

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2024 г. А. М. Пичугин<sup>а, \*</sup>, Е. М. Сухарева<sup>а</sup>, А. Д. Дубинина<sup>а</sup>, Ю. М. Мкртчян<sup>а</sup>,  
А. О. Панов<sup>а</sup>, Е. А. Алыкова<sup>а</sup>, Е. Н. Савельев<sup>а</sup>, В. М. Светличный<sup>б</sup>, И. А. Новаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный технический университет 400005 Волгоград, пр. им. Ленина, 28

<sup>б</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., 31

\*e-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята в печать 11.09.2024 г.

Показано, что в условиях одностадийной высокотемпературной циклизации в смеси растворителей сульфолан–толуол адамантансодержащие диамины проявляют высокую реакционную способность. На их основе были синтезированы полиимиды со значениями приведенной вязкости (1.3–1.4 дл/г), пленки на основе которых обладают хорошими термическими свойствами и низким индексом желтизны (1.1–1.2).

DOI: 10.31857/S2308113924030037, EDN: LVLIDH

### ВВЕДЕНИЕ

Полиимиды активно применяют во многих областях, среди которых аэрокосмическая промышленность и автомобилестроение – области высоких технологий [1–8]. Однако так называемые ароматические ПИ-пленки, обычно желтого или темно-коричневого цвета, имеют плохой оптический коэффициент пропускания, обусловленный образованием комплекса с переносом заряда между электронодонорным фрагментом диамина и электроноакцепторным фрагментом диангидрида [9–11], что ограничивает их использование в микроэлектронике и оптоэлектронике.

Оптическую прозрачность ПИ можно улучшить введением в полиимидные цепи фторсодержащих заместителей, таких как трифторметильные, гексафторизопротильные или перфторгруппы [12–16] гибких связей [17–21], алифатической (алициклической) структуры [22–26], несимметричных звеньев [27, 28], метазамещенных структур [29, 30], объемных боковых групп [31–33] или некомпланарных структур [34, 35]. Среди приведенных стратегий самыми эффективными признаются введение трифторметильных и алициклических фрагментов в структуру полимера. Однако ПИ на основе фторсодержащих диаминов имеют слабую окраску, а низкая реакционная способность не дает

возможности получать их с высокой молекулярной массой без использования катализатора, который, в свою очередь, способствует увеличению индекса цветности и уменьшению прозрачности ПИ-пленок [36]. Вместе с тем введение адамантансодержащих фрагментов в состав макромолекул повлечет за собой образование прозрачных бесцветных ПИ, при некотором ухудшении термических свойств. По мнению авторов работы [36], комбинирование адамантансодержащего и фторсодержащего диаминов в качестве сомономеров вызывает синергетический эффект и позволяет получать ПИ с высоким комплексом эксплуатационных характеристик.

Так, в работе [37] показано, что ведение адамантансодержащего диамина в структуру ПИ на основе диангидрида 6FDA и диамина TFBD по данным рентгеноструктурного анализа приводит к полному разупорядочиванию структуры, способствуя тем самым большей прозрачности таких ПИ даже при добавлении адамантансодержащего мономера в количестве 20 мол. %. В работах [38–46] были изучены кинетические закономерности синтеза алициклосодержащих и кремнийсодержащих ПИ в *m*-крезоле, нитробензоле и в смеси *N*-метилпирролидон–толуол.

В настоящей работе для синтеза оптически прозрачных (со)полиимидов с высокими значениями приведенной вязкости предложено

использовать смесь растворителей сульфолан–толуол. Цель работы – выявление закономерностей синтеза новых оптически прозрачных ПИ и изучение их свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали диангидрид(4,4'-изопропилдендифенокси)-*бис*-(фталевый ангидрид) – **BPADA (1)**, который предварительно прогревали при температуре 200 °С в течение 1 ч. Ациклические диамины 1,3-бисаминоэтиладамантан (**2**) и 1,3-бисаминометиладамантан (**3**) получали согласно методике [47].

1,3-Бисаминоэтиладамантан очищали вакуумной перегонкой (4 мм рт.ст.) при температуре 115–118 °С. Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляло 97.5%.

ИК-спектр;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3361.2 ( $\text{NH}_2$ ), 3288.0, 2928.7 ( $\text{CH}$ ), 2855.7, 1608.9 ( $\text{NH}_2$ ), 1453.2 ( $\text{CH}_2$ ), 13954.5, 1362.0, 1347.5, 1317.0, 1292.8, 1278.0, 1260.0, 1185.0, 1148.0, 1105.0, 1098.0, 1070.0, 1054.0, 1021.0, 988.0, 970.0, 957.0, 940.0, 925.0, 810.0, 762.0, 718.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ;  $\delta$ , м.д.: 0.93 (с., 4H  $\text{NH}_2$ ), 1.16–1.39 (м., 12H  $\text{CH}_2$  Ad, 4H  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{NH}_2$ ), 1.89 (с., 2H  $\text{CH}$  Ad), 2.63 (с., 4H  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр ( $\text{ЭУ}$ , 70 эВ),  $m/z$  ( $I$ , отн. %): 179 (4.9), 135 (7.9), 30 (100).

1,3-Бисаминометиладамантан очищали вакуумной перегонкой (4 мм рт.ст.) при температуре 98–102 °С. Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляло 99.95%.

ИК-спектр;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3338.2 ( $\text{NH}_2$ ), 3308.0, 2930.4 ( $\text{CH}$ ), 2909.4, 2853.7, 1616.9 ( $\text{NH}_2$ ), 1453.2 ( $\text{CH}_2$ ), 1384.5, 1362.0, 1347.5, 1317.0, 1292.8, 1273.0, 1250.0, 1200.0, 1186.0, 1150.0, 1142.0, 1105.0, 1098.0, 1068.0, 1046.0, 987.0, 977.0, 960.0, 943.0, 911.0, 810.0, 770.0, 706.0. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ;  $\delta$ , м.д.: 0.88 (с., 4H  $\text{NH}_2$ ), 1.44–1.64 (м., 12H  $\text{CH}_2$  Ad), 1.94 (с., 2H  $\text{CH}$  Ad), 2.27 (с., 4H  $\text{CH}_2$ – $\text{NH}_2$ ). Масс-спектр ( $\text{ЭУ}$ , 70 эВ),  $m/z$  ( $I$ , отн. %): 165 (22), 136 (12), 135 (100), 107 (7.1), 105 (4.1), 93 (23), 91 (7.2), 81 (7.8), 79 (28), 77 (7, 13), 57 (7).

В данной работе также задействовали коммерческие реагенты: 2,2'-*бис*-(трифторметил)бифенил-4,4'-диамин – **TFDB (4)** фирмы “BL Dpharm” (Китай) и *m*-фенилендиамин – **MFD (5)** фирмы “J&K” (Китай).

Растворители: толуол, *N*-метилпирролидон (**МП**), сульфолан и *сим*-тетрахлорэтан предварительно перегоняли в вакууме при 14 мм рт.ст., а ТГФ и  $\text{CHCl}_3$  фирмы “CDH” (Китай) перегоняли

под атмосферным давлением. Диамины 4 и 5 применяли без дополнительной очистки.

Для подтверждения структуры синтезированных мономеров и полимеров использовали ИК-фурье-спектрометр “Nicolet 6700” фирмы “TermoElectron” (США) с приставкой “Smart Performer”, кристалл Zn–Se, НПВО.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на ЯМР-спектрометре “Varian” (США) “Mercury-300 BB”, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, при частоте 300.73 МГц, растворитель  $\text{CCl}_4$ .

Масс-спектрометрические исследования осуществляли на хромато-масс-спектрометрическом комплексе на базе хроматографа “Кристалл-5000” фирмы “Хроматэк” (Россия).

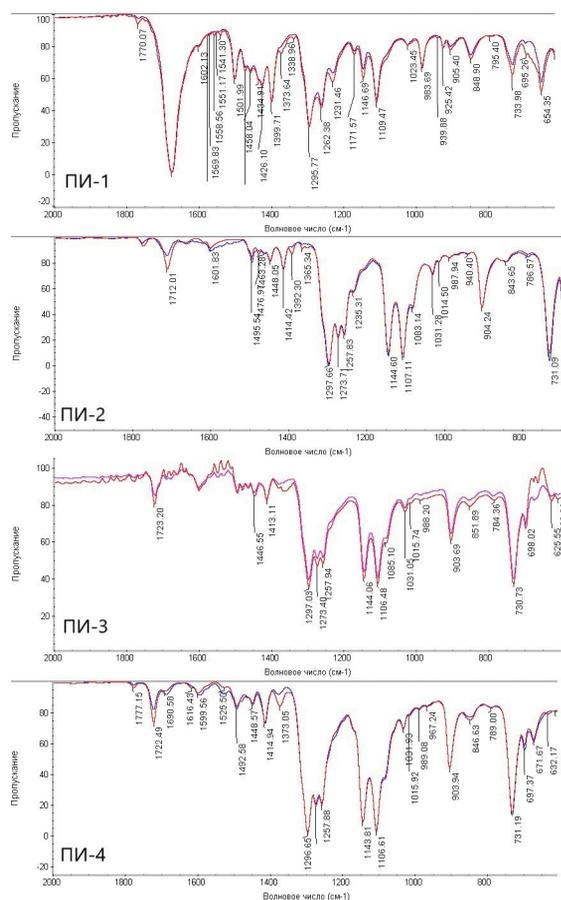
В табл. 1 представлены обозначения для использованных мономеров и синтезированных полимеров.

**Таблица 1.** Обозначение диаминов для синтеза полиимидов на основе BPADA

Обозначение со(полиимида)	Диаминовый фрагмент
ПИ-1 ПИ-2 ПИ-3	1,3-BAEA 1,3-BAMA MFD
ПИ-4 СПИ	TFDB 1,3-BAEA (20 мол. %) + + TFDB (20 мол. %)

### Методика синтеза полиимидов ПИ-1–ПИ-4 и СПИ

В трехгорлый реактор с рубашкой емкостью 250 мл, снабженный обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой и насадкой Дина–Старка, при комнатной температуре загружали 90 мл сульфолана или МП и 45 мл толуола. Затем смесь растворителей прогревали до температуры синтеза (130, 135 или 140 °С), после чего в колбы, с заранее взвешенными навесками по 0.027 моля диамина (диаминов в случае получения СПИ) и диангидрида добавляли по 10 мл смеси растворителей из реактора для их растворения. Полученные растворы диаминов термостатировали до температуры синтеза и одновременно вливали в реактор. При вливании наблюдали образование полиамидокислоты (**ПАК**) в виде белого осадка, который растворялся в зависимости от синтеза от 1 до 15 мин. Затем реакционную массу нагревали при температуре синтеза в течении 3 ч, отбирая пробы. После этого температуру синтеза повышали до 140 °С и нагревали массу еще 3 ч. Образование имидной структуры подтверждали данными ИК-спектроскопии (рис. 1).



**Рис. 1.** ИК-спектры ПИ-1 для ВРАДА–1,3-ВАЕА (а), ПИ-2 для ВРАДА–1,3-ВАМА (б), ПИ-3 для ВРАДА–МFD (в) и ПИ-4 для ВРАДА–TFDB (г) при синтезе в смеси сульфолан–толуол в начальной (1, спектр синего цвета) и конечной точке (2, спектр красного цвета) проведения кинетических исследований. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Далее из реакционной массы упаривали толуол, а полученный вязкий раствор высаживали в 5-кратный избыток ацетона (в случае ПИ-4 – этанола). Выпавший осадок полиимида отфильтровывали, промывали ацетоном (в случае ПИ-4 – этанолом), переосаждали из ТГФ и сушили при 100 °С в сушильном шкафу. Выход полимера составил 97–99% от теоретического.

СПИ при изменении соотношения исходных мономеров  $m$  и  $n$  получали аналогичным образом с учетом пересчета загрузки ингредиентов.

#### *Методика проведения циклодегидратации адамантансодержащих полиамидокислот в смесях растворителей*

Для проведения исследований с момента полного растворения ПАК в реакторе, из реакционной колбы через каждые 20 мин в ходе реакции циклизации при 130, 135, 140 °С отбирали

по 2 мл реакционной смеси. Отобранные образцы реакционных смесей охлаждали до комнатной температуры, записывали их ИК-спектры и с помощью программного обеспечения “TQ Analyst” фирмы “TermoElectron” (США) площади пиков ИК-спектров в областях 1780 и 1370 см<sup>-1</sup> в процессе имидизации. Исследования циклодегидратации ПАК в растворе в условиях азеотропной отгонки воды проводили по методике [38].

Долю зациклизованных амидокислотных групп  $\beta'$  рассчитывали по формуле  $\beta' = D_t / D_\infty$ , где  $D_t$  и  $D_\infty$  – оптические плотности имидной полосы в области 1780 см<sup>-1</sup> соответственно в момент времени  $t$  и для полностью заимидизованной ПАК в растворе (прогретой дополнительно при 180 °С в течение 3 ч).

#### *Приготовление образцов полиимидных пленок*

Для получения пленок и дальнейшего исследования их свойств использовали реакционный раствор синтезов, проводимых при самой высокой температуре 140 °С (135 °С в случае СПИ), после осуществления кинетических исследований реакционную массу нагревали дополнительно 3 ч при 140 °С.

Образцы полиимидных пленок ПИ-1–ПИ-4 и СПИ толщиной 25–35 мкм получали методом полива рассчитанного количества приготовленного 15%-ного раствора полимера в смеси растворителей 1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан : 2-МеТНФ (80 : 20 об. %) на стеклянную подложку. Полученные полимерные покрытия на подложке постепенно нагревали в вакуумном шкафу до 80 °С в течение 1 ч и выдерживали при этой температуре 1 ч. Далее температуру повышали до 150 °С и образцы также выдерживали 1 ч. Сформированные пленки снимали со стекла после смачивания поверхности водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Метод испытания на одноосное растяжение выполняли на универсальной испытательной машине марки “Zwick/Roell” (5 кН) в соответствии с ГОСТ 142 36-81 (СТ СЭВ 1490-79). Для испытания на растяжение использовали образцы в форме прямоугольников длиной 100 мм, шириной  $10 \pm 0.2$  мм, толщиной  $0.4 \pm 0.2$  мм<sup>2</sup>. Скорость испытания составляла  $10 \pm 0.1$  мм/мин. Образцы помещали в зажимы, равномерно затягивали, чтобы происходило скольжение при испытании, после чего подвергали растяжению, и окончанием испытания являлся разрыв образца.

Оптические свойства полиимидных пленок изучали на спектрофотометре “СФ-56” фирмы “ОКБ Спектр” (Россия) путем измерения

оптической прозрачности пленки в зависимости от длины волны в диапазоне от 180 до 1100 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растущий интерес к синтезу полиимидов, содержащих алициклические структуры, диктует необходимость определить их место в ряду диаминов, используемых в синтезе полиимидов.

Как было показано ранее в работе [41], лимитирующей стадией синтеза ПИ в растворе является стадия циклодегидратации образующейся ПАК. Поэтому для нахождения оптимальных условий проведения процесса имидизации синтезированных полиаминокислот в растворе сульфолан–толуол было выполнено кинетическое исследование циклодегидратации адамантансодержащих полиаминокислот ПАК-1–ПИ-4 при температуре 130–140 °С.

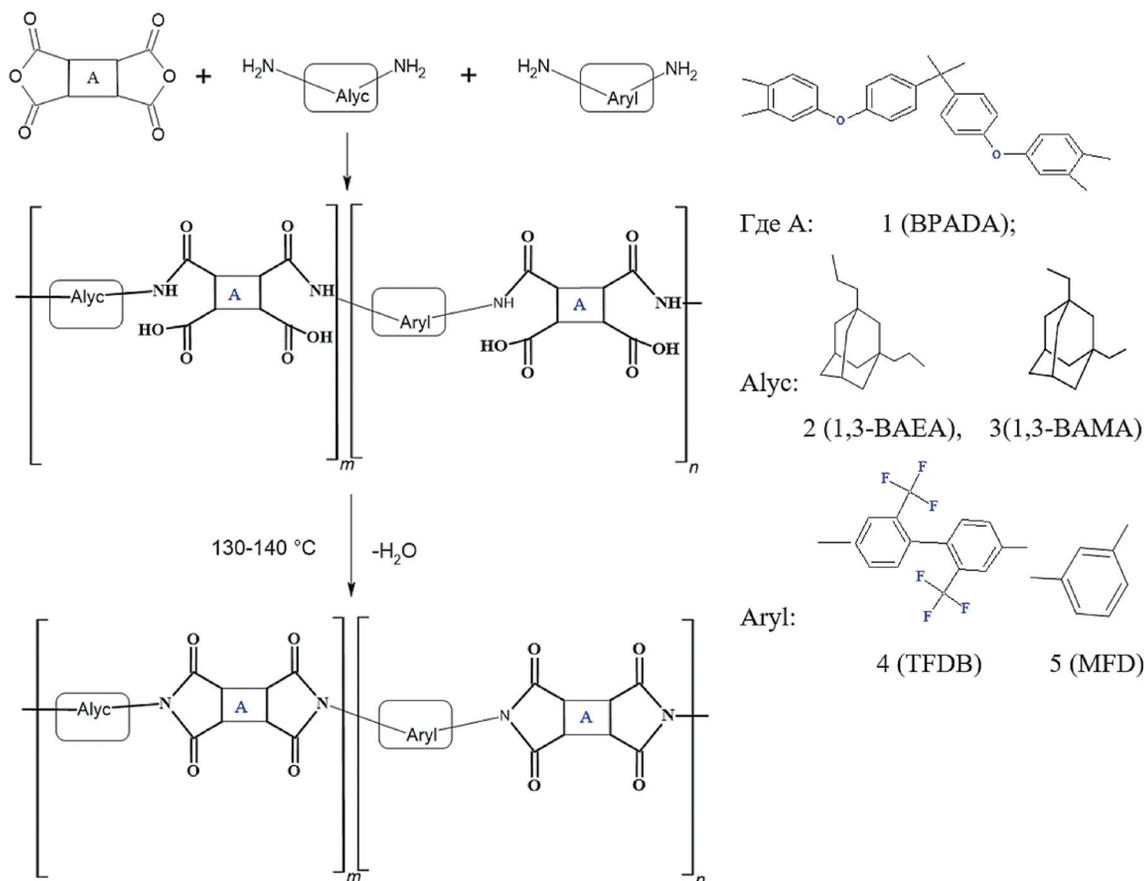
Методом одностадийной высокотемпературной полициклизации были синтезированы ПИ по следующей схеме:

В процессе синтеза в растворе в смеси сульфолан–толуол при взаимодействии диаминов (1,3-BAEA, 1,3-BAMA, TFDB и MFD) с диангидридом (BPADA) происходит образование соответствующей полиаминокислоты, которая без выделения превращается в соответствующий полиимид. ИК-спектры полученных ПИ представлены на рис. 1. В данном случае толуол используется в качестве азеотропообразователя, что способствует лучшему отхождению воды в процессе циклодегидратации ПАК.

В качестве примера на рис. 2 показаны кинетические кривые, соответствующие циклизации полиаминокислот на основе диангидрида BPADA и диаминов 1,3-BAEA и TFDB при получении СПИ при температуре 135 °С.

Линейные анаморфозы кинетических кривых взаимодействия диамина 1,3-BAEA с диангидридом BPADA показаны на рис. 3.

Как видно из представленных данных, более реакционноспособный адамантансодержащий диамин 1,3-BAEA быстрее достигает 100%-ной степени имидизации по сравнению с менее



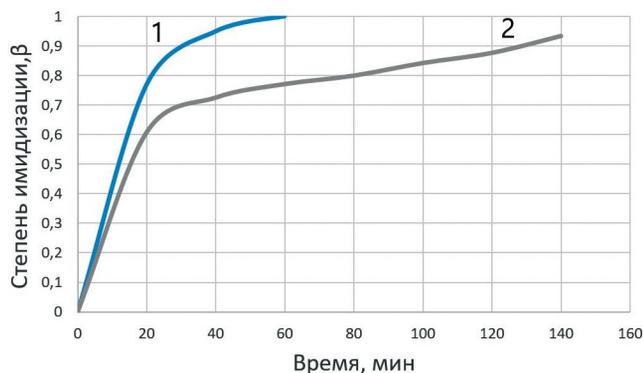


Рис. 2. Кинетические кривые имидизации СПИ на основе диангида BPADA и диаминов 1,3-BAEA (1) и TFDB (2) при 135 °С.

реакционноспособным диамином TFDB (данный ПИ достигает 100%-ной степени имидизации к 240-й минуте).

Константы скорости циклизации амидокислотных звеньев синтезированных полимеров, рассчитанные по уравнению для реакций первого порядка [48, 49] по формуле  $k = -\ln\beta/t$ , где  $\beta = 1 - \beta'$ , представлены в табл. 2. Также проведено сопоставление кинетических данных, позволяющих оценить влияние химического строения ароматического и алмамантансодержащего диаминов на скорость реакции циклодегидратации полиаминокислоты в соответствующий полиимид.

Из табл. 2 видно, что константа скорости для ПИ-1 в смеси растворителей МП–толуол составила 37.5–51.2 с<sup>-1</sup>, что ниже константы скорости для данного ПИ-1 при проведении синтеза в смеси сульфолан–толуол (57.8–70.5 с<sup>-1</sup>). Это, вероятно, обусловлено более высоким значением дипольного момента  $\mu = 4.90$  Д и диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 43.3$  сульфолана по сравнению с МП, для которого  $\mu = 4.08$  Д,  $\epsilon = 33.3$  [42]. Необходимо отметить, что сульфолан обладает высокой полярностью ( $E_T = 44$  ккал/моль). Увеличение констант скорости поликонденсации в случае полиимидов, а также ряда других химических реакций при использовании среды с большей диэлектрической проницаемостью и полярностью отмечалось и ранее [41, 43–46].

Таким образом, более высокие константы скорости циклодегидратации характерны для ПИ-1 на основе диамина 2, имеющего наибольшее значение величины заряда на атоме азота. Вместе с тем для этого ПИ значения  $E_a$  выше (32.66 кДж/моль), чем для ароматических ПИ-3 (28.24 кДж/моль) и ПИ-4 (27.30 кДж/моль), имеющих наименьшее значение величин зарядов на атомах азота. Данный факт можно объяснить

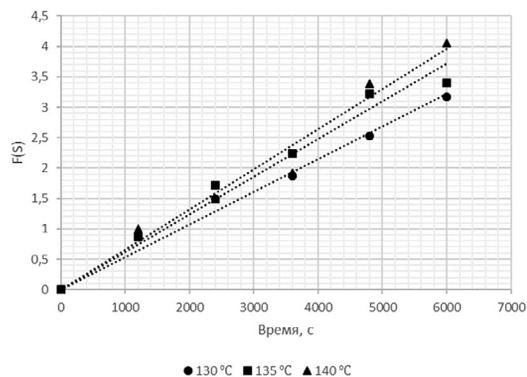


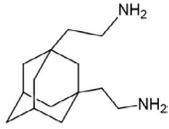
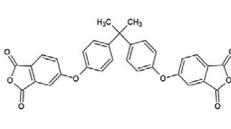
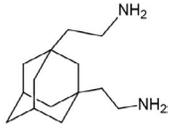
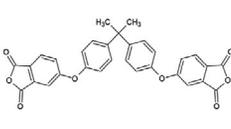
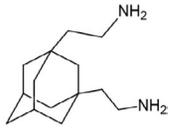
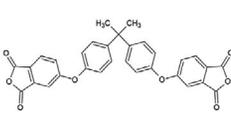
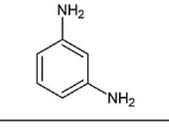
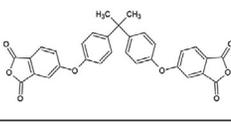
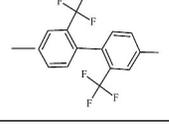
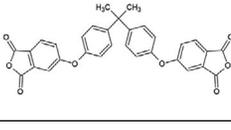
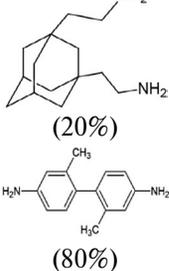
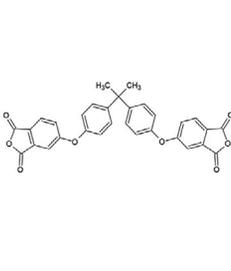
Рис. 3. Линейные анаморфозы кинетических кривых взаимодействия диамина 1,3-BAEA с диангидридом BPADA (ПИ-1) при температуре 130 (1), 135 (2) и 140 °С (3).

тем, что в ПИ на основе ароматических диаминов (4 и 5) значение энергии диссоциации связей NH в ПАК(–CONH–) меньше, чем в ПИ на основе высокоосновных диаминов 2 и 3, демонстрирующих более высокое значение величин зарядов на атомах азота. Сопоставление зарядов на атомах азота диаминов 2 и 3 со значениями энергии активации процесса циклодегидратации ПАК для ПИ-1 и ПИ-2 позволяет предположить, что больший заряд на атоме азота диамина может приводить к повышению величины энергии диссоциации связей NH [41, 46].

Так, в работе [41] была показана взаимосвязь величин энергии диссоциации связей NH, рассчитанных на основе значений частот валентных и деформационных колебаний этих связей в ИК-спектрах диаминов,  $pK_a$  соответствующих диаминов и зарядов на атомах азотов. Сопоставление этих данных свидетельствует, что для алмамантансодержащих диаминов повышение их реакционной способности коррелирует с повышением величины энергии диссоциации связей NH в ПАК. Бóльшее значение  $E_a$  для ПИ-2 (41.05 кДж/моль), возможно, также связано со значительным влиянием конформационно жесткого алмамантанового фрагмента в процессе образования оптимальных для дегидратации конформаций амидокислотных фрагментов ПАК (групп NH и COOH). Таким образом, меньшие стерические препятствия и меньший заряд на атомах азота соответствующих диаминов могут приводить к снижению  $E_a$  в процессе образования имидных циклов. При этом алмамантансодержащие диамины по сумме факторов оказываются более предпочтительными при циклодегидратации ПАК, так как константа скорости при их использовании увеличивается примерно в 1.5 раза.

Более глубокое изучение конформационных факторов может являться темой дальнейших исследований.

Таблица 2. Результаты кинетических исследований

Полимер	Диаминовый фрагмент ПИ	Заряд на атомах азота по Лоудину	Диангидридный фрагмент	Температура реакции, °С	$k \times 10^{-5}, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$A \times 10^{-5}, \text{с}^{-1}$
ПИ-1 (сульфо-лан-толуол)		1 N = -0.391 16 N = -0.390		130 135 140	57.8 65.2 70.5	32.66	125.349
ПИ-1 (МП-толуол)		1 N = -0.391 16 N = -0.390		130 135 140	37.5 45.3 51.2	43.03	143.575
ПИ-2 (сульфо-лан-толуол)		1 N = 0.388 14 N = 0.387		130 135 140	27.8 31.3 37.5	41.05	58.297
ПИ-3* (сульфо-лан-толуол)		1 N = -0.316 7 N = -0.317		130 135 140	53.8 62.0 66.0	28.24	149.62
ПИ-4 (сульфо-лан-толуол)		1 N = -0.311 12 N = -0.311		130 135 140	31.3 34.7 38.2	27.30	65.01
СПИ (сульфо-лан-толуол)		—		135	41.3	—	—

Примечание.  $E_a$  — энергия активации,  $A$  — предэкспоненциальный множитель. \*Приведен для сравнения.

В настоящей работе также были рассмотрены оптические свойства синтезированных ПИ (табл. 3) и проведена оценка их физико-механических и термоокислительных свойств (табл. 4). Толщина исследуемых пленок составила 23–26 мкм.

Как видно, полученные ПИ-пленки характеризуются достаточно хорошими физико-механическими, термоокислительными и оптическими свойствами. При этом наибольшим светопропусканием и наименьшим индексом желтизны в представленном ряду обладает ПИ-2 на основе алициклического диаминна 1,3-ВАМА. ПИ-1, полученный в смеси МП-толуол, отличается значительно бóльшим индексом желтизны, меньшим

светопропусканием, значением приведенной вязкости и физико-механическими характеристиками в сравнении с тем же ПИ, представленным в смеси растворителей сульфо-лан-толуол, что согласуется с предыдущими данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено использовать для одностадийного синтеза адамантансодержащих и ароматических ПИ смешанные растворители (МП-толуол и сульфо-лан-толуол). Установлено, что наиболее подходящей средой для синтеза адамантансодержащих ПИ является сульфо-лан-толуол. Данная смесь растворителей позволяет получать

**Таблица 3.** Оптические свойства синтезированных ПИ полиимидных пленочных образцов

Полимер	Растворитель	$\eta_{пр}$ , дл/г	$C_{400}^{**}$ , %	$\lambda_{cut-off}^{***}$ , нм	Индекс желтизны
ПИ-1	сульфолан–толуол	1.4	83	300	1.20
	МП–толуол	0.7	70	330	6.60
ПИ-2	сульфолан–толуол	1.3	85	300	1.10
ПИ-3*	сульфолан–толуол	1.0	70	330	2.0
ПИ-4*	сульфолан–толуол	1.0	79	320	2.0
СПИ	сульфолан–толуол	1.5	80	310	1.71

Примечание. \*Приведены для сравнения. \*\*Светопропускание ПИ при длине волны 400 нм. \*\*\*Длина волны отсечки.

**Таблица 4.** Физико-механические и термоокислительные свойства синтезированных ПИ полиимидных пленочных образцов

Полимер	Растворитель	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , ГПа	$\sigma_R^{**}$ , МПа	$T_{5\%}^{***}$ , °C
ПИ-1	сульфолан–толуол	85	10	1.91	84	480
	МП–толуол	55	5	—	45	—
ПИ-2	сульфолан–толуол	80	5	1.53	79	500
ПИ-3*	сульфолан–толуол	95	10	2.17	90	554
ПИ-4*	сульфолан–толуол	90	10	1.61	90	520
СПИ	сульфолан–толуол	90	10	2.13	85	510

Примечание. \*Приведены для сравнения. \*\*Разрушающее напряжение при разрыве. \*\*\*Термоокислительная устойчивость ПИ на воздухе.

полимеры с высокими значениями приведенной вязкости (0.7–1.5 дл/г), хорошими оптическими свойствами (индекс желтизны 1.1–2.0). При этом термоокислительные и физико-механические свойства ПИ-пленок остаются на достаточно хорошем уровне. Показано, что высокая скорость реакции имидизации полиаминокислот в случае использования высокоосновных адамантансодержащих диаминов обусловлена как значением величины заряда на атоме азота, а следовательно, энергией диссоциации связи NH в образующейся ПАК, так и стерическими факторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Физико-химические методы исследования” Волгоградского государственного технического университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ji D., Li T., Hu W., Fuchs H.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 15. P. 1806070.
- Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Characterization, and Applications / Ed. by S.Y. Yang. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- Sanaeepur H., Amooghini A.E., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B.* // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 91. P. 80.
- Ma P., Di C., Wang H., Li Z., Liu H., Li W., Yang C.* // Comp. Commun. 2019. V. 16. P. 84.
- Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications / Ed. by S. Diahm. Intech Open Access Publ., 2021.
- Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 18. P. 1807738.
- Hicyilmaz A.S., Bedeloglu A.C.* // SN Appl. Sci. 2021. V. 3. P. 1.
- Ree M.* // Macromol. Res. 2006. V. 14. P. 1.
- Котов Б.В., Гордина Т.А., Воищев В.С., Колнинов О.В., Праведников А.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 711.
- Dine-Hart R.A., Wright W.W.* // Die Makromolekulare Chemie. 1971. V. 143. P. 189.
- Ando S., Matsuura T., Sasaki S.* // Polym. J. 1997. V. 29. № 1. P. 69.
- Wozniak A.I., Yegorov A.S., Ivanov V.S., Igumnov S.M., Tcarkova K.V.* // J. Fluorine Chem. 2015. V. 180. P. 45.

13. Liu B., Hu W., Matsumoto T., Jiang Z., Ando S. // J. Polym. Sci., Polym Chem. 2005. V. 43. № 14. P. 3018.
14. Ando S., Matsuura T., Sasaki S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5858.
15. Shen J., Li X., Zhang Y., Wang W., Xu Z., Yeung K.W.K., Xu M., Yi C. // High Perform. Polym. 2013. V. 25. № 3. P. 268.
16. Tao L., Yang H., Liu J., Fan L., Yang S. // Polymer. 2009. V. 50. P. 6009.
17. Liu J., Nakamura Y., Suzuki Y., Shibasaki Y., Ando S., Ueda M. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 22. P. 7902.
18. Jia M., Li Y., He C., Huang X. // ACS Appl. Mater. Inter. 2016. V. 8. № 39. P. 26352.
19. Lian R., Lei X., Xiao Y., Xue S., Xiong G., Zhang Z., Yan D., Zhang Q. // Polym. Chem. 2021. V. 12. № 33. P. 4803.
20. Yang C.-P., Chen Y.-C., Hsiao S.-H., Guo W., Wang H.-M. // J. Polym. Res. 2010. V. 17. № 6. P. 779.
21. Zhou Y., Chen G., Wang W., Song L., Fang X. // High Perform. Polym. 2017. V. 29. № 2. P. 218.
22. Zhuang Y., Seong J.G., Lee Y.M. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 92. P. 35.
23. Mathews A.S., Kim I., Ha C.S. // Macromol. Res. 2007. V. 15. P. 114.
24. Watanabe Y., Sakai Y., Shibasaki Y., Ando S., Ueda M., Oishi Y., Mori K. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2277.
25. Tapaswi P.K., Choi M.-C., Jung Y.S., Cho H.J., Seo D.J., Ha C.-S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. № 16. P. 2316.
26. Chen C.-K., Lin Y.-C., Hsu L.-C., Ho J.-C., Ueda M., Chen W.-C. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 8. P. 3278.
27. Dal Kim S., Lee S., Heo J., Kim S.Y., Chung I.S. // Polymer. 2013. V. 54. № 21. P. 5648.
28. Bu Q., Zhang S., Li H., Li Y., Gong C., Yang F. // Polym. Degrad. Stabil. 2011. V. 96. № 10. P. 1911.
29. Zuo H.-T., Gan F., Dong J., Zhang P., Zhao X., Zhang Q.-H. // Chin. J. Polym. Sci. 2021. V. 39. P. 455.
30. Xiao X., Qiu X., Kong D., Zhang W., Liu Y., Leng J. // Soft Matter. 2016. V. 12. № 11. P. 2894.
31. Wu Q., Ma X., Zheng F., Lu X., Lu Q. // Polym. Int. 2019. V. 68. № 6. P. 1186.
32. Lu Y., Hao J., Xiao G., Li L., Hu Z., Wang T. // High Perform. Polym. 2019. V. 31. № 9–10. P. 1101.
33. Li T., Huang H., Wang L., Chen Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 65. P. 40996.
34. Liu C., Pei X., Huang X., Wei C., Sun X. // Chin. J. Chem. 2015. V. 33. № 2. P. 277.
35. Hu X., Mu H., Wang Y., Wang Z., Yan J. // Polymer. 2018. V. 134. P. 8.
36. Li Q., Park S.S., Ha C.-S., Yuan S., Shi L. // High Perform. Polym. 2022. V. 34. № 8. P. 904.
37. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Завьялов Д.В., Медников С.В., Гуревич Л.М., Богданов А.И., Савельев Е.Н., Алыкова Е.А., Наход М.А., Пичугин А.М., Ковалева М.Н., Нилидин Д.А. // Изв. РАН. Сер. Химическая. 2023. Т. 72. № 6. С. 1366.
38. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
39. Kuznetsov A. A., Tsegelskaya A.Yu., Buzin P.V. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 11. P. 1895.
40. Васнев В.А., Виноградова С.В., Маркова Г.Д., Войтекунас В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 412.
41. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Кузнециков О.А., Брунилин Р.В., Кулаго И.О., Павлючко А.И., Сабиров М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 4. № 1. С. 79.
42. Гайле А.А. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014.
43. Ингольд К.К. Теоретические основы органической химии / Пер. с англ. под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1973.
44. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций / Пер. с англ. под ред. М.И. Кабачника. М.: Мир, 1968.
45. Vogel P., Houk K.N. Organic Chemistry: Theory, Reactivity and Mechanisms in Modern Synthesis. Weinheim: Wiley, 2019.
46. Беккер Г.О. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977.
47. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Алыкова Е.А., Савельев Е.Н., Небыков Д.Н., Пичугин А.М., Кравцова М.Н., Куликов А.Ю., Турко И.П., Фархутдинова Е.И. // Изв. ВолгГТУ. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Т. 276. № 5. С. 55.
48. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 328.
49. Sammers J.D., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc. Polym. Preprints. 1987. V. 28. № 2. P. 230.