

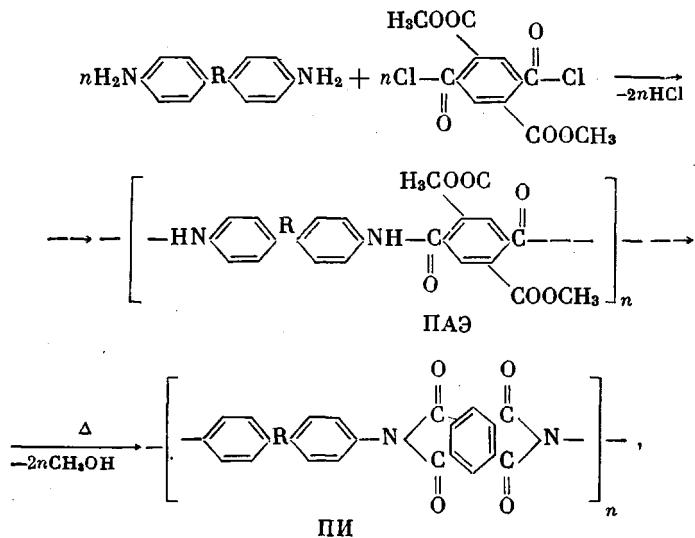
УДК 541.64:678.675

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ ИЗ ЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

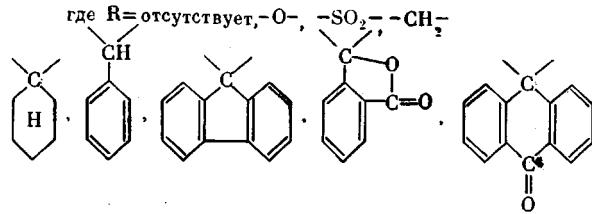
*С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. Н. Лаврова,
С. А. Баранова, В. П. Аксенова, А. С. Чеголя*

В настоящее время известно несколько способов получения полиимидов. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной поликонденсации диаминов с диангидридами тетракарбоновых кислот с последующей циклодегидратацией образующихся полиамидокислот (ПАК) в соответствующие полиимиды [1]. Существенным недостатком этого метода является нестабильность растворов ПАК, склонность к самопроизвольной деструкции, в результате чего вязкость этих растворов, особенно при повышенных температурах, резко падает. Доказано [2], что такая неустойчивость ПАК связана с наличием в *ортого*-положении к амидной связи карбоксильной группы, катализирующей деструкционные процессы (гидролиз и обменные реакции). В этой связи заслуживает внимания предложенный недавно способ получения полиимидов [3, 4] через промежуточное образование этерифицированных полиамидокислот (ПАЭ), свойства которых почти не изучены.

В настоящей работе получен ряд неописанных ранее ароматических ПЛЭ и изучены закономерности их синтеза, растворимость, гидролитическая стабильность, кинетика циклизации и другие свойства. ПАЭ получали взаимодействием дихлорангидрида 2,5-дикарбометокситетрафталевой кислоты (2,5-ДКМТХ) с ароматическими диаминаами



где



Основные закономерности синтеза ПАЭ были изучены нами на примере метиловых эфиров полидифенилоксициромеллитамидокислоты (R = O).

Известно [5], что способ синтеза и выбранный растворитель оказывают огромное влияние на молекулярный вес и выход полiamидов. В табл. 1 приведены данные по влиянию способов синтеза (межфазный процесс и поликонденсация в растворе) на логарифмическую вязкость и выход ПАЭ.

Т а б л и ц а 1
Влияние методов синтеза на выход и вязкость (η_{inh}) ПАЭ
на основе 2,5-ДКМТХ и 4,4'-диаминодифенилоксида

Тип поликонденса- ции	Растворитель, в ко- тором проводили синтез *	Приведенная логарифмиче- ская вяз- кость **	Выход, %
Межфазная	ТГФ	0,30	100
	ТГФ бензол (4 : 1)	0,50	96
Поликонденсация в растворе	ДМАА	0,90	100
	ДМАА + 2% LiCl	0,75	100
МП	МП	1,30	97
	МП + 2% LiCl	0,90	94

* ТГФ — тетрагидрофуран, ДМАА — N,N-диметилацетамид, МП — N-метилпирролидон.

** Определяли вязкость при 25° 0,5%-ного раствора полимера в диметилацетамиде, содержащем 5% LiCl.

Из табл. 1 видно, что при поликонденсации в растворе образуются более высокомолекулярные полимеры. Лучшие результаты получаются при проведении поликонденсации в МП. Использование в качестве растворителя ДМАА и добавление к растворителям LiCl приводит к понижению η_{inh} , поэтому в дальнейшем для синтеза ПАЭ применяли МП, не содержащий LiCl.

Исследование синтеза ПАЭ в МП показало, что для получения высокомолекулярных полимеров необходимо применять 2%-ный избыток 2,5-ДКМТХ и вести реакцию при —10°.

Растворимость ПАЭ в различных растворителях определяется их химическим строением (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что наихудшей растворимостью обладают ПАЭ, в которых бензольные ядра непосредственно связаны амидной связью. Введение между кольцами гетероатомов и гетерогрупп, особенно боковых объемных заместителей, заметно улучшает растворимость ПАЭ. Растворы ПАЭ, в отличие от растворов ПАК, обладают высокой гидролитической стабильностью. Из рис. 1 видно, что даже в присутствии 5% воды вязкость ПАЭ в МП при 20° не меняется в течение 17 дней. Это различие несомненно связано с отсутствием у ПАЭ подвижного водорода в орто-положении к амидной связи и имеет важное практическое значение при производстве изделий из ПАЭ и превращении их в соответствующие полимииды.

Этерифицированные полиамидокислоты, так же как и сами кислоты, при нагревании превращаются в соответствующие полиимиды. С целью нахождения оптимального режима циклизации и превращения ПАЭ в ПИ было изучено поведение ПАЭ при нагревании на воздухе и в вакууме. Из рис. 2 видно, что ПАК-6 циклизуется при более низких температурах, чем ПАЭ-6. Потеря веса у ПАК-6 наблюдается в интервале температур 90—260° и составляет примерно 12%, тогда как у ПАЭ-6 потеря веса

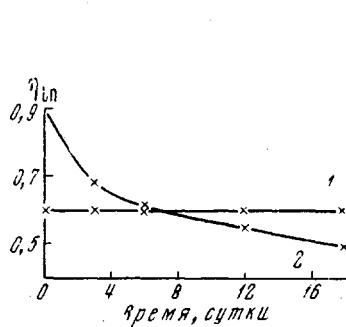


Рис. 1

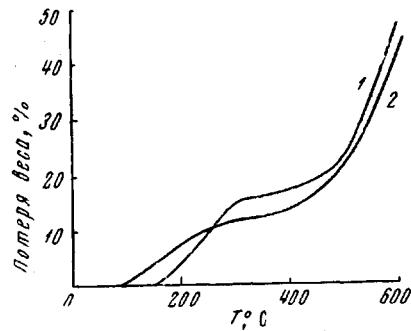


Рис. 2

Рис. 1. Изменение вязкости 20%-ных растворов ПАЭ и ПАК в N-метилпирролидоне, содержащем 5% воды в процессе хранения при 20°: 1 — ПАЭ, 2 — ПАК

Рис. 2. Кривые ТГА ПАЭ-6 (1) и ПАК-6 (2) при нагревании на воздухе со скоростью 6 град/мин

происходит в интервале 150—320° и составляет 16%. Наблюданное повышение потери веса ПАК-6 и ПАЭ-6 над теоретическими значениями потери веса при выделении воды (7,4%) и метанола (12,3%) обусловлено наличием сорбированного ДМАА, причем ПАК сольватируется ДМАА в большей мере, чем ПАЭ.

Наиболее подробно превращение ПАЭ в ПИ изучали на примере ПАЭ-1 с помощью ИК-спектроскопии. Образцы полимера прогревали в

Таблица 2

**Растворимость ПАЭ на основе 2,5-ДКМТХ и различных диаминов
(ПАЭ синтезированы в растворе в ДМАА)**

Диамин	Условное обозначение ПАЭ	Растворитель *								Вязкость **	Выход, %
		нитробензол	H ₂ SO ₄	ДМФА	ДМФА + 5% LiCl	ДМАА	ДМСО	МП	АП		
4,4'-Диаминодифенил	ПАЭ-1	—	+	—	—	—	—	—	—	0,30***	87
4,4'-Диаминодифенилоксид	ПАЭ-2	—	++	—	—	—	—	—	—	0,82	97
4,4'-Диаминодифенилметан	ПАЭ-3	—	++	—	—	—	—	—	—	0,35	100
4,4'-Диаминодифенилсульфон	ПАЭ-4	—	++	—	—	—	—	—	—	0,80	100
4,4'-Диаминодифенил-1,1-циклогексан	ПАЭ-5	—	++	—	—	—	—	—	—	0,60	100
4,4'-Диаминотрифенилметан	ПАЭ-6	—	+	—	—	—	—	—	+	0,55	100
3,3'-бис-(4-аминофенил)фталид	ПАЭ-7	—	+	—	—	—	—	—	—	0,80	64
9,9-бис-(4-аминофенил)флуорен	ПАЭ-8	—	+	—	—	—	—	—	—	0,74	90
9,9'-бис-(4-аминофенил)антрон	ПАЭ-9	—	+	—	—	—	—	—	—	0,52	100

* ДМФА — N, N-диметилформамид, ДМСО-диметилсульфоксид, АП — N-ацилпиперидин; + — растворим, — — нерастворим.

** Приведенная логарифмическая вязкость 0,5%-ных растворов в ДМФА + 5% LiCl при 25°.

*** Вязкость 0,5%-ного раствора в H₂SO₄ при 25°.

вакууме 1 мм последовательно в течение 2 час. при 100, 150, 200, 250, 300 и 350° и исследовали их ИК-спектры. Для сравнения аналогичной термообработке подвергали образцы ПАЭ-1. При прогревании постепенно уменьшались и наконец исчезали полосы поглощения, характерные для ПАЭ и ПАК (рис. 3) и появлялись полосы, характерные для полиимидов (1780 , 1380 и 730 cm^{-1}). Как и следовало ожидать, ИК-спектры полиимидов, полученных циклизацией ПАЭ и ПАК, оказались полностью идентичны.

Для кинетических измерений процесса циклизации ПАЭ и ПАК в соответствующий полиимид была выбрана имидная полоса 730 cm^{-1} . Эта полоса симметрична, не перекрывается другими полосами и, как было показано в [6], подчиняется закону Бера. Из данных рис. 4 видно, что ПАЭ-1 циклизуется труднее, чем соответствующая ПАК-1. При прогревании ПАК-1 резкое изменение интенсивности имидной полосы поглощения 730 cm^{-1} наблюдается в интервале 100 — 250 °, тогда как в случае термообработки ПАЭ-1 максимальное возрастание относительной оптической плотности полосы 730 cm^{-1} наблюдается при 200 — 300 °.

Аналогичная зависимость получена и при исследовании процесса имидизации ПАЭ другого химического строения. В табл. 3 приведены данные по влиянию температуры и продолжительности термообработки на имидизацию ПАЭ-5 и ПАК-5.

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что и при получении полиимидов на основе 4,4'-диаминодифенилциклогексана процесс циклизации ПАЭ проходит при более высоких температурах по сравнению с ПАК. Эти результаты подтверждают выводы, полученные при сравнительном исследовании процесса циклизации ПАЭ-1 и ПАК-1 и позволяют предполагать, что различия в скоростях термической циклизации полиамидокислот и их сложных эфиров носят общий характер независимо от химического строения. Следует отметить, что на скорость циклизации как ПАЭ так и ПАК, продолжительность термических обработок оказывает незначительное влияние; решающее значение имеет температура. Несмотря на существенные различия в скоростях циклизации ПАЭ и ПАК предельная степень циклизации в обоих случаях, если судить по данным ИК-спектроскопии, является примерно одинаковой. Все исследованные в настоящей работе ПАЭ независимо от химического строения циклизуются при температурах примерно на 50 — 80 ° выше, чем соответствующие ПАК. Это хорошо согласуется с данными, полученными в [4] для ПАЭ на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира, и указывает на общность механизма циклизации. Общность механизма реакции имидизации ПАЭ и ПАК подтверждается также тем, что циклодегидратация ПАК и циклизация ПАЭ является,

по данным [4, 7], реакциями первого порядка. Наблюдаемые различия в скорости циклизации ПАК и ПАЭ можно объяснить следующим образом. По-видимому, образование ПИ при циклизации ПАК и ПАЭ протекает в две стадии через образование промежуточного соединения I, легкость

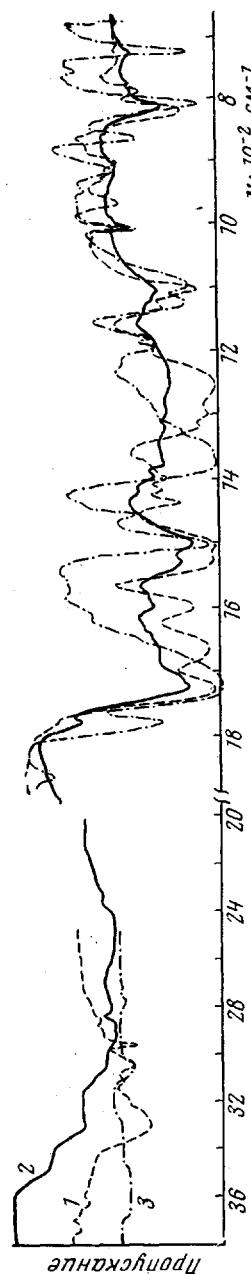
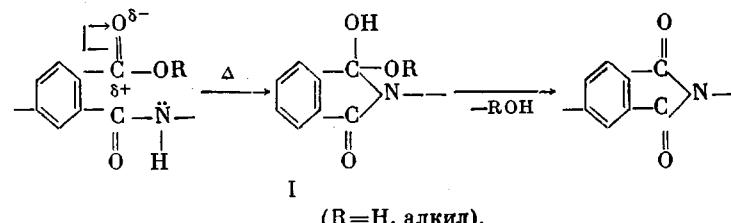


Рис. 3. ИК-спектры: 1 — ПАЭ-1, 2 — ПАК-1, 3 — полученный при их циклизации ПИ-1

образования и распада которого в случае ПАК и ПАЭ будет различной



Вследствие того, что алкильный радикал по сравнению с водородом является электронодонорной группой, положительный заряд углерода в карбоксильной группе ПАК (R = H) будет больше, чем углерода в сложноэфирной группе ПАЭ (R-алкил). Поэтому образование ковалентной связи между углеродом и азотом в случае ПАК энер-

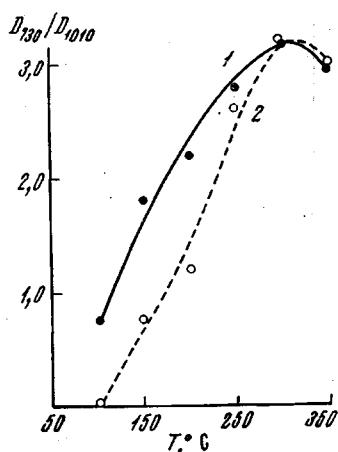


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношения D_{730}/D_{1010} от температуры термообработки: 1 — ПАК-1, 2 — ПАЭ-1

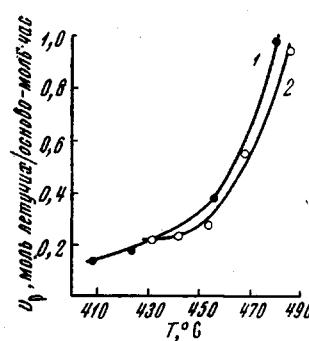


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости термического разложения в вакууме v_p полиимидов, полученных циклизацией ПАК-2 (1) и ПАЭ-2 (2)

гетически более выгодно. Кроме того, образующееся при циклизации ПАК промежуточное соединение I с двумя гидроксильными группами является неустойчивым и легко стабилизируется, отщепляя воду.

Химическое строение ПАЭ оказывает заметное влияние на процесс имидизации. Как и в случае ПАК [6], наиболее легко циклизуются ПАЭ

Таблица 3

Зависимость отношения D_{730}/D_{1010} от условий термообработки ПАЭ-5 и ПАК-5

Полимер	Условия термообработки				
	109°, 1 час	260°, 1 час	200°, 2 часа	200°, 2 часа; 300°, 0,5 часа	200°, 4 часа; 300°, 0,5 часа
ПАЭ-5	0,0	0,5	0,5	1,8	2,2
ПАК-5	0,9	2,0	2,1	2,2	2,2

на основе бензидина, введение в полимерную цепь ПАЭ объемных боковых группировок заметно затрудняет циклизацию. По-видимому, это связано с тем, что в ПАК-1 и ПАЭ-1, ввиду большой жесткости полимерной цепи и отсутствия стерических затруднений, карбоксильные и сложноэфирные группы располагаются в непосредственной близости от амид-

Таблица 4

Состав продуктов термического разложения (мол. %) поли-(4,4'-дифенилоксид)пирометиллитимида, полученного циклизацией ПАК-2 и ПАЭ-2

Продукты	ПИ-2 из ПАК-2			ПИ-2 из ПАЭ-2		
	температура, °C					
	470	500	530	470	500	530
	продолжительность, мин.					
	40	20	10	40	20	10
CO ₂	70,0	47,0	28,6	46,3	33,1	22,9
CO	26,8	49,2	68,8	27,8	61,7	71,8
Вода	2,4	2,4	1,5	5,2	3,8	4,0
Бензол	0,04	0,1	0,2	0,03	0,15	0,20
Толуол	0,01	—	—	0,02	0,05	0,05
HСN	0,40	0,7	0,6	0,25	0,10	0,40
H ₂	0,35	0,6	0,3	0,30	0,80	0,60
Метанол	—	—	—	20,1	0,30	0,05

ной группы, что несомненно облегчает протекание внутри- и межмолекулярной реакций имидизации. Введение объемных заместителей между фенильными ядрами создает дополнительные стерические препятствия, которые тормозят циклизацию, особенно межмолекулярную.

При нагревании полученных полиимидов выше 400° доминирующими становятся процессы деструкции. Как показали кинетические исследования, термостойкость полиимидов мало зависит от способа их получения. В качестве примера на рис. 5 приведены температурные зависимости скоростей термического разложения полиимидов, полученных циклизацией ПАЭ-2 и ПАК-2, а в табл. 4 представлены для этих полимеров результаты масс-спектрометрического анализа летучих продуктов постадийного пиролиза, методика которого подробно изложена в [8]. Полученные результаты свидетельствуют об идентичности деструктивных превращений в полиимидах, полученных различными способами. Для полиимida, полученного циклизацией ПАЭ-2, была рассчитана на основании измерений количества выделяющегося при деструкции метанола степень циклизации. Содержание недоциклизованных звеньев составляет 2,5% от исходного содержания сложноэфирных групп в ПАЭ-2.

Общая зависимость свойств термостойких полимеров от их химического строения была показана для многих классов полигетероариленов [9], в том числе и для полиимидов [10]. Поэтому, полученные ранее результаты [11] по влиянию химического строения полиимидов на термостойкость и приведенные ниже данные по растворимости различных полиимидов (табл. 5) следует рассматривать как еще одно доказательство определяющего влияния на свойства полимеров их химического строения. Гораздо более сложной задачей является установление причин столь резкого влияния химического строения полиимидов на их свойства, в частности на растворимость. В табл. 5 не приведены данные по растворимости ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-3, так как эти полимеры нерастворимы ни в одном из растворителей. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что ПИ-1, ПИ-2, ПИ-3 и ПИ-4 обладают высокой кристалличностью, тогда как ПИ-5 содержит небольшую часть кристаллической фазы, к тому же далекой от совершенства, а остальные полиимиды имеют аморфную структуру. Примерно в такой же последовательности меняется и растворимость полиимидов, т. е. для полимеров, способных кристаллизоваться, она отсутствует полностью, аморфные же полимеры обладают определенной растворимостью. Это позволяет предполагать, что в кристаллической решетке полиимидов наряду с высокой внутримолекулярной жесткостью

Таблица 5

Растворимость полипиромеллитимидов (ПИ), полученных различными способами

ПИ *	Метод синтеза **	η_{inh} 0,5%- кого рас- твора в H_2SO_4 при 25°	Растворитель ***						
			H_2SO_4	ДМФА	ДМФА + 5% LiCl	ДМАА	ДМСО	МП	АП
ПИ-4	ПАК	0,26	+	-	-	-	-	-	-
	ПАЭ		+	-	-	-	-	-	-
ПИ-5	Одностадийный	-	-	-	-	-	-	-	-
	ПАК	-	-	-	-	-	-	-	-
ПИ-6	ПАЭ	0,20	+	-	-	-	-	-	-
	Одностадийный	0,73	+	+	-	+	-	+	+
ПИ-7	ПАК	0,50	+	-	-	-	-	-	-
	ПАЭ	0,35	+	+	-	+	+	+	-
ПИ-8	Одностадийный	1,4	+	+	-	+	-	+	+
	ПАК	0,35	+	-	-	-	-	-	-
ПИ-9	ПАК	0,60	+	+(-)	-	+(-)	+(-)	+	-
	ПАЭ	-	-	-	-	-	-	-	-
ПИ-8	ПАК	-	-	-	-	-	-	-	-
	ПАЭ	0,30	+	+(-)	-	+(-)	+(-)	+	+
ПИ-9	Одностадийный	-	-	-	-	-	-	-	-
	ПАК	-	-	-	-	-	-	-	-
ПИ-9	ПАЭ	0,26	+	-	-	-	-	+	+

* Обозначения аналогичны принятым в табл. 2.

** Методы синтеза полиимидов: одностадийный — метод высокотемпературной поликонденсации в интробензole диаминов с пропилемитовым диангидридом по методике [12]; из ПАК — термической циклизацией ПАК; из ПАЭ — термической циклизацией ПАЭ.

*** + — растворим, — — нерастворим, +(-) — растворяется и быстро выпадает.

полимерной цепи реализуется аномально высокое взаимодействие, преодолеть которое энергетически не в состоянии ни один из исследованных растворителей. Берлин с сотр. [13] показал, что энергия межмолекулярного взаимодействия в подобных системах может достигать величин порядка 20 ккал/моль, т. е. много больше энергий взаимодействия в обычных полимерах. Введение объемных боковых группировок в полиимидную цепь приводит к появлению значительных стерических затруднений, препятствующих кристаллизации полимерных молекул. Это означает, что при сохранении высокой жесткости полимерной цепи аномально высокое межмолекулярное взаимодействие возникает только в «узлах» аморфной матрицы полимера, т. е. интегральный эффект взаимодействия полимер — полимер в этом случае много меньше, чем в кристаллическом полимере. Такое предположение объясняет некоторую растворимость полиимидов с объемными боковыми группировками.

Высказанное предположение, разумеется, не является единственной причиной, способной объяснить сложное влияние химического строения полиимидов на их растворимость. Определенную роль должны играть специфические взаимодействия растворителей с полярными группами в полимерной цепи, а также и термодинамические параметры различных систем полимер — растворитель. В сложности этих систем убеждают такие явления, как наблюдаемая нерастворимость полиимидов с объемными боковыми группировками в системе ДМФА + 5% LiCl и хорошая растворимость этих полимеров в ДМФА без добавок солей, хотя на многочисленных примерах было показано, что добавки LiCl и других солей увеличивают растворяющую способность ДМФА и ДМАА. Заслуживает внимания и эффект метастабильности растворов ПИ-7 и ПИ-8, когда наблюдается спонтанное выпадение полимеров из растворов всего через несколько минут после их растворения.

Как видно из результатов, представленных в табл. 5, растворимость некоторых полиимидов довольно существенно зависит от метода их получения. Наблюдаемая тенденция худшей растворимости полиимидов, полу-

ченных двухстадийным методом или циклизацией ПАК, может быть объяснена двумя причинами. Одной из причин худшей растворимости ПИ, полученных термической циклизацией ПАК, может быть межмолекулярная циклодегидратация, которая у ПАК протекает легче чем у ПАЭ. Другой причиной могут быть структурные различия, которые, как было показано ранее на примере ароматических полиамидов [5, 14], могут определять растворимость полимера. Хотя структурные оценки полиимидов, проведенные в настоящей работе с помощью методов рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии, и не показали существенных различий в образцах, полученных различными способами, тем не менее окончательный ответ может быть получен только в результате специальных исследований.

Экспериментальная часть

Мономеры и растворители. Диchlорангидрид 2,5-дикарбометокситерефталевой кислоты получали из пиromеллитового диангидрида по методике [15]. Выход — 70%, т. пл. 136—137° (литературные данные [15]: т. пл. 136,5—138°).

Диамины очищали вакуумной перегонкой или перекристаллизацией и имели константы, соответствующие литературным.

Растворители сушили P_2O_5 и перегоняли при атмосферном или пониженном давлении.

Полимеры и методы анализа. Синтез полимеров методами низкотемпературной поликонденсации и межфазной поликонденсации осуществляли по известным методикам [5, 16].

ИК-спектры порошков снимали на спектрофотометре UR-10. Оптическую плотность полос $D = \frac{\lg I_0}{\lg I}$ (I_0 — интенсивность падающего на образец излучения, а

I — интенсивность прошедшего через образец излучения) определяли по методу базисной линии в максимуме поглощения полос. Ошибка в измерениях I не превышала 5—10% (из трех параллельных измерений).

Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на установке УРС-60 с использованием излучения $Cu K_{\alpha}$, отфильтрованном никелевым фильтром. Образцы исследовали в виде спрессованных на холоду таблеток.

Для термогравиметрического анализа использовали деривограф. Навески ПАЭ 0,2 г, скорость подъема температуры в *град/мин*. Качественный и количественный состав летучих продуктов термического разложения полимеров осуществляли методами масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра МИ-1305.

Выводы

1. Термической циклизацией этифицированных полиамидокислот получены ароматические полиимиды различного химического строения.

2. Исследованы основные закономерности синтеза и свойства этифицированных полиамидокислот (растворимость, гидролитическая стабильность, кинетика циклизации). Показано, что этифицированные полиамидокислоты обладают высокой гидролитической стабильностью и превращаются в полиимиды при более высоких температурах, чем соответствующие полиамидокислоты.

3. Установлено, что способ синтеза полиимидов оказывает существенное влияние на растворимость полиимидов и почти не влияет на их термостойкость.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
21 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley, Chemistry and Industry, 1962, № 38, 1686.
2. L. W. Frost, I. I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
3. Яп. пат. 5354, 1967, РЖХим, 16C285П, 1968.
4. S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 71, 559, 1968.

5. С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Л. П. Гречушкина, Г. А. Кураков, В. А. Пантаев, Высокомолек. соед., А11, 2062, 1969.
 6. С. А. Баранова, Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Сб. Волокна из синтетических полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 26.
 7. I. A. Kgeiz, A. L. Endrey, F. R. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
 8. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., А11, 1930, 1969.
 9. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
 10. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Химия», 1968.
 11. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., А12, 873, 1970.
 12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
 13. А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, М. Г. Часлер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
 14. В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
 15. V. Bell, R. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
 16. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
-

AROMATIC POLYIMIDES SYNTHESIZED FROM POLYAMIDE ACIDS

*S. N. Khar'kov, E. P. Krasnov, Z. N. Lavrova,
S. A. Baranova, V. P. Aksenova, A. S. Chegolya*

Summary

Aromatic polyimides (PI) of different chemical structure were prepared by thermal cyclization of polyamide acid esters (PAE). The main regularities of synthesis, solubility, hydrolytic stabilization and cyclization kinetics of polyamide acid esters were studied. It was established that PAE have higher hydrolytic stability and form PI at higher temperatures than the corresponding polyamide acids. The method of PI preparation strongly affects the solubility of PI and almost doesn't affect their thermostability.