



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 73/1003 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016150658, 22.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.12.2016

Дата регистрации:
08.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.12.2016

(45) Опубликовано: 08.02.2018 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

107076, Россия, Москва, ул. Богородский Вал, 3,
НИЦ "Курчатовский институт" - ИРЕА

(72) Автор(ы):

Егоров Антон Сергеевич (RU),
Возняк Алена Игоревна (RU),
Иванов Виталий Сергеевич (RU),
Косова Ольга Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Институт химических
реактивов и особо чистых химических
веществ Национального исследовательского
центра "Курчатовский институт" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 104356647 A, 18.02.2015. EP
2133949 A1, 16.12.2009. EP 2692775 A1,
05.02.2014.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРАУН-
ЭФИРНЫЕ И ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полимерных полиимидных материалов, содержащих краун-эфирные и полисилоксановые фрагменты и обладающих ионной проводимостью, которые могут быть использованы при изготовлении твердополимерных электролитов в различных областях техники. Полиимидные сополимеры получают реакцией конденсации диангидридов ароматических поликарбоновых кислот с ароматическими диаминами и триэтиламмониевыми солями ароматических диаминов, содержащими кислотные группы. Процесс конденсации осуществляют в атмосфере инертного газа в среде полярного органического растворителя. Способ получения сополимеров заключается в том, что вначале смешивают сухой полярный органический растворитель, ароматический диамин, триэтиламмониевую соль ароматического диамина, диаминокраун-эфир и

α,ω -полидиметилдисиоксан с числом диметилсилоксановых звеньев от 3 до 5. Образовавшуюся смесь перемешивают до образования раствора, к которому добавляют бензойную кислоту. Затем в течение 5-10 минут порционно добавляют диангидрид ароматической поликарбоновой кислоты. После этого образовавшуюся реакционную массу нагревают до 80°C при перемешивании в атмосфере инертного газа и выдерживают 3-6 часов. Затем повышают температуру до 180°C и выдерживают реакционную массу в течение 15-20 часов. Затем охлаждают массу до 80°C, разбавляют полярным органическим растворителем, выливают в ацетон и выделяют выпавший конечный продукт. Продукт фильтруют, промывают его этанолом и сушат при температуре 80°C. Исходные компоненты вводят в реакцию в количестве, соответствующем их мольному соотношению к диангидридам ароматических поликарбоновых

кислот, равному: 0,01-0,97:1 - для ароматических диаминов, 0,01-0,97:1 - для триэтиламмониевых солей ароматических диаминов, 0,01-0,5:1 - для полидиметилдисилоксанов, 0,01-0,97:1 - для диаминокраун-эфиров и 0,6-0,7:1 - для бензойной

кислоты. Изобретение позволяет получить полиимидные сополимеры, имеющие диапазон устойчивости от -50 до +220°C на воздухе, и протонную проводимость в воде более 2 мСм/см. 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

R U 2 6 4 4 1 5 2 C 1

R U 2 6 4 4 1 5 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08G 73/1003 (2006.01)(21)(22) Application: **2016150658, 22.12.2016**(24) Effective date for property rights:
22.12.2016Registration date:
08.02.2018

Priority:

(22) Date of filing: **22.12.2016**(45) Date of publication: **08.02.2018** Bull. № 4

Mail address:

**107076, Rossiya, Moskva, ul. Bogorodskij Val, 3,
NITS "Kurchatovskij institut" - IREA**

(72) Inventor(s):

**Egorov Anton Sergeevich (RU),
Voznyak Alena Igorevna (RU),
Ivanov Vitalij Sergeevich (RU),
Kosova Olga Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Institut khimicheskikh reaktivov
i osobo chistyx khimicheskikh veshchestv
Natsionalnogo issledovatel'skogo tsentra
"Kurchatovskij institut" (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE COPOLYMERS CONTAINING CROWN-ETHICAL AND POLYSILOXANE FRAGMENTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polyimide copolymers are produced by condensation reaction of aromatic polycarboxylic acid dianhydrides with aromatic diamines and triethylammonium salts of aromatic diamines containing acidic groups. The condensation process is carried out in an inert gas atmosphere in a polar organic solvent medium. The method for producing copolymers is that a dry polar organic solvent, aromatic diamine, triethylammonium salt of aromatic diamine, diaminocrown ether and α,ω -polydimethyldisiloxane with a number of dimethylsiloxane units from 3 to 5. The resulting mixture is stirred until a solution is produced, to which benzoic acid is added. Then, for 5-10 minutes, aromatic polycarboxylic acid dianhydride is added portionwise. After this, the resulting reaction mass is heated to 80°C by stirring under an inert gas

atmosphere and aged for 3-6 hours. Then the temperature is raised to 180°C, and the reaction mass is maintained for 15-20 hours. The mass is then cooled to 80°C, diluted with a polar organic solvent, poured into acetone, and the precipitated end product is isolated. The product is filtered, washed with ethanol and dried at the temperature of 80°C. The starting components are reacted in the amount corresponding to their molar ratio to aromatic polycarboxylic acid dianhydrides equal to: 0.01-0.97:1 for aromatic diamines, 0.01-0.97:1 for triethylammonium salts of aromatic diamines, 0.01-0.5:1 for polydimethyldisiloxanes, 0.01-0.97:1 for diaminocrown ethers, and 0.6-0.7:1 for benzoic acid.

EFFECT: increasing the stability and proton conductivity.

7 cl, 1 tbl, 5 ex

RU
2 644 152
C1

RU
2 644 152
C1

Изобретение относится к области получения полимерных полиимидных материалов, обладающих ионной (протонной) проводимостью, и непосредственно касается технологии получения полиимидных материалов, содержащих краун-эфирные и полисилоксановые фрагменты, которые могут быть применены при изготовлении

твердополимерных электролитов, используемых в различных областях техники. В последние годы при разработке высокоэффективных твердополимерных мембран топливных элементов наметились две основные тенденции: разработка технологий получения полимеров блочной структуры (блоксополимеров), где каждый блок придает материалам особые свойства, и технологий получения композиционных материалов

на полимерной основе. Такой полимерной основой служат полиимиды, которые представляют собой циклоцепные полимеры из чередующихся ароматических и гетероциклических циклов (полигетероарилены). В настоящее время полиимидные смолы применяются в качестве матриц для создания армированных композитов на основе легких углеродных волокон, в качестве замены металлических деталей в аэрокосмической промышленности и деталей корпуса летательных аппаратов.

В качестве матриц полиимиды также применяются при создании мембран топливных элементов. Такое применение полиимидных матриц основано на совокупности у них таких характеристик, как термическая, механическая и химическая стойкости, а также отсутствие у них электронной проводимости. Для появления у них гидрофильных свойств и протонной проводимости в основную или в боковые цепи полиимида вводятся протон-обменные группы [Zhang H., Shen P.K. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells // Chem. Rev. 2012., V. 112, P. 2780.]. Мембраны на основе полиимидов демонстрируют незначительную степень деградации при включении/выключении топливного элемента, удерживают воду, имеют низкую проницаемость по отношению к метанолу, особенно при повышенных температурах [Yin Y.; Yamada O.; Tanaka K. Okamoto K.-I. Chemically Modified Proton-Conducting Membranes Based on Sulfonated Polyimides: Improved Water Stability and Fuel-Cell Performance // Polymer. 2006., V. 38, P. 197-219.].

Однако известно, что устойчивость полиимидных мембран сильно падает при температурах выше 70°C, что связано с частичным разрушением имидного цикла в условиях работы топливного элемента. Кроме того, при низких температурах, существенным недостатком является хрупкость таких материалов [Kraytsberg A., Yair E.-E. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // Energy Fuels. 2014, 28, 12, 7303-7330].

В качестве материалов для мембран топливных элементов или в качестве связующего для электродов применяются и полиимидосилоксановые материалы [WO 2008123522]. Данные материалы, так же как и полиимиды, могут служить термостойким связующим для композиционных материалов.

Известно также применение поли(имида-силоксанов) в качестве термо- и огнестойких клеев, пленок, покрытий, а также материалов для газоразделительных мембран [McGrath J.E., Dunson D.L., Mechem S.J., Hedrick J.L. Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers // Progress in Polyimide Chemistry I, V. 140 of the series Advances in Polymer Science, 1999, P. 61-105]. Особенно широко такие сополимеры применяются для нанесения на металлы. В полученных полиимидосилоксановых материалах протон-обменная группа располагается на полисилоксановом фрагменте, который располагается на конце полиимидной цепи. Такая структура материала не придает желаемой гибкости полиимидным цепочкам и не увеличивает стабильность

мембраны при постоянном набухании/высыхании, при работе топливных элементов.

Кроме гибридных полиимидосилоксановых материалов известны и гибридные материалы, выполненные на основе полиимидов, модифицированных краун-эфирами. Такие материалы близки по своим свойствам и применению к материалам, получаемым при осуществлении предлагаемого нового способа, являющегося объектом нового изобретения. Полиимидные материалы, модифицированные краун-эфирами, описаны в опубликованном ранее китайском патенте [CN 104356647, C08G 73/10, 2015].

Цитированный патент защищает способ получения гибридной мембраны на основе полиимида, модифицированного краун-эфиром, в основе которого лежит реакция конденсации ароматического диамина и диангидрида ароматической тетракарбоновой кислоты. Данный способ осуществляется следующим образом. На первом этапе процесса ароматический диамин и краун-эфир, взятые в молярном отношении (0,1-0,4), полностью растворяют в полярном органическом растворителе при перемешивании в токе инертного газа до образования раствора с общей концентрацией веществ в диапазоне 12-18 масс. %. Процесс проводят при следующих условиях: относительной влажности менее 50%, комнатной температуре, механическом перемешивании, в атмосфере азота и в полярном растворителе, выбранном из группы: N-метилпирролидон, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран). В качестве исходных продуктов в известном способе применяют: ароматические диамины из группы: 4,4'-диаминодифениловый эфир, 1,3-фенил ендиамин, 2,4,6-триметил-м-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан или 2,2'-бис-трифторметил-4,4'-диаминобифенил и следующие краун-эфиры: 15-краун-5, 18-краун-6, дициклогексано-18-краун-6 или дибензо-18-краун-6.

После полного растворения реагентов перемешивание продолжают в течение 1-1,5 часа, получая таким образом раствор диамина, модифицированный краун-эфиром. На второй стадии к раствору диамина, модифицированного краун-эфиром, полученному на первом этапе, добавляют ароматический диангидрид (молярное соотношение ароматического диангидрида и ароматического диамина 1 к 1-1,1). После завершения добавки ароматического диангидрида перемешивание продолжают в течение 8-12 часов, получая таким образом, модифицированный краун-эфиром раствор полиамидокислоты. На третьем этапе раствором полиамидокислоты, модифицированной краун-эфиром, равномерно покрывают очищенную стеклянную подложку, а затем ее помещают в вакуумную печь, где сначала удаляют пузырьки воздуха под вакуумом без нагрева, потом нагревают по схеме: выдерживают при 80-85°C в течение 1-,5 часа, при 100-105°C в течение 1-1,5 часа, при 195-200°C в течение 1-1,5 часа, выдерживают при 195-200°C в течение 2-2,5 часа. После завершения термообработки подложку с пленкой охлаждают до комнатной температуры, затем помещают в деионизированную воду для отслаивания тонкой пленки, и сушат пленку в вакууме. Толщина полученной модифицированной краун-эфиром гибридной полиимидной пленки составляет 180-220 мкм. Однако, как показали дополнительные экспериментальные и физико-химические исследования, получаемые данным известным способом краун-полиимидные покрытия не обладают требуемой прочностью, что можно объяснить слабостью образуемых связей краун-эфиров с основными полиимидными цепями и что приводит к быстрому разрушению краун-эфирного покрытия. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данные материалы не могут быть применимы в качестве исходных материалов для изготовления мембран топливных элементов. Кроме того, известный способ из-за своей многостадийности достаточно длителен и обладает высокой энергоемкостью, что ставит под сомнение возможность его промышленной реализации.

Целью предлагаемого изобретения является разработка технологического процесса получения большого спектра функциональных сополимеров блочной структуры на основе полиимида с регулируемым содержанием функциональных блоков, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к материалам для твердополимерных электролитов (мембран), используемых в топливных элементах или электролизерах, работающих в низких и средних температурных диапазонах (до 200°C), а также при изготовлении электрохимических сенсоров, аккумуляторов и суперконденсаторов.

Указанной цели соответствует предлагаемый способ получения полиимидных сополимеров, содержащих краун-эфирные и полисилоксановые фрагменты, осуществляемый реакцией конденсации диангидридов ароматических поликарбоновых кислот с ароматическими диаминами и триэтиламмониевыми солями ароматических диаминов, содержащих кислотные группы, которая протекает в присутствии α,ω -диаминополидиметилсилоксанов с числом диметилсилоксановых звеньев от 3 до 5, диаминокраун-эфиров и бензойной кислоты, при этом исходные продукты вводят в количестве, соответствующем их мольному соотношению к диангидридам ароматических поликарбоновых кислот, соответственно равному: 0,01-0,97:1 - для ароматических диаминов, 0,01-0,97:1 - для триэтиламмониевых солей ароматических диаминов, содержащих кислотные группы, 0,01-0,5:1 - для полидиметилдисилоксанов, 0,01-0,97:1 - для диаминокраун-эфиров и 0,6-0,7:1 - для бензойной кислоты, а процесс конденсации осуществляют в токе инертного газа в среде полярного органического растворителя следующим образом: смешивают сухой полярный органический растворитель, органический диамин, триэтиламмониевую соль ароматического диамина, содержащего кислотную группу, диаминокраун-эфир и полидиметилдисилоксан в соответствующих количествах, образовавшуюся смесь перемешивают до образования раствора и к образовавшемуся раствору добавляют бензойную кислоту, и затем порционно в течение 5-10 минут добавляют диангидрид ароматической поликарбоновой кислоты, после чего образовавшуюся реакционную массу подвергают при перемешивании и в токе инертного газа следующей последовательной обработке, включающей нагревание до 80°C и выдерживание при этой температуре 3-6 часов, затем повышение температуры до 180°C и выдерживание в течение 15-20 часов, охлаждение до 80°C, разбавление полярным органическим растворителем, выливание в ацетон и выделение выпавшего конечного продукта, включающее фильтрацию, промывку его этанолом и последующую вакуумную сушку при 80°C.

Способ осуществляется при использовании в качестве исходных соединений диангидридов следующих ароматических поликарбоновых кислот: 3-фенилбензол-1,2,4,5-тетракарбоновой, пиромеллитовой, 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбоновой, перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой, нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой, дифенил-2,2',3,3'-тетракарбоновой, дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой, нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой, дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой, 4,4'-кетондинафталин-1,1', 8,8'-тетракарбоновой, 4,4'-бинафтил-1,1', 8,8'-тетракарбоновой.

В качестве исходных соединений используются ароматические диамины, выбранные из группы следующих соединений: 4,4'-диаминодифенил, 4,4'-оксиданилин, 4,4'-сульфоданилин, 1,4-фенилендиамин.

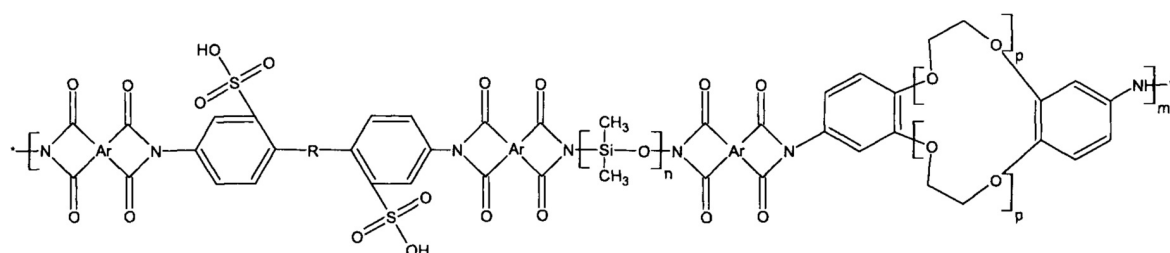
В качестве исходных соединений используются триэтиламмониевые соли ароматических диаминов, содержащих кислотную группу, в частности сульфо-, фосфоновую и фосфиновую группы, и выбранные из группы следующих соединений: 2,2'-бензидиндисульфокислота, 3,3'-бензидиндисульфокислота, 4,4'-диаминобифенил-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-диаминобифенил-3,3'-дисульфокислота, 2,5-

диаминобензолсульфокислота, 5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-оксидианилин-2,2'-дифосфоновая кислота, бис(4-аминофенил)фосфиновая кислота.

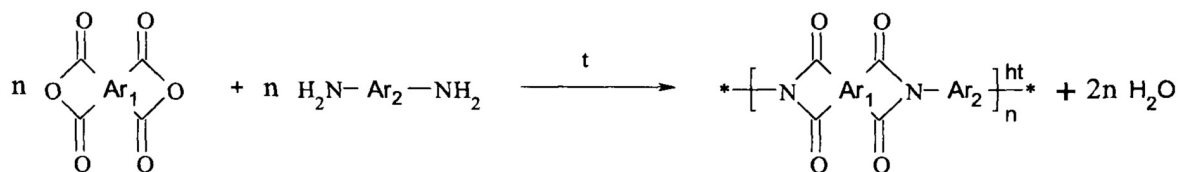
Способ осуществляется, предпочтительно, в присутствии таких диаминокраун-эфиров, как: диаминодibenзо-18-краун-6, диаминодibenзо-21-краун-7, диаминодibenзо-24-краун-8, диаминодibenзо-15-краун-5.

Способ осуществляется, предпочтительно, в присутствии таких полидиметилдисилоксанов, как α,ω -диаминопропилдиметилтрисилоксан, α,ω -бис(4-амино-1-этилбензил)-диметилтрисилоксан, α,ω -бис(4-метиламино-1-этилбензил)-диметилтрисилоксан.

В процессе осуществления предлагаемого способа получают полимерные соединения, которые относят к так называемым полимерным материалам блочной структуры, содержащим полиимидную основу с полисилоксановыми и краун-эфирными фрагментами-включениями, имеющими ниже приведенную структуру:



В основе предлагаемого способа лежит реакция конденсации диангидрида с диамином, проводимая в присутствии α,ω -диаминополидиметилсилоксанов и диаминокраун-эфиров, механизм реакции которой приводится ниже:



В отличие от патента-аналога (CN 104356647), который защищает способ получения гибридного материала для мембран на основе полиимида, модифицированного краун-эфирами, предлагаемый способ позволяет встраивать краун-эфирные блоки в основную цепь, а не в конец полиимидной цепи, как в прототипе. Такое встраивание краун-эфиров в основную цепь обеспечивает определенную гибкость получаемым материалам и увеличивает их стабильность при использовании в топливных элементах.

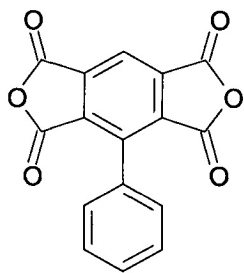
Предлагаемым способом, благодаря модификации его как краун-эфирами, так и полидиметилдисилоксанами, может быть получено большое разнообразие полиимидных сополимеров, отличающихся как по составу, так и по свойствам.

В качестве исходных соединений в предлагаемом способе используются диангидриды следующих поликарбоновых кислот:

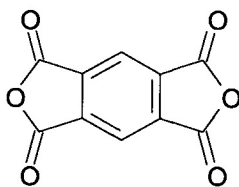
3-фенилбензол-1,2,4,5-тетракарбоновой (1А), пиромеллитовой (2А), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой (3А), перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой (4А), нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой (5А), 4,4'-(изопропилиден)дифталевой (6А), дифенил-2,2',3,3'-тетракарбоновой (7А), дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой (8А), нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой (9А), дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой (10А), 4,4'-кетондинафталин-1,1', 8,8'-тетракарбоновой (11А), 4,4'-бинафтил-1,1', 8,8'-тетракарбоновой (12А).

Диангидриды данных кислот имеют следующие структурные формулы:

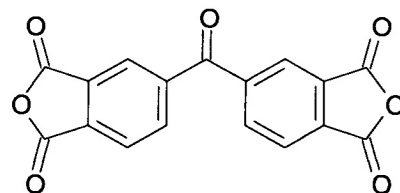
5



1A

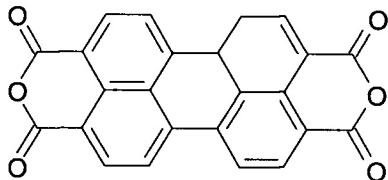


2A

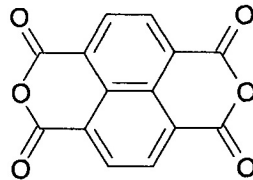


3A

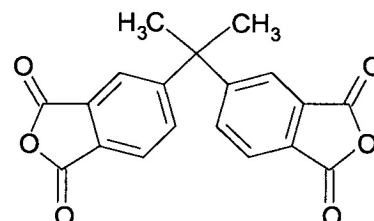
10



4A

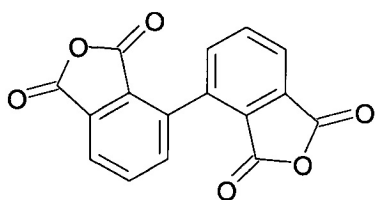


5A

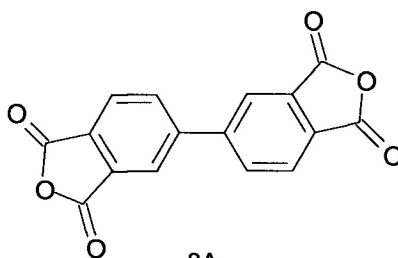


6A

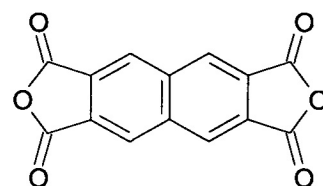
15



7A

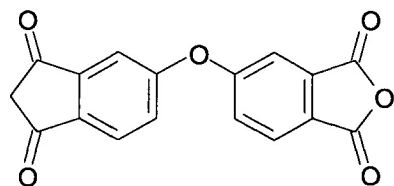


8A

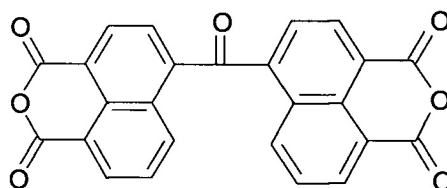


9A

20

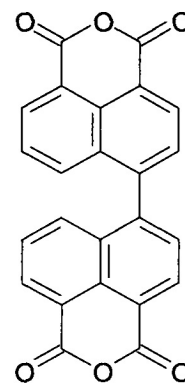


10A



11A

25



12A

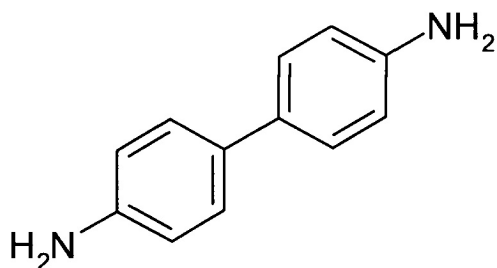
30

В реакцию имидизации с диангидами перечисленных кислот вводят ароматические
 35 диамины, предпочтительно выбранные из группы: 4'-диаминодифенил (бензидин) (1Б),
 4,4'-оксидианилин (2Б), 4,4'-сульфодианилин (3Б), 1,4-фенилендиамин (12Б).

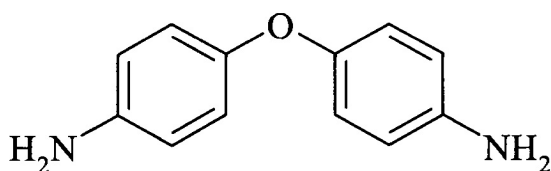
Перечисленные диамины имеют следующие структурные формулы:

40

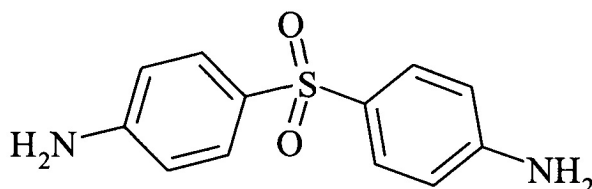
45



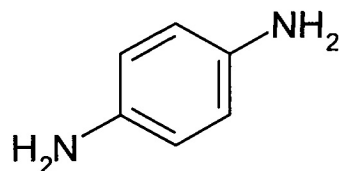
1Б



2Б



3Б



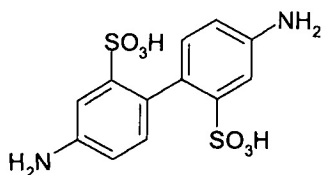
4Б

Исходными продуктами, участвующими в реакции имидизации, в рассматриваемом способе являются и ароматические диамины, содержащие кислотную группу, в частности сульфо-, фосфоновую и фосфиновую группу.

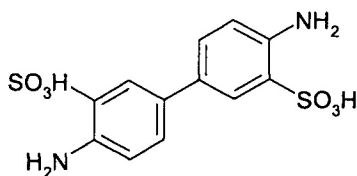
Но для вступления аминов в реакцию имидизации необходимо, чтобы аминогруппы у этих соединений были в основной форме, поэтому диамины, содержащие кислотные группы, вводят в виде триэтиламмониевых солей. Примерами таких ароматических диаминов, содержащих кислотную группу, и используемых в процессе в виде их триэтиламмонийных солей, являются соединения, выбранные из следующей группы:

2,2'-бензидиндисульфокислота (1В), 3,3'-бензидиндисульфокислота (2В), 4,4'-оксидианилин-2,2'-дисульфокислота (3В), 4,4'-оксидианилин-3,3'-дисульфокислота (4В), 2,5-диаминобензолсульфокислота (5В), 5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфокислота (6В), 4,4'-оксидианилин-2,2'-дифосфоновая кислота (7В), бис(4-аминофенил)фосфиновая кислота (8В).

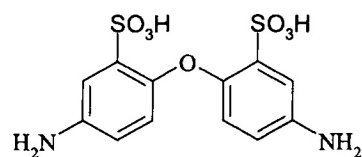
Перечисленные диамины, содержащие кислотные группы имеют следующие структурные формулы:



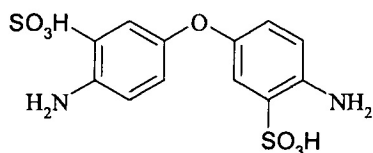
1B



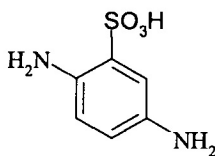
2B



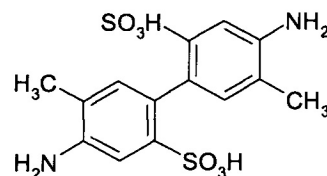
3B



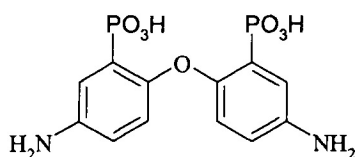
4B



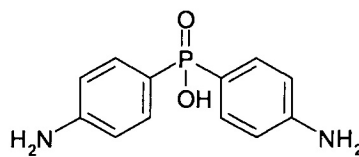
5B



6B



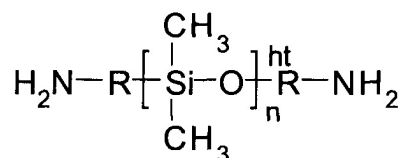
7B



8B

Выявлено, что разные группы исходных продуктов по-разному влияют на свойства получаемых полимеров. Например, на величину протонной проводимости существенно влияют диамины с кислотными группами, а также диамино-краун эфиры. А органические диамины (не содержащие кислотные группы) в комплексе с полисилоксанами и диаминокраун-эфирами обеспечивают гибкость и прочность цепи. Эти данные были установлены в ходе дополнительных исследований.

Для включения в полимерную структуру полисилоксановых фрагментов в реакцию совместной конденсации вводятся α,ω -диаминополисилоксаны, с числом силоксановых звеньев от 3 до 5, имеющие структурную формулу:

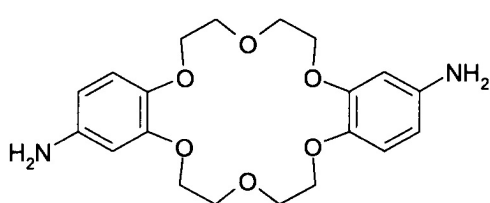


где R - алифатический или ароматический радикал.

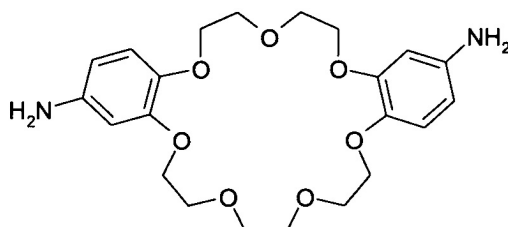
Например, вводятся такие полидиметилдисилоксаны, как α,ω -диаминопропилдиметилтрисилоксан, α,ω -бис(4-амино-1-этилбензил)-диметилтрисилоксан, α,ω -бис(4-метиламино-1-этилбензил)-диметилтрисилоксан.

Силоксановая группа встраивается в основную цепь, что увеличивает прочность получаемого материала. Модификации полиимидной матрицы полисилоксановыми включениями придает материалу пластичность и устойчивость без потери химической и термической стабильности конечного материала, позволяя таким образом существенно расширить рабочий температурный диапазон и снизить хрупкость материала.

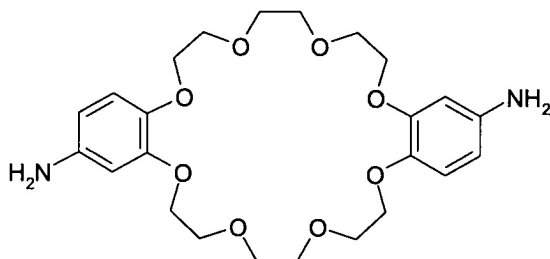
Для включения краун-эфирных фрагментов в качестве исходных соединений используются диаминокраун-эфиры, выбранные из группы следующих соединений: диаминодибензо-18-краун-6 (1Г), диаминодибензо-21-краун-7 (2Г), диаминодибензо-24-краун-8 (3Г), диаминодибензо-15-краун-5 (4Г) имеющие следующие структурные формулы:



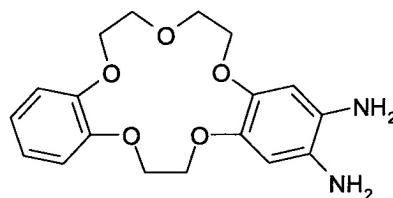
1Г



2Г



3Г



4Г

Модификация жестких полиимидных цепей включениями краун-эфиров приводит к дополнительной ионной проводимости материалов. Такой эффект объясняется тем, что размеры полости некоторых краун-эфиров соответствуют диаметрам каналов что и обеспечивает дополнительную ионную проводимость.

Реакция совместной конденсации в процессе осуществляется в присутствии бензойной кислоты, которая в данном случае играет роль катализатора. Экспериментальные исследования показали, что процесс полимеризации в присутствии бензойной кислоты протекает при более низких температурах (полная имидизация проходит при температурах до 180°C), чем в ее отсутствии (полная имидизация проходит при температурах 290-350°C).

На эффективность процесса полимеризации оказывают такие технологические параметры, как молярное соотношение исходных продуктов, температурные и временные регламенты, последовательность и способ внесения исходных продуктов.

Как рассмотрено выше, в качестве исходных продуктов в процессе используются: ароматические диамины, триэтиламмониевые соли ароматических диаминов, содержащих кислотные группы, полидиметилдисилоксаны и диаминокраун-эфиры и бензойная кислота.

Все они вводятся в определенных количествах по отношению к диангидридам ароматических поликарбоновых кислот. Так, ароматические диамины вводятся в реакцию в пределах от 0,01 моль до 0,97 моль, триэтиламмониевые соли ароматических диаминов, содержащих кислотные группы, вводятся в реакцию в пределах от 0,01 моль до 0,97 моль, полидиметилдтсилоксаны вводятся в реакцию в пределах от 0,01 моль до 0,5 моль, диаминокраун-эфиры, соответственно, от 0,01 до 0,97 моль, а бензойная кислота, соответственно, 0,6-0,7 моль на 1 моль диангирида ароматических поликарбоновых кислот.

Как выявлено на основании экспериментальных исследований, наилучшие результаты при проведении процесса достигаются при молярном соотношении по 0,25 моль количеств диаминов, диаминов с кислотными группами, силоксанов и краун-эфиров на 1 моль диангирида.

В качестве полярного органического растворителя для растворения исходных компонентов используют полярные растворители, выбранные из следующей группы соединений: N-метил-2-пирролидон, нитробензол, о-дихлорбензол, м-крезол.

Важным условием осуществления процесса является проведение его в атмосфере инертного газа, например, такого как азот, или аргон, что объясняется, тем, что в воздушной среде при нагревании могут происходить нежелательные процессы окисления вступающих в реакцию диаминов.

5 Существенными признаками являются последовательность и способ внесения реагентов в реакционную смесь. Вначале получают смесь сухого полярного органического растворителя, ароматического диамина, триэтиламмониевой соли ароматического диамина, содержащего кислотную группу, диаминокраун-эфира и полидиметилдисилоксана, после чего к образовавшейся смеси порционно в течение 5-10 минут вводится диангидрид поликарбоновой кислоты, что позволяет добиться включения всех компонентов в полимерную цепь.

10 Существенно на процесс влияют температурные и временные режимы на всех стадиях, подобранные экспериментально. Выявлено, что оптимальные результаты получаются при обработке исходной реакционной массы по следующей схеме: перемешивают при комнатной температуре в токе инертного газа до полного растворения, нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре 3-6 часов, затем повышают температуру до 180°C и выдерживают 15-20 часов, после чего охлаждают до 80°C.

15 При таком температурно-временном режиме протекает основная реакция, а именно происходит превращение полиаминокислоты, так называемого препрега, в конечный сополимер. Последующее охлаждение до 80°C и затем разбавление полярным органическим растворителем способствует максимальному извлечению полимера из реакционного сосуда.

20 После этого для осаждения продукт выливают в ацетон, выпавший осадок (конечный продукт) отфильтровывают, промывают этанолом и сушат при 80°C в вакуумной сушке.

25 Рассмотренные выше режимы осуществления процесса подобраны экспериментально при исследовании степени имидизации, полученных данным способом полимеров, методом ИК-спектроскопии.

30 Все полученные сополимеры блочной структуры, на основе полиимида, с включениями краун-эфирных и полисилоксановых фрагментов, охарактеризованы ИК-спектроскопией. В зависимости от того какой диангидрид и диамин использовали в ИК-спектре наблюдалось появление различных полос, указанных в Таблице 1. Во всех сополимерах наблюдались характерные полосы для α,ω -диаминополисилоксанов и диаминокраун-эфиров, а именно: $1100-1000\text{ см}^{-1}$ (Si-O-Si, vs), $860-760\text{ см}^{-1}$ (Si-CH₃ δ_{CH_3} vs), 1378 см^{-1} (C-N v), $1260-1240\text{ см}^{-1}$ (C-O-C vs), $950-860\text{ см}^{-1}$ (C-O-C vas), $865-750\text{ см}^{-1}$ (C-O-C vas).

35 Новый способ получения сополимеров на основе полиимидной матрицы с включениями полидиметилсилоксанов и краун-эфиров достаточно эффективен по сравнению с известным способом получения сополимеров на основе полиимидной матрицы с включениями только краун-эфиров, поскольку получаемые данным способом сополимеры имеют высокую степень имидизации, которая не меньше, а в некоторых случаях больше, чем у аналогичных полиимидов, полученных известным способом (по данным ИК-спектроскопии степень имидизации от 100 до 120%).

40 45 Дополнительные исследования показали, что получаемые новым способом материалы имеют диапазон устойчивости от -50 до +220°C на воздухе, высокие значения протонной проводимости в воде (более 2 мСм/см) гидролитическую и окислительную стабильность более 40 часов. Благодаря таким свойствам они могут применяться для изготовления

твердополимерных электролитов (мембран), используемых в топливных элементах или электролизерах, работающих в низких и средних температурных диапазонах (до 200°C), в изготовлении электрохимических сенсоров, аккумуляторов и суперконденсаторов.

Ниже изобретение иллюстрируется следующими примерами.

5 Пример 1

В четырехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода инертного газа и термометром загружают 80 мл м-крезола, 0,50 г 4,4'-оксидианилина (0,0025 моль), 0,80 г (0,0025 моль) α,ω -диаминопропилдиметилтрисилоксана, 1,4 г (0,0025 моль) триэтиламмониевой соли 4,4'-оксидианилин-2,2'-дисульфокислоты и 0,98 г (0,0025 моль) диаминодibenзо-18-краун-6. Перемешивают в течение 5-10 минут до полного растворения диаминов, затем добавляют 0,8 г (0,00655 моль) бензойной кислоты и после этого небольшими порциями 2,68 г (0,01 моль) диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Перемешивают 5 минут при комнатной температуре, а затем повышают температуру до 80°C и выдерживают таким образом 4 часа. По окончании выдержки повышают температуру до 180°C и выдерживают таким образом в течение 20 часов. Охлаждают смесь до $T=80^\circ\text{C}$. Добавляют 80 мл м-крезола для разбавления загустевшего раствора.

Все предыдущие операции проводят в токе инертного газа (аргона). Вязкую смесь выливают в 200 мл ацетона. Выпавший волокнообразный осадок, отфильтровывают и тщательно промывают 200 мл этанола. Осадок высушивают в вакуумном шкафу при 80°C течение 15 часов. Получают порошок серого цвета.

Получают сополимер на основе поли-4,4'-оксидианилин-2,2'-дисульфо-1,4,5,8-нафталимида с включением пропилдиметилтрисилоксана и дибензо-18-краун-6.

Характеристические полосы ИК-спектров: 1775 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vas), 1713 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vs), 1495 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ (Ar) v), 1366 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ v), 1228 cm^{-1} , ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vas), 1160 cm^{-1} , ($-\text{SO}_2-$ v), 1100-1000 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, vs), 860-760 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$ δ_{CH_3} vs), 721 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ δ).

Данные термогравиметрического анализа: $T_g=273^\circ\text{C}$, $T_{d10\%}=405^\circ\text{C}$

30 Пример 2

В четырехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода инертного газа и термометром загружают 80 мл м-крезола, 0,002 г (0,0001 моль) 4,4'-оксидианилина, 0,045 г (0,0001 моль) α,ω -бис(4-амино-1-этилбензил)диметилтрисилоксана, 5,45 г (0,0097 моль) триэтиламмониевой соли 4,4'-оксидианилин-3,3'-дисульфокислоты и 0,044 г (0,0001 моль) диаминодibenзо-21-краун-7. Перемешивают в течение 5-10 минут до полного растворения диаминов, затем добавляют 0,732 г (0,006 моль) бензойной кислоты и после этого небольшими порциями 2,68 г (0,01 моль) диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Перемешивают 5 минут при комнатной температуре, а затем повышают температуру до 80°C и выдерживают таким образом 4 часа. По окончании выдержки повышают температуру до 180°C и выдерживают таким образом в течение 20 часов. Охлаждают смесь до $T=80^\circ\text{C}$. Добавляют 80 мл м-крезола для разбавления загустевшего раствора. Все предыдущие операции проводят в токе инертного газа (аргона). Вязкую смесь выливают в 200 мл ацетона. Выпавший волокнообразный осадок, отфильтровывают и тщательно промывают 200 мл этанола. Осадок высушивают в вакуумном шкафу при 80°C течение 15 часов. Получают порошок серого цвета.

Получают сополимер на основе поли-4,4'-оксидианилин-3,3'-дисульфо-1,4,5,8-нафталимида с включением бис(4-амино-1-этилбензил)диметилтрисилоксана и дибензо-21-краун-7.

Толщина пленки 70 мкм.

Характеристические полосы ИК-спектров: 1775 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vas), 1713 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vs), 1495 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ (Ar) v), 1366 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ v), 1228 см^{-1} , ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vas), 1160 см^{-1} , ($-\text{SO}_2-$ v), $1100-$
 5 1000 см^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, vs), $860-760\text{ см}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$ δ_{CH_3} vs), 721 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ δ).

Данные термогравиметрического анализа: $T_g=254^\circ\text{C}$, $T_{d10\%}=391^\circ\text{C}$

Пример 3

В четырехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода инертного газа и термометром загружают
 10 80 мл N-метил-2-пирролидона, 1,78 г (0,0097 моль) диаминодифенила (бензидина), 0,045 г (0,0001 моль) α,ω -бис(4-амино-этилбензил)диметилтрисилоксана, 0,055 г (0,0001 моль) триэтиламмониевой соли бензидин-2,2'-дисульфокислоты и 0,048 г (0,0001 моль) диаминодibenzo-24-краун-8. Перемешивают в течение 5-10 минут до полного растворения диаминов, затем добавляют 0,854 г (0,007 моль) бензойной кислоты и после
 15 этого небольшими порциями 3,94 г (0,01 моль) диангирида 4,4'-бинафтил-1,1', 8,8'-тетракарбоновой кислоты. Перемешивают 5 минут при комнатной температуре, а затем повышают температуру до 80°C и выдерживают таким образом 4 часа. По окончании выдержки повышают температуру до 180°C и выдерживают таким образом в течение 20 часов. Охлаждают смесь до $T=80^\circ\text{C}$. Добавляют 80 мл N-метил-2-пирролидона для
 20 разбавления загустевшего раствора. Все предыдущие операции проводят в токе инертного газа (аргона). Вязкую смесь выливают в 200 мл ацетона. Выпавший волокнообразный осадок, отфильтровывают и тщательно промывают 200 мл этанола. Осадок высушивают в вакуумном шкафу при 80°C течение 15 часов. Получают порошок серого цвета.

25 Получают сополимер на основе поли-бензидинин-2,2'-дисульфо-4,4'-бинафтил-1,1', 8,8'-имида с включением бис(4-амино-1-этилбензил)диметилтрисилоксана и дибензо-24-краун-8.

Характеристические полосы ИК-спектров: 1775 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vas), 1713 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ vs),
 30 1495 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ (Ar) v), 1366 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ v), 1228 см^{-1} , ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vas), 1160 см^{-1} , ($-\text{SO}_2-$ v), $1100-$
 1000 см^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, vs), $860-760\text{ см}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{CH}_3$ δ_{CH_3} vs), 721 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ δ).

Данные термогравиметрического анализа: $T_g=231^\circ\text{C}$, $T_{d10\%}=370^\circ\text{C}$

Пример 4

35 В четырехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода инертного газа и термометром загружают 80 мл м-крезола, 0,018 г бензидина, 2,38 г (0,005 моль) α,ω -бис(4-метиламино-1-этилбензил)диметилтрисилоксана, 2,698 г (0,0047 моль) триэтиламмониевой соли 5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфокислоты и 0,039 г (0,0001 моль) диаминодibenzo-18-
 40 краун-6. Перемешивают в течение 5-10 минут до полного растворения диаминов, затем добавляют 0,8 г (0,00655 моль) бензойной кислоты и после этого небольшими порциями 3,94 г (0,01 моль) диангирида 4,4'-бинафтил-1,1', 8,8'-тетракарбоновой кислоты. Перемешивают 5 минут при комнатной температуре, а затем повышают температуру до 80°C и выдерживают таким образом 4 часа. По окончании выдержки повышают
 45 температуру до 180°C и выдерживают таким образом в течение 20 часов. Охлаждают смесь до $T=80^\circ\text{C}$. Добавляют 80 мл N-метил-2-пирролидона для разбавления загустевшего раствора. Все предыдущие операции проводят в токе инертного газа (аргона). Вязкую смесь выливают в 200 мл ацетона. Выпавший волокнообразный

осадок, отфильтровывают и тщательно промывают 200 мл этанола. Осадок высушивают в вакуумном шкафу при 80°C течение 15 часов. Получают порошок серого цвета.

Получают сополимер на основе поли-4,4'-оксидианилин-3,3'-дисульфо-1,4,5,8-нафталимида с включением бис(4-метиламино-1-этилбензил)диметилтрисилоксана и

Характеристические полосы ИК-спектров: 1775 cm^{-1} (C=O vas), 1713 cm^{-1} (C=O vs), 1495 cm^{-1} (C=C (Ar) v), 1366 cm^{-1} (C-N v), 1228 cm^{-1} , (C-O-C vas), 1160 cm^{-1} , (-SO₂- v), 1100-1000 cm^{-1} (Si-O-Si, vs), 860-760 cm^{-1} (Si-CH₃ δ_{CH_3} vs), 721 cm^{-1} (C=O δ).

Данные термогравиметрического анализа: T_g=205°C, T_{d10%}=362°C

Пример 5

В четырехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода инертного газа и термометром загружают 80 мл м-крезола, 0,002 г (0,0001 моль) 4,4'-оксидианилина, 0,003 г (0,0001 моль) α,ω -диаминопропилдиметилтрисилоксана 2,698 г (0,0047 моль) триэтиламмониевой соли 5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфокислоты и 3,88 г (0,097 моль) диаминодibenзо-18-краун-6. Перемешивают в течение 5-10 минут до полного растворения диаминов, затем добавляют 0,854 г (0,007 моль) бензойной кислоты и после этого небольшими порциями 2,68 г (0,01 моль) диангирида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты.

Перемешивают 5 минут при комнатной температуре, а затем повышают температуру до 80°C и выдерживают таким образом 4 часа. По окончании выдержки повышают температуру до 180°C и выдерживают таким образом в течение 20 часов. Охлаждают смесь до T=80°C. Добавляют 80 мл м-крезола для разбавления загустевшего раствора. Все предыдущие операции проводят в токе инертного газа (аргона). Вязкую смесь выливают в 200 мл ацетона.

Выпавший волокнообразный осадок, отфильтровывают и тщательно промывают 200 мл этанола. Осадок высушивают в вакуумном шкафу при 80°C течение 15 часов. Получают порошок серого цвета.

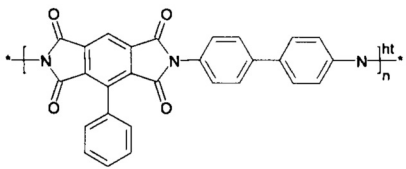
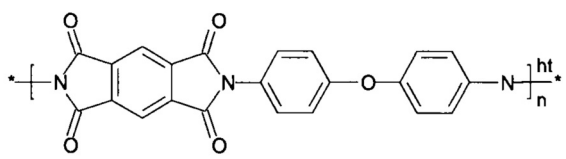
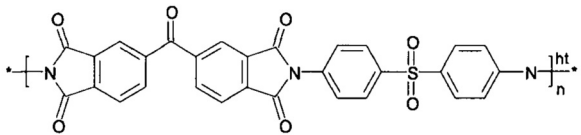
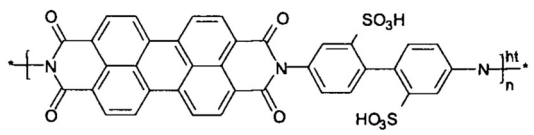
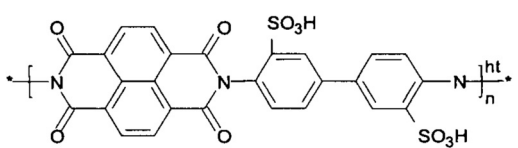
Получают сополимер на основе поли-дibenзо-18-краун-6-1,4,5,8-нафталимида с включением пропилдиметилтрисил океана, 5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфокислоты и 4,4'-оксидианилина.

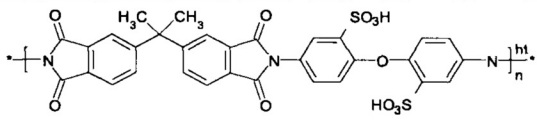
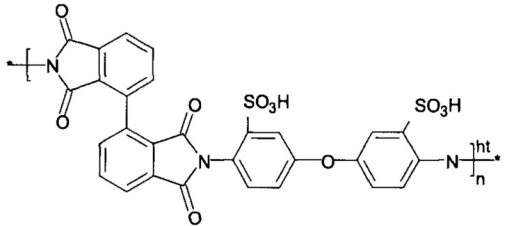
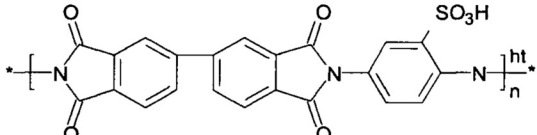
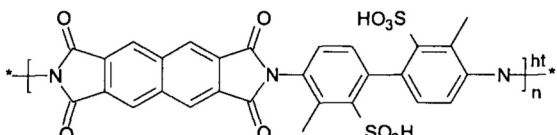
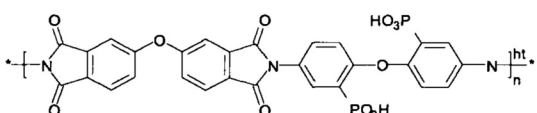
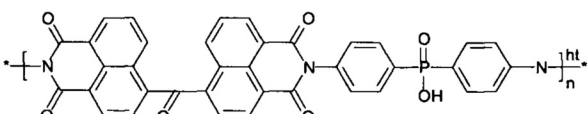
Характеристические полосы ИК-спектров: 1775 cm^{-1} (C=O vas), 1713 cm^{-1} (C=O vs), 1495 cm^{-1} (C=C (Ar) v), 1366 cm^{-1} (C-N v), 1228 cm^{-1} , (C-O-C vas), 1160 cm^{-1} , (-SO₂- v), 1100-1000 cm^{-1} (Si-O-Si, vs), 860-760 cm^{-1} (Si-CH₃ δ_{CH_3} vs), 721 cm^{-1} (C=O δ).

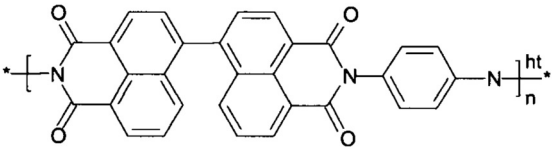
Данные термогравиметрического анализа: T_g=250°C, T_{d10%}=389°C

Аналогично при этих же условиях получают композиты с полиимидными матрицами, приведенными в Таблице 1.

Таблица 1 – Характеристические полосы ИК-спектров полиимидной основы некоторых, полученных по предложенной методике сополимеров.

№	Полиимид (название и структура)	Характеристические полосы ИК-спектров, см ⁻¹
1	Поли-бензидин-(фенил)пиромеллитимид 	1776 (C=O vas) 1716 (C=O vs) 1496 (C=C (Ar) v) 1378 (C-N v) 724 (C=O δ)
2	Поли-оксидифенилен-пиромеллитимид 	1776 (C=O vas) 1720 (C=O vs) 1490 (C=C (Ar) v) 1378 (C-N v) 1231 (C-O-C vas) 720 (C=O δ)
3	Поли-сульфодиаанилин-бензофенонимид 	1776 (C=O vas) 1720 (C=O vs) 1490 (C=C (Ar) v) 1378 (C-N v) 1160 (-SO2- v) 720 (C=O δ)
4	Поли-2,2'-бензидиндисульфокислота-периленимид 	1776 (C=O vas) 1720 (C=O vs) 1490 (C=C (Ar) v) 1378 (C-N v) 1160 (-SO2- v) 720 (C=O δ)
5	Поли-3,3'-бензидиндисульфокислота-1,4,5,8-нафталимид 	1775 (C=O vas) 1713 (C=O vs) 1495 (C=C (Ar) v) 1366 (C-N v) 1160 (-SO2- v) 720 (C=O δ)
6	Поли-4,4'-оксидианилин-2,2'-дисульфо -4,4'- (изопропилиден)дифталимид	1775 (C=O vas) 1713 (C=O vs) 1495 (C=C (Ar) v)

№	Полиимид (название и структура)	Характеристические полосы ИК-спектров, см ⁻¹
5		1378 (C-CH ₃ δ) 1366 (C-N ν) 1160 (-SO ₂ - ν) 720 (C=O δ)
10	7 Поли-4,4'-оксианилин-3,3'-дисульфо-дифенил-2,2',3,3'-имид 	1775 (C=O vas) 1713 (C=O vs) 1495 (C=C (Ar) ν) 1366 (C-N ν) 1228 (C-O-C vas) 1160 (-SO ₂ - ν) 720 (C=O δ)
20	8 Поли-2,5-фенилендиаминбензолсульфо-дифенил-3,3',4,4'-имид 	1782 (C=O vas) 1725 (C=O vs) 1489 (C=C (Ar) ν) 1376 (C-N ν) 1160 (-SO ₂ - ν) 720 (C=O δ)
30	9 Поли-5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфо-2,3,6,7-нафталиимид 	1778 (C=O vas) 1721 (C=O vs) 1496 (C=C (Ar) ν) 1360 (C-N ν) 1160 (-SO ₂ - ν) 720 (C=O δ)
35	10 Поли-4,4'-оксианилин-2,2'-дифосфо-3,3',4,4'-дифенилоксидимид 	1773 (C=O vas) 1715 (C=O vs) 1493 (C=C (Ar) ν) 1354 (C-N ν) 1340 (P=O vs) 1250 (C-O-C vas) 723 (C=O δ)
45	11 Поли-бис(4-аминофенил)фосфин 4,4'-кетондинафталин-1,1',8,8'-имид 	2600 (P-OH vs) 1774 (C=O vas) 1718 (C=O vs) 1494 (C=C (Ar) ν) 1352 (C-N ν) 1335 (P=O vs) 720 (C=O δ)

№	Полиимид (название и структура)	Характеристические полосы ИК-спектров, см ⁻¹
12	Поли-1,4-фенилен-4,4'-бинафтил - 1,1', 8,8'-имид 	1775 (C=O vas) 1713 (C=O vs) 1495 (C=C (Ar) v) 1366 (C-N v) 721 (C=O δ)

(57) Формула изобретения

1. Способ получения полиимидных сополимеров, содержащих краун-эфирные и полисилоксановые фрагменты, осуществляемый реакцией конденсации диангидридов ароматических поликарбоновых кислот с ароматическими диаминами и триэтиламмониевыми солями ароматических диаминов, содержащих кислотные группы, протекающей в присутствии α,ω -диаминополидиметилсилоксанов с числом диметилсилоксановых звеньев от 3 до 5, диаминокраун-эфиров и бензойной кислоты, при этом исходные продукты вводят в количестве, соответствующем их мольному соотношению к диангидридам ароматических поликарбоновых кислот, равному: 0,01-0,97:1 - для ароматических диаминов, 0,01-0,97:1 - для триэтиламмониевых солей ароматических диаминов, содержащих кислотные группы, 0,01-0,5:1 - для полидиметилдисилоксанов, 0,01-0,97:1 - для диаминокраун-эфиров и 0,6-0,7:1 - для бензойной кислоты, а процесс конденсации осуществляют в атмосфере инертного газа в среде полярного органического растворителя следующим образом: смешивают сухой полярный органический растворитель, органический диамин, триэтиламмониевую соль ароматического диамина, содержащего кислотную группу, диаминокраун-эфир и полидиметилдисилоксан, образовавшуюся смесь перемешивают до образования раствора и к образовавшемуся раствору добавляют бензойную кислоту и затем порционно в течение 5-10 минут добавляют диангидрид ароматической поликарбоновой кислоты, после чего образовавшуюся реакционную массу подвергают при перемешивании и в атмосфере инертного газа следующей последовательной обработке, включающей нагревание до 80°C и выдерживание при этой температуре 3-6 ч, затем повышение температуры до 180°C и выдерживание в течение 15-20 ч, охлаждение до 80°C, разбавление полярным органическим растворителем, выливание в ацетон и выделение выпавшего конечного продукта, включающее фильтрацию, промывку его этанолом и последующую вакуумную сушку при 80°C.

2. Способ по п. 1 осуществляемый при использовании в качестве исходных соединений диангидридов следующих ароматических поликарбоновых кислот: 3-фенилбензол-1,2,4,5-тетракарбоновой, пиромеллитовой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой, перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой, нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой, дифенил-2,2',3,3'-тетракарбоновой, дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой, нафталин-2,3,6,7-тетракарбоновой, дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбоновой, 4,4'-кетондинафталин-1,1',8,8'-тетракарбоновой, 4,4'-бинафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой.

3. Способ по п. 1, осуществляемый при использовании в качестве исходных соединений ароматических диаминов, выбранных из группы следующих соединений: 4,4'-диаминодифенил, 4,4'-оксидианилин, 4,4'-сульфодианилин, 1,4-фенилендиамин.

4. Способ по п. 1, осуществляемый при использовании в качестве исходных соединений триэтиламмониевых солей ароматических диаминов, содержащих кислотную группу, в частности сульфо-, фосфоновую и фосфиновую группы, и выбранных из группы следующих соединений: 2,2'-бензидиндисульфокислота, 3,3'-бензидиндисульфокислота, 4,4'-диаминобифенил-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-диаминобифенил-3,3'-дисульфокислота, 2,5-диаминобензолсульфокислота, 5,5'-диметилбензидин-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-оксидианилин-2,2'-дифосфоновая кислота, бис(4-аминофенил)фосфиновая кислота.

5. Способ по п. 1, осуществляемый, предпочтительно, в присутствии таких диаминокраун-эфиров, как: диаминодибензо-18-краун-6, диаминодибензо-21-краун-7, диаминодибензо-24-краун-8, диаминодибензо-15-краун-5.

6. Способ по п. 1, осуществляемый, предпочтительно, в присутствии таких полидиметилдисилоксанов, как α,ω -диаминопропилдиметилтрисилоксан, α,ω -бис(4-амино-1-этилбензил)-диметилтрисилоксан, α,ω -бис(4-метил-амино-1-этилбензил)-диметил-трисилоксан.

7. Способ по п. 1, оптимально осуществляемый при проведении процесса при следующих молярных соотношениях исходных продуктов по отношению к диангидридам ароматических поликарбоновых кислот: 0,25:1 ароматических диаминов, 0,25:1 ароматических диаминов с кислотными группами, 0,25:1

полидиметилдисилоксанов и 0,25:1 диаминокраун-эфиров.