накладывает ряд ограничений и приводит к дополнительным издержкам. До проведения данного исследования

в литературе отсутствовали сведения о возможности получения высокомолекулярных КПИ одностадийным способом без традиционно применяемого катализатора кислотного или основного типа.

Цель работы: разработать метод синтеза высокомолекулярных карбоксилсодержащих гомо- и сополиимидов одностадийной высокотемпературной поликонденсацией различных диангидридов тетракарбоновых кислот, 3,5-диаминобензойной кислоты и прочих диаминов в качестве сомономеров в N-метил-2-пирролидоне и менее токсичном N-бутил-2-пирролидоне без использования катализатора; оценить эффект различной доли 3,5-диаминобензойной кислоты в реакционной смеси на синтез и свойства карбоксилсодержащих полиимидов, а также формируемых *in situ* материалов.

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

- Одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в N-метил-2-пирролидоне и менее токсичном N-бутил-2-пирролидоне синтезировать и охарактеризовать карбоксилсодержащие гомо- и сополиимиды различного строения на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и других сомономеров.
- Установить влияние 3,5-диаминобензойной кислоты на скорость нарастания молекулярной массы и свойства образующихся карбоксилсодержащих полиимидов.
- Оценить универсальность нового метода синтеза карбоксилсодержащих полиимидов, используя диангидриды тетракарбоновых кислот и диамины различной реакционной способности и строения.
- Изучить возможность масштабирования нового способа получения высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов.
- Применить полученные полиимидные лаки *in situ* в изготовлении защитных покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран.

Научная новизна работы

- Впервые одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией в растворе без катализатора синтезированы высокомолекулярные органорастворимые гомо- и сополиимиды на основе 3,5-диаминобензойной кислоты.
- Впервые установлен автокаталитический характер синтеза карбоксилсодержащих полиимидов и показан эффект 3,5-диаминобензойной кислоты на скорость нарастания молекулярной массы полимера.
- Впервые осуществлен синтез высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов в N-бутил-2-пирролидоне, который классифицируется как более безопасный растворитель по сравнению с N-метил-2-пирролидоном.

Теоретическая и практическая значимость работы

Показано, что разработанный метод синтеза применим для синтеза высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов. Данный метод является простым, эффективным, универсальным и масштабируемым. Он позволяет синтезировать полимеры с различными фрагментами в основной и боковых цепях и варьируемой степенью карбоксилирования, а полученные в N-метил-2-пирролидоне или N-бутил-2-пирролидоне лаки использовать *in situ*, минуя стадии выделения и очистки полимеров, в изготовлении различных функциональных изделий. В частности, продемонстрирована перспективность использования полученных полимерных лаков в изготовлении высокотермостабильных защитных покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных, исследовании синтеза карбоксилсодержащих полиимидов, использовании полученных растворов для изготовления защитных покрытий, газоразделительных мембран и изучении их свойств.

Строение и свойства полученных КПИ изучены комплексом физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопией, ЯМР-спектроскопией, гель-проникающей хроматографией (ГПХ), термогравиметрическим и термомеханическим анализами (ТГА и ТМА), деформационно-прочностными испытаниями плёнок. Полимерные лаки наносили на кварцевый волоконный световод в процессе его вытяжки на вытяжной башне в Научном центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН (НЦВО РАН). Прочность световодов измеряли методом двухточечного изгиба. Газопроницаемость полиимидных пленок измеряли на специальных установках в ООО "ТЕКОН МТ" и Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Универсальный и масштабируемый автокаталитический синтез карбоксилсодержащих полиимидов.
- Синтез широкого круга высокомолекулярных карбоксилсодержащих гомо- и сополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты.
- Результаты исследования влияния содержания 3,5-диаминобензойной кислоты на скорость нарастания молекулярной массы полимера, его механические свойства, тепло- и термостойкость.
- Результаты исследования первичных защитных покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран, полученных непосредственно из растворов синтезированных карбоксилсодержащих полиимидов.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов определяется надежностью применявшихся методов исследования, воспроизводимостью значений измеряемых параметров в многочисленных экспериментах, а также использованием устоявшихся в мировой научной практике методик синтеза, анализа и интерпретации результатов.

Апробация работы

Основные результаты научно-квалификационной работы представлены на Всероссийских конференциях с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» и «Химия элементоорганических соединений и полимеров - 2024» (Москва, 18-22 ноября 2019 г., 18-22 ноября 2024 г.), Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры — 2024» (Москва, 1-3 июля 2024 г.), Всероссийской конференции по волоконной оптике (Пермь, 5-8 октября 2021 г.), I-ой и II-ой Коршаковских Всероссийских с международным участием конференциях «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 18-20 февраля 2019 г. и 24-26 февраля 2021 г.), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» и «Ломоносов-2020» (Москва, 8-12 апреля 2019 г. и 10-27 ноября 2020 г.), STEP11 - Polyimides and High Performance Polymers (Montpellier, France, 2-5 June 2019 y.), Всероссийской научно-технической конференции «Оптические технологии, материалы и системы» «Оптотех-2017» (Россия, 14-15 декабря 2017 г.).

По результатам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, получен 1 патент РФ, представлено 10 устных и стендовых докладов.

Личный вклад автора

Заключается в анализе литературных источников в области синтеза, изучения свойств и применения карбоксилсодержащих полиимидов, формулировке цели и задач исследования, планировании и выполнении экспериментальных работ по синтезу и исследованию свойств полимеров, изготовлении и тестировании покрытий световодов в сотрудничестве с НЦВО им. Е.М. Дианова РАН, газоразделительных мембран в сотрудничестве с ООО

"ТЕКОН МТ" и ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, обсуждении, анализе и оформлении полученных результатов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (228 наименований). Работа изложена на 189 страницах, содержит 75 рисунков и 21 таблицу.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Ароматические полиимиды

Bogert и Renshaw впервые в 1908 г. описали синтез ПИ поликонденсацией эфиров или ангидрида 4-аминофталевой кислоты [1]. Однако высокомолекулярный ПИ был получен лишь в 1955 г., а уже в конце 1960-х годов компания Dupont представила первую коммерчески доступную полиимидную пленку с торговой маркой Kapton H [4]. С тех пор, благодаря комплексу присущих им свойств, ароматические ПИ заняли важнейшее место в ряду высокотермостабильных конденсационных полимеров. Значительная термическая стабильность ароматических ПИ является следствием их жесткого ароматического строения. В настоящее время на их основе выпускаются разнообразные высокотехнологичные изделия: пены, волокна, пленки и покрытия, мембраны, датчики, дисплеи на органических светодиодах (OLED) и др. [1, 5]. Несмотря на это, работы по получению новых полиимидов и изготовлению на их основе пластиков, пенопластов [6] и углепластиков [7], удовлетворяющих возрастающим требованиям, становятся все более актуальными. Стремление исследователей добиться сочетания требуемого комплекса свойств способствует разработке и синтезу новых мономеров и ПИ на их основе [1].

ПИ получают, как правило, двухстадийным и, в гораздо меньшей степени, одностадийным методами с использованием различных мономеров: диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот (ТКК), диизоцианатов и диангидридов ТКК, диаминов и дитиоангидридов, силилированных диаминов и диангидридов ТКК, солей ТКК или их диэфиров с диаминами, а также взаимодействием имидсодержащих соединений и т.д. [1].

Хорошая растворимость карбовых полимеров стала предпосылкой для появления принципиально нового метода синтеза ПИ – одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в органическом растворителе

[2, 8]. В отличие от двухстадийного способа, при одностадийной полициклоконденсации рост полимерной цепи идет одновременно с замыканием имидного цикла. Показана возможность одностадийного синтеза ПИ, без добавления каких-либо активирующих соединений, в токсичных растворителях: *n*-хлорфеноле [9], *m*-крезоле [10]. При этом ПИ характеризовались невысокими значениями $\eta_{in} = 0,2 - 0,6$ дл/г.

1.2. Кислотный катализ в синтезе полиимидов

Впервые эффект бифункционального катализа обнаружен Литвиненко и коллегами в реакции ацилирования ариламинов ангидридами, которую проводили в присутствии карбоновых кислот (уксусная, трихлоруксусная, трифторуксусная и т.д.) [11]. Данный вид катализа, с использованием карбоновых кислот, отличается от «общего» и «специфического» кислотного катализа тем, что в ходе него карбоновая кислота образует одновременно две водородные связи с двумя функциональными группами, вступающими в реакцию. Это обуславливает возможность передачи протона между двумя функциональными группами по «эстафетному» механизму (рис. 1).

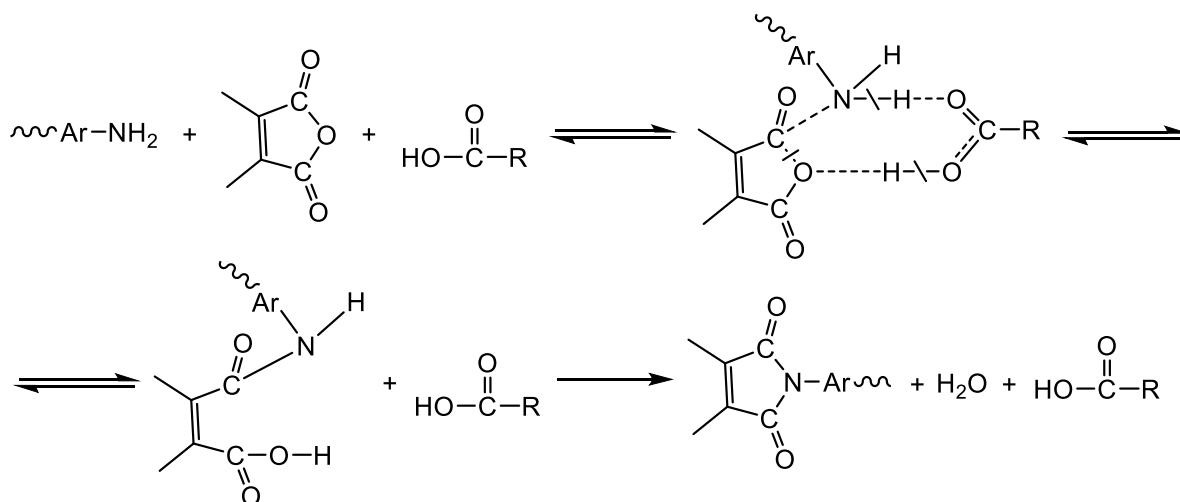


Рис. 1. Механизм кислотного катализа в синтезе ПИ.

Таким образом, данный вид катализа применим к реакциям, в которых лимитирующей стадией является элементарный перенос протона от одной функциональной группы к другой. Реакция ацилирования амина ангидридом,

на промежуточной стадии которой образуется карбоксильная группа в *o*-положении, входит в число этих реакций. Это позволяет существенно уменьшить время реакции (до 1-3 ч), получая при этом высокомолекулярные полимеры, либо понизить температуру процесса (140 – 160 °С) [2, 8, 12].

В работе [12] было обнаружено, что использование катализатора – бензойной кислоты (БК) при поликонденсации диангида 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида (ODPA) и 4,4'-диаминодифенилсульфона, ускоряет образование ПАК. Кроме того, установлено, что ускорение реакции происходит при увеличении концентрации катализатора вплоть до соотношения 2,5 моль на 1 моль диангида. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к замедлению образования ПАК. По мнению авторов, это обусловлено связыванием аминогрупп избытком бензойной кислоты.

Использование катализаторов, таких как уксусная, бензойная кислоты, позволяет получить полиимиды из мало реакционноспособных мономеров, например, 4,4'-диаминодифенилсульфона, 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида и т.д.

Кузнецов и коллеги продемонстрировали эффективность использования расплава бензойной кислоты в качестве активной среды при одностадийном синтезе ПИ [13-15], в том числе и разветвленного строения [16].

Авторы [17] в качестве альтернативы бензойной кислоте предложили салициловую. Она является более универсальным растворителем ПИ, однако ее каталитические свойства менее выражены.

Однако использование катализатора, а также расплава бензойной или салициловой кислот в качестве активной среды, делает необходимыми стадии выделения и очистки ПИ.

1.3. Ароматические полиимиды с боковыми карбоксильными группами

Все большее внимание привлекают КПИ, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи (рис. 2). На их основе изготавливают газоразделительные [18-22] и первапорационные мембраны [23-28], аэрогели [29], адгезивные [30], композиционные и фоточувствительные материалы [31], связующее для литий-ионных батарей [30]. Кроме того, карбоксильная группа КПИ может использоваться для сшивки макромолекул [32], что открывает широкие возможности для дальнейшей модификации свойств полимеров и материалов на их основе.

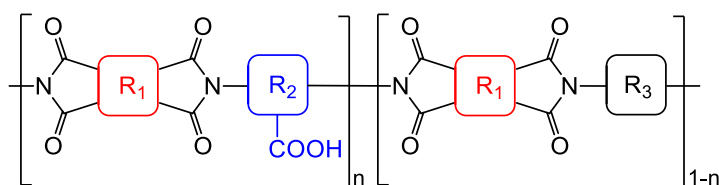


Рис. 2. Общая схема КПИ.

В качестве карбоксилсодержащих мономеров при синтезе КПИ используют 3,5-диаминобензойную кислоту (ДАВА) [19, 29], 3,5-диамино-2,4,6-триметилбензойную кислоту [18, 33], 4,4'-диамино- α -труксильную кислоту [34], 3,5-диамино-4'-карбоксидифенилоксид [35], 4,4'-диамино-2,2'-бифенилдикарбоновую кислоту [36, 37] (рис. 3) и др.

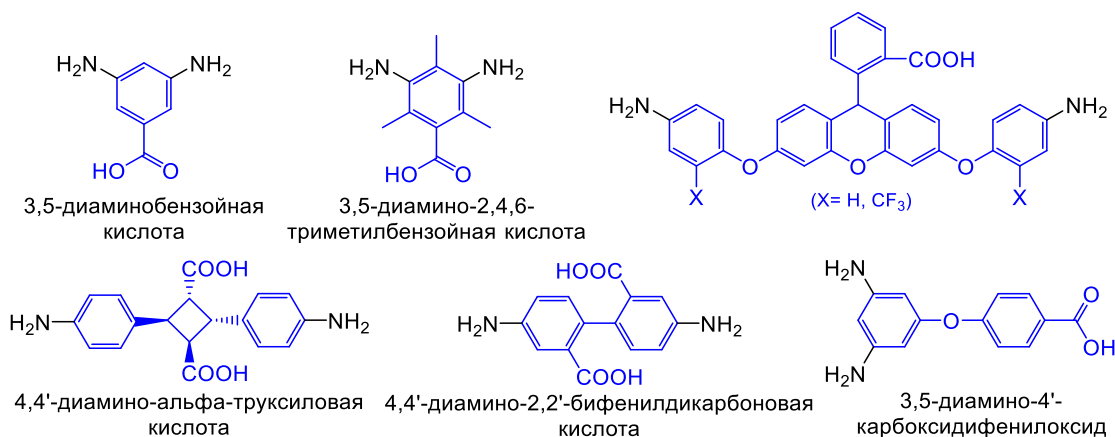


Рис. 3. Карбоксилсодержащие диамины.

Наибольшее распространение получили КПИ на основе ДАВА, которая является коммерчески доступной и недорогой.

1.4. Синтез карбоксилсодержащих полиимидов

Чаще всего КПИ, как и их некарбоксилированные аналоги, получают двухстадийной поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов с образованием ПАК на первой стадии и последующей ее термической или химической имидизацией [1]. Лишь в небольшом количестве публикаций рассматривают получение КПИ одностадийным методом с использованием катализатора и токсичного *m*-крезола [10, 35, 38].

1.4.1. Двухстадийный метод

Наиболее популярным и коммерциализированным методом синтеза КПИ является двухстадийная реакция стехиометрических количеств ароматического диангидрида и диамина при пониженной или комнатной температуре в среде инертного газа (N_2 , Ar) в апротонных полярных растворителях (N-МП [23, 25-29, 32, 39-109], ДМАА [31, 34, 36, 110-123], ДМФА [37, 124, 125]), а также в *m*-крезоле [18, 33, 126-131]. Концентрация полимера варьируется от 10 до 25 масс. %. Амин нуклеофильно атакует атом углерода в одной из карбонильных групп, что приводит к раскрытию кольца ангидрида с образованием тетраэдрического промежуточного соединения, из которого в последствии образуется ПАК (рис. 4). Следовательно, электрофильность атома углерода в карбониле и нуклеофильность амина являются двумя основными факторами, определяющими скорость реакции.

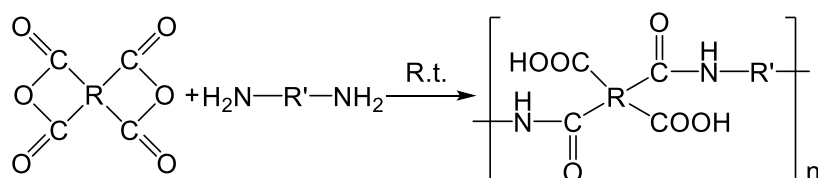


Рис. 4. Схема образования ПАК.

Дальнейшая имидизация ПАК проводится термическим, либо химическим методом. Несмотря на, казалось бы, давнюю историю данных реакций и их изученность авторы обзора [132] детально рассматривают их механизмы и особенности.

Первый и наиболее распространенный метод представляет собой термическую имидизацию, которая протекает при повышенных температурах, обычно при 190 – 300 °С [37, 40, 49-51, 54, 61, 62, 64, 93, 101, 105, 107, 110, 120, 122-124, 132-134]. Этот путь термодинамически благоприятствует имидизации, потому что высокие температуры вызывают внутримолекулярную конденсацию (рис. 5). Как правило, при приготовлении устойчивых к растворителям КПИ перед термической имидизацией раствор ПАК необходимо предварительно отлить в желаемую форму. Для КПИ с хорошей растворимостью в органических растворителях ПАК можно имидизовать в растворе.

Реакция имидизации протекает по пути наименьших затрат энергии, т.е. такому, при котором переходное состояние является наиболее устойчивым. Водородная связь, вероятно, участвует в стабилизации переходного состояния из-за связанного с этим увеличения энтальпии. Пространственное ограничение атомов N и O из амидных и карбоксильных групп вокруг реакционного центра не только делает возможным образование водородных связей, но и облегчает внутримолекулярный перенос протона между заместителями. Важно отметить, что для имидизации необходим перенос протона от амида к карбоксильной группе. В отсутствие растворителя наиболее важным посредником переноса протона должны быть сами цепи ПИ. Внутримолекулярная водородная связь, вероятно, будет образовываться быстрее и чаще, чем межмолекулярная из-за близости между внутримолекулярными донорно-акцепторными парами (рис. 5).

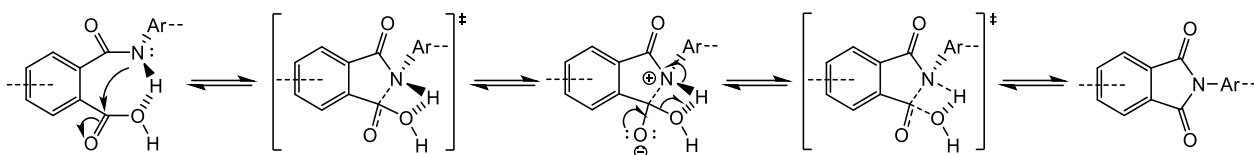


Рис. 5. Механизм термической имидизации ПИ (адаптировано из [132]).

Другая разновидность термической имидизации – при повышенной температуре с использованием азеотропного агента (толуола, ксилола, хлорбензола, *o*-дихлорбензола) [18, 32, 43, 47, 48, 55, 56, 67, 68, 96, 97, 108, 116, 129, 131, 135, 136]. Такой подход облегчает удаление воды из реакционной среды и, как правило, ускоряет процесс образования высокомолекулярного полиимида. Однако даже использование азеотропного агента не приводит к значительному сокращению времени высокотемпературной имидизации (4 – 24 ч).

Второй способ – химическая имидизация с использованием водоотнимающего агента (уксусного ангидрида) и основного катализатора (триэтиламина [23-25, 39, 53, 54, 60, 65, 111, 113, 130] / пиридина [26-29, 36, 42, 45, 46, 58, 59, 66, 69, 76, 82, 83, 87-92, 100, 109, 112, 114, 115, 117-119, 121, 125, 137] / 3-метилпиридина [41, 42, 52, 58, 63, 70-86, 94, 95, 98, 103, 104, 106] / 2-метилпиридина [57, 99, 138] / изохинолина [18, 33, 102, 126-128]), проводимая при относительно низких (до 100 °С) или повышенных температурах (до 200 °С). Взаимодействие уксусного ангидрида с третичным амином приводит к образованию четвертичного аммонийного производного и последующему формированию смешанного ангидрида согласно схеме, представленной на рис. 6. Существует три возможных пути превращения смешанного ангидрида в имидное кольцо. Во-первых, амид может действовать как нуклеофил и атаковать ангидрид (рис. 6 путь 1). Промежуточное соединение образует имид после переноса протона и потери ацетильной группы. Когда амидная связь не перегружена стерически, возможны пути прямого депротонирования (рис. 6 пути 2 и 3).

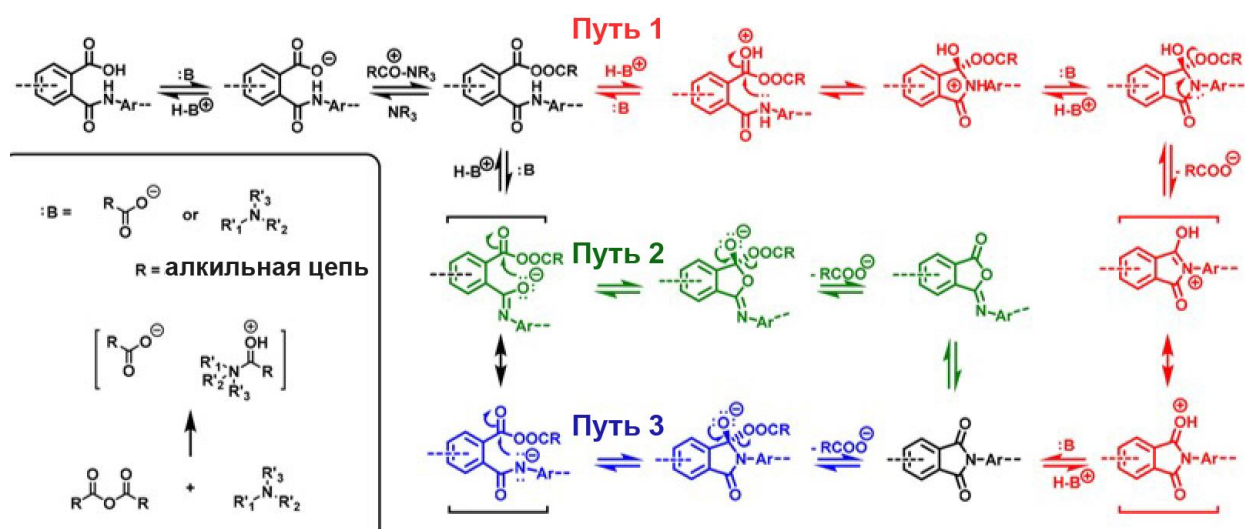


Рис. 6. Механизм химической имидизации ПИА (адаптировано из [132]).

Сильное основание депротонирует амид и генерирует отрицательно заряженный азот, который действует как сильный нуклеофил. Отрицательно заряженный азот атакует смешанный ангидрид и образует промежуточное соединение, которое разрушается и теряет ацетатную группу с образованием имида (рис. 6 путь 3). В качестве альтернативы атом кислорода в амидной группе может действовать как реакционный центр из-за резонансной делокализации отрицательного заряда, что приводит к образованию промежуточного изоимида (рис. 6 путь 2). Однако промежуточный изоимид термически нестабилен и при нагревании изомеризуется в имид [132]. Двухстадийным методом синтезирован широкий круг карбоксилсодержащих гомо- и сополиимидов на основе самых разнообразных мономеров (рис. 7).

В работе [39] показано, что жесткоцепные КПИ на основе PMDA и BPDA, полученные двухстадийным методом с химической имидизацией, имеют в 5 – 10 раз меньшую ММ и обладают плохой растворимостью по сравнению с КПИ на основе 6FDA и ODPA с объемными гексафторизопропилиденовыми и «шарнирными» простыми эфирными группами. Вследствие этого пленки на основе BPDA / PMDA, DAM и DABA являются хрупкими, что затрудняет их дальнейшее применение.

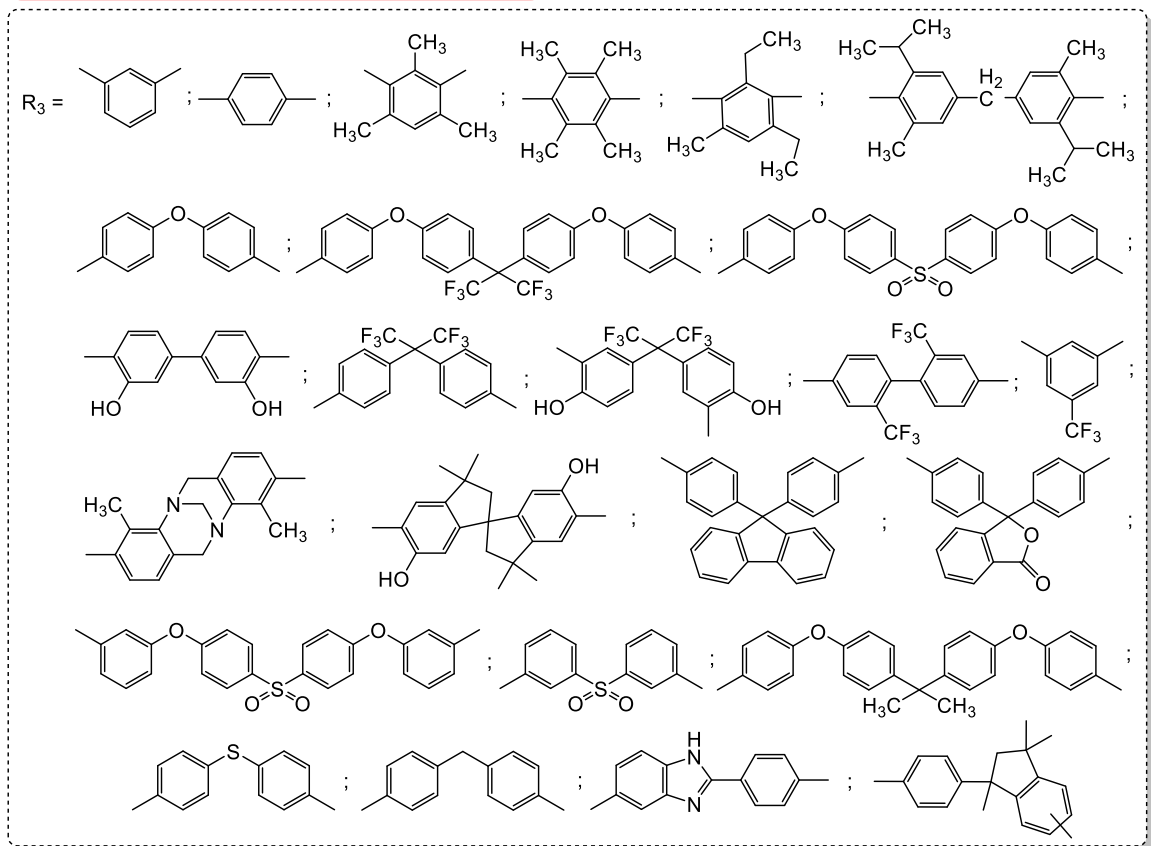
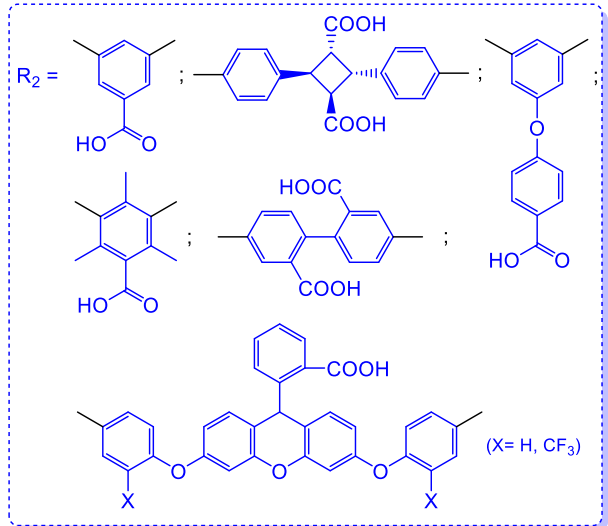
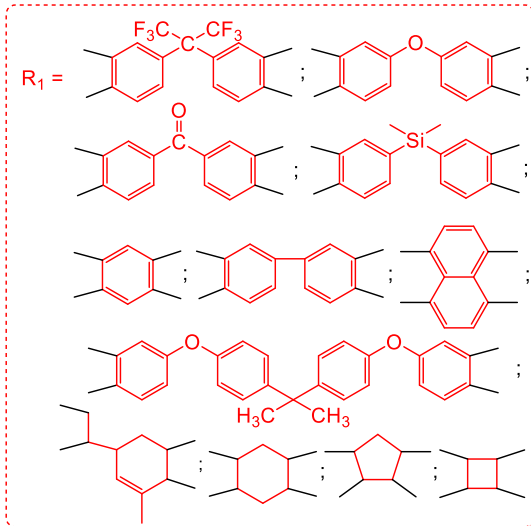
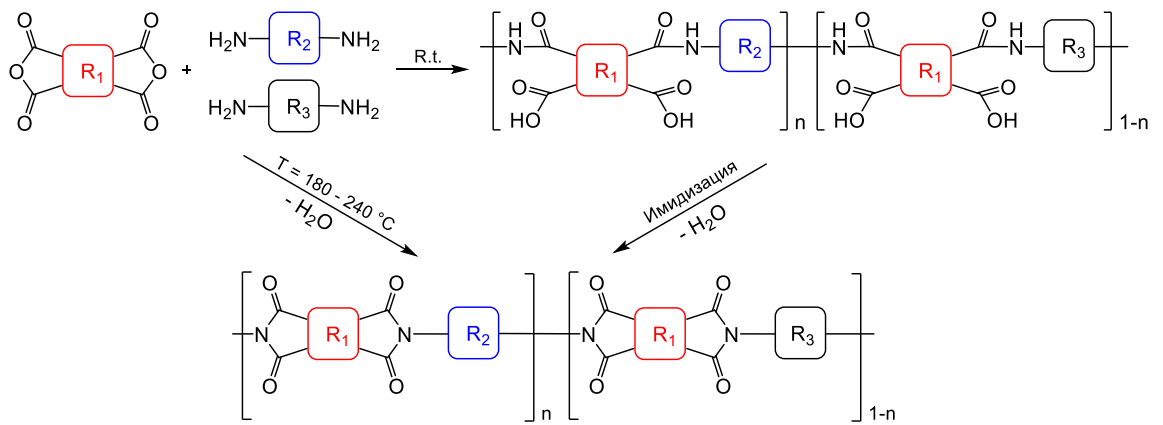


Рис. 7. Карбоксилсодержащие (со)полиимиды, описанные в литературе.

Исследовано влияние метода имидизации ПАК на свойства образующегося КПИ [54]. Термически имидизованные $6FDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4}$, $BTDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4}$, $6FDA-6FpDA_{0,6}:DABA_{0,4}$ характеризовались более высокой ММ, чем полученные при химической имидизации. Среди изученных полимеров исключение составляет $ODPA-6FpDA_{0,6}:DABA_{0,4}$, что, по мнению авторов, обусловлено большей склонностью КПИ данного состава к деполимеризации при высокой температуре и, как следствие, к формированию более коротких цепей.

Типичными растворителями в синтезе КПИ являются высокополярные апротонные органические растворители, такие как ДМАА, ДМФА и N-МП. Авторы [139] предложили более экологичный и дешевый вариант – деионизированную воду. Водорастворимую соль ПАК на основе BPDA, *p*-PDA и DABA синтезируют в воде в присутствии органического основания – 1,2-диметилимидазола. Еще одно преимущество этого метода – это снижение температуры имидизации, т.к. 1,2-диметилимидазол выполняет роль катализатора. При температуре 150 °С (6 ч) степень имидизации составила 95,0 %, однако, судя по результатам ИК-спектроскопии, количественной имидизации не удается достичь в том числе и при 350 °С.

Zhang и коллеги синтезировали две серии КПИ с общими формулами $6FDA-TFMB_{0,6-0,8}:DABA_{0,2-0,4}$ и $6FDA-BD_{0,4-0,6}:DABA_{0,4-0,6}$ [57]. Имидизацию ПАК проводили химическим методом. При этом авторы не обнаружили влияния содержания DABA на конечную ММ формирующихся полимеров ($\eta_{in} = 0,60 - 0,75$ дл/г, $M_w = 9,0 - 11,5$ кДа).

Двухстадийные методы синтеза КПИ имеют ряд существенных недостатков:

- 1) сложность хранения ПАК, вследствие ее гидролитической и термической неустойчивости;

- 2) выделение H_2O в ходе циклизации ПАК, которая частично гидролизует полимеры и приводит к снижению их ММ;
- 3) термическая имидизация ПАК подразумевает продолжительный нагрев при высоких температурах, что энергозатратно;
- 4) при химической имидизации необходимы выделение и очистка КПИ.

1.4.2. Одностадийный метод

Сведения об одностадийном синтезе КПИ весьма ограничены. В работе [31] одностадийной высокотемпературной полициклизацией в расплаве синтезированы $MCDA-BAHF_{0,2}:DABA_{0,6}:4-AB/3-AB_{0,2}$ и $6FDA-BAHF_{0,2}:DABA_{0,6}:4-AB/3-AB_{0,2}$ (рис. 8). Порошки диангирида, диаминов и моноамина хорошо перемешивали в металлической ступке, а затем помещали в печь при температуре $240\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере азота на 10 минут без перемешивания. Моноамины (3-аминобензойную кислоту и 4-аминобензойную кислоту) использовали для контроля ММ, поэтому кроме боковых карбоксильных групп также присутствуют концевые. Авторы пытались добиться растворимости КПИ в глицидилметакрилате, однако только $6FDA-BAHF_{0,2}:DABA_{0,6}:4-AB/3-AB_{0,2}$ растворяется в нем до 30 масс. % концентрации. К сожалению, авторы не приводят выходы и какие-либо молекулярно-массовые характеристики, синтезированных КПИ.

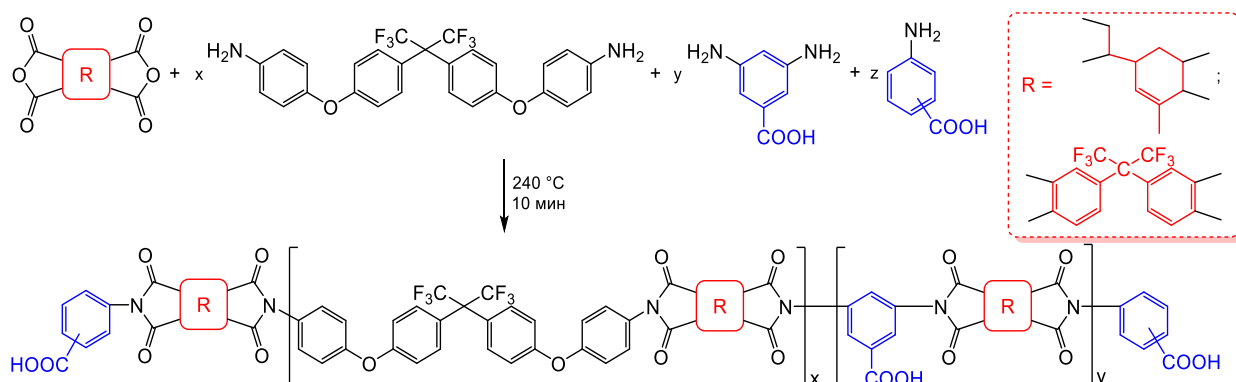


Рис. 8. Схема синтеза $MCDA-BAHF_{0,2}:DABA_{0,6}:4-AB/3-AB_{0,2}$ и $6FDA-BAHF_{0,2}:DABA_{0,6}:4-AB/3-AB_{0,2}$ в расплаве.

В работе [128] одностадийным методом синтезированы 6FDA-SBIDA_{0,8}:DABA_{0,2} и 6FDA-SBIDA_{0,5}:DABA_{0,5}. Реакцию проводили в *m*-крезоле при ступенчатом нагревании до 180 °С, с использованием катализатора – изохинолина. С увеличением доли DABA авторы отмечали рост ММ полимеров с 35000 до 40000 г/моль, а их T_{10%} не изменялась (450 °С).

Русанов с коллегами [35] синтезировали ряд полимеров на основе 3,5-диамино-4'-карбоксифенилоксида и различных диангидридов ТКК: BPDA, ODPA, BTDA. Реакцию проводили в *m*-крезоле при 180 °С в присутствии изохинолина. Логарифмическая вязкость КПИ составила 1,1 – 1,5 дл/г. По результатам ТГА было обнаружено, что деструкция протекает в 2 стадии: при 420-450 °С - декарбоксилирование, а деструкция основной цепи при 500-550 °С.

Авторам работы [38] удалось синтезировать одностадийным методом высокомолекулярный 6FDA-DABA ($\eta_{in} = 0,8$ дл/г), однако реакцию проводили в *m*-крезоле при 200 °С в ночи.

В присутствии смеси катализаторов γ -валеролактона/пиридина возможно получение высокомолекулярного 6FDA-DABA_{0,5}:*m*-BAPS_{0,5} и в среде N-МП [140], который после 5 ч реакции характеризовался M_w = 138000. В 2022 г. Gu и коллеги описали синтез ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5} в среде N-МП без использования катализатора (12 ч, 195 °С) [141], однако авторы не приводят никаких молекулярно-массовых характеристик полученного полимера.

1.5. Превращения карбоксилсодержащих полиимидов

Благодаря наличию боковых карбоксильных групп в КПИ возможны разнообразные подходы к их дальнейшей модификации для достижения требуемых свойств конечных полимеров и изделий из них (рис. 9).

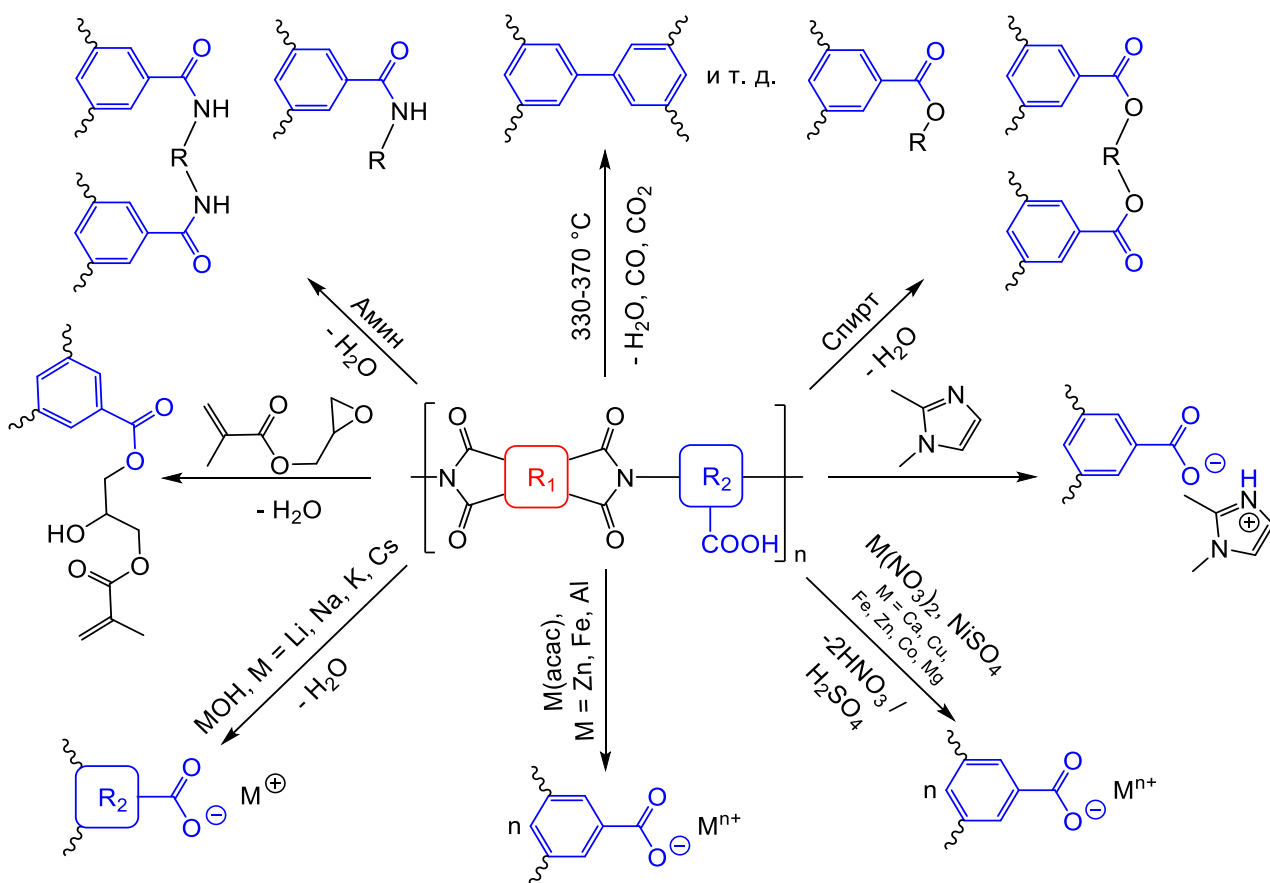


Рис. 9. Возможные превращения КПИ.

1.5.1. Декарбоксилирование

Карбоксильная группа в КПИ может быть подвергнута декарбоксилированию посредством термообработки. Авторы [42] на примере 6FDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4} (рис. 10) детально рассмотрели механизм этого процесса. Декарбоксилирование происходит через промежуточную дегидратацию с образованием ангидрида. Две соседние COOH-группы образуют ангидрид при нагревании в вакууме или в токе инертного газа. Затем ангидрид декарбоксилируется при достаточно высокой температуре (>300 °C) с выделением CO₂ и CO, в результате чего образуются два свободных фенильных радикала. С наибольшей вероятностью соседние фенильные радикалы рекомбинируют в бифенильные фрагменты. Также возможны реакции фенильных радикалов с прочими фрагментами макромолекул (рис. 10).

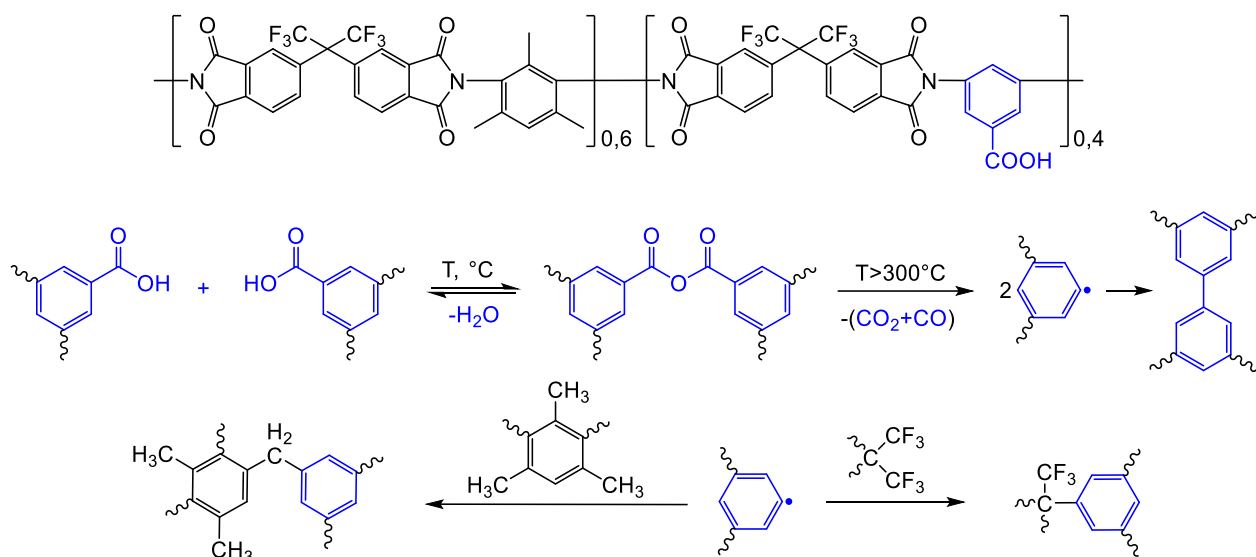


Рис. 10. Схема 6FDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4} и механизм декарбоксилирования КПИ.

Согласно [60, 83] фенильный радикал может также отщеплять атом водорода от метильных групп с последующей сшивкой. При более высоких температурах гексафторпропилиденные группы также могут участвовать в образовании поперечных связей (рис. 10) [60, 83].

Проследить за декарбоксилированием можно по потерям веса на кривых ТГА (рис. 11).

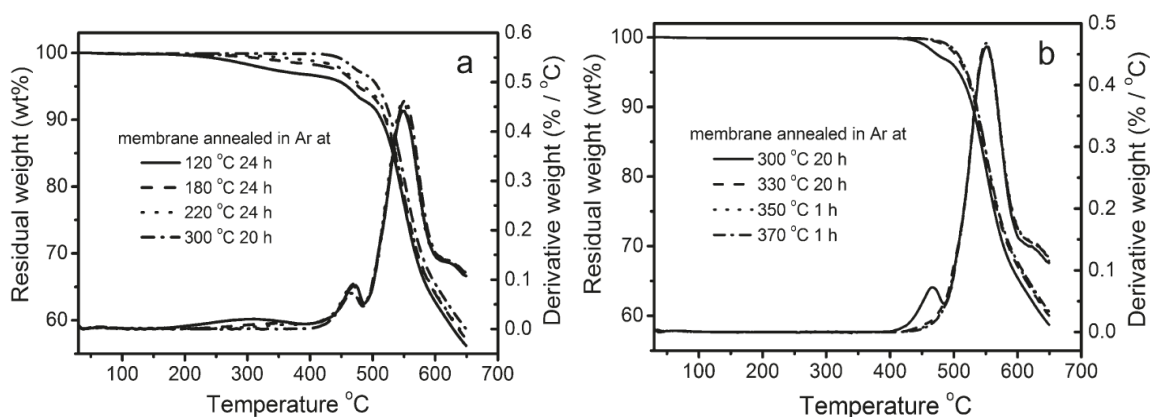


Рис. 11. ТГА-кривые 6FDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4} прогретых при различных температурах (адаптировано из [42]).

Изучая термостойкость сополиимида 6FDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4} Koros и сотр. пришли к выводу, что декарбоксилирование начинает протекать уже при

300 °С. Из рис. 11 видно, что боковые COOH-группы практически полностью удаляются из полиимидных мембран при отжиге в течение 1 ч при 350 – 370 °С, либо при 330 °С в течение 20 ч [42].

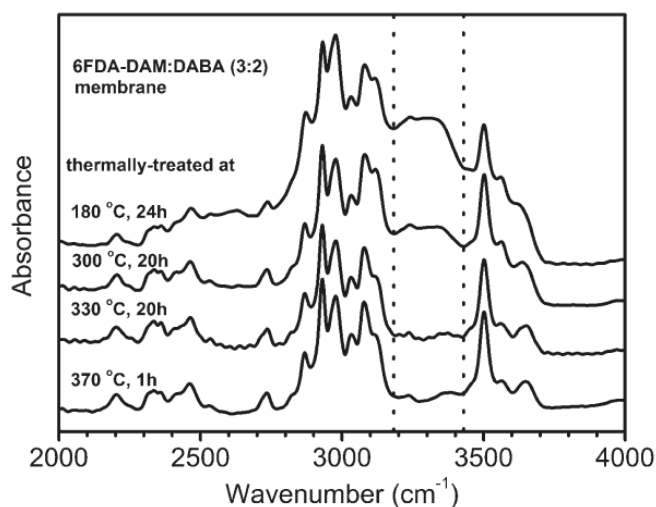


Рис. 12. ИК-спектры 6FDA-DAM_{0,6}:DABA_{0,4}, обработанных при различной температуре (адаптировано из [42]).

Эти заключения подтверждаются и результатами ИК-спектроскопии прогретых образцов (рис. 12). Широкий пик при 3200-3500 см⁻¹, принадлежащий ОН-колебанию карбоксильной группы в остатках DABA, ослабевает с повышением температуры термообработки и окончательно исчезает в мембранах, отожженных при 330 °С в течение 20 ч или при 370 °С в течение 1 ч [42].

Авторы [62] исследовали сшивку 6FDA-APAF_{0,6}:DABA_{0,4} (рис. 13) при различных температурах (300, 350, 400, 450 °С). С повышением температуры пики на ИК-спектре, соответствующие имидному циклу, становятся меньше. При температурах 400 и 500 °С появляются пики при 1558, 1477, 1075 характерные для валентных колебаний связей C=N, -O-C- в бензоксазоле. Это указывает на частичное изменение полиимидной мембраны на полибензоксазольную.

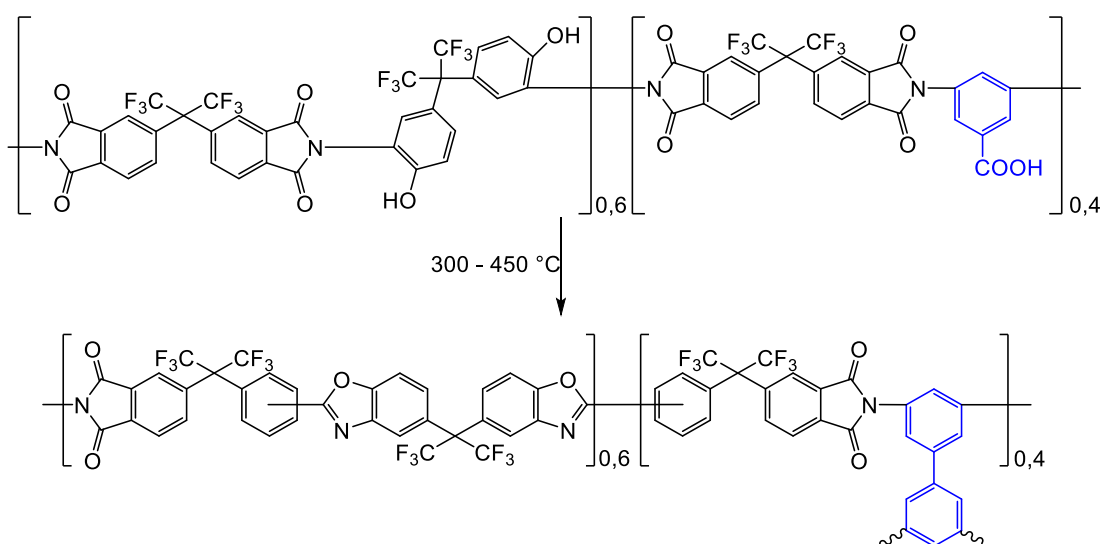


Рис. 13. Схема сшивки 6FDA-APAF_{0,6}:DABA_{0,4}.

Благодаря сшивке также можно решить проблему неустойчивости ПИ к гидролизу. Сшитые полиимидные волокна были получены путем горячего прядения при температуре 450 °С [123]. В процессе вытяжки одновременно происходила ориентация макромолекулярных цепей и сшивка, инициированная карбоксильными группами. Волокна КПИ обладали высокой прочностью на растяжение (0,72 – 1,46 ГПа) и сжатие (401 – 604 МПа). Волокно VPDA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5} не растворялось в 0,5 масс. % растворе NaOH при 90 °С в течение 10 ч. Прочность при растяжении составила 87 % от номинального значения при выдержке в 0,5 масс. % растворе NaOH при 90 °С в течение 1 ч. Также по утверждению авторов сшивка происходит при температурах выше 400 °С.

1.5.2. Взаимодействие со спиртами

Карбоксильная группа КПИ может быть подвергнута взаимодействию с гидроксильными группами. Так, в работе [76] для предотвращения сшивки 6FDA-DETDA_{0,6}:DABA_{0,4} была проведена его этерификация бутанолом-1 (рис. 14).

Напротив, этерификацией диолами или их производными осуществляют сшивку КПИ (рис. 14).

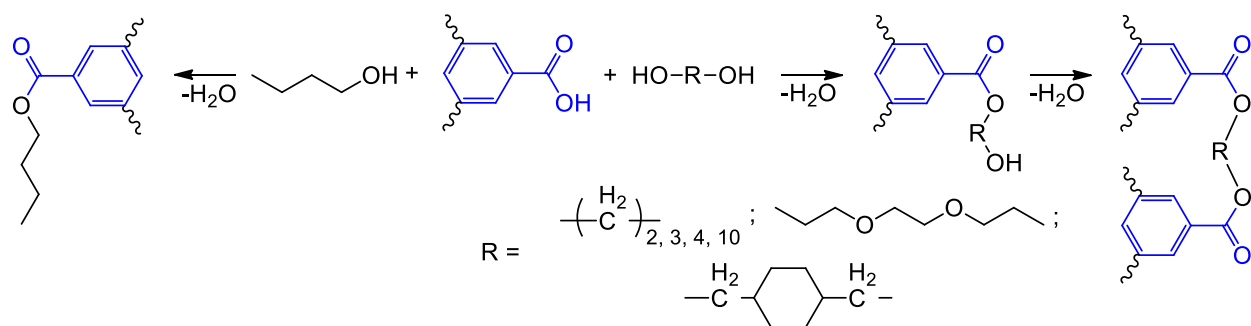


Рис. 14. Схема этерификации/сшивки КПИ бутанолом-1 и диолами.

В качестве сшивающих агентов используют 1,3-пропандиол [58, 88-90, 142-145], 1,4-бутандиол [87, 119, 143], 1,10-декандиол [146], циклогександиметанол [87, 143], этиленгликоль [145], триэтиленгликоль [91], а также глицидол [58].

В работе [142] получили сшитый полимер на основе 6FDA-DAM_{0,55}:DABA_{0,4}:FPA_{0,05}. КПИ растворяли в N-МП (10 масс. %) в реакционной колбе с инертной атмосферой азота, в смесь добавляли катализатор – *n*-толуолсульфоновую кислоту. Затем раствор нагревали до 130 °С, медленно (в течение 3 ч) добавляли 1,3-пропандиол в 70-кратном избытке и выдерживали в течение 18 ч. Сшивку этерифицированного полимера осуществляли после формирования половолоконных мембран, путем нагревания до 200 °С в течение 2 ч под вакуумом.

1.5.3. Взаимодействие с диаминами

Другим возможным полимераналогичным превращением может быть взаимодействие КПИ с диаминами, например, в работах [95, 103] показана сшивка поли(фенил-со-3-(2-аминоэтиламино)пропил)силсесквиоксаном (рис. 15). Предварительно отлитые и высушенные пленки из смеси КПИ / поли(фенил-со-3-(2-аминоэтиламино)пропил)силсесквиоксан (соотношение 80 / 20 масс. %) ступенчато нагревали до 370 °С и выдерживали при этой температуре 1 ч. В результате такой модификации механические свойства пленок понизились: твердость, определенная как устойчивость образца к

деформации в результате вдавливания, с 0,367 до 0,311 ГПа, модуль упругости с 7,75 до 4,69 ГПа, модуль Юнга (коэффициент Пуассона принят равным 0,32) с 6,90 до 4,23 ГПа, что объясняется образованием крупных пор. Вероятнее всего это является следствием высокой степени сшивки макромолекул, протекающей не только за счет предполагаемого декарбоксилирования и амидирования, но и, возможно, раскрытия имидных циклов при воздействии высокоосновного амина [22].

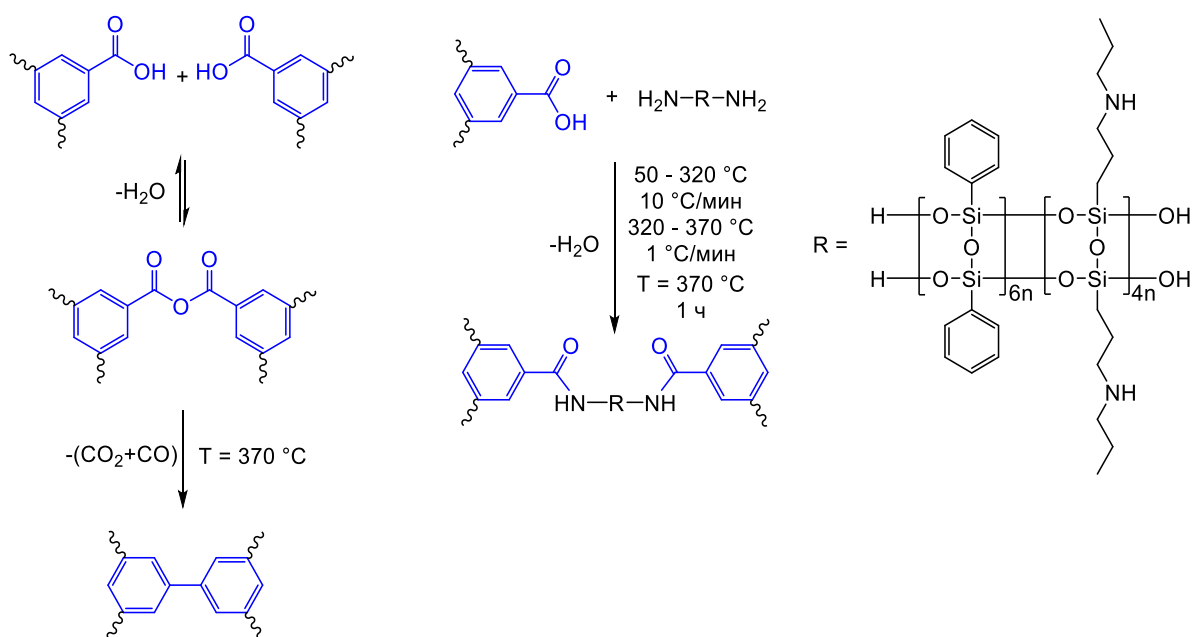


Рис. 15. Схема сшивки КПИ с поли(фенил-со-3-(2-аминоэтиламино)пропил)силсесквиоксаном.

Кроме этого, описывается возможность образования иминных связей [103], формирование которых может существенно влиять на свойства полимеров и различных материалов из них (рис. 16).

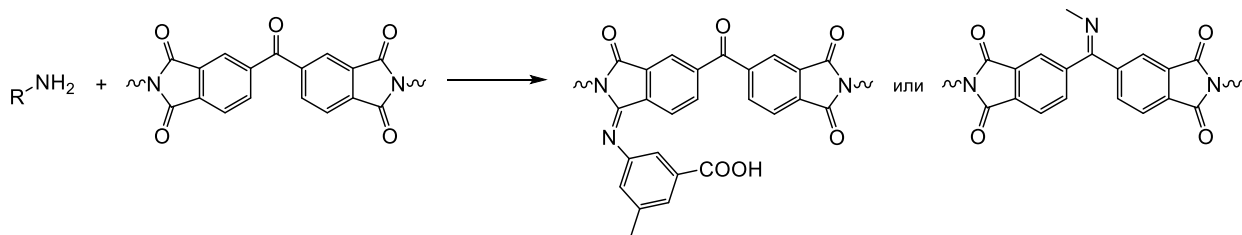


Рис. 16. Возможная схема образования иминных связей.

1.5.4. Образование солей

Включение ионов металлов обладает большим потенциалом увеличения селективности ПИ-мембран. Благодаря карбоксильной группе происходит равномерное распределение ионов металла в объеме и фиксация макромолекул.

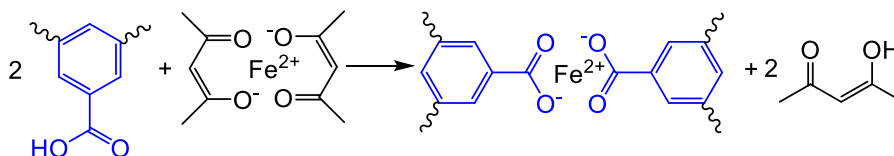


Рис. 17. Схема взаимодействия КПИ с $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

В работе [75] раствор КПИ (2 – 3 масс. %) смешивали с $\text{Fe}(\text{acac})_3$ до концентрации 1,1 – 3,2 масс. % Fe (рис. 17). При бóльших концентрациях $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в результате высокой плотности сшивок образуется гель.

Gan и коллеги получали координационные наночелювчатые мембраны путем погружения пленки из $\text{BTDA-DABA}_{0,5}:\text{PABZ}_{0,5}$, либо пленки полученные из растворов этого же полимера с добавлением 12,5 масс. % $\text{Zn}(\text{ac})_2$, в растворы $\text{Zn}(\text{ac})_2$ в N-МП с концентрацией 5/10 г/л, затем в коагуляционную ванну с деионизированной водой [40].

Карбоксильная группа в КПИ может взаимодействовать с гидроксидами (рис. 18) [34, 110].

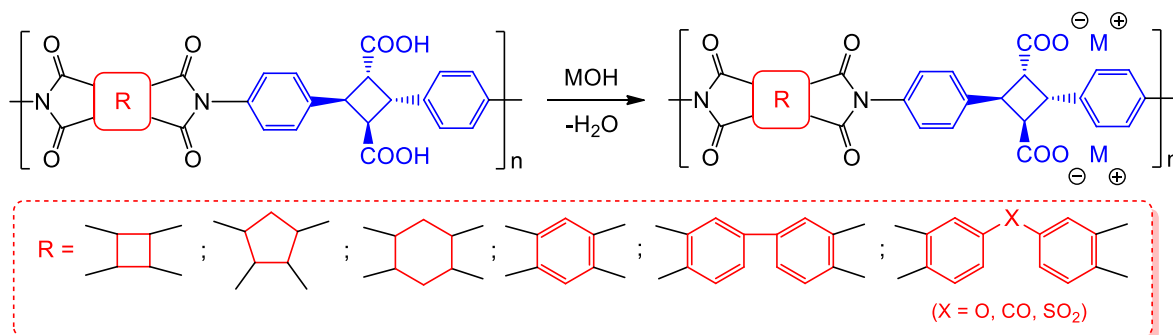


Рис. 18. Схема взаимодействия КПИ с гидроксидами.

Способные к гидратации ионные группы эффективно индуцируют растворимость в воде даже жесткоцепных ПИ. Так, в работах [34, 110] были синтезированы КПИ на основе 4,4'-диамино- α -труксировой кислоты, имеющей 2 карбоксильные группы. Пленки, изготовленные на их основе, растворяли в водном растворе эквимольных количеств КОН, затем из раствора снова изготавливали пленку. Калиевая соль полимера обладала растворимостью в воде более 2 г на мл. Аналогичные реакции можно проводить и с другими гидроксидами: LiOH, NaOH, CsOH, NH₄OH [110]. После обработки полимера КОН его T_{10%} снизилась с 406 °С до 363 °С. Причем термостойкость полимеров уменьшается с увеличением радиуса вводимого катиона. С такой же закономерностью ухудшается прочность на растяжение пленок, а удлинение при разрыве наоборот увеличивается. Известно, что под действием гидроксидов металлов полиимидный цикл раскрывается [147]. К сожалению, авторы не приводят достаточных данных для подтверждения строения, вязкости и ММ полимеров в ходе таких превращений.

Введение ионов металлов в полимерную матрицу возможно путем взаимодействия КПИ с нитратами (рис. 19) или сульфатами металлов. Так можно получить соли КПИ и Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺ [96, 97, 148], Ni²⁺ [105].

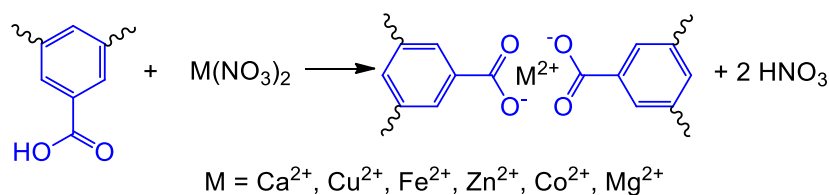


Рис. 19. Схема взаимодействия КПИ с нитратами металлов.

ПАК может взаимодействовать с органическими основаниями, например с 1,2-диметилимидазолом, с образованием водорастворимых солей (рис. 20) [139].

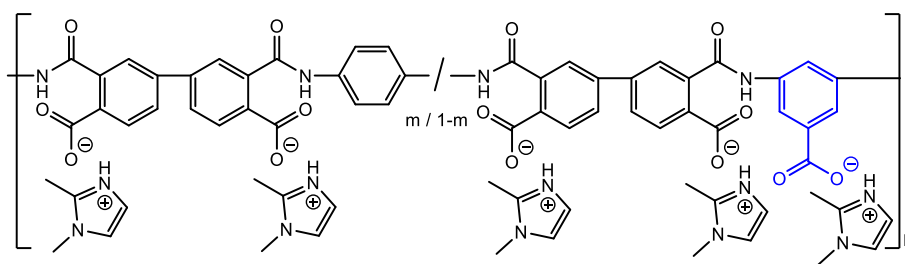


Рис. 20. Схема взаимодействия ПАК с 1,2-диметилимидазолом.

1.6. Свойства карбоксилсодержащих полиимидов

Основные свойства КПИ, такие как: вязкость, молекулярная масса, тепло- и термостойкость, растворимость, описанных в литературе и синтезированных двух- или одностадийным методом представлены в табл. 1. Они меняются в широких диапазонах и зависят от метода синтеза и строения исходных мономеров. Наиболее распространенные методы синтеза КПИ: двухстадийный путем химической имидизации соответствующих ПАК, а также термическая имидизация ПАК с азеотропным агентом или без него и одностадийная высокотемпературная поликонденсация, позволяют получать полимеры с молекулярно-массовыми характеристиками, варьирующимися в широких пределах ($\eta_{ln} = 0,2 \div 1,6$ дл/г, $M_w = 15 \div 2600$ кДа, $M_n = 8 \div 121$ кДа) (таблица 1). В частности, молекулярные массы полученных полимеров зависят от выбранного метода синтеза, продолжительности реакции и условий имидизации. Так, для наиболее изученного 6FDA-DABA, полученного всеми описанными выше методами, M_w варьируется от 27 до 560 кДа. Стоит отметить, что, с учетом использования метода ГПХ для определения молекулярно-массовых характеристик, полученные значения являются лишь оценочными относительно стандартов.

КПИ проявляют превосходные термические и механические характеристики, свойственные полиимидам, за исключением некоторых особенностей. Также, как и у некарбоксилированных аналогов, температура стеклования КПИ имеет высокие значения и зависит от метода измерения (в основном это ТМА) и молекулярной массы полимера, что наглядно

демонстрирует пример 6FDA-DABA с M_w 83 кДа ($T_c = 296$ °C) [59], 356 кДа ($T_c = 333$ °C) [149] и 560 кДа ($T_c = 350$ °C) [115]. Причем этот параметр во многом зависит от строения основной цепи полимера и ее жесткости, а также от степени карбоксилирования. На основании результатов, представленных в таблице 1, можно выделить две группы (со)полимеров, различающихся соотношением используемых диаминов. С увеличением содержания фрагментов DABA температуры стеклования увеличиваются для одной группы полимеров (6FDA-IMM_{0.75}:DABA_{0.25} → 6FDA-IMM_{0.25}:DABA_{0.75} [с 303 до 328 °C; таблица 1, № 5 – 7]; 6FDA-TFMB_{0.8}:DABA_{0.2} → 6FDA-TFMB_{0.2}:DABA_{0.8} [с 357 до 363 °C; таблица 1, № 18 – 22]; 6FDA-BD_{0.6}:DABA_{0.4} → 6FDA-BD_{0.4}:DABA_{0.6} [с 357 до 365 °C; таблица 1, № 23 – 25]; 6FDA-SDA_{0.95}:DABA_{0.05} → 6FDA-SDA_{0.8}:DABA_{0.2} [с 301 до 311 °C; таблица 1, № 46 – 48]; 6FDA-DDS_{0.95}:DABA_{0.05} → 6FDA-DDS_{0.8}:DABA_{0.2} [с 273 до 282 °C; таблица 1, № 49 – 51]), а для другой – уменьшение (6FDA-DAM_{0.75}:DABA_{0.25} → 6FDA-DABA [с 369 до 350 °C; таблица 1, № 1 – 4]). Как правило, авторы исследований связывают такие эффекты с преобладающей ролью образования водородных связей [57].

Термическое разложение полностью ароматических КПИ начинается при более низких температурах по сравнению с некарбоксилированными аналогами [1, 19, 132, 150-152]. Это обусловлено первичным декарбоксилированием, которое будет более подробно рассмотрено ниже в разделе постполимеризационной модификации, а затем разрушением основных полимерных цепей. Наличие алифатических фрагментов в макромолекулах дополнительно снижает термическую стабильность соответствующих сополимеров. Например, это следует из ряда 6FDA-DAM_{0.75}:DABA_{1.0-0.25} (таблица 1, № 1 – 4). Большинство описанных КПИ растворимы в диполярных апротонных растворителях, таких как N-МП, ДМСО, ДМАА, ДМФА, а некоторые из них растворимы также в ТГФ, хлороформе и ацетоне (таблица 1).

Таблица 1 – Основные свойства описанных в литературе КПИ.

№	КПИ	η_{inh} , дл/г	M_w , кДа	M_n , кДа	Р	T_c , °С	T_d , °С	Растворимость					Ссылка
								N- МП	ДМСО	ДМАА	ДМФА	ТГФ	
<i>Двухстадийный метод синтеза (химическая имидизация)</i>													
1	6FDA-DABA	1,5	560			350	460	++	++	++	++		[115]
2	6FDA-DAM _{0,75} :DABA _{0,25}	1,5	560			369	430	++	++	++	++		
3	6FDA-DAM _{0,5} :DABA _{0,5}	1,5	559			365	440	++	++	++	++		
4	6FDA-DAM _{0,25} :DABA _{0,75}	1,4	558			359	445	++	++	++	++		
5	6FDA-IMM _{0,75} :DABA _{0,25}	1,4	559			303	440	++	++	++	++		
6	6FDA-IMM _{0,5} :DABA _{0,5}	1,3	639			319	430	++	++	++	++		
7	6FDA-IMM _{0,25} :DABA _{0,75}	1,3	678			328	440	++	++	++	++		
8	6FDA-DABA		15		1,9	363							[41, 52, 71, 81]
9	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		257		4,2	387							
10	6FDA-mpDA _{0,6} :DABA _{0,4}		208		7,2	328							
11	6FDA-DABA		39	21	1,9	302	450	++		++		++	[69]
12	6HSi-DABA		15	8	1,8	301	440	++		++		++	
13	BPADA-DABA		50	32	1,6	254	445	++		++		++	
14	6HSi _{0,5} :BPADA _{0,5} -DABA		43	25	1,7	275	440	++		++		++	

15	6FDA-BAPP _{0,5} :DABA _{0,5}		30	13	2,3	251	440	++		++		++	
16	6HSi-BAPP _{0,5} :DABA _{0,5}		31	17	1,8	257	430	++		++		++	
17	6FDA-DABA	0,6	65		1,4			++	++	++		++	
18	6FDA-TFMB _{0,8} :DABA _{0,2}	0,7	115		1,3	357		++	++	++		++	
19	6FDA-TFMB _{0,6} :DABA _{0,4}	0,7	114		1,3	361		++	++	++		++	
20	6FDA-TFMB _{0,5} :DABA _{0,5}	0,7	90		1,5	363		++	++	++		++	
21	6FDA-TFMB _{0,4} :DABA _{0,6}	0,7	92		1,4	363		++	++	++		++	[57]
22	6FDA-TFMB _{0,2} :DABA _{0,8}	0,7	83		1,3	363		++	++	++		++	
23	6FDA-BD _{0,6} :DABA _{0,4}	0,7	90		1,6	357		++	++	++		-	
24	6FDA-BD _{0,5} :DABA _{0,5}	0,8	118		1,4	365		++	++	++		++	
25	6FDA-BD _{0,4} :DABA _{0,6}	0,7	106		1,3	365		++	++	++		++	
26	6FDA-DABA			33	3,6		380	++		++	++	+	
27	6FDA-SBIDA _{0,8} :DABA _{0,2}			35	1,7		380	++		++	++	++	[128]
28	6FDA-SBIDA _{0,5} :DABA _{0,5}			40	1,7		380	++		++	++	+	
29	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		278		3,5								[42]
30	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		104			386		++				++	[58]
31	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		193		2,6	390							[63]
32	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		200 ÷ 240		2,3÷4,7								[74]
33	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		120		2,0								[88]

34	6FDA-6FpDA _{0,6} :DABA _{0,4}		1300													
35	ODPA-6FpDA _{0,6} :DABA _{0,4}		1100													
36	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		1100													[39, 54]
37	BTDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		600													
38	PMDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		400													
39	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}	1,4				367										
40	6FDA- <i>m</i> PDA _{0,6} :DABA _{0,4}	1,5				361										[138]
41	6FDA-TFMB _{0,6} :DABA _{0,4}	1,4				363										
42	6FDA-Durene _{0,9} :DABA _{0,1}	0,9					450									[53]
43	6FDA-Durene _{0,8} :DABA _{0,2}		73			416	500									[111]
44	6FDA-MDA _{0,7} :DABA _{0,3}	0,6	81		2,3		450	++								[24]
45	6FDA-DAPI _{0,66} :DABA _{0,33}		41			338	450	++		++						[60]
46	6FDA-SDA _{0,95} :DABA _{0,05}		77			301		++	++	++	++	++				
47	6FDA-SDA _{0,9} :DABA _{0,1}		35			305		++	++	++	++	++				
48	6FDA-SDA _{0,8} :DABA _{0,2}		26			311		++	++	++	++	++				
49	6FDA-DDS _{0,95} :DABA _{0,05}		30			273		++	++	++	++	++				
50	6FDA-DDS _{0,9} :DABA _{0,1}		36			276		++	++	++	++	++				
51	6FDA-DDS _{0,8} :DABA _{0,2}		34			282		++	++	++	++	++				
52	6FDA-PBAZ _{0,66} :DABA _{0,33}			121	1,6	375										[125]

53	6FDA _{0,33} :sBPDA _{0,08} :aBPDA _{0,09} - DAM _{0,3} :DABA _{0,2}		138		2,0		450							[86]
54	6FDA-TFMB _{0,66} :DABA _{0,33}			94	1,2									[121]
55	6FDA-TBDA _{0,9} :DABA _{0,1}		195	98	1,9		436							[129]
56	6FDA-TBDA _{0,8} :DABA _{0,2}		201	100	2,0		435							
57	6FDA-TBDA _{0,7} :DABA _{0,3}		105	36	3,0		429							
58	6FDA-TBDA _{0,6} :DABA _{0,4}		135	44	3,1		425							
59	6FDA-DABA	1,5	148	107	1,4		400	++		++	++			[33]
60	6FDA-TrMCA	1,3	65	36	1,8		400	++		++	++			
61	HPMDA-DABA _{0,2} :TFMB _{0,8}			30	4,8	315	430	++	++	++	++	++		[126]
62	HPMDA-DABA _{0,3} :TFMB _{0,7}			21	4,1	314	421	++	++	++	++	++		
63	6FDA-TrMCA	1,3	132	114	1,2		404	++	++	++	++	++		[18]
64	6FDA-DAM _{0,6} :DCB _{0,4}	1,5	60		2,2	375								[36]
65	6FDA-DAM _{0,8} :DCB _{0,2}	1,4	89		1,9	382								
66	6FDA-DAM _{0,7} :TFMB _{0,1} :DCB _{0,2}	1,4	75		1,8	378								
<i>Двухстадийный метод синтеза (термическая имидизация с азеотропным агентом)</i>														
67	6FDA-DABA	1,6	103		1,2									[47]
69	6FDA-DABA			50	1,6			++		++	++			[55, 56]
70	6FDA-DABA		90		1,8		550							[48]
71	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		60		1,7		550							

72	6FDA-DABA			41	2,0								[68]
73	6FDA-6FpDA _{0,75} :DABA _{0,25}			40	2,0								[136]
74	6FDA-6FpDA _{0,5} :DABA _{0,5}			43	2,0								
75	6FDA-6FpDA _{0,25} :DABA _{0,75}			40	1,9								
76	6FDA-6FpDA _n :DABA _{1-n}		47 ÷ 147	26 ÷ 39									
77	6FDA-6FpDA _{0,75} :DABA _{0,25}		80			344	430						[135]
78	6FDA-pBAPS _{0,75} :DABA _{0,25}		58			287							[116]
79	BPADA-DABA	0,7	34		4,3	260	439	++	++			++	[43]
<i>Двухстадийный метод синтеза (термическая имидизация)</i>													
80	6FDA-DABA		27 (пленка) 83 (раствор)	9 (пленка) 18 (раствор)	3,0 4,7	296	459	++	++	++		++	[59]
81	ODPA-ODA _{0,1} :DABA _{0,9}		490				480						[122]
82	6FDA-6FpDA _{0,6} :DABA _{0,4}		2600										[39, 54]
83	ODPA-6FpDA _{0,6} :DABA _{0,4}		600										
84	6FDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		1500										
85	BTDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		1550										
86	PMDA-DAM _{0,6} :DABA _{0,4}		500										
<i>Одностадийный метод синтеза</i>													

87	6FDA-DABA		48	44	1,1		392	++	++		++	++	[127]
88	6FDA-TrMCA _{0,5} :DABA _{0,5}		127	93	1,4		460	++	++		++	++	
89	6FDA-TrMCA _{0,7} :DABA _{0,3}		126	94	1,3		368	++	++		++	++	
90	6FDA-TrMCA _{0,9} :DABA _{0,1}		134	108	1,2		447	++	++		++	++	
91	BDA-ДАРОВА	1,5				340	550	++		++	++		[35]
92	ODPA-ДАРОВА	1,1				305	530	++		++	++		
93	BTDA-ДАРОВА	1,3				325	500	++		++	++		

Примечание: здесь и далее “++” – растворимы при комнатной температуре, “+” – растворимы при нагревании, “±” – частично растворимы, “-” – нерастворимы.

Лишь в одной публикации рассматривается зависимость механических свойств пленок от строения КПИ [57].

Таким образом, выбирая метод синтеза КПИ и состав исходных мономеров, можно существенно регулировать молекулярно-массовые, термические, механические и другие характеристики образующихся полимеров.

1.7. Применение карбоксилсодержащих полиимидов

1.7.1. Газоразделительные мембраны

По сравнению с другими процессами мембранное разделение является привлекательной энергоэффективной технологией, поскольку оно не требует термических фазовых превращений, твердых или жидких сорбентов, которые необходимо регенерировать. На рис. 21 представлена оценка относительной энергоемкости для используемых процессов разделения и очистки. На дистилляцию приходится примерно 50 % энергии, потребляемой промышленностью, в то время как процессы, не связанные с фазовым переходом, такие как адсорбция и мембранные процессы, составляют лишь 7 % и 4 % от общего энергопотребления соответственно (рис. 21) [153-155].



Рис. 21. Сравнение относительной энергии, необходимой для работы сепарационной установки, в диапазоне от высокой до низкой энергоэффективности (адаптировано из [153]).

В настоящее время мембраны используются в ограниченных промышленных масштабах в производстве азота (O_2/N_2), очистке природного

газа (CO_2/CH_4 , $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$, He/CH_4), улавливании водорода (H_2/N_2 , H_2/CH_4 , H_2/CO) и регенерации газов ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4$, CH_4/N_2) [153].

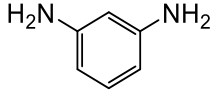
ПИ широко применяются в качестве мембран, особенно при очистке природного газа и удалении CO_2 из промышленных отходящих газов. Тем не менее, некоторые проблемы все еще актуальны для мембран на основе ПИ: преодоление компромиссного соотношения между газопроницаемостью и селективностью, поддержание долгосрочных эксплуатационных характеристик, физическое и химическое старение, пластификация, набухание, гистерезис проницаемости, а также устойчивость к примесям [156, 157].

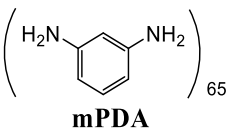
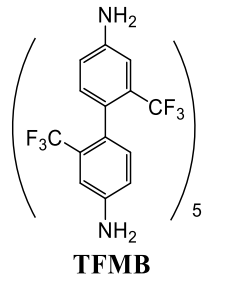
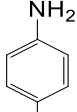
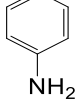
Достигнутые к настоящему времени результаты показывают, что КПИ на основе DABA, можно использовать в качестве высокоэффективных мембранных материалов с превосходной стойкостью к пластификации по сравнению с коммерческими мембранами. Включение DABA приводит не только к более высокой полярности, но и к более плотной упаковке макромолекул, чему способствует водородная связь между карбоксильными группами [19, 158].

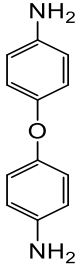
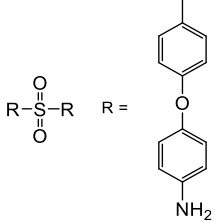
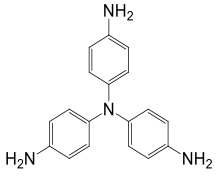
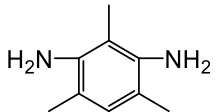
В качестве диангирида ТКК чаще всего выбирают 6FDA, т.к. благодаря увеличению свободного объема существенно повышается проницаемость, с сохранением селективности. Полиимидные мембраны на основе 6FDA и DABA обладают превосходными селективностью, термической, химической и механической стабильностью и могут быть переработаны с использованием существующих коммерческих производственных процессов [159]. Однако для них характерна невысокая проницаемость [55, 57, 61, 71, 159], поэтому для достижения компромисса между проницаемостью и селективностью в качестве диамин используют различные сомомеры или целые блоки [55, 56]. Кроме того, в агрессивных средах мембраны из КПИ подвержены набуханию, поэтому для повышения стабильности мембран используют различные способы сшивки макромолекул (табл. 2).

Таблица 2 – Газотранспортные свойства КПИ-мембран на основе бFDA, DABA и различных сомономеров в зависимости от условий постобработки.

№	Сономер, мол. %		Тип	Растворитель	Доп. реагенты и термообработка	P	Проницаемость (Пленки – Баррер, ПВМ - ГПУ)						Идеальная селективность					Ссылка
							H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	He	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	He/N ₂	
1	0		пленка	ТГФ	комн. темп. (24 ч)	4 атм 30 °С	13,9	0,3	1,9	0,05	4,4	25,6						[55]
2	0		пленка	ТГФ	180 °С, вакуум (24 ч)	100 psia 35 °С		0,5	3,1	0,2	12,8	53,2			6,1	62,2	104,1	[71]
3	-		пленка	ТГФ	60 °С (1 ч) 100 °С (6 ч)	5 бар 30 °С		0,8		0,4	18,6					42,3		[159]
4					110 °С (1 ч) 180 °С (6 ч)	5 бар 30 °С		0,8		0,2	12,5				60,2			
5					180 °С (1 ч) 250 °С (6 ч)	5 бар 30 °С		0,7		0,2	11,1				73,9			
6					180 °С (1 ч) 280 °С (1 ч) 350 °С (6 ч)	5 бар 30 °С		0,9		0,3	22,5				90,4			
7					180 °С (1 ч) 300 °С (1 ч) 400 °С (6 ч)	5 бар 30 °С		9,8		6,1	146,7				24,1			

8		0	пленка	N-МП	80 °С (12 ч) 120 °С, вакуум (ночь)	100 psia 35 °С	31,9	0,4	2,2	0,2	8,1				6,1	54,0		[57]
9		0	пленка	N-МП	100 °С (1 ч) 250 °С (1 ч) 350 °С (1 ч)	35 °С	9,8	0,1		0,03	1,9		122,0	376,9		73,4		[61]
10		0	пленка	N-МП	60 °С (ночь) 120 °С (12 ч) 180 °С (12 ч) 300 °С (30 мин) 400 °С (3 мин)	3 атм 30 °С		2,7	11,6	1,8	51,1				4,4	28,4		[115]
11		0	пленка	ДМФА	250 °С, вакуум (24 ч) 300 °С, N ₂ (1 ч)	2 бар 35 °С	49,0	0,4	2,9	0,2	11,1		115,0	327,0	6,7	72,0		[128]
12		0	пленка	CH ₂ Cl ₂	этиленгликоль комн. темп. (4- 8 ч), 250 °С (14 ч)	3,74 атм 35 °С		0,4	2,7	0,1	10,4				6,7	87,0		[144]
13	 mPDA	60	пленка	ТГФ	180 °С, вакуум (24 ч)	100 psia 35 °С		0,4	2,5	0,2	9,1	42,7			6,3	57,1	106,9	[71]
14		60	пленка	CHCl ₃	120 °С, вакуум (24 ч)	100 psia 35 °С		0,4	2,5	0,2	9,2	42,7			5,4	41,9	100,2	[138]

15		90	пленка	CH ₂ Cl ₂	комн. темп. (4-8 ч), 250 °C (14 ч)	3,74 атм 35 °C		0,3	1,7	0,1	6,5				6,9	65,3			
16		90	пленка	CH ₂ Cl ₂	этиленгликоль комн. темп. (4-8 ч), 250 °C (14 ч)	3,74 атм 35 °C		0,3	1,8	0,2	9,5				6,8	63,3		[144]	
17	 mPDA	60	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	-	72,5 psia 35 °C	29,0	0,1		0,1	9,0	40,0					115,0	[137]	
18	 TFMB				N ₂ 10 °C/мин 400 °C (2 ч)	72,5 psia 35 °C	17,0	0,1		0,1	5,0	17,5							120,0
19					100-600 psia 35 °C					0,5-3,3 ¹			13,0-14,0 ¹						
20		60	пленка	N-МП		100 psia 35 °C	49,3	1,2	4,8	0,6	24,6				3,9	40,6		[57]	
21		50			80 °C (12 ч) 120 °C, вакуум (ночь)	100 psia 35 °C	46,0	0,6	3,6	0,3	14,8					5,6	43,3		
22	BD	40			100 psia 35 °C	41,2	0,4	2,1	0,3	10,7					5,1	41,2			

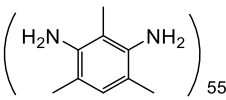
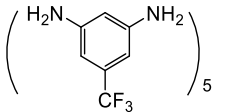
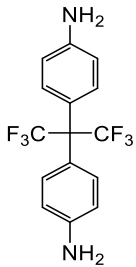
23	 <p>ODA</p>	70	пленка	N-МП	70 °C (1 ч) 100 °C (1 ч) 250 °C (1 ч) 350 °C (1 ч)	35 °C	33,2	0,5		0,2	10,3		73,8	166,1		50,4	[61]	
24		30				35 °C	22,6	0,3		0,1	5,8		92,2	256,8		65,1		
25	 <p>pBAPS</p>	75	пленка	N-МП	80 °C (24 ч) 150 °C (24 ч) 210 °C (24 ч)	10 бар 35 °C		0,2	1,0	0,1	4,3			5,9	48,3		[116]	
26	 <p>TAPA</p>	60	пленка	ДМФА	50 °C (120 ч) 80 °C (48 ч) 300 °C (2 ч)	2 бар 30 °C		1,4	10,2		34,2			7,3			[37]	
27					430 °C, N ₂ (2 ч)	2 бар 30 °C		7,4	39,6		203,5		5,4					
28	 <p>DAM</p>	60	пленка	ТГФ	180 °C, вакуум (24 ч)	100 psia 35 °C		7,0	32,0	4,2	144,0	195,9	-	-	4,5	34,4	27,8	[71]
29		60	пленка	CHCl ₃	120 °C, вакуум (24 ч)	100 psia 35 °C		7,0	31,9	4,2	143,9	195,2			5,5	47,1	26,8	[138]

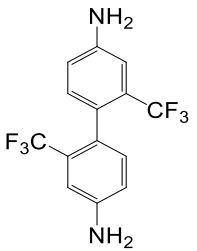
30		60			10-500 psia 35 °C				3,3 - 4,3	135,0 - 200,0									
31		50	пленка	ТГФ	100 °C, вакуум (24 ч) 180 °C, вакуум (24 ч)	10-500 psia 35 °C			1,8 - 2,2	90,0 - 125,0									[80]
32		33				10-500 psia 35 °C			0,5 - 0,8	30,0 - 40,0									
33		60	пленка	ТГФ	200 °C, вакуум (24 ч)	7 бар 35 °C			2,5	120,0						40,0			[79]
34		80	пленка	ТГФ	350 °C (3 ч)	100 psia 35 °C	250,0	17,0	65,0	11,0	290,0								[92]
35	400 °C (3 ч)				360,0		27,0	100,0	20,0	400,0									
36	350 °C (3 ч)				130,0		7,5	30,0	3,5	120,0									
37	400 °C (3 ч)				400,0		17,0	70,0	10,0	290,0									
38		60	пленка	ТГФ	180 °C, вакуум (12 ч) 120 °C, Ar (24 ч)	100 psia 35 °C		7,5	33,5	4,7	161,1	203,9			4,5	34,0	27,1	[42]	
39					180 °C, вакуум (12 ч) 180 °C, Ar (24 ч)			7,0	32,0	4,2	144,0	195,9		4,6	34,4	27,8			

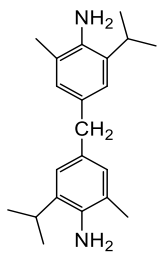
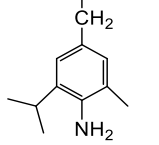
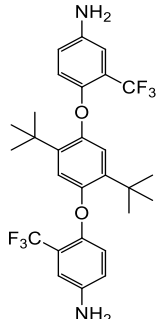
40				180 °C, вакуум (12 ч) 300 °C, Ar (20 ч)			10,0	44,5	6,0	202,9	257,0			4,5	34,0	25,7	
41				180 °C, вакуум (12 ч) 330 °C, Ar (1 ч)			15,4	63,4	10,4	290,0	276,3			4,1	27,8	17,9	
42				180 °C, вакуум (12 ч) 330 °C, Ar (10 ч)			15,8	66,5	10,2	289,6	317,0			4,2	28,4	20,1	
43				180 °C, вакуум (12 ч) 330 °C, Ar (20 ч)			19,3	79,0	12,9	350,1	333,3			4,1	27,1	17,3	
44				180 °C, вакуум (12 ч) 350 °C, Ar (1 ч)			15,4	69,3	11,8	340,8	286,4			4,0	28,8	16,3	
45				180 °C, вакуум (12 ч) 370 °C, Ar (1 ч)			25,2	98,0	18,1	485,4	357,7			3,9	26,8	14,3	
46	60	пленка	ТГФ	глицидол (замещение 27%) 70 °C (24 ч), 220 – 250 °C (24 ч)	65 psia 35 °C					145,8					29,6		[58]

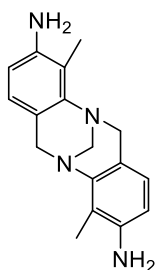
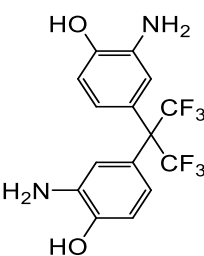
47				глицидол (замещение 41%) 70 °С (24 ч), 220 – 250 °С (24 ч)						94,6						32,7		
48		75	пленка	N-МП/ ТГФ/ ацетон	60 °С (ночь) 120 °С (12 ч) 180 °С (12 ч) 300 °С (30 мин) 400 °С (3 мин)	3 атм 30 °С		9,5	39,6	6,5	145,2				4,2	22,4		[115]
49	50						0,5	2,6	0,2	8,3					5,7	52,1		
50	25						0,7	3,7	0,3	13,7					5,4	44,0		
51		60	пленка	ДМАА 50 масс. % PBI 5 масс. % DUD	50 °С, N ₂ (5 ч) 250 °С, вакуум	2000 Торр 35 °С	100,0				51,0							[108]
52	60						3,6				0,5							
53	60						10,0					1,3						
54	60						17,0					1,0						
55	60						27,0					1,3						

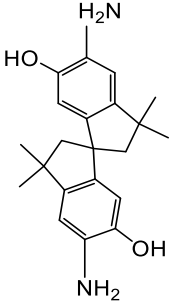
			50 масс. % PBI 17 масс. % DUD															
56	80	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	110 °C (1 ч)	10 psia 30-50 °C					211,4 - 242,9								[70]
57	60	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	ТЭГ	100 psia 35 °C		4,0 - 7,0	19,0 - 33,0	4,8 - 8,1	180,0 - 320,0	150,0 - 270,0			4,5 - 4,9	39,0 - 47,0	30,0 - 39,0	[74]	
58				ТЭГ 230 °C (2 ч)			1,8	9,7	1,6	81,0	100,0			5,1	51,0	59,0		
59				ТЭГ 230 °C (2 ч), ПДМС			1,9	8,7	0,8	50,0	99,0			5,4	64,0	62,0		
60	60	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	ТЭГ 255 °C (6 ч), ПДМС	6,9 бар 35 °C				0,8 ²	33,0 ²					43,0		[91]	
61				через 7 лет хранения ТЭГ 200 °C (ночь)					1,5 ²	43,0 ²					25,0			
62				через 7 лет хранения ТЭГ					1,0 ²	45,0 ²						42,0		

					200 °С (ночь), ПДМС													
63		60	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	1,3-пропандиол, 200 °С (2 ч)	100 psia 35 °С			15,8 – 36,4					3,3 – 6,2		30,3 – 42,0	[88]	
64	 DAM	60	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	1,3-пропандиол, 100 °С 24 ч, вакуум	300-450 psi 35 °С				28,0 ³ 19,0 ⁴ 17,0 ⁵				32,0 32,0 27,0		[90]		
65	 mPDACF₃	60	половолоконная мембрана	смесь N-МП, ТГФ, EtOH, LiNO ₃	1,3-пропандиол, 70 °С 24 ч, вакуум	6,9 бар 35 °С				117,0				43,1		[89]		
66	 6FpDA	66	пленка	ТГФ	100 °С (8 ч) 130 °С, вакуум (24 ч)	10-700 psia 35 °С					32,0 – 76,0						[145]	
67					этиленгликоль 170 °С, N ₂ (12 ч) 50-220 °С, вакуум (24 ч)					37,0 – 47,0								
68					Al(АсАс) ₃ 130 °С, вакуум (24 ч)					30,0 – 40,0								

69	 <p>TFMB</p>	60	пленка	CHCl ₃	120 °С, вакуум (24 ч)	100 psia 35 °С		6,7	28,8	4,3	135,7				4,5	42,8	39,4	[138]
70		50	половолоконная мембрана	смесь N-МП, тримез оилхло рид	75 °С (12 ч)	0,1- 0,5 МПа 35 °С					210,0 - 225,0					20,0 - 25,0		[160]
71		80	пленка	N-МП	80 °С (12 ч) 120 °С, вакуум (ночь)	100 psia 35 °С	144, 8	4,3	20,4	2,7	92,1				4,7	34,1		[57]
72		60					174, 1	6,7	28,8	4,3	135,7				4,3	31,6		
73		50					154, 5	4,3	19,4	1,9	87,4				4,5	42,8		
74		40					126, 4	3,5	19,2	1,7	80,0				5,5	47,1		
75	20	103, 2					2,1	11,3	1,2	49,2				5,4	41,0			
76		75	пленка	N-МП	60 °С (ночь) 120 °С (12 ч)	3 атм 30 °С		8,4	30,2	6,2	123,7				3,6	20,0		[115]

77	  IMM	50			180 °C (12 ч) 300 °C (30 мин) 400 °C (3 мин)			3,7	16,3	2,5	51,3				4,5	20,2					
78		25						1,7	8,0	0,9	27,9				4,8	30,7					
79	 CF₃TBAPB	80	пленка	ДМАА	60 °C (16 ч) 80 °C (3 ч) 150 °C, N ₂ (24 ч) 180 °C, N ₂ (30 мин) 200 °C, N ₂ (15 мин) 200 °C, вакуум (15 мин) 250 °C, N ₂ (15 мин) 280 °C, N ₂ (10 мин)	3 бар 35 °C		6,1	30,0	4,5	120,0	200,0			4,9	27,0					
80		95																			
81		80						1,4-бутандиол, <i>n</i> -толуолсульфокислота			5,4	26,0	3,8	110,0	180,0			4,9	29,0		
82		95						60 °C (16 ч) 80 °C (3 ч) 150 °C, N ₂ (24 ч)			3,8	19,0	2,7	100,0	140,0			4,9	28,0		
[119]																					

					до 280 °С, N ₂ , (нагрев 10 °С/мин)																	
83	 <p>TBDA</p>	90	пленка	ДМФА	60 °С (3 дня) 250 °С (24 ч)	4 бар 25 °С	271,0	6,9	45,0	3,8	138,0		39,3	71,0	5,1	36,3						
84		80					223,0	4,5	25,0	2,0	112,0		50,0	112,0	5,5	56,0						
85		70					180,0	2,5	17,0	1,0	76,0		72,0	180,0	6,8	76,0						
86		60					152,0	1,9	14,0	0,7	58,0		80,0	217,0	7,4	83,0						
87		50					138,0	1,7	13,7	0,6	37,0		81,2	230,0	8,1	62,0						
88	 <p>АРАФ</p>	60	пленка	N-МП	300 °С (1 ч)	100 psia 35 °С	35,2	0,5	2,9	0,2	9,5		220,0	6,3	60,0							
89					300 °С (1 ч) 350 °С (30 мин)		69,0	1,22	7,0	0,5	26,6		153,0	5,7	60,0							
90					300 °С (1 ч) 350 °С (30 мин) 400 °С (30 мин)		196,4	4,74	23,2	2,2	94,3		90,0	4,9	43,0							
91					300 °С (1 ч) 350 °С (30 мин) 400 °С (30 мин)		263,1	7,2	35,3	4,3	154,8		62,0	4,9	36,0							

					450 °C (30 мин)													
92	 <p>SBIDA</p>	50	пленка	ДМФА	300 °C, N ₂ (1 ч)	2 бар 35 °C	155,0	2,5	14,5	1,3	67,0		62,0	119,0	5,8	52,0		[128]
93					250 °C, вакуум (24 ч)		171,0	2,6	16,3	1,5	77,0		60,0	118,0	5,7	53,0		
94		300 °C, N ₂ (1 ч)			380,0		10,2	49,1	6,7	261,0		37,0	57,0	4,8	39,0			
95		250 °C, вакуум (24 ч)			285,0		6,8	32,6	4,1	173,0		42,0	70,0	4,8	42,0			

Измерения проводили на смеси: ¹ He/CO₂/CH₄ 0,3/49,5/49,2 %.

² CO₂/CH₄ 50/50 %.

³ H₂S/CO₂/CH₄ 0,5/20,0/79,5 %.

⁴ H₂S/CO₂/CH₄ 20,0/20,0/60,0 %.

⁵ H₂S/CO₂/CH₄ 25,0/5,0/70,0 %.

Из таблицы 2 видно, что включение боковых объемных групп, а также фрагментов, обеспечивающих внутреннюю микропористость, позволяет повысить проницаемость мембран с незначительной потерей селективности. Половолоконные мембраны обладают на порядок большей проницаемостью, по сравнению с пленками, что связано с увеличенной поверхностью и меньшей плотностью упаковки [161]. Стоит отметить разницу газопроницаемости различных образцов 6FDA-DABA (табл. 2, № 1 – 12). Значительное влияние на газопроницаемость оказывают как режим термообработки, так и растворитель, что согласуется с результатами, полученными на различных полимерных мембранах [162-166]. Koros и сотрудники провели масштабное комплексное исследование по использованию DABA в синтезе КПИ и изучению свойств газоразделительных мембран на их основе [18, 42, 52, 58, 70-80, 83-85, 88-92]. Так, в работах [42, 70, 71, 79, 80] синтезирована серия КПИ общей формулы 6FDA- $DAM_n:DABA_{1-n}$. Варьирование соотношения DAM:DABA оказывает влияние на газопроницаемость и эффективность разделения CO_2/CH_4 и H_2S/CH_4 . В частности, увеличение отношения DAM:DABA приводит к повышению проницаемости как пленочных [115], так и половолоконных мембран [80], при небольшом снижении селективности разделения различных пар газов.

Одним из недостатков КПИ является их пластификация в агрессивных условиях (например, при высоком давлении или высоком содержании CO_2), что вызывает потерю селективности и, следовательно, потерю эффективности разделения [42, 118]. Данную проблему возможно решить, например, сшивкой макромолекул КПИ декарбоксилированием при термообработке [27, 42, 83, 92, 95, 103, 167-169]. При этом, как указывают авторы работ, поперечные связи могут образовываться не только за счет рекомбинации фенильных радикалов (рис. 10). В результате термической сшивки пленочной мембраны из 6FDA- $DAM_{0,6}:DABA_{0,4}$ возросла проницаемость для газов He, O_2 , N_2 , CH_4 и CO_2 с

небольшим снижением селективности разделения пары CO_2/CH_4 (табл. 2, № 38 – 45). Достигнута устойчивость к пластификации до 48 Бар для чистого CO_2 или 69 Бар для 50/50 смеси CO_2/CH_4 [42].

Термической сшивкой мембраны из разветвленного $\text{6FDA-TAPA}_{0,6}:\text{DABA}_{0,4}$ авторам работы [37] удалось контролируемо регулировать микропористость мембраны и повысить ее проницаемость по CO_2 на 495 % (табл. 2, № 26 – 27).

Авторы [62] получили сшитые при различных температурах (300, 350, 400, 450 °C) мембраны из $\text{6FDA-APAF}_{0,6}:\text{DABA}_{0,4}$. Отмечается синергетический эффект термической перегруппировки имидных циклов в бензоксазольные и сшивки за счет декарбоксилирования. С увеличением температуры сшивки возрастает проницаемость по H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , с максимальными значениями при 450 °C (263, 155, 35, 7, 4 Баррер соответственно), а селективность для пар CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , H_2/CH_4 снижается до 36, 5 и 62 (табл. 2, № 88 – 91). Такой эффект объясняется увеличением доли свободного объема. В то же время для некарбоксилированного 6FDA-APAF при термообработке наблюдалось еще более резкое уменьшение селективности, что указывает на смягчающий эффект сшивки. При этом после сшивки при 350 °C мембрана проявляют наилучшие механические свойства: предел прочности при растяжении составляет 92 – 94 МПа, относительное удлинение при разрыве 6,2 – 6,5 %.

Изучена взаимосвязь между микропористостью и газопроницаемостью термически сшитых мембран на основе $\text{6FDA-ODA}_{0,7}:\text{DABA}_{0,3}$, $\text{6FDA-ODA}_{0,3}:\text{DABA}_{0,7}$ и 6FDA-DABA [61]. С увеличением доли DABA уменьшается размер микропор, из-за большего количества сшивок, что ведет к снижению газопроницаемости и увеличению селективности. Мембрана $\text{6FDA-ODA}_{0,3}:\text{DABA}_{0,7}$ позволяет преодолеть верхнюю границу Робсона 1991 г. при разделении H_2/CH_4 .

Wang с коллегами [36] использовали в качестве карбоксилсодержащего мономера 4,4'-диамино-2,2'-бифенилдикарбоновую кислоту (DCMB). Синтезированы 6FDA-DAM_{0,6}:DCMB_{0,4}, 6FDA-DAM_{0,8}:DCMB_{0,2}, 6FDA-DAM_{0,7}:TFMB_{0,1}:DCMB_{0,2} (рис. 22).

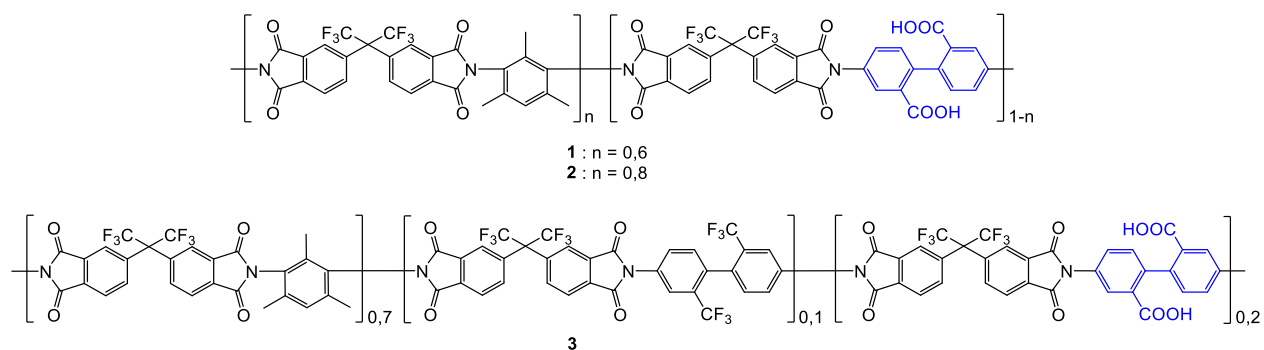


Рис. 22. Схема КПИ на основе DCMB.

Термическая обработка мембран при 400 °С в течение 1 ч позволяет увеличить проницаемость для CO₂ на 396 %, 444 % и 242 % для КПИ составов 1, 2 и 3 (рис. 22) соответственно. Селективность разделения пары CO₂/CH₄ уменьшилась незначительно, с 49 до 34, только для 6FDA-DAM_{0,6}:DCMB_{0,4}, а для остальных полимеров осталась на прежнем уровне. Наилучшие механические свойства характерны для сшитой мембраны из 6FDA-DAM_{0,6}:DCMB_{0,4} ($\sigma_p = 145$ МПа, $E = 1,7$ ГПа, $\varepsilon = 15$ %).

Исследована сшивка полиимидных мембран на основе DABA с использованием избытка диола для образования сложноэфирных связей между макромолекулами [58, 88-90, 119]. На первой стадии проводили этерификацию 70-ти кратным избытком 1,3-пропандиола. Из моноэтерифицированных КПИ получали тонкостенные полые волокна (0,1 – 0,14 мкм). Уменьшенная толщина поверхностного слоя позволила повысить производительность газоразделения в 3,6 раза (табл. 2, № 63) [88].

Esteban и коллеги использовали 1,4-бутандиол (6 эквивалентов на карбоксильную группу) в качестве сшивающего агента и *n*-толуолсульфокислоту в роли катализатора [119]. Этерифицированные КПИ

содержат как карбоксильные, так и сложноэфирные группы, которые после сшивки образуют полимерную сетку. Это ведет к снижению подвижности макромолекул и стабилизирует мембрану в агрессивных средах, таких как CO_2 при высоком парциальном давлении, и углеводородные примеси, а проницаемость для CO_2 и селективность разделения CO_2/CH_4 остаются на стабильно высоком уровне (таблица 2, № 46, 47, 63, 79-82) [58, 88-90, 119].

VTDA-DAD_{0,6}:DABA_{0,4}, VTDA-DAD_{0,66}:DABA_{0,33}, VTDA-DAD_{0,8}:DABA_{0,2} сшивали комбинируя реакции амидирования, взаимодействием с поли(фенил-со-3-(2-аминоэтиламино)пропил)-силсесквиоксаном, и декарбоксилирования (рис. 18) [95]. Наилучшие результаты были получены для мембраны на основе VTDA-DAD_{0,8}:DABA_{0,2}. После сшивки проницаемость мембран по CO_2 и H_2 выросла с 10 и 20 до 110 и 140 Баррер соответственно. Селективность разделения CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/N_2 осталась на том же уровне, в то время как для пары H_2/CH_4 сократилась в 2 раза. Полученные гибридные мембраны также продемонстрировали устойчивость к пластификации CO_2 при давлении до 22 Бар.

Yu с коллегами улучшили стойкость к пластификации пленочных [95] и полуволоконных [103] мембран путем термической сшивки смеси VTDA-Durene_{0,6-0,8}:DABA_{0,4-0,2} с аминополисилсесквиоксаном. В частности, композиционная пленочная мембрана на основе VTDA-Durene_{0,8}:DABA_{0,2} имеет проницаемость по CO_2 52 Баррер, при селективности по CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 равной 28 и 33 соответственно. С помощью моделирования установлено, что такие характеристики мембраны по проницаемости CO_2 обусловлены образованием более крупных и/или более взаимосвязанных полостей в мембране. Исследование проницаемости смешанного газа CO_2/CH_4 для полуволоконных мембран подтвердило их устойчивость к пластификации вплоть до давления в 50 Бар. Сравнение характеристик разделения CO_2/CH_4 для волокон и пленочных образцов свидетельствует об улучшении как проницаемости по CO_2 , так и селективности разделения пары CO_2/CH_4 .

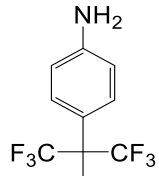
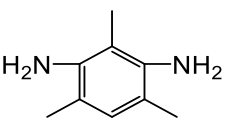
В работах [99, 129] исследовано влияние содержания карбоксильных групп и их взаимодействия с основанием Трёгера на газоразделительные свойства мембраны на основе КПИ. Синтезирована серия полимеров общей формулы $6\text{FDA-TBDA}_{1-0,5}:\text{DABA}_{0-0,5}$, которые обладают внутренней микропористостью. Сополиимиды имеют высокую молекулярную массу ($M_w = 105000 - 200000$ г/моль), $T_{10\%} = 450$ °С, их $T_{ст}$ находится выше температуры начала разложения, кроме того они формируют высокомолекулярные пленочные мембраны ($E = 4,6 - 5$ ГПа). По сравнению с гомополимером 6FDA-TBDA для сополимера, содержащего 50 мол. % DABA, проницаемость по H_2 снижается с 332 до 138 Баррер, а по CO_2 со 190 до 37 Баррер (табл. 2, № 83 – 97). Основной причиной снижения газопроницаемости указывается уменьшение площади поверхности по БЭТ при введении DABA. Авторы делают вывод, что расстояние между цепями и стабилизация мембранной системы могут регулироваться сильным кислотно-основным взаимодействием. При этом увеличение содержания DABA улучшает селективность разделения CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 и O_2/N_2 на 190, 340 и 80 % соответственно. Такие сополиимиды имеют высокие характеристики комплексного разделения, приближающиеся или превосходящие верхний предел Робсона 2008 года для пар газов H_2/CH_4 , O_2/N_2 и CO_2/CH_4 . Более того, сополиимид, содержащий 20 % DABA, демонстрирует превосходную устойчивость к вызванной CO_2 пластификации до 32 бар.

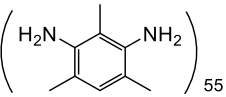
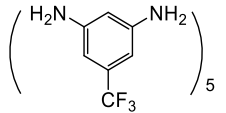
Исследовано влияние метода имидизации ПАК на конечные свойства КПИ и мембран на их основе [54]. С точки зрения характеристик газоразделения, химически имидизованный $\text{ODPA-6FpDA}_{0,6}:\text{DABA}_{0,4}$ имеет более высокую проницаемость для CO_2 – 19,21 Баррер (примерно 1,00 Баррер для термически имидизованного), без ущерба селективности разделения смеси CO_2/N_2 . Селективность разделения CO_2/N_2 была дополнительно улучшена (на 146 %) декарбоксилированием, которое вызывало снижение проницаемости CO_2 на 55 %.

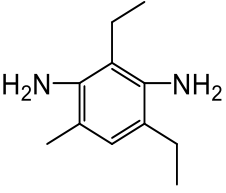
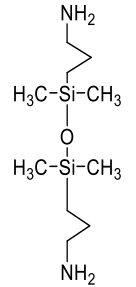
Помимо непосредственного использования в качестве полиимидных мембран, сшитые КПИ являются отличными предшественниками для изготовления углеродных молекулярных сит (CMS) с исключительной термической, химической и пластифицирующей стабильностью. CMS-мембраны обладают сверхвысокой проницаемостью и высокой селективностью, которые могут превосходить хорошо известный верхний предел разделительной способности полимерных мембран [81, 85, 86, 167].

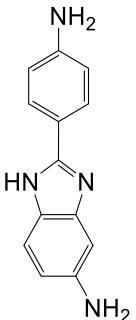
Li с коллегами для улучшения проницаемости использовали в качестве сомономеров 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксан [133] и 5-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол с последующим добавлением различного количества 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксана (КПИ/силоксан - 7,5:1, 4:1, 2:1, 1:1 и 0,5:1, соответственно) для сшивки макромолекул [134]. CMS-мембраны из 6FDA-DABA_n:APTMDS_m (n = 1,0 – 0,7; m = 0 – 0,3) и сшитого 6FDA-DABA_{0,5}:BIA_{0,5} получали путем пиролиза при постепенном повышении температуры до 600 °С. В результате мембрана из 6FDA-DABA_{0,8}:APTMDS_{0,2} имеет проницаемость по H₂ и O₂ 12482 и 1736 Баррер соответственно, что на 87 и 67 % выше, чем для 6FDA-DABA (табл. 3, № 21 – 24). Кроме того, селективность разделения пар H₂/CH₄ и H₂/N₂ повысилась на 26 % и 32 % соответственно. Для мембраны 6FDA-DABA_{0,5}:BIA_{0,5} с добавлением двухкратного избытка 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксана получена проницаемость по H₂ равная 16768 Баррер при селективности разделения H₂/CH₄ равной 46, что на 53 и 157 % больше по сравнению с мембраной без добавления силоксана (табл. 3, № 25 – 30). При длительном использовании, мембраны, легированные кремнием, проявляют меньшее снижение производительности и лучшую стабильность [133, 134].

Таблица 3 – Газотранспортные свойства CMS-мембран на основе 6FDA, DABA и различных сомономеров, используемых для повышения проницаемости.

№	Сомономер, мол. %	Тип мембраны	Доп. реагенты и условия пиролиза	Проницаемость (Пленки – Баррер, ПВМ - ГПУ)					Идеальная селективность				Ссылка	
				H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄		
1		50	половолоконная мембрана	400 °С, 1 ч	7175			57,3	2609		125		45,6	[96]
2		75	половолоконная мембрана	400 °С, 1 ч	5852			69,4	3573		84,3		51,5	
3		60	пленка	550 °С, 2 ч	C ₂ H ₄ 1010	C ₃ H ₆ 1010	C ₂ H ₆ 350	C ₃ H ₈ 45		C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆ 3,5	C ₃ H ₆ / C ₃ H ₈ 21	C ₃ H ₆ / C ₂ H ₆ 3		[75]
4				Fe(acac) ₂ (1,1 масс. % Fe), 550 °С, 2 ч	160	45	23	0,2		7,5	300	2		
5				Fe(acac) ₂ (2,2 масс. % Fe), 550 °С, 2 ч	90	24	12	0,2		8,5	240	1,9		

6				Fe(acac) ₂ (3,3 масс. % Fe), 550 °C, 2 ч	12	1,8	1,1	0,02		11	75	1,5		
7		60	пленка	550 °C, 2 ч	19,4				16,7					[108]
8		60		50 масс. % PBI 550 °C, 2 ч	97,0				29,0					
9		60		50 масс. % PBI 5 масс. % DUD 550 °C, 2 ч	129,0				21,0					
10		60		50 масс. % PBI 9 масс. % DUD 550 °C, 2 ч	290,0				27,0					
11		60		50 масс. % PBI 17 масс. % DUD 550 °C, 2 ч	231,0				15,0					
12		60	половолоконная мембрана	1,3-пропандиол, 100 °C 24 ч, 200 °C, 2 ч, вакуум					112			41,5	[89]	
13	 mPDACF₃	60	половолоконная мембрана	1,3-пропандиол, 100 °C 24 ч, 200 °C, 2 ч, вакуум					30,0 ¹ 16,0 ² 14,0 ³			32,0 28,0 27,0	[90]	

14	 <p>DETTA</p>	60	половолоконная мембрана	550 °С, 2 ч		868 383 ⁴	4293 2384 ⁴	723 304 ⁴	21740 10689 ⁴			4,9 6,2 ⁴	30,0 34,8 ⁴	[72, 73, 82]	
15		60	половолоконная мембрана	бутанол-1, 550 °С, 2 ч		474	2361	414	12043			5,0	29,0	[76]	
16		60	половолоконная мембрана	675 °С, 2 ч				928		5569			7,5	55,0	[82, 83]
17			половолоконная мембрана	800 °С, 2 ч				300		1812			7,6	88,3	
18			половолоконная мембрана	550 °С, 30 ppm O ₂ , 2 ч				1908		9679			6,7	41,8	
19			половолоконная мембрана	550 °С, 50 ppm O ₂ , 2 ч				450		3213			6,3	60,9	
20	половолоконная мембрана		500 °С, 2 ч 800 °С, 2 ч				683		4678			8,0	71,5		
21	 <p>APTMS</p>	0	пленка	60 °С, 24 ч		6679		1041			29,9	29,7	4,7	[133]	
22		10		MeOH, 24 ч		8223		1283				33,7	31,8		5,3
23		20		150 °С, вакуум, 24 ч		12482		1736				39,6	37,4		5,5
24		30		0-600 °С, Ar, 5 ч 600 °С, Ar, 2 ч		6739		702				43,4	54,8		4,5

25	 <p>BIA</p>	50	пленка	КПИ:силоксан – 1:0 60 °С, 24 ч МеОН, 24 ч 150 °С, вакуум, 24 ч 0-600 °С, Аг, 5 ч 600 °С, Аг, 2 ч	10989	546		613		20,1	17,9				
26				КПИ:силоксан – 7,5:1,0 - / -	8858	297		297		29,8	29,9				
27				КПИ:силоксан – 4,0:1,0 - / -	8277	264		289		31,3	28,6				
28				КПИ:силоксан – 2,0:1,0 - / -	7618	241		237		31,6	32,1				
29				КПИ:силоксан – 1,0:1,0 - / -	8910	262		244		34,0	36,6				
30				КПИ:силоксан – 0,5:1,0 - / -	16768	370		365		45,3	46,0				

[134]

Измерения проводили на смеси: ¹ H₂S/CO₂/CH₄ 0,5/20,0/79,5 %.

² H₂S/CO₂/CH₄ 20,0/20,0/60,0 %.

³ H₂S/CO₂/CH₄ 25,0/5,0/70,0 %.

⁴ Измерения проводили спустя 30 дней.

В работе [72] описан синтез $6FDA-DETDA_{0,6}:DABA_{0,4}$ (табл. 3, № 14). CMS-мембраны, полученные на его основе, имеют высокую проницаемость (более 20000 Баррер для CO_2 и более 4000 Баррер для O_2 при 35 °С) и селективность для пар газов O_2/N_2 и CO_2/CH_4 равную 4,9 и 30,1 соответственно. Показано, что при непрерывном пропускании чистых газов CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 в течение месяца, происходит потеря проницаемости порядка 50 %, однако для смеси CO_2/CH_4 (50/50 %) потеря проницаемости для CO_2 составляет всего 4 %, а селективность разделения CO_2/CH_4 повышается на 6 %.

Изучено влияние температуры обработки на сорбционные характеристики CMS-мембран на основе $6FDA-DETDA_{0,6}:DABA_{0,4}$. Исследованы четыре типа мембран, включая полимерные, CMS, полученные при температурах 550 и 800 °С, и мембраны из предварительно сшитого при 370 °С КПИ и далее подвергнутого пиролизу при 800 °С. Авторы отмечают, что увеличение проницаемости и коэффициента диффузии, а также уменьшение сорбции происходит при повышении температуры обработки CMS-мембран (табл. 3, № 16 – 20) [83].

Помимо температуры оценен вклад концентрации кислорода и температуры пиролиза на эффективность формируемых на основе КПИ CMS-мембран [82] при разделении важных природных газов: CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 и смесей газов CO_2/CH_4 (50/50 %) и C_3H_6/C_3H_8 (50/50 %) (табл. 2, № 14, 16-20). Повышение конечной температуры пиролиза с 550 °С до 800 °С привело к более селективным, но менее проницаемым мембранам (проницаемость по CO_2 снизилась с 21740 до 1812 Баррер, селективность разделения CO_2/CH_4 возросла с 33 до 88). Легирование O_2 , при котором небольшое количество кислорода вводится в процессе пиролиза, обеспечивает настройку характеристик газопроницаемости CMS-мембран. По мере увеличения количества легирующего O_2 селективность мембран увеличивается при умеренном снижении проницаемости [82, 85].

Включение в структуру $6\text{FDA-DETDA}_{0,6}:\text{DABA}_{0,4}$, согласно схеме, представленной на рис. 17 1,1-3,2 мас.% ионов Fe^{2+} обработкой $\text{Fe}(\text{асас})_2$ с последующим пиролизом позволяет получить CMS-мембраны с увеличенной в 1,2 раза селективностью сорбции $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$. Селективность диффузии $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ увеличивается в 2,7 раза, поскольку комплекс Fe (II) блокирует более крупные и менее селективные ультрамикropоры (табл. 3, № 3 – 6). Включение Fe^{2+} может повысить общую эффективность CMS-мембран при разделении смесей $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$. Fe-содержащие CMS-мембраны обладают долгосрочной стабильностью (до 60 дней) при воздействии многокомпонентного газа с давлением в 3,5 Бар [75].

Авторы [108] использовали для создания CMS-мембран несмешивающиеся растворы $6\text{FDA-DAM}_{0,6}:\text{DABA}_{0,4}$ и полибензимидазола с добавлением компатибилизатора - гексаметилбензола. Такие мембраны характеризуются трехкратным увеличением как проницаемости по H_2 (с 3,6 до 27 Баррер), так и селективности разделения H_2/CO_2 (с 7,2 до 20) по сравнению с мембранами, полученными из некомпатибилизированных полимерных смесей (табл. 3, № 7 – 11).

Для исключения сшивки за счет декарбоксилирования используют защитные группы. В работе [76] была проведена этерификация $6\text{FDA-DETDA}_{0,6}:\text{DABA}_{0,4}$ бутанолом-1. Несмотря на наличие такого алифатического «хвоста», термо- и теплостойкость полимера осталась на уровне неэтерифицированного КПИ ($T_{\text{ст}} = 394 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{д}} = 470 \text{ }^\circ\text{C}$). После этерификации возросла проницаемость мембраны по CO_2 с 253 до 304 Баррер, а селективность для пары CO_2/CH_4 осталась на том же уровне – 26. Интересно, что после отжига при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ показатели проницаемости CMS-мембран по CO_2 на основе этерифицированного полимера были ниже на 50 % (12000 Баррер), чем у CMS-мембран из неэтерифицированного КПИ (22000 Баррер). Однако после 30-ти дневного старения в вакууме эти показатели сравнялись и составили 11000 Баррер.

1.7.2. Электрохимические устройства

КПИ имеют значительный потенциал применения в различных электрохимических устройствах в качестве связующих [49, 100, 114], подложек [121], материалов для изготовления сепараторов и электродов суперконденсаторов [170-172].

Чаще всего в качестве связующего для изготовления как катодов, так и графитовых анодов в коммерческих литий-ионных батареях используют поливинилиденфторид (ПВДФ). Хотя ПВДФ проявляет устойчивость к окислению по отношению к оксидным катодным материалам, он легко разрыхляется и теряет механическую прочность в условиях высоких температур [51, 114, 171, 173].

Сообщается [114] о разработке высокофторированного 6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5} в качестве нового высоковольтного связующего, которое снижает проблемы деградации катода за счет хорошей адгезии, по сравнению с ПВДФ, при 55 °С и высоком напряжении заряда - 4,7 В.

В других работах в качестве связующего использовали 6FDA-ODA_n:DMS_m:DABA_k [49], 6FDA-ODA_{0,7}:DABA_{0,3} [50], сшитые 6FDA-DABA и 6FDA-mPDA_{0,5}:DABA_{0,5} [100], разветвленный ODPA-DABA с добавлением 1,3,5-трис-(4-аминофенокси)бензола [51]. Испытания при напряжении 4,7 В подтвердили большую номинальную емкость катодов на основе 6FDA-ODA_n:DMS_m:DABA_k по сравнению с ПВДФ (163,2 мА*ч*г⁻¹ против 119,7 мА*ч*г⁻¹, 5 °С), а также превосходное сохранение емкости (74 % против 34 % [0,2 °С, 100 циклов]) [49, 50]. После 50 циклов остаточная емкость анодов составляла 48,7 % (6FDA-DABA), 43,59% (6FDA-mPDA_{0,5}:DABA_{0,5}), 32,16 % (6FDA-mPDA) и 2,94 % (ПВДФ) соответственно [100].

Авторы [104] изучили влияние силоксановых сегментов и степени имидизации связующего 6FDA-APTMDS_m:DABA_n на электрохимические характеристики кремниевых анодов. Содержание силоксана варьировали от 0

до 30 мол. %. Среди изученных КПИ связующее из 6FDA-APTMDS_{0,2}:DABA_{0,8} имело высокую начальную емкость 2941 мАч/г, хорошую начальную кулоновскую эффективность 83 % и сохранение 91 % емкости после 100 циклов при 0,2 С (100 %-ная имидизация). Степень имидизации изменялась от 0 до 100 %, и связующее из 6FDA-APTMDS_{0,2}:DABA_{0,8} с 50 %-ной имидизацией имело лучшие результаты: начальная емкость 2878 мАч/г, начальная кулоновская эффективность 86 % и сохранение емкости 85 % после 200 циклов при 0,2 С.

Полярные –CF₃ группы обеспечивают улучшенный перенос ионов, электрохимическую и термическую стабильность, а также улучшенную растворимость в органических растворителях. Наличие боковых карбоксильных групп обеспечивает эффективное связывание полимера с поверхностью частиц металлов посредством образования ионной связи (рис. 23) [114, 171].

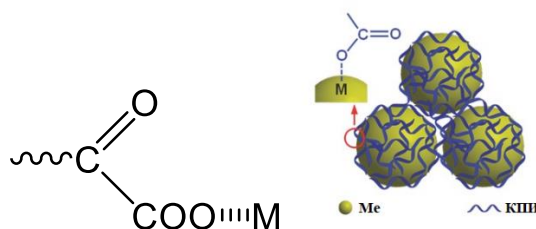


Рис. 23. Схема взаимодействия карбоксильной группы с металлом (адаптировано из [114]).

Авторы [174] разработали пленочный конденсатор на основе разветвленного КПИ из BTDA, VIA, DABA и CuCl₂. Композитные пленки с двойной сшивкой обладают термостойкостью > 350 °С. Кроме того, благодаря включению CuCl₂ они могут сохранять хорошую диэлектрическую стабильность при высоких температурах из-за меньшей подвижности молекулярных цепей. При температуре 150 °С достигнута наивысшая эффективность зарядки и разрядки – 69 %, а удельная емкость достигла 3,12 Дж/см³.

В эпоху бурного развития электроники и электротехники различные системы хранения энергии все чаще рассматриваются как альтернатива ископаемому топливу. Повышение плотности энергии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) крайне желательно для успешного внедрения электромобилей, поскольку коммерческие ЛИА приближаются к теоретическому пределу. Как правило, ЛИА состоят из анодов на основе углерода (например, графита с теоретической емкостью $372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и катодов из смешанного оксида Li и переходного металла (например, оксид лития-кобальта, LiCoO_2). Авторы [139] исследовали возможность использования кремния в качестве анодного материала, что позволит увеличить теоретическую емкость до десятикратной емкости графита. Повторяющиеся процессы литирования/делитирования при зарядке/разрядке могут вызывать огромные механические нагрузки на Si-электроды, что может привести к их разрушению. ПВДФ не выдерживает механического напряжения в кремниевых анодах и, следовательно, не может использоваться для их изготовления [139]. В качестве альтернативы предлагается связующее на основе водорастворимого солевого прекурсора [139], который получали путем добавления 1,2-диметилимидазола к соответствующей ПАК (рис. 20). Морфологические изменения кремниевых электродов после циклирования оценивали с помощью СЭМ. После 20 циклов зарядки/разрядки в КПИ-покрытии наблюдается меньше дефектов, чем в покрытии на основе полиакриловой кислоты. Авторы связывают это с большей адгезионной прочностью КПИ-покрытия, однако не приводят каких-либо доказательств.

В работах [141, 175] описываются 2 различных подхода к созданию сепараторов на основе КПИ. Lin и сотрудники создали сепаратор для переноса ионов лития в ЛИА [175]. Сепаратор из некарбоксилированного PMDA-ODA был подвергнут щелочному гидролизу, который приводил к раскрытию имидных циклов и образованию COOH-групп на поверхности. По сравнению с исходным сепаратором, карбоксилированный

продемонстрировал гораздо более высокое число переноса ионов лития (до 0,87) и повышенную ионную проводимость. Также, согласно модели Ньюмана, скорость транспорта ионов на поверхности сепаратора возросла в 6 раз. Однако отмечается снижение механической прочности сепаратора: предел прочности на разрыв уменьшился с 17,5 до 15,6 МПа. К сожалению, других прочностных и термических характеристик авторы не приводят. Кроме того, авторы ошибочно используют термин карбоксилированный полиимид. В данном случае на поверхности сепаратора образуются амидокислотные группы, которые очень нестабильны. Для аналогичной задачи Gu и коллеги синтезировали ODPА-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5} [141]. Использование КПИ не подвергнутого гидролизу позволяет получить стабильный во времени сепаратор с высокими термическими ($T_{10\%} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) характеристиками. Число переноса ионов лития сепаратора из данного сополимера составило 0,43 – 0,48.

В работе [121] описывается вторично-перерабатываемая, и в то же время сшитая, подложка для электрода на основе 6FDA-TFMB_{0,66}:DABA_{0,33}. Сшивка проводилась при помощи Ti-оксокластеров с фрагментами пивалевой кислоты. При нагреве до 164 °С происходит лигандный обмен, с замещением пивалевой кислоты на фрагмент КПИ. Такая «мягкая» сшивка позволяет сохранить оптическую прозрачность КПИ-пленок (88 % от исходной), улучшить устойчивость к растворителям (например, ДМАА, 2-метоксиэтанол), термические и механические свойства (T_c увеличилась с 343 до 379 °С, а коэффициент теплового расширения уменьшился с 33 до 26 ppm K⁻¹). Восстановить растворимость возможно путем добавления пивалевой кислоты, причем повторно переработанный КПИ не теряет в молекулярной массе, что свидетельствует об отсутствии деструкции, однако сохраняет только 90 % исходной прочности (модуль Юнга уменьшается с 3,7 до 3,4 ГПа, предел прочности при растяжении с 120 до 110 МПа).

Авторы [122] изготовили протон-проводящую мембрану на основе ODPА-ODA_{0,1}:DABA_{0,9}, 6FDA-ODA и полибензимидазола. По сравнению с

обычной полибензимидазольной, композитная мембрана с низким поглощением фосфорной кислоты (109%) продемонстрировала плотность мощности до 463 МВт/см^2 и протонную проводимость 89 мС/см при температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$ без увлажнения. Кроме того, она имеет хорошую стабильность при кратковременных испытаниях на долговечность.

Zhou с коллегами [105] разработали электропроводящее волокно на основе BPDA-BIA_{0,5}:DABA_{0,5} с включениями ионов Ni²⁺. При содержании 65 масс. % Ni проводимость модифицированного волокна достигла 223 См/см . Многократные механические изгибы и ультразвуковая обработка свидетельствовали о его долговечности, что объясняется сильным межфазным взаимодействием между проводящим слоем Ni²⁺ и волокном КПИ. Показатель эффективности экранирования электромагнитных помех составил 44 дБ в X-диапазоне и был увеличен до 83 дБ в результате термообработки при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Электропроводящие волокна, полученные в данной работе, все еще имеют недостатки, которые ограничивают их широкомасштабное использование. Например, металлизация увеличила линейную плотность волокна, что противоречит ограничениям по весу для специальных материалов, используемых в аэрокосмической промышленности. Между тем, обработка поверхности металлизацией также приводит к снижению удлинения при разрыве волокон, что создает определенные трудности при плетении и применении волокон.

1.7.3. Гидро- и аэрогели

Одним из перспективных направлений использования КПИ являются гидро- и аэрогели. Гель – полимер с трехмерной сетчатой структурой, нерастворимый в растворителях. Гидрогели нашли применение в медицине, косметике, пищевой промышленности [176].

В работе [34] получены гидрогели из солевой формы КПИ на основе 4,4'-диамино- α -труксиловой кислоты (рис. 24).

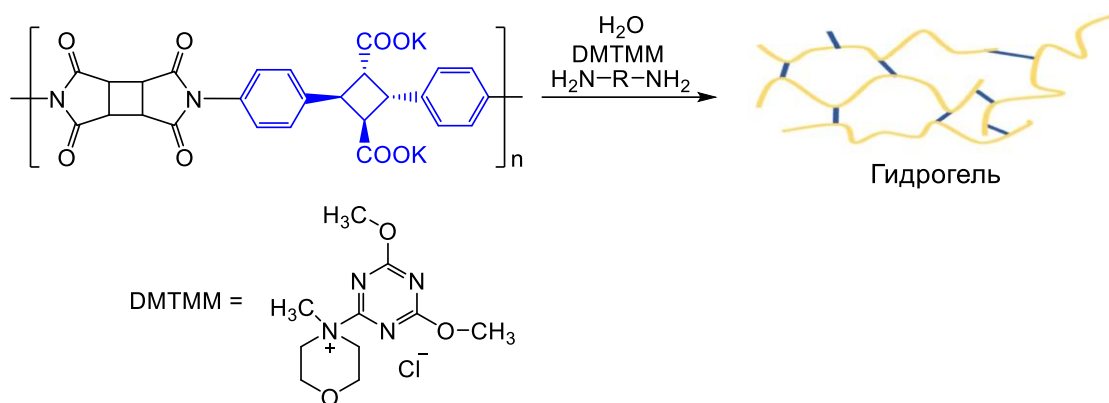


Рис. 24. Схема получения гидрогеля из КПИ на основе 4,4'-диамино- α -труксиловой кислоты (адаптировано из [34]).

Полученный гидрогель был чувствителен к рН и сопровождался изменением объема (рис. 25).

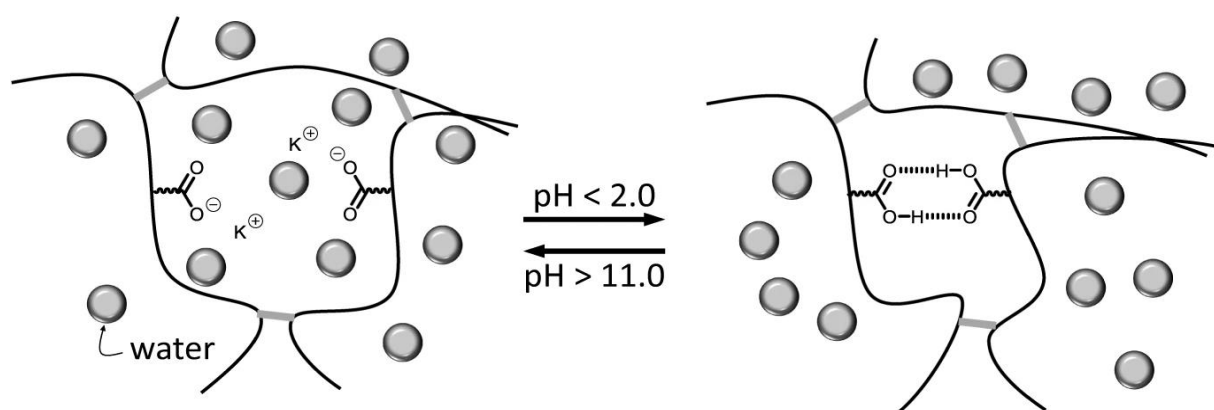


Рис. 25. Изменение объема гидрогеля в зависимости от рН (адаптировано из [34]).

При уменьшении рН до 1,45 объем полиимидного гидрогеля уменьшался (рис. 25) на 80 % по сравнению с исходным состоянием. При постепенном повышении рН с 1,45 до 12,50 с использованием водного КОН полиимидный гидрогель вновь набухал и восстанавливал первоначальную форму (рис. 25). Испытание полиимидного геля на сжатие при каждом рН свидетельствовало о повышении модуля упругости до 17,4 кПа в кислых условиях (рН = 1,45). При увеличении рН до 12,50 этот показатель уменьшился до 7,8 кПа, что сопоставимо с модулем исходного гидрогеля 6,7 кПа.

Аэрогели обладают удивительными свойствами, такими как низкая плотность и теплопроводность, высокое шумопоглощение, большая удельная поверхность, широкий регулируемый диапазон плотности и показателя преломления [177-179]. Прежде всего это обусловлено высокой пористостью, а также иерархической и фрактальной микроструктуре. Они являются перспективными материалами для различных применений, таких как теплоизоляторы, подложки для катализаторов, адсорбенты, носители лекарств и шумоглушители. В связи с тем, что зачастую аэрогели применяются в довольно сложных условиях (повышенные/пониженные температуры и давление, агрессивные среды и т.д.), КПИ, благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам, могут служить отличными предшественниками для их изготовления.

Для адсорбции CO_2 в работе [29] получен аэрогель из КПИ, содержащего 15 – 30 звеньев основной цепи на основе VPDA и DABA, сшитого 1,3,5-триаминофеноксibenзолом. Установлено, что эффективность адсорбции зависит не только от химического состава, но и от микроструктуры сетчатого полимера. Наилучший результат (поглощение CO_2 равно $21 \text{ см}^3/\text{г}$) был выявлен для образца, содержащего 15 звеньев в основной цепи. Дальнейшее увеличение количества звеньев между узлами сшивки приводит, по мнению авторов, к более плотной упаковке цепей, снижению свободного объема и, как следствие, к уменьшению адсорбции CO_2 до $13 - 15 \text{ см}^3/\text{г}$. Для аналогичной задачи Gao и коллеги использовали PMDA-DMBZ_n:DABA_m при получении аэрогеля [45, 46]. Наилучшее поглощение CO_2 для сополимеров разного состава было достигнуто при 50:50 мольном соотношении диаминов и составило $11,9 \text{ см}^3/\text{г}$.

Mengmeng и коллеги изготовили аэрогелевое волокно (рис. 26) из 6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5} путем мокрого прядения и лиофильной сушки [44]. Волокно диаметром 78 мкм имеет твердую оболочку и пористую сердцевину с площадью по БЭТ $464 \text{ м}^2/\text{г}^{-1}$. Несмотря на пористую структуру волокно имеет

высокие показатели прочности на растяжение (265 МПа) и модуля упругости (7,9 ГПа). Полученное волокно обладает низкой теплопроводностью (0,052 Вт*м⁻¹*К⁻¹) и обеспечивает эффективную теплоизоляцию при температурах от -190 до 320 °С благодаря подавлению тепловой конвекции, теплопроводности и теплового излучения.

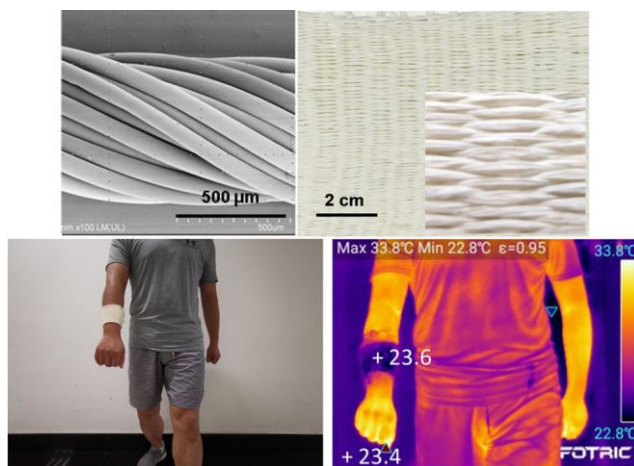


Рис. 26. Аэрогелевое волокно на основе 6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5} и полученные из него материалы (адаптировано из [44]).

Авторы [102] разработали аэрогелевое волокно на основе 6FDA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}, раствор которого переходит в гель под действием УФ-облучения, благодаря добавлению β-гидроксиэтилметакрилата (рис. 27).



Рис. 27. Аэрогелевое волокно на основе 6FDA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5} (адаптировано из [102]).

Полученные аэрогелевые волокна обладают высоким удельным модулем (390,9 кНм⁻¹×кг⁻¹) и могут быть использованы для создания ультратонкой аэрогелевой ткани (толщиной 0,7 мм), проявляющей высокие

теплоизоляционные характеристики (разница температур в 108 °С при помещении на панель с температурой 200 °С), что сопоставимо с толщиной хлопка 5,4 мм.

1.7.4. Защитные покрытия

Большинство известных ПИ-покрытий имеет недостаточную адгезию к различным субстратам. Существует несколько путей решения данной проблемы: использование аппрета, что отрицательно сказывается на стабильности раствора ПИ, и синтез ПИ с дополнительными функциональными группами, например, с гидроксильными или карбоксильными [180].

В работе [181] синтезирован и испытан в качестве защитного покрытия кварцевого световода органорастворимый $\text{ODPA-AFL}_{0,5}:\text{DABA}_{0,5}$. Предполагается, что карбоксильные группы в КПИ образуют водородные связи с поверхностью световода, что улучшает адгезию и устраняет необходимость использования аппрета. По результатам испытаний было установлено, что покрытие из данного КПИ способно выдержать термообработку в течение 24 ч при 300 °С без изменения прочности световода (6 ГПа). В то время как покрытие на основе некарбоксилированного ПИ схожего строения даже с использованием аппрета способно выдержать лишь 3 ч в этих же условиях. Этот факт делает перспективным изучение влияния строения КПИ на свойства формируемых защитных покрытий и прочих высокотехнологичных материалов.

1.7.5. Прочие области применения

Кроме описанных выше областей практического использования, КПИ многообещающие и для применения в других высокотехнологичных областях.

Работы [23-28, 182] посвящены разработке мембран на основе КПИ для дегидратации спиртов. С этой целью используются композиции КПИ с МОК [26, 28], ОГ [25] и продукты взаимодействия КПИ с $\text{Fe}(\text{acac})_2$ [23].

Несколько работ [183, 184] посвящены созданию сенсора влажности с покрытием из КПИ. Карбоксильные группы полимера обеспечивают требуемое водопоглощение, что приводит к изменению оптического сигнала. Вследствие их невысокой полярности процесс сорбции и десорбции обратим.

Авторы [59] разработали стимул-чувствительные КПИ, в том числе модифицированные сульфонильными группами, которые механически реагируют на световые, тепловые и термоэлектрические стимулы, а также на изменение влажности.

Ториз и коллеги изготовили [33] гидрофобные нановолокнистые сорбенты из 6FDA-DABA и 6FDA и 3,5-диамино-2,4,6-триметилбензойной кислоты (TrMCA) для быстрой ликвидации разливов нефти. 6FDA-DABA имеет наибольшую сорбционную емкость по сырой нефти (61 г/г) и дизельному топливу (109 г/г), а 6FDA-TrMCA по бензину (41 г/г). К сожалению, авторы не приводят данных о механических характеристиках и стабильности сорбентов в предполагаемых условиях эксплуатации.

Важной проблемой является удаление бисфенола-А из питьевой воды. С этой целью авторы [127] синтезировали КПИ 6FDA-DABA и 6FDA-TrMCA_n:DABA_{1-n}. Наименее пористый и гидрофильный 6FDA-DABA обладает самой высокой максимальной адсорбционной способностью по модели изотермы Ленгмюра, равной 67 мг/г.

Из-за высоких температур стеклования большинства ПИ возникает сложность их переработки, например, при формовании угле- и стеклопластиков. Актуальным является поиск пути облегчения переработки с сохранением термической стабильности композита. Один из подходов заключается во введении гибких фрагментов в основную цепь ПИ, в частности, за счет применения 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)-бисфталевого ангидрида (BPADA) или 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенил-1,1'-диилдиокси)дианилина [69]. Введение изопропилиденовых и простых

эфирных групп позволяет понизить температуру стеклования примерно на 50 °С, без потери термостойкости ($T_{10\%} = 470 - 480$ °С).

Таким образом на основании проведенного литературного обзора можно заключить, что КПИ обладают комплексом уникальных свойств и перспективны в создании функциональных материалов различного назначения. Однако известные методы их получения включают в себя трудо- и энергозатратные стадии выделения и очистки полимера, промежуточные стадии образования нестабильных ПАК и возникающие при этом сложности их хранения, последующей имидизации и т.д. В связи с этим актуальным является изучение возможности автокаталитического синтеза КПИ различного строения в N-метил-2-пирролидоне, а также более безопасном и экологичном N-бутил-2-пирролидоне, установление влияния доли DABA на процесс образования и свойства КПИ, применение получаемых лаков *in situ* в изготовлении защитных покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одностадийный синтез ПИ проводится, как правило, в гидрофобных растворителях, таких как *m*-крезол, нитробензол, бензонитрил, сульфолан, дихлорбензол и т.д. с использованием катализатора. Такой подход делает необходимыми стадии выделения и очистки полимера.

В данной работе, впервые, одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией без применения дополнительного катализатора синтезирован широкий круг высокомолекулярных КПИ на основе DABA в качестве (со)мономера, являющегося широко используемым и недорогим (рис. 28). Изучено влияние доли DABA и реакционной способности применяемого диангирида ТКК на скорость нарастания ММ и свойства получаемых гомо- и сополиимидов, с кардовыми, галогенсодержащими, диметилсилоксановыми и прочими группами. Исследовано влияние строения КПИ на термические и механические свойства, растворимость и стабильность растворов, молекулярно-массовые характеристики, свойства изготавливаемых из них покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран [149, 185-189].

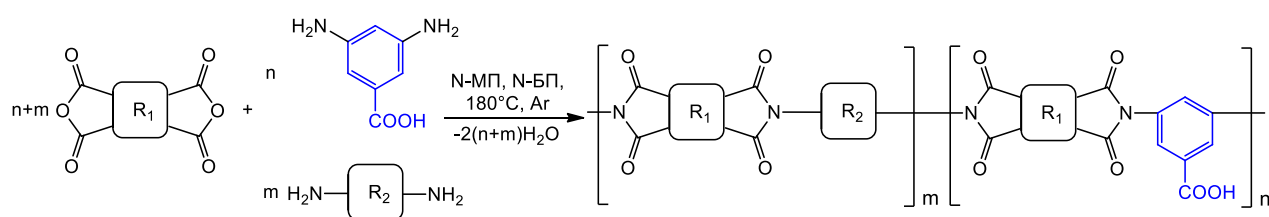


Рис. 28. Общая схема синтеза КПИ.

2.1. Синтез карбоксилсодержащих (поли)имидов

2.1.1. Очистка 3,5-диаминобензойной кислоты

Поскольку при поликонденсации одним из важнейших факторов является соблюдение эквимольности мономеров с разными функциональными группами, то их чистота напрямую влияет на характеристики получаемого КПИ, в первую очередь молекулярно-массовые.

DABA с чистотой $\geq 98\%$, купленная в Sigma Aldrich или TCI Chemicals, представляет собой темно-серый порошок (рис. 29 а).

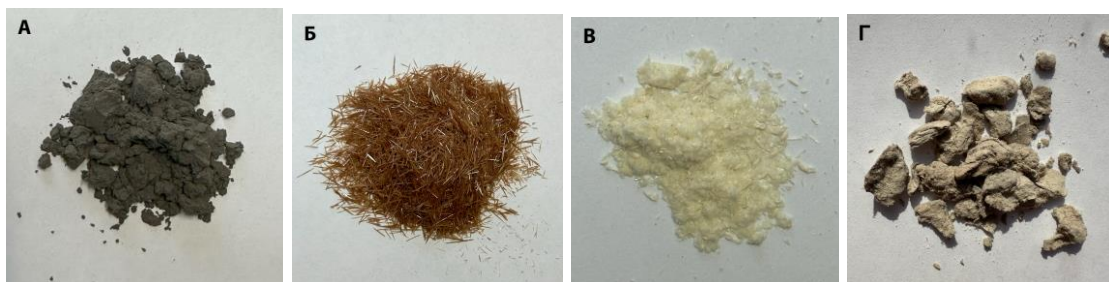


Рис. 29. Внешний вид образцов DABA: коммерческий продукт (Sigma Aldrich и др., степень чистоты $\geq 98\%$) (а), перекристаллизованный из EtOH (б), воды (г), сублимированный (в).

Чаще всего в литературе приводится способ очистки DABA перекристаллизацией из воды [112], сушкой в вакууме при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100] и гораздо реже вакуумной сублимацией [41, 42]. Были апробированы несколько методов очистки DABA: перекристаллизация из различных растворителей (табл. 4) и сублимация в вакууме.

При перекристаллизации наилучший результат был получен с использованием EtOH. Продукт с выходом $\sim 60\%$ представляет собой желто-коричневые кристаллы (рис. 29 б).

Также очистка DABA возможна вакуумной сублимацией при $T \approx 200 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако такой способ подходит лишь для небольших объемов. Поскольку при температурах около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинаются процессы самоконденсации при возгонке остается большой кубовый остаток, а выход DABA, представляющей собой желтые кристаллы (рис. 29 в), зависит от режима сублимации и составляет от 50 до 80%. Стоит отметить, что при возгонке небольших количеств DABA ($\sim 3\text{ г}$) при температуре $170 - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ кубовый остаток значительно сокращается, а выход возогнанного продукта составляет $\sim 80\%$.

Таблица 4 – Апробированные растворители для перекристаллизации DABA.

Растворитель	Вывод
H ₂ O	Серый аморфный порошок, темнеет при сушке, выход ~60 %
MeOH	Желто-коричневые кристаллы, выход ~40 %
EtOH (96 %)	Желто-коричневые кристаллы, выход ~60 %
Изопропанол	Растворимость < 1 г/100 мл, желто-коричневые кристаллы
H ₂ O + 5 % NaOH Осаждение с помощью CH ₃ COOH	Порошок темно-серого цвета
Толуол, хлорбензол, диэтиловый эфир, диоксан	Не растворяется
Ацетон, хлороформ	Не выпадает в осадок при охлаждении

Строение и чистота возогнанной DABA подтверждены ¹H ЯМР-спектроскопией (рис. 30). Пики высокого разрешения при 6,05 и 6,45 м.д. соответствуют протонам бензольного кольца, уширенный пик при 3,20 – 3,60 м.д. – протонам аминогрупп. Интегральная интенсивность протонов аминогрупп несколько ниже и равна 3,35, это связано с тем, что аминогруппы склонны к протонному обмену.

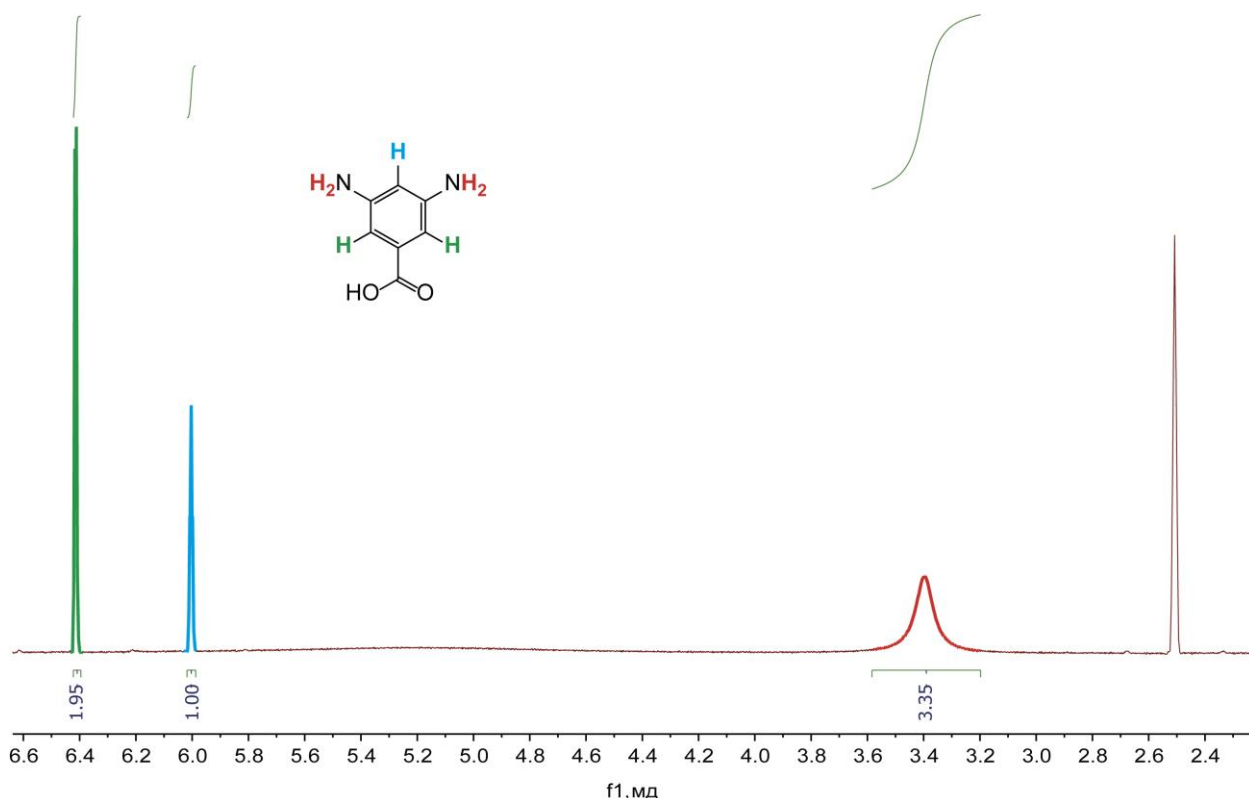


Рис. 30. ^1H ЯМР-спектр DABA, очищенной сублимацией.

2.1.2. Модельное соединение

Для изучения активности COOH -группы DABA, как и других кислот (в первую очередь бензойной кислоты) [14, 190], в формировании имидных циклов, проведена модельная реакция DABA с фталевым ангидридом (PA) в N-МП без дополнительного катализатора (рис. 31) [149]. Известно, что при высоких температурах COOH -группа может вступать во взаимодействие с аминогруппой или самоконденсироваться, образуя ангидрид [42].

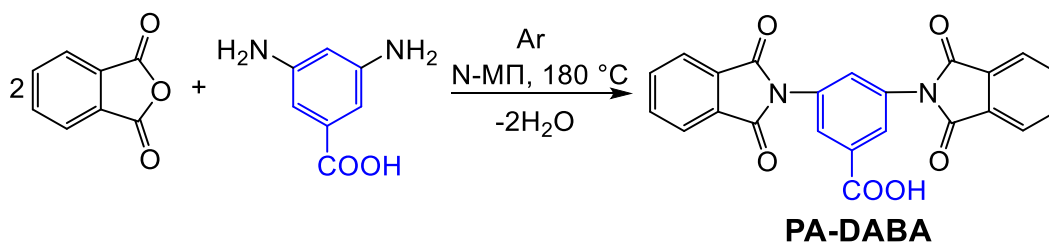


Рис. 31. Схема синтеза PA-DABA.

Во время такой реакции в N-МП наблюдалось выпадение осадка. Реакцию проводили в течение 30 мин, выход составил 97 % от теоретического.

Выделенный порошок имеет ограниченную растворимость в N-МП, ДМСО и ДМФА, которая увеличивается при нагревании. По результатам ЯМР- (рис. 32) и ИК-спектроскопий (рис. 33) полученный продукт представляет собой только желаемое модельное соединение - 3,5-бис(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)бензойную кислоту (**PA-DABA**). Согласно рисунку 32 на ^1H ЯМР-спектре модельного соединения пики высокого разрешения при 7,93 и 8,01 м.д. соответствуют протонам фталимидного компонента, пики при 7,87 и 8,14 м.д. – протонам фрагмента DABA, а уширенный пик при 13,5 м.д. протону карбоксильной группы, что свидетельствует об успешном синтезе желаемого модельного соединения и отсутствии побочных реакций. На ИК-спектре (рис. 33) присутствуют характерные полосы: 1785 см^{-1} (ассиметричные) и 1726 см^{-1} (симметричные) – валентные колебания C=O связей в имидном цикле; 1707 см^{-1} – колебания C=O в кислотной группе; $1303, 1081$ и 707 см^{-1} – валентные колебания C–N; $2700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ – O–H группы DABA. Спектральные результаты **PA-DABA** хорошо согласуются с ранее опубликованными [191].

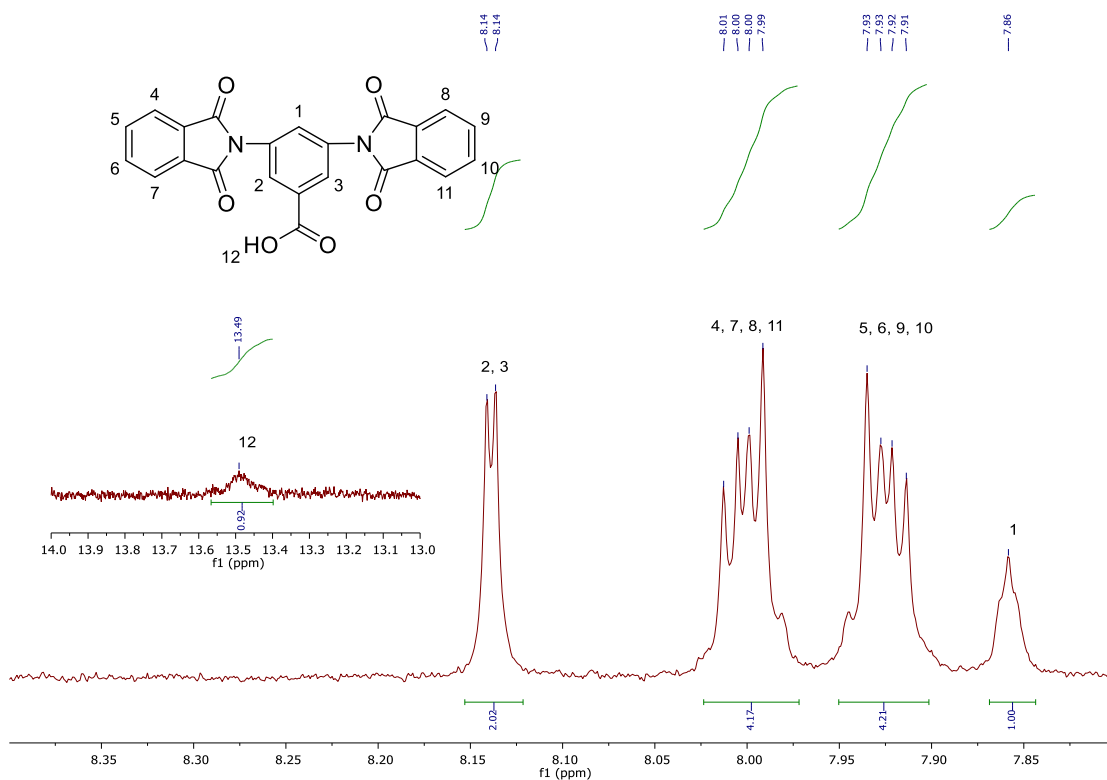


Рис. 32. ^1H ЯМР-спектр модельного соединения.

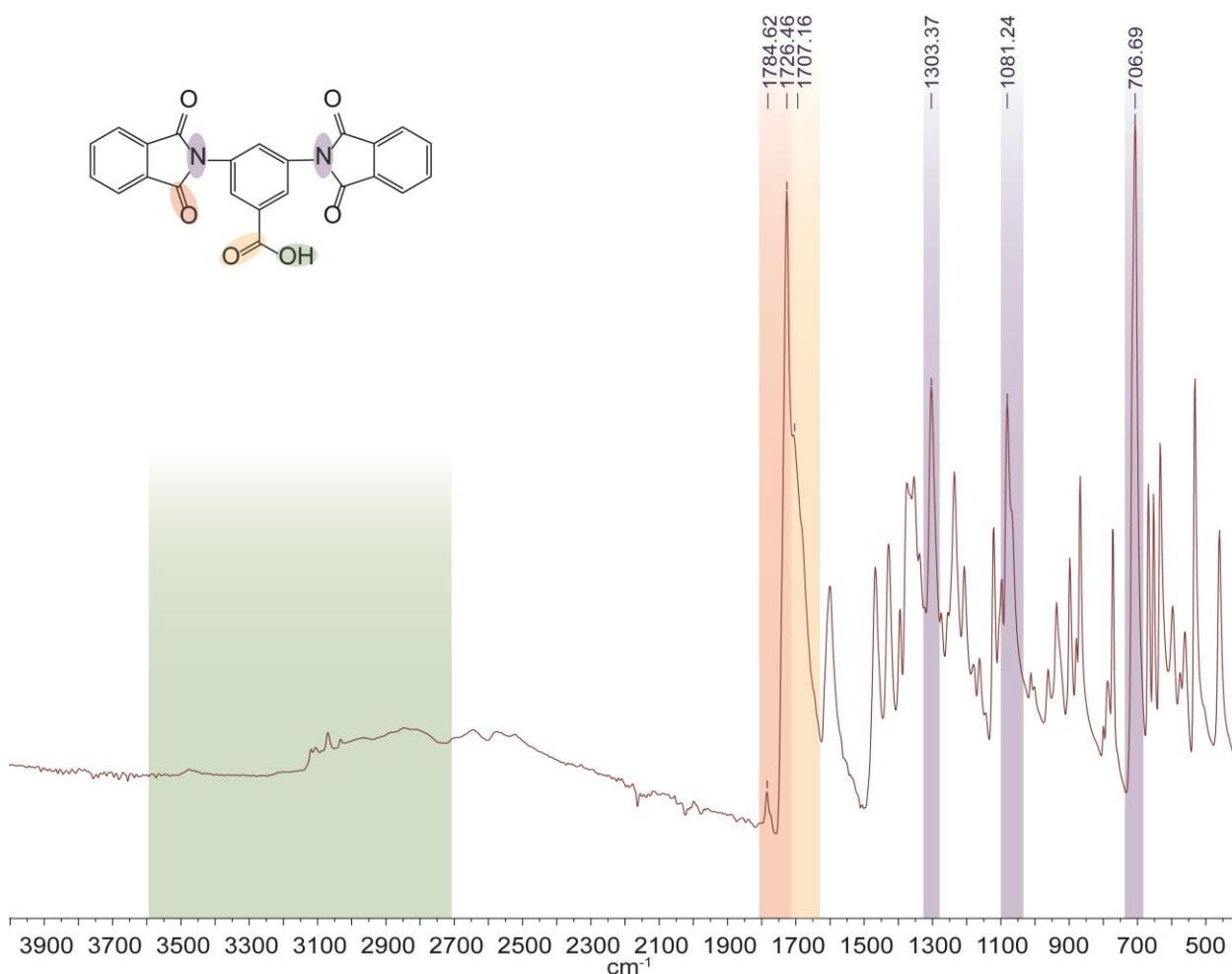


Рис. 33. ИК-спектр модельного соединения.

Для сравнения проведена реакция PA и некарбоксилированного mPDA. В указанном случае образование осадка наблюдалось после 3 ч реакции, а выход продукта составил 40 % после 4 ч. По результатам ЯМР-спектроскопии полученное вещество представляет собой только целевой продукт - 2,2'-(1,3-фенилен)бис(изоиндолин-1,3-дион) (PA-mPDA). Значительно большее время реакции и меньший выход по сравнению с **PA-DABA** свидетельствуют о каталитической активности карбоксильных групп DABA в процессе имидизации.

Обнаруженная каталитическая активность карбоксильных групп DABA и описанная хорошая растворимость КПИ [188], в отличие от модельного **PA-DABA**, послужили поводом для изучения возможности синтеза

высокомолекулярных КПИ различного строения без использования дополнительного катализатора.

2.1.3. Жесткоцепные карбоксилсодержащие гомополиимиды

PMDA и BTDA являются самыми доступными и широко используемыми в синтезе ПИ. На начальном этапе исследования была оценена возможность синтеза гомополимеров **PMDA-DABA**, **BTDA-DABA**, **NTCDA-DABA** (рис. 34).

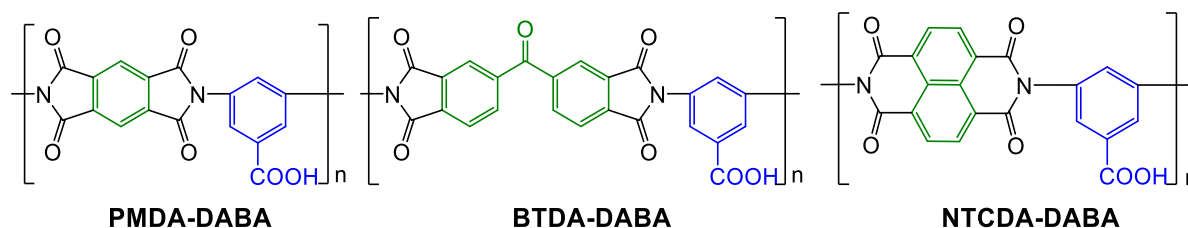


Рис. 34. Гомополиимиды на основе DABA.

Вследствие высокой жесткости макромолекул **PMDA-DABA**, **BTDA-DABA** и **NTCDA-DABA** выпали в осадок в ходе реакции и были нерастворимы в различных органических растворителях даже при нагревании. Строение полимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии [149].

2.1.4. Гибкоцепные карбоксилсодержащие полиимиды с мостиковыми группами

2.1.4.1. Карбоксилсодержащие полиимиды с простой эфирной и изопропилиденовой группами

Наиболее распространенными и эффективными подходами для повышения растворимости полиимидов являются введение в основную цепь различных гибких звеньев или объемных боковых групп («кардовых», трифторметильных и др.) [192]. Так, включение простой эфирной связи в основную цепь придает растворимость **ODPA-DABA** в N-МП на всем протяжении синтеза и позволяет получить высокомолекулярный полимер ($\eta_{ln} = 1,0$ дл/г, $M_n = 90$, $M_w = 325$ кДа). Однако было обнаружено, что раствор

ODPA-DABA в N-МП нестабилен и желируется через непродолжительное время, что, по-видимому, обусловлено ориентацией макромолекул и образованием прочных водородных связей между ними [149, 185, 188].

Логарифмическая вязкость **ODPA-DABA** достигает 0,5 дл/г через 1,5 ч реакции, что достаточно для образования прочных пленок, и 1,0 дл/г за 5 ч (рис. 40). Это доказывает возможность синтеза высокомолекулярных КПИ на основе DABA в N-МП без дополнительного катализатора. Была синтезирована серия образцов **ODPA-DABA** с различной ММ ($\eta_{ln} = 0,5 - 1,0$ дл/г). Тем не менее обнаруженный ранее эффект гелеобразования проявлял каждый из полученных образцов полимеров и при различных концентрациях растворов.

Строение **ODPA-DABA** подтверждено методами ИК- (рис. 35), ^1H , $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY (рис. 36), ^{13}C ЯМР-спектроскопий (рис. 37) и элементного анализа.

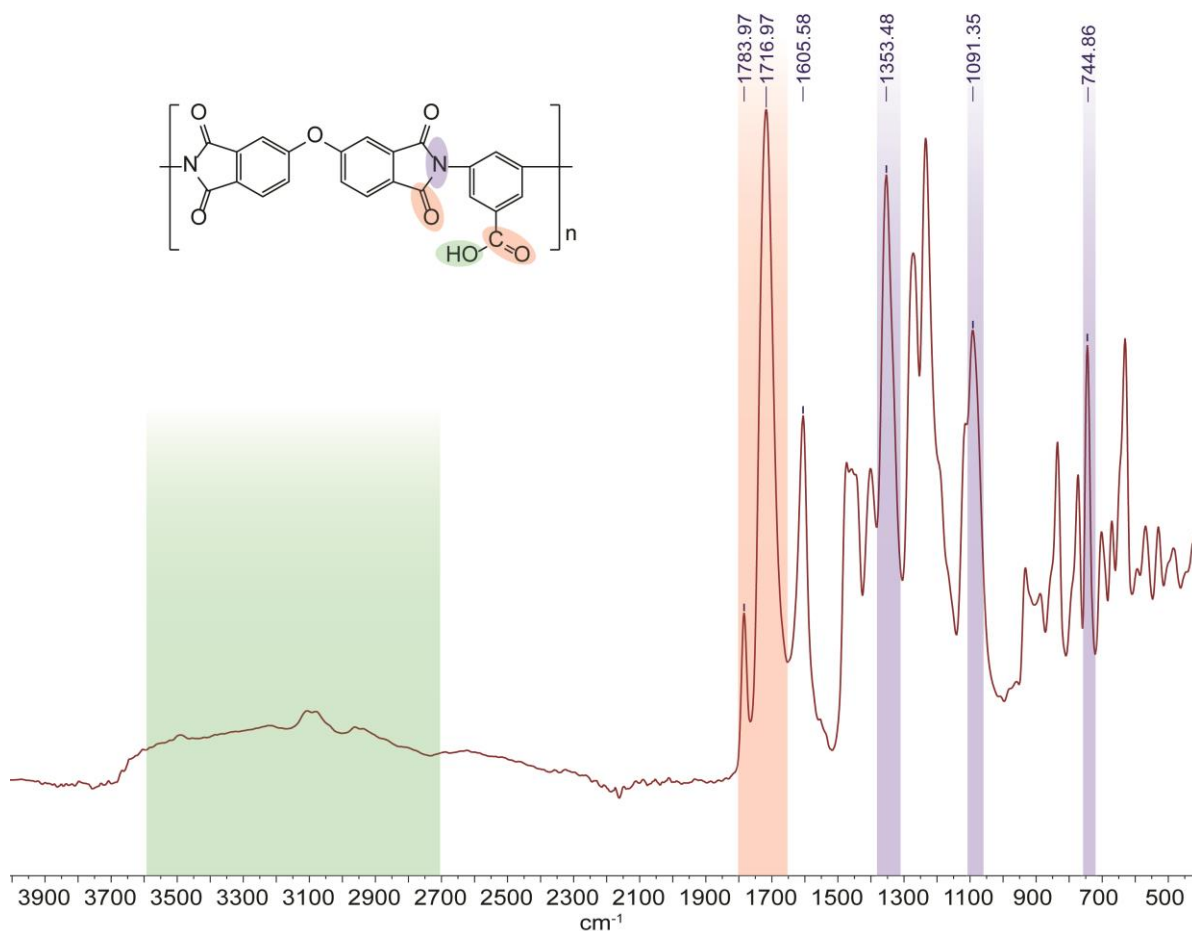


Рис. 35. ИК-спектр **ODPA-DABA**.

В ИК-спектрах присутствуют характерные для ПИ полосы поглощения 1784 и 1717 см^{-1} , отвечающие анти- и симметричным колебаниям карбонильной группы имидного цикла, а также полосы в области 745 и 1353 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи N–C имидного цикла (рис. 35).

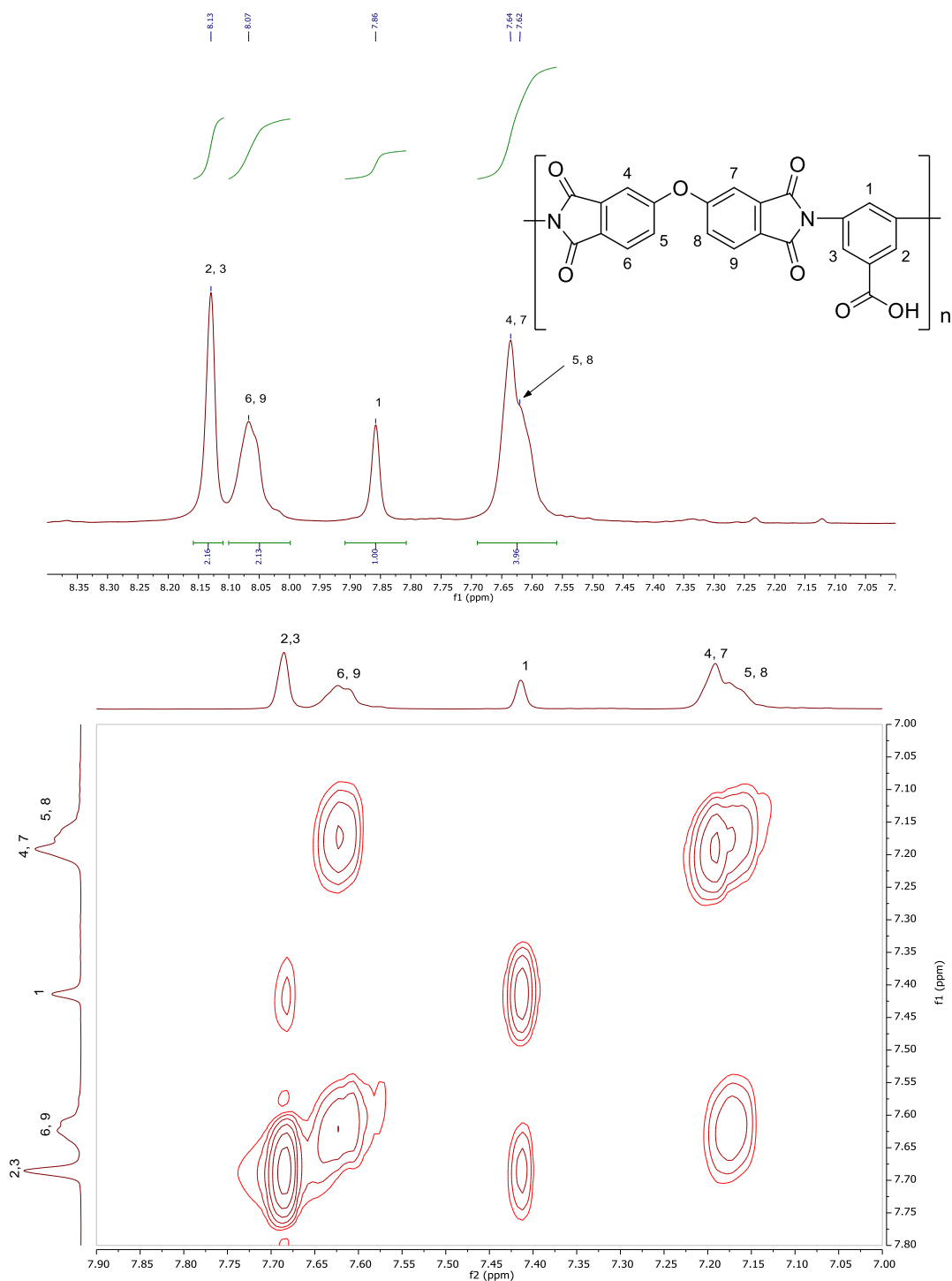


Рис. 36. Область слабого поля ^1H ЯМР и $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY спектров ODPА-DABA (DMCO-d6).

Согласно ^1H ЯМР-спектру, представленному на рис. 36, пики высокого разрешения при 7,62, 7,64 и 8,07 м.д. соответствуют ароматическим протонам фрагмента ODPA, а пики при 7,86 и 8,13 м.д. – протонам бензольного кольца DABA.

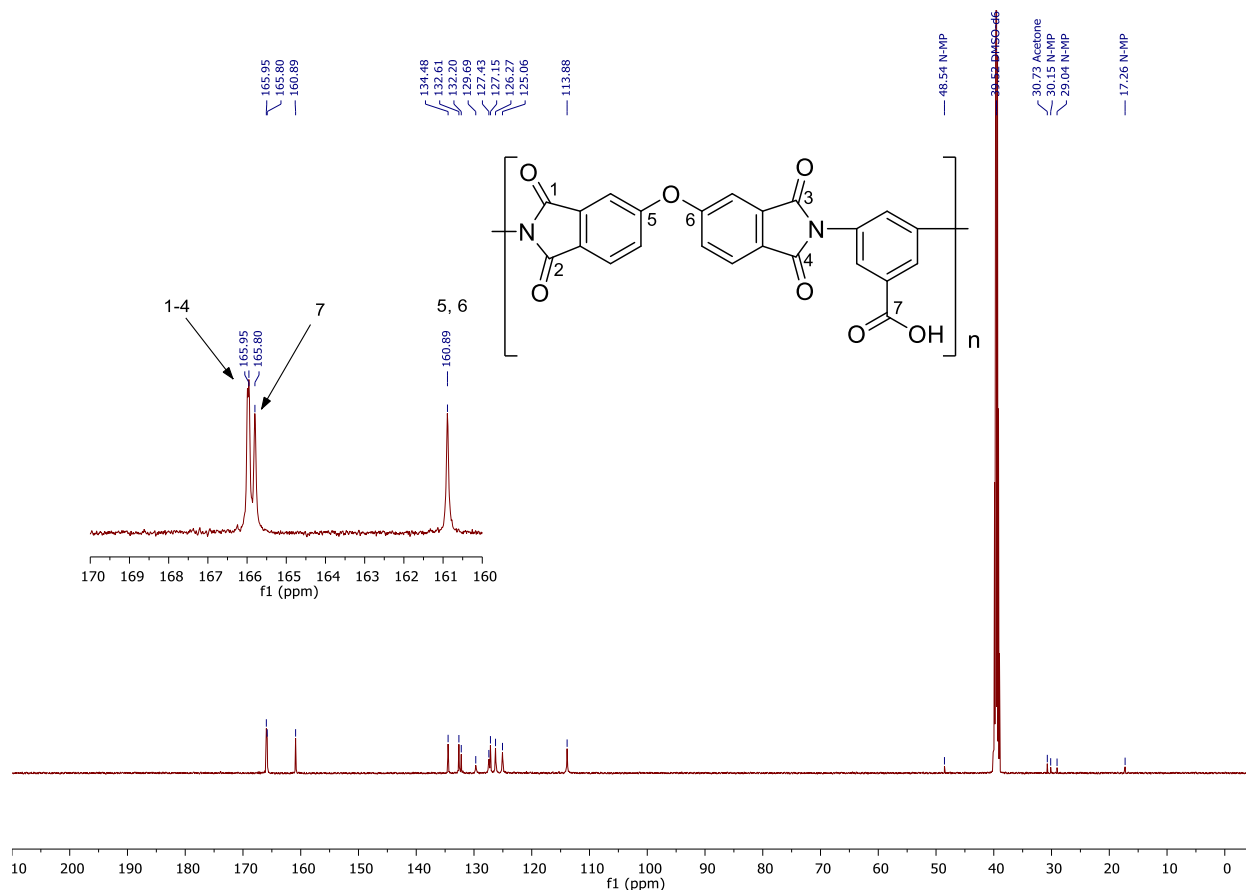


Рис. 37. ^{13}C ^1H ЯМР спектр **ODPA-DABA** (DMSO-d_6).

На ^{13}C ЯМР-спектре присутствуют пики при 165,95 и 160,89 м.д., соответствующие углеродам карбонильных групп и углеродам при простой эфирной связи ODPA, 165,80 м.д. – углерод карбонильной группы DABA (рис. 37).

На примере ODPA показано, что мостиковые простые эфирные связи улучшают растворимость КПИ, повышая гибкость полимерной цепи. Однако нестабильность растворов **ODPA-DABA** затрудняет его применение. С целью повышения стабильности растворов КПИ за счет еще большего увеличения гибкости макромолекул синтезирована серия высокомолекулярных КПИ ($\eta_{\text{ln}} = 0,5 - 0,7$ дл/г, табл. 5) на основе коммерчески доступного 4,4'-(4,4'-

изопропилидендифенокси)-*бис*-фталевого ангидрида (BPADA) и DABA (рис. 38) [189].

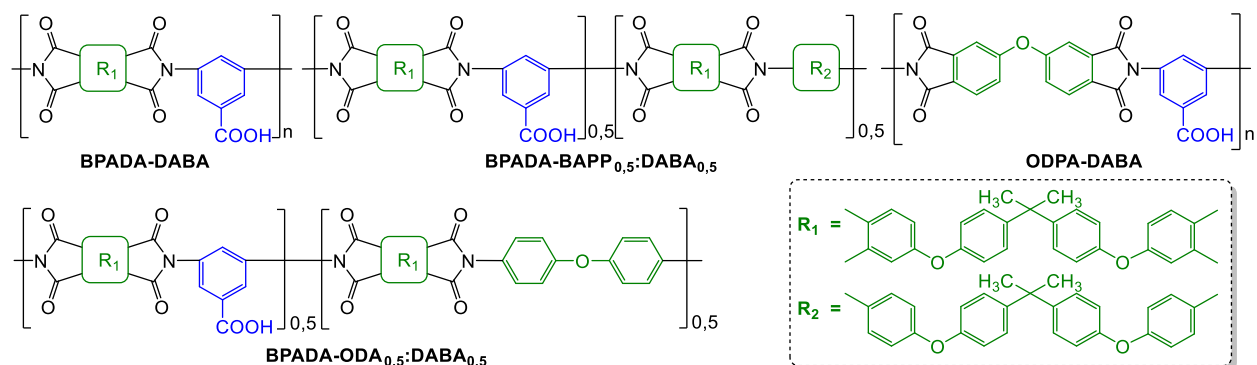


Рис. 38. Структура синтезированных (со)полиимидов на основе BPADA и ODPA-DABA.

Данные значения логарифмической вязкости были достигнуты через 4 – 6 ч реакции. Стоит отметить, что **BPADA** является самым малореакционноспособным ($E_a = 1,12$ эВ) среди изученных диангидридов ТКК, тем не менее, на его основе получены высокомолекулярное КПИ без дополнительно вводимого катализатора. Гомополимер **BPADA-DABA** сохраняет растворимость в N-МП в ходе реакции и образует стабильный раствор, в отличие от **ODPA-DABA**.

Таблица 5 – Логарифмическая вязкость и результаты элементного анализа КПИ на основе BPADA и ODPA-DABA.

Полимер	η_{ln} , дл/г	Эл. анализ (вычислено / найдено)		
		C	H	N
ODPA-DABA	0,5 – 1,0	64,8/62,6	2,4/2,9	6,6/6,5
BPADA-DABA	0,5 – 0,6	71,7/71,4	3,8/3,9	4,4/4,3
BPADA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,7	73,6/73,2	4,0/4,3	4,2/4,0
BPADA-BAPP_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5	75,3/74,9	4,3/4,5	3,7/3,8

Для установления возможности синтеза сополиимидов с меньшей долей боковых карбоксильных групп и улучшенной перерабатываемостью,

например, прессованием, в качестве сомономеров использованы диамины с простыми эфирными и изопропилиденовыми группами (рис. 38). Высокомолекулярные **BPADA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BPADA-BAPP_{0,5}:DABA_{0,5}** также образуют стабильные растворы.

2.1.4.2. Карбоксилсодержащие полиимиды с диметилсилоксановыми фрагментами

Традиционным коммерческим полиимидам свойственны, как правило, плохая растворимость в приемлемых органических растворителях и высокие температуры размягчения или плавления, что несколько ограничивает области их применения. Одним из подходов к повышению растворимости и технологичности полиимидов является включение в основную цепь макромолекул гибких силоксановых мостиковых групп [2, 8]. Показано, что такие фрагменты придают полиимидам некоторые привлекательные свойства, сохраняя при этом характерные особенности полиимидов [193-195]. Они обладают низким водопоглощением, устойчивостью к атомарному кислороду, низкими диэлектрическими постоянными и т.д. [196, 197], что делает их востребованными в изготовлении материалов для газоразделительных мембран, микроэлектроники, печатных плат и т.д. [198-201].

Важной проблемой многих полиимидных покрытий является недостаточная адгезия к различным поверхностям, например, кварцевому световоду, что приводит к образованию различных дефектов и потере прочности. Введение диметилсилоксановых фрагментов в полимерную цепь может способствовать решению данной проблемы [197, 202]. Благодаря таким гибким фрагментам должна повыситься и деформируемость полимерных материалов [201, 202], необходимая, в частности, при изготовлении защитных покрытий кварцевых световодов и эксплуатации последних. Разработанным методом синтеза получена серия КПИ на основе 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (APTMDs) (рис. 39).

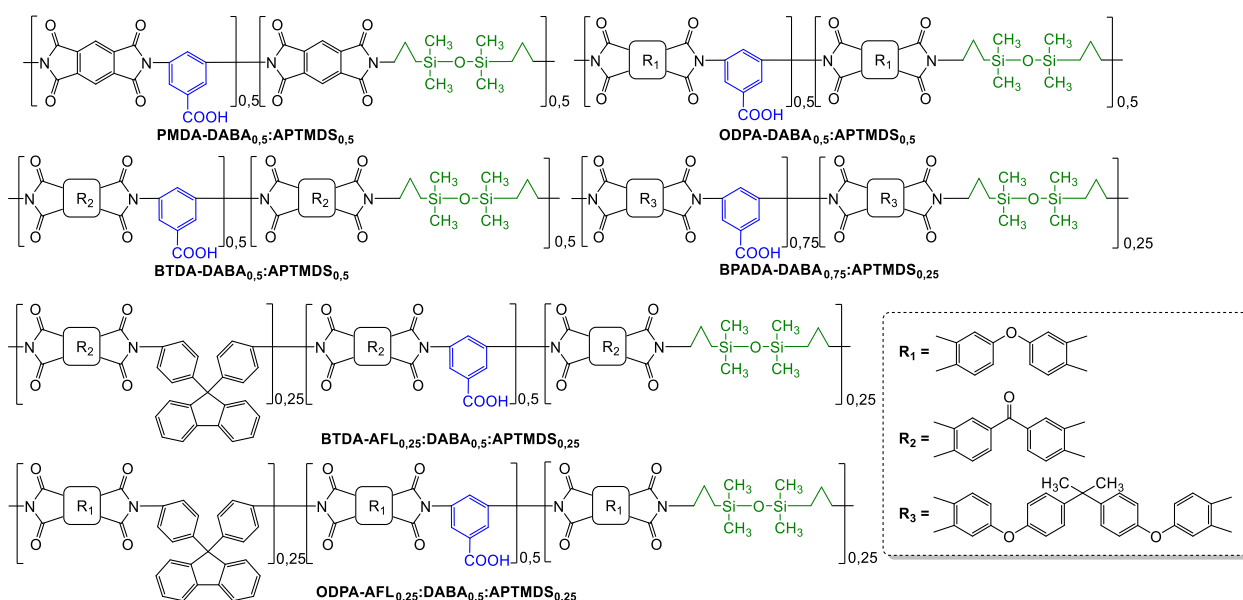


Рис. 39. Структура синтезированных кремнийсодержащих сополиимидов.

Гибкоцепные сополимеры характеризуются невысокими значениями логарифмической вязкости (0,2 – 0,5 дл/г, табл. 6). При этом с увеличением доли диметилсилоксановых фрагментов в КПИ наблюдается уменьшение η_{ln} , что связано с повышением гибкости полимерной цепи и согласуется с более ранними исследованиями.

Таблица 6 – Логарифмическая вязкость и результаты элементного анализа кремнийсодержащих КПИ.

КПИ	η_{ln} , дл/г	Содержание Si (вычислено / найдено)
PMDA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	0,2	7,0/7,3
ODPA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	0,3	5,9/5,4
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}	0,5	2,8/2,8
BTDA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	0,4	5,3/5,8
BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}	0,5	2,7/2,5
BPADA-DABA_{0,75}:APTMS_{0,25}	0,3	4,1/4,0

Состав полученных КПИ (рис. 39) доказан с помощью элементного анализа: содержание Si совпадает с теоретическим (табл. 6) [186].

2.1.5. Карбоксилсодержащие полиимиды с боковыми кардовыми группами

Существенно повысить растворимость КПИ, но сохраняя при этом жесткость макроцепей, удалось за счет использования кардовых сомономеров: 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (AFL) и 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталида (APH) (рис. 40) [149, 185].

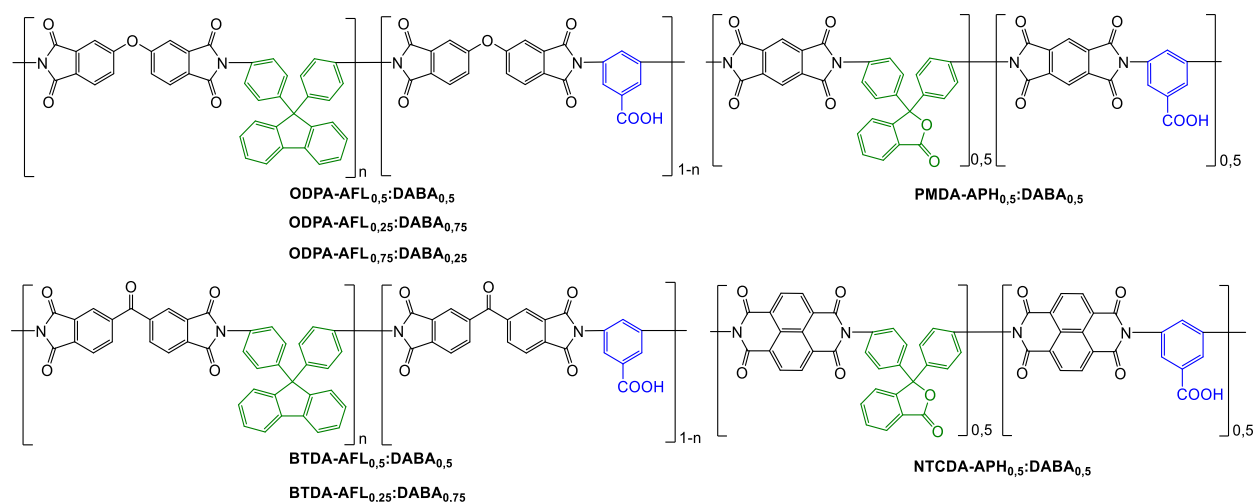


Рис. 40. Кардовые сополиимиды на основе DABA.

Для выяснения эффекта карбоксильных групп DABA в образовании КПИ и изучения возможности синтеза КПИ с варьируемой степенью карбоксилирования соотношение AFL:DABA брали в следующих соотношениях: 0,75:0,25 (**ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}**), 0,50:0,50 (**ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**), 0,00:1,00 (**ODPA-DABA**) и 1,00:0,00 (**ODPA-AFL**, для сравнения). Как видно из рис. 41, для некарбоксилированного **ODPA-AFL** значения η_{in} выходят на плато через 3 ч реакции и не превышают 0,4 дл/г. Этого недостаточно для получения пленки с хорошими механическими свойствами. Добавление DABA в качестве сомономера существенно влияет на молекулярную массу формирующихся сополимеров. Низкокарбоксилированный **ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}** характеризуется $\eta_{in}=0,4$ дл/г через 2 ч реакции с дальнейшим ростом до 0,6 дл/г через 6 ч (рис. 41), при продолжении синтеза вязкость достигает 0,8 дл/г через 14 ч и не выходит на плато. Достигнутая молекулярная масса **ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}** достаточна

для проявления высоких механических свойств формируемой пленки (см. раздел свойства пленок). Изменение соотношения AFL:DABA до 0,50:0,50 приводит к более быстрому росту молекулярной массы **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** (рис. 41). Кривые на рис. 41 наглядно демонстрируют, что скорость нарастания η_{ln} сополиимидов пропорциональна проценту DABA в исходной смеси мономеров. В то же время, высокомолекулярные КПИ образуются из относительно малореакционноспособного ODPA (средство к электрону (E_a) = 1,30 эВ [203]) даже при 25 мол. % DABA в качестве диаминового компонента. Полученные результаты доказывают участие карбоксильных групп DABA, подобно широко используемым кислотным катализаторам, в образовании КПИ и указывают на автокаталитический характер реакции.

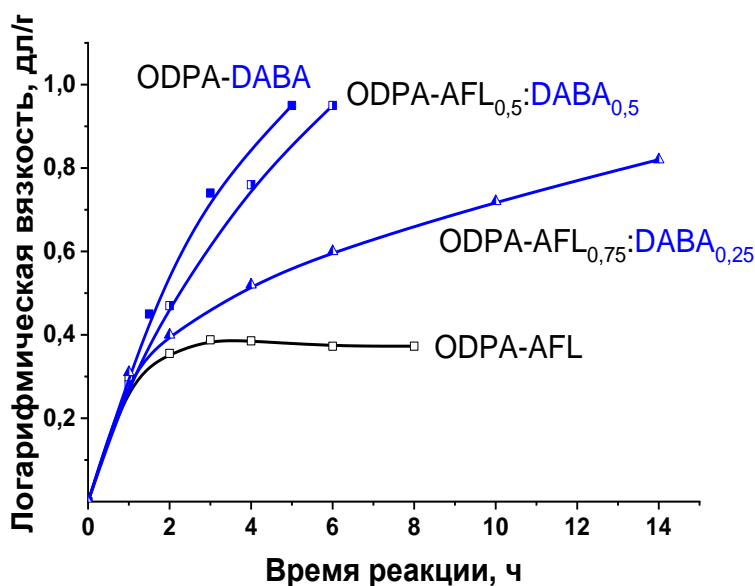


Рис. 41. Зависимость скорости нарастания η_{ln} для **ODPA-AFL_x:DABA_{1-x}** от доли DABA.

Скорость нарастания молекулярной массы КПИ зависит не только от доли DABA, но и от используемого диангибрида ТКК. Несмотря на то, что VTDA (E_a = 1,55 эВ) более реакционноспособен, чем ODPA (E_a = 1,30 эВ), кривые нарастания η_{ln} для **VTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** от времени реакции имеют значительную схожесть (рис. 42). Еще более активен

PMDA, его E_a составляет 1,90 эВ [203]. Это подтверждается самым высоким начальным ростом η_{ln} для **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}**, которая достигает 0,5 дл/г уже через 1 ч реакции и 0,7 дл/г через 2 ч. Однако в дальнейшем роста η_{ln} не наблюдается и ее значения выходят на плато (рис. 42). Возможно, это является следствием значительной жесткости **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и в еще большей степени **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** по сравнению с **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, имеющим шарнирные простые эфирные связи. Это приводит к менее вероятному взаимодействию между концевыми группами макромолекул и участию в реакции боковых COOH-групп. Кроме того, жесткоцепные полимеры образуют растворы с более высокой вязкостью, что также ограничивает взаимодействие макромолекул. Следует отметить, что раствор **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}**, полученный после реакции, так же как и раствор **ODPA-DABA**, склонен к гелеобразованию. Однако гель на основе **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}**, в отличие от геля **ODPA-DABA**, легко переходит обратно в раствор при нагревании.

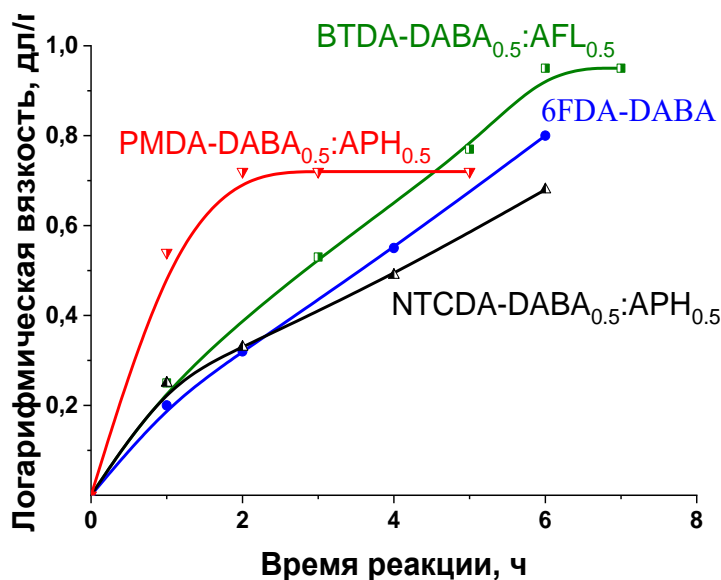


Рис. 42. Зависимость скорости нарастания η_{ln} от строения КПИ.

Таким образом все исследуемые карбоновые КПИ обладают высокой ММ при 0,25 – 0,5 мол. % DABA (табл. 7).

Таблица 7 – Логарифмическая вязкость и результаты элементного анализа КПИ с боковыми кардовыми группами.

Полимер	η_{in} , дл/г	Эл. анализ (вычислено / найдено)		
		С	Н	N
PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	0,7	67,8/64,6	2,4/2,9	6,7/6,3
ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}	0,5 – 0,8	76,4/74,7	3,3/3,3	4,9/4,7
ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	0,9 – 1,0	73,3/71,7	3,1/3,0	5,3/5,3
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}	0,8			
BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5 – 1,0	73,9/72,5	3,0/3,4	5,2/5,2
BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}	1,0			
NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5 – 0,7	70,8/66,5	2,3/2,7	6,0/5,8

Изучена возможность применения DABA и в синтезе КПИ с шестичленными имидными циклами, отличающимися более высокой гидролитической стабильностью. Известно, что диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (NTCDA) характеризуется низкой реакционной способностью из-за высокой стабильности шестичленного ангидридного цикла [203]. Тем не менее, как показано на рис. 42, после 4 ч поликонденсации образуется высокомолекулярный **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** ($\eta_{in} = 0,7$ дл/г). Начальная скорость образования олигомеров высокая и аналогична **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, но дальнейший рост молекулярной массы **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** несколько замедляется, что также может быть связано с жесткостью образующихся полимерных цепей (рис. 42).

2.1.6. Карбоксилсодержащие полиимиды с атомами галогенов

Для использования в оптических сенсорах, OLED-экранах, смарт-стёклах и других высокотехнологичных устройствах [151] необходимо сочетание высокой термостабильности и оптической прозрачности пленочных

материалов. В тоже время для большинства ПИ типичным является желтый или оранжевый цвет формируемых пленок. Одним из способов повышения оптической прозрачности пленок из ПИ является включение в макромолекулы атомов галогенов. Кроме этого использование галогенсодержащих мономеров способствует увеличению свободного объема, а следовательно и газопроницаемости, что востребовано в мембранных технологиях [132, 157].

В данном исследовании в синтезе КПИ использованы некоторые фтор- и хлорсодержащие мономеры, которые должны способствовать улучшению растворимости в органических растворителях и повышению газопроницаемости, сохраняя на высоком уровне термические и механические характеристики.

2.1.6.1. Карбоксилсодержащие полиимиды с трифторметильными группами

6FDA известный и широко используемый мономер в синтезе КПИ. Гексафторизопропилиденные группы способствуют увеличению свободного объема и, как следствие, улучшают растворимость полиимидов и существенно повышают газопроницаемость мембран [19, 132, 161].

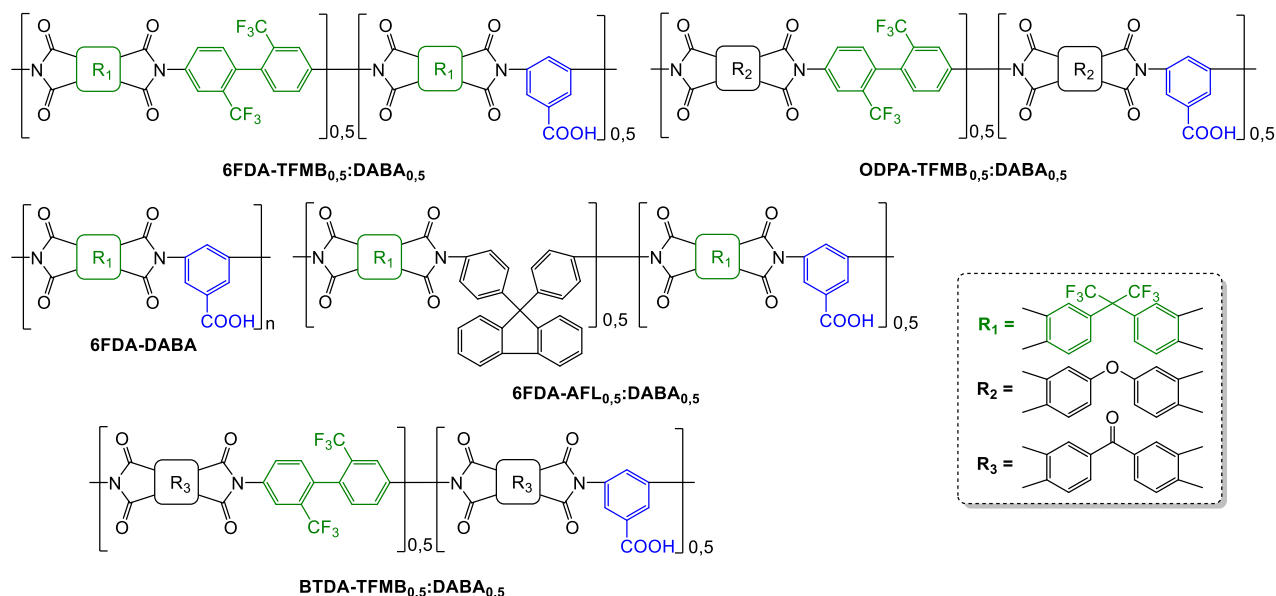


Рис. 43. Структура синтезированных фторсодержащих (со)полиимидов.

Разработанным автокаталитическим способом синтезирована серия высокомолекулярных ($\eta_{ln} = 0,7 - 1,0$ дл/г, табл. 8) фторсодержащих КПИ (рис. 43) [149, 187].

Таблица 8 – Логарифмическая вязкость и результаты элементного анализа галогенсодержащих КПИ.

КПИ	η_{ln} , дл/г	Эл. анализ (вычислено / найдено)			
		С	Н	N	F или Cl
6FDA-DABA	0,5 – 0,9	55,7/55,2	1,8/2,1	5,0/4,8	20,3/18,1
6FDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}*	1,0				
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5 – 0,9	55,0/54,7	1,7/2,5	4,4/4,5	26,5/25,8
ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	1,0	62,4/62,6	2,2/3,2	5,5/	11,2/10,3
BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	0,7				
BTDA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,4	65,1/64,0	2,2/3,4	6,5/7,3	4,1/3,6
ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5	64,1/62,2	2,3/2,8	6,7/6,0	4,2/4,0
ODPA_{0,5}:BTDA_{0,5}- CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,6				
BPADA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,4	71,3/71,2	3,6/3,9	4,4/4,8	2,8/2,8

*Синтез в *m*-крезоле в присутствии катализатора – БК (для сравнения).

В частности, исследована зависимость η_{ln} от времени синтеза **6FDA-DABA**. На рис. 42 показано, что высокомолекулярный **6FDA-DABA** образуется в течение 3 – 4 ч автокаталитической реакции. Через 6 ч реакции η_{ln} достигает 0,8 дл/г ($M_w = 356$ кДа). Стоит отметить, что спустя 6 ч реакции значения η_{ln} не выходят на плато, а значит возможен дальнейший рост ММ полимера (рис. 42). Для сравнения, **6FDA-DABA** с $M_w = 103$ кДа был ранее получен путем синтеза соответствующей ПАК в течение 24 ч в N-МП с 2,6-лутидином в качестве катализатора и дальнейшей полициклизацией при 195 °С в течение еще 24 ч с азеотропной отгонкой смеси ксилола и воды [47]. Также в табл. 8 приведено

значение вязкости **6FDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, полученного в *m*-крезоле в присутствии катализатора – бензойной кислоты. Как видно из представленных результатов, его логарифмическая вязкость сопоставима с большинством фторсодержащих КПИ, полученных без катализатора. Это подтверждает нецелесообразность его применения в синтезе КПИ.

Получены высокомолекулярные ($\eta_{ln} = 0,7 - 1,0$ дл/г, табл. 8) **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**, **ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**, **BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**, с использованием фторированного диамин – 2,2'-бис-(трифторметил)бензида (TFMB). Это показывает универсальность разработанного подхода, позволяющего получать разнообразные КПИ, в том числе высокофторированные с большой долей свободного объема, с целью их применения, например, в разделении газов.

2.1.6.2. Хлорсодержащие КПИ

В последнее время все большее внимание привлекают хлорсодержащие ПИ, которые в дополнение к доступности мономеров обладают схожими с фторсодержащими аналогами свойствами [118, 151, 204, 205].

В качестве сомономера был выбран 2-хлор-*n*-фенилендиамин (CPDA) – дешевый и доступный мономер, производимый в РФ. Строение полученных хлорсодержащих КПИ представлено на рис. 44 [185, 187].

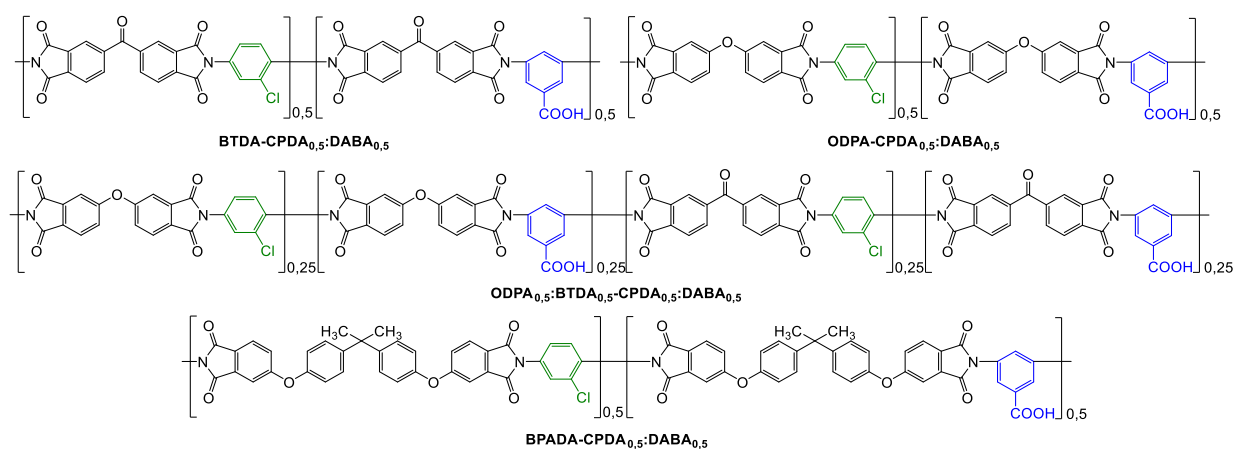


Рис. 44. Строение синтезированных хлорсодержащих КПИ.

BTDA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5} с довольно жесткой структурой, имеет недостаточную для образования прочных пленок ММ, а его раствор со временем желируется. Для увеличения гибкости цепи BTDA был полностью или частично заменен на ODPА. Полученные высокомолекулярные **ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** и **ODPA_{0,5}:BTDA_{0,5}-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** ($\eta_{ln} = 0,5 - 0,6$ дл/г) формируют прочные пленки, а их растворы стабильны.

Замена ODPА на более коммерчески доступный BPADA привела к образованию КПИ с недостаточной для формирования прочных пленок ММ ($\eta_{ln} = 0,4$ дл/г), что может быть объяснено низкой реакционной способностью BPADA.

2.1.7. Масштабирование синтеза карбоксилсодержащих полиимидов

С целью изготовления защитных полиимидных покрытий кварцевых световодов на промышленной установке ПАО ПНППК апробирована возможность автокаталитического синтеза 1,9 кг **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** в 20 л реакторе (рис. 45).



Рис. 45. Фотография химического реактора с раствором **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** после его синтеза.

Так как вакуумная возгонка не является промышленным методом очистки все мономеры предварительно сушили в вакуум сушильном шкафу при 150 – 200 °С в течение 24 ч. Ввиду бóльших объемов процесс загрузки мономеров несколько отличался от использованной ранее методики. Для избегания резкого нарастания вязкости и затруднения гомогенизации сначала в N-МП были растворены диамины (AFL и DABA), затем постепенно порционно добавляли BTDA. Крышку реактора и отвод утепляли для лучшего удаления воды из реакционной среды. Реакцию проводили в течение 8 ч. Полученный раствор полимера (7 л, 25 масс. % **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**) представлял собой вязкую темно-коричневую жидкость. Полимер характеризовался значением $\eta_m = 0,6$ дл/г, что достаточно для образования прочной пленки.

Далее будет также описан синтез 220 г **BPADA-DABA** в N-БП. Таким образом, разработанный автокаталитический метод синтеза КПИ может быть легко масштабирован и использован для получения полимеров самого разнообразного химического строения.

2.1.8. Синтез карбоксилсодержащих полиимидов в N-бутил-2-пирролидоне

За последние 20 лет наблюдается интерес к синтезу ПИ в новых экологически более безопасных реакционных средах: расплавах органических кислот, ионных жидкостях [206, 207], сверхкритическом CO₂ [208, 209]; а также гидротермальным способом [210, 211] и при помощи микроволнового излучения [212, 213].

Поскольку растворители повсеместно используются во многих промышленных процессах, производители стараются избегать использования наиболее вредных, поскольку это требует дополнительных затрат на хранение, работу с ним и утилизацию, что способствует замене традиционных растворителей их относительно безопасными аналогами. N-МП

классифицирован как репротоксичный, может вызывать раздражения глаз, кожи и дыхательных путей. Европейский Союз ввел ограничение на использование N-МП отдельно или в смесях, содержащих $\geq 0,3$ масс. %.

В качестве более экологичного растворителя нами был апробирован N-бутил-2-пирролидон (N-БП) (рис. 46) [214]. Данный растворитель обладает меньшей токсичностью для человека и более безопасен для окружающей среды, кроме этого он более гидрофобный, чем N-МП, что делает привлекательным кандидатом в качестве реакционной среды при получении ПИ [215, 216].

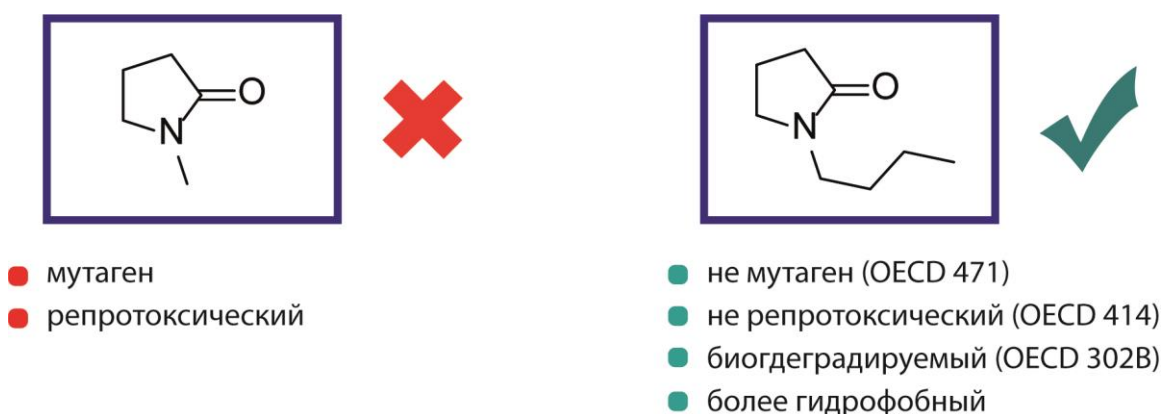


Рис. 46. Сравнение N-метил-2-пирролидона и N-бутил-2-пирролидона.

Сопоставлена скорость нарастания η_{ln} для **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, получаемых в N-МП и N-БП (рис. 47).

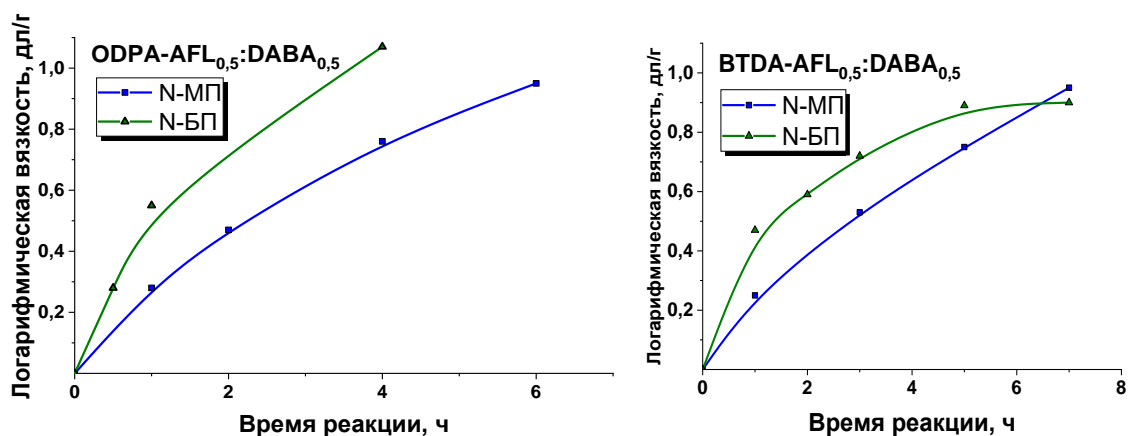


Рис. 47. Зависимость η_{ln} для **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** от времени синтеза в N-МП и N-БП.

Из кривых на рис. 47 видно, что скорость нарастания ММ гораздо выше при синтезе КПИ в N-БП. Уже через час логарифмическая вязкость **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** составила 0,6 дл/г, что достаточно для формирования прочных пленок, а через 4 ч реакции этот показатель составил 1,1 дл/г. Для **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** также наблюдается существенное увеличение скорости реакции на начальных стадиях, но через 5 ч значения η_{ln} выходят на плато. Предположительно, увеличение скорости образования КПИ может быть связано с большей гидрофобностью N-БП по сравнению с N-МП, что способствует лучшему удалению воды из реакционной среды и смещению равновесия в сторону желаемого продукта реакции. Однако этот момент требует дальнейшего изучения. При синтезе КПИ в N-БП, благодаря его более высокой температуре кипения, потоком аргона из реакционной массы удаляется только вода. В случае же использования N-МП – его смесь с водой, что приводит к увеличению концентрации полимера.

В N-БП синтезированы высокомолекулярные КПИ на основе мономеров различного строения и реакционной способности (табл. 9). В результате проведенных исследований выявлено, что КПИ с пятичленными имидными циклами, за исключением гомополимера **ODPA-DABA**, сохраняют растворимость в N-БП в процессе их синтеза. При этом высокомолекулярные КПИ ($\eta_{ln} = 0,6 \div 1,1$ дл/г) образуются за 2 – 6 ч реакции без добавления катализатора (таблица 9), что позволяет использовать полученные полиимидные лаки *in situ* в изготовлении различных материалов. Установлено, что **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** с шестичленными имидными циклами нерастворим в N-БП и выпадает из реакционной массы в осадок в процессе синтеза. Это приводит к получению полимера с невысоким значением ММ ($\eta_{ln} = 0,2$ дл/г). При этом выпавшие в осадок **ODPA-DABA** и **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** сохраняют растворимость в N-МП.

Таблица 9 – Время реакции в N-БП и логарифмическая вязкость формируемых КПИ.

КПИ	Время реакции, ч	η_{ln} , дл/г (N-МП)
ODPA-DABA	1	—*
ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	4	1,1
BPADA-DABA	3 – 6	0,5 – 0,8
6FDA-DABA	6	0,7
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	3,5 – 6	0,5 – 0,8
NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	4	0,2*

* – Полимер выпадает в осадок в ходе синтеза.

С целью изучения применимости **BPADA-DABA** в создании углепластиков осуществлено масштабирование процесса его получения до 220 г. Перед синтезом BPADA сушили в вакуум-сушильном шкафу при 130 °С, а DABA перекристаллизовывали из этанола. Синтез проводили в трехгорлой круглодонной колбе, в течение 3 ч. Полученный полимер характеризовался $\eta_{ln} = 0,6$ дл/г. В настоящее время исследования полимера и его раствора в N-БП осуществляются в НИЦ “Курчатовский институт”.

Таким образом, первые результаты исследования возможности синтеза КПИ в N-БП показывают, что данный растворитель является перспективным и многообещающим.

2.2. Свойства карбоксилсодержащих полиимидов

2.2.1. Растворимость

Как уже упоминалось ранее, из-за жесткости цепи, **PMDA-DABA**, **BTDA-DABA** и **NTCDA-DABA** выпали в осадок через 1 – 1,5 ч реакции при 180 °С и были нерастворимы в различных растворителях даже при нагревании. Включение простой эфирной связи в основную цепь придает растворимость **ODPA-DABA** в N-МП и ДМСО, но только при нагревании [149, 185]. Увеличение доли мостиковых эфирных групп и введение изопропилиденовых фрагментов приводят к улучшению растворимости. Все КПИ на основе BPADA обладают хорошей растворимостью в N-МП и ДМСО, а **BPADA-DABA** и **BPADA-BAPP_{0,5}:DABA_{0,5}** также растворимы в циклогексаноне и ДМФА (табл. 10) [189].

Таблица 10 – Растворимость КПИ на основе BPADA.

Полимер	N-МП	ДМФА	ДМСО	ДМАА	ЦГН
BPADA-DABA	++	++	++	++	++
BPADA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	–
BPADA-BAPP_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	+	++	++

Примечание: здесь и далее “++” – растворяется при комнатной температуре, “+” – растворяется при нагревании, “–” – не растворяется

Другим способом повысить гибкость полимерной цепи является введение диметилсилоксановых фрагментов. Все синтезированные кремнийсодержащие сополиимиды растворяются в N-МП и ДМСО, а полимеры **ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}**, **BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}**, содержащие флуореновые группы, а также **BPADA-DABA_{0,75}:APTMS_{0,25}** на основе полуалифатического BPADA растворимы также в менее полярном растворителе – циклогексаноне (табл. 11) [186].

Таблица 11 – Растворимость кремнийсодержащих КПИ.

Полимер	N-МП	ДМФА	ДМСО	ДМАА	ЦГН
PMDA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	++	++	++	++	–
ODPA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	++	++	+	++	–
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}	++	+	++	++	+
BTDA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	++	+	++	++	–
BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}	++	+	++	++	+
BPADA-DABA_{0,75}:APTMS_{0,25}	++	++	++	++	+

Существенно повысить растворимость жесткоцепных КПИ удалось за счет использования кардовых сомономеров – 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталида (APH) и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (AFL). Использование в качестве сомономера кардового диамина приводит к улучшению растворимости за счет уменьшения межмолекулярных взаимодействий и снижения плотности упаковки, приводящей к увеличению свободного объема. Все кардовые КПИ на основе PMDA, BTDA, ODPA и NTDA растворимы в N-МП, ДМФА, ДМСО и ДМАА [149, 185].

Введение объемных трифторметильных групп и атомов хлора также способствуют увеличению свободного объема и, как следствие, улучшают растворимость полиимидов (табл. 12) [185, 187]. Гексафторизопропилиденные группы в бFDA обеспечивают растворимость не только в типичных для ПИ амидных растворителях и ДМСО, но и в тетрагидрофуране (ТГФ) и циклогексаноне (ЦГН). Хлорсодержащим КПИ тоже свойственна повышенная растворимость по сравнению с гомополиимидами. Такие полимеры растворимы в N-МП, ДМФА, ДМАА и ДМСО.

Таблица 12 – Растворимость галогенсодержащих КПИ.

Полимер	N-МП	ДМФА	ДМСО	ДМАА	ЦГН	ТГФ
6FDA-DABA	++	++	++	++	++	++
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	++	++
ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	+	–
BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	++	+	–	++	–	–
BTDA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	–	–
ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	–	–
ODPA_{0,5}:BTDA_{0,5}- CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	–	–
BPADA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	++	++	++	++	++	++

Таким образом включение гибких и/или объемных групп придает КПИ растворимость в широком круге органических растворителей, что облегчает их переработку.

2.2.2. Стабильность растворов

Одним из важных преимуществ ПИ по сравнению с традиционно используемыми ПАК является их бóльшая стабильность, в том числе в растворах. Однако было обнаружено, что раствор **ODPA-DABA** в N-МП желируется через непродолжительное время, что, по-видимому, обусловлено ориентацией макромолекул и образованием водородных связей (рис. 48) [149]. Эти предположения подтвердились в дальнейшем при изучении порошка и пленок **ODPA-DABA** методом ИК-спектроскопии (см. раздел «Механические и оптические свойства пленок из карбоксилсодержащих полиимидов»).

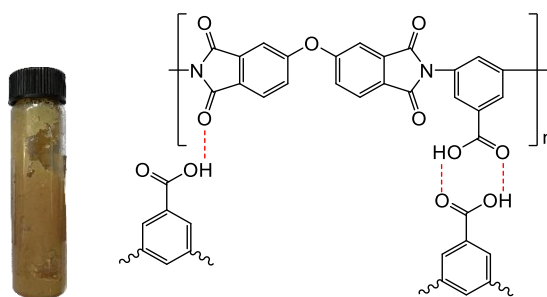


Рис. 48. Гель на основе **ODPA-DABA** и возможная схема образования водородных связей.

Раствор полимера **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}**, полученный после реакции, так же как и раствор **ODPA-DABA**, склонен к гелеобразованию. Однако, в отличие от **ODPA-DABA**, гель на основе **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** легко переходит в раствор при нагревании (рис. 49) [149].



Рис. 49. Раствор **PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** в N-МП после синтеза, гелеобразование при хранении и раствор после нагревания геля.

Растворам **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** с концентрацией $\geq 0,3$ г/мл тоже свойственно гелеобразование. При меньшем значении концентрации данного полимера в N-МП такого эффекта не наблюдается.

Также было замечено, что η_{in} данного КПИ уменьшилась с 1,0 до 0,4 дл/г через 2 года хранения раствора полимера в N-МП при комнатной температуре. Данный эффект не наблюдался для полимеров другого состава. По C=O группе BTDA могут проходить побочные реакции, что приводит к получению разветвленного полимера, при этом сохраняющего растворимость в органических растворителях, однако это требует дальнейшего изучения.

2.2.3. Исследование полиэлектролитного эффекта

Полиэлектролитный эффект – увеличение вязкости раствора полиэлектролита по мере его разбавления [217]. Данный эффект часто наблюдается у предшественников ПИ – полиамидокислот [218]. Так как КПИ содержат полярную COOH-группу возможно влияние полиэлектролитного эффекта на η_{ln} . Данное предположение проверено на примере высококарбоксилированного **6FDA-DABA**.

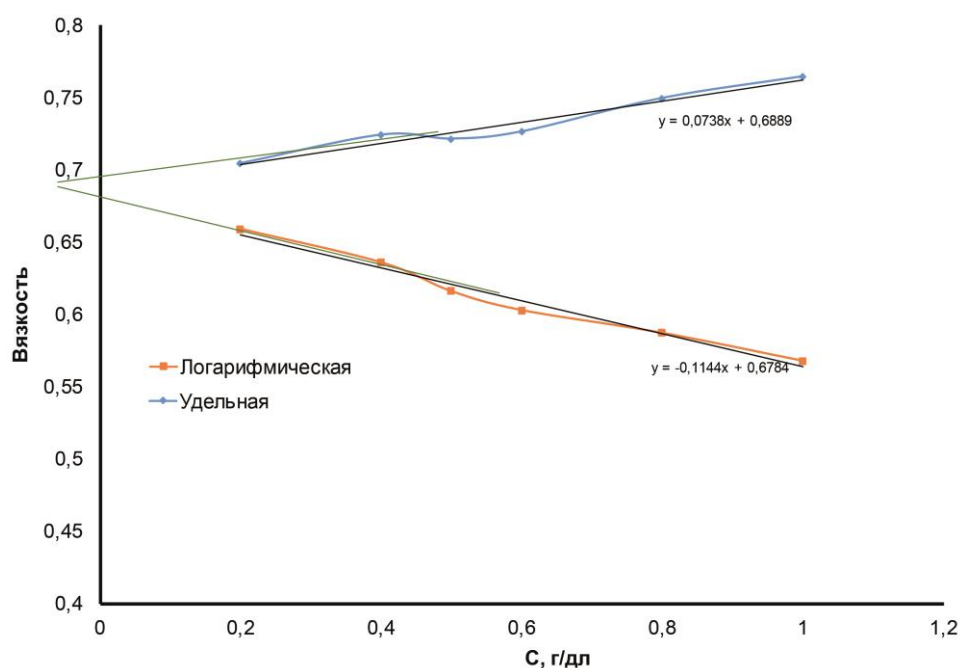


Рис. 50. Зависимость логарифмической и удельной вязкости растворов **6FDA-DABA** в N-МП от концентрации.

При разбавлении растворов **6FDA-DABA** в N-МП не наблюдается увеличение логарифмической и удельной вязкостей (рис. 50). Исходя из этого можно сделать вывод об отсутствии полиэлектролитного эффекта.

2.2.4. Определение молекулярных масс методом ГПХ

Молекулярно-массовые характеристики некоторых полученных КПИ, оцененные с помощью вискозиметрии и ГПХ, приведены в таблице 13. Логарифмическая вязкость в диапазоне 0,5 – 1,0 дл/г соответствует высоким значениям $M_w = 83 - 373$ кДа и $M_n = 19 - 90$ кДа [149]. Стоит отметить, что

один из самых высокомолекулярных **6FDA-DABA** с $M_w = 105$ кДа был ранее получен модифицированным 48-часовым двухстадийным методом [47]. Новый автокаталитический подход позволяет достичь $M_w = 329$ кДа для того же КПИ через 6 ч реакции при 180 °С. КПИ характеризуются моно- или полимодальным молекулярно-массовым распределением и полидисперсностью в диапазоне 2,8 – 5,5 (таблица 13, рис. 51).

Таблица 13 – Молекулярно-массовые характеристики КПИ.

Полимер	η_{ln} , дл/г	ММ, кДа		<i>P</i>
		M_n	M_w	
ODPA-DABA	1,0	90	325	3,6
BPADA-DABA	0,6	37	104	2,8
BPADA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,7	44	242	5,5
BPADA-BAPP_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5	61	327	5,4
ODPA-DABA_{0,5}:APTMDs_{0,5}	0,3	14	64	4,5
PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5	31	167	5,3
ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	1,0	71	341	4,8
ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}	0,7	58	215	3,7
BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	1,0	35	158	4,5
NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	0,6	73	286	3,9
6FDA-DABA	0,8	116	356	3,1
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	0,9	84	247	2,9
ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	1,0	62	182	2,9
BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	0,7	33	151	4,6
ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5	76	373	4,9
ODPA_{0,5}:BTDA_{0,5}:CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,6	19	83	4,3

Для **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **6FDA-DABA** проведено исследование зависимости ММ от времени реакции (рис. 51). ММ монотонно нарастает в ходе реакции и коррелирует с значениями η_{ln} .

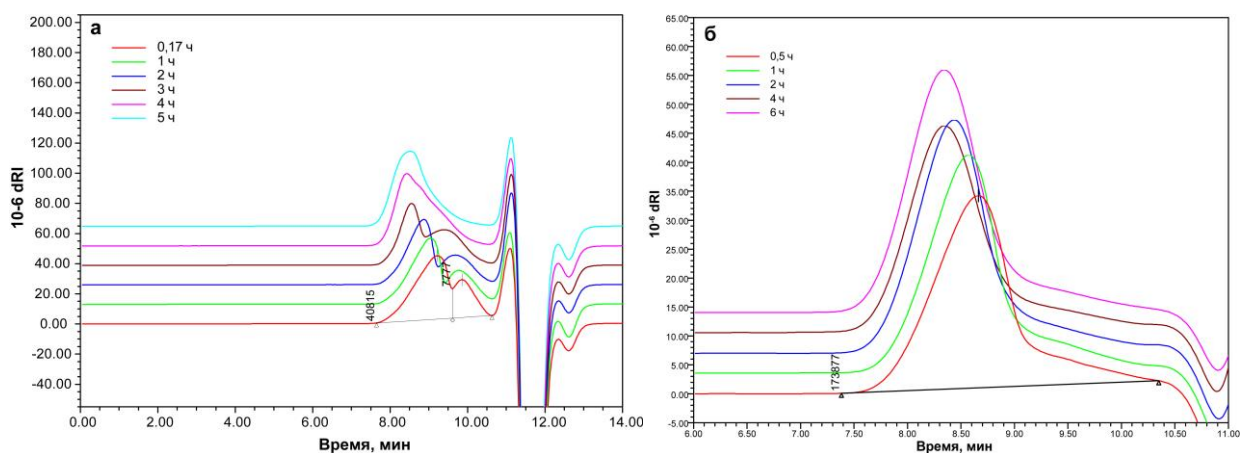


Рис. 51. Изменение MMP **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** (а) и **6FDA-DABA** (б) в ходе реакции.

Однако стоит отметить что полученные значения ММ являются относительными и зависят от многих факторов: строения полимера, методики исследования, растворителя, колонки и т.д.

2.2.5. Тепло- и термостойкость карбоксилсодержащих полиимидов

Все полученные жесткоцепные, кардовые и галогенсодержащие КПИ обладают высокой теплостойкостью и термической стабильностью. Температуры стеклования (T_c) КПИ, определенные методом ТМА, находятся в диапазоне 290 – 360 °С (табл. 14). В то же время для **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** с шестичленными имидными циклами T_c не обнаруживается до начала деструкции.

Таблица 14 – Тепло- и термостойкость жесткоцепных КПИ.

Полимер	T_c , °C	$T_{10\%}$, °C
ODPA-DABA	320	520
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}	340	530
ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	350	540
ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}	360	560
BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}	300	540
BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	325	590
PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	360	500
NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	-	540
6FDA-DABA	340	470
6FDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	350	515
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	320	520
ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	290	540
BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	340	540
ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	320	520
ODPA_{0,5}:BTDA_{0,5}-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	310	550

На серии **ODPA-DABA**, **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, **ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}** показано, что увеличение содержания DABA приводит к снижению T_c с 360 до 320 °C, а температуры 10%-ной потери массы ($T_{10\%}$) от 560 до 520 °C (рис. 52). Жесткие кардовые фрагменты влияют на T_c более существенно, чем фрагменты DABA, которые также повышают T_c по сравнению с некарбокислированными аналогами за счет образования межмолекулярных водородных связей [149].

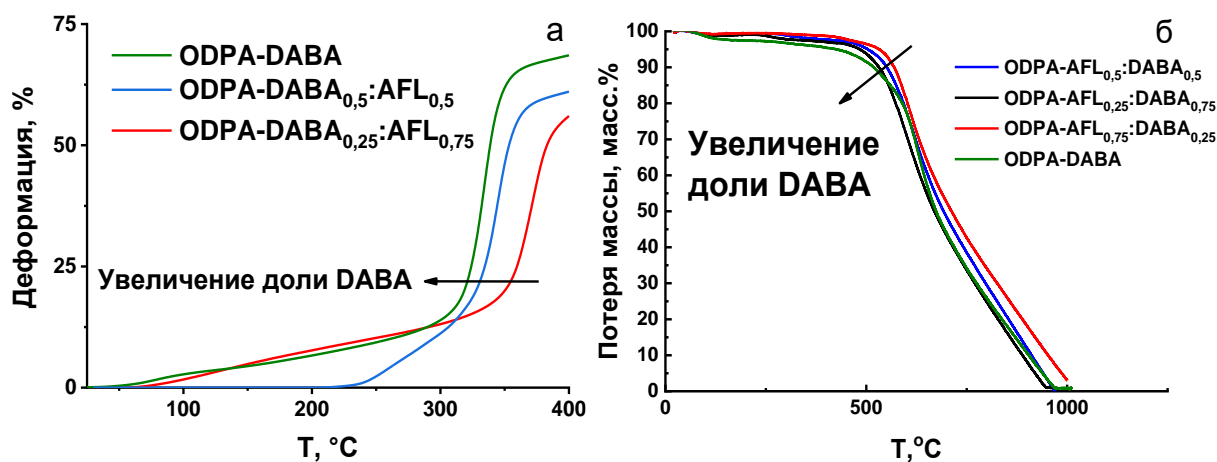


Рис. 52. Кривые ТМА (а) и ТГА (б), показывающие снижение тепло- и термостойкости полимеров с увеличением доли DABA.

Эти результаты коррелируют с опубликованными данными о влиянии мета заместителей в полимерных цепях на тепло- и термостойкость и первичным разрушением КПИ за счет декарбоксилирования [42, 80, 92]. Снижение массы **ODPA-DABA** до 150 °С на термогравиметрической кривой, очевидно, происходит за счет удаления адсорбированной влаги. ТГА проводили на воздухе, вследствие чего полимер с наивысшей степенью карбоксилирования быстро адсорбирует ее.

Гомополимер **6FDA-DABA** имеет высокую теплостойкость (340 °С), но невысокую по сравнению с остальными КПИ термостойкость (470 °С). Введение трифторметильных фрагментов в составе 6FDA, как и в случае TFMB, снижает термостойкость полимеров, что, по-видимому, вызвано большей поляризацией макромолекул (табл. 14).

Как и следовало ожидать, полученные высокомолекулярные КПИ на основе BPADA ($\eta_{ln} = 0.5 - 0.7$ дл/г) характеризуется меньшими значениями тепло- и термостойкости ($T_c = 230 - 270$ °С, $T_{10\%} = 470 - 530$ °С, табл. 15), по сравнению с рассмотренными выше КПИ (рис. 53). Это вызвано наличием в основной цепи макромолекул значительной доли алифатических фрагментов и простых эфирных связей [189]. При использовании в качестве сомономера диамина с аналогичными группами (BAPP) можно в еще большей степени

понизить T_c : до 230 °С при соотношении ВАРР:ДАВА равном 0,5:0,5 (табл. 15).

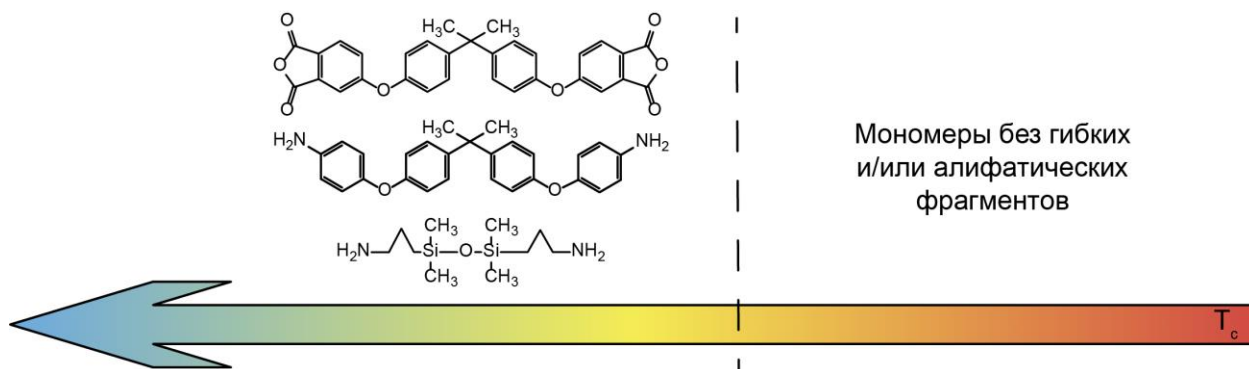


Рис. 53. Зависимость T_c от содержания простых эфирных связей и/или алифатических фрагментов.

При этом относительно невысокая T_c и хорошая растворимость позволяют существенно облегчить их переработку. На рис. 54 приведены результаты ТМА для **ВРАДА-ДАВА**. Как видно из кривой, полимер имеет значительную высокоэластическую деформацию, характерную для термопластов, например, некарбоксилированного аналога **ВРАДА-ДАВА** – ULTEM 1000.

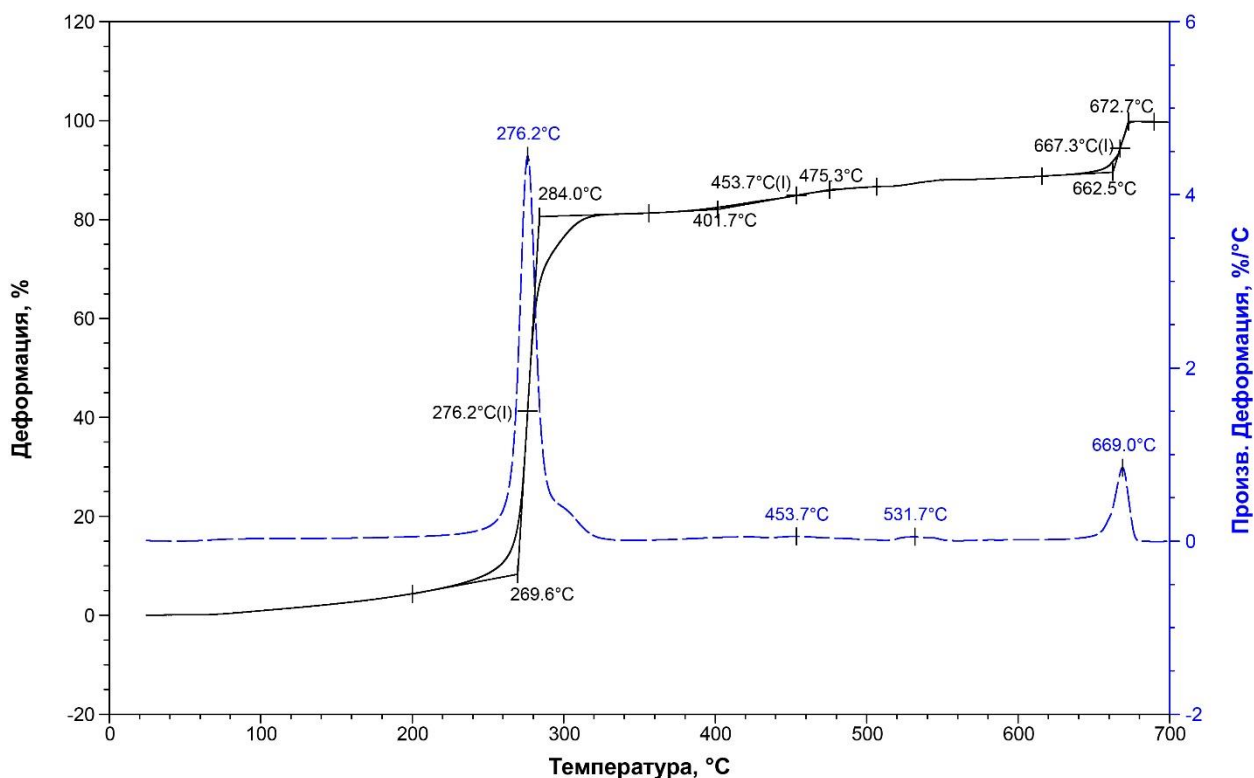


Рис. 54. ТМА-кривая **ВРАДА-ДАВА**.

Таблица 15 – Тепло- и термостойкость гибкоцепных КПИ с алифатическими и диметилсилоксановыми фрагментами в основной цепи.

Полимер	T_c , °C	$T_{10\%}$, °C
BPADA-DABA	270	470
BPADA-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}	250	510
BPADA-BAPP_{0,5}:DABA_{0,5}	230	530
PMDA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	220	420
ODPA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	210	450
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}	240	450
BTDA-DABA_{0,5}:APTMS_{0,5}	180	420
BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}	240	490
BPADA-DABA_{0,75}:APTMS_{0,25}	210	510
BPADA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	240	530

Введение диметилсилоксановых фрагментов приводит к еще большему снижению термических свойств КПИ, которые варьируются в широком диапазоне: $T_c = 180 - 240$ °C, $T_{10\%} = 420 - 510$ °C (табл. 15) [186].

Таким образом, используя сомомеры различного химического строения возможно настраиваемое регулирование тепло- и термостойкости карбоксилсодержащих полиимидов, что позволяет изготавливать полимерные материалы различными способами и с заданными теплофизическими характеристиками.

2.2.6. Механические и оптические свойства пленок из карбоксилсодержащих полиимидов

Пленки из КПИ с боковыми кардовыми группами, а также **ODPA-DABA**, обладают высокими механическими характеристиками: пределом

прочности при разрыве от 100 до 140 МПа, модулем упругости при растяжении от 1,0 до 1,8 ГПа и относительным удлинением при разрыве равном 8 – 30 % (табл. 16) [149, 152, 185-187, 189]. Установлено, что увеличение доли DABA с 25 до 100 мол. % в ряду КПИ на основе ODPА позволяет повысить предел прочности при растяжении (100→140 МПа) и относительное удлинение при разрыве (8→15 %) при незначительном снижении модуля упругости (1,4→1,2 ГПа). Пленки из **ODPA-DABA** и **6FDA-DABA**, содержащие COOH-группу в каждом повторяющемся звене, обладают наибольшей прочностью на разрыв (140 МПа). Наблюдаемые изменения прочности являются следствием образования межмолекулярных водородных связей.

Таблица 16 – Механические свойства пленок КПИ с боковыми кардовыми группами и **ODPA-DABA**.

Полимер	σ , МПа	E , ГПа	ε , %
ODPA-DABA	140±10	1,2±0,2	15±1
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}	140±10	1,1±0,1	15±2
ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	135±10	1,2±0,1	15±2
ODPA-AFL_{0,75}:DABA_{0,25}	100±10	1,4±0,2	8±1
BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}	110±10	1,4±0,2	13±2
BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	120±15	1,4±0,1	11±1
PMDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	120±10	1,3±0,2	10±1
NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}	100±15	1,0±0,1	30±3

Сравнение ИК-спектров образцов показало, что переход от волокон к пленкам приводит к изменению молекулярной упаковки и усилению водородных связей.

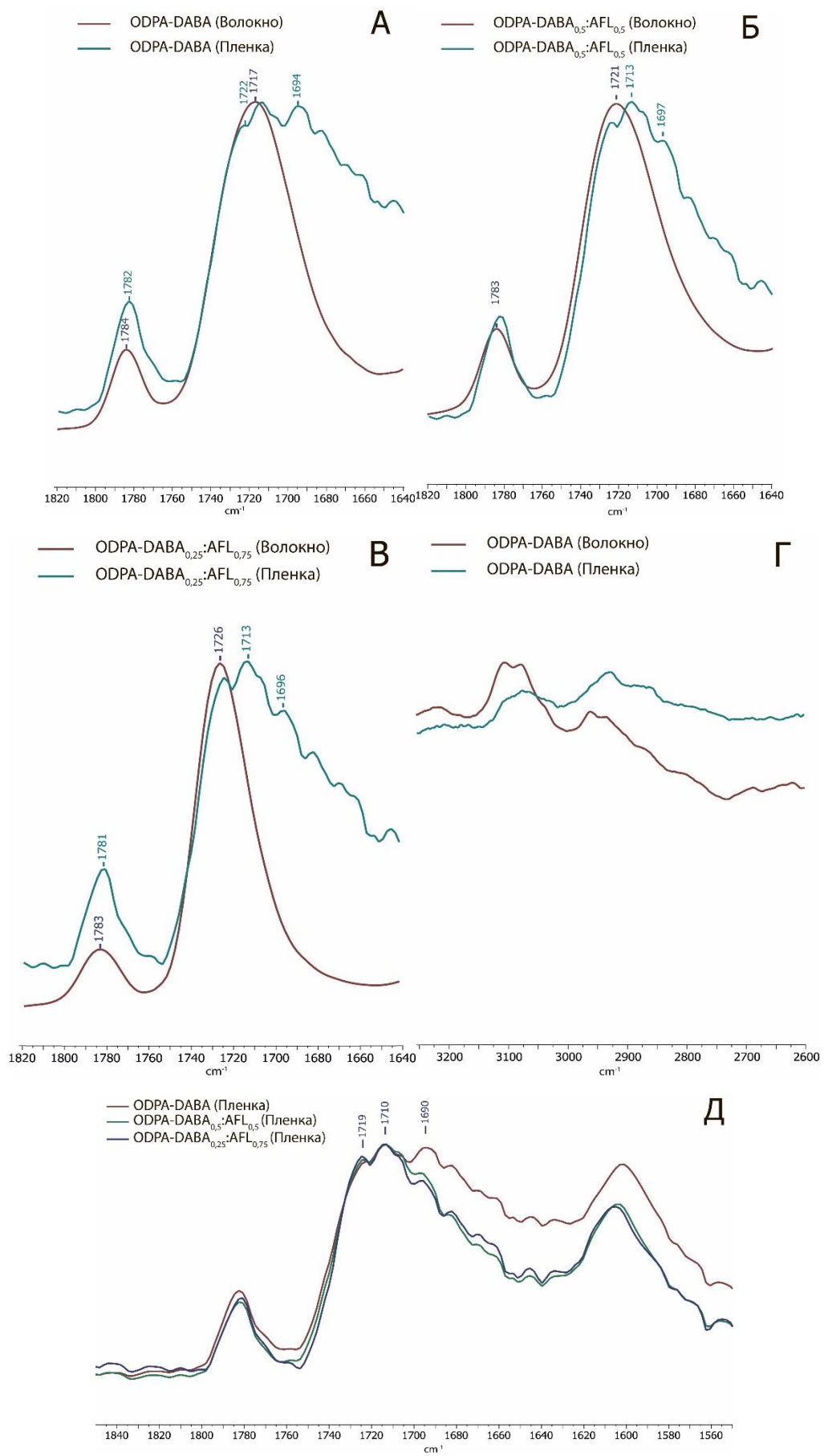


Рис. 55. ИК-спектры волокон и пленок КПИ.

Этот вывод подтверждается увеличением числа полос, соответствующих симметричным растягивающим колебаниям связи C=O, а также появлением полос, смещенных в низкочастотную область (рис. 55 а, б, в) [149]. ИК-спектры волокон имеют только одну полосу, связанную с этим типом колебаний, в то время как на спектрах пленок присутствуют по меньшей мере три из них. Наличие полосы при 1690 см^{-1} в пленках, которая заметно смещена по сравнению с волокном, указывает на участие C=O в водородных связях. Вероятно, эту полосу можно отнести к C=O-связям карбоксильной группы DABA, поскольку ее интенсивность является самой высокой для пленки **ODPA-DABA**. Область $4000 - 2600\text{ см}^{-1}$, относящаяся к комбинированным полосам растягивающих колебаний OH- и CH-связей (рис. 55 г), также подтверждает вышесказанное. В случае пленки **ODPA-DABA** максимум этой полосы смещается с 3100 см^{-1} до 2900 см^{-1} , что указывает на увеличение доли OH-групп, участвующих в водородных связях. Интенсивность полос C=O и, следовательно, упаковка молекул, а также сила межмолекулярных водородных связей зависят от состава полимера. Увеличение количества фрагментов DABA в макромолекуле приводит к увеличению количества водородных связей, и более сильному межмолекулярному взаимодействию (рис. 55 д) [149]. Следует отметить, что предел прочности при растяжении некарбоксилированного высокомолекулярного **ODPA-AFL** составляет 90 МПа [219]. Это коррелирует с полученными результатами и подтверждает снижение разрывной прочности пленки при меньшей степени карбоксилирования полиимида.

Пленка **NTCDA-APN_{0,5}:DABA_{0,5}** имеет высокую прочность и наивысшее, среди всех полученных КПИ, относительное удлинение при разрыве ($\sigma_p = 100\text{ МПа}$, $E = 1,0\text{ ГПа}$, $\varepsilon = 30\%$).

Предполагалось, что пленки из КПИ на основе BPADA, по аналогии с ULTEM 1000, характеризующегося относительным удлинением 80 %, будут более гибкими и характеризоваться высоким разрывным удлинением за счет

большого количества гибких простых эфирных связей и изопропилиденовой группы. Однако механические свойства таких пленок оказались на уровне пленок из КПИ на основе ODPА ($\sigma_p = 90 - 105$ МПа, $E = 0,9 - 1,2$ ГПа, $\varepsilon = 12 - 14$ %, табл. 17) [189].

Таблица 17 – Свойства пленок из КПИ на основе ВРАДА.

Полимер	σ , МПа	E , ГПа	ε , %
ВРАДА-DABA	100±10	0,9±0,1	14±2
ВРАДА-ODA_{0,5}:DABA_{0,5}	105±10	1,1±0,1	13±1
ВРАДА-ВАРР_{0,5}:DABA_{0,5}	90±10	1,2±0,2	12±1

Пленка из кремнийсодержащего **РМДА-DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}** оказалась хрупкая из-за недостаточной ММ ($\eta_{ln} = 0,2$ дл/г). **ВТДА-DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}** хоть и имеет вязкость 0,4 дл/г, но также образует хрупкую пленку. **ODPA-DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}**, **ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,25}**, **ВРДА-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}**, **ВРАДА-DABA_{0,75}:АРТМДС_{0,25}** с $\eta_{ln} = 0,3 - 0,5$ дл/г образуют гибкие пленки с прочностью на разрыв 60 – 100 МПа, модулем упругости при растяжении 0,8 – 1,8 ГПа и разрывным удлинением 7 – 16 % (табл. 18).

Таблица 18 – Свойства пленок из кремнийсодержащих КПИ.

Полимер	η_{ln} , дл/г	Пленки		
		σ , МПа	E , ГПа	ε , %
РМДА-DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}	0,2	Хрупкая		
ODPA-DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}	0,3	80±10	0,8±0,1	10±1
ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,25}	0,5	80±10	1,2±0,2	16±2
ВТДА-DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,5}	0,4	Хрупкая		
ВТДА-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:АРТМДС_{0,25}	0,5	90±10	1,7±0,2	11±2
ВРАДА-DABA_{0,75}:АРТМДС_{0,25}	0,3	100±10	1,8±0,3	12±2

Стоит отметить, что кремнийсодержащим КПИ, за исключением **BTDA-DABA_{0,5}:APTMDs_{0,5}**, для формирования прочных пленок достаточно $\eta_{ln} > 0,3$ дл/г, что обуславливается более гибкими макромолекулами [186].

Галогенсодержащие ПИ известны своей оптической прозрачностью в диапазоне от ультрафиолетового до инфракрасного излучения [205, 220], что предопределяет их востребованность в создании различных оптоэлектронных устройств [151]. В литературном обзоре была отмечена также перспективность таких полимеров для изготовления газоразделительных мембран, к которым предъявляются повышенные требования по механической прочности и стабильности [132, 157].

Таблица 19 – Механические свойства пленок из галогенсодержащих КПИ.

КПИ	η_{ln} , дл/г	Пленки		
		σ , МПа	E , ГПа	ε , %
6FDA-DABA	0,8	140±15	1,8±0,2	9±1
	0,5	60±10	0,9±0,1	7±1
6FDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}	1,0	100±10	1,1±0,1	10±1
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	0,9	110±10	1,4±0,2	12±1
ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	1,0	130±10	1,5±0,2	76±5
BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	0,7	60±10	1,4±0,1	4±1
BTDA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,4	Хрупкая		
ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,5	120±15	1,5±0,2	10±2
ODPA_{0,5}:BTDA_{0,5}-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,6	120±10	1,3±0,1	10±3
BPADA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,35	Хрупкая		

Из полученных галогенсодержащих КПИ отлиты прочные ($\sigma_p = 60 - 130$ МПа, $E = 0,9 - 1,5$ ГПа, $\varepsilon = 4 - 76$ %, табл. 19), а из **6FDA-DABA**, **6FDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**, **ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** также слабоокрашенные пленки (рис. 55). Пленки из **BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** имели

характерный для КПИ на основе BTDA желтый цвет, а также нехарактерную для КПИ-пленок низкую разрывную прочность (60 МПа). Выдающиеся механические характеристики у пленки из **ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** (разрывная прочность составляет 130 МПа, а удлинение при разрыве - 76 %), что требует дальнейшего исследования. В ряду **ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**, **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**, **BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** зафиксировано уменьшение прочности пленок (табл. 19), что связано с уменьшением гибкости макромолекул [149, 187, 188].

Хлорсодержащие **BTDA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BPADA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** не формируют прочные пленки. В первом случае это можно связать с высокой жесткостью полимерной цепи, а во втором с недостаточной ММ ($\eta_{ln} = 0,35$ дл/г). Замена диангирида на ODPA позволила получить высокомолекулярный полимер **ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** ($\eta_{ln} = 0,5$ дл/г), который формирует прочные ($\sigma_p = 120$ МПа, $E = 1,5$ ГПа, $\varepsilon = 10$ %), слабоокрашенные пленки (рис. 55) [185, 187]. Таким образом хлорсодержащие КПИ могут быть альтернативой фторированным, сочетая в себе требуемые свойства и невысокую стоимость.

Большинство КПИ формируют слабоокрашенные пленки (рис. 56). Исключения составляют КПИ на основе BTDA и NTCDA, пленки которых имеют характерный темно-желтый цвет (рис. 56). Наиболее бесцветные пленки получены из галогенсодержащих КПИ на основе 6FDA, TFMB и CPDA, что хорошо согласуется с литературными данными (рис. 56).

Также пленки, сформированные *in situ*, имеют более сильный желтый цвет, что связано с побочными реакциями, приводящими к потемнению реакционного раствора (рис. 56).



Рис. 56. Пленки из карбоксилсодержащих полиимидов.

В зависимости от строения исходных (со)мономеров, а также степени карбоксилирования, можно настраиваемо регулировать свойства пленок и покрытий из КПИ, а именно прочность и деформируемость, оптическую прозрачность и газоразделительные характеристики.

2.3. Применение карбоксилсодержащих полиимидов *in situ*

2.3.1. Защитные покрытия кварцевых световодов

Ранее [3, 185, 221, 222] была показана возможность применения органорастворимых ПИ, а не их предшественников – ПАК, в формировании первичных защитных покрытий кварцевых световодов. Для достижения необходимой адгезии ПИ-покрытия к поверхности световода и его стабильности во время механических и термических испытаний в раствор ПИ добавляют аппрет. Однако использование промоутера адгезии значительно сокращает время использования наносимого лака и со временем приводит к гелеобразованию [181].

Другим известным способом улучшения адгезии покрытия является введение дополнительных функциональных групп в полимер, формирующих, например, водородные связи с субстратом. Так, использование ДАВА [181, 186, 221] позволяет добиться удовлетворительной адгезии формируемого из КПИ защитного покрытия без добавления аппрета, что устраняет необходимость использования последнего.

В рамках данного исследования полученные после синтеза растворы КПИ использовали для нанесения покрытий на кварцевые световоды, доводя их, при необходимости, до необходимой оптимальной вязкости [181, 219]. Автокаталитический синтез высокомолекулярных КПИ в N-МП без традиционно используемого при одностадийном способе катализатора кислотного или основного типа позволял применять раствор *in situ*, минуя энерго- и трудозатратные стадии выделения и очистки полимера, приготовления раствора и т.д.

Изготовление покрытий осуществлялось на специальной вытяжной башне. Волокно диаметром ~110 мкм пропускали со скоростью ~10 м/мин через фильеру с диаметром отверстия 250 мкм, содержащую раствор КПИ, и сушили в вертикальной печи при температуре ~350 °С. Получившееся волокно

с КПИ-покрытием наматывали на катушку. Диаметр волокон до и после покрытия измеряли лазерным толщиномером. Слой защитного полиимидного покрытия составляла 10 – 18 мкм, что соответствует требуемым значениям.

Известно, что долговечность и надежность кварцевого оптического датчика, работающего в жестких условиях, зависят от термической и гидrolитической устойчивости защитного покрытия волокна. Для оценки качества покрытий и их стабильности была исследована прочность защищенных оптических волокон до и после воздействия температуры или воды с использованием хорошо известного теста на двухточечный изгиб.

Результаты измерений прочности световодов до и после испытаний представлены в виде графиков Вейбулла. Каждая точка на графике соответствует прочности на изгиб отдельного участка световода, а количество точек отвечает числу проведенных испытаний для каждого образца [223].

Для сравнения были протестированы коммерческие оптические волокна с ПИ-покрытием фирмы Ceram Optec, которые обладают продолжительной стабильностью при 300 °С. Однако отжиг световодов при 350 °С снижает их прочность на 9 % после 24 ч выдержки и на 61 % после 72 ч (рис. 58).

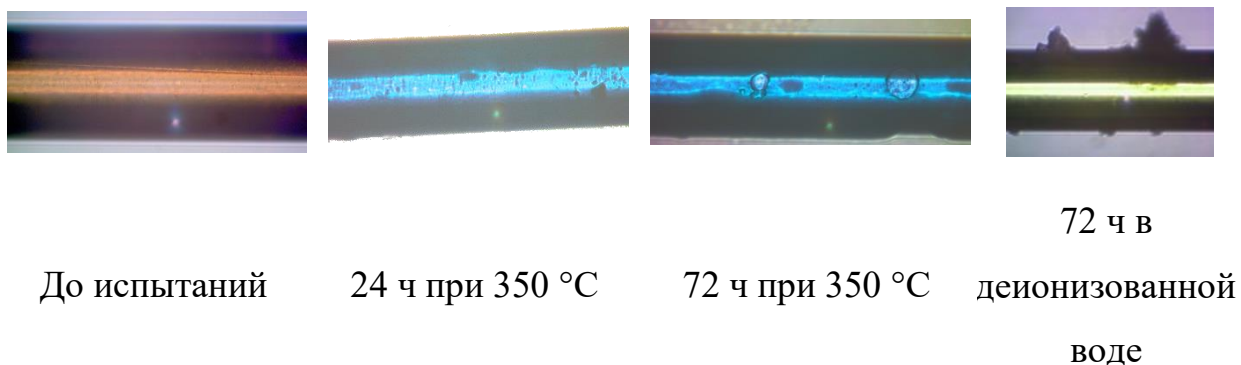


Рис. 57. Коммерческий световод с ПИ-покрытием (фирмы Ceram Optec) до и после термических и гидrolитических испытаний.

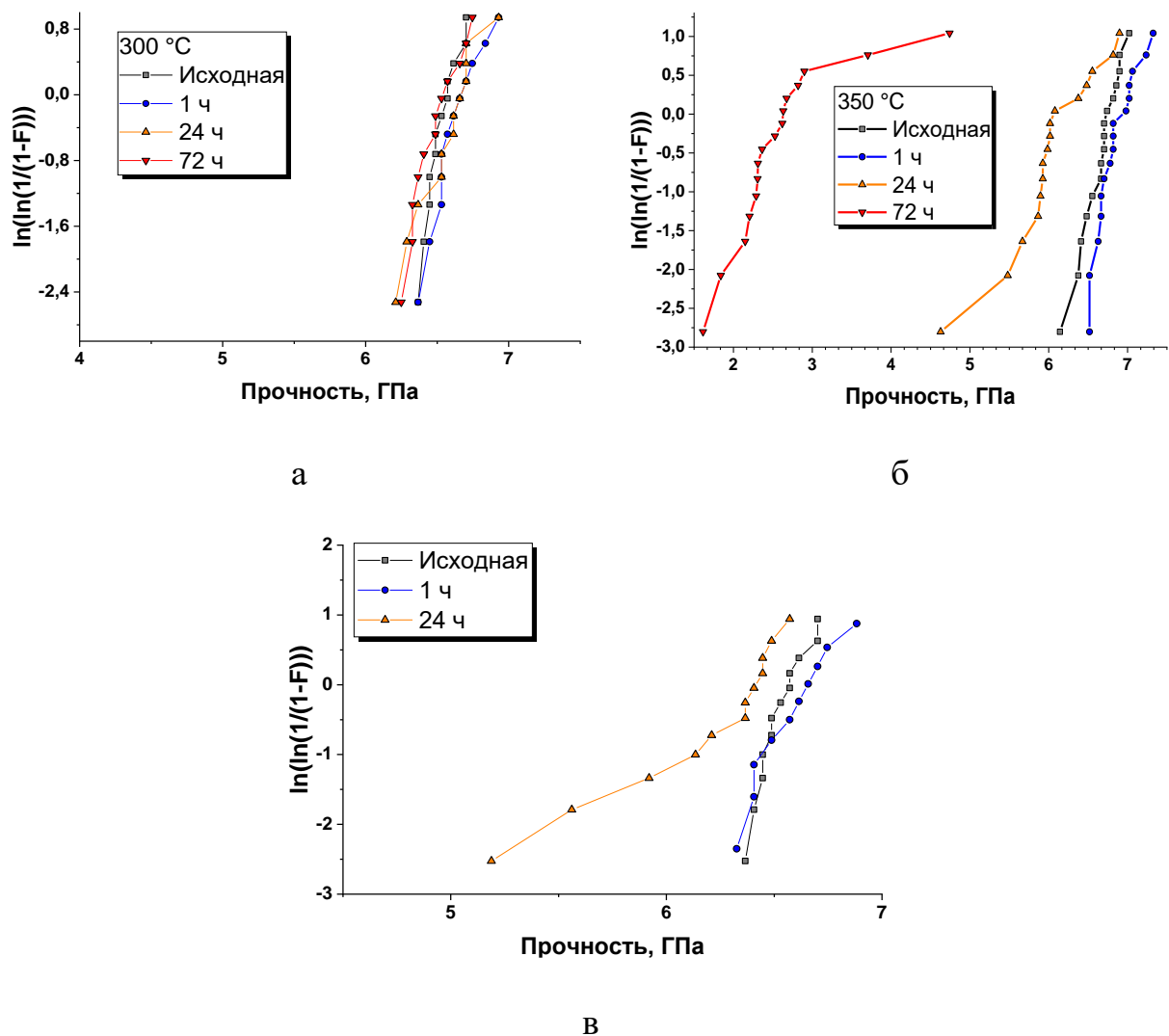


Рис. 58. Прочность образцов световодов с ПИ-покрытием (фирмы Ceram Ортес) в виде графиков Вейбулла до и после термических (а, б) и гидролитических испытаний (в) (здесь и далее F – накопленная вероятность разрушения световода).

Кроме того, такие волокна гидролитически нестабильны. После 24 ч выдержки в воде коммерческое волокно теряет ~5% своей первоначальной прочности (рис. 58), а через 72 ч покрытие выглядит вздутым или местами отслоившимся (рис. 57). Это подтверждает неполную имидизацию полиамидокислоты, что приводит к деградации покрытия [224].

Полученные полимерные растворы, за исключением гелеобразующих **ODPA-DABA** и **PMDA-DABA_{0.5}:APH_{0.5}**, использовали *in situ* для

формирования защитных покрытий оптических волокон (рис. 59) [3, 149, 185, 186, 188, 189, 221, 222].

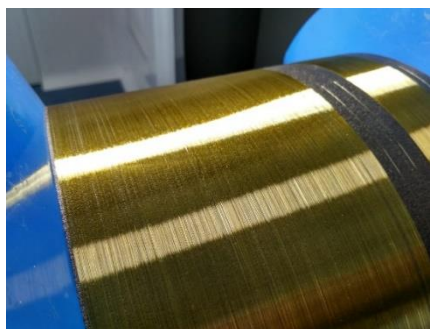
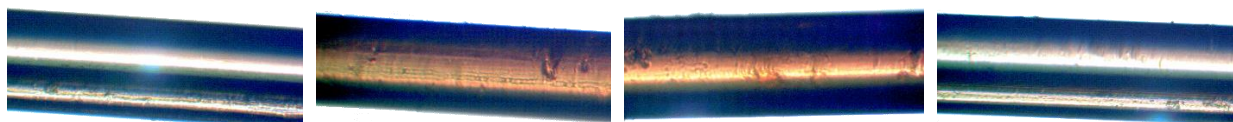


Рис. 59. Оптоволокно с покрытием из **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** на катушке.

Волокна с покрытиями из **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** гладкие, без существенных неоднородностей и дефектов (рис. 60).



До испытаний 24 ч при 350 °C 72 ч при 350 °C 72 ч в воде

Рис. 60. Световод с покрытием из **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после термических и гидролитических испытаний.

Прочность волокон с покрытием из **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** лишь возрастает на 3 – 5 % после отжига при 300 °C в течение 1 – 72 ч, что характерно для всех видов покрытий ввиду удаления небольшого количества остаточного растворителя. Нагрев при 350 °C в течение 1 ч не приводит к снижению прочностных характеристик волокон. В отличие от **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и коммерческого аналога покрытие из **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** способно выдержать 24 ч при 350 °C (рис. 61). После такой термообработки покрытия видоизменяются: они темнеют, появляются заметные неоднородности или дефекты (рис. 60). Однако, в отличие от коммерческого образца, эти изменения в покрытиях не приводят к снижению прочности волокна. Прочность на изгиб уменьшается на ~ 36 % лишь после 72 ч отжига при 350 °C (рис. 61).

ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}

BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}

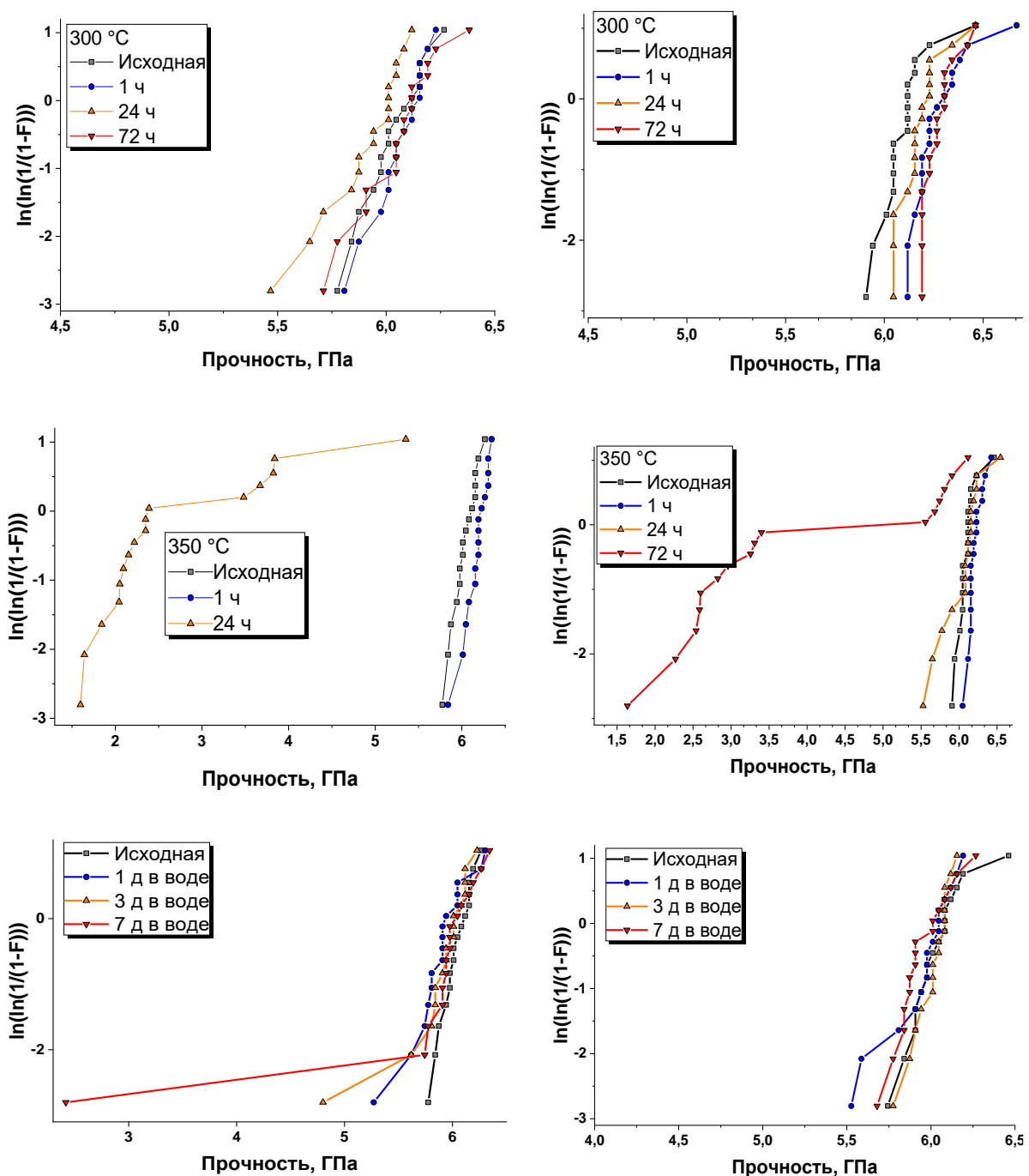


Рис. 61. Прочность образцов световодов с покрытием из **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после термических и гидrolитических испытаний в виде графиков Вейбулла.

Кроме того, разработанные полиимидные покрытия на основе **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** сохраняют прочность волокна,

близкую к исходной, даже после 168 ч выдержки в воде и не претерпевают визуальных изменений (рис. 60 и 61).

Стоит отметить, что увеличение доли DABA не приводит к значительным изменениям прочности световодов с покрытием из **BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}** (рис. 62), несмотря на повышение разрывной прочности пленок из них.

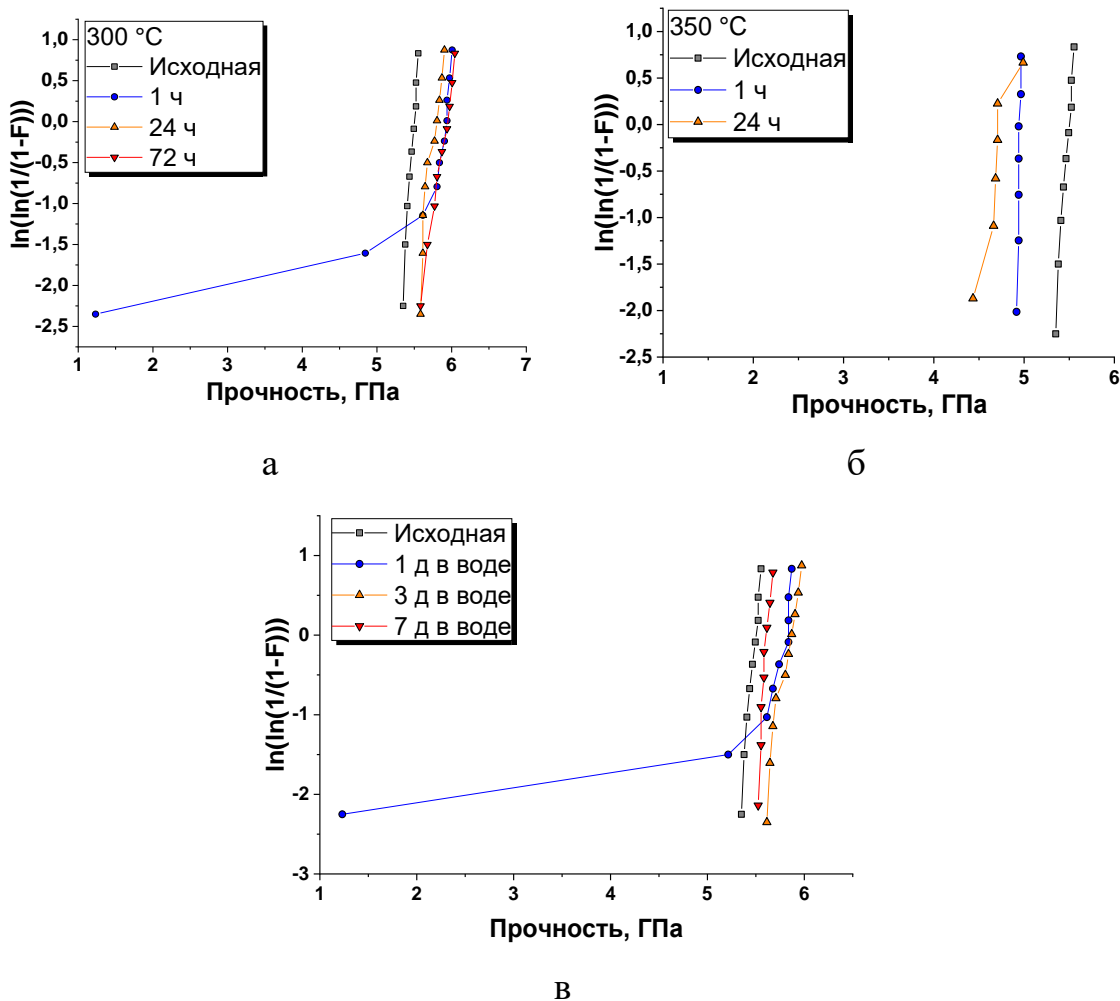
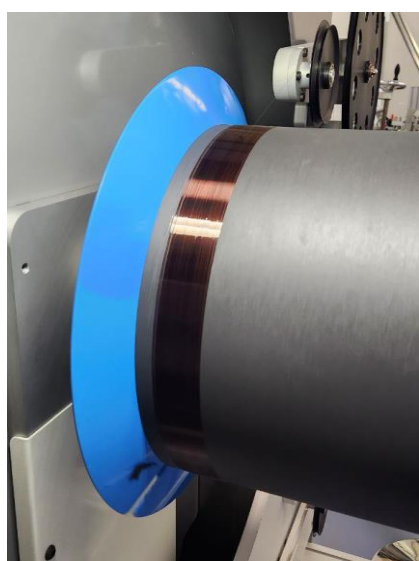


Рис. 62. Прочность образцов световодов с покрытием из **BTDA-AFL_{0,25}:DABA_{0,75}** до и после термических (а, б) и гидrolитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла.

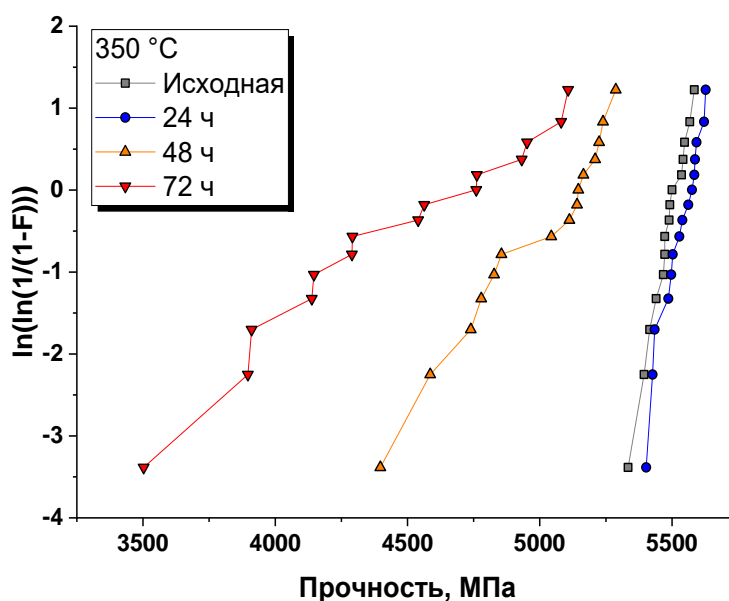
Прочность световодов сохраняется после выдержки при 300 °C в течение 72 ч. Однако наблюдается ее снижение на 10 (1 ч) и 15 % (24 ч) после термообработки при 350 °C (рис. 62). При этом световоды с данными

покрытиями имеют хорошую гидролитическую устойчивость и не теряют прочность после 7 дней выдержки в воде (рис. 62).

Полученный после масштабированного синтеза в лабораторном реакторе лак на основе **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** наносили на промышленной вытяжной установке в ПАО ПНППК. При этом число наносимых слоев составляло 5, а толщина покрытия - 15 мкм (рис. 63 а). Этот режим и толщина покрытия обусловлены стандартным технологическим процессом, применяющимся для нанесения растворов ПАК.



а



б

Рис. 63. Фотография оптического волокна с 5-слойным покрытием из **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, вытянутого в ПАО ПНППК (а), прочность образцов световодов с пятислойным покрытием из **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после термических испытаний при 350 °С в виде графиков Вейбулла (б).

Исходная прочность волокна на изгиб составила $5,3 \pm 0,1$ ГПа, которая возрастает при отжиге световода в течение 24 ч при 350 °С. После 48 и 72 ч обработки при данной температуре наблюдается лишь 10-ти т 20 %-ное, соответственно, снижение этого показателя, при этом имеет место заметный разброс точек на графике (рис. 63 б). Данные результаты превосходят полученные ранее на опытных образцах световодов с однослойным

покрытием из **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, изготовленных и протестированных в НЦВО РАН, и в еще большей степени коммерческий аналог (рис. 58).

ПИ с шестичленными имидными циклами хорошо зарекомендовали себя в электрохимических приложениях. Они обладают высокой тепло- и термостойкостью благодаря своей жесткоцепному строению, устойчивостью к электролитам и высокой емкостью [225-227]. Световод с покрытием из **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** теряет 5 % прочности после 72 ч выдержки при 300 °С.

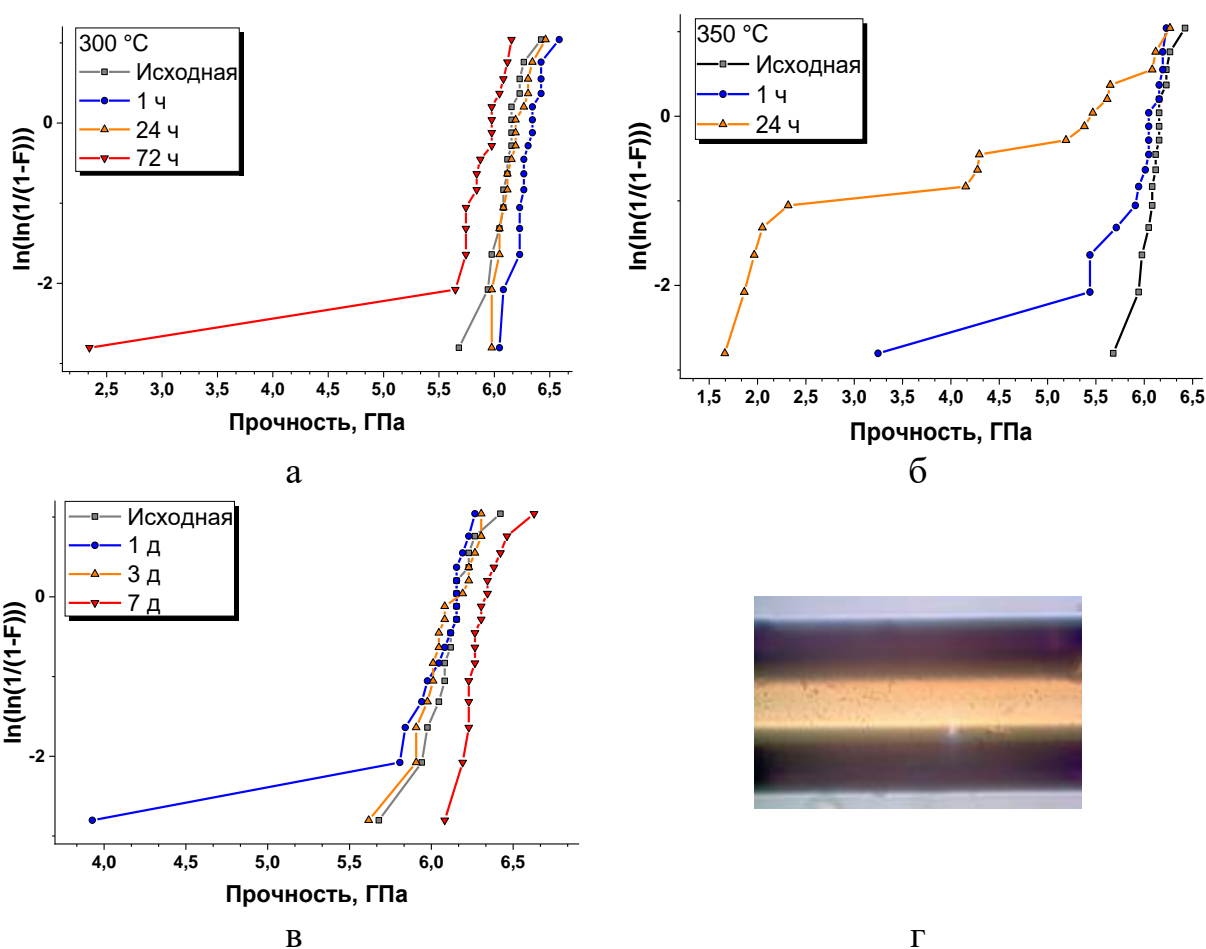


Рис. 64. Прочность образцов световодов с покрытием из **NTCDA-APH_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после термических (а, б) и гидrolитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла. Световод после выдержки 24 ч при 300 °С (г).

Такое покрытие стабильно после 1 ч отжига при 350 °С и разрушается после 24 ч воздействия (рис. 64 а, б, г). Как и в случае применения КПИ с

пятичленными имидными циклами волокно с таким покрытием устойчиво к гидролизу и выдержало 7 дней в воде без потерь прочности (рис. 64 в).

Покрытие из полуалифатического **BPADA-DABA** сохраняет прочность световода после 72 ч выдержки при 300 °С, даже несмотря на невысокую T_c (270 °С) полимера (рис. 65 а). Однако оно не способно выдержать 350 °С, наблюдается снижение прочности уже после 1 ч воздействия (рис. 65 б).

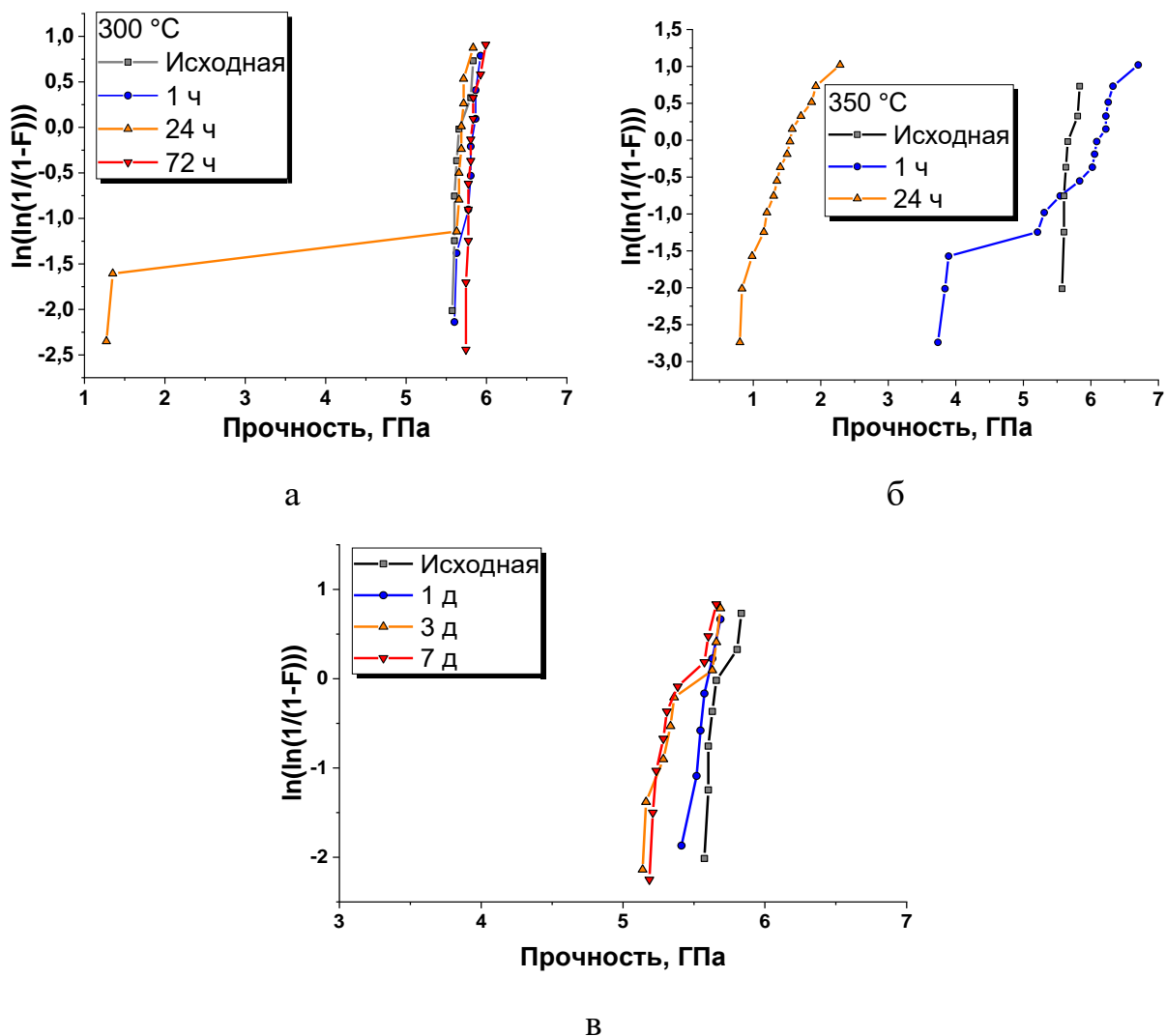


Рис. 65. Прочность образцов световодов с покрытием из **BPADA-DABA** до и после термических (а, б) и гидролитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла.

Для снижения себестоимости используемых высокотехнологичных полимеров, а также учитывая реализацию программ импортозамещения, в качестве (со)мономера нами был апробирован производимый в России 2-хлор-

1,4-диаминобензол. Известно, что при введении атомов хлора образуются менее окрашенные полиимидные пленки, что имеет значение для ряда оптических приложений, в том числе и применительно к волоконно-оптическим датчикам, сенсорам и т.д. [205, 220]. Световод с покрытием на основе **ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** выдерживает 24 ч при 300 °С, а после 72 ч наблюдается 5%-ая потеря прочности (рис. 66 а). Отжига при 350 °С в течение 1 ч уже приводит к 20 %-ному снижению (рис. 66 б). При этом такой световод гидролитически устойчив и выдерживает 7 д в воде (рис. 66 в).

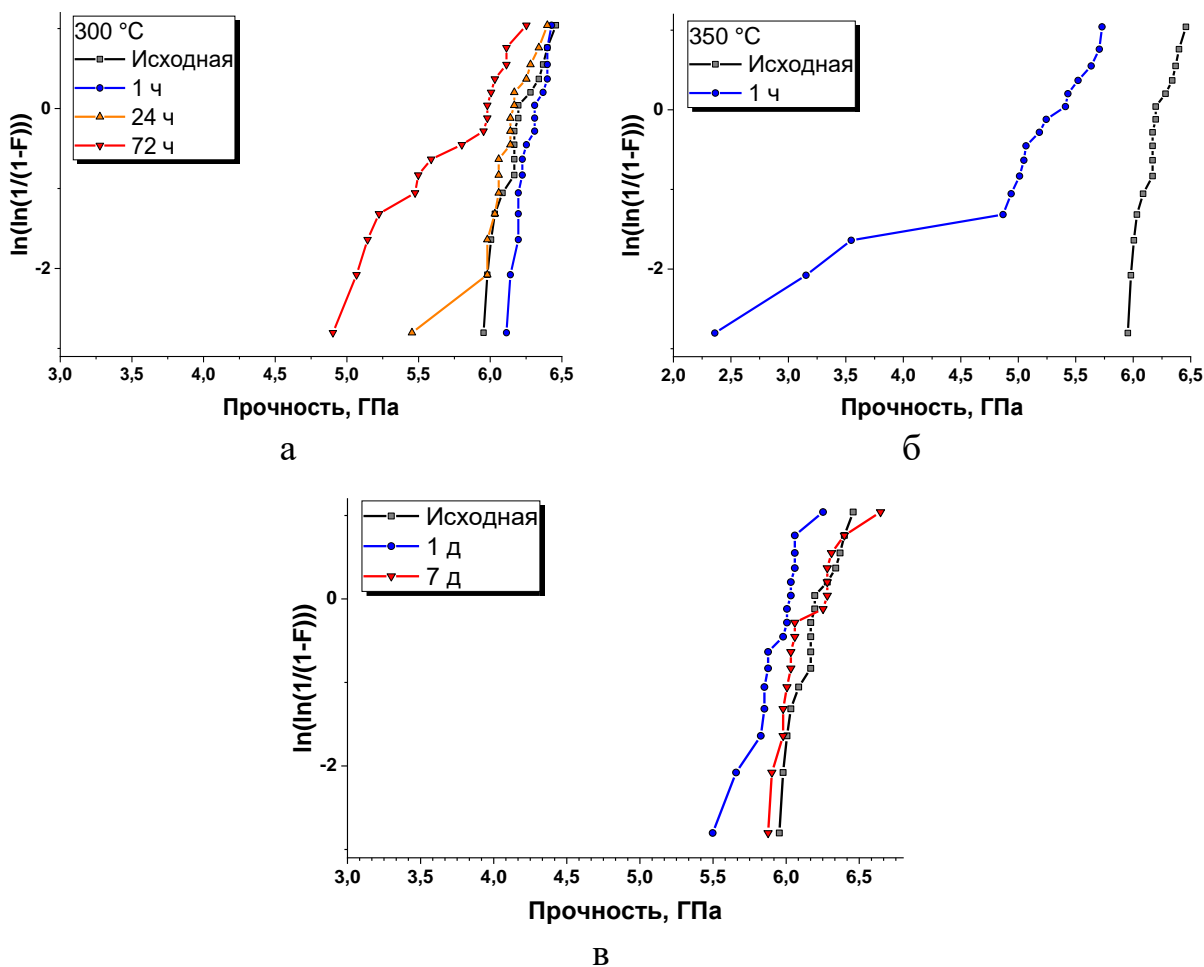


Рис. 66. Прочность образцов световодов с покрытием из **ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после термических (а, б) и гидролитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла.

Их более дорогие фторированные аналоги на основе 6FDA и TFMB позволяют получить бесцветные пленки с высоким оптическим пропусканием,

что делает их полезными для оптических приложений, таких как оптические волокна, линзы и пленки. Однако покрытия на их основе не отличаются высокой термической устойчивостью, по-видимому, из-за высокополяризованных трифторметильных групп.

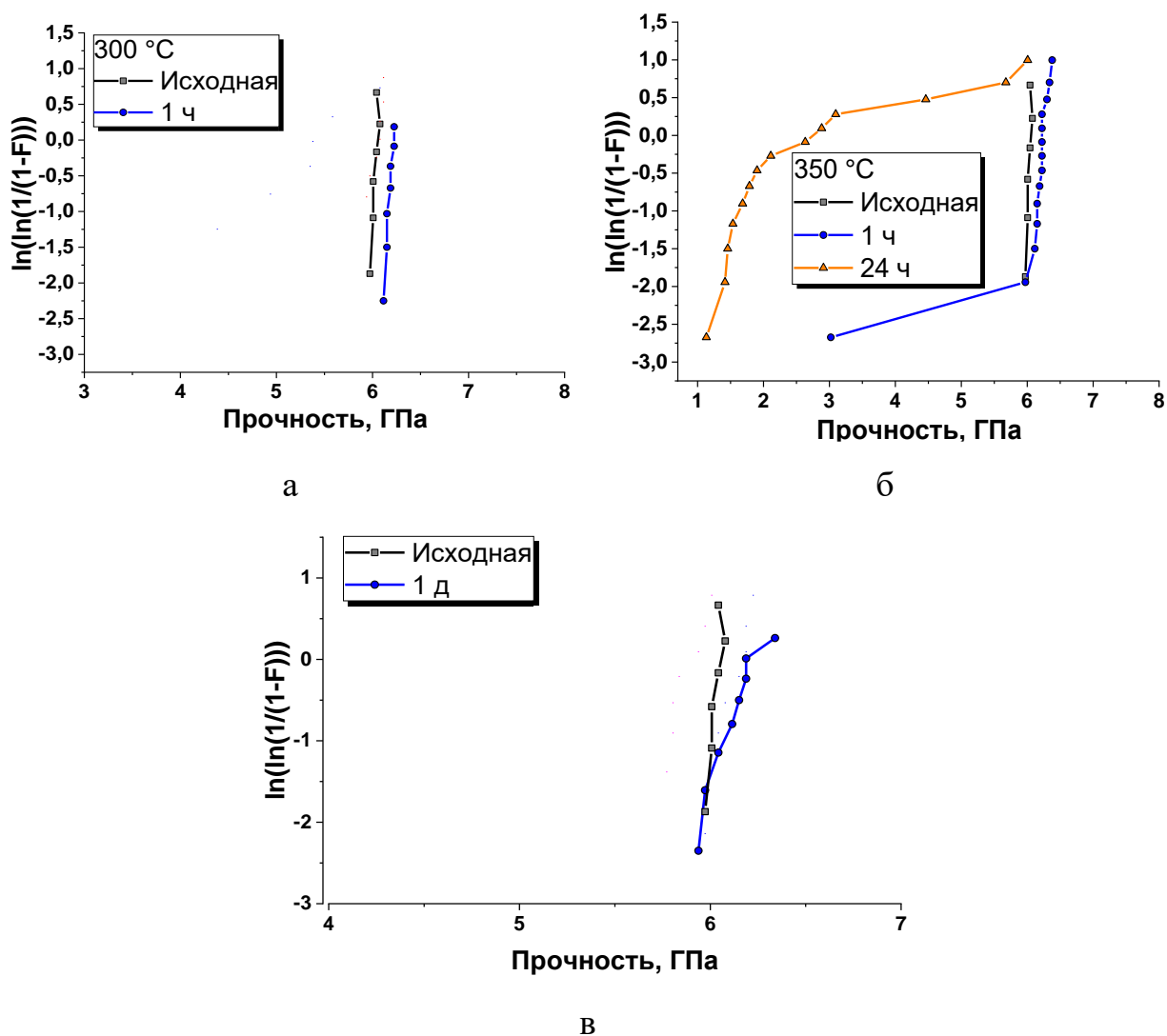


Рис. 67. Прочность образцов световодов с покрытием из **6FDA-TFMB_{0.5}:DABA_{0.5}** до и после термических (а, б) и гидролитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла.

Световод с покрытием из высокофторированного **6FDA-TFMB_{0.5}:DABA_{0.5}** стабилен при 300 °С (рис. 67 а). Выдержка при 350 °С в течение 1 ч также не приводит к потере прочности, однако за 24 ч покрытие световода разрушается (рис. 67 б).

ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}

BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}

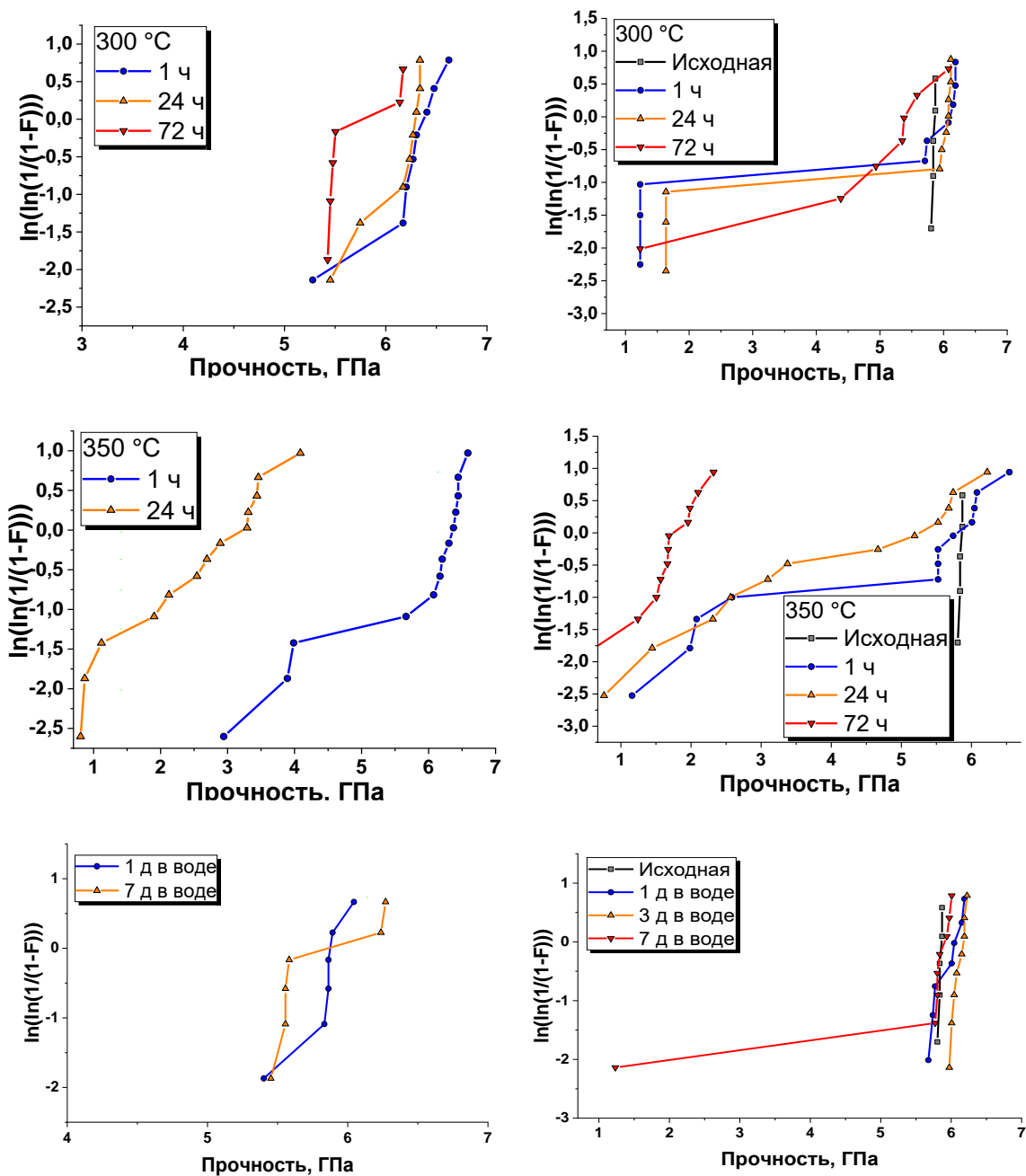


Рис. 68. Прочность образцов световодов с покрытиями из **ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после термических и гидролитических испытаний в виде графиков Вейбулла.

Световоды с покрытиями из **ODPA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** оказались схожи по свойствам и выдерживают до 72 ч при 300 °C и 1 ч при 350 °C (рис. 68). Однако у волокна с покрытием из **BTDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** наблюдается существенное количество дефектных

участков, что может быть связано с особенностями нанесения покрытия и фрагментами пыли. Все фторированные покрытия обладают достаточной гидролитической устойчивостью и способны выдержать 7 дней в деионизированной воде без потери прочности.

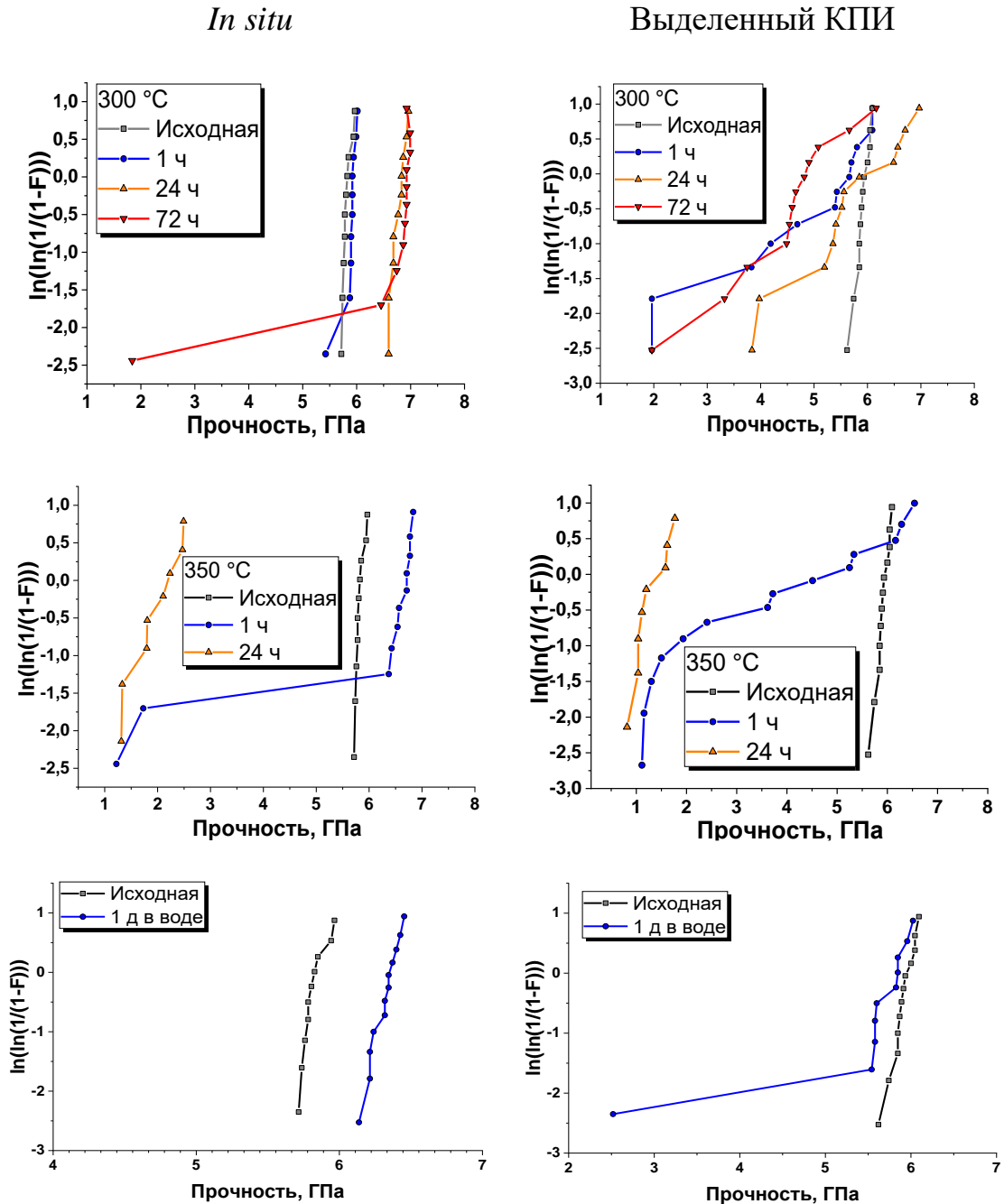


Рис. 69. Прочность образцов световодов с покрытием из **ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMDs_{0,25}**, изготовленным *in situ* и из выделенного и повторно растворенного полимера, до и после термических и гидролитических испытаний в виде графиков Вейбулла.

Представляло интерес введение диметилсилоксановых фрагментов в КПИ, которые, как известно, тоже способствуют улучшению адгезии покрытий [197, 202]. Благодаря таким фрагментам должна повыситься и их гибкость [201, 202], необходимая при изготовлении кварцевых световодов.

На примере **ODPA-AFL_{0,25}:DABA_{0,5}:APTMS_{0,25}** показано различие в прочности световодов с покрытием, изготовленным *in situ* и из предварительно выделенного полимера (рис. 69). Волокно с покрытием, изготовленным *in situ*, имеет лучшую термическую и гидролитическую устойчивость. Исходная механическая прочность световода с таким покрытием, составила 5,8 ГПа. После выдержки при 300 °С в течение 24 – 72 ч или при 350 °С в течение 1 ч прочность световода возрастает до 6,5 – 7,0 ГПа, что обусловлено удалением остаточного растворителя (рис. 69). В то же время световод с покрытием из выделенного полимера теряет прочность уже после прогрева в течение 1 ч при 300 °С [186].

Как уже отмечалось ранее, перспективной заменой N-МП может стать менее токсичный N-БП. Успешный автокаталитический синтез высокомолекулярных **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** в N-БП позволил апробировать полученные после проведения реакции растворы для изготовления защитных покрытий световодов. На рис. 70 приведены зависимости прочности световода с покрытиями из **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** до и после выдержки при 300 и 350 °С в течение различного времени. Стоит отметить высокую прочность световодов на изгиб и отсутствие выпадающих результатов, что свидетельствует о высоком качестве изготовленного покрытия и отсутствии дефектных фрагментов. Увеличение прочности после отжига связано с удалением остаточного растворителя из покрытия, что наблюдалось нами ранее и в случае использования N-МП в качестве растворителя. Результаты термической устойчивости покрытий сопоставимы с аналогичными покрытиями, полученными из растворов в N-МП.

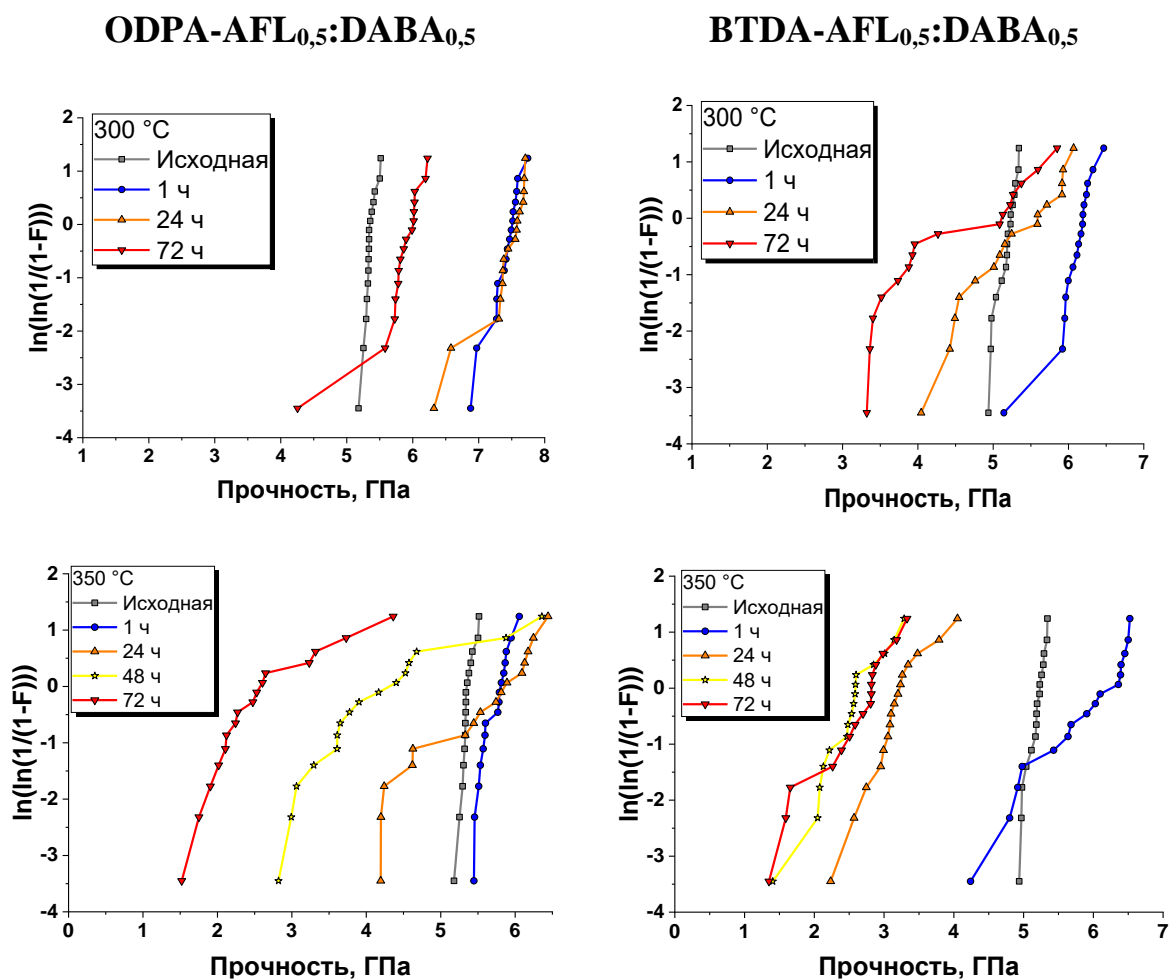


Рис. 70. Прочность образцов световодов с покрытиями на основе **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}**, сформированных из раствора в N-БП *in situ*, до и после термических испытаний в виде графика Вейбулла.

Таким образом, показано, что растворы КПИ в N-БП могут быть использованы для формирования защитных покрытий кварцевых световодов.

Изготовление датчиков подразумевает предварительное удаление защитного покрытия с оптического волокна и последующее формирование, например, Бреговской решетки, после чего световод вновь покрывается защитным слоем полимера. Обычно для этого используется подходящий растворитель: в случае коммерческого аналога – кипящая серная кислота, в случае разработанных покрытий на основе КПИ – N-МП. На рис. 71 представлены результаты проведенных исследований. Как видно из представленного рисунка, качество участков световодов с покрытием из КПИ

заметно выше, что в значительной мере предопределяет надежность и стабильность сигнала датчика и срок его службы (рис. 71).

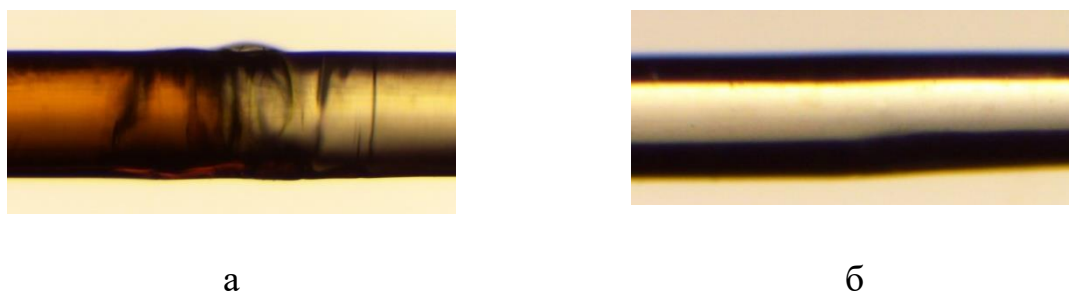


Рис. 71. Микрофотографии повторно покрытых участков световодов с коммерческим ПИ-покрытием (а) и разработанным на основе КПИ (б).

Таким образом оптическое волокно с разработанными защитными покрытиями на основе КПИ сопоставимо, а в случае **ODPA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** и **BTDA-AFL_{0,5}:DABA_{0,5}** превосходит коммерческий аналог по нескольким параметрам: термостабильность, гидролитическая устойчивость, удобство нанесения и изготовления датчиков. Все эти преимущества существенно упрощают технологический процесс изготовления оптического волокна и обеспечивают более продолжительный и надежный срок службы изготавливаемых из них оптоволоконных датчиков.

2.3.2. Газоразделительные мембраны

Высокая термостойкость полиимидов позволяет применять материалы на их основе при повышенных температурах в течение долгого времени, а отличные пленкообразующие свойства и превосходная механическая прочность делают их отличными кандидатами для изготовления асимметричных мембран в форме полых волокон или полотна. Значительное разнообразие диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов создают предпосылки для получения полиимидных мембран с требуемыми газотранспортными характеристиками [19, 228].

Наиболее перспективными методами модификации полиимидов для использования в качестве мембран считаются введение некомпланарных

фрагментов (таких как спиро- и кардовые фрагменты), использование фрагментов, приводящих к появлению изгибов полимерной цепи, включение боковых заместителей, например $-\text{CF}_3$, а также массивных и других групп атомов [1, 19].

Газопроницаемость по гелию для гомо-КПИ на основе **6FDA** и некарбоксилированных аналогов **6FDA-AFL** и **6FDA-CPDA**, приведенных для сравнений, остается примерно одинаковой за счет малых размеров молекулы гелия (таблица 20). По всем остальным исследуемым газам карбоксилсодержащий **6FDA-DABA** имеет более низкую проницаемость. Боковые COOH -группы увеличивают межцепные дипольные взаимодействия, а также способствуют образованию достаточно прочных водородных связей. В результате таких взаимодействий упаковка цепей становится более плотной, а доля свободного объема снижается. Этим же обусловлена относительно высокая селективность мембран из **6FDA-DABA** по паре газов азот/метан в отличие от некарбоксилированных **6FDA-AFL** и **6FDA-CPDA** [187].

При сопоставлении свойств мембран из гомополиимидов **ODPA-DABA** и **6FDA-DABA** вклад диангида в ее конечные свойства является определяющим. **ODPA** способствует увеличению межцепных взаимодействий, в отличие от **6FDA**. Высокая плотность упаковки полимерных цепей с большим количеством водородных связей, что было ранее подтверждено методом ИК-спектроскопии, обеспечивает экстремально высокую селективность **ODPA-DABA** по паре газов гелий/метан, равную 755, в то время как его газопроницаемость по гелию в 15 раз ниже газопроницаемости фторированного **6FDA-DABA** (табл. 20).

С целью повышения газопроницаемости мембраны на основе **ODPA-DABA** за счет увеличения доли свободного объема в строение схожих полимеров **ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}** и **ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}** были включены кардовые группы и атомы хлора соответственно.

Таблица 20 – Транспортные свойства пленок из КПИ.

КПИ	Коэффициент проницаемости, Баррер					Идеальная селективность					
	O ₂	N ₂	CO ₂	He	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	He/N ₂	He/CH ₄	N ₂ /CH ₄
ODPA-DABA	0,048	0,006	0,203	2,082	0,003	8,35	35,06	73,62	359,87	755,74	2,10
ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}	0,588	0,063	1,635	9,507	0,030	9,35	25,99	54,17	151,11	314,89	2,08
ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}*	0,452	0,041	1,281	8,521	0,022	10,9	32,1	63,82	213,03	426,05	2,00
6FDA-DABA	2,359	0,538	11,282	31,349	0,234	4,38	20,95	48,29	58,22	134,19	2,30
6FDA-AFL**	7,237	1,335	21,453	34,773	1,447	5,42	16,07	14,82	26,05	24,02	0,92
6FDA-CPDA**	6,801	1,295	37,343	29,564	1,092	5,25	28,84	34,20	22,83	27,07	1,19
ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}	0,104	0,012	0,612	2,986	0,007	8,76	51,33	84,28	250,42	411,20	1,64
6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}	8,3	1,7	42	80	1,1	4,88	24,71	38,18	47,06	72,73	1,55

* Сшитая мембрана за счет декарбоксилирования.

** Некарбоксилированные ПИ, приведены для сравнения.

Так, введение флуоренового фрагмента (**ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}**) компенсирует сильные межцепные взаимодействия карбоксильной группы и ODPA и привносит долю свободного объема, что увеличивает газопроницаемость полимера на порядок почти по всем газам (табл. 20). Однако такой КПИ все еще имеет умеренные газопроницаемость и селективность. Введение же боковых атомов хлора в полиимид (**ODPA-CPDA_{0,5}:DABA_{0,5}**) в гораздо меньшей степени сказывается на повышении газопроницаемости мембраны [187].

Для повышения химической стойкости мембран, увеличения селективности, а также для улучшения механических свойств используют сшивку макромолекул. Как было рассмотрено в литературном обзоре, в основном используют два способа сшивки КПИ: диаминами или диолами и термическую сшивку по функциональным группам полимера, например, за счет декарбоксилирования. В данной работе для мембраны из **ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}** был использован второй подход. Термически сшитые пленки **ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}** (300 °С, вакуум 2 мм рт. ст., 4 ч) устойчивы в ДМАА при нагревании, что свидетельствует о “плотной” сшивке макромолекул. Сшивка мембраны **ODPA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}** за счет декарбоксилирования привела к возрастанию ее селективности по всем парам газов и незначительному снижению проницаемости, что вызвано уменьшением свободного объема полимера [187].

Для высокофторированной мембраны на основе **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** наблюдается существенное повышение газопроницаемости по всем газам. Массивные группы CF₃ обеспечивают высокие значения доли свободного объема в полимерной пленке. При этом несколько снижается селективность, по сравнению с гомополимером **6FDA-DABA**.

Все большую популярность набирают полуволоконные мембраны. По сравнению с плоскими мембранами они имеют многообещающее будущее в различных процессах разделения, обеспечивая ряд преимуществ. Они

обладают самонесущей конструкцией и высокой плотностью упаковки, что обеспечивает высокую производительность [161].

Методом сухо-мокрой инверсии фаз в варианте «свободного прядения», при котором сформованное полое волокно под действием силы тяжести поступает в приемную ванну с водой, изготовлены половолоконные мембраны из раствора **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** в N-БП (рис. 72). В качестве внутреннего осадителя использовали изопропанол. Проницаемость полученных половолоконных мембран по He и N₂ составила 45,0 и 4,0 соответственно, а селективность He/N₂ 11,3.

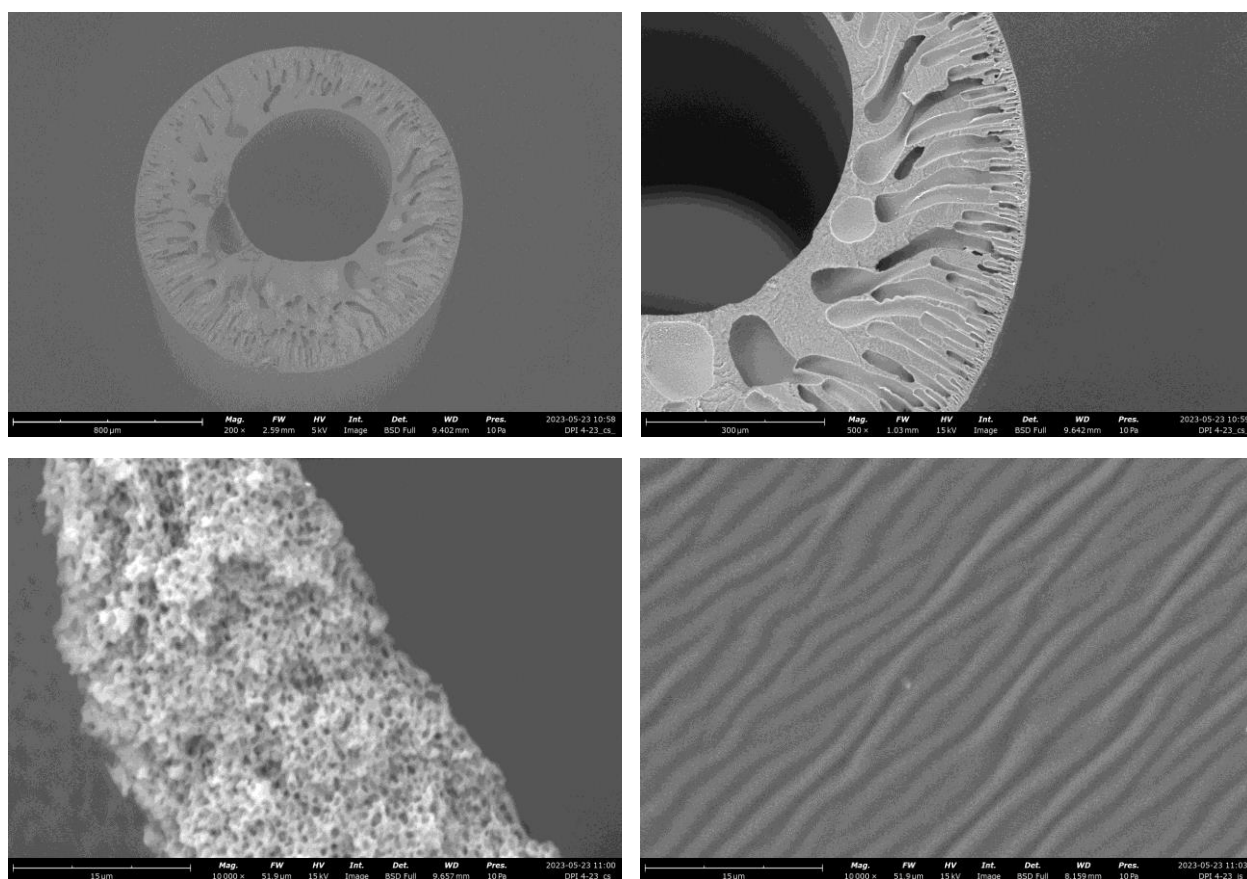


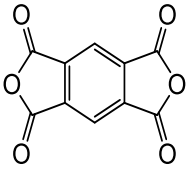
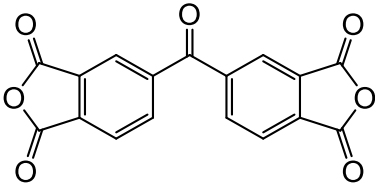
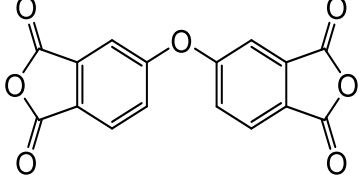
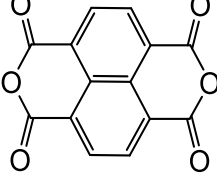
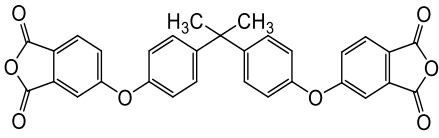
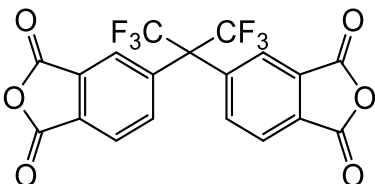
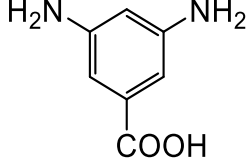
Рис. 72. Микрофотографии половолоконной мембраны на основе **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}**.

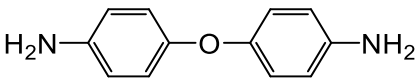
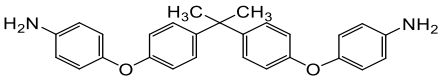
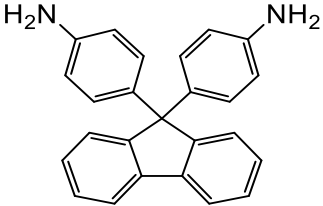
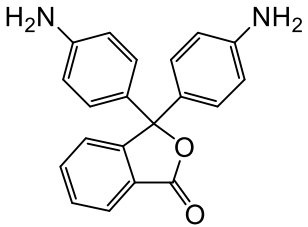
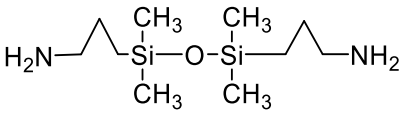
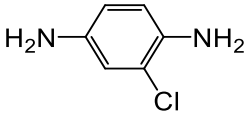
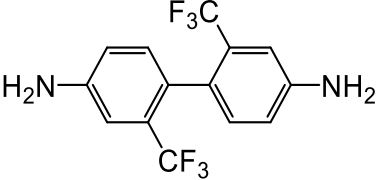
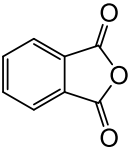
Полученные результаты показывают несомненную перспективность дальнейшего исследования КПИ для создания высокоэффективных и стабильных газоразделительных мембран.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Исходные вещества и растворители

Таблица 21 – Способы очистки и константы использованных веществ.

 <p style="text-align: center;">PMDA</p>	<p style="text-align: center;">Пиромеллитовый диангидрид ($M = 218,12$ г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. $T_{пл} = 285 - 287$ °С (эксп.) / $283 - 286$ °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">BTDA</p>	<p style="text-align: center;">Диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты ($M = 322,23$ г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. или сушка при 200 °С $T_{пл} = 213$ °С (эксп.) / 214 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">ODPA</p>	<p style="text-align: center;">Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида ($M = 310,22$ г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. $T_{пл} = 225,5 - 229$ °С (эксп.) / 227 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">NTCDA</p>	<p style="text-align: center;">Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты ($M = 268,18$ г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. $T_{пл} > 300$ °С (эксп.) / ~ 360 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">BPADA</p>	<p style="text-align: center;">4,4'-(4,4'-Изопропилидендифенокси)-бис-(фталевый ангидрид) ($M = 520,49$ г/моль) сушка в вакууме при 0,5 мм рт.ст., 150 °С $T_{пл} = 184,5 - 186$ °С (эксп.) / $184 - 187$ °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">6FDA</p>	<p style="text-align: center;">Диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенил-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана-2 ($M = 444,24$ г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. $T_{пл} = 244 - 245$ °С (эксп.) / $244 - 247$ °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">DABA</p>	<p style="text-align: center;">3,5-Диаминобензойная кислота ($M = 152,15$ г/моль) перекристаллизация из этанола или возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. $T_{пл} = 236 - 237$ °С (эксп.) / $235 - 238$ °С (лит.)</p>

 <p style="text-align: center;">ODA</p>	<p style="text-align: center;">4,4'-Оксидианилин (M = 200,24 г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. T_{пл} = 189 – 191 °С (эксп.) / 188 – 192 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">BAPP</p>	<p style="text-align: center;">4,4'-(4,4'- Изопропилидендифенокси)дианилин (M = 410,51 г/моль) сушка в вакууме при 0,5 мм рт.ст., 120 °С T_{пл} = 127 – 129 °С (эксп.) / 127 – 130 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">AFL</p>	<p style="text-align: center;">9,9-Бис-(4'-аминофенил)флуорен (M = 348,45 г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. или сушка при 200 °С T_{пл} = 236 – 237 °С (эксп.) / 234 – 235 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">APH</p>	<p style="text-align: center;">3,3-Бис-(4'-аминофенил)фталид (M = 316,36 г/моль) перекристаллизация из этанола T_{пл} = 204 °С (эксп.) / 204 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">APTMDs</p>	<p style="text-align: center;">1,3-Бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан (M = 248,52 г/моль) вакуумная перегонка при 3 мм.рт.ст. в токе сухого аргона T_{кип} = 133 °С (эксп.) / 134 – 142 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">CPDA</p>	<p style="text-align: center;">2-Хлор-1,4-диаминобензол (M = 142,59 г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. T_{пл} = 65 – 67 °С (эксп.) / 63,5 – 64 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">TFMB</p>	<p style="text-align: center;">2,2'-Бис-(трифторметил)бензидин (M = 320,24 г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. T_{пл} = 182 °С (эксп.) / 183 – 184 °С (лит.)</p>
 <p style="text-align: center;">PA</p>	<p style="text-align: center;">Фталевый ангидрид (M = 148,12 г/моль) возгонка в вакууме при 0,5 мм рт.ст. T_{пл} = 132 °С (эксп.) / 131 – 132 °С (лит.)</p>

Растворители: N-метил-2-пирролидон и N-бутил-2-пирролидон перегоняли в вакууме в токе сухого аргона, хранили над молекулярными ситами 3А/4А; ацетон, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформаид, диметилсульфоксид, метанол, хлороформ, циклогексанон, этанол использовали без очистки.

3.1.1. Вспомогательные вещества

В работе использовали NaOH, CaCl₂, CaH₂ без какой-либо дополнительной очистки.

3.2. Синтез модельного соединения и карбоксилсодержащих полиимидов

Полиимиды и модельное соединение получали методом одностадийной высокотемпературной (поли)циклоконденсации в N-МП или N-БП без добавления катализатора. Так как выходы всех КПИ близки к количественным, а методики их синтеза схожие, ниже, в качестве примеров, описаны стадии получения модельного соединения и **ODPA-DABA**.

Методика синтеза модельного соединения – PA-DABA

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубками для подачи и отвода аргона, загружали 0,7608 г (0,005 моль) 3,5-диаминобензойной кислоты, 1,518 г (0,01025 моль) фталевого ангидрида и 16,7 мл N-МП. При перемешивании и пропускании аргона смесь нагревали до 180 °С и вели при этой температуре в течение 2 ч. В процессе реакции образовывался осадок бежевого цвета. Реакционную массу остужали, осаждали в метанол и фильтровали на фильтре Шотта. Выделенный порошок промывали в экстракторе Сокслета метанолом в течение 2 суток, затем сушили в вакууме при 70 °С в течение 2 суток. Продукт представлял собой белый порошок с количественным выходом (98 %). Вычислено: С 66,99; Н 2,93; N 6,79; найдено: С 66,60; Н 3,09; N 6,84.

^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 13,49 (уширенный с, 1H, **12**), 8,14 (д, $J = 1,9$ Hz, 2H, **2,3**), 8,00 (дд, $J = 5,5, 3,0$ Hz, 4H, **4, 7, 8, 11**), 7,92 (дд, $J = 5,5, 3,1$ Hz, 4H, **5, 6, 9, 10**), 7,87 (т, $J = 2,0$ Hz, 1H, **1**); ИК (KBr): 1785 cm^{-1} (асимметричные) и 1726 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания C=O связей в имидном цикле; 1707 cm^{-1} – колебания C=O в кислотной группе; 1303, 1081 и 707 cm^{-1} – валентные колебания C–N; 2700–3600 cm^{-1} – O–H группы DABA (обычно неразличимы).

Методика синтеза карбоксилсодержащих полиимидов

Методика синтеза ODPА-DABA

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубками для подачи и отвода аргона, загружали 2,2823 г (0,015 моль) 3,5-диаминобензойной кислоты, 4,6533 г (0,015 моль) диангирида 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида и 25,6 мл N-МП (C = 20 масс. %). При перемешивании и пропускании аргона смесь нагревали до 180 °C. Синтез проводили в течение 5 ч, время отсчитывали с момента достижения 180 °C. Для оценки изменения ММ через 1,5, 3 и 5 ч реакции при 180 °C отбирали пробы по 1 мл, остужали, разбавляли N-МП и осаждали в метанол или ацетон. Белый порошок/волокна полимера отфильтровывали и промывали 2 дня в приборе Сокслета. Реакционную массу остужали. Часть раствора отбирали для дальнейших исследований, а оставшийся раствор разбавляли N-МП до 5-8 масс. % концентрации и осаждали в 5-ти кратный избыток в метанола или ацетона. Белые волокна полимера отфильтровали и промывали метанолом или ацетоном 2 дня в приборе Сокслета. Затем продукт сушили сначала 8 ч при 70 °C/1 мм.рт.ст и 1 ч при 220 °C/1 мм.рт.ст. Выход продукта = 98%. Вычислено для C₂₃H₁₀N₂O₇: C 64,80; H 2,36; N 6,57; найдено: C 62,54; H 2,87; N 6,45.

^1H NMR и $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,13 (с, 2H, **2, 3**), 8,09 – 7,99 (м, 2H, **6, 9**), 7,86 (с, 1H, **1**), 7,71 – 7,56 (м, 4H, **4, 7, 5, 8**); ^{13}C ^1H NMR (126,76 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 165,95 (4C, **1-4**), 165,80 (1C, **7**),

160,89 (2C, **5, 6**), 134,48, 132,61, 132,20, 129,69, 127,43, 127,15, 126,27, 125,06, 113,88; ИК (KBr): 1784 cm^{-1} (асимметричные) и 1717 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания C=O связей в имидном цикле (C=O колебания кислотной группы накладываются с сигналами симметричных колебаний); 1353, 1091, и 745 cm^{-1} – валентные колебания C–N; 2700–3600 cm^{-1} – O–H группы DABA (обычно неразличимы).

Концентрацию полимера в растворе варьировали от 20 до 30 масс. % исходя из строения получаемых КПИ с целью использования растворов *in situ* для нанесения на световоды. Для жесткоцепных полимеров концентрация составляла 20 масс. % т.к. они обычно образуют вязкие растворы. Для гибкоцепных КПИ на основе BPADA – 25 масс. %, еще более гибких КПИ на основе APTMDS – 30 масс. %.

Подтверждение строения некоторых полученных КПИ представлено ниже:

ODPA-DABA_{0,5}:AFL_{0,5}: ^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,13 (с, 2H, **2, 3**), 8,04 (д, J = 7,3 Hz, 2H, **6, 9**), 8,00 (д, J = 6,8 Hz, 2H, **28, 31**), 7,96 (д, J = 6,5 Hz, 2H, **21, 22**), 7,86 (с, 1H, **1**), 7,65 – 7,59 (м, 4H, **4, 5, 7, 8**), 7,60 – 7,52 (м, 6H, **18, 25-27, 29, 30**), 7,42 (уширенный с, 2H, **20, 23**), 7,36 (уширенный с, 6H, **10, 12, 14, 16, 19, 24**), 7,30 (д, J = 8,0 Hz, 4H, **11, 13, 15, 17**); ^{13}C ^1H NMR (126,76 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 166,68 (4C, **1-4**), 166,49 (4C, **8-11**), 166,29 (1C, **7**), 161,36 (4C, **5, 6, 12, 13**), 150,48, 145,71, 140,11, 134,96, 134,88, 133,10, 132,73, 131,03, 128,65, 127,67, 126,74, 125,52, 121,26, 114,37, 114,23, 65,08; ИК (KBr): 1784 cm^{-1} (асимметричные) и 1720 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания C=O связей в имидном цикле (колебания C=O в кислотной группе накладываются); 1513 cm^{-1} – валентные колебания C=C в флуореновом кольце; 1355, 1089, и 743 cm^{-1} – валентные колебания C–N; 2700 – 3600 cm^{-1} – O–H группы DABA (обычно неразличимы); Вычислено для C₆₄H₃₂N₄O₁₂: C 73,28, H 3,07, N 5,34; найдено: C 71,73, H 2,98, N 5,27.

ODPA-DABA_{0,25}:AFL_{0,75}: ^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,12 (с, 2H, **2, 3**), 8,05 – 7,93 (м, 6H, **6, 9, 28, 31, 21, 22**), 7,85 (с, 1H, **1**), 7,61

(уширенный с, 4Н, **4, 5, 7, 8**), 7,56 (уширенный с, 6Н, **18, 25-27, 29, 30**), 7,42 (уширенный с, 2Н, **20, 23**), 7,35 (уширенный с, 6Н, **10, 12, 14, 16, 19, 24**), 7,29 (д, $J = 6,9$ Hz, 4Н, **11, 13, 15, 17**); ^{13}C ^1H NMR (126,76 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 173,85, 166,19 (4C, **1-4**), 166,02 (4C, **8-11**), 165,79 (1C, **7**), 160,83 (4C, **5, 6, 12, 13**), 149,97, 145,21, 139,61, 134,38, 132,60, 130,53, 128,15, 127,18, 126,11, 125,00, 120,78, 113,73, 64,58; ИК (KBr): 1784 cm^{-1} (асимметричные) и 1720 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания С=О связей в имидном цикле (колебания С=О в кислотной группе накладываются); 1514 cm^{-1} – валентные колебания С=С в флуореновом кольце; 1355, 1089, and 743 cm^{-1} – валентные колебания С–N; 2700 – 3600 cm^{-1} – О–Н группы DABA (обычно неразличимы); Вычислено для $\text{C}_{146}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_{22}$: С 76,43, Н 3,34, N 4,88; найдено: С 74,65, Н 3,28, N 4,69.

BTDA-DABA_{0,5}:AFL_{0,5}: ^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,28 – 8,10 (м, 14Н, **2-9, 26-31**), 7,98 (д, $J = 6,5$ Hz, 2Н, **21, 22**), 7,93 (с, 1Н, **1**), 7,59 (д, $J = 7,1$ Hz, 2Н, **18, 25**), 7,47 – 7,29 (м, 12Н, **10-17, 19, 20, 23, 24**); ^{13}C ^1H NMR (126,76 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 193,40 (2C, **5, 11**), 166,22 (4C, **1-4**), 166,02 (4C, **7-10**), 165,94 (1C, **6**), 149,96, 145,39, 141,71, 141,65, 139,62, 135,82, 134,79, 134,73, 132,56, 132,24, 131,96, 131,86, 130,44, 129,87, 128,19, 127,68, 127,25, 126,22, 123,94, 120,79, 64,62; ИК (KBr): 1784 cm^{-1} (асимметричные) и 1723 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания С=О связей в имидном цикле (колебания С=О в кислотной группе накладываются); 1677 cm^{-1} – колебания С=О в бензофеноне; 1512 cm^{-1} – валентные колебания С=С в флуореновом кольце; 1363, 1093, и 718 cm^{-1} – валентные колебания С–N; 2700 – 3600 cm^{-1} – О–Н группы DABA (обычно неразличимы); Вычислено для $\text{C}_{66}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{12}$: С 73,88, Н 3,01, N 5,22; найдено: С 72,50, Н 3,42, N 5,24.

PMDA-DABA_{0,5}:APH_{0,5}: ^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,48 – 8,34 (м, 4Н, **4, 5, 18, 19**), 8,27 (уширенный с, 2Н, **2, 3**), 8,17 – 8,11 (м, 1Н, **14**), 8,04 – 7,99 (м, 2Н, **1, 16**), 7,97 – 7,92 (м, 1Н, **17**), 7,79 – 7,73 (м, 1Н, **15**), 7,62 (уширенный с, 4Н, **6, 8, 10, 12**), 7,50 – 7,44 (м, 2Н, **7, 9, 11, 13**), 7,43 – 7,34 (м,

2H, **7, 9, 11, 13**); ^{13}C ^1H NMR (126,76 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 168,58 (1C, **10**), 165,91 (1C, **5**), 165,41 – 165,21 (8C, **1-4, 6-9**), 145,51, 140,41, 137,12, 132,42, 132,24, 131,94, 130,33, 128,20, 127,49, 127,36, 127,23, 118,03, 90,24, 64,65; ИК (KBr): 1782 cm^{-1} (асимметричные) и 1727 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания С=О связей в имидном цикле (колебания С=О в кислотной группе накладываются); 1517 cm^{-1} – валентные колебания С=С в флуореновом кольце; 1352, 1100, и 726 cm^{-1} – валентные колебания С–N; 2700 – 3600 cm^{-1} – О–Н группы DABA (обычно неразличимы); Вычислено для $\text{C}_{47}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{12}$: С 67,79, Н 2,42, N 6,73; найдено: С 64,59, Н 2,86, N 6,33.

NTDA-DABA_{0,5}:APH_{0,5}: ^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,92 – 8,46 (м, 8H, **4-7, 20-23**), 8,28 (с, 2H, **2, 3**), 8,24 – 8,17 (м, 1H, **19**), 8,05 – 7,93 (м, 2H, **16, 17**), 7,89 (с, 1H, **1**), 7,80 – 7,72 (м, 1H, **18**), 7,72 – 7,39 (м, 8H, **8-15**); ^{13}C ^1H NMR (126,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 168,71 (1C, **10**), 166,28 (1C, **5**), 162,95 (8C, **1-4, 6-9**), 140,77, 136,04, 132,53, 130,48, 129,57, 127,06, 90,44; ИК (KBr): 1718 cm^{-1} (асимметричные) и 1677 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания С=О связей в имидном цикле (колебания С=О в кислотной группе накладываются); 1774 cm^{-1} – колебания С=О в лактоне; 1512 cm^{-1} – валентные колебания С=С в флуореновом кольце; 1330, 1122, и 769 cm^{-1} – валентные колебания С–N; 2700 – 3600 cm^{-1} – О–Н группы DABA (обычно неразличимы); Вычислено для $\text{C}_{55}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{12}$: С 70,82, Н 2,59, N 6,01; найдено: С 66,54, Н 2,73, N 5,79.

6FDA-DABA: ^1H NMR (500,13 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 8,21 (д, J = 8,1 Hz, 2H, **6, 9**), 8,16 (д, J = 1,8 Hz, 2H, **2, 3**), 7,96 (д, J = 7,5 Hz, 2H, **5, 8**), 7,86 (т, J = 1,8 Hz, 1H, **1**), 7,79 (с, 2H, **4, 7**); ^{13}C ^1H NMR (126,76 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ , ppm: 165,98 (4C, **1-4**), 165,79 (1C, **5**), 137,51, 135,98, 133,13, 132,78, 132,60, 132,41, 130,07, 127,89, 126,89, 124,58, 123,78, 122,32, 120,04, 64,93, 64,73, 64,53, 53,04, 52,90; ИК (KBr): 1789 cm^{-1} (асимметричные) и 1730 cm^{-1} (симметричные) – валентные колебания С=О связей в имидном цикле (колебания С=О в кислотной группе накладываются); 1254, 1210, 1150 cm^{-1} – колебания С–F;

1360, 1103, и 723 cm^{-1} – валентные колебания C–N; 2700 – 3600 cm^{-1} – O–H группы DABA (обычно неразличимы); Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6$: C 55,73, H 1,80, N 5,00, F 20,34; найдено: C 55,22, H 2,07, N 4,77, F 18,13.

3.3. Изготовление световодов с покрытиями

Полимерные лаки (C = 15 - 30 масс. %) наносили на кварцевый волоконный световод диаметром 100 – 150 мкм в процессе его вытяжки на специальной вытяжной башне высотой 9 м (рис. 73 а, б) в Научном центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН (НЦВО РАН). Использовали фильеры диаметром 250 мкм. Скорость вытяжки световодов варьировали в диапазоне 3 – 15 м/мин.

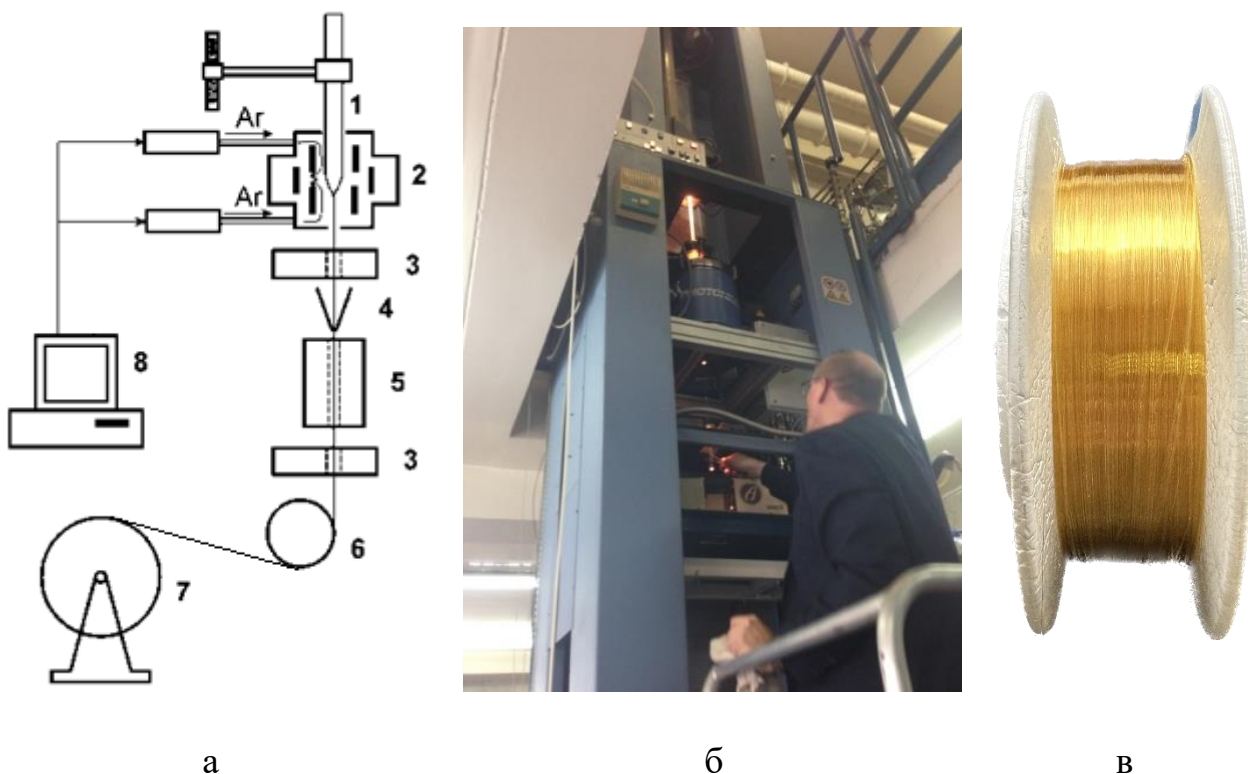


Рис. 73. Вытяжка волокна с использованием традиционного процесса нанесения покрытия и готовое волокно на катушке (1 – кварцевая заготовка, 2 – печь, 3 – лазерная система измерения диаметра, 4 – фильера с раствором КПИ, 5 – печь для сушки покрытия, 6 – протягивающий ролик, 7 – катушка, 8 – система управления). А - общая схема, Б и В - фотографии вытяжной башни и оптического волокна с КПИ-покрытием на катушке.

На выходе из фильеры слой нанесенного на световод лака высушивали от растворителя в двухсекционной печи, температуру в которой варьировали в диапазоне 350 – 360 °С. После этого волокно охлаждали на воздухе и наматывали на катушку (рис. 73 в).

3.4. Изготовление полимерных пленок

Пленки изготавливали поливом 15 – 20 % растворов полимеров в N-МП на стеклянную подложку. Толщину регулировали специальным микрометром (Micrometer Adjustable Film Applicator/Doctor Blade Micrometer) с зазором 600 – 800 мкм. Растворитель медленно упаривали при температуре 60 – 70 °С на воздухе в течение 6 ч. Как правило, пленку отделяли от подложки, помещали между двумя плоскими стеклянными формами и сушили в вакууме сначала при 70 °С, далее при 210 °С. В другом случае пленку не отделяли от стеклянной подложки и сушили в вакууме сначала при 70 °С, далее при 210 °С. Такой режим сушки позволял полностью удалить N-МП из пленки. Толщина сформированных пленок составляла $30 \div 50$ мкм.

3.5. Измерение газопроницаемости полимерных мембран

Газопроницаемость полиимидных пленок измеряли на установке, представленной на рис. 74.

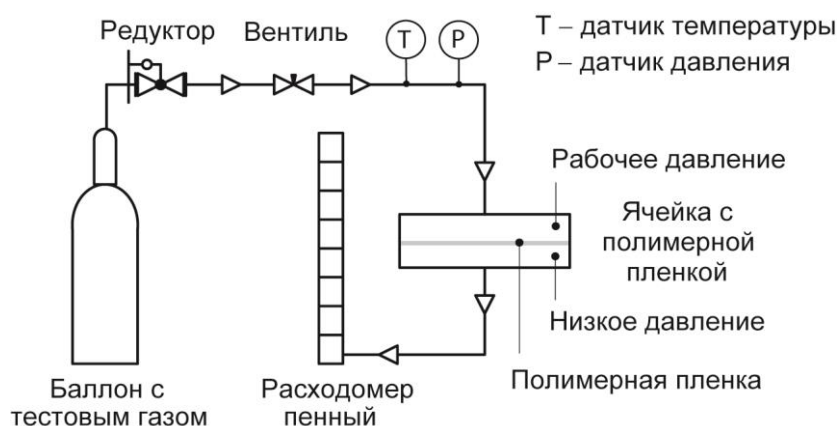


Рис. 74. Установка для измерения газопроницаемости КПИ пленок.

Однородную полимерную пленку фиксировали в металлической ячейке с помощью уплотнений и стягивающего крепежа. Для предотвращения прогиба пленки и ее механического повреждения при рабочих давлениях под нее помещали слой пористого фильтровального материала и пористой пластины в виде тонкого диска из спрессованного металлического порошка. Предварительно тестировали герметичность ячейки и соединительных патрубков. Газ из баллона подавали в ячейку в зону над полимерной пленкой (зона рабочего давления). Измерения проводили при различном давлении (до 10 бар) и температуре 23 °С. В качестве тестовых газов использовали кислород, азот, гелий, диоксид углерода и метан. Проникший через полимерную пленку газ при атмосферном давлении поступал в пенный расходомер, где фиксировался расход поступившего газа. По результатам замеров рассчитывали коэффициент проницаемости тестируемого образца для конкретного газа. Из каждого полимера изготавливали три–пять пленок, которые проходили тестирование. Отклонения по значениям газопроницаемости не превышали 15 %.

3.6. Методы исследований полимеров, пленок и световодов

3.6.1. Исследование полимеров и мономеров

Определение вязкостных характеристик:

Логарифмическую вязкость (η_{ln}) растворов 0,05 г полимера в 10,0 мл N-МП определяли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда при температуре 25 °С и атмосферном давлении.

Полиэлектролитный эффект изучали путем определения удельной и логарифмической вязкостей растворов с концентрацией 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 г/дл полимера. Измерения времени истечения растворов проводили в вискозиметре Уббеллоде.

Определение молекулярной массы:

Молекулярно-массовые характеристики КПИ анализировали с помощью высокотемпературной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием ГПХ Waters Alliance GPCV 2000, оснащенного детектором Waters DRI. Набор колонок (Styragel HT6E) элюировали растворами полимера в N-МП ($C = 1,0$ мг/мл, $V = 1,0$ мл/мин, $T = 80$ °C). Данные были откалиброваны с использованием мономодальных полистирольных стандартов (от Polymer Standards Service).

ИК-спектроскопия:

ИК-спектры снимали в лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН на инфракрасном фурье-спектрометре BRUKER «Tensor 37» (образцы прессовали с KBr). Образцы для ИК-спектрального анализа представляли порошки или волокна.

ЯМР-спектроскопия:

Спектры ЯМР регистрировали в лаборатории ЯМР ИНЭОС РАН на приборе Bruker Avance IIIHD 500 в растворах $CDCl_3$, $DMCO-d_6$, ацетона- d_6 при использовании сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей в качестве внутреннего эталона (1H). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.), константы спин-спинового взаимодействия в герцах (Гц). Мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР обозначена: с – синглет; д – дублет; дд – дублет дублетов; т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет.

Деформационно-прочностные испытания плёнок были проведены в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН на динамометре типа «Поляни». Форма образцов – полоски. Размер рабочего участка: $10 \times 2,2$ мм, толщина $30 \div 50$ мкм. Скорость растяжения $0,0186$ мм/сек. Для испытанных образцов определяли модуль упругости при растяжении (ГПа), прочность (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%).

Термогравиметрический анализ:

Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости нагревания 5 °С/мин на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия).

Термомеханический анализ:

Термомеханические кривые снимали в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН на приборе фирмы TA Instruments TMA Q400 диаметр зонда = 2,54 мм, сила нагружения = 1Н (100 г), скорость нагрева = 5 °С/мин. Порошкообразные/волокнистые образцы спрессовали в таблетку при комнатной температуре и выдерживали в течение 16 – 24 ч. Термомеханические кривые пленочных образцов снимали на приборе TMA/SDTA 2+ LN/600 (Mettler-Toledo) при скорости нагрева 5 °С/мин с использованием кварцевого стержня с плоским наконечником (3 мм) и постоянной нагрузкой 0,02 Н. Полимерные пленки толщиной 20-50 мкм перед испытанием предварительно нагревали в указанном приборе от 25 до 300 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

3.6.2. Измерение прочности световодов с полимерными покрытиями

Полученные и коммерческие (Ceram OptecTM) световоды подвергались одинаковому воздействию деионизованной воды или повышенных температур от 300 до 350 °С в специальной термокамере. Прочность световода до и после испытаний измерялась методом двухточечного изгиба на скорости сближения пластин 0,1 мм/сек [223].

В данном методе световод с сердцевиной диаметра d зажат между двумя пластинами как показано на рисунке 75.

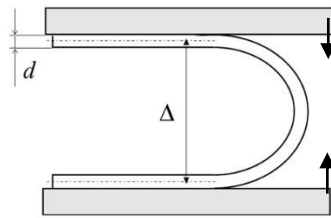


Рис. 75. Испытание световода методом двухточечного изгиба.

С помощью микрометрического винта пластины сдвигаются и при разрушении световода фиксируется расстояние Δ (рис. 75). Расчёт формы изгиба световода в учёте переменного модуля Юнга даёт для максимального удлинения следующее выражение:

$$\varepsilon_{max} = 1.219 * \frac{d}{\Delta_1} - 1.137 * \left(\frac{d}{\Delta_1}\right)^2 \quad (1)$$

где $\Delta_1 = \Delta - d$ это расстояние между осями неизогнутых участков световода, прилегающих к пластинам. Таким образом, можем вычислить характерное напряжение разрыва:

$$\sigma_{max} = \varepsilon_{max} E \quad (2)$$

где E – модуль Юнга кварцевого стекла. Учитывая то, что модуль Юнга кварцевого стекла зависит от относительного удлинения, получаем итоговое выражение для напряжения разрыва:

$$\sigma = \varepsilon E_0 \left(1 + \frac{\alpha \varepsilon}{2}\right) \quad (3)$$

где $E_0 = 74$ ГПа, $\alpha = 6.9$.

Принято считать, что возникновение дефектов при изготовлении световодов – случайный процесс. В связи с этим, прочность световода, определяемая прочностью в самом слабом месте, тоже случайная. Для анализа результатов используют модель слабейшего звена. С её помощью можно определить характер зависимости прочности от длины световода, пренебрегая предположениями о механизме разрушения и статистике дефектов. Если $N(\sigma)$ – число дефектных мест на длине световода L_0 , разрушающихся при

нагрузке меньше σ , то вероятность $F(\sigma)$ разрушения световода длиной L при нагрузке σ равна:

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0} N(\sigma)\right) \quad (4)$$

Для волокон из различных материалов экспериментально установлено справедливость соотношения:

$$N(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (5)$$

где m – статистический параметр.

В результате, получается распределение Вейбулла:

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0} * \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (6)$$

Прологарифмировав, получаем выражение:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right) = m * \ln(\sigma) + \ln(L) + const \quad (7)$$

Функция $F(\sigma)$ - прямая в координатах $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F}\right)\right)$ от $\ln(\sigma)$ с наклоном m . Чем уже разброс прочности, тем круче наклон прямой.

Для построения графика Вейбулла (распределения прочности в выше описанных координатах, для каждого графика проводилось $n = 12$ одинаковых тестов отрезков световодов. Результаты сортируются в порядке убывания. Каждому результату под номером k присваивается вероятность

$$F(\sigma_k) = \frac{k}{n + 1} \quad (8)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза карбоксилсодержащих гомо- и сополиимидов одностадийной высокотемпературной поликонденсацией различных диангидридов тетракарбоновых кислот, 3,5-диаминобензойной кислоты и прочих диаминов в качестве сомономеров в N-метил-2-пирролидоне и менее токсичном N-бутил-2-пирролидоне. Изучено влияние 3,5-диаминобензойной кислоты на процесс образования полимеров и их свойства. Полученные растворы полимеров использованы *in situ* в изготовлении защитных покрытий кварцевых световодов и газоразделительных мембран.

2. Впервые установлен автокаталитический характер синтеза карбоксилсодержащих полиимидов. С увеличением доли 3,5-диаминобензойной кислоты возрастает скорость нарастания молекулярной массы полимера.

3. На основе разработанного метода получена серия карбоксилсодержащих полиимидов различного строения с варьируемыми свойствами: широким диапазоном молекулярно-массовых ($\eta_{ln} = 0,4 - 1,0$ дл/г, $M_w = 83 - 373$ кДа, $M_n = 19 - 90$ кДа) и термических характеристик ($T_c = 180 - 360$ °С, $T_{10\%} = 420 - 590$ °С), механических свойств пленок ($\sigma_p = 80 - 140$ МПа, $E = 1,0 - 1,8$ ГПа, $\varepsilon = 8 - 76$ %). На серии полимеров **ОДРА-AFL_n-ДАВА_{1-n}** показано, что увеличение степени карбоксилирования приводит к росту механических свойств ($\sigma_p = 100 \rightarrow 140$ МПа, $\varepsilon = 8 \rightarrow 15$ %) и незначительному снижению тепло- и термостойкости ($T_c = 350 \rightarrow 320$ °С, $T_{10\%} = 560 \rightarrow 520$ °С).

4. Установлено, что менее токсичный и более экологически безопасный N-бутил-2-пирролидон является подходящей и эффективной средой для получения высокомолекулярных карбоксилсодержащих полиимидов ($\eta_{ln} = 0,6 - 1,1$ дл/г).

5. На основе синтезированных карбоксилсодержащих полиимидов *in situ* изготовлены защитные покрытия кварцевых световодов, превосходящие

коммерческий аналог по технологичности изготовления, термической и гидролитической устойчивости.

6. Некоторые из полученных карбоксилсодержащих полиимидов перспективны в изготовлении газоразделительных мембран. Так, высокофторированная мембрана из **6FDA-TFMB_{0,5}:DABA_{0,5}** обеспечивает проницаемость по O₂ = 8,3, N₂ = 1,7, CO₂ = 42, He = 80, CH₄ = 1,1 Баррер.

7. Показана масштабируемость разработанного метода получения карбоксилсодержащих полиимидов. В 20 л реакторе успешно осуществлен синтез 1,9 кг высокомолекулярного **BTDA-AFL_{0,5}-DABA_{0,5}** (7,6 кг лака), который использован для изготовления защитных покрытий кварцевых световодов на промышленной установке ПАО ПНППК.

Перспективы дальнейших работ заключаются в продолжении исследований по разработке, получению и изготовлению *in situ* высокоэффективных и стабильных газоразделительных мембран, а также адаптации разработанного метода синтеза КПИ для создания компонентов электрохимических устройств, аэрогелей, 4D-материалов с эффектом памяти формы и т.д. С целью использования в фотолитографии возможна постмодификация КПИ, например, прививкой фоточувствительных групп ((мет)акрилатных). Фотоотверждаемые композиции на основе ненасыщенных мономеров, содержащих растворенные КПИ или их производные, представляют повышенный интерес для функциональных материалов различного назначения.

5. ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

η_{ln}	– логарифмическая вязкость;
E	– модуль упругости при растяжении;
ε	– разрывное удлинение;
σ_p	– разрывная прочность;
3-AB	– 3-аминобензойная кислота;
4-AB	– 4-аминобензойная кислота;
6FpDA	– 2,2-бис-(4-аминофенил)гексафторпропан;
6HSi	– 4,4'-(диметилсилан)дифталевый ангидрид;
AFL	– 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен;
APAF	– 2,2-бис-(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропан;
APH	– 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталид;
APTMDS	– 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан;
BAFP	– 4,4'-((пропан-2,2-диил-бис-(4,1-фенилен))-бис-(окси))дианилин;
BAPIF	– 4,4'-(гексафторизопропилиден)бис(п-фениленокси)дианилин;
BD	– бензидин;
BIA	– 5-амино-2-(4-аминобензол)бензимидазол;
BPADA	– 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевый ангидрид);
α BPDA	– диангидрид 2,3,3',4'-дифенилтетракарбоновой кислоты;
BPDA (s BPDA)	– диангидрид 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты;
BTDA	– диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты;
CF ₃ TBAPB	– 1,4-бис-(4-амино-2-трифторметилфенокси)-2,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензол;
CMS	– углеродные молекулярные сита;
CPDA	– 2-хлор- <i>n</i> -фенилендиамин;
DABA	– 3,5-диаминобензойная кислота;
DAD	– 2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенилендиамин;

DAM	– 2,4,6-триметил-1,3-фенилендиамин;
DAPI	– диаминофенилиндан;
DCMB	– 4,4'-диамино-2,2'-бифенилдикарбоновая кислота;
DDS	– 3,3'-диаминодифенилсульфон;
DETDA	– диэтилтолуолдиамин;
DMBZ	– 2,2'-диметил-4,4'-диаминобифенил;
DSDA	– диангидрид 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой к-ты;
DUD	– гексаметилбензол;
FPA	– 5-(трифторметил)-1,3-фенилендиамин;
HAB	– 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенил;
HPMDA	– диангидрид 1S,2R,4S,5R-циклогексантетракарбоновой к-ты;
IMM	– <i>бис</i> -(4-амино-3-изопропил-5-метилфенил)метан;
MCDA	– ангидрид 5-(2,5-диоксотетрагидрофурил)-3-метил-3-циклогексен-1,2-дикарбоновой к-ты;
mPDA	– <i>m</i> -фенилендиамин;
mPDACF ₃	– 5-(трифторметил)-1,3-фенилендиамин;
NTCDA	– диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты;
N-БП	– N-бутил-2-пирролидон;
N-МП	– N-метил-2-пирролидон;
ODA	– 4,4'-оксидианилин;
ODPA	– диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида;
ODPA-DABA	– полиимид на основе ODPA и DABA (пример обозначения всех полиимидов);
pBAPS	– <i>бис</i> -[4-(4-аминофеноксифенил)сульфон];
PBI	– полибензимидазол;
PMDA	– диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (пиромеллитовый диангидрид);
SBIDA	– 3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндан-5,5'-диамино-6,6'-диол;

SDA	– 4,4'-диаминодифенилсульфид;
TBDA	– 2,8-диамино-4,10-диметил-6Н,12Н-5,11-метанодинбензо[1,5]- диазоцин;
TFMB	– 2,2'- <i>бис</i> -(трифторметил)бензидин;
TIBFP	– (5,1',1',5'')теризобензофуран-1,3,3',1',3''-пентаон;
TrMCA	– 3,5-диамино-2,4,6-триметилбензойная кислота;
ГПХ	– гель-проникающая хроматография;
ДМАА	– N,N-диметилацетамид;
ДМСО	– диметилсульфоксид;
ДМФА	– N,N-диметилформаид;
КПИ	– карбоксилсодержащий полиимид;
ЛИА	– литий-ионный аккумулятор;
ММ	– молекулярная масса;
ПАК	– полиамидокислота;
ПВДФ	– поливинилиденфторид;
ПИ	– полиимид;
T _{10%}	– температура 10 %-ой потери массы;
ТГА	– термогравиметрический анализ;
ТКК	– тетракарбоновая кислота;
ТМА	– термомеханический анализ;
T _c	– температура стеклования;
УЗ	– ультразвук;
ХЛФ	– хлороформ;
ЦГН	– циклогексанон.

6. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications / D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang [et al.] // Progress in Polymer Science. – 2012. – V. 37. – № 7. – P. 907-974.
2. Виноградова, С.В. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / В.А. Васнев, Я.С. Выгодский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 3. – С. 266-295.
3. Высокотемпературное полиимидное покрытие для волоконных световодов / С.Л. Семенов, Д.А. Сапожников, Д.Ю. Ерин [и др.] // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45. – № 4. – С. 330-332.
4. Бессонов, М.И. Полиимиды - класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов. – Ленинградское отд-ние : Наука 1983. – 328 с.
5. Современные полиимидные материалы: синтез, свойства, применение / И. Новаков, Б. Орлинсон, Е. Савельев [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 12. – С. 19-43.
6. Сорокин, А. Особенности вспенивания полиимидных смол при пониженном давлении / А. Сорокин, М. Платонов, С. Малышенко // Труды ВИАМ. – 2017. – № 4 (52).
7. Drilling characteristics of carbon/epoxy and carbon/polyimide composites / J. Xu, X. Huang, M. Chen, J. Paulo Davim // Materials and Manufacturing Processes. – 2020. – V. 35. – № 15. – P. 1732-1740.
8. Виноградова, С.В. Кардовые полимеры / С.В. Виноградова, Я.С. Выгодский // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – № 7. – С. 1225-1264.
9. Mechanical properties of BPDA–ODA polyimide fibers / Q.-H. Zhang, M. Dai, M.-X. Ding [et al.] // European polymer journal. – 2004. – V. 40. – № 11. – P. 2487-2493.

10. Rozhanskii, I. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides / I. Rozhanskii, K. Okuyama, K. Goto // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – № 19. – P. 7057-7065.
11. Литвиненко, Л.М. Бифункциональный катализ / Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник // *Успехи химии*. – 1978. – Т. 47. – № 5. – С. 777-803.
12. О катализе образования полиимидов и амидокислот / С. Виноградова, Я. Выгодский, Н. Чурочкина, В. Коршак // *Высокомолекул. Соед, Сер. Б*. – 1977. – Т. 19. – № 2. – С. 93-94.
13. High Temperature Polyimide Synthesis in ‘Active’Medium: Reactivity Leveling of the High and the Low Basic Diamines / A.A. Kuznetsov, A.Y. Tsegelskaya, P.V. Buzin [и др.] // *High Performance Polymers*. – 2007. – V. 19. – № 5-6. – P. 711-721.
14. Kuznetsov, A.A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium / A.A. Kuznetsov // *High Performance Polymers*. – 2000. – V. 12. – № 3. – P. 445.
15. Kuznetsov, A. One-pot high-temperature synthesis of polyimides in molten benzoic acid: Kinetics of reactions modeling stages of polycondensation and cyclization / A.Y. Tsegel’skaya, P. Buzin // *Polymer Science Series A*. – 2007. – V. 49. – № 11. – P. 1157-1164.
16. Synthesis of branched polyimides based on 9, 9-bis (4-aminophenyl) fluorene and an oligomeric trianhydride, a 1, 3, 5-triaminotoluene derivative / A. Kuznetsov, S. Akimenko, A.Y. Tzegeľ’skaya [et al.] // *Polymer Science Series B*. – 2014. – V. 56. – № 1. – P. 41-48.
17. Hasanain, F. New one-step synthesis of polyimides in salicylic acid / F. Hasanain, Z.Y. Wang // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – № 4. – P. 831-835.
18. Plasticization-resistant carboxyl-functionalized 6FDA-polyimide of intrinsic microporosity (PIM-PI) for membrane-based gas separation / M.A. Abdulhamid, G. Genduso, Y. Wang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 59. – № 12. – P. 5247-5256.

19. Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering / H. Sanaeepur, A.E. Amooghin, S. Bandehali [et al.] // Progress in Polymer Science. – 2019. – V. 91. – P. 80-125.
20. Velioglu, S. Towards the generalization of membrane structure-property relationship of polyimides and copolyimides: A group contribution study / S. Velioglu, S.B. Tantekin-Ersolmaz, J.W. Chew // Journal of Membrane Science. – 2017. – V. 543. – P. 233-254.
21. Chua, M.L. Using iron (III) acetylacetonate as both a cross-linker and micropore former to develop polyimide membranes with enhanced gas separation performance / M.L. Chua, Y. Xiao, T.-S. Chung // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 133. – P. 120-128.
22. Vanherck, K. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review / K. Vanherck, G. Koeckelberghs, I.F. Vankelecom // Progress in polymer science. – 2013. – V. 38. – № 6. – P. 874-896.
23. In situ regulation of micro-pore to design high performance polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol / P. Salehian, M.L. Chua, M. Askari [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 493. – P. 299-310.
24. Xu, S. Novel thermally cross-linked polyimide membranes for ethanol dehydration via pervaporation / S. Xu, Y. Wang // Journal of membrane science. – 2015. – V. 496. – P. 142-155.
25. Salehian, P. Thermally treated ammonia functionalized graphene oxide/polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol / P. Salehian, T.-S. Chung // Journal of Membrane Science. – 2017. – V. 528. – P. 231-242.
26. Xu, Y.M. Mixed matrix membranes with nano-sized functional UiO-66-type MOFs embedded in 6FDA-HAB/DABA polyimide for dehydration of C1-C3 alcohols via pervaporation / Y.M. Xu, S. Japip, T.-S. Chung // Journal of Membrane Science. – 2018. – V. 549. – P. 217-226.

27. Aromatic polyimide and crosslinked thermally rearranged poly (benzoxazole-co-imide) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation / Y.M. Xu, N.L. Le, J. Zuo, T.-S. Chung // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 499. – P. 317-325.
28. Xu, Y.M. High-performance UiO-66/polyimide mixed matrix membranes for ethanol, isopropanol and n-butanol dehydration via pervaporation / Y.M. Xu, T.-S. Chung // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 531. – P. 16-26.
29. Facile preparation of cross-linked polyimide aerogels with carboxylic functionalization for CO₂ capture / Y. Chen, G. Shao, Y. Kong [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 322. – P. 1-9.
30. Flexible polyimides through one-pot synthesis as water-soluble binders for silicon anodes in lithium ion batteries / D. Yao, Y. Yang, Y. Deng, C. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 379. – P. 26-32.
31. Melt and One-Pot Solution Synthesis of Thermally Stable, Organosoluble and Photocurable Acidic Polyimides / G. Shi, J. Kim, K. Baek [et al.] // *Materials Sciences and Applications*. – 2019. – V. 10. – № 11. – P. 709-720.
32. Cross-linked thermally rearranged poly (benzoxazole-co-imide) membranes prepared from ortho-hydroxycopolyimides containing pendant carboxyl groups and gas separation properties / M. Calle, H.J. Jo, C.M. Doherty [et al.] // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – № 8. – P. 2603-2613.
33. Topuz, F. Superoleophilic Oil-Adsorbing Membranes Based on Porous and Nonporous Fluorinated Polyimides for the Rapid Remediation of Oil Spills / F. Topuz, M.A. Abdulhamid, G. Szekely // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – P. 137821.
34. Synthesis of pH-responsive polyimide hydrogel from bioderived amino acid / K. Takada, T. Noda, T. Kobayashi [et al.] // *Polymer Journal*. – 2021. – V. 53. – № 11. – P. 1223-1230.
35. Новые карбоксилсодержащие полиимиды / А. Русанов, Д. Лихачев, Л. Комарова [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2006. – V. 48. – № 5. – P. 859-863.

36. Finely tuning the microporosity in dual thermally crosslinked polyimide membranes for plasticization resistance gas separations / C. Wang, Z. Cai, W. Xie [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – P. 120769.
37. Tailoring the Micropore Structure of 6FDA-Based Network Polyimide Membranes for Advanced Gas Separation by Decarboxylation / Y. Zhao, H. Wang, X. Liu [et al.] // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – № 5. – P. 461.
38. Song, N. Synthesis, characterization, and multilayer assemblies of acid and base polyimides / N. Song, Z.Y. Wang // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – № 15. – P. 5885-5890.
39. Correlating the synthesis protocol of aromatic polyimide film with the properties of polyamic acid precursor / P. Tan, B. Ooi, A. Ahmad, S. Low. IOP Publishing, 2017. – P. 012049.
40. Architecting dual coordination interactions in polyimide for constructing structurally controllable high-performance nanofiltration membranes / F. Gan, S. Jiang, J. Zhou [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2022. – V. 181. – P. 111702.
41. Thermal analysis and its application in evaluation of fluorinated polyimide membranes for gas separation / W. Qiu, C.-C. Chen, M.R. Kincir, W.J. Koros // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – № 18. – P. 4073-4082.
42. Sub-T g cross-linking of a polyimide membrane for enhanced CO₂ plasticization resistance for natural gas separation / W. Qiu, C.-C. Chen, L. Xu [et al.] // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 15. – P. 6046-6056.
43. Surface relief gratings in azobenzene supramolecular systems based on polyimides / E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, J. Stumpe [et al.] // *Optical Materials*. – 2012. – V. 35. – № 2. – P. 155-167.
44. Facile Preparation of Continuous and Porous Polyimide Aerogel Fibers for Multifunctional Applications / M. Li, F. Gan, J. Dong [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – V. 13. – № 8. – P. 10416-10427.

45. Constructing Polyimide Aerogels with Carboxyl for CO₂ Adsorption / Y. Gao, C. Dong, F. Zhang [et al.] // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 3. – P. 359.
46. Carboxy-functionalized polyimide aerogel monoliths: synthesis, characterization and carbon dioxide adsorption / Y. Gao, C. Dong, F. Zhang [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2023. – V. 80. – № 4. – P. 4429-4442.
47. Fabrication and characterization of aging resistant carbon molecular sieve membranes for C₃ separation using high molecular weight crosslinkable polyimide, 6FDA-DABA / C. Karunaweera, I.H. Musselman, K.J. Balkus Jr, J.P. Ferraris // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 581. – P. 430-438.
48. Aromatic Polyimides Containing Diaminobenzoic Acid as in Situ Porogen for Electrochemical Supercapacitors / S.D. Panangala, C. Karunaweera, R. Jayawickramage [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – V. 1. – № 11. – P. 3203-3209.
49. Enhanced electrochemical performance of the LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode via in-situ nanoscale surface modification with poly (imide-siloxane) binder / Y. Wang, N. Dong, B. Liu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 450. – P. 137959.
50. Surface modification enabling 4.7 V Nickel-rich layered cathode with superior long-term cyclability via novel functional polyimide binders / Y. Wang, K. Qi, N. Dong [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2022. – V. 545. – P. 231927.
51. Novel polyimide binder for achieving high-rate capability and long-term cycling stability of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode via constructing polar and micro-branched crosslinking network structure / Y. Xu, Y. Wang, N. Dong [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2023. – V. 76. – P. 19-31.
52. Responses of 6FDA-based polyimide thin membranes to CO₂ exposure and physical aging as monitored by gas permeability / L. Cui, W. Qiu, D.R. Paul, W. Koros // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – № 24. – P. 5528-5537.

53. Chua, M.L. Modifying the molecular structure and gas separation performance of thermally labile polyimide-based membranes for enhanced natural gas purification / M.L. Chua, Y.C. Xiao, T.-S. Chung // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – V. 104. – P. 1056-1064.
54. Molecular Weight and Gas Separation Performance of Polyimide Membrane: Insight into Role of Imidization Route / P. Tan, D. Yiauw, G. Teoh [et al.] // *Journal of Applied Membrane Science & Technology*. – 2020. – V. 24. – № 3.
55. 6FDA-DABA polyimide, polyphenylene, and polyimide-polyphenylene multiblock synthesis, characterization, and membrane gas separation performance and modeled transport / F. Huang, T. Largier, W. Khan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – P. 121864.
56. Molecular Insight into 6FD Polyimide-Branched Poly (phenylene) Copolymers: Synthesis, Block Compatibility, and Gas Transport Study / F. Huang, T. Largier, L. Luo [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2023. – V. 5. – № 1. – P. 290-301.
57. Tuning interchain cavity of fluorinated polyimide by DABA for improved gas separation performance / Z. Zhang, X. Ren, G. Huo [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – V. 675. – P. 121485.
58. Eguchi, H. Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation / H. Eguchi, D.J. Kim, W.J. Koros // *Polymer*. – 2015. – V. 58. – P. 121-129.
59. Hygromorphic Polymers: Synthesis, Retro-Michael Reaction, and Humidity-Driven Actuation of Ester–Sulfonyl Polyimides and Thermally Derived Copolyimides / D.H. Wang, R.N. McKenzie, P.R. Buskohl [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – № 9. – P. 3286-3299.
60. Thermally cross-linked diaminophenylindane (DAPI) containing polyimides for membrane based gas separations / M.E. Dose, M. Chwatko, I. Hubacek [et al.] // *Polymer*. – 2019. – V. 161. – P. 16-26.

61. Tailoring the micropore structure of 6FDA-based polyimide membrane for gas permselectivity studied by positron annihilation / P. Jia, J. Liu, J. Kong [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – V. 282. – P. 120044.
62. Synergistic effect of thermal crosslinking and thermal rearrangement on free volume and gas separation properties of 6FDA based polyimide membranes studied by positron annihilation / J. Kong, J. Liu, P. Jia [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 645. – P. 120163.
63. Ma, C. Hydrogen-Bonded Polyimide/Metal-Organic Framework Hybrid Membranes for Ultrafast Separations of Multiple Gas Pairs / C. Ma, J.J. Urban // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – V. 29. – № 32. – P. 1903243.
64. 6FDA-DAM: DABA co-polyimide mixed matrix membranes with GO and ZIF-8 mixtures for effective CO₂/CH₄ separation / A. Jain, M.Z. Ahmad, A. Linkès [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – № 3. – P. 668.
65. UTSA-280 metal–organic framework incorporated 6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for ethylene/ethane separation / X. Chen, G. Chen, G. Liu [et al.] // *AIChE Journal*. – 2022. – P. e17688.
66. Polyimide/ZIFs mixed matrix membranes with tunable interfacial interaction for efficient gas separation / Y. Liu, W. Xie, S. Liang [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 646. – P. 120240.
67. Huang, F. Polyimide-SiO₂-TiO₂ nanocomposite structural study probing free volume, physical properties, and gas transport / F. Huang, C.J. Cornelius // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 542. – P. 110-122.
68. Hybrid organic-inorganic 6FDA-6pFDA and multi-block 6FDA-DABA polyimide SiO₂-TiO₂ nanocomposites: Synthesis, FFV, FTIR, swelling, stability, and X-ray scattering / F. Huang, A.T. Rad, W. Zheng [et al.] // *Polymer*. – 2017. – V. 108. – P. 105-120.
69. Hamciuc, E. Aromatic polyimides containing pendant carboxylic groups / E. Hamciuc, C. Hamciuc, I.A. Ronova // *Rev. Roum. Chim.* – 2012. – V. 57. – № 4-5. – P. 407-413.

70. A high-flux polyimide hollow fiber membrane to minimize footprint and energy penalty for CO₂ recovery from flue gas / R.P. Lively, M.E. Dose, L. Xu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – V. 423-424. – P. 302-313.
71. Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures / W. Qiu, L. Xu, C.-C. Chen [et al.] // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – № 22. – P. 6226-6235.
72. Carbon molecular sieve membrane structure–property relationships for four novel 6FDA based polyimide precursors / S. Fu, E.S. Sanders, S.S. Kulkarni, W.J. Koros // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 487. – P. 60-73.
73. Temperature dependence of gas transport and sorption in carbon molecular sieve membranes derived from four 6FDA based polyimides: Entropic selectivity evaluation / S. Fu, E.S. Sanders, S.S. Kulkarni [et al.] // *Carbon*. – 2015. – V. 95. – P. 995-1006.
74. Babu, V.P. Crosslinkable TEGMC asymmetric hollow fiber membranes for aggressive sour gas separations / V.P. Babu, B.E. Kraftschik, W.J. Koros // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 558. – P. 94-105.
75. Iron-containing carbon molecular sieve membranes for advanced olefin/paraffin separations / Y.-H. Chu, D. Yancey, L. Xu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 548. – P. 609-620.
76. 6FDA-DETDA: DABE polyimide-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes: Circumventing unusual aging phenomena / M.G. Kamath, S. Fu, A.K. Itta [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 546. – P. 197-205.
77. Mixed matrix formulations with MOF molecular sieving for key energy-intensive separations / G. Liu, V. Chernikova, Y. Liu [et al.] // *Nature materials*. – 2018. – V. 17. – № 3. – P. 283-289.
78. Zhang, C. Ultra-thin skin carbon hollow fiber membranes for sustainable molecular separations / C. Zhang, R. Kumar, W.J. Koros // *AIChE Journal*. – 2019. – V. 65. – № 8. – P. e16611.

79. Surprising plasticization benefits in natural gas upgrading using polyimide membranes / Y. Liu, Z. Liu, G. Liu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – V. 593. – P. 117430.
80. Molecularly Engineered 6FDA-Based Polyimide Membranes for Sour Natural Gas Separation / Z. Liu, Y. Liu, W. Qiu, W.J. Koros // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – V. 59. – № 35. – P. 14877-14883.
81. Gas separation performance of carbon molecular sieve membranes based on 6FDA-mPDA/DABA (3: 2) polyimide / W. Qiu, K. Zhang, F.S. Li [et al.] // *ChemSusChem*. – 2014. – V. 7. – № 4. – P. 1186-1194.
82. Effects of pyrolysis conditions on gas separation properties of 6FDA/DETDA: DABA (3: 2) derived carbon molecular sieve membranes / S. Fu, G.B. Wenz, E.S. Sanders [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 520. – P. 699-711.
83. The significance of entropic selectivity in carbon molecular sieve membranes derived from 6FDA/DETDA: DABA (3: 2) polyimide / S. Fu, E.S. Sanders, S. Kulkarni [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 539. – P. 329-343.
84. Koros, W.J. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes / W.J. Koros, C. Zhang // *Nature materials*. – 2017. – V. 16. – № 3. – P. 289-297.
85. Next generation membranes—using tailored carbon / O. Sanyal, C. Zhang, G.B. Wenz [et al.] // *Carbon*. – 2018. – V. 127. – P. 688-698.
86. Advanced carbon molecular sieve membranes derived from molecularly engineered cross-linkable copolyimide for gas separations / Z. Liu, W. Qiu, W. Quan, W.J. Koros // *Nature Materials*. – 2023. – V. 22. – № 1. – P. 109-116.
87. Wind, J.D. Natural gas permeation in polyimide membranes / J.D. Wind, D.R. Paul, W.J. Koros // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 228. – № 2. – P. 227-236.

88. Thin-skinned intrinsically defect-free asymmetric mono-esterified hollow fiber precursors for crosslinkable polyimide gas separation membranes / C. Ma, C. Zhang, Y. Labreche [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – V. 493. – P. 252-262.
89. Molecularly designed stabilized asymmetric hollow fiber membranes for aggressive natural gas separation / G. Liu, N. Li, S.J. Miller [et al.] // *Angewandte Chemie*. – 2016. – V. 128. – № 44. – P. 13958-13962.
90. Cross-Linkable Semi-Rigid 6FDA-Based Polyimide Hollow Fiber Membranes for Sour Natural Gas Purification / Z. Liu, Y. Liu, G. Liu [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 59. – № 12. – P. 5333-5339.
91. Natural gas sweetening using TEGMC polyimide hollow fiber membranes / Y. Liu, Z. Liu, B.E. Kraftschik [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 632. – P. 119361.
92. Fine-tuned thermally cross-linkable 6FDA-based polyimide membranes for aggressive natural gas separation / Z. Liu, W. Qiu, W. Quan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – P. 119474.
93. Synergistic Design of Enhanced π - π Interaction and Decarboxylation Cross-Linking of Polyimide Membranes for Natural Gas Separation / Y. Shi, Z. Wang, Y. Shi [et al.] // *Macromolecules*. – 2022. – V. 55. – № 7. – P. 2970-2982.
94. Tailoring selective pores of carbon molecular sieve membranes towards enhanced N₂/CH₄ separation efficiency / H.J. Yu, J.H. Shin, A.S. Lee [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 620. – P. 118814.
95. Thermally cross-linked ultra-robust membranes for plasticization resistance and permeation enhancement—A combined theoretical and experimental study / H.J. Yu, C.-H. Chan, S.Y. Nam [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 646. – P. 120250.
96. Carbon molecular sieve membranes derived from crosslinkable polyimides for CO₂/CH₄ and C₂H₄/C₂H₆ separations / Q. Wang, F. Huang, C.J.

- Cornelius, Y. Fan // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 621. – P. 118785.
97. Metal ion cross-linked nanoporous polymeric membranes with improved organic solvent resistance for molecular separation / X. Luo, Z. Wang, S. Wu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 621. – P. 119002.
98. Fine-tuned thermally cross-linkable 6FDA-based polyimide membranes for aggressive natural gas separation / Z. Liu, W. Qiu, W. Quan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 635. – P. 119474.
99. Hydrogen bonding-induced 6FDA-DABA/TB polymer blends for high performance gas separation membranes / X. Chen, Z. Zhang, L. Wu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 655. – P. 120575.
100. Thermally Crosslinked Polyimide Binders for Si-alloy Anodes in Li-ion Batteries / H.-S. Chang, S.-G. Ji, M. Rho [et al.] // *Journal of Electrochemical Science and Technology*. – 2022. – V. 13. – № 3. – P. 339-346.
101. Novel MMM using CO₂ selective SSZ-16 and high-performance 6FDA-polyimide for CO₂/CH₄ separation / M.Z. Ahmad, V. Martin-Gil, T. Supinkova [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – V. 254. – P. 117582.
102. Fast and scalable production of crosslinked polyimide aerogel fibers for ultrathin thermoregulating clothes / T. Xue, C. Zhu, D. Yu [et al.] // *Nature Communications*. – 2023. – V. 14. – № 1. – P. 8378.
103. A new dip-coating approach for plasticization-resistant polyimide hollow fiber membranes: In situ thermal imidization and cross-linking of polyamic acid / H.J. Yu, H. An, J.H. Shin [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 473. – P. 145378.
104. Effect of silicone segment and imidization of polyimide-based binder on the electrochemical performances of high silicon content anode for lithium-ion batteries / Q. Zhang, Y. Yu, H. Li [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2023. – V. 466. – P. 142991.

105. Continuous surface metallization of polyimide fibers for textile-substrate electromagnetic shielding applications / S. Zhou, J. Dong, X. Li [et al.] // *Advanced Fiber Materials*. – 2023. – V. 5. – № 6. – P. 1892-1904.
106. Hybrid carbon molecular sieve membranes having ordered Fe₃O₄@ ZIF-8-derived microporous structure for gas separation / Y. Wang, L. Sheng, X. Zhang [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – V. 666. – P. 121127.
107. Co@ NC@ ZIF-8-hybridized carbon molecular sieve membranes for highly efficient gas separation / Y. Wang, K. Wang, X. Zhang, J. Li // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – V. 682. – P. 121781.
108. Carbon–Carbon Composite Membranes Derived from Small-Molecule-Compatibilized Immiscible PBI/6FDA-DAM-DABA Polymer Blends / C. Karunaweera, N.P. Panapitiya, S. Panangala [et al.] // *Separations*. – 2024. – V. 11. – № 4. – P. 108.
109. Mixed matrix membranes incorporating amino-functionalized ZIF-8-NH₂ in a carboxylic polyimide for molecularly selective gas separation / Q. Zhao, Y. Sun, J. Zhang [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2024. – V. 693. – P. 122326.
110. High-temperature resistant water-soluble polymers derived from exotic amino acids / S. Dwivedi, A. Nag, S. Sakamoto [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – № 62. – P. 38069-38074.
111. Wieneke, J.U. Thermal stability of 6FDA-(co-) polyimides containing carboxylic acid groups / J.U. Wieneke, C. Staudt // *Polymer degradation and stability*. – 2010. – V. 95. – № 4. – P. 684-693.
112. Maya, E.M. Effect of the carboxylic acid groups on water sorption, thermal stability and dielectric properties of polyimide films / E.M. Maya, J. Benavente, J. de Abajo // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – V. 131. – № 3. – P. 581-588.
113. Mrsevic, M. Synthesis and characterization of a novel carboxyl group containing (co) polyimide with sulfur in the polymer backbone / M. Mrsevic,

- D. Düsselberg, C. Staudt // *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2012. – V. 8. – № 1. – P. 776-786.
114. Fluorinated polyimide as a novel high-voltage binder for high-capacity cathode of lithium-ion batteries / H.Q. Pham, G. Kim, H.M. Jung, S.W. Song // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – V. 28. – № 2. – P. 1704690.
115. Effect of 3, 5-diaminobenzoic acid content, casting solvent, and physical aging on gas permeation properties of copolyimides containing pendant acid groups / R. Huertas, E. Maya, J. De Abajo, J. De La Campa // *Macromolecular research*. – 2011. – V. 19. – № 8. – P. 797-808.
116. Velioglu, S. Novel co-polyimides containing pBAPS (bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] sulfone) for CO₂ separation / S. Velioglu, M.G. Ahunbay, S.B. Tantekin-Ersolmaz // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – V. 178. – P. 90-104.
117. Polyimide-silica sol-gel membranes from a novel alkoxy silane functionalized polyimide: preparation, characterization and gas separation properties / R.M. Huertas, C. Marestin, R. Mercier [et al.] // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2014. – V. 72. – № 3. – P. 464-479.
118. Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO₂/CH₄ separation performance and plasticization resistance / C. Zhang, P. Li, B. Cao // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 528. – P. 206-216.
119. Aromatic Polyimide Membranes with tert-Butyl and Carboxylic Side Groups for Gas Separation Applications—Covalent Crosslinking Study / N. Esteban, M. Juan-y-Seva, C. Aguilar-Lugo [et al.] // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 24. – P. 5517.
120. Preparation and Characterization of Transparent Polyimide-Silica Composite Films Using Polyimide with Carboxylic Acid Groups / K.H. Moon, B. Chae, K.S. Kim [et al.] // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 3. – P. 489.
121. Mechanical-robust and recyclable polyimide substrates coordinated with cyclic Ti-oxo cluster for flexible organic solar cells / G. Zhang, Q. Chen, C. Xie [et al.] // *npj Flexible Electronics*. – 2022. – V. 6. – № 1. – P. 1-9.

122. Composite membranes consisting of acidic carboxyl-containing polyimide and basic polybenzimidazole for high-temperature proton exchange membrane fuel cells / E. Qu, G. Cheng, M. Xiao [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – V. 11. – № 24. – P. 12885-12895.
123. Highly hydrolysis-resistant polyimide fibers prepared by thermal crosslinking with inherent carboxyl groups / S.-X. Zhou, J. Dong, X.-T. Li [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2024. – V. 42. – № 2. – P. 247-255.
124. Chemical Crosslinking of 6FDA-ODA and 6FDA-ODA: DABA for Improved CO₂/CH₄ Separation / M. Ahmad, H. Pelletier, V. Martin-Gil [et al.] // *Membranes*. – 2018. – V. 8. – № 3. – P. 67.
125. Polyimide/ZnO composite cooperatively crosslinked by Zn²⁺ Salt-Bondings and hydrogen bondings for ultraflexible organic solar cells / Y. Wang, Q. Chen, G. Zhang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 451. – P. 138612.
126. Uniformly dispersed nanoparticles in modified polyimides exhibiting high thermal stability and bright emissions in the telecommunication window / H. Li, X. Fan, Y. Pang [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2021. – V. 4. – № 7. – P. 7134-7144.
127. AlDawhi, Z.A. Carboxyl-functionalized polyimides for efficient bisphenol A removal: Influence of wettability and porosity on adsorption capacity / Z.A. AlDawhi, I.I. BinSharfan, M.A. Abdulhamid // *Chemosphere*. – 2023. – V. 313. – P. 137347.
128. Ma, X. Bifunctionalized intrinsically microporous polyimides with simultaneously enhanced gas permeability and selectivity / X. Ma, M. Mukaddam, I. Pinnau // *Macromolecular rapid communications*. – 2016. – V. 37. – № 11. – P. 900-904.
129. Tuning the Gas Selectivity of Tröger's Base Polyimide Membranes by Using Carboxylic Acid and Tertiary Base Interactions / Z. Wang, A.P. Isfahani, K. Wakimoto [et al.] // *ChemSusChem*. – 2018. – V. 11. – № 16. – P. 2744-2751.

130. Mandal, A.K. Sulphonated polysilsesquioxane–polyimide composite membranes: proton exchange membrane properties / A.K. Mandal, A. Ghorai, S. Banerjee // *Bulletin of Materials Science*. – 2020. – V. 43. – № 1. – P. 1-11.
131. In-situ etching MOF nanoparticles for constructing enhanced interface in hybrid membranes for gas separation / H. Jiao, Y. Shi, Y. Shi [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – V. 666. – P. 121146.
132. Recent development of polyimides: Synthesis, processing, and application in gas separation / Z. Xu, Z.L. Croft, D. Guo [et al.] // *Journal of Polymer Science*. – 2021. – V. 59. – № 11. – P. 943-962.
133. Simultaneously enhanced gas permeability, selectivity and aging stability of carbon molecular sieve membranes by the molecule doping of silicon / H. Li, Q. Zhang, Z. Xie [et al.] // *Carbon*. – 2023. – V. 203. – P. 47-58.
134. Improved selectivity and anti-aging ability for 6FDA type carbon molecular sieve membranes by mixing silicon from macro-phase separation to molecule doping / H. Li, B. Zhao, Y. Yu, Y. Liu // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – V. 320. – P. 124168.
135. Cornelius, C.J. Hybrid inorganic–organic materials based on a 6FDA–6FpDA–DABA polyimide and silica: physical characterization studies / C.J. Cornelius, E. Marand // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – № 8. – P. 2385-2400.
136. Cornelius, C. Hybrid organic-inorganic membranes / C. Cornelius, C. Hibshman, E. Marand // *Separation and purification technology*. – 2001. – V. 25. – № 1-3. – P. 181-193.
137. Enhanced plasticization resistance of hollow fiber membranes for helium recovery from natural gas based on a novel thermally crosslinkable polyimide / Z. Li, T. Han, W. Lai [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – V. 688. – P. 122126.
138. Effect of Free Volume and Hydrophilicity on Dehumidification Performance of 6fda-Based Polyimide Membranes / Z. Zhang, X. Ren, G. Huo [et al.] // Available at SSRN 4751926. – 2024.

139. Eco-Friendly Water-Processable Polyimide Binders with High Adhesion to Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries / Y. So, H.-S. Bae, Y.Y. Kang [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – № 12. – P. 3164.
140. Synthesis and positive-imaging photosensitivity of soluble polyimides having pendant carboxyl groups / T. Fukushima, K. Hosokawa, T. Oyama [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – V. 39. – № 6. – P. 934-946.
141. Construction of Safety and Non-flammable Polyimide Separator Containing Carboxyl Groups for Advanced Fast Charging Lithium-ion Batteries / J.-P. Gu, K.-Y. Zhang, X.-T. Li [et al.] // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2022. – V. 40. – № 4. – P. 345-354.
142. Simultaneously tuning dense skin and porous substrate of asymmetric hollow fiber membranes for efficient purification of aggressive natural gas / G. Liu, Y. Labreche, N. Li [et al.] // *AIChE Journal*. – 2019. – V. 65. – № 4. – P. 1269-1280.
143. Solid-state covalent cross-linking of polyimide membranes for carbon dioxide plasticization reduction / J.D. Wind, C. Staudt-Bickel, D.R. Paul, W.J. Koros // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – № 6. – P. 1882-1888.
144. Staudt-Bickel, C. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking / C. Staudt-Bickel, W.J. Koros // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – V. 155. – № 1. – P. 145-154.
145. The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes / J.D. Wind, C. Staudt-Bickel, D.R. Paul, W.J. Koros // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2002. – V. 41. – № 24. – P. 6139-6148.
146. Pithan, F. Crosslinked copolyimide membranes for phenol recovery from process water by pervaporation / F. Pithan, C. Staudt-Bickel // *ChemPhysChem*. – 2003. – V. 4. – № 9. – P. 967-973.

147. Machatschek, R. Hydrolytic stability of polyetherimide investigated in ultrathin films / R. Machatschek, M. Heuchel, A. Lendlein // *Journal of Materials Research*. – 2021. – V. 36. – № 14. – P. 2987-2994.
148. Facile Metal-Ion Infiltration into Polyimide Membranes with Coordination Crosslinking for Efficient Gas Separation / K.J. Kim, J.H. Jo, S.J. An [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – P. 124330.
149. Autocatalytic one-step high-temperature synthesis of carboxylated polyimides for in-situ high performance applications / A.V. Chuchalov, B.A. Bayminov, A.D. Folomin [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 472. – P. 144902.
150. Ghosh, A. Fluorinated polyimides: synthesis, properties, and applications / A. Ghosh, E.A. Mistri, S. Banerjee // *Handbook of specialty fluorinated polymers* : Elsevier, 2015. – P. 97-185.
151. Tsai, C.-L. Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic applications / C.-L. Tsai, H.-J. Yen, G.-S. Liou // *Reactive and Functional Polymers*. – 2016. – V. 108. – P. 2-30.
152. Trends in the Synthesis of Polyimides and Their Nanocomposites / B. Bayminov, O. Zabegaeva, D. Sapozhnikov, Y.S. Vygodskii // *INEOS OPEN*. – 2021. – V. 4. – № 3. – P. 78-89.
153. MOF-based membranes for gas separations / Q. Qian, P.A. Asinger, M.J. Lee [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – V. 120. – № 16. – P. 8161-8266.
154. Baig, U. Polyimide based super-wettable membranes/materials for high performance oil/water mixture and emulsion separation: A review / U. Baig, M. Faizan, M. Dastageer // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 297. – P. 102525.
155. The effect of nanoparticles on gas permeability with polyimide membranes and network hybrid membranes: a review / C. Gao, J. Liao, J. Lu [et al.] // *Reviews in Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 41. – № 1. – P. 1-20.

156. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO₂ separations / E.P. Favvas, F.K. Katsaros, S.K. Papageorgiou [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2017. – V. 120. – P. 104-130.
157. Approaches to suppress CO₂-induced plasticization of polyimide membranes in gas separation applications / M. Zhang, L. Deng, D. Xiang [et al.] // *Processes*. – 2019. – V. 7. – № 1. – P. 51.
158. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation / L.Y. Jiang, Y. Wang, T.-S. Chung [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – V. 34. – № 11. – P. 1135-1160.
159. Tuning 6FDA-DABA membrane performance for CO₂ removal by physical densification and decarboxylation cross-linking during simple thermal treatment / R. Thür, V. Lemmens, D. Van Havere [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – V. 610. – P. 118195.
160. Constructing thin and cross-linked polyimide membranes by interfacial reaction for efficient CO₂ separation / X. Xu, J. Dong, X. Xiao [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – V. 9. – № 16. – P. 5546-5556.
161. A review-The development of hollow fibre membranes for gas separation processes / G. Li, W. Kujawski, R. Válek, S. Koter // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2021. – V. 104. – P. 103195.
162. Effect of chloroform on the structure and gas-separation properties of poly(ether imides) / Y.V. Kostina, G. Bondarenko, A.Y. Alent'ev, Y.P. Yampol'skii // *Polymer Science Series A*. – 2006. – V. 48. – P. 32-38.
163. Influence of residual solvent on the gas transport properties of dense Hyflon® AD 60X gas separation membranes / M. Macchione, J.C. Jansen, E. Tocci, E. Drioli // *Desalination*. – 2006. – V. 200. – № 1-3. – P. 49-51.
164. Gas separation of 6FDA–6FpDA membranes: Effect of the solvent on polymer surfaces and permselectivity / R. Recio, L. Palacio, P. Prádanos [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 293. – № 1-2. – P. 22-28.

165. Effects of residual solvent on gas separation properties of polyimide membranes / Y.-J. Fu, C.-C. Hu, H.-z. Qui [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – V. 62. – № 1. – P. 175-182.
166. Vayer, M. New insights into polymer-solvent affinity in thin films / M. Vayer, A. Vital, C. Sinturel // *European Polymer Journal*. – 2017. – V. 93. – P. 132-139.
167. Li, H.-j. A review of polymer-derived carbon molecular sieve membranes for gas separation / H.-j. Li, Y.-d. Liu // *New Carbon Materials*. – 2022. – V. 37. – № 3. – P. 484-507.
168. A review on polymer precursors of carbon molecular sieve membranes for olefin/paraffin separation / S.-J. Kim, Y. Kwon, D. Kim [et al.] // *Membranes*. – 2021. – V. 11. – № 7. – P. 482.
169. Liu, M. Cross-linked polymer membranes for energy-efficient gas separation: innovations and perspectives / M. Liu, A. Seeger, R. Guo // *Macromolecules*. – 2023. – V. 56. – № 18. – P. 7230-7246.
170. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries / H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2014. – V. 7. – № 12. – P. 3857-3886.
171. Long-Term Cyclability of High-Temperature Stable Polyimide in LIBs / C. Ye, M. Liu, X. Zhang [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168. – № 10. – P. 100519.
172. Shah, S.A.A. A critical review on polyimide derived carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes / S.A.A. Shah, R. Idrees, S. Saeed // *Journal of Energy Storage*. – 2022. – V. 55. – P. 105667.
173. Zou, F. A review of the design of advanced binders for high-performance batteries / F. Zou, A. Manthiram // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – V. 10. – № 45. – P. 2002508.
174. Dual-crosslinked polyimide dielectric films containing Cu elements for high-temperature film capacitors / D. Wu, X. Zhao, X. Li [et al.] // *Composites Communications*. – 2023. – V. 42. – P. 101653.

175. Carboxylated polyimide separator with excellent lithium ion transport properties for a high-power density lithium-ion battery / C.-E. Lin, H. Zhang, Y.-Z. Song [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – № 3. – P. 991-998.
176. Translational applications of hydrogels / S. Correa, A.K. Grosskopf, H. Lopez Hernandez [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2021. – V. 121. – № 18. – P. 11385-11457.
177. Recent advances in tailoring and improving the properties of polyimide aerogels and their application / S.G. Mosanenzadeh, O.A. Tafreshi, S. Karamikamkar [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2022. – P. 102646.
178. Fabrication and applications of polyimide nano-aerogels / B. Shi, B. Ma, C. Wang [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2021. – V. 143. – P. 106283.
179. Recent progress on polyimide aerogels against shrinkage: a review / W. Chen, X. Zhou, M. Wan, Y. Tang // *Journal of Materials Science*. – 2022. – P. 1-31.
180. Hicyilmaz, A.S. Applications of polyimide coatings: a review / A.S. Hicyilmaz, A.C. Bedeloglu // *SN Applied Sciences*. – 2021. – V. 3. – № 3. – P. 1-22.
181. The influence of organosoluble (co) polyimides side functionalization and drawing parameters on the optical fibre coatings formation and properties / D.A. Sapozhnikov, B.A. Bayminov, O.N. Zabegaeva [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2017. – V. 29. – № 6. – P. 663-669.
182. Recent membrane development for pervaporation processes / Y.K. Ong, G.M. Shi, N.L. Le [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – V. 57. – P. 1-31.
183. Polyimide-coated fiber Bragg grating for relative humidity sensing / Y. Lin, Y. Gong, Y. Wu, H. Wu // *Photonic Sensors*. – 2015. – V. 5. – № 1. – P. 60-66.

184. An optical fiber sensor based on polyimide coated fiber Bragg grating for measurement of relative humidity / J. Zhang, X. Shen, M. Qian [et al.] // *Optical Fiber Technology*. – 2021. – V. 61. – P. 102406.
185. Синтез органорастворимых полиимидов и защитные покрытия световодов на их основе / Д. Сапожников, Б. Байминов, А. Чучалов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2020. – Т. 62. – № 1. – С. 44-52.
186. Кремнийсодержащие сополиимиды: синтез, свойства и применение в роли покрытий световодов / Д. Сапожников, А. Чучалов, Б. Байминов [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – № 8. – С. 1486-1491.
187. Газотранспортные свойства полиимидов с различными боковыми группами / Н. Фатеев, В. Соломахин, Б. Байминов [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2020. – V. 62. – № 2. – P. 274-280.
188. Synthesis, Properties, and Application of Homopolyimides Based on 3, 5-Diaminobenzoic Acid / A. Chuchalov, B. Bayminov, Y. Bilichenko [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2021. – V. 501. – № 1. – P. 233-238.
189. Синтез, свойства и применение in situ органорастворимых (со)полиимидов на основе 4, 4'-(4, 4'-изопропилидендифеноксид)-бис(фталевого ангидрида) в качестве покрытий световодов / А. Чучалов, Ю. Биличенко, Б. Байминов [и др.] // *Фотон-экспресс*. – 2021. – № 6. – С. 30-31.
190. Alexeevich, K.A.. Synthesis of Polyimides in the Melt of Benzoic Acid / K.A. Alexeevich, T.A. Yurievna // *Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects* : IntechOpen, 2019.
191. New polyimides as precursors for functionalized polymers / E. Schab-Balcerzak, D. Sek, E. Grabiec [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2001. – V. 13. – № 1. – P. 35-44.

192. Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering / A. Ghosh, S.K. Sen, S. Banerjee, B. Voit // RSC advances. – 2012. – V. 2. – № 14. – P. 5900-5926.
193. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends / S. Tiptipakorn, S. Damrongsakkul, S. Ando [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2007. – V. 92. – № 7. – P. 1265-1278.
194. Bruma, M. Silicon-Containing Aromatic Polymers / M. Bruma, B. Schulz // Journal of Macromolecular Science, Part C. – 2006. – V. 41. – № 1-2. – P. 1-40.
195. Silicon-containing polyimide-based polymers with high temperature stability / R. Chavez, E. Ionescu, C. Fasel, R. Riedel // Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22. – № 13. – P. 3823-3825.
196. Selective electroless deposition of copper on polyimide surface by microcontact printing / Y. Li, D. Chen, Q. Lu [et al.] // Applied Surface Science. – 2005. – V. 241. – № 3-4. – P. 471-476.
197. Mahoney, C.M. Surface characterization and adhesive properties of poly (imidesiloxane) copolymers containing multiple siloxane segment lengths / C.M. Mahoney, J.A. Gardella, J.C. Rosenfeld // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – № 13. – P. 5256-5266.
198. Terui, Y. Control of Glass Transition, Solubility, and Thermo-Optic Coefficients of a Siloxane-Containing Polyimide by Silica Hybridization / Y. Terui, S. Ando // High Performance Polymers. – 2016. – V. 18. – № 5. – P. 825-836.
199. Polyimide–polydimethylsiloxane copolymers containing nitrile groups / E. Hamciuc, C. Hamciuc, M. Cazacu [et al.] // European Polymer Journal. – 2009. – V. 45. – № 1. – P. 182-190.
200. Surface segregation of siloxane containing component in polysiloxane-block-polyimide ands-BPDA/ODA polyimide blends / S. Rimdusit, W. Benjapan, S. Assabumrungrat [et al.] // Polymer Engineering & Science. – 2007. – V. 47. – № 4. – P. 489-498.

201. Synthesis of polysiloxaneimide with piezoelectric response / M. Simionescu, L. Sacarescu, R. Ardeleanu, G. Sacarescu // *High Performance Polymers*. – 2005. – V. 17. – № 1. – P. 73-84.
202. Патент EP 0354289 Canada, Optical Fiber Comprising Polyimide-Silicone Block Copolymer Coating and Method and Apparatus Therefor : заявл. 19.12.1988 : опубл. 14.02.1990 / Cain M., Kannabiran R., Urruti E.
203. Ando, S. Coloration of aromatic polyimides and electronic properties of their source materials / S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki // *Polymer Journal*. – 1997. – V. 29. – № 1. – P. 69-76.
204. Highly transparent and refractive polyimides with controlled molecular structure by chlorine side groups / M.-C. Choi, J. Wakita, C.-S. Ha, S. Ando // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – № 14. – P. 5112-5120.
205. Synthesis and characterization of novel polyhalogenaromatic polyimide material for electro-optic applications / T.A. Vaganova, A.I. Plekhanov, A.E. Simanchuk [et al.] // *Journal of fluorine chemistry*. – 2017. – V. 195. – P. 70-78.
206. Mallakpour, S. High performance polymers in ionic liquid: a review on prospects for green polymer chemistry. Part II: polyimides and polyesters / S. Mallakpour, M. Dinari // *Iran Polymer Journal*. – 2011. – V. 20. – P. 259-279.
207. Rusu, R.D. New High-Performance Materials: Bio-Based, Eco-Friendly Polyimides / R.D. Rusu, M.J. Abadie // *Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications*. – 2020.
208. Said-Galiyev, E. Supercritical carbon dioxide and polymers / E. Said-Galiyev, I. Pototskaya, Y.S. Vygodskii // *Polymer Science, Series C: Reviews*. – 2004. – V. 46. – № 1. – P. 1-13.
209. Synthesis of polyimides in supercritical carbon dioxide / E.E. Said-Galiyev, Y.S. Vygodskii, L.N. Nikitin [et al.] // *The Journal of supercritical fluids*. – 2003. – V. 26. – № 2. – P. 147-156.

210. Design Strategies in Hydrothermal Polymerization of Polyimides / B. Baumgartner, M.J. Bojdys, P. Skrinjar, M.M. Unterlass // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 217. – № 3. – P. 485-500.
211. Taublaender, M.J. Highly crystalline, nanostructured polyimide microparticles via green and tunable solvothermal polymerization / M.J. Taublaender, M. Reiter, M.M. Unterlass // *Macromolecules*. – 2019. – V. 52. – № 16. – P. 6318-6329.
212. Microwave-assisted synthesis of high thermal stability and colourless polyimides containing pyridine / K. Cheng, J.-p. Hu, Y.-c. Wu [et al.] // *Royal Society open science*. – 2019. – V. 6. – № 6. – P. 190196.
213. Preparation of polyimide films via microwave-assisted thermal imidization / L. Zhou, Y. Li, Z. Wang [et al.] // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – № 13. – P. 7314-7320.
214. Bisz, E. N-Butylpyrrolidone (NBP) as a non-toxic substitute for NMP in iron-catalyzed C (sp²)–C (sp³) cross-coupling of aryl chlorides / E. Bisz, M. Koston, M. Szostak // *Green Chemistry*. – 2021. – V. 23. – № 19. – P. 7515-7521.
215. Winters, J. N-butyl pyrrolidone/ionic liquid mixtures as benign alternative solvents to N-methyl pyrrolidone for the synthesis of polyaramids / J. Winters, W. Dehaen, K. Binnemans // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 29. – P. 102843.
216. Tamisolve® NxG as an alternative non-toxic solvent for the preparation of porous poly (vinylidene fluoride) membranes / F. Russo, T. Marino, F. Galiano [et al.] // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – № 15. – P. 2579.
217. Yang, H. New insight into “polyelectrolyte effect” / H. Yang, Q. Zheng, R. Cheng // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – V. 407. – P. 1-8.
218. Molecular weight characterization of soluble high performance polyimides. 1. Polymer-solvent-stationary phase interactions in size exclusion chromatography / M. Konáš, T.M. Moy, M.E. Rogers [et al.] // *Journal of*

- Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1995. – V. 33. – № 10. – P. 1429-1439.
219. Advanced polyimide varnish for optical fiber coating fabrication / A. Kosolapov, E. Plastinin, S. Semjonov [et al.] // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2017. – V. 44. – P. 159-162.
220. The photo-optical and electrochemical activity promoted by trifluoromethyl-substituted and ortho-catenated triphenylamine core in poly (ether-imide) s / M.-D. Damaceanu, C.-P. Constantin, M. Bruma, R.S. Begunov // Polymer. – 2018. – V. 151. – P. 34-46.
221. Сапожников, Д. Высокотермостойкие полимерные покрытия световодов / Д. Сапожников, Б. Байминов, Я. Выгодский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2020. – Т. 62. – № 2. – С. 166-173.
222. Высокотехнологичный полиимидный лак для изготовления покрытия волоконного световода / А. Косолапов, Е. Пластинин, С. Семенов [и др.] // Краткие сообщения по физике физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук. – 2017. – Т. 44. – № 6.
223. Matthewson, M.J. Strength measurement of optical fibers by bending / M.J. Matthewson, C.R. Kurkjian, S.T. Gulati // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – V. 69. – № 11. – P. 815-821.
224. Overton, B.J. An optical fiber with advanced polyimide coating / B.J. Overton, F. Gooijer, G. Krabsuis // Proceedings of the 61-th International Wire and Cable Symposium Providence. – 2012. – P. 321-328.
225. Polyimide as anode electrode material for rechargeable sodium batteries / L. Chen, W. Li, Y. Wang [et al.] // RSC advances. – 2014. – V. 4. – № 48. – P. 25369-25373.
226. Polyimides as cathodic materials in lithium batteries: Effect of the chemical structure of the diamine monomer / G. Hernández, M. Salsamendi, S.M. Morozova [et al.] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2018. – V. 56. – № 7. – P. 714-723.

227. Chain engineering-tailored microstructures and lithium storage performance of hydrothermally-synthesized linear polyimides / Q. Zhang, G. Lin, Y. He [et al.] // *Materials Today Chemistry*. – 2020. – V. 17. – P. 100341.
228. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review / D.F. Sanders, Z.P. Smith, R. Guo [et al.] // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – № 18. – P. 4729-4761.

7. ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах:

1. **Chuchalov A.V.**, Bayminov B.A., Folomin A.D., Zabegaeva O.N., Godovikov I.A., Kononova E.G., Kosolapov A.F., Semjonov S.L., Vygodskii Ya.S., Sapozhnikov D.A. Autocatalytic one-step high-temperature synthesis of carboxylated polyimides for in-situ high performance applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 472. – P. 144902.

2. **Чучалов А.В.**, Байминов Б.А., Биличенко Ю.В., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Кононова Е.Г., Бузин М.И., Чайка Е.М., Афанасьев Е.С., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение гомополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах*. – 2021. – Т. 501. – №1. – С. 20-26.

3. **Чучалов А.В.**, Биличенко Ю.В., Байминов Б.А., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение in situ органорастворимых (co)полиимидов на основе 4, 4'-(4, 4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевого ангидрида) в качестве покрытий световодов // *Фотон-экспресс*. – 2021. – Т. 6. – С. 30–31.

4. Фатеев Н. Н., Соломахин В. И., Байминов Б. А., **Чучалов А.В.**, Сапожников Д.А, Выгодский Я.С. Газотранспортные свойства полиимидов с различными боковыми группами // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. – 2020. – Т. 62. – № 2. – С. 274–280.

5. Сапожников Д. А., **Чучалов А. В.**, Байминов Б. А., Шибеева П.А, Чайка Е.М., Бузин М.И., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Выгодский Я.С. Кремнийсодержащие сополиимиды: синтез, свойства и применение в роли покрытий световодов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – Т. 69. – № 8. – С. 1486-1491.

6. Сапожников Д. А., Байминов Б. А., **Чучалов А. В.**, Семенов С.Л., Косолапов А.Ф., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С. Синтез органорастворимых

полиимидов и защитные покрытия световодов на их основе // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 1. – С. 44-52.

Патент:

Чучалов А.В., Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л. Термостабильные защитные покрытия из полиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты // Патент РФ № 2791384 от 07.03.2023 г.

Тезисы докладов:

1. **Чучалов А.В.**, Фоломин А.Д., Сапожников Д.А. Автокаталитический синтез карбоксилсодержащих полиимидов для применения *in situ* в высокотехнологичных материалах // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2024». – Москва, Россия. – 2024. – С. 444.

2. **Чучалов А.В.**, Биличенко Ю.В., Байминов Б.А., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение *in situ* органорастворимых (со)полиимидов на основе 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)- бис-(фталиевого ангидрида в качестве покрытий световодов // ВКВО-2021. – г.Пермь, Россия. –2021. – Т. 6. – С. 30–31.

3. **Чучалов А.В.**, Байминов Б.А., Сапожников Д.А., Биличенко Ю.В., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение полиимидов с различным содержанием боковых COOH-групп // II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» 2021. – Москва, Россия. – 2021. – С. 119.

4. Sapozhnikov D. A., Bayminov B. A., **Chuchalov A. V.**, Kosolapov A. F., Semjonov S. L., Vygodskii Ya. S. Synthesis, Properties and Applications of Co(polyimides) Based on 3,5-Diaminobenzoic Acid // STEPI 11 - Polyimides and High Performance Polymers. – Montpellier, France. – 2019. – P. 130.

5. **Чучалов А.В.**, Байминов Б.А., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Защитные покрытия на основе полиимидов // Международный молодежный научный форум Ломоносов-2020. – Москва, Россия. – 2020. – С. 180.

6. Шибаета П.А., **Чучалов А.В.**, Байминов Б.А., Сапожников Д.А. Синтез, свойства и применение кремнийсодержащих сополиимидов // Международный молодежный научный форум Ломоносов-2020. – Москва, Россия. – 2020. – С. 184.

7. **Чучалов А.В.**, Байминов Б.А., Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Синтез, свойства и применение сополиимидов 3,5-диаминобензойной кислоты // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». – Москва, Россия. – 2019. – С. 231.

8. Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Семенов С.Л., Косолапов А.Ф., Забегаева О.Н., **Чучалов А.В.**, Чайка Е.М., Выгодский Я.С. Синтез и применение некоторых органорастворимых полиимидов // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – Москва, Россия. – 2019. – С. 39.

9. **Chuchalov A.V.**, Bayminov B.A., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Y.S., Kosolapov A.F., Semyonov S.L. Synthesis, properties and applications of copolyimides with dimethylsiloxane fragments of various lengths // Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers. – Moscow, Russia. – 2019. – P. 285.

10. Байминов Б.А., Сапожников Д.А., **Чучалов А. В.**, Алексеева Д.Д., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л., Выгодский Я.С. Новый подход к формированию полиимидных покрытий волоконных световодов. // «Оптические технологии, материалы и системы» Физико-технологического института Московского технологического университета, – Москва, Россия. – 2017. – С. 251.