

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А.Н. ЕСМЕЯНОВА 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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации 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 **Сапожников Дмитрий Александрович**  
руководитель: кандидат химических наук, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН

Официальные **Кузнецов Александр Алексеевич**  
оппоненты: доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

**Светличный Валентин Михайлович**  
доктор химических наук, руководитель лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений

Ведущая **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
организация: высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится «05» июня 2025 г. в 11:00 на заседании Диссертационного совета 24.1.161.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН и на официальном сайте института: <https://ineos.ac.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 года.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.161.02,  
кандидат химических наук

Беломоина Н.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последнее десятилетие значительное внимание исследователей уделяется синтезу и применению полиимидов с боковыми карбоксильными группами (КПИ). Это обусловлено тем, что наличие дополнительных функциональных групп открывает возможность дальнейшей модификации КПИ, сохраняя традиционные ценные свойства полиимидов. Они перспективны в создании газоразделительных и первапорационных мембран, гидро- и аэрогелей, покрытий, компонентов электрохимических устройств и т.д.

**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). Циклодегидратацию ПАК, приводящую к образованию КПИ, осуществляют термическим или химическим способом. Однако такой подход имеет ряд недостатков, включающих нестабильность и сложность хранения ПАК, кроме того, в полученном полимере зачастую остаются незаиклизовавшиеся 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, использования 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 специальной вытяжной башне высотой 9 м 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 на основе 3,5-диаминобензойной кислоты.
- Синтез широкого круга высокомолекулярных карбоксилсодержащих гомо- и сополиимидов с варьируемой степенью карбоксилирования.
- 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.), STEPI 11 - 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.).

**Публикации.** 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования, поставлены задачи и определены цели диссертационной работы, отмечена их научная новизна и практическая значимость.

В **литературном обзоре** описаны методы синтеза карбоксилсодержащих полиимидов, их свойства, а также возможные способы пост-полимеризационной модификации. Рассмотрены области их применения.

В **экспериментальной части** приведены методики очистки растворителей, мономеров, вспомогательных веществ. Описаны синтезы модельного соединения и

карбоксилсодержащих (со)полиимидов, изготовление защитных покрытий кварцевых волокон, а также газоразделительных мембран. Представлены методы исследования свойств полимеров, световодов с полиимидными покрытиями и газоразделительных мембран.

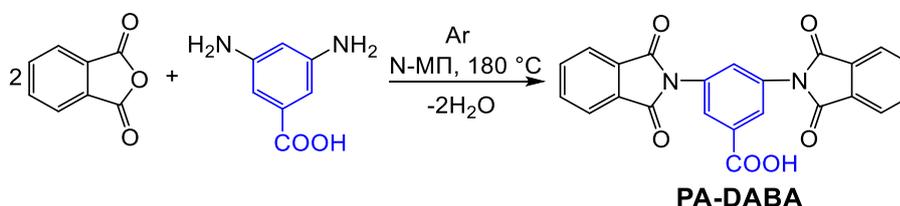
## Обсуждение результатов

### 1. Синтез и свойства карбоксилсодержащих полиимидов

Одностадийный синтез КПИ, как правило, проводят в *m*-крезоле, с использованием катализатора (изохинолина, бензойной кислоты и др.), что требует дальнейшего выделения и очистки полимера. В данном исследовании предпринята попытка синтеза высокомолекулярных КПИ в *N*-метил-2-пирролидоне (*N*-МП) или *N*-бутил-2-пирролидоне (*N*-БП) без добавления катализатора.

#### 1.1. Синтез модельного соединения

С целью оценки активности COOH-групп диаминобензойной кислоты (DABA) в образовании имидных циклов на первой стадии исследования изучено ее взаимодействие с фталевым ангидридом (РА) в *N*-МП (рис. 1). Через 30 мин. реакции наблюдалось выпадение осадка, выход которого составил 97 %. Строение **РА-DABA** подтверждено с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК-спектроскопии и свидетельствует об успешной количественной имидизации.



**Рис. 1.** Схема синтеза модельного соединения.

Для сравнения проведена реакция РА и некарбоксилированного *m*-фенилендиамин. Образование осадка, представляющего собой полностью имидизованный 2,2'-(1,3-фенилен)бис(изоиндолин-1,3-дион), происходило через 3 ч, а выход целевого продукта составил 40 % после 4 ч. Меньшее время синтеза и больший выход **РА-DABA** свидетельствуют о каталитической активности карбоксильных групп DABA в процессе имидизации.

Обнаруженный эффект и хорошая растворимость различных КПИ, в отличие от **РА-DABA**, послужили поводом для изучения возможности образования высокомолекулярных полимеров в *N*-МП без какого-либо дополнительно вводимого катализатора.

## 1.2. Синтез карбоксилсодержащих полиимидов

Методом одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в N-МП синтезированы и охарактеризованы (со)полиимиды различного строения (рис. 2). Строение полученных КПИ подтверждено методами ИК-,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

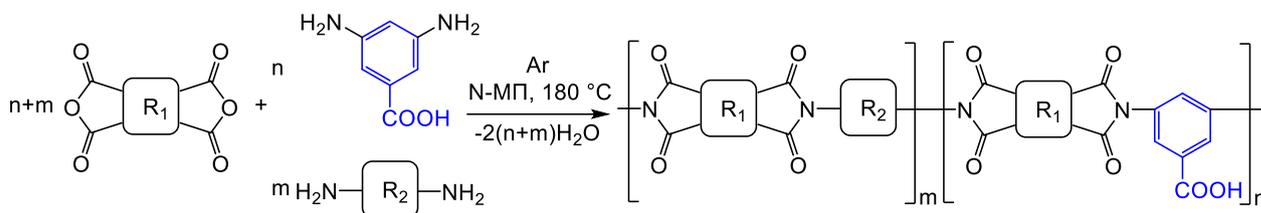


Рис. 2. Общая схема синтеза КПИ.

### 1.2.1. Жесткоцепные карбоксилированные гомополиимиды

Диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты (PMDA) и диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (BTDA) являются самыми доступными и широко используемыми в синтезе ПИ. Оценена возможность синтеза гомополимеров **PMDA-DABA**, **BTDA-DABA**, а также **NTCDA-DABA** (рис. 3).

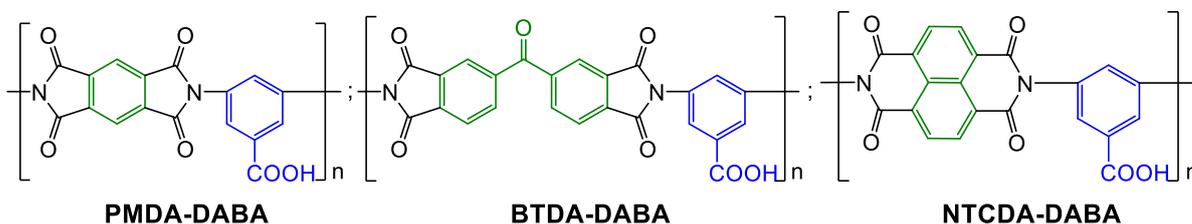


Рис. 3. Жесткоцепные гомополиимиды на основе DABA.

Вследствие высокой жесткости макромолекул, **PMDA-DABA**, **BTDA-DABA** и **NTCDA-DABA** выпадали в осадок в ходе реакции и были нерастворимы в различных органических растворителях даже при нагревании.

### 1.2.2. Карбоксилсодержащие полиимиды с гибкими мостиковыми группами

Повысить растворимость КПИ возможно введением простых эфирных или изопропилиденовых групп. На примере диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (ODPA) было показано, что мостиковые простые эфирные группы улучшают растворимость КПИ, повышая общую гибкость полимерной цепи, что позволило получить органорастворимый высокомолекулярный полимер **ODPA-DABA** через 5 ч реакции без дополнительно вводимого катализатора ( $\eta_{ln} = 0,95$  дл/г, рис. 7а).

Для дальнейшего повышения гибкости полимерной цепи использованы диангидриды и диамины, содержащие большее число простых эфирных связей и изопропилиденовых групп. Синтезирована серия высокомолекулярных КПИ ( $\eta_{in} = 0,5 - 0,7$  дл/г) на основе коммерчески доступного 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис-фталевого ангидрида (BPADA) и DABA (рис. 4).

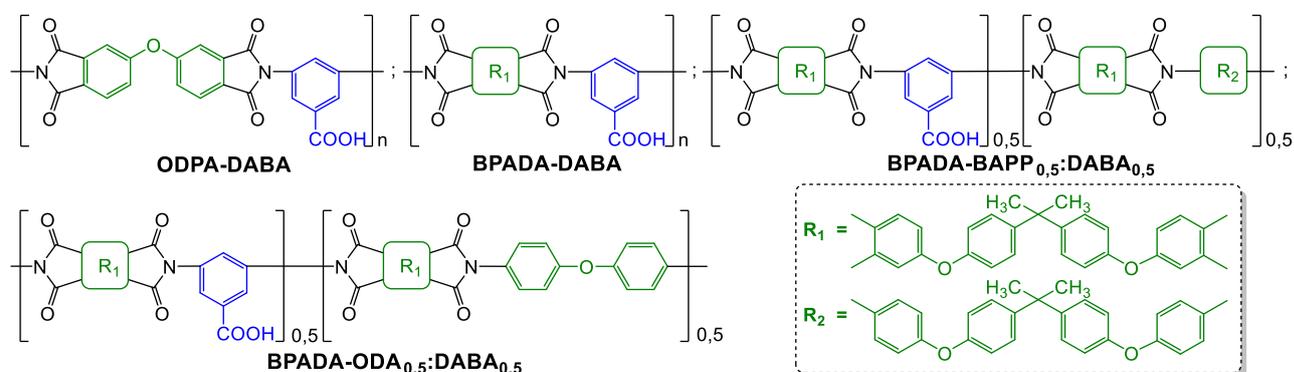


Рис. 4. (Со)полиимиды на основе BPADA и ODPA-DABA.

Включение гибких диметилсилоксановых фрагментов придает полиимидам такие привлекательные свойства как низкое водопоглощение, устойчивость к атомарному кислороду, низкие диэлектрические постоянные. На основе 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (APTMDS) получена серия КПИ различного строения (рис. 5). Увеличение доли APTMDS понижает  $\eta_{in}$  формирующихся КПИ (0,2 – 0,5 дл/г), что вызвано повышением гибкости полимерных цепей.

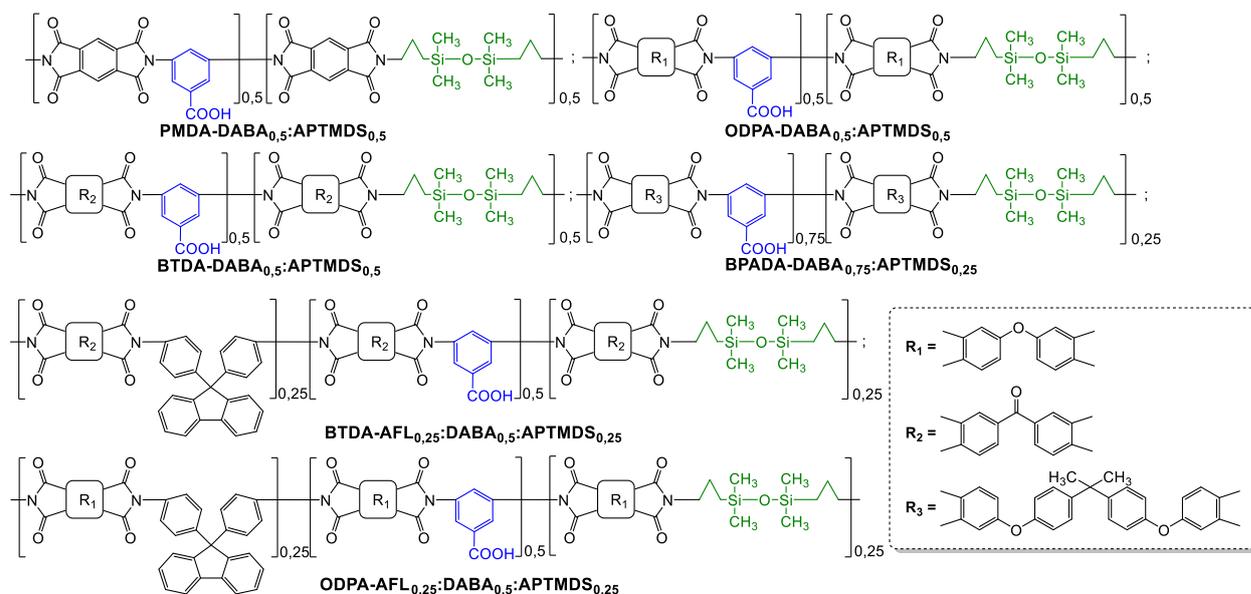


Рис. 5. Кремнийсодержащие КПИ.

### 1.2.3. Карбоксилсодержащие полиимиды с боковыми кардовыми группами

Существенно повысить растворимость гомополиимидов, не снижая показатели тепло- и термостойкости, удалось за счет использования кардовых сомономеров – 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (AFL) и 3,3-бис-(4-аминофенил)фталида (APH) (рис. 6).

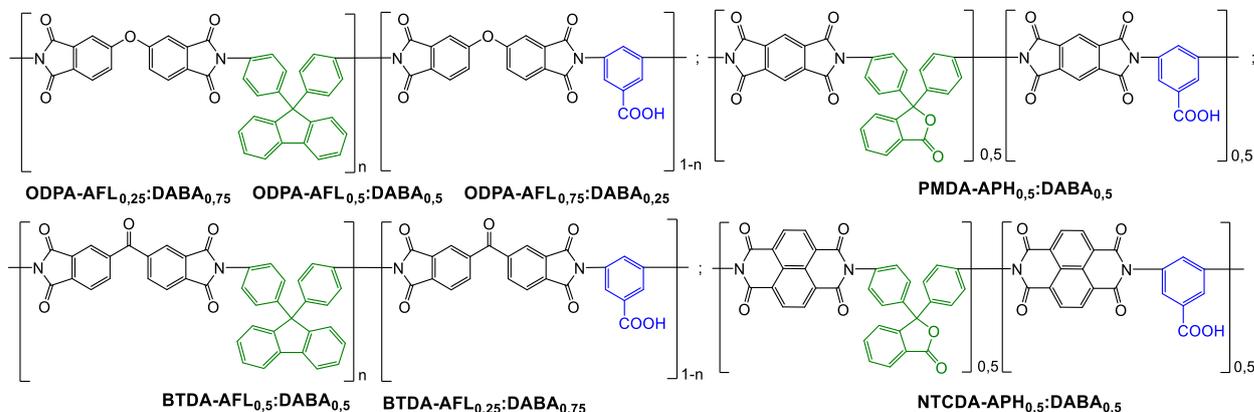


Рис. 6. Кардовые КПИ.

Для установления роли COOH-групп изучена скорость нарастания молекулярной массы (ММ) различных КПИ, отличающихся соотношением фрагментов AFL и DABA: 0,75:0,25 (ODPA-AFL<sub>0,75</sub>:DABA<sub>0,25</sub>), 0,50:0,50 (ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>), 0,00:1,00 (ODPA-DABA) и 1,00:0,00 (ODPA-AFL, для сравнения). Для некарбосилированного ODPA-AFL значение  $\eta_{ln}$  выходит на плато через 3 ч реакции и не превышает 0,4 дл/г (рис. 7а), что недостаточно для проявления хороших механических свойств. Добавление DABA в качестве сомономера позволяет получить более высокомолекулярные сополимеры. При этом рост  $\eta_{ln}$  пропорционален проценту DABA в исходной смеси мономеров (рис. 7а).

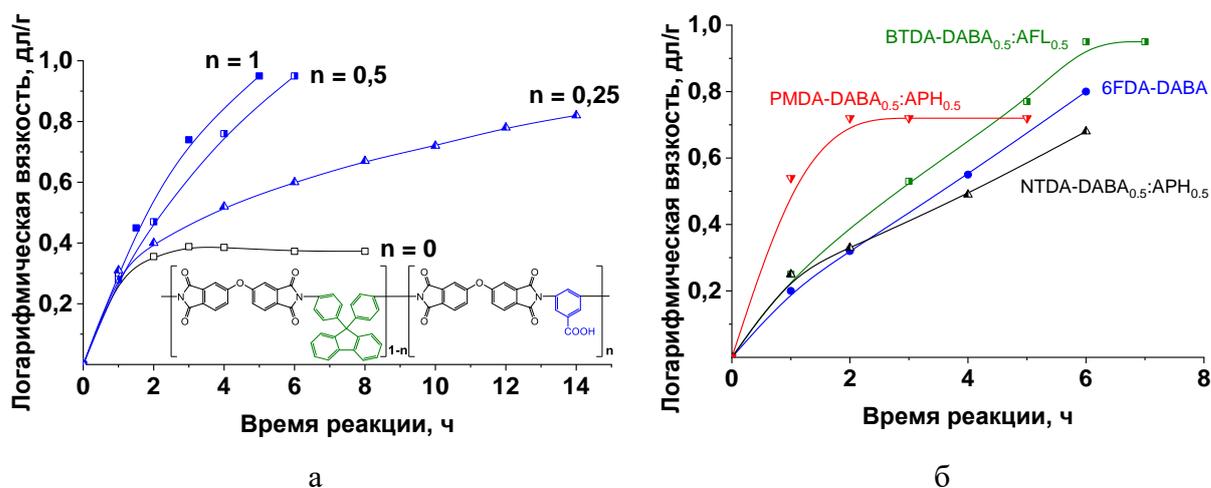


Рис. 7. Зависимость скорости нарастания  $\eta_{ln}$  от содержания фрагментов DABA (а) и строения КПИ (б).

Данные результаты свидетельствуют об участии карбоксильных групп DABA в образовании имидных циклов подобно широко используемым кислотным катализаторам и указывают на автокаталитический синтез КПИ.

Скорость нарастания молекулярной массы КПИ зависит не только от содержания DABA, но и от используемого диангирида ТКК. Несмотря на то, что BTDA ( $E_a = 1,55$  эВ) более реакционноспособен, чем ODPА ( $E_a = 1,30$  эВ), **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** и **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** имеют схожие зависимости  $\eta_{ln}$  от времени реакции (рис. 76). Еще более активен PMDA, его  $E_a$  составляет 1,90 эВ. Это подтверждается самым высоким начальным ростом  $\eta_{ln}$  для **PMDA-AFT<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>**, которая достигает 0,54 дл/г уже через 1 ч реакции и 0,72 дл/г через 2 ч. Однако дальнейшего увеличения  $\eta_{ln}$  не происходит (рис. 76), что, по-видимому, является следствием жесткости макромолекул и образования высоковязкого раствора.

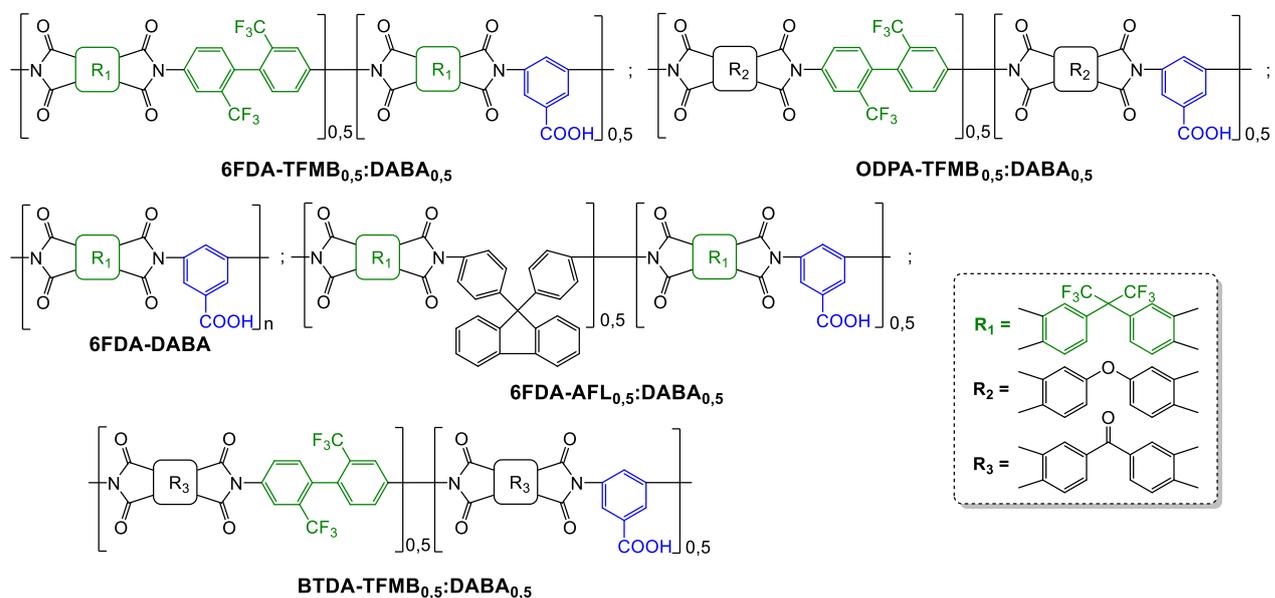
Изучена возможность применения DABA в синтезе КПИ с шестичленными имидными циклами, отличающимися более высокой гидролитической стабильностью. Известно, что диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (NTCDA) обладает низкой реакционной способностью из-за высокой стабильности шестичленного ангидридного цикла. Тем не менее после 4 ч поликонденсации нам удалось получить высокомолекулярный **NTCDA-APH<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** ( $\eta_{ln} = 0,7$  дл/г, рис. 76).

Для оценки возможности масштабирования разработанного подхода апробирован синтез **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** в лабораторном реакторе объемом 20 л. Было получено 1,9 кг полимера (7,6 кг лака), характеризующегося  $\eta_{ln} = 0,6$  дл/г, которой достаточно для формирования высокопрочных пленок. Стоит отметить, что такое значение вязкости достигнуто на мономерах без предварительной очистки, что дополнительно подтверждает технологичность и масштабируемость разработанного автокаталитического метода синтеза КПИ.

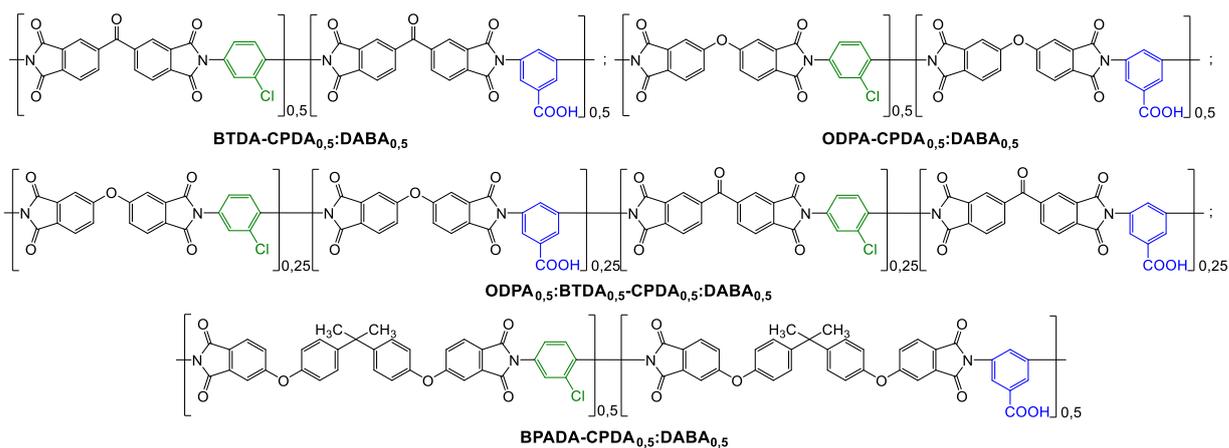
#### 1.2.4. Галогенсодержащие КПИ

Использование фтор- и хлорсодержащих мономеров, например, диангирида 3,3',4,4'-тетракарбосидифенил-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана-2 (6FDA), должно способствовать улучшению растворимости в органических растворителях, сохраняя на высоком уровне термические и механические характеристики, а также увеличению газопроницаемости формируемых из КПИ мембран. Синтезирована серия высокомолекулярных КПИ ( $\eta_{ln} = 0,7 - 1,0$  дл/г), содержащих трифторметильные группы в

ангидридном и аминном компонентах (рис. 8). На примере **6FDA-DABA** установлено, что молекулярная масса полимера монотонно нарастает и через 6 ч реакции значение  $\eta_{ln}$  достигает 0,8 дл/г (рис. 7б).



Хлорсодержащие КПИ в дополнение к доступности мономеров обладают схожими с фторсодержащими аналогами свойствами. В качестве сомономера был выбран 2-хлор-*n*-фенилендиамин (CPDA) – мономер, производимый в РФ. Синтезированные хлорсодержащие КПИ (рис. 9) имеют достаточную для формирования прочных пленок ММ ( $\eta_{ln} = 0,4 - 0,6$  дл/г), однако несколько ниже, чем для фторсодержащих.

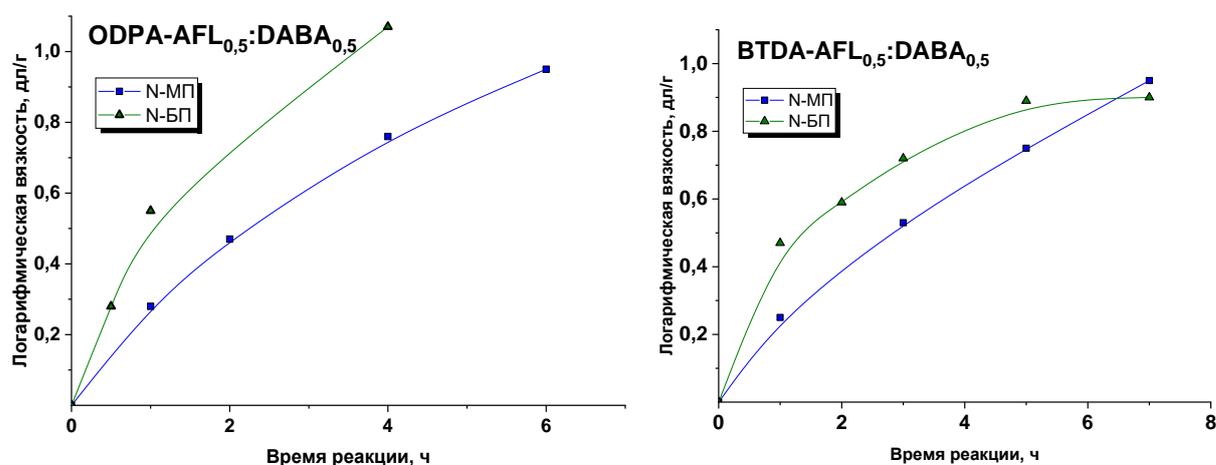


Вероятнее всего, это обусловлено стерическими препятствиями, создаваемыми атомами хлора в *орто*-положении к одной из аминогрупп CPDA.

### 1.3. Синтез карбоксилсодержащих полиимидов в N-бутил-2-пирролидоне

В качестве альтернативного растворителя при синтезе КПИ апробирован N-бутил-2-пирролидон (N-БП). Данный растворитель обладает меньшей токсичностью для человека и биodeградируем, кроме этого он более гидрофобный и высококипящий, чем N-МП, что делает его привлекательным кандидатом в роли реакционной среды не только при получении КПИ [*Green Chemistry*. – 2021. – V. 23. – № 19. – P. 7515-7521.].

Для **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** и **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** сопоставлена зависимость  $\eta_{ln}$  полимеров, формирующихся в N-МП и N-БП (рис. 10).



**Рис. 10.** Зависимость  $\eta_{ln}$  **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** и **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** от времени реакции в N-МП и N-БП при 180 °С.

Скорость нарастания молекулярной массы КПИ выше при проведении реакции в N-БП (рис. 10). Уже через 1 ч  $\eta_{ln}$  **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** составила 0,6 дл/г, а через 4 ч реакции – 1,1 дл/г. Для **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** также наблюдается увеличение скорости реакции на начальной стадии, но через 5 ч значения  $\eta_{ln}$  выходят на плато. Предположительно, уменьшение времени достижения более высокомолекулярных продуктов реакции в N-БП связано с его большей гидрофобностью, по сравнению с N-МП, что способствует лучшему удалению воды из реакционной среды и смещению равновесия в сторону желаемого продукта.

В N-БП успешно синтезированы высокомолекулярные КПИ различного строения. 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. Высокомолекулярные КПИ ( $\eta_{ln} = 0,6 \div 1,1$  дл/г) образуются за 2 – 6 ч реакции без добавления катализатора, что позволяет использовать полученные

полиимидные лаки *in situ* в изготовлении различных материалов. Установлено, что **NTCDA-APN<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** с шестичленными имидными циклами имеет ограниченную растворимость в N-МП и, как и **ODPA-DABA**, выпадает в осадок в ходе реакции. Это приводит к получению полимера с невысоким значением ММ ( $\eta_{in} = 0,2$  дл/г). При этом получаемые **NTCDA-APN<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** и **ODPA-DABA** растворимы в N-МП.

#### 1.4. Свойства карбоксилсодержащих полиимидов

##### 1.4.1. Растворимость карбоксилсодержащих полиимидов

Как уже упоминалось выше, жесткоцепные гомополиимиды **PMDA-DABA**, **BTDA-DABA** и **NTCDA-DABA** выпадают в осадок через 1 – 1,5 ч реакции при 180 °С и нерастворимы в различных органических растворителях даже при нагревании. Придать растворимость КПИ оказалось возможным за счет введения гибких мостиковых групп, а также боковых трифторметильных, кардовых и прочих объемных заместителей (табл. 1).

**Таблица 1** – Растворимость карбоксилсодержащих полиимидов

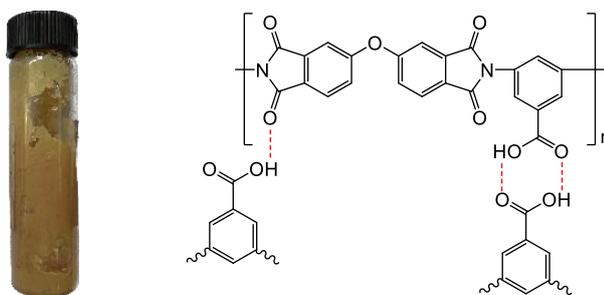
| КПИ  | N-МП | ДМСО | ДМАА | ДМФА | ЦГН |
|--|------|------|------|------|-----|
| Жесткоцепные                                   | –    | –    | –    | –    | –   |
| С простой эфирной и изопропилиденовой группами | ++   | ++   | ++   | ++   | +   |
| С диметилсилоксановыми фрагментами             | ++   | ++   | ++   | +    | +   |
| С боковыми кардовыми группами                  | ++   | ++   | ++   | ++   | +   |
| С трифторметильными группами                   | ++   | ++   | ++   | +    | +   |
| Хлорсодержащие                                 | ++   | ++   | ++   | +    | +   |

Примечание: “++” - все КПИ растворимы; “+” - некоторые КПИ растворимы; “–” – все КПИ нерастворимы

Таким образом, использование сомономеров с гибкими и/или объемными фрагментами позволяет получать КПИ, растворимые в N-МП, ДМФА, ДМСО, ДМАА и ЦГН.

##### 1.4.2. Стабильность растворов карбоксилсодержащих полиимидов

Большинство КПИ образуют стабильные растворы в N-МП. Однако было обнаружено, что раствор **ODPA-DABA** желируется в течение нескольких часов, что, по-видимому, обусловлено образованием водородных связей (рис. 11). Такой гель переходит в раствор при добавлении N-МП и нагревании, но, в дальнейшем, он также нестабилен.

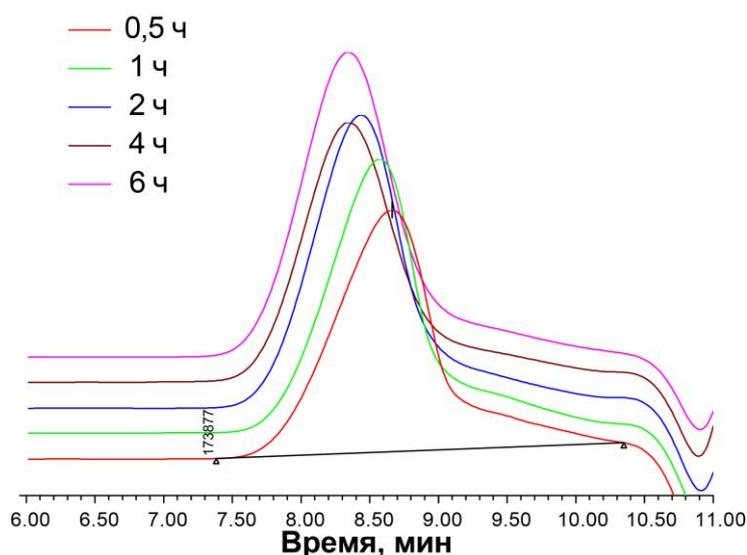


**Рис. 11.** Гель на основе **ODPA-DABA** и возможная схема образования водородных связей.

Полученный после проведения реакции раствор **PMDA-AFT<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>**, также как и раствор **ODPA-DABA**, склонен к гелеобразованию. Однако, в отличие от **ODPA-DABA**, формирующийся гель легко переходит обратимо в раствор при нагревании без добавления новой порции растворителя.

### 1.4.3. Молекулярно-массовые характеристики карбоксилсодержащих полиимидов

Значения  $\eta_{in}$  КПИ, за исключением содержащих гибкие диметилсилоксановые фрагменты, варьируются в диапазоне 0,7 – 1,0 дл/г и соответствуют высоким молекулярным массам ( $M_w = 151 - 373$  кДа,  $M_n = 31 - 90$  кДа), определенным методом гель-проникающей хроматографии. Полученные КПИ характеризуются моно- или полимодальным молекулярно-массовым распределением и полидисперсностью 2,8 – 5,5. Стоит отметить, что один из описанных ранее самых высокомолекулярных **6FDA-DABA** характеризовался  $M_w = 105$  кДа и был получен двухстадийным методом при 24-часовой высокотемпературной имидизации. Новый подход позволяет достичь  $M_w = 356$  кДа для того же КПИ за 6 ч реакции при 180 °С. Молекулярная масса монотонно нарастает в ходе реакции и коррелирует со значениями  $\eta_{in}$  (рис. 12).



**Рис. 12.** Изменение ММР **6FDA-DABA** в ходе реакции.

#### 1.4.4. Тепло- и термостойкость карбоксилсодержащих полиимидов

Полученные кардовые и галогенсодержащие КПИ обладают высокой тепло- и термостойкостью. Температуры стеклования ( $T_c$ ) и 10 %-ой потери массы ( $T_{10\%}$ ), определенные методами ТМА и ТГА, находятся в диапазонах 290 – 360 °С и 470 – 540 °С соответственно. Включение в строение КПИ сильных электроноакцепторных трифторметильных фрагментов в составе 6FDA и TFMB несколько снижает термостойкость полимеров, что, по-видимому, вызвано большей поляризуемостью макромолекул.

На серии **ODPA-DABA**, **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>**, **ODPA-AFL<sub>0,75</sub>:DABA<sub>0,25</sub>** показано, что с увеличением фрагментов DABA происходит снижение  $T_c$  с 357 до 322 °С, а  $T_{10\%}$  с 560 до 520 °С (рис. 13). В первом случае это обусловлено бóльшим вкладом *мета*-замещения в основной цепи макромолекул по сравнению с водородными связями, а во втором – первостепенной потерей массы за счет декарбоксилирования.

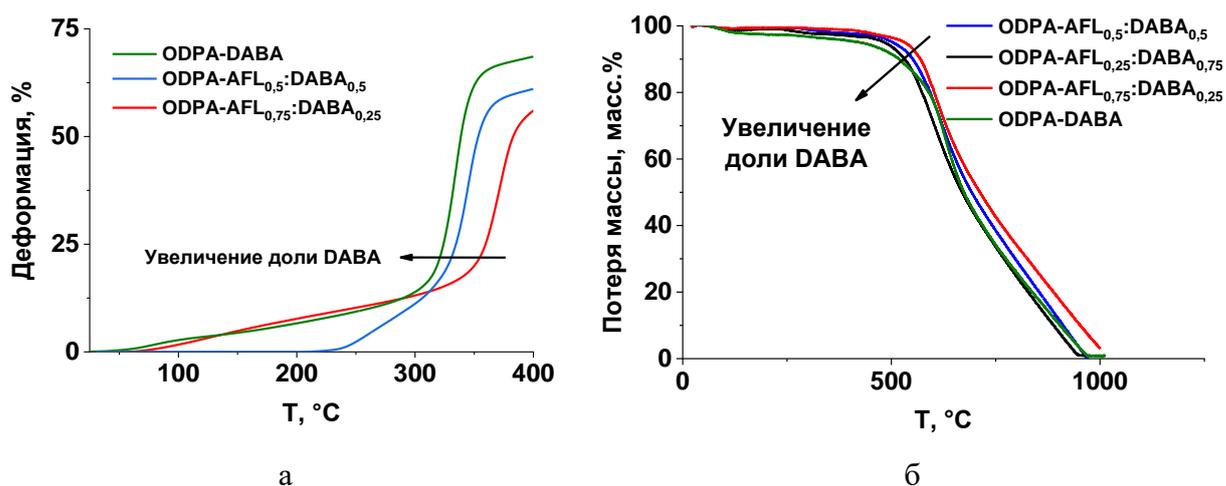


Рис. 13. Кривые ТМА (а) и ТГА (б), демонстрирующие снижение тепло- и термостойкости полимеров с увеличением доли DABA.

По сравнению с КПИ на основе ODPA и BTDA полученные высокомолекулярные полимеры из ВРАДА ( $\eta_{ln} = 0,6 - 0,7$  дл/г) характеризуется меньшими значениями тепло- и термостойкости ( $T_c = 230 - 270$  °С,  $T_{10\%} = 470 - 530$  °С), что вызвано наличием значительной доли простых эфирных связей и алифатических фрагментов. При использовании в качестве сомономеров диаминов с аналогичными группами (4,4'-оксидианилин, 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксидианилин)  $T_c$  снижается до 230 °С.

Введение гибких диметилсилоксановых фрагментов ожидаемо в еще большей степени сказывается на снижении температур стеклования и термостойкости КПИ:  $T_c = 180 - 240$  °С,  $T_{10\%} = 420 - 510$  °С.

#### 1.4.5. Свойства пленок из карбоксилсодержащих полиимидов

Механические свойства пленок, отлитых из растворов КПИ, изменяются в широких диапазонах: предел прочности при разрыве составляет 80 – 140 МПа, модуль упругости при растяжении 1,0 – 1,8 ГПа, относительное удлинение при разрыве 8 – 76 %. Варьированием исходных мономеров можно добиться желаемой прочности и деформируемости.

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 при растяжении (1,4→1,2 ГПа). Пленки из **ODPA-DABA** и **6FDA-DABA**, содержащие COOH-группу в каждом повторяющемся звене, обладают наибольшей прочностью при разрыве (140 МПа). Наблюдаемый рост прочности является следствием образования межмолекулярных водородных связей, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.

## 2. *In situ* применение карбоксилсодержащих полиимидов

### 2.1. Защитные покрытия кварцевых световодов<sup>1</sup>

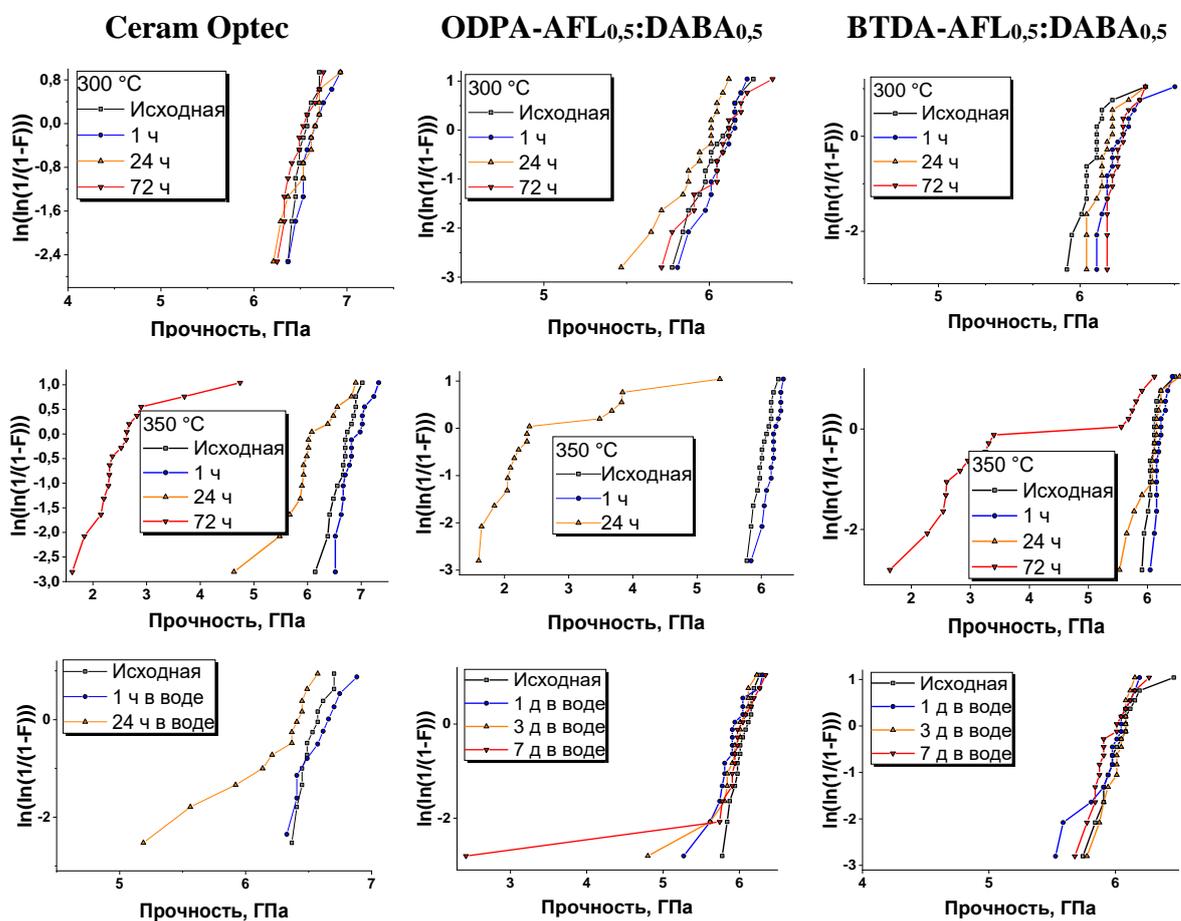
Полученные растворы полимеров использовали *in situ* для формирования защитных покрытий кварцевого оптического волокна на специальной установке. Толщина полиимидного покрытия после однократного нанесения лака составляла 10 – 18 мкм, что соответствовало требуемым значениям. Это обеспечивает дополнительные технологические преимущества перед традиционно используемыми растворами ПАК, требующими многократного нанесения, специальных условий хранения и т.д.

Для оценки качества покрытий и их стабильности методом двухточечного изгиба определяли прочность защищенных оптических волокон до и после воздействия температуры или деионизированной воды и сравнивали с коммерческим аналогом фирмы Ceram Optec. Среди протестированных полимеров **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** и **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** формировали наиболее устойчивые покрытия кварцевого оптического волокна. Измеренные значения прочности оптических волокон представлены на рис. 14 в

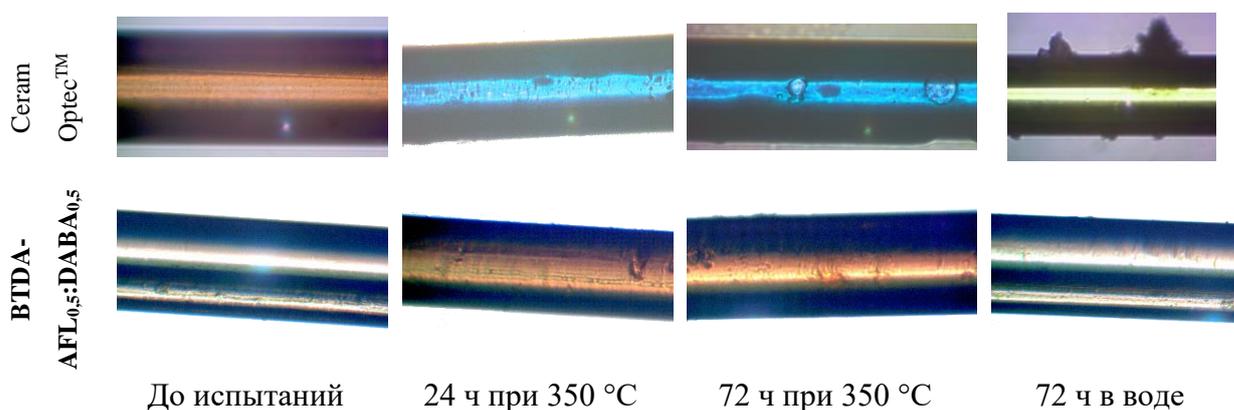
---

<sup>1</sup> Совместно с Научным центром волоконной оптики им. Е.М. Дианова РАН

виде распределений Вейбулла. Начальная прочность волокна с новыми полиимидными покрытиями несколько уступает коммерческому аналогу Ceram Optec. Нагрев образцов при 300 °С до 72 ч не влияет существенно на их свойства, что свидетельствует о стабильности покрытий. Прочность коммерческих световодов и световодов, защищенных **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>**, снижается на ~10 % и ~50 %, соответственно, после термообработки при 350 °С в течение 24 ч. Для образцов с покрытием из **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** прочность сохраняется неизменной. В результате такого воздействия анализируемые покрытия видоизменяются: темнеют и появляются заметные неоднородности или дефекты (рис. 15). Разработанные полиимидные покрытия, в отличие от коммерческого продукта, сохраняют прочность волокна, близкую к исходной, даже после 168 ч выдержки в воде и не претерпевают визуальных изменений (рис. 14, 15).



**Рис. 14.** Прочность образцов световодов фирмы Ceram Optec и с покрытием из **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** и **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** до и после термических (300 и 350 °С) и гидролитических испытаний, в виде графиков Вейбулла ( $F$  – накопленная вероятность разрушения световода).



**Рис. 15.** Коммерческий световод и световод с покрытием из **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** до и после термических и гидролитических испытаний.

Использование растворов КПИ *in situ* существенно упрощает процесс изготовления первичных защитных покрытий кварцевых оптических волокон. При этом разработанные покрытия обладают большей термической и гидролитической стабильностью по сравнению с коммерческим аналогом. Эти преимущества обеспечат более надежную работу волоконно-оптических датчиков и продлят срок их службы.

## 2.2. Газотранспортные свойства мембран на основе карбоксилсодержащих полиимидов<sup>2</sup>

КПИ перспективны и в качестве высокоэффективных мембранных материалов с превосходной стойкостью к пластификации по сравнению с коммерческими аналогами. Изучена газопроницаемость некоторых КПИ по таким газам, как O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He, и CH<sub>4</sub>. Высокая плотность упаковки полимерных цепей с большим количеством водородных связей в мембране из гомополимера **ODPA-DABA** обеспечивает экстремально высокую селективность по паре газов гелий/метан, равную 755, и невысокую проницаемость по всем газам (табл. 2).

С целью повышения газопроницаемости за счет увеличения доли свободного объема в строение КПИ были включены флуореновые и трифторметильные группы, а также атомы хлора. Так, введение флуоренового фрагмента (**ODPA-AFL<sub>0,5</sub>-DABA<sub>0,5</sub>**) компенсирует сильные межцепные взаимодействия карбоксильной группы и ODPA и привносит долю свободного объема, что увеличивает газопроницаемость полимера на порядок почти по всем газам. Введение же боковых атомов хлора (**ODPA-CPDA<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>**) в гораздо меньшей степени сказывается на повышении газопроницаемости мембраны.

<sup>2</sup> Совместно с ООО "ТЕКОН МТ" и Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

**Таблица 2** – Транспортные свойства пленок из КПИ.

| КПИ   | Коэффициент проницаемости, Баррер |                |                 |       |                 | Идеальная селективность        |                                 |                                  |                   |                    |                                 |
|---|-----------------------------------|----------------|-----------------|-------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
|   | O <sub>2</sub>                    | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | He    | CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | He/N <sub>2</sub> | He/CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> |
| <b>ODPA-DABA</b>                                  | 0,05                              | 0,006          | 0,20            | 2,08  | 0,003           | 8,35                           | 35,06                           | 73,62                            | 359,87            | 755,74             | 2,10                            |
| <b>ODPA-AFL<sub>0,5</sub>-DABA<sub>0,5</sub></b>  | 0,59                              | 0,06           | 1,64            | 9,51  | 0,03            | 9,35                           | 25,99                           | 54,17                            | 151,11            | 314,89             | 2,08                            |
| <b>ODPA-AFL<sub>0,5</sub>-DABA<sub>0,5</sub>*</b> | 0,45                              | 0,04           | 1,28            | 8,52  | 0,02            | 10,9                           | 32,1                            | 63,82                            | 213,03            | 426,05             | 2,00                            |
| <b>ODPA-CPDA<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub></b> | 0,10                              | 0,01           | 0,61            | 2,99  | 0,007           | 8,76                           | 51,33                           | 84,28                            | 250,42            | 411,20             | 1,64                            |
| <b>6FDA-DABA</b>                                  | 2,36                              | 0,54           | 11,28           | 31,35 | 0,23            | 4,38                           | 20,95                           | 48,29                            | 58,22             | 134,19             | 2,30                            |
| <b>6FDA-AFL**</b>                                 | 7,24                              | 1,34           | 21,45           | 34,77 | 1,45            | 5,42                           | 16,07                           | 14,82                            | 26,05             | 24,02              | 0,92                            |
| <b>6FDA-CPDA**</b>                                | 6,80                              | 1,30           | 37,34           | 29,56 | 1,09            | 5,25                           | 28,84                           | 34,20                            | 22,83             | 27,07              | 1,19                            |
| <b>6FDA-TFMB<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub></b> | 8,3                               | 1,7            | 42              | 80    | 1,1             | 4,88                           | 24,71                           | 38,18                            | 47,06             | 72,73              | 1,55                            |

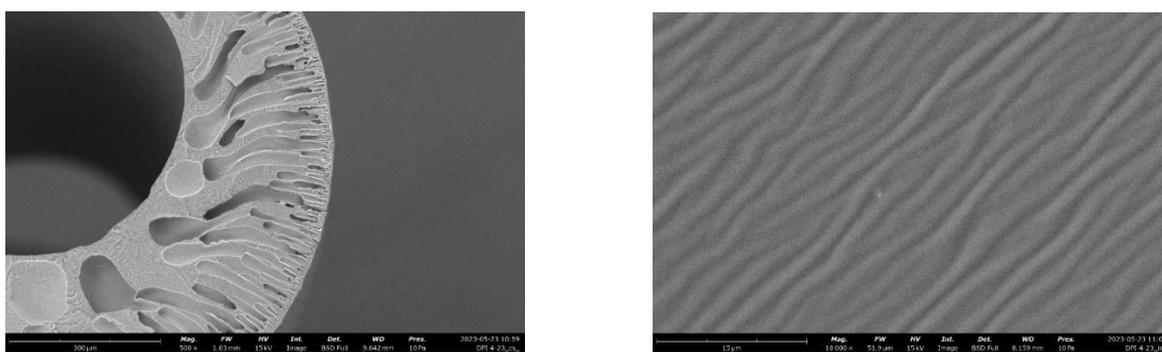
\* Сшитая мембрана за счет декарбоксилирования (300 °С, 4 ч, вакуум).

\*\* Некарбоксилированные ПИ приведены для сравнения.

Для повышения химической стойкости мембран, увеличения селективности, а также для улучшения механических свойств используют сшивку полимера. Сшивка мембраны **ODPA-AFL<sub>0,5</sub>-DABA<sub>0,5</sub>** за счет декарбоксилирования привела к возрастанию ее селективности по всем парам газов и незначительному снижению проницаемости, что вызвано уменьшением свободного объема полимера.

Газопроницаемость по гелию для **6FDA-DABA** и некарбоксилированных аналогов (**6FDA-AFL** и **6FDA-CPDA**) остается примерно одинаковой (29,6 – 34,7 Баррер) за счет малых размеров молекулы гелия. 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, что согласуется с результатами механических испытаний пленок. Этим же обусловлена относительно высокая селективность мембран из **6FDA-DABA** по паре газов азот/метан (2,3) в отличие от некарбоксилированных ПИ (0,9 – 1,2).

Для высокофторированной мембраны на основе **6FDA-TFMB<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** наблюдается существенное повышение газопроницаемости по всем газам при сохранении селективности (табл. 2), что обеспечивается значительным увеличением свободного объема в полимерной пленке. В ИНХС РАН *in situ* из раствора **6FDA-TFMB<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>** в N-БП были успешно изготовлены полволоконные мембраны, испытание которых продолжается (рис. 16).



**Рис. 16.** Микрофотографии полволоконной мембраны, сформованной из **6FDA-TFMB<sub>0,5</sub>:DABA<sub>0,5</sub>**.

Полученные результаты показывают перспективность использования КПИ в изготовлении мембран, в том числе для разделения природного газа.

## 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<sub>n</sub>-ДАВА<sub>1-n</sub>** 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<sub>0,5</sub>:ДАВА<sub>0,5</sub>** обеспечивает проницаемость по  $O_2 = 8,3$ ,  $N_2 = 1,7$ ,  $CO_2 = 42$ ,  $He = 80$ ,  $CH_4 = 1,1$  Баррер.

7. Показана масштабируемость разработанного метода получения карбоксилсодержащих полиимидов. В 20 л реакторе успешно осуществлен синтез 1,9 кг высокомолекулярного **BTDA-AFL<sub>0,5</sub>-ДАВА<sub>0,5</sub>** (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.

## 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 (со)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-(фталеиевого 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 СООН-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. Шибеева 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.