

*И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, А. М. Пичугин
Е. М. Сухарева, А. А. Бурко, Н. А. Корнеев, М. Л. Струкова*

**ТЕРМОСТОЙКИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ
ДИАНГИДРИДА 1,3-БИС-(1-КЕТО-(3',4'-ДИКАРБОКСИФЕНИЛ))АДАМАНТАНА**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Александр Михайлович Пичугин, alexandr.5420@yandex.ru

Аннотация: Впервые получен диангидрид 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана с чистой 99,9 %, при применении которого синтезирован ряд полиимидов, обладающих высокой термоокислительной устойчивостью ($T_{5\%} = 510\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$) и оптической прозрачностью ($C_{400} = 64\text{--}73\text{ }\%$), что сравнимо с промышленными полиимидными пленками от компаний «I.S.T Corporation» и «Kolon Industries» ($T_{5\%} = 470$ и $410\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{400} = 40$ и $70\text{ }\%$, соответственно).

Ключевые слова: полиимиды, микроэлектроника, адамантан, диангидрид, перманганат калия, термостойкость

Финансирование: исследование выполнено за счет средств программы развития волггту «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 17/633-24.

Для цитирования: Новаков И. А., Алыкова Е. А., Савельев Е. Н., Пичугин А. М., Сухарева Е. М., Бурко А. А., Корнеев Н. А., Струкова М. Л.. Термостойкие оптически прозрачные полиимиды на основе диангидрида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 123–129. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-123-129.

Информация об авторах:

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Елена Александровна Алыкова – канд. хим. наук, доцент кафедры ФАХП ВолгГТУ

Scopus ID: 36621111300

e-mail: potaoynkova@vstu.ru

Евгений Николаевич Савельев – ведущий инженер ЦКП ФХМ ВолгГТУ

<https://orcid.org/0000-0002-1937-768X>

e-mail: new-chem@yandex.ru

Александр Михайлович Пичугин – канд. хим. наук, кафедра ФАХП ВолгГТУ

e-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Екатерина Михайловна Сухарева – аспирант кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: esuhareva@vstu.ru

Андрей Андреевич Бурко – аспирант кафедры ФАХП ВолгГТУ

e-mail: aburko34@gmail.com

Никита Александрович Корнеев – студент кафедры ТОНС ВолгГТУ

e-mail: nik.korneev.2016@mail.ru

Мария Леонидовна Струкова – студент ВолгГТУ

e-mail: strukovamr@gmail.com

Вклад авторов

И. А. Новаков – научное руководство, разработка концепции.

Е. А. Алыкова – формулировка и развитие ключевых целей и задач.

Е. Н. Савельев – разработка методики синтеза диангида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана, участие в обсуждении результатов.

А. М. Пичугин – синтез полиимидов, участие в обсуждении результатов, подготовка и редактирование текста статьи.

Е. М. Сухарева – интерпретация экспериментальных данных (ИК-, ЯМР-спектров, кривых ТГА), участие в обсуждении результатов.

А. А. Бурко – получение ПИ-пленок с использованием лабораторной установки TMAX-MS-ZN320B и измерение их оптических свойств, участие в обсуждении результатов.

Н. А. Корнеев – измерение приведенной вязкости полиамидокислот.

М. Л. Струкова – подготовка образцов для испытаний.

Полиимиды (ПИ) относятся к классу термостойких полимерных материалов, широко применяемых в электронике, космической технике и оптоэлектронных устройствах. Введение жестких и объемных фрагментов, таких как адамантан, в структуру мономеров позволяет повысить термическую и химическую стабильность, а также прозрачность полиимидов [1]. Ранее нами были синтезированы оптически прозрачные ПИ на основе адамантансодержащих диаминов. Важным направлением в развитии синтеза данных материалов является разработка методов получения не только адамантансодержащих диаминов, но и диангидридов, поскольку именно комбинация пространственно объемных фрагментов в обоих мономерных компонентах позволяет целенаправленно регулировать надмолекулярную организацию и энергию донорно-акцепторных взаимодействий в полиимидной цепи.

Варьирование типа и положения адамантансодержащих фрагментов в мономерных полиимидов открывает возможности для создания полиимидных материалов нового поколения с улучшенным балансом между термической стабильностью, прозрачностью и диэлектрическими характеристиками [2].

Таким образом, синтез и исследование свойств полиимидов, полученных на основе ди-

ангида 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие реагенты: 4,4'-диаминодифениловый эфир (DADFE), предварительно очищенный сублимацией при пониженном давлении (4 мм. рт. ст.), 4,4'-(1,3-фенилендиокси)дианилин (TRE-P) и 2,2-бис[4-(4-аминофеноксифенил)пропан (BAPP), перекристаллизованные согласно методике [3], N,N-диметилацетамид (х. ч., «ЭКОС-1») и N-метилпирролидон (хч, «ЭКОС-1») предварительно перегонялись в вакууме водоструйного насоса.

ЯМР ^1H -спектры снимали для тетракарбоновой кислоты 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил))адамантана на ЯМР-спектрометре (Varian) «Mercury-300 BB» (США), внутренний стандарт – ГМДС, растворитель ДМСО- D_6 .

Вязкость разбавленных растворов полиимидов измеряли в вискозиметре ВПЖ-2 при $25 \pm 0,1$ °C в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле. Диаметр капилляра 0,56 мм.

ИК-Фурье-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Specord 88» (Германия).

Динамический термогравиметрический анализ образцов полимеров проводили на дериватографе Q-1000 («МОМ»), скорость подъема температуры составляла 10 град·мин $^{-1}$, навеска образца – 70–100 мг.

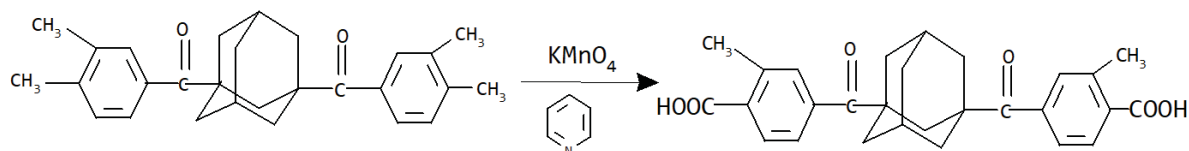
Оптические свойства ПИ-пленок исследовали на спектрофотометре СФ-56 («ЛМО», Россия) путем измерения оптической прозрачности пленки в зависимости от длины волны в диапазоне от 180 до 1100 нм.

Синтез ПИ осуществляли двухстадийно в среде N,N-диметилацетамида, по методике, опубликованной ранее [4].

Пленки ПИ получали методом полива на стеклянную подложку с использованием лабораторной установки TMAX-MS-ZN320B (Китай) для нанесения пленочного покрытия с микрометрическими винтами и вакуумным столом.

**5-(трицикло[3.3.1.1^{3,7}]^{3,7}декан-1,3-дикарбонил)-
бис(2-бензофуран-1,3-дион)**

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 2920, 2850 (CH), 1850, 1770, 1730, 1690 (C=O карбонильной группы), 1460, 1340 (C=C аром.), 1258, 1220, (C=O ангидридного цикла) 1140, 1130, 1110, 1030, 960, 930 (C=C аром.).



Окисление diketона проводили в среде пиридин-вода в соотношении 50:50. Применение пиридина обусловлено его основными свойствами и стабильностью в ходе проведения синтеза, кроме того, использование данной системы позволяет избежать процес-

Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1,35–2,05 (м., 12H CH₂ Ad), 2,26–2,57 (м., 2H CH Ad), 7,10 (д., 2H CH Ar), 7,56 (д., 4H CH Ar), 10,34 (с., 4H COOH).

Обсуждение результатов

Ранее нами был синтезирован ряд адамантансодержащих диаминов [5], позволяющих получать полиимиды с высокими для оптоэлектроники оптическими и диэлектрическими свойствами [6]. Однако, на наш взгляд, введение в структуру ПИ не только диаминного, но и диангидридного мономерного компонента на основе адамантанана, позволит в перспективе получать ПИ материалы с улучшенными свойствами.

Исходный 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил))адамантан синтезировали по методике [7].

Окисление 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил)) адамантана перманганатом калия проводили в две стадии, схема первой стадии представлена ниже:

сов окисления адамантанового ядра [8].

Нами изучено влияние температуры и времени проведения синтеза на выход и функциональность продукта, которую определяли методом потенциометрического титрования, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Некоторые параметры процесса получения
дикарбоновой кислоты**

Температура, °С	Время, ч	Выход, %	Функциональность
70	6.0	90	1.60
80	6.0	92	1.74
90	6.5	99	1.90
95	4.5	99	1.95
100	3.5	95	1.96
100	4.0	95	1.97

Как видно из представленных данных, повышение температуры реакции от 90 до 100 °С сопровождается уменьшением выхода целевого продукта вследствие побочного окисления промежуточных соединений. Лучшие показатели достигнуты при 95 °С и 4,5 ч – при этих ус-

ловиях обеспечивается практически количественный выход (99 %) при сохранении высокой функциональности (1,95), что указывает на формирование преимущественно дикарбоновой кислоты без значительных примесей продуктов глубокого окисления.

На второй стадии полученная дикарбоновая кислота окислялась до тетракарбоновой, (см.

схему). Параметры процесса получения тетракарбоновой кислоты приведены в табл. 2.

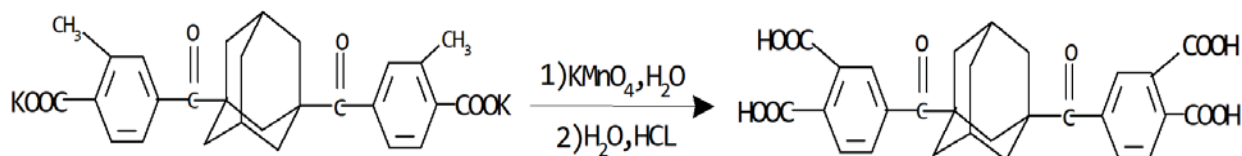


Таблица 2

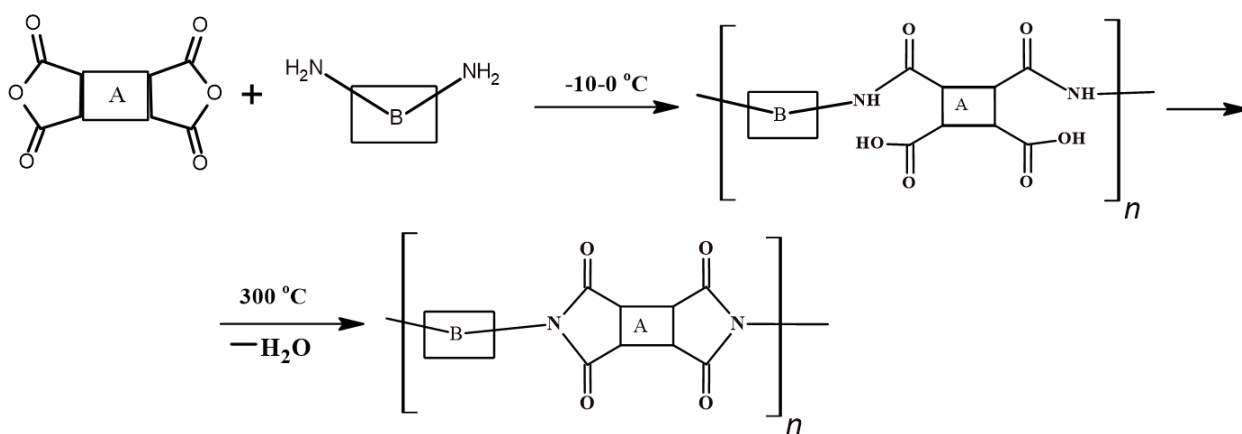
Некоторые параметры процесса получения тетракарбоновой кислоты

Температура, °C	Время, ч.	Выход, %	Функциональность
70	8.0	92	3.21
80	8.0	94	3.35
85	10	95	3.41
90	8	90	3.52
100	7.5	70	3.75
100	8.5	80	3.96

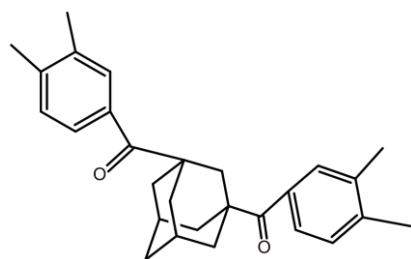
Наибольшей функциональности тетракарбоновой кислоты удастся достичь при температуре синтеза 100 °C. Это позволяет получать диангидрид с чистотой 99,9 %, на основе которого можно синтезировать высокомолекулярные полиимиды, в то же время, наибольший выход достигается при температуре 85 °C, однако при данной температуре из-за процессов переокисления продукта функциональность получаемой кислоты не дос-

тигает приемлемых значений для использования в качестве мономера.

Путем кипячения 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикар-боксифенил)) адамантана в уксусном ангидриде был получен соответствующий диангидрид, на основе которого двухстадийным способом были синтезированы полиимиды. Их синтез проводили в среде N,N-диметилацетамида по следующей схеме:

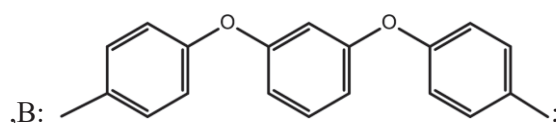


где A:

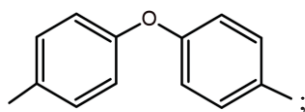


BKPADA

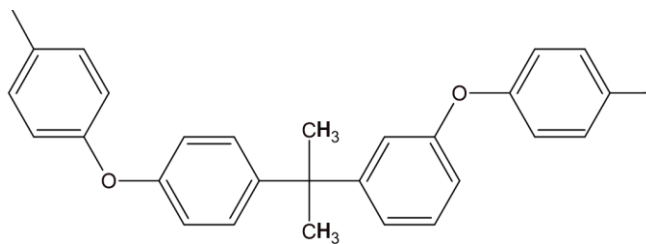
(TPE-R)



,B:



(DADFE)



(BAPP)

ПИ-1 (BKDPADA/DADFE);

ПИ-2 (BKDPADA/TRE-R);

ПИ-3: (BKDPADA/BAPP).

Значения приведенной вязкости ($\eta_{пр}$, дл/г) для полиамидокислот (ПАК) варьировались от 1,1 до 1,2 дл/г.

Строение всех ПИ подтверждали методом ИК-Фурье-спектроскопии. Все синтезированные полиимиды имели в своих спектрах характеристические для имидного цикла полосы поглощения 750 см^{-1} и 1380 см^{-1} , а также 1780 см^{-1} и 1740 см^{-1} , отвечающие соответственно колебаниям связей C—N и C=O в цикле. Степень имидизации (СИ) определяли по методике [9], сравнивая оптические плотности пиков при соответствующих длинах волн в ИК-Фурье-спектре исследуемого образца и образца, про-

гретого при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 4 мм. рт. ст. по следующей формуле:

$$СИ (\%) = \frac{\left(\frac{A_{1365}}{A_{1480}}\right)_{\text{образца}}}{\left(\frac{A_{1365}}{A_{1480}}\right)_{\text{прогретого образца}}} * 100$$

где СИ – степень имидизации, A_{1365} и A_{1480} – оптические плотности при соответствующих длинах волн в ИК-Фурье-спектре. Для полученных полиимидов СИ составила 99 %.

Был проведен термогравиметрический анализ полученных полиимидных пленок и изучена их оптическая прозрачность, результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые свойства полученных полиимидных пленок

Обозначение ПИ	d^a , ± 2 (мкм)	$T_{5\%}$, $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}$, $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Пропускание C_{400} , $\pm 0,5\text{ } \%$
ПИ-1	22	540	575	64
ПИ-2	22	510	530	68
ПИ-3	22	520	540	73
TORMED ^b	25	470	490	40
KOLON ^c	20	410	460	70
CPI ^d	25	500	534	78

^a – средняя толщина пленки; ^b – прозрачная промышленная полиимидная пленка TORMED компании «I.S.T Corporation» (Япония); ^c – прозрачная промышленная полиимидная пленка компании «Kolon Industries» (Корея) ^d – прозрачная промышленная полиимидная пленка CPI на основе диангидрида 6FDA и диамина TFMB

Как видно из данных таблицы, синтезированные полиимиды имеют высокие термоокислительные свойства, сравнимые с промышленными образцами. Значения светопропускания также находятся на уровне с промышленными аналогами, но уступают пленке CPI. Данная пленка получена одностадийным способом и имеет более слабую окраску из-за меньшей температуры синтеза и использования растворителей, менее

склонных к образованию стабильных окрашенных донорно-акцепторных комплексов с полиимидами. Таким образом, полученные полиимиды на основе диангидрида 1,3-бис-(1-кето-(3'4'-дикарбоксифенил)) адамантана обладают высокой термоокислительной устойчивостью и прозрачностью, что, в дальнейшем может быть улучшено при подборе растворителей и температурного режима получения полимера.

Заключение

Впервые был получен диангидрид 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-дикарбоксифенил))адамантана окислением в две стадии перманганатом калия 1,3-бис-(1-кето-(3',4'-диметилфенил))адамантана. На основе полученного с чистотой 99,9 % диангидрида синтезирован ряд полиимидов, обладающих достаточно высокой термоокислительной устойчивостью ($T_5\% = 510\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$) и хорошей оптической прозрачностью ($C_{400} = 64\text{--}73\%$), что сравнимо с промышленными пленками от компаний «I.S.T Corporation» и «Kolon Industries».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hu, K. Preparation and characterization of organic soluble polyimides with low dielectric constant containing trifluoromethyl for optoelectronic application / K. Hu [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 157. – Art. 110566. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110566>.
2. Zhang, W. Soluble polyimides incorporating adamantane dianhydride: achieving low dielectric constant, low dissipation factor, and high transparency / W. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2025. – Vol. 289. – Art. 124111. – DOI 10.1016/j.polymer.2025.124111.
3. Стилл, Дж. Мономеры для поликонденсации / Дж. Стилл, Т. Кемпбелл; под ред. чл.-корр. АН СССР В. В. Коршака. – М.: Мир, 1976. – 632 с.
4. Новаков, И. А. Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направления практического использования: монография / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон; ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 95 с.
5. Новаков, И. А. Адамантирование ароматических и жирноароматических ацетамидов в трифторуксусной кислоте / И. А. Новаков [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – № 6. – С. 1096–1101. – DOI: 10.1007/s11172-020-2873-9.
6. Новаков, И. А. Оптически прозрачные (co)полиимиды на основе алициклических диаминов с улучшенными диэлектрическими свойствами / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Д. В. Завьялов, С. В. Медников, Л. М. Гуревич, А. И. Богданов, Е. Н. Савельев, Е. А. Алыкова, М. А. Наход, А. М. Пичугин, М. Н. Ковалева, Д. А. Нилидин // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2023. – Т. 72, № 6. – С. 1366–1376. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3911-1>.
7. Новаков, И. А. Синтез и исследование свойств новых дикетоариладмантанов / И. А. Новаков, Б. С. Орлин-

сон, Е. Н. Савельев // *Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*: сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1995. – С. 3–9.

8. Хейнс, А. Методы окисления органических соединений: алканы, алкены, алкины и арены / А. Хейнс; под ред. чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой. (1988). – М.: Мир, 1988. – 400 с.

9. Huang, X. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature. X. Huang [et al.] // *Smart Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 28. – Art. 055031. – DOI 10.1088/1361-665X/ab115f.

REFERENCES

1. Preparation and characterization of organic soluble polyimides with low dielectric constant containing trifluoromethyl for optoelectronic application / K. Hu [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 157. – Art. 110566. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110566>.
2. Soluble polyimides incorporating adamantane dianhydride: achieving low dielectric constant, low dissipation factor, and high transparency / W. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2025. – Vol. 289. – Art. 124111. – DOI 10.1016/j.polymer.2025.124111.
3. Still, J. Monomers for polycondensation / J. Still, T. Campbell; edited by V. V. Korshak, USSR Academy of Sciences, Moscow: Mir, 1976 – 632 p.
4. Novakov, I. A. Polymers based on adamantane derivatives: synthesis, properties, and application: monograph / I. A. Novakov, B. S. Orlinson; VSTU. – Volgograd, 2005. – 95 p.
5. Adamantylation of N-aryl and N-arylalkylacetamides in trifluoroacetic acid / I. A. Novakov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2020. – Vol. 69, № 6. – P. 1096–1101. – DOI: 10.1007/s11172-020-2873-9.
6. Novakov, I. A. Optically transparent (co)polyimides based on alicyclic diamines with improved dielectric properties / I. A. Novakov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – Vol. 72, № 6. – P. 1366–1376. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3911-1>.
7. Novakov, I. A. Synthesis and investigation of the properties of new diketoaryladamantanes / I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelyev // *Chemistry and technology of organoelement monomers and polymer materials* / VSTU. Volgograd, 1995. – Pp. 3–9.
8. Heins, A. Methods of oxidation of organic compounds: alkanes, alkenes, alkynes and arenes / A. Heins; edited by I. P. Beletskoy. 1988. Moscow: Mir, 1988. – 400 p.
9. Flexible and colorless shape memory polyimide films with high visible light transmittance and high transition temperature X. Huang [et al.] // *Smart Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 28. – Art. 055031. – DOI 10.1088/1361-665X/ab115f.

I. A. Novakov, E. A. Alykova, E. N. Savelyev, A. M. Pichugin
E. M. Sukhareva, A. A. Burko, N. A. Korneev, M. L. Strukova

HEAT-RESISTANT OPTICALLY TRANSPARENT POLYIMIDES BASED ON 1,3-BIS-(1-KETO-(3',4'-DICARBOXYPHENYL))ADAMANTANE DIANHYDRIDE

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Alexander M. Pichugin, alexandr.5420@yandex.ru

Abstract. The first preparation of 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxylphenyl)) dihydride Adamantane with a purity of 99,9 % was used to produce a series of polyimides with high thermo-oxidative stability ($T_5\% = 510\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$) and optical transparency ($C_{400} = 64\text{--}73\%$), which is comparable to industrial polyimide films from I.S.T Corporation and Kolon Industries ($T_5\% = 470$ and $410\text{ }^\circ\text{C}$; $C_{400} = 40$ and 70% , respectively).

Keywords: polyimides, microelectronics, adamantane, dianhydride, potassium permanganate, heat resistance

Funding: This research was supported by funds from the Volgograd State Technical University development program "Priority 2030," as part of research project No. 17/633-24.

For citation: Novakov I. A., Alykova E. A., Savelyev E. N., Pichugin A. M., Sukhareva E. M., Burko A. A., Korneev N. A., Strukova M. L. Heat-resistant optically transparent polyimides based on 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxyphenyl))adamantane dianhydride. *Izvestiya VSTU*. 2025; 12(307): 123–129. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-123-129.

Information about the authors:

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

Elena A. Alykova – PhD in Chemistry, Associate Professor of the FAHP Department VSTU

Evgeny N. Savelyev – leading engineer of the CKP FKHM VSTU

Alexander M. Pichugin – PhD, Department of FAHP VSTU

e-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Ekaterina M. Sukhareva – student department of FAHP VSTU

e-mail: esuhareva@vstu.ru

Andrey A. Burko – student department of FAHP VSTU

e-mail: aburko34@gmail.com

Nikita A. Korneev – student department of FAHP VSTU

e-mail: nik.korneev.2016@mail.ru

Maria L. Strukova – student VSTU

e-mail: strukovamr@gmail.com

Contribution of the authors:

Ivan A. Novakov – scientific supervision, concept development.

Elena A. Alykova – formulation and development of key goals and objectives.

Evgeny N. Savelyev – development of the synthesis method for 1,3-bis-(1-keto-(3',4'-dicarboxyphenyl))adamantane dianhydride, participation in the discussion of the results.

Alexander M. Pichugin – polyimides synthesis, participation in the discussion of the results, preparation and editing of the manuscript.

Ekaterina M. Sukhareva – interpretation of experimental data (IR, NMR spectra, TGA curves), participation in the discussion of the results.

Andrey A. Burko – production of PI films using a TMAX-MS-ZN320B laboratory setup and measurement of their optical properties, participation in the discussion of the results.

Nikita A. Korneev – measurement of the reduced viscosity of polyamic acids.

Maria L. Strukova – preparation of samples for testing.

Статья поступила в редакцию 06.11.2025, доработана 16.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 06.11.2025, revised 16.11.2025, accepted for publication 03.12.2025