

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Ж.И. Курданова, К.Т. Шахмурзова, А.А. Жанситов, А.Э. Байказиев, К.Х. Теунова, С.Ю. Хаширова

Жанна Иналовна Курданова, Камила Тимуровна Шахмурзова, Азамат Асланович Жанситов*,
Артур Эльдарович Байказиев, Карина Хасанбиевна Теунова

Управление научной и инновационной деятельности, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004
E-mail: kurdanova09@mail.ru, shahmurzova.kamila@yandex.ru, azamat-z@mail.ru*, a_baykaziev@mail.ru, karina200595@mail.ru

Светлана Юрьевна Хаширова

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004
E-mail: new_kompozite@mail.ru

В обзоре обобщены и систематизированы известные к настоящему времени данные в области синтеза полиэфиримидов. Полиэфиримиды являются перспективным классом высококачественных полимерных материалов с ценным комплексом свойств, которые можно направленно менять соответствующим дизайном полимерной цепи. Так, для получения полиэфиримида с более низкой температурой стеклования в макромолекулу вводят как можно больше простых эфирных связей, а также м-фениленовые фрагменты, повышающие гибкость полимерной цепи. Полиэфиримиды такой структуры являются аморфными и растворимыми в ряде амидных растворителей и хлорированных углеводородах. Подробно рассмотрены три основных способа получения полиэфиримида: высокотемпературная поликонденсация методом нуклеофильного замещения в растворе, поликонденсация в расплаве и получение полиэфиримида непосредственно в процессе экструзии. Наиболее перспективным на сегодняшний день остается метод высокотемпературной поликонденсации в растворе реакцией нуклеофильного ароматического замещения. В качестве галогенсодержащего мономера в синтезе используются хлор- или фторфталевые ангидриды. Реакция взаимодействия диаминов с хлорфталевым ангидридом протекает при более низких скоростях в сравнении с фторсодержащим аналогом. Однако использование фторфталевого ангидрида оказалось нецелесообразным с экономической точки зрения. Экономическая доступность соответствующих нитрозамещенных фталевых производных и высокие скорости смещения нитрогрупп с помощью арилоксидных ионов позволяют получать коммерчески доступные полимеры. В качестве растворителей возможно применение апротонных диполярных (диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон и т.д.), неполярных органических (o-дихлорбензол, хлористый метилен и т.д.) и фенольных растворителей. Однако все большее внимание исследователей привлекает синтез в среде o-дихлорбензола.

Ключевые слова: полиэфиримид, высокотемпературная поликонденсация, сополимер

METHODS FOR SYNTHESIS OF POLYETHERIMIDES

Zh.I. Kurdanova, K.T. Shakhmurzova, A.A. Zhansitov, A.E. Baykaziev, K.Kh. Teunova, S.Yu. Khashirova

Zhanna I. Kurdanova, Kamila T. Shakhmurzova, Azamat A. Zhansitov*, Arthur E. Baykaziev, Karina Kh. Teunova
Department of Research and Innovation Activities, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004, Russia

E-mail: kurdanova09@mail.ru, shahmurzova.kamila@yandex.ru, azamat-z@mail.ru*, a_baykaziev@mail.ru,
karina200595@mail.ru

Svetlana Yu. Khashirova

Department of Organic Chemistry and High-Molecular compounds, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State
University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004, Russia

E-mail: new_kompozite@mail.ru

The review summarizes and systematizes the currently known data on the synthesis of polyetherimides. Polyetherimides are a promising class of high-quality polymeric materials with a valuable set of properties that can be directed to the appropriate design of the polymer chain. Thus, to obtain polyetherimide with a lower glass transition temperature, as much as possible of ether bonds are introduced into the macromolecule, as well as m-phenylene fragments that increase the flexibility of the polymer chain. Polyetherimides of this structure are amorphous and soluble in a number of amide solvents and chlorinated hydrocarbons. Three main methods for the preparation of polyetherimide are discussed in detail: high-temperature polycondensation by nucleophilic substitution in solution, polycondensation in a melt, and production of polyetherimide directly during extrusion. The most promising method for today is the method of high-temperature polycondensation in solution by the reaction of nucleophilic aromatic substitution. As a halogen-containing monomer, chlorine or fluorophthalic anhydrides are used in the synthesis. The reaction of diamines with chlorophthalic anhydride proceeds at lower rates in comparison with the fluorine-containing analog. However, the use of fluorophthalic anhydride proved to be inexpedient from the economic point of view. The economic availability of the corresponding nitrosubstituted phthalic derivatives and high rates of displacement of nitro groups with the help of aryl oxide ions allow to product the commercially available polymers. As solvents, aprotic dipolar (dimethylsulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, etc.), nonpolar organic (o-dichlorobenzene, methylene chloride, etc.) and phenolic solvents can be used. However, the increasing attention of researchers is attracted to the synthesis in the environment of o-dichlorobenzene.

Key words: polyetherimide, high-temperature polycondensation, copolymer

Для цитирования:

Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Теунова К.Х., Хаширова С.Ю. Методы синтеза полиэфиримидов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 4–14

For citation:

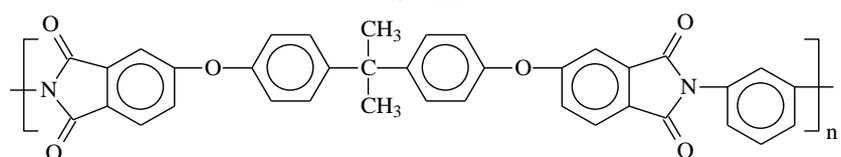
Kurdanova Zh.I., Shakhmurzova K.T., Zhansitov A.A., Baykaziev A.E., Teunova K.Kh., Khashirova S.Yu. Methods for synthesis of polyetherimides. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 4–14

Полиэфиримиды (ПЭИ) представляют собой класс высокотехнологичных суперконструкционных полимеров [1-4], характеризующихся сочетанием высокой прочности и теплостойкости с высокой ударной прочностью, трещиностойкостью. Температура стеклования таких полимеров варьируется в широком диапазоне (200-300 °С) в зависимости от структуры полимерной цепи. ПЭИ отличаются высокой гидролитической стойкостью,

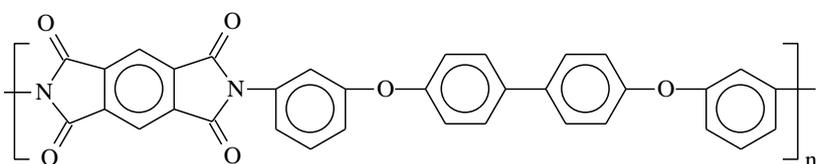
стойкостью к термоокислительной деструкции, обладают высокими показателями кислородного индекса [5-7]. Главным отличием ПЭИ от полиимидов является широкий интервал между температурой размягчения и началом деструкции полимера, что позволяет перерабатывать их всеми известными методами [8, 9].

К основным промышленным маркам ПЭИ относятся следующие [10]:

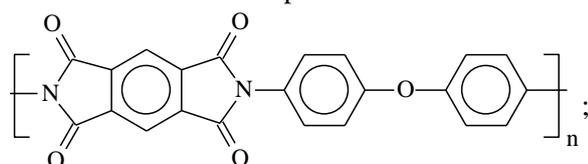
Ultem



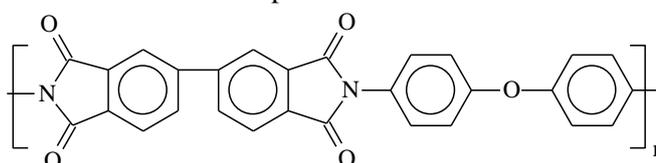
Aurum



Kapton



Uplex-RN



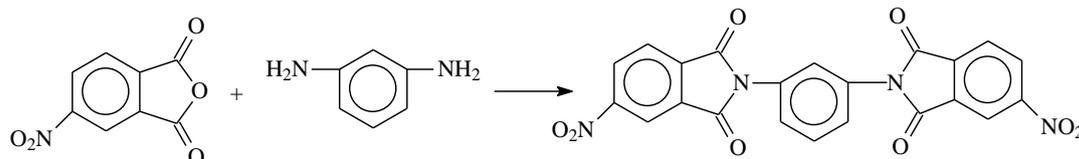
ПЭИ марок Ultem и Aurum являются термопластичными, а Kapton и Uplex – нетермопластичными полимерами [11, 12].

К получению ПЭИ существует несколько синтетических подходов. Основная реакция во всех случаях – образование диарилового эфира пу-

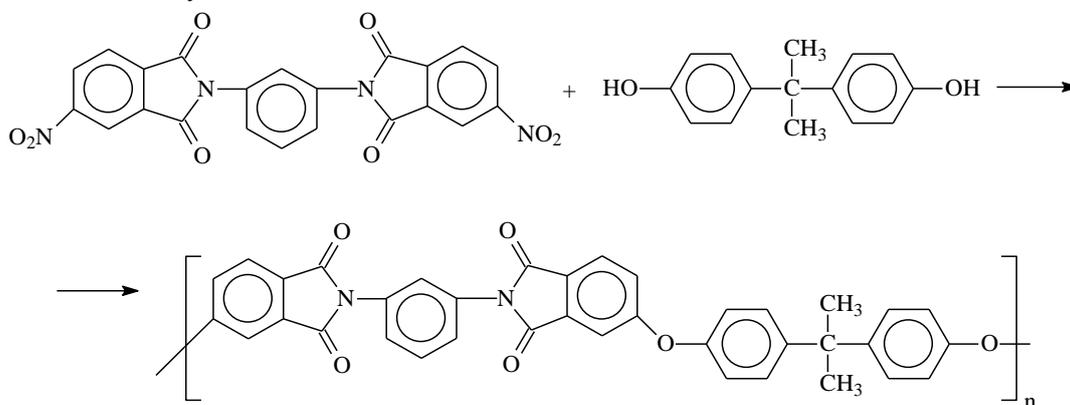
тем реакции нуклеофильного ароматического замещения. В качестве галогенсодержащего мономера в синтезе используются хлор- или фторфталевые ангидриды. Реакция взаимодействия диаминов с хлорфталевым ангидридом протекает при более низких скоростях в сравнении с фторсодержащим аналогом. Однако использование фторфталевого ангидрида оказалось нецелесообразным с экономической точки зрения. Экономическая доступность соответствующих нитрозамещенных фталевых производных и высокие скорости смещения нитро групп с помощью арилоксидных ионов позволили получать коммерчески доступные полимеры.

Поликонденсацию реакцией нитрозамещения проводят в среде апротонных диполярных растворителей с использованием азеотропообразователя (бензол, хлорбензол, толуол) в несколько стадий [13-16].

Первая стадия – взаимодействие 4-нитрофталевого ангидрида с *m*-фенилендиамином:



На второй образовавшийся бифункциональный мономер вступает в реакцию с 4,4'-дигироксидифенилпропаном по следующей схеме:



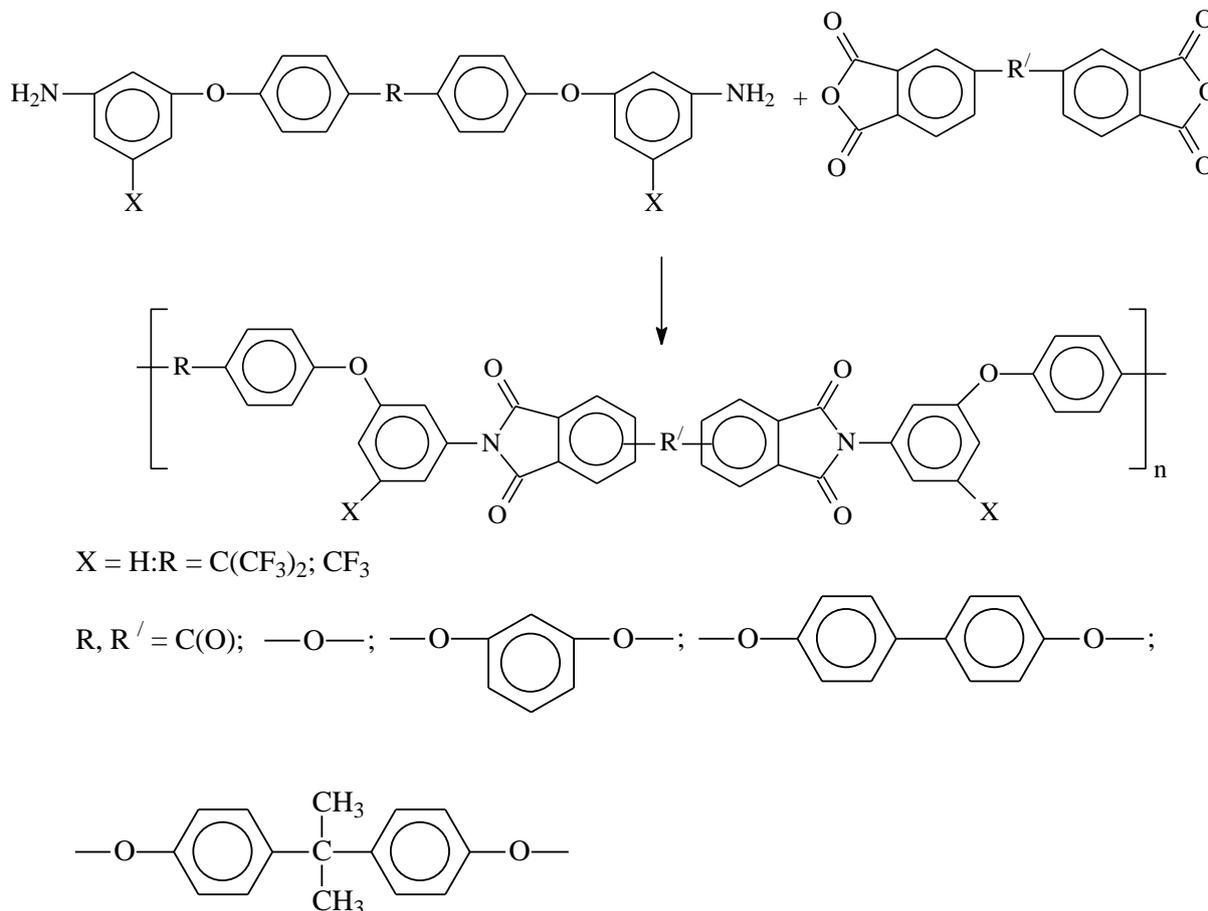
При такой схеме получения ПЭИ главным недостатком является содержание в полимерной цепи гидроксильных и нитро-концевых групп, наличие которых отрицательно влияет на термостабильность ПЭИ. Второй наиболее важной проблемой является присутствие в реакционной смеси некоторого количества воды, что переводит нитроимид в нитроаммиачную соль. Это ограничивает рост цепи и создает определенные проблемы с воспроизводимостью синтеза [17].

При проведении реакции методом имидизации на первой стадии получают промежуточный продукт – 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-бис(фталевый ангидрид) взаимодействием 4-нитрофталевого ангидрида с 4,4'-дигидрокси-2,2'-дифенилпропаном в присутствии карбоната калия. На втором этапе в реакционную смесь вносят *m*-фенилендиамин. По данной схеме получают более термостойкие ПЭИ с ангидридными концевыми группами. Главной особенностью данной схемы получения

полимера является высокий выход продукта, а также воспроизводимость синтеза [18].

Для решения проблемы, связанной с низкой конверсией диангида и органического диамина в процессе поликонденсации и длительным процессом синтеза при высоких температурах, приводящих к разложению мономеров и образованию побочных продуктов, было предложено использование катализаторов [19-21]. Так, в качестве катализатора возможно применение фенилфосфината натрия [21], солей гуанидиния, пиридиния, имидазолия [22], четвертичных аммониевых и фосфониевых солей [23].

Большое число работ [19, 22-29] посвящено получению диаминов на основе *m*-динитробензола. Среди них наибольший интерес представляют продукты с изопропилдиеновой и гексафторизопропилдиеновой «мостиковыми» группами. Синтез ПЭИ в этом случае проводится в соответствии со схемой:



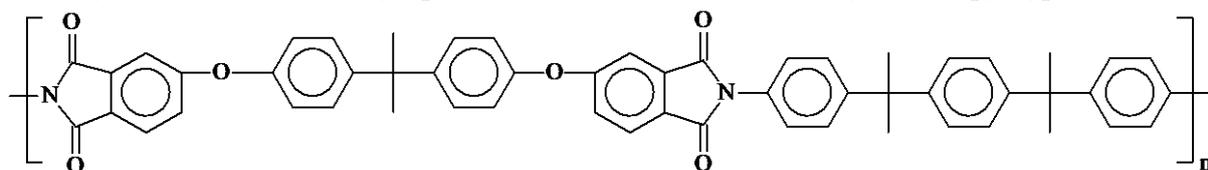
Реакцию проводят в *N*-метилпирролидоне при комнатной температуре; циклизацию промежуточных поли(*o*-карбокси)амидов осуществляют непосредственно в реакционном растворе, используя в каче-

стве катализатора либо смесь пиридин:уксусный ангидрид (1:1), либо ортофосфорную кислоту, или добавляя соединения, образующие азеотропные смеси с водой, выделяющейся в процессе циклиза-

ции. Все реакции протекали в гомогенных условиях с получением высокомолекулярных ПЭИ с

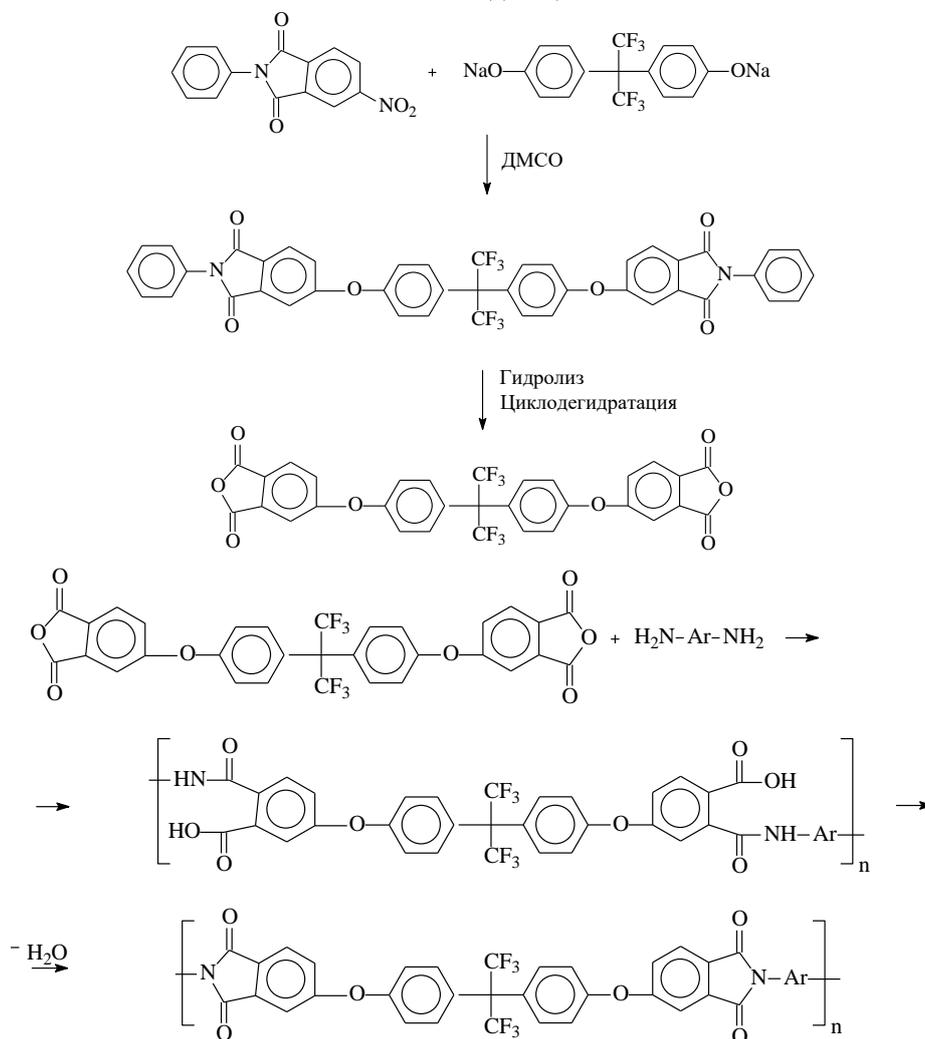
высокой степенью циклизации.

ПЭИ следующей структуры [30, 31]:



получают в одну стадию на основе диангирида бисфенола-А и 4,4'-[1,4-хениленбис(1-метилэтилен)]бисанилина в *m*-крезоле при 200 °С в течение 6 ч с концевыми фенильными группами. Ароматические полиэфириимиды синтезируют из фторсодержащего диангирида ароматической карбоно-

вой кислоты, диангирида 2,2-бис[4-(3,4-дикарбоксифенокси) фенил]гексафторпропана и пяти типичных ароматических диаминов, включая 1,1-бис(4-аминофенил)-1-фенил-2,2,2-трифторэтана путем двухстадийной процедуры амидирования с полиаминокислотами с последующей термической имидизацией полиаминокислоты согласно схеме [32]:



В работе [33] с целью изучения влияния условий синтеза ПЭИ на свойства получаемых полимеров авторами были получены ПЭИ следующими способами:

1) Низкотемпературной поликонденсацией *m*-фенилендиамина или 2,2'-бис-[4-(3,4-дикарбокси-фенокси)фенил]пропана (диамин А) или 1,3-бис-

(амино-фенокси)бензоила (диамин Р) и диангирида 2,2'-бис-[4-(3,4-дикарбокси-фенокси)фенил]пропана в растворе *N*-метилпирролидона с последующей химической циклизацией образующихся полиамидокислот в растворе под действием уксусного ангидрида и третичного амина как катализа-

тора. Образующиеся ПЭИ осаждали, выливая реакционные растворы в воду, отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре водой, затем спиртом и сушили в вакууме при 160 °С в течение 6 ч.

2) Реакцией нуклеофильного полинитрозамещения взаимодействием динатриевой соли дифенилпропана с N,N'-(*m*-фенилен)-бис-(4-нитрофтальмидом) в диметилсульфоксиде. Образующиеся ПЭИ осаждали, выливая реакционные растворы в воду, отфильтровывали, тщательно промывали на

фильтре водой, затем спиртом и сушили в вакууме при 160 °С в течение 6 ч.

3) Одностадийной термической циклополиконденсацией в расплаве при 140 °С в присутствии моnofункциональных соединений – фталевого ангидрида или *n*-анизадина для регулирования концевых групп. После проведения синтеза застывшую реакционную массу измельчали и экстрагировали в аппарате Сокслета, затем выделенный полимер сушили в вакууме.

В таблице приведены условия синтеза и свойства синтезированных ПЭИ.

Таблица

Условия синтеза и свойства синтезированных ПЭИ [33]
Table. Synthesis conditions and properties of the synthesized PEI [33]

ПЭИ	Используемый диамин	Монофункциональное соединение	Метод получения	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	T_g , °С
1	<i>m</i> -фенилендиамин	-	химическая циклизация	0,67	220
2		фталевый ангидрид 3 %		0,45	210
3		-		0,73	-
4		-	полинитрозамещения	0,42	215
5		-		0,70	225
6		-	плавкая среда	0,40	220
7		фталевый ангидрид 1 %		0,52	234
8		анизадин 3 %		0,40	-
9	диамин А	-		0,80	196
10	диамин Р	-	-	0,75	187

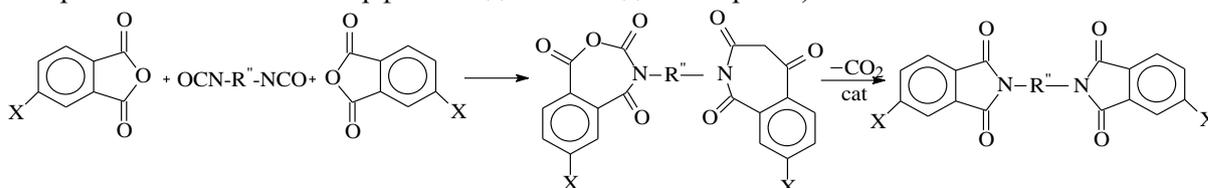
При этом следует отметить, что термостойкость образцов ПЭИ, полученных в расплаве, несколько выше термостойкости образцов этого полимера, полученных двухстадийным методом в растворе в *N*-метилпирролидоне.

Одним из способов синтеза полиэфиримида является высокотемпературная поликонденсация диангидрида и диамина в среде апротонного диполярного растворителя (*N,N*-диметилацетамид, *N*-метилпирролидон, *N,N*-диметилформамид) с получением амида простого эфира с последующим удалением растворителя и формированием пленки или полиэфирной смолы дегидрирующей имидизацией.

Однако данный способ получения полиэфиримида длительный, многоступенчатый, с высокой стоимостью. В китайском патенте [34] описан способ получения полиэфиримидов в полярном растворителе на основе хлорфтальмида и

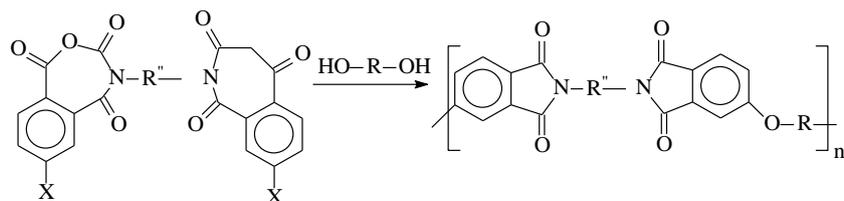
двухатомным фенолом. Однако полученные данным способом полиэфиримиды обладают сильной жесткостью и слабой растворимостью. Авторами патента [35] предложен альтернативный способ синтеза ПЭИ, включающий стадии:

1) синтез дигало-бис-фтальмида на основе галоидного ангидрида (3-хлорфталевого ангидрида, 4-хлорфталевого ангидрида, 3-бром-4-бромфталевого ангидрида) и диизоцианата (дициклогексилметандиизоцианат, изофорондиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, толуолдиизоцианат) при температуре окружающей среды в токе инертного газа в апротонном полярном растворителе (*N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид, *N*-метилпирролидон, сульфолан, дифенилсульфон) с использованием катализатора (пиридин, пиколин, хинолин, изохинолин, акридин, пиридазин, пиримидин и пиразол) по схеме:



2) синтез полиэфиримида реакцией поликонденсации добавлением в реакционную систему эквивалентного количества двухатомного фенола (бисфенол А, бисфенол S, бифенол, нафталиндиол,

гидрохинон, резорцин), щелочного агента (карбонат калия, гидроксид натрия, гидроксид калия) в присутствии азеотропообразователя (толуол, бензол и др.) по схеме:



Затем реакционный раствор охлаждали до 90 °С и высаждали в спирт (метанол, этанол, изопропанол, изоамиловый спирт). Полученный твердый порошок ПЭИ фильтровали, промывали и сушили при температуре 180-200 °С в течение 18-22 ч.

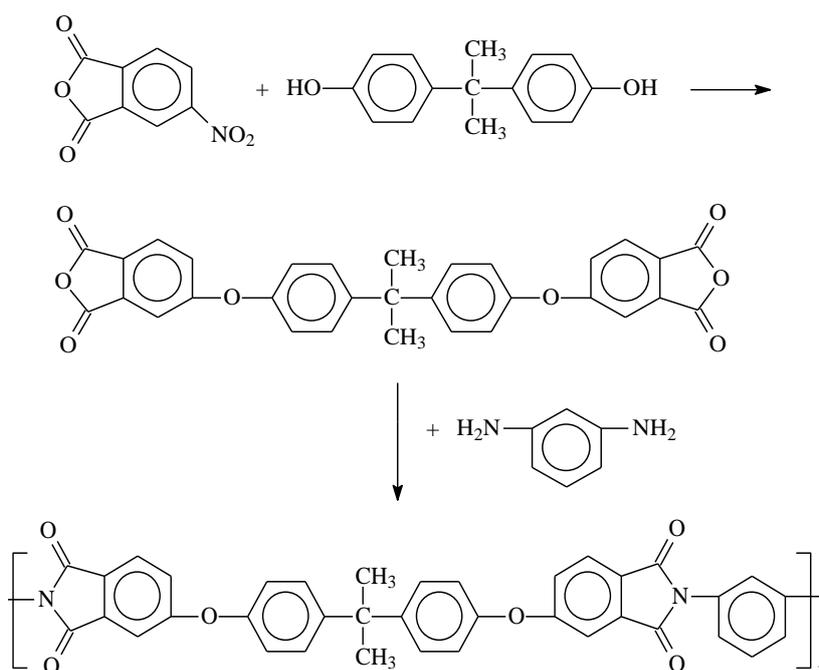
Преимуществами настоящего способа синтеза являются:

- использование диизоцианата в качестве исходного материала при синтезе полиэфиримидов решает проблему соответствующих диаминов, подвергающихся окислению при комнатной температуре, и позволяет получать полиэфиримид с высокой молекулярной массой;

- использование гексагетероциклического соединения в качестве катализатора позволяет сократить время реакции;

- сокращает стадию химической имидизации при синтезе полиэфиримидов, так что процесс синтеза упрощается и решается проблема с образованием отходов.

Некоторые ПЭИ могут быть получены полициклоконденсацией в расплаве [22-24, 36]. Так, термопластичный ПЭИ марки Ultem синтезируется поликонденсацией диангирида бисфенола А с диамином, обычно *m*-фенилендиамином в расплаве при 200-290 °С с катализаторами NaCl, Fe₂(SO₄)₃, с добавлением для регулирования молекулярной массы фталевого ангидрида [37, 38], как показано на схеме:



Этот метод является наиболее перспективным с экономической, экологической и технологической точки зрения. Кроме того, в этом случае отпадает необходимость в использовании трудноудаляемого из полимера растворителя (амидного или фенольного типа), что имеет существенное значение при переработке и эксплуатации полимеров.

Получение ПЭИ в расплаве может осуществляться непосредственно из смеси исходных

соединений с использованием различных катализаторов и без них [38-44], а также с помощью предварительного взаимодействия мономеров [25, 45-47]. В последнем случае образуется сложная композиция, в основном состоящая из олигомеров полиэфирамидокислоты. Исходные соединения содержатся в незначительном количестве или полностью отсутствуют. Предварительное взаимодействие мономеров может осуществляться в инерт-

ных низкокипящих растворителях, таких как метилхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан [46, 47] или же в воде [45]. Не исключена возможность использования для этих целей смеси указанных растворителей и воды [24, 40].

Особый интерес представляет получение ПЭИ непрерывным методом в экструдере [26, 27, 48, 49]. Смесь исходных соединений проходит последовательно несколько зон, имеющих различную температуру – от низкой (при смешении мономеров) до температуры плавления конечного продукта. Циклизационная вода непрерывно удаляется из экструдера через соответствующие отверстия, причем в последней зоне экструдера – при помощи вакуума. Полимер на выходе из экструдера получают либо в виде гранул, либо в виде пленки. Предусмотрено также получение композиций на основе ПЭИ смешением их с различными наполнителями непосредственно в экструдере.

В последние годы для удовлетворения повышенного спроса на полиэфиримид был разработан новый процесс получения ПЭИ, так называемый процесс «смещения полимеризации». Синтез полиэфиримидов посредством процесса смещающей полимеризации включает в себя имидирование [50] с получением бисфталимида, замещенного уходящей группой; синтез соли дигидроксисахароматического соединения [51], и полимеризацию путем взаимодействия замещенного бисфталимида и соли («смещающая полимеризация») [52]. В частности, имидирование обычно протекает при взаимодействии 2-х молей фталевого ангидрида, замещенного уходящей группой, 1 молеми диамин в реакционном растворителе, таком, как *o*-дихлорбензол, с получением бис (фталимида), замещенного двумя уходящими группами.

Для получения полиэфиримида посредством хлор-смещения в присутствии катализатора фазового переноса, такого, как гексаэтилгуанидинхлорид, осуществляют реакцию полимеризации бис (фталимида) с динатриевой солью бисфенола А. Использование гексаэтилгуанидинхлорида в качестве катализатора фазового переноса при более высоких температурах описано в патенте [53].

Получение полиэфиримида посредством хлор-смещения требует образования его в виде суспензии в растворителе, таком, как *o*-дихлорбензол. Вблизи или в точке кипения *o*-дихлорбензола и в присутствии катализатора имидирования, такого, как гексаэтилгуанидинхлорид, суспензию бис-(хлорфталимида) можно изготавливать с очень низким содержанием непрореагировавших исходных материалов. Однако, бис(хлорфталимид) в *o*-дихлорбензоле образует тиксотропную смесь.

Это свойство становится более выраженным при концентрациях твердых веществ более 20% и при температурах ниже точки кипения *o*-дихлорбензола. Концентрация твердых веществ, превышающая 20%, может привести к эксплуатационным проблемам, таким, как прилипание бис(хлорфталимида) к стенкам сосуда, и проблемам с продуктом, таким, как высокий остаточный непрореагировавший бис(хлорфталимид) в полученном полиэфиримиде. Однако установление верхнего предела концентрации дихлорбисфталимида при содержании менее 20% твердых веществ также ограничивает количество полиэфиримида, которое может быть получено в периодическом или непрерывном процессе. Авторами патента [54] предложен способ получения полиэфиримидов, который не обладает вышеприведенными недостатками. Согласно предложенному методу в реакционный раствор при синтезе ПЭИ вводят 22 масс. % раствора полимера промышленной марки ULTEM в *o*-дихлорбензоле до, во время или после реакции имидирования для получения бис(фталимидной) композиции, имеющей процентное содержание твердых веществ от 18% до 30%, что позволяет значительно снизить агломерацию и вязкость полимерной смолы.

Для получения хлорзамещенных полиэфиримидов с улучшенными цветовыми характеристиками учеными фирмы Sabic Global Technologies BV разработан способ синтеза [54-56] методом смещающей полимеризации бисимида, полученного в результате реакции хлорзамещенного фталевого ангидрида и *m*-фенилендиамина с динатриевой солью бисфенола а в присутствии катализатора фазового переноса гексаэтилгуанидинхлорида. В процессе производства полиэфиримида по данному способу полимер нейтрализуют фосфорной кислотой для превращения любых оставшихся феноксидных групп натрия в полимерной цепи в фенольные группы, а карбоксилатных групп натрия – в карбоксильную группу кислоты. Это гарантирует, что в полимерной цепи не останется реакционноспособных групп, которые могут отрицательно повлиять на эффективность фильтрации и промывки полимера, что позволяет снизить и индекс желтизны ПЭИ.

Таким образом, анализ научно-технической литературы и обобщение результатов исследований в области синтеза полиэфиримидов показывают, что несмотря на большое разнообразие способов получения ПЭИ, единственным промышленно доступным методом синтеза полиэфиримидов является высокотемпературная поликонденсация, основанная на реакции нуклеофильного заме-

щения диангирида бисфенола А с м-фенилендиамином.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки

Российской Федерации в рамках соглашения № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Z.I., Khashirova S.Y., Mikitaev A.K.** New method of investigation of polysulfone thermal destruction. *Polymer Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. N 2. P. 216–224. DOI: 10.1134/S1560090417020099.
2. **Zhansitov A.A., Khashirova S.Y., Slonov A.L., Kurdanova Z.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K.** Development of technology of polysulfone production for 3D printing. *High Perform. Polymers.* 2017. V. 29. P. 724–729. DOI: 10.1177/0954008317704500.
3. **Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Хаширов А.Ю., Пахомов С.И., Лигидов М.Х.** Синтез и свойства ароматических полиэфиридов с кардowymi фрагментами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 28–39. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5557.
4. **Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu.** Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing. *Fibre Chem.* 2018. V. 49. N 6. P. 414–419. DOI: 10.1007/s10692-018-9911-5.
5. **Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Yu., Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Semenova G.K.** High temperature polyimide synthesis in "active" medium: reactivity leveling of the high and the low basic diamines. *High Perform. Polymers.* 2007. V. 19. P. 711–721. DOI: 10.1177/0954008307081214.
6. **Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegelskaya A.Yu., Kaminskii V.A.** New Alternating copolyimides by high temperature synthesis in benzoic acid medium. *High Perform. Polymers.* 2004. V. 16. P. 89–100. DOI: 10.1177/0954008304038967.
7. **Шифрина З.Б., Русанов А.Л.** Ароматические полиимиды с гибкими и жесткими цепями. *Усп. химии.* 1996. Т. 65. № 7. С. 648–658. DOI: 10.1070/RC1996v065n07ABEH000268.
8. **Антонов А.В., Кузнецов А.А., Берендяев В.И., Лавров С.В., Гитина Р.М., Котов Б.В.** Влияние условий синтеза и испытаний на термическую деструкцию полиэфиридов. *Высокомолек. соед.* 1996. Т. 36. № 1. С. 20–25.
9. **Mittal K.L.** Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization and applications. Bostone: Utrecht. 2005. 570 p.
10. **Kobayashi Sh., Müllen K.** Polyetherimide. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10.
11. **Barucci M., Gottardi E., Peroni I., Ventura G.** Low temperature thermal conductivity of Kapton and Upilex. *Cryogenics.* 2000. P. 145–147. DOI: 10.1016/S0011-2275(00)00013-8.
12. **Sener U.** Adhesion of copper to UV photo-oxidized Kapton and Upilex-S polyimide surfaces. Thesis. Rochester Institute of Technology. 2004. 66 p.
13. **Stella A., Hall D.** Method for making polyetherimides. Patent US 20070073035. 2005.
14. **Chiong H., Link Th., Farid G., Khouri F., Kuhlman M., Navarro de Castro M., Odle R., Smith B.** Chloro-substituted polyetherimides having improved relative thermal index. Patent US 20130303698. 2009.
15. **Odle R., Guggenheim Th., Swatos W., Vollmer M.** Methods for the preparation poly(etherimide)s. Patent US 5498224. 2001.
1. **Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Z.I., Khashirova S.Y., Mikitaev A.K.** New method of investigation of polysulfone thermal destruction. *Polymer Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. N 2. P. 216–224. DOI: 10.1134/S1560090417020099.
2. **Zhansitov A.A., Khashirova S.Y., Slonov A.L., Kurdanova Z.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K.** Development of technology of polysulfone production for 3D printing. *High Perform. Polymers.* 2017. V. 29. P. 724–729. DOI: 10.1177/0954008317704500.
3. **Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zp.I., Zhansitov A.A., Baikaziev A.E., Khashirova S.Yu., Pakhomov S.I.** Ligidov M.Kh. Synthesis and properties of aromatic polyesters with carded fragments. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 28–39 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017606.5557.
4. **Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu.** Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing. *Fibre Chem.* 2018. V. 49. N 6. P. 414–419. DOI: 10.1007/s10692-018-9911-5.
5. **Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Yu., Buzin P.V., Yablokova M.Yu., Semenova G.K.** High temperature polyimide synthesis in "active" medium: reactivity leveling of the high and the low basic diamines. *High Perform. Polymers.* 2007. V. 19. P. 711–721. DOI: 10.1177/0954008307081214.
6. **Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegelskaya A.Yu., Kaminskii V.A.** New alternating copolyimides by high temperature synthesis in benzoic acid medium. *High Perform. Polymers.* 2004. V. 16. P. 89–100. DOI: 10.1177/0954008304038967.
7. **Shifrina Z.B., Rusanov A.L.** Aromatic polyimides with flexible and rigid chains. *Usp. Khim.* 1996. V. 65. N 7. P. 648–658 (in Russian). DOI: 10.1070/RC1996v065n07ABEH000268.
8. **Antonov A.V., Kuznetsov A.A., Berendyaev V.I., Lavrov S.V., Gitina R.M., Kotov B.V.** Influence of synthesis conditions and tests on thermal degradation of polyetherimides. *Polym. Sci.* 1996. P. 36. N 1. P. 20–25.
9. **Mittal K.L.** Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization and applications. Bostone: Utrecht. 2005. 570 p.
10. **Kobayashi Sh., Müllen K.** Polyetherimide. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. 2014. P. 1–10.
11. **Barucci M., Gottardi E., Peroni I., Ventura G.** Low temperature thermal conductivity of Kapton and Upilex. *Cryogenics.* 2000. P. 145–147. DOI: 10.1016/S0011-2275(00)00013-8.
12. **Sener U.** Adhesion of copper to UV photo-oxidized Kapton and Upilex-S polyimide surfaces. Thesis. Rochester Institute of Technology. 2004. 66 p.
13. **Stella A., Hall D.** Method for making polyetherimides. Patent US 20070073035. 2005.
14. **Chiong H., Link Th., Farid G., Khouri F., Kuhlman M., Navarro de Castro M., Odle R., Smith B.** Chloro-substituted polyetherimides having improved relative thermal index. Patent US 20130303698. 2009.
15. **Odle R., Guggenheim Th., Swatos W., Vollmer M.** Methods for the preparation poly(etherimide)s. Patent US 5498224. 2001.

16. **Sanner M., Guggenheim Th., Odle R.** Polyetherimide compositions, methods of manufacture, and articles prepared therefrom. Patent WO 20171117343. 2016.
17. **Русанов А.Л., Матвелашвили Г.С., Казакова Г.В.** Полиэфиримиды. *Пласт. массы*. 1991. № 11. С. 3-9.
18. **Khalil F., Shabanian M., Hajibeygi M. Mohammadi Y.** Synthesis and properties of new thermally stable and optically active organosoluble poly(ether-amide-imide)s containing segment in the main chain. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 117. P. 1184-1192. DOI: 10.1002/app.31894.
19. **Khalil Faghihi, Meisam Shabanian, Mohsen Hajibeygi, Yasser Mohammadi.** Synthesis and properties of new thermally stable and optically active organosoluble poly(ether-amide-imide)s containing segment in the main chain. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 117. P. 1184-1192. DOI: 10.1002/app.31894.
20. **Lindway M.** Preparation of polyimide polymers. Patent US 6713597. 2002.
21. **Guggenheim T., Odle R., Khouri F.** Polyetherimide compositions, methods of manufacture, and articles formed therefrom. Patent US 20140094535. 2014.
22. **Amm D., Dudley J., Mahowald P.** Methods of manufacture of bis(phthalimide)s and polyetherimides, and bis(phthalimide)s, and polyetherimides formed therefrom. Patent US 2014055856. 2014.
23. **Takekoshi T., Klopfer H.** Method for making polyetherimides using carboxylic acid salts of alkali metals or zinc as catalysts. Patent US 4293683. 1981.
24. **Xingzhong F., Jiangtao L., Guofei Ch.** Preparation method of polythioetherimide. Patent CN 103497337. 2013.
25. **Takekoshi T.** Injection moldable polyetherimide oligomers and method for making. Patent US 4281100. 1981.
26. **Takekoshi T.** Heat curable polyimides. Patent US 4302575. 1981.
27. **Auman B., Corcoran W., Summers J.** Melt-processible, thermoplastic random copolyimides having recoverable crystallinity and associated processes. Patent US 6476182. 2000.
28. **Janssen W.** Method and extrusion device for processing a mixture consisting of natural fibers and synthetic materials. Patent WO 2004060636. 2002.
29. **Gallucci R., Odle R.** Polyimide sulfones, method and articles made therefrom. Patent US 7041773. 2006.
30. **Fang J., Kita H., Okamoto K.** Hyperbranched polyimides for gas separation applications. 1. Synthesis and characterization. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4639-4646. DOI: 10.1021/ma9921293.
31. **Jun Cui, Yinfeng Yu, Wenjie Chen, Shanjun Li.** Effect of molecular weight of PEI on the structure formation. *Macromol. Chem. Phys.* 1997. 198. P. 3267-3276. DOI: 10.1002/macp.1997.021981023.
32. **Rajasekar S., Venkatesan D.** Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction. *Polym. Polym. Compos.* 2012. V. 20. P. 845-852.
33. **Dong-Ho Lee, Ho Lee, Seung-Young Koo, Dae-Yong Kim, Heung-Jin Choi.** Preparation and properties of soluble aromatic polyetherimides based on 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl] hexafluoropropane dianhydride. *J. Appl. Polymer Sci.* 2000. V. 76. P. 249-257. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000411)76:2%3C249::AID-APP14%3E3.0.CO;2-Z.
34. **Антонов А.В., Кузнецов А.А., Берендяев В.И., Лавров С.В., Гитина Р.М., Котов Б.В.** Влияние условий синтеза и испытаний на термическую деструкцию полиэфиримидов. *Высокомолек. соед.* 1994. Т. 36. № 1 С. 20-25.
35. **Changlu G., Mengxian D., Lianxun G.** Method for preparing polyetherimide from bischlorophthalimide and bisphenol. Patent CN 1560113. 2005.
16. **Sanner M., Guggenheim Th., Odle R.** Polyetherimide compositions, methods of manufacture, and articles prepared therefrom. Patent WO 20171117343. 2016.
17. **Rusanov A.L., Matvelashvili G.S., Kazakova G.V.** Polyetherimides. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 1991. N 11. P. 3-9 (in Russian).
18. **Khalil F., Shabanian M., Hajibeygi M. Mohammadi Y.** Synthesis and properties of new thermally stable and optically active organosoluble poly(ether-amide-imide)s containing segment in the main chain. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 117. P. 1184-1192. DOI: 10.1002/app.31894.
19. **Khalil Faghihi, Meisam Shabanian, Mohsen Hajibeygi, Yasser Mohammadi.** Synthesis and properties of new thermally stable and optically active organosoluble poly(ether-amide-imide)s containing segment in the main chain. *J. Appl. Polymer Sci.* 2010. V. 117. P. 1184-1192. DOI: 10.1002/app.31894.
20. **Lindway M.** Preparation of polyimide polymers. Patent US 6713597. 2002.
21. **Guggenheim T., Odle R., Khouri F.** Polyetherimide compositions, methods of manufacture, and articles formed therefrom. Patent US 20140094535. 2014.
22. **Amm D., Dudley J., Mahowald P.** Methods of manufacture of bis(phthalimide)s and polyetherimides, and bis(phthalimide)s, and polyetherimides formed therefrom. Patent US 2014055856. 2014.
23. **Takekoshi T., Klopfer H.** Method for making polyetherimides using carboxylic acid salts of alkali metals or zinc as catalysts. Patent US 4293683. 1981.
24. **Xingzhong F., Jiangtao L., Guofei Ch.** Preparation method of polythioetherimide. Patent CN 103497337. 2013.
25. **Takekoshi T.** Injection moldable polyetherimide oligomers and method for making. Patent US 4281100. 1981.
26. **Takekoshi T.** Heat curable polyimides. Patent US 4302575. 1981.
27. **Auman B., Corcoran W., Summers J.** Melt-processible, thermoplastic random copolyimides having recoverable crystallinity and associated processes. Patent US 6476182. 2000.
28. **Janssen W.** Method and extrusion device for processing a mixture consisting of natural fibers and synthetic materials. Patent WO 2004060636. 2002.
29. **Gallucci R., Odle R.** Polyimide sulfones, method and articles made therefrom. Patent US 7041773. 2006.
30. **Fang J., Kita H., Okamoto K.** Hyperbranched polyimides for gas separation applications. 1. Synthesis and characterization. *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4639-4646. DOI: 10.1021/ma9921293.
31. **Jun Cui, Yinfeng Yu, Wenjie Chen, Shanjun Li.** Effect of molecular weight of PEI on the structure formation. *Macromol. Chem. Phys.* 1997. 198. P. 3267-3276. DOI: 10.1002/macp.1997.021981023.
32. **Rajasekar S., Venkatesan D.** Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction. *Polym. Polym. Compos.* 2012. V. 20. P. 845-852.
33. **Dong-Ho Lee, Ho Lee, Seung-Young Koo, Dae-Yong Kim, Heung-Jin Choi.** Preparation and properties of soluble aromatic polyetherimides based on 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl] hexafluoropropane dianhydride. *J. Appl. Polymer Sci.* 2000. V. 76. P. 249-257. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000411)76:2%3C249::AID-APP14%3E3.0.CO;2-Z.
34. **Antonov A.V., Kuznetsov A.A., Berendyaev V.I., Lavrov S.V., Gitina R.M., Kotov B.V.** Influence of synthesis conditions and tests on thermal degradation of polyetherimides. *Vysokomol. Soed.* 1994. V. 36. N 1. P. 20-25 (in Russian).
35. **Changlu G., Mengxian D., Lianxun G.** Method for preparing polyetherimide from bischlorophthalimide and bisphenol. Patent CN 1560113. 2005.
36. **Haibo C., Xin Zh., Wei L.** Method for synthesizing polyetherimide. Patent CN 106543431. 2016.

36. **Haibo C., Xin Zh., Wei L.** Method for synthesizing polyetherimide. Patent CN 106543431. 2016.
37. **Heath D., Wirth J.** Arloxy and arylthio nitrite compositions. Patent US 3763210. 1973.
38. **Zhang S., Li Y., Yin D., Wang X., Zhao X., Shao Y., Yang S.** Study on synthesis and characterization of novel polyimides derived from 2, 6-bis (3-aminobenzoyl) pyridine. *Europ. Polym. J.* 2005. V. 41. P. 1097–1107. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.014.
39. **Gallucci R., Odle R., Kernick W., Sanner M.** Polyimide resin with reduced mold deposit. Patent US 6919422. 2005.
40. **Hergenrother P., Watson K., Smith J., Connell J., Yokota R.** Polyimides from 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines. *Polymer.* 2002. V. 43. N 19. P. 5077-5093. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00362-2.
41. **Donovan M., Haralur G.** Moisture resistant polyimide compositions. Patent US 9400091. 2008.
42. **Матвелашвили Г.С., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Власов В.М., Анисимова Н.А., Рогожников О.Ю.** Полиимиды с улучшенной перерабатываемостью на основе 2,2-бис-[4-(3-аминофеноксифенил)пропана]. *Высокомолекулярная химия*. 1991. № 8. С. 631-637.
43. **Matvelashvili G.S., Rusanov A.L., Kazakova G.V., Vlasov V.M., Anisimova N.A., Rogozhnikova O.Yu.** In: Polyimides and other High-Temperature Polymers. *Russ. Chem. Rev.* 1991. P. 199.
44. **Silvi N., Giammattei M., Howson P., Khouri F.** Method for preparing polyimide and polyimide prepared thereby. Patent US 20050080228. 2003.
45. **Puyenbroek R.** Polyetherimide resin compositions with improved ductility. Patent US 6011122. 2000.
46. **Connell J., Smith J., Hergenrother P.** Phenylethynyl containing reactive additives. Patent US 6441099. 2002.
47. **Kalyanaraman V., Tople N.** Reactive friable polyimide and method of making. Patent WO 201611191. 2015.
48. **Xin Zh., Haibo Ch.** Preparation method of mixed isomeric bisether tetracarboxylic acid dianhydride. Patent CN 106279085. 2016.
49. **Teutu E., Period M., Myers R., Rasso R., Vincent L.** Continuous preparation of polyetherimides foam material and a manufacturing article. Patent JP 2011508017. 2007.
50. **Xiangyang H., Kai L.** Method for preparing polyetherimide through continuous extrusion reaction. Patent CN 1563150. 2004.
51. **Khouri F., Kailasam G., Caringi J., Phelps P., Howson P.** Slurry preparation of bis (halophthalimides) and of polyether polymers. Patent US 6235866. 2001.
52. **Sung K., Han K., Min S., Kyun K.** Method for synthesis of polyetherimide. Patent WO 2016108668. 2014.
53. **Fyvie Th., Phelps P., Howson P., Rohr D., Kailasam G., Shanklin E.** Method for preparing polyether polymers of predetermined molecular. Patent US 6265521. 2000.
54. **Brunelle D., Acar H., Khouri F., Guggenheim Th., Woodruff D., Johnson N.** Phase transfer catalyzed method for preparation of polyetherimides. Patent US 20060173158. 2003.
55. **Guggenheim Th., Chiong H., Nance D., Quevedo S., Misiego C., Rodriguez O., Nieves R.** High solids content polyetherimide and components thereof in an organic solvent, and method of preparation. Patent WO 2017132367. 2017.
56. **Guggenheim Th., Quevedo S., Misiego C., Rodriguez O., Nieves R.** Polyetherimide of improved color and process of preparing. Patent WO 2016196268. 2016.
57. **Rodriguez O., Nieves R., Quevedo S.** Method for reducing yellowness index of a polyetherimide, polyetherimide having a reduced yellowness index, and compositions and articles comprising the polyetherimide. Patent WO 2017149456. 2017.
37. **Heath D., Wirth J.** Arloxy and arylthio nitrite compositions. Patent US 3763210. 1973.
38. **Zhang S., Li Y., Yin D., Wang X., Zhao X., Shao Y., Yang S.** Study on synthesis and characterization of novel polyimides derived from 2, 6-bis (3-aminobenzoyl) pyridine. *Europ. Polym. J.* 2005. V. 41. P. 1097–1107. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.014.
39. **Gallucci R., Odle R., Kernick W., Sanner M.** Polyimide resin with reduced mold deposit. Patent US 6919422. 2005.
40. **Hergenrother P., Watson K., Smith J., Connell J., Yokota R.** Polyimides from 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines. *Polymer.* 2002. V. 43. N 19. P. 5077-5093. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00362-2.
41. **Donovan M., Haralur G.** Moisture resistant polyimide compositions. Patent US 9400091. 2008.
42. **Matvelashvili G.S., Rusanov A.L., Kazakova G.V., Vlasov V.M., Anisimova N.A., Rogozhnikova O.Yu.** Polyimides with improved processability based on 2,2-bis[4-(3-aminophenoxy) phenyl] propane. *Vysokomol. Soed.* 1991. N 8. P. 631-637 (in Russian).
43. **Matvelashvili G.S., Rusanov A.L., Kazakova G.V., Vlasov V.M., Anisimova N.A., Rogozhnikova O.Yu.** In: Polyimides and other High-Temperature Polymers. *Russ. Chem. Rev.* 1991. P. 199.
44. **Silvi N., Giammattei M., Howson P., Khouri F.** Method for preparing polyimide and polyimide prepared thereby. Patent US 20050080228. 2003.
45. **Puyenbroek R.** Polyetherimide resin compositions with improved ductility. Patent US 6011122. 2000.
46. **Connell J., Smith J., Hergenrother P.** Phenylethynyl containing reactive additives. Patent US 6441099. 2002.
47. **Kalyanaraman V., Tople N.** Reactive friable polyimide and method of making. Patent WO 201611191. 2015.
48. **Xin Zh., Haibo Ch.** Preparation method of mixed isomeric bisether tetracarboxylic acid dianhydride. Patent CN 106279085. 2016.
49. **Teutu E., Period M., Myers R., Rasso R., Vincent L.** Continuous preparation of polyetherimides foam material and a manufacturing article. Patent JP 2011508017. 2007.
50. **Xiangyang H., Kai L.** Method for preparing polyetherimide through continuous extrusion reaction. Patent CN 1563150. 2004.
51. **Khouri F., Kailasam G., Caringi J., Phelps P., Howson P.** Slurry preparation of bis (halophthalimides) and of polyether polymers. Patent US 6235866. 2001.
52. **Sung K., Han K., Min S., Kyun K.** Method for synthesis of polyetherimide. Patent WO 2016108668. 2014.
53. **Fyvie Th., Phelps P., Howson P., Rohr D., Kailasam G., Shanklin E.** Method for preparing polyether polymers of predetermined molecular. Patent US 6265521. 2000.
54. **Brunelle D., Acar H., Khouri F., Guggenheim Th., Woodruff D., Johnson N.** Phase transfer catalyzed method for preparation of polyetherimides. Patent US 20060173158. 2003.
55. **Guggenheim Th., Chiong H., Nance D., Quevedo S., Misiego C., Rodriguez O., Nieves R.** High solids content polyetherimide and components thereof in an organic solvent, and method of preparation. Patent WO 2017132367. 2017.
56. **Guggenheim Th., Quevedo S., Misiego C., Rodriguez O., Nieves R.** Polyetherimide of improved color and process of preparing. Patent WO 2016196268. 2016.
57. **Rodriguez O., Nieves R., Quevedo S.** Method for reducing yellowness index of a polyetherimide, polyetherimide having a reduced yellowness index, and compositions and articles comprising the polyetherimide. Patent WO 2017149456. 2017.

Поступила в редакцию (Received) 11.12.2018
 Принята к опубликованию (Accepted) 05.03.2019