

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Обзорная статья

УДК 541.64

EDN: TAGABT

DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-3-325-332



Синтез полиэфиримидов серии Ultem

А.А. Чайка[✉], Н.С. Шаглаева, Г.В. Боженов, В.В. Баяндин, Е.В. Рудякова, Ю.Н. Иванов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Полиэфиримиды представляют собой класс конструкционных полимеров с наиболее удачным сочетанием таких важных для практического применения свойств, как высокие тепло- и термостойкость, прочность при разрыве и модуль упругости, хорошие диэлектрические свойства, высокая химическая и радиационная стойкость. Однако наряду с этими достоинствами полиэфиримидам присущ важный недостаток – трудность переработки этих полимеров в изделия, обусловленная их высокими температурами размягчения и плавления. В последние десятилетия найдены способы снижения температуры стеклования путем увеличения гибкости основной полимерной цепи. Для этих целей в основную полимерную цепь вводят химические группы с более высокой степенью вращения, например, изопропилиденовые, гексафторизопропилиденовые, 1,2-дихлорэтиленовые и др. Полиэфиримид, исходными веществами для которого являются 3(4)-нитрофталевый ангидрид, м-фенилендиамин и бисфенол А, впервые выпущен фирмой General Electric под маркой Ultem и является на данный момент одним из лучших известных инженерных термопластов. Известны два метода получения таких полиэфиримидов: циклизация полиамидокислоты, которую получают поликонденсацией диангирида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и мета-фенилендиамина, и реакция полинитрозамещения 1,3-бис[*N*-(3-нитрофталимидо)]бензола и динатриевой соли бисфенола А. На сегодняшний день в отечественной научной литературе отсутствуют обзоры с подробным описанием известных методов получения полиэфиримидов серии Ultem. В настоящем обзоре обобщены и систематизированы известные литературные данные в области синтеза полиэфиримидов серии Ultem. Описаны способы получения растворимых термопластичных полиэфиримидов серии Ultem, приведены доступные методы синтеза исходных мономеров с указанием выходов продуктов реакции и их физических характеристик.

Ключевые слова: полиэфиримид, поликонденсация, полинитрозамещение, циклизация, растворимость, температура стеклования

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Приоритет-2030» ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» в рамках стратегического проекта «i.DIT» (Байкальский центр цифровых производственных технологий).

Для цитирования: Чайка А.А., Шаглаева Н.С., Боженов Г.В., Баяндин В.В., Рудякова Е.В., Иванов Ю.Н. Синтез полиэфиримидов серии Ultem // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 3. С. 325–332. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-3-325-332>. EDN: TAGABT.

CHEMICAL SCIENCES

Review article

Synthesis of the Ultem series polyetherimides

Anna A. Chayka[✉], Nina S. Shaglaeva, Georgy V. Bozhenkov, Victor V. Bayandin,

Elena V. Rudyakova, Yury N. Ivanov

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Polyetherimides (PEIs) are a class of structural polymers with the most successful combination of such essential properties for practical applications as high heat resistance, thermal stability, ultimate tensile strength, elastic modulus, good dielectric properties, and high chemical and radiation resistance. However, along with these advantages, PEIs are compounds with high softening and melting points, which complicates their processing into products. In recent decades, specialists have found numerous ways to decrease the glass transition temperature by increasing the flexibility of the main polymer chain. To this end, functional groups with a higher degree of rotation, such as isopropylidene, hexafluoroisopropylidene, 1,2-dichloroethylene, and other substituents, are introduced into the main polymer chain. Polyetherimide, whose precursors are 3(4)-nitrophthalic anhydride, *m*-phenylenediamine, and bisphenol A, was first produced by General Electric under the Ultem brand name and is currently believed to be one of the best-known engineering thermoplastics. In particular, two synthetic methods can be used to obtain such polyetherimides. The first technique uses a cyclization of poly(amidocarboxylic acid), which is obtained by the

© Чайка А.А., Шаглаева Н.С., Боженов Г.В., Баяндин В.В., Рудякова Е.В., Иванов Ю.Н., 2023

polycondensation of dianhydride of 2,2-bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane and *m*-phenylenediamine. The second technique uses the polynitro substitution of 1,3-bis[N-(3-nitrophthalimido)]benzene and the dynatrium salt of bisphenol A. To date, the Russian scientific literature lacks reviews with detailed descriptions of known methods for the preparation of Ultem series polyetherimides. The present review generalizes and systematizes the available literature data regarding the synthesis of the Ultem series PEIs. In addition, this study describes preparation methods of soluble thermoplastic polyetherimides of this series, available synthesis methods of initial monomers with reaction yields, and physical characteristics of such polymers.

Keywords: Polyetherimide, polycondensation, polynitro substitution, cyclization, solubility, glass transition temperature

Funding. The work was financially supported by the "Priority-2030" program of Irkutsk National Research University within the framework of the independent project "i.DIT" (Baikal Center for Digital Production Technologies).

For citation: Chayka A.A., Shaglaeva N.S., Bozhenkov G.V., Bayandin V.V., Rudyakova E.V., Ivanov Yu.N. Synthesis of the Ultem series polyetherimides. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(3):325-332. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-3-325-332>. EDN: TAGABT.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особенно актуальной становится проблема создания отечественных суперконструкционных полиэфирных материалов на основе полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов, полиарилэнэфиркетонов, полиэфиримидов, обладающих такими перспективными свойствами, как высокая термостойкость, огнестойкость, прочность, электропроводность, люминесцентная активность и т.д. [1–4]. Одним из главных представителей этого класса полиэфиров являются полиэфиримиды серии Ultem, производство которых осуществляется крупнейшей компанией в Саудовской Аравии [5]. Этот полимер, благодаря наличию сразу трех шарнирных групп в повторяющемся элементарном звене, размягчается и может перерабатываться всеми стандартными методами в зависимости от дальнейших целей.

Полиэфиримиды серии Ultem имеют низкое дымо-выделение при контакте с открытым пламенем, очень высокую прочность, наивысшую температурную стойкость, химическую устойчивость, высокую жесткость и твердость, высокую погодоустойчивость, стойкость к γ -лучам и гидролизу [2, 4].

Полиэфиримиды серии Ultem находят широкое применение в авиационной, аэрокосмической, автомобильной, химической, военной промышленности, машиностроении, станкостроении и в технологии трехмерной 3D-печати. Применение в 3D-печати полиэфиримидов серии Ultem позволяет создавать высокопрочные детали любого размера для разных отраслей промышленности и науки [5–8].

На сегодняшний день в отечественной научной литературе отсутствуют обзоры с описанием известных методов получения полиэфиримидов серии Ultem.

В настоящем обзоре приведены способы получения полиэфиримидов серии Ultem и исходных мономеров для синтеза полимера. Рассмотрены их выходы и физические характеристики. Мы сочли целесообразным рассмотреть наиболее доступные методы получения промежуточных продуктов с указанием их свойств.

Полиэфиримиды серии Ultem получают реакцией ароматического нуклеофильного нитрозамещения 1,3-бис[N-(3-нитрофталимидо)]бензола с динатриевой солью 4,4'-дифенилолпропана [9–11] или взаимодействием диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с *m*-фенилендиаминном с последующей циклизацией образующей полиэфирамидокислоты (ПЭАК) [12–16].

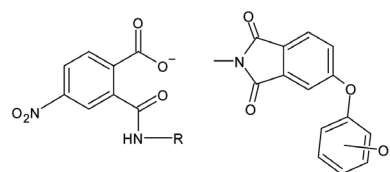
Свойства полиэфиримидов серии Ultem приведены в табл. 1.

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРИМИДОВ СЕРИИ ULTEM РЕАКЦИЕЙ АРОМАТИЧЕСКОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО НИТРОЗАМЕЩЕНИЯ БИС-3(4)-НИТРОФТАЛИМИДА-3,3'-ФЕНИЛДИАМИНА С ДИНАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ 4,4'-ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Реакция ароматического нуклеофильного нитрозамещения в синтезе полиэфиримидов серии Ultem включает процесс замещения активированных ароматических нитрогрупп анионами бисфенола А. В работе установлено, что нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, вступают в реакции замещения фенолятными анионами, приводящими к образованию соединений, содержащих шарнирные изопропилиденовые группы [11].

На основании анализа литературных данных по синтезу полиэфиримидов серии Ultem [9–11] реакцией ароматического нуклеофильного нитрозамещения 1,3-бис[N-(3-нитрофталимидо)]бензола с динатриевой солью 4,4'-дифенилолпропана можно заключить, что для получения растворимого термопластичного полимера необходимо строго соблюдать условия процесса.

1. Поликонденсация осуществляется в максимально сухой системе в среде ДМСО или ДМСО/толуол. Даже незначительное количество влаги в реакционной смеси способствует образованию гидроксидных ионов, которые приводят к возникновению в реакционной смеси следующих структур:



Такие структуры не ведут себя как нуклеофилы и тем самым блокируют рост цепи.

В работе [9] установлено, что при добавлении 0,03 и 0,09% воды в реакционную смесь для полимеризации значения характеристической вязкости образующегося полимера составляют 0,25 и 0,18 дЛ/г соответственно, в то время как в абсолютно сухой системе аналогичное значение для полиэфиримида равно 0,44 дЛ/г.

Исследование полиэфиримидов серии Ultem с применением геляпроникающей хроматографии (ГПХ) показало, что они характеризуются широким молекулярно-массовым

Таблица 1. Механические и термические свойства полиэфиримидов серии Ultem [10]

Table 1. Mechanical and thermal properties of polyetherimides of the Ultem series [10]

Механические свойства		Термические свойства	
Напряжение в пределе текучести (предел текучести)	105 МПа	Температура стеклования	217 °С
Модуль упругости	3000 МПа	Теплостойкость при нагрузке	
		1,85 МПа	200 °С
		0,46 МПа	210 °С
Предельное (разрывное) удлинение	60–80%	Кислородный индекс	47
Предел прочности при изгибе	145 МПа	Горючесть по методике UL-94 (вертикальный образец)	V-0 при 0,64 мм
Модуль упругости при изгибе	3300 МПа	Дымовыделение по методике NBS (национальное бюро стандартов)	
		D _s за 4 мин	0,7
		D _{макс.} за 20 мин	30
Предел прочности при сжатии	140 МПа	–	–
Модуль упругости при сжатии	2900 МПа	–	–
Прочность при ударе по Гардиеру	36 Н·м	–	–
Ударная вязкость надрезанного образца по Изоду	50 Дж/м	–	–
Ударная вязкость ненадрезанного образца по Изоду	1300 Дж/м	–	–

распределением (ММР), что также может быть связано с присутствием воды в реакционных смесях [9, 10].

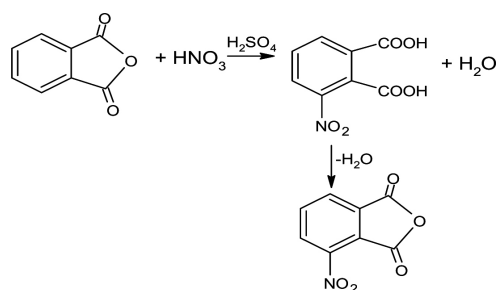
2. Для реакций, протекающих с участием 3,3'-динитрофталимидов, оптимальной температурой является 55 °С. Увеличение температуры и продолжительности реакции приводит к получению более низкомолекулярных полимеров. По-видимому, это объясняется протеканием побочных реакций с нитрит-ионом, выделяющимся в процессе полинитрозамещения.

3. Концентрационный интервал мономеров зависит от скорости растворения мономеров. Авторы работ [9, 10] считают, что оптимальной концентрацией мономеров в смеси растворителей является 20–25%.

4. После завершения процессов синтеза полиэфиримидов в реакционные смеси вводится феноксид натрия или 4-метилфеноксид натрия с целью замещения концевых нитрогрупп и увеличения термостойкости полимеров.

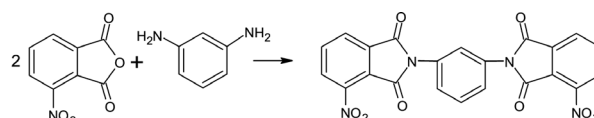
Получение полиэфиримидов серии Ultem реакцией ароматического нуклеофильного нитрозамещения 1,3-бис[N-(3-нитрофталимидо)]бензола с динатриевой солью 4,4'-дифенилолпропана состоит из 4-х стадий.

Стадия 1. Синтез 3-нитрофталевого ангидрида:



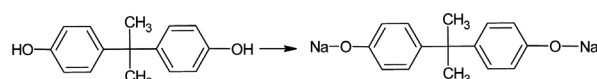
Нитрование фталевого ангидрида проводится дымящей азотной кислотой плотностью 1,51 г/см³ при температуре 100–110 °С¹. Выход 3-нитрофталевой кислоты составляет 28–31% от теоретического. Из промывных вод и маточного раствора можно получить 4-нитрофталевый ангидрид. 3-нитрофталевый ангидрид получают из 3-нитрофталевой кислоты нагреванием последней или действием уксусного ангидрида². Выход 3-нитрофталевого ангидрида – 88–93%, T_{пл} = 160–163 °С.

Стадия 2. Синтез 1,3-бис[N-(3-нитрофталимидо)]бензола:



Реакция протекает при температуре около 55 °С в среде уксусной кислоты, выход продукта реакции – 83% [9].

Стадия 3. Получение динатриевой соли 4,4'-дифенилолпропана:

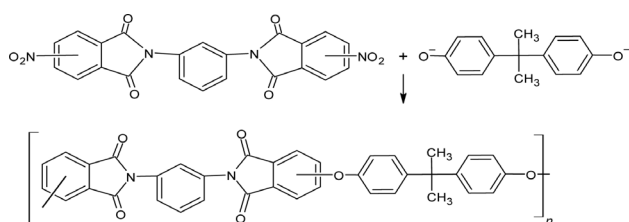


Сухая динатриевая соль 4,4'-дифенилолпропана получена реакцией бисфенола А с водным раствором NaOH с последующим удалением воды при помощи ловушки Дина-Старка или взаимодействием бисфенола А с метилатом натрия [9].

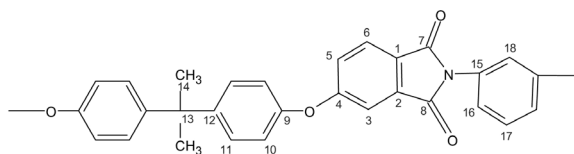
¹Синтезы органических препаратов: сб. 1. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1949. С. 316–317.

²Там же. С. 318–319.

Стадия 4. Синтез полиэфиримидов серии Ultem:



В статье [9] приведена подробная методика получения полимера и показано, что при добавлении динатриевой соли 4,4'-дифенилолпропана к 1,3-бис[N-(3-нитрофталимидо)]бензолу при температуре 55 °С в среде толуол/ДМСО реакционная смесь приобретает яркий вишнево-красный цвет, который сохраняется на протяжении всей реакции. Через 5 ч после начала реакции вводили в смесь 4-метилфеноксид натрия для удаления непрореагировавших нитрогрупп. Полимер выделяли осаждением реакционной смеси в метанол. Выход полимера, который представляет собой светло-коричневый порошок, составил 87%. Характеристическая вязкость ($[\eta]$), определенная в CHCl_3 при температуре 25 °С, равна 0,23 дЛ/г. Температура стеклования (T_g) = 227 °С. В этой же статье [9] приведены данные гель-проникающей хроматографии (ГПХ): $M_w = 21000$, $M_n = 4130$, $M_w/M_n = 5,09$ и установлено, что на хроматограмме присутствуют два низкомолекулярных пика слабой интенсивности, которые, по мнению авторов, относятся к циклическому мономеру и димеру. Структура полученного полиэфиримиды Ultem доказана методом ЯМР (^{13}C) спектроскопии: C(1) – 133,9; C(2) – 118,8; C(3) – 155,1; C(4) – 123,1; C(5) – 136,1; C(6) – 117,7; C(7) – 166,5; C(8) – 164,9; C(9) – 152,9; C(10) – 119,6; C(11) – 128,4; C(12) – 147,2; C(13) – 42,6; C(14) – 31,0; C(15) – 132,3; C(16) – 125,1; C(17) – 129,1; C(18) – 123,5.



В статье [17] получен полиэфиримид серии Ultem в расплаве при температуре 160–180 °С. Свойства полученного полимера приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства полиэфиримидов серии Ultem [17]

Table 2. Properties of polyetherimides of the Ultem series [17]

Полиэфиримид серии Ultem	Выход полимера, %	$[\eta]^*$, дЛ/г	T_g^{**} , °С
	96,8	0,39	236
	98,2	0,50	215

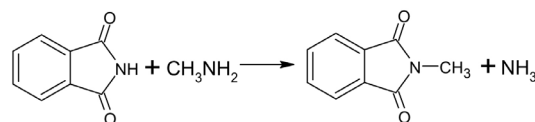
Примечание. * – определена в мета-крезоле при температуре 25 °С; ** – определена методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

Полимер хорошо растворяется в N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМАА, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , частично в ДМСО. По мнению авторов статьи [17], свобода вращения вокруг эфирной связи для 3-изомера частично ограничивается стерическим эффектом орто-углеродного заместителя, и поэтому полимер обладает более высокими значениями T_g . При температуре 446 и 460 °С для 3-изомера и 4-изомера наблюдается однопроцентная потеря массы полимера.

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРИМИДА СЕРИИ ULTEM РЕАКЦИЕЙ ДИАГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С М-ФЕНИЛЕН- ДИАМИНОМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИЭФИРАМИДОКИСЛОТЫ

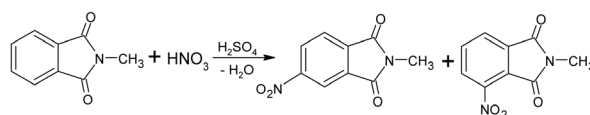
Синтез полиэфиримиды серии Ultem по данному способу состоит из 7 стадий.

Стадия 1. Синтез N-метилфталимида:



Подробная методика получения N-метилфталимида приведена в работах [18, 19]. Выход продукта реакции – 93–95%, $T_{пл.} = 133$ –134 °С. Структура N-метилфталимида доказана методами ЯМР- и масс-спектрометрии [18]. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3,013 (с, CH_3); 7,2–7,9 (м, 4H) и ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 24,11; 123,27; 132,22; 134,63; 168,41. Данные масс-спектрометрии: 38 (13), 50 (20), 76 (68), 104 (100), 148 (25).

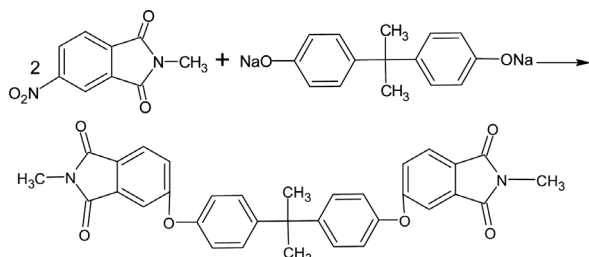
Стадия 2. Синтез N-метил-4-нитрофталимида:



Методика получения N-метил-3(4)-нитрофталимида описана в работах [18, 19]. В патенте [20] показан простой способ разделения изомеров N-метил-4-нитрофталимида и N-метил-3-нитрофталимида. Структура 4-нитрофталимида доказана методом ЯМР (^{13}C). Выход целевого продукта составил 89%, $T_{пл.} = 175$ –178 °С.

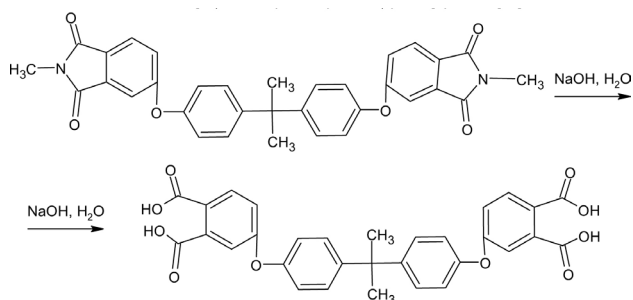
Стадия 3. Сухая динатриевая соль 4,4'-дифенилпропана получена реакцией бисфенола А с водным раствором NaOH, схема и методика описана выше, но удаление воды осуществляется при помощи ловушки Дина-Старка и затем заменой ловушки с CaH₂ [21].

Стадия 4. Синтез 2,2-бис-[4-(N-фенилфталимид-4-окси)-фенил]пропана:



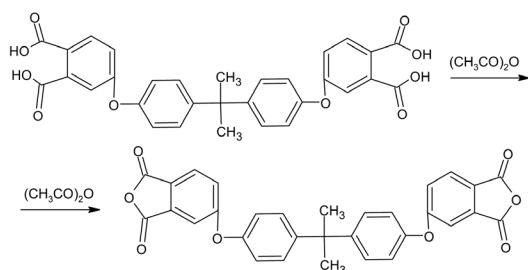
2,2-бис-[4-(N-фенилфталимид-4-окси)-фенил]пропан получен по методике, описанной в статье [15], и представляет собой белоснежные кристаллы с $T_{пл.} = 147-149\text{ }^{\circ}\text{C}$, выход составляет 65–75%. Вычислено, %: C 77,0; H 4,51. $C_{33}H_{26}N_2O_4$. Найдено, %: 76,7; H 4,5.

Стадия 5. Синтез 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана [21]:



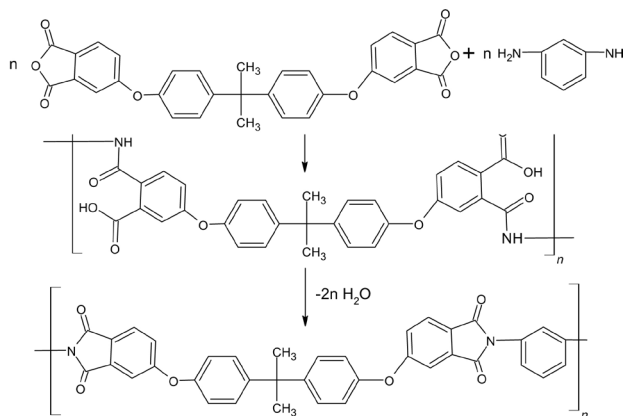
2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропан получен по методике, описанной в работе [15]. $T_{пл.} = 208-216\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислено, %: C 66,9; H 4,3. $C_{31}H_{24}O_{10}$. Найдено, %: 66,5; H 4,4.

Стадия 6. Синтез диангида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана:



В работе [15] приведена подробная методика получения диангида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана. Выход составил 90–93%, $T_{пл.} = 187-190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Стадия 7. Получение полиэфиримидов серии Ultem:



Авторы работы [15] установили оптимальные условия синтеза ПЭАК в растворе N-метилпирролидона: использование избытка диангида в 3 и 5 мол.% и постепенный подъем температуры до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, время реакции – 5–6 ч. Из разбавленного раствора полимера отлиты пленки и затем осуществлена термическая циклизация ПЭАК. Степень циклизации контролировалась методом ИК-спектроскопии. Все полученные пленки растворялись в амидных и хлорсодержащих органических растворителях (хлороформ, дихлорэтан, хлористый метилен), приведенная вязкость – 0,6–0,4 дЛ/г. Осуществлен синтез полиэфиримида серии Ultem низкотемпературной поликонденсацией диангида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и мета-фенилендиамин в растворе N-метилпирролидона с последующей химической циклизацией образующихся ПЭАК в растворе под действием уксусного ангидрида в присутствии третичного амина как катализатора [16]. В работе приведены следующие характеристики полиэфиримида: $[\eta] = 0,67\text{ дЛ/г}$, $T_g = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{тек.} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исследование циклизации ПЭАК по ступенчатому температурно-временному режиму или химическим путем в растворах уксусного ангидрида и пиридина проведено авторами работ [22, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный выше материал свидетельствует о значительных успехах в области синтеза полиэфиримидов серии Ultem. Подробно рассмотрены методы синтеза полиэфиримидов серии Ultem реакцией полинитрозамещения бис-3-нитрофталимида 3,3'-фенилдиамин с динатриевой солью бисфенола А и циклизацией полиамидокислоты, которую получают поликонденсацией диангида 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифеноксифенил)пропана и мета-фенилендиамин. Полученный полиэфиримид серии Ultem является одним из лучших инженерных термопластов, известных на сегодняшний день, и широко используется в технологии трехмерной 3D-печати.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Бородулин А.С., Калинин А.Н., Музыка С.С., Терешков А.Г. Полиэфиримиды для создания теплоустойчивых полимерных композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами // Вестник

Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2019. N 11. С. 94–100. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100>. EDN: DNSBVC.

2. Шифрина З.Б., Русанов А.А. Ароматические полиимиды с гибкими и жесткими цепями // Успехи химии. 1996. Т. 65. N 7. С. 648–658. EDN: MOWEZR.
3. Lin B., Sundararaj U. Visualization of poly(ether imide) and polycarbonate blending in an internal mixer // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 92, no. 2. P. 1165–1175. <https://doi.org/10.1002/app.20127>.
4. Johnson R.O., Burlhis H.S. Polyetherimide: a new high-performance thermoplastic resin // Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. 2007. Vol. 70, no. 1. P. 129–143.
<https://doi.org/10.1002/polc.5070700111>.
5. Polyakov I.V., Vaganov G.V., Yudin V.E., Smirnova N.V., Ivan'kova E.M., Popova E.N. Study of polyetherimide and its nanocomposite 3D printed samples for biomedical application // Polymer Science. Series A. 2020. Vol. 62, no. 4. P. 337–342.
<https://doi.org/10.1134/s0965545x20040094>.
6. Cicala G., Ognibene G., Portues S., Blanc I., Rapisarda M., Pergolizzi E., et al. Comparison of Ultem 9085 used in fused deposition modelling (FDM) with polyetherimide blends // Materials. 2018. Vol. 11, no. 2. P. 285. <https://doi.org/10.3390/ma11020285>.
7. Padovano E., Galfione M., Concialdi P., Lucco G., Badini C. Mechanical and thermal behavior of Ultem® 9085 fabricated by fused-deposition modeling // Applied Sciences. 2020. Vol. 10, no. 9. P. 3170.
<https://doi.org/10.3390/app10093170>.
8. Zaldivar R.J., Witkin D.B., McLouth T., Patel D.N., Schmitt K., Nokes J.P. Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-printed Ultem® 9085 material // Additive Manufacturing. 2017. Vol. 13. P. 1–32.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.007>.
9. White D.M., Takekoshi T., Williams F.J., Relles H.F., Donahue P.E., Klopfer H.J., et al. Polyetherimides via nitro-displacement polymerization: monomer synthesis and ¹³C-NMR analysis of monomers and polymers // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. Vol. 19, no. 7. P. 1635–1658.
<https://doi.org/10.1002/pol.1981.170190705>.
10. Takekoshi T. Synthesis of high performance aromatic polymers via nucleophilic nitro displacement reaction // Polymer Journal. 1987. Vol. 19, no. 1. P. 191–202. <https://doi.org/10.1295/polymj.19.191>.
11. Коршак В.В., Русанов А.А., Казакова Г.В., Забелников Н.С., Матвелашвили Г.С. Реакция нуклеофильного нитрозамещения в синтезе полиимидов // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. 30. N 9. С. 1795–1814.
12. Русанов А.А., Такекоши Т. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров // Успехи химии. 1991. Т. 60. N 7. С. 738–750.
<https://doi.org/10.1070/RC1991v060n07ABEH001106>.
13. Johnson D.S., Williams F.J., Scotia N.Y. Preparation of bisphenols-A bisimides. Patent USA, no. 4048190. 1977.
14. Johnson D.S., Scotia N.Y. Method for making aromatic bis(ether dicarboxylic acid)s. Patent USA, no. 4054600. 1977.
15. Жубанов Б.А., Архипова И.А., Шалабаева И.Д., Никитина А.И., Матвеев В.А., Федотов Ю.А. Растворимые термопластичные полиэфиримиды // Высокомолекулярные соединения. 1993. Т. 35. N 2. С. 152–156.
16. 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 // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. N 1. С. 20–25.
17. Takekoshi T., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J. Polyetherimides. II. High-temperature solution polymerization // Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. 1986. Vol. 74, no. 1. P. 93–108.
<https://doi.org/10.1002/polc.5070740111>.
18. Крижановская А.И., Антонова М.М., Яковлева В.А., Костинова Н.А., Морозова О.Т. Способ получения N-метил-4-нитрофталимида с использованием 65%-ной азотной кислоты // Химия и технология органических веществ. 2022. Т. 21. N 1. С. 4–11. EDN: DOVTWS.
19. Vasilevskaya T.N., Yakovleva O.D., Kobrin V.S. A convenient method of N-methylphthalimide synthesis // Synthetic Communications. 1995. Vol. 25, no. 16. P. 2463–2465.
<https://doi.org/10.1080/00397919508015451>.
20. Williams F.J., Scotia N.Y. Process for separating N-methyl-4-nitrophthalimides. Patent USA, no. 3923828. 1974.
21. Пат. N 674677, СССР, C08G 73/16, C08G 73/10. Способ получения полиэфиримидов / Т. Такекоси, Д.Э. Кочановский; заявитель и патентообладатель иностранная фирма «Дженерал Электрик Компани» (США). Заявл. 10.07.1974; опубл. 15.07.1979. Бюл. N 26.
22. Гофман И.В., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Склизова В.П., Кудрявцев В.В. Долговременная стабильность физико-механических свойств пленок термостойких полиимидов // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. N 7. С. 1176–1184.
23. Адлова Н.А., Артюхов А.И., Баклагина Ю.Г., Борисова Т.И., Котон М.М., Кувшинский Е.В. [и др.]. Структура и релаксационные свойства полиэфирамидоксилот в процессе их имидизации // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. 14. N 10. С. 2166–2173.

REFERENCES

1. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Muzyka S.S., Tereshkov A.G. Polyetherimides for creating heat-resistant polymer composite materials with changes in physical and mechanical properties. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova = Bulletin of BSTU Named after V.G. Shukhov*. 2019;(11):94–100. (In Russian). <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100>. EDN: DNSBVC.
2. Shifrina Z.B., Rusanov A.L. Aromatic polyimides with flexible and rigid-rod chains. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*. 1996;65(7):648–658. (In Russian). EDN: MOWEZR.
3. Lin B., Sundararaj U. Visualization of poly(ether imide) and polycarbonate blending in an internal mixer. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;92(2):1165–1175.
<https://doi.org/10.1002/app.20127>.

4. Johnson R.O., Burlhis H.S. Polyetherimide: a new high-performance thermoplastic resin. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 2007;70(1):129-143. <https://doi.org/10.1002/polc.5070700111>.
5. Polyakov I.V., Vaganov G.V., Yudin V.E., Smirnova N.V., Ivan'kova E.M., Popova E.N. Study of polyetherimide and its nanocomposite 3D printed samples for biomedical application. *Polymer Science. Series A*. 2020;62(4):337-342. <https://doi.org/10.1134/s0965545x20040094>.
6. Cicala G., Ognibene G., Portues S., Blanc I., Rapisarda M., Pergolizzi E., et al. Comparison of Ultem 9085 used in fused deposition modelling (FDM) with polytherimide blends. *Materials*. 2018;11(2):285. <https://doi.org/10.3390/ma11020285>.
7. Padovano E., Galfione M., Concialdi P., Lucco G., Badini C. Mechanical and thermal behavior of Ultem® 9085 fabricated by fused-deposition modeling. *Applied Sciences*. 2020;10(9):3170. <https://doi.org/10.3390/app10093170>.
8. Zaldivar R.J., Witkin D.B., McLouth T., Patel D.N., Schmitt K., Nokes J.P. Influence of processing and orientation print effects on the mechanical and thermal behavior of 3D-printed Ultem® 9085 material. *Additive Manufacturing*. 2017;13:1-32. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.007>.
9. White D.M., Takekoshi T., Williams F.J., Relles H.F., Donahue P.E., Klopfer H.J., et al. Polyetherimides via nitro-displacement polymerization: monomer synthesis and ¹³C-NMR analysis of monomers and polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1981;19(7):1635-1658. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170190705>.
10. Takekoshi T. Synthesis of high performance aromatic polymers via nucleophilic nitro displacement reaction. *Polymer Journal*. 1987;19(1):191-202. <https://doi.org/10.1295/polymj.19.191>.
11. Korshak V.V., Rusanov A.L., Kazakova G.V., Zabelnikov N.S., Matvelashvili G.S. Nucleophilic nitro substitution reaction in the synthesis of polyimides. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 1988;30(9):1795-1814. (In Russian).
12. Rusanov A.L., Takekoshi T. Reactions using nitro-containing monomers for the synthesis of aromatic polymers. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*. 1991;60(7):738-750. (In Russian). <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n07ABEH001106>.
13. Johnson D.S., Williams F.J., Scotia N.Y. Preparation of bisphenols-A bisimides. Patent USA, no. 4048190; 1977.
14. Johnson D.S., Scotia N.Y. Method for making aromatic bis(ether dicarboxylic acid)s. Patent USA, no. 4054600; 1977.
15. Zhubanov B.A., Arkhipova I.A., Shalabaeva I.D., Nikitina A.I., Matveev V.A., Fedotov Yu.A. Soluble thermoplastic polyetherimides. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 1993;35(2):152-156. (In Russian).
16. Antonov A.V., Kuznetsov A.A., Berendyaev V.I., Lavrov S.V., Gitina R.M., Kotov B.V. Thermal degradation of polyetherimides as influenced by the synthetic and testing conditions. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 1994;36(1):20-25. (In Russian).
17. Takekoshi T., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J. Polyetherimides. II. High-temperature solution polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1986;74(1):93-108. <https://doi.org/10.1002/polc.5070740111>.
18. Krizhanovskaya A.I., Antonova M.M., Yakovleva V.A., Kostikova N.A., Morozova O.T. Method for producing a-methyl-4-nitrophthalimide using 65% nitric acid. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv*. 2022;21(1):4-11. (In Russian). EDN: DOVTWS.
19. Vasilevskaya T.N., Yakovleva O.D., Kobrin V.S. A convenient method of N-methylphthalimide synthesis. *Synthetic Communications*. 1995;25(16):2463-2465. <https://doi.org/10.1080/00397919508015451>.
20. Williams F.J., Scotia N.Y. Process for separating N-methyl-4-nitrophthalimides. Patent USA, no. 3923828; 1974.
21. Takekoshi T., Kochanovskij D.E. Method for producing polyetherimides. Patent RF, no. 674677; 1979. (In Russian).
22. Gofman I.V., Meleshko T.K., Bogorad N.N., Sklizkova V.P., Kudryavtsev V.V. Long-term stability of physical and mechanical properties of heat-resistant polyimides films. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 2004;46(7):1776-1884. (In Russian).
23. Adrova N.A., Artyukhov A.I., Baklagina Yu.G., Borisova T.I., Koton M.M., Kuvshinskii E.V., et al. Structure and relaxation properties of polyetheramidoxylates during their imidization. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 1972;14(10):2166-2173. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чайка Анна Анатольевна,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉caa@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-9992-0656>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna A. Chayka,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉caa@ex.istu.edu
<https://orcid.org/0000-0001-9992-0656>

Шаглаева Нина Савельевна,
д.х.н., профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
shaglaevans@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7889-0574>

Боженков Георгий Викторович,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
georgiy@bozhenkov.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8611-9058>

Баяндин Виктор Владимирович,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
bayandinvv@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0999-6313>

Рудякова Елена Владимировна,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
rudlenka@list.ru

Иванов Юрий Николаевич,
к.т.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
iv_yuriy@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-8887-3038>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 07.04.2023.
Одобрена после рецензирования 12.06.2023.
Принята к публикации 31.08.2023.*

Nina S. Shaglaeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
shaglaevans@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7889-0574>

Georgy V. Bozhenkov,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
georgiy@bozhenkov.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8611-9058>

Victor V. Bayandin,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
bayandinvv@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0999-6313>

Elena V. Rudyakova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
rudlenka@list.ru

Yury N. Ivanov,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
iv_yuriy@istu.edu
<https://orcid.org/0000-0002-8887-3038>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by
all the co-authors.*

Information about the article

*The article was submitted 07.04.2023.
Approved after reviewing 12.06.2023.
Accepted for publication 31.08.2023.*