

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том XIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1971

УДК 541.64 : 678.675

**СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ ДВУХСТАДИЙНОЙ
ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЕЙ 2,5-ДИКАРБОМЕТОКСИТЕРЕФТА-
ЛОИЛХЛОРИДА С ДИАМИНАМИ**

*B. V. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский,
З. В. Геращенко*

В настоящее время многие термостойкие полигетероарилены получают в основном методом двухстадийной поликонденсации, обеспечивающей возможность получения изделий на их основе на промежуточной стадии растворимых полимеров. Этот методложен в основу синтеза многих полииimidов [1] из ароматических диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот. Однако существенным недостатком указанного способа, в особенности при чисто термической циклизации полiamидокислот, является трудность получения полимеров с высоким молекулярным весом из-за интенсивного гидролиза полiamидокислот при высоких температурах и под действием воды, выделяющейся при циклодегидратации [2] и, как следствие этого, невозможность реализации оптимальных свойств, заложенных в структуре полииimidов.

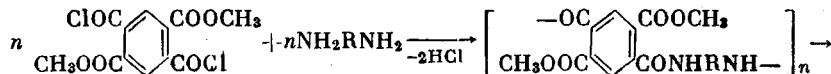
Высокая скорость разложения полiamидокислот, как было показано на примере фталаминовой и N-метилфталаминовой кислот [3], обусловлена наличием в них карбоксильных групп в орто-положении к амидным связям. Для устранения такого катализирующего влияния карбоксильных групп и повышения устойчивости амидной связи был предложен метод синтеза полииimidов через полiamidoэфиры, получаемые поликонденсацией дихлорангидридов дизифиров тетракарбоновых кислот с первичными ароматическими диаминами [4, 5]. Аналогичный метод используют и при получении полибензоilenbenзимидазолов [6].

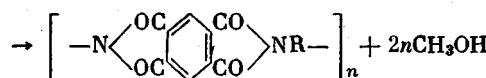
Представлялось интересным применить указанный метод для синтеза ароматических полииimidов анилинфталеина, растворимость которых позволяет изучить некоторые закономерности образования и свойства не только промежуточных продуктов — полiamidoэфиров, но и самих полииimidов, и сопоставить их со свойствами аналогичных полимеров, получаемых циклизацией полiamидокислот. Кроме того, можно было предположить, что выделение при циклизации полiamidoэфиров метилового спирта, легче удаляемого из сферы реакции, чем вода, приведет к повышению молекулярного веса полииimidов, содержащих боковые циклические группировки, и, следовательно, к улучшению их физико-механических свойств.

В качестве объектов исследования были выбраны полииimidы на основе 2,5-дикарбометокситерифталоилхлорида и следующих диаминов: 3,3'-бис-(4-аминофенил)фталида (анилинфталеина), 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена (анилинфлуорена), 9,9-бис-(4-аминофенил)антрона-10 (анилинантрона). Для сопоставления некоторых свойств синтезированных полимеров нами были получены также полииimidы на основе бензидина, 4,4'-диаминодифенилового эфира и полiamidoэфир на основе пиперазина.

Результаты и их обсуждение

Синтез полииimidов осуществляли по следующей схеме





Первую стадию реакции проводили методом низкотемпературной поликонденсации в среде диметилацетамида при строго эквимолярном соотношении исходных веществ.

Изучение условий образования полимеров показало, что эту реакцию целесообразно проводить в интервале температур 5—20°. При более низких температурах поликонденсация при добавлении твердого хлорангидрида к раствору диамина практически не идет. Это может быть обусловлено, с одной стороны, нерастворимостью 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида при —10—0° в диметилацетамиде, а с другой — его пониженнной реак-

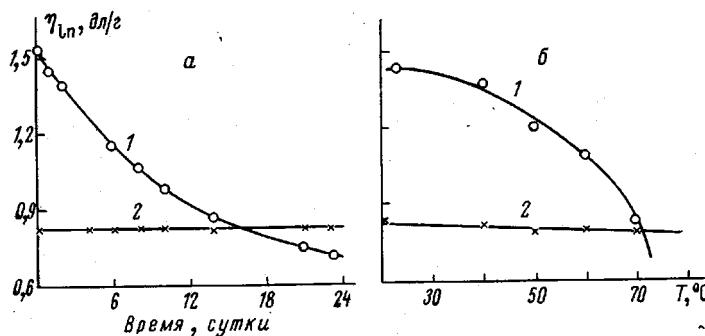


Рис. 1. Зависимость η_{sp} полиамидоэфира (ПАЭ) на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и анилинфталеина и соответствующей полiamидокислоты (ПАК) от времени выдержки при комнатной температуре 0,5%-ного раствора полимера в диметилацетамиде (а) и от температуры прогревания раствора полимера в течение 2 час. (б): 1 — ПАК, 2 — ПАЭ

ционной способностью по сравнению с хлорангидридами изо- или терефталевой кислот, также ограничено растворимых в диметилацетамиде в этих условиях, однако реакция которых с анилинфталеином приводит к образованию высокомолекулярных полiamидов даже при —30° [7].

Сопоставление гидролитической устойчивости полiamидоэфиров и полiamидокислот показало (рис. 1, а), что при выдержке реакционного раствора, разбавленного до концентрации 0,5 г полимера на 100 мл диметилацетамида, при комнатной температуре молекулярный вес полiamидокислоты со временем уменьшается, приближаясь к некоторой постоянной, весьма низкой величине, в то время как логарифмическая вязкость аналогичного раствора полiamидоэфира в этих условиях не меняется. Еще более резкое снижение молекулярного веса полiamидокислоты наблюдается при выдержке реакционной смеси в течение 2 час. при повышенной температуре (рис. 1, б); вязкость же полiamидоэфира в тех же условиях остается приблизительно постоянной. Интересно отметить, что в процессе выделения полiamидоэфира из реакционного раствора осаждением в воду после промывки и сушки молекулярный вес полимера также не меняется (табл. 1), в отличие от полiamидокислот, которые при осаждении их даже в абсолютные: бензол, серный эфир или диоксан претерпевают значительную деструкцию [8].

Изучение некоторых свойств синтезированных нами полiamидоэфиров показало, что все они растворяются несколько хуже, чем соответствующие полiamидокислоты. Так, полiamидоэфир на основе бензидина растворим лишь в серной кислоте; полiamидоэфир на основе анилинантрона растворим в диметилацетамиде, но не растворяется в диметилформамиде, а поли-

амидоэфир на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира растворяется в амидных растворителях лишь в присутствии LiCl, тогда как соответствующие полиамидокислоты хорошо растворимы в различных растворителях амидного типа. Учитывая, что плохая растворимость полиамидоэфира на основе бензидина, возможно, связана, как показали рентгенограммы, с некоторой упорядоченностью структуры этого полимера, нами был получен полиамидоэфир на основе бензидина и смеси дихлорангидридов, состоящей из 2,4-дикарбометоксизофталоилхлорида и 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида. Такой, уже чисто аморфный полиамидоэфир хорошо растворим в амидных растворителях.

Таблица 1

Свойства полиамидоэфиров на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида

Диамины	Условия реакции		$\eta_{\text{D}}^{\text{in}}$ полиамидоэфира, дл/г		Раствори- мость *	Предел прочности пленок при растяжении, $\text{kГ}/\text{см}^2$
	темпер- атура на- чала ре- акции, °С	концен- трация исходных веществ, моль/л	до выде- ления	после выде- ления		
3,3-Бис-(4-амино- фенил)фталид	10—15	0,40	0,80 (ДМФА)	0,83 (ДМФА)	ДМФА, ДМАА, N-метил- пирроли- дон	800
9,9-Бис-(4-амино- фенил)флуорен	15—20	0,40	0,68 (ДМФА)	0,66 (ДМФА)	ДМФА, ДМАА, N-метил- пирроли- дон	800
9,9-Бис-(4-амино- фенил)антрон- 10	18—20	0,25	0,70 (ДМАА)	0,74 (ДМАА)	ДМАА	950
4,4'-Диаминодифе- нилоксид	5—10	0,40	0,51 (ДМФА)	0,50 (ДМФА)	ДМАА + 5% LiCl ДМФА + + 5% LiCl	950
Пиперазин	10÷0	0,22	—	1,36 (H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄ , смесь ТХЭ с фенолом (3 : 1)	—
4,4'-Диаминодифе- нил	0—5	0,40	—	0,65 (H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄	—
То же **	0—5	0,40	—	0,49 (H ₂ SO ₄); 0,34 (ДМФА)	ДМФА ДМАА	—

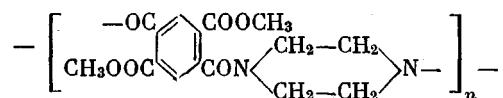
* Растворители полиамидоэфиров: ДМФА — диметилформамид, ДМАА — диметилацетамид, ТХЭ — тетрахлорэтан.

** Полимер на основе бензидина и смеси дихлорангидридов: 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и 2,4-дикарбометоксизофталоилхлорида.

Исследуемые растворимые полиамидоэфиры на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида образуют из растворов их в диметилацетамиде бесцветные или светло-желтые прозрачные пленки, свойства которых приведены в табл. 1.

Изучение термомеханических свойств и химической стойкости полиамидоэфиров при повышенных температурах затруднено из-за начинаящейся в этих условиях циклизации (см. ниже). В связи с этим представлялось интересным получение модельного полимера, при нагревании кото-

рого подобная реакция была бы исключена. Такой полиамидоэфир был получен нами на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и пиперазина



Этот полимер не растворим в органических растворителях, что в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, по-видимому, может быть обусловлено некоторой упорядоченностью его структуры. Температура размягчения такого полиамидоэфира, не подвергающегося циклизации в ходе термомеханических испытаний, составляет $\sim 280^\circ$.

Интересно отметить, что молекулярный вес указанного полиамидоэфира после нагревания в вакууме при 200° в течение 3 час. практически не меняется. Однако прогревание того же полиамидоэфира ($\eta_{\text{D}} 1,12 \text{ дL/g}$)

Таблица 2

Влияние условий циклизации на молекулярный вес полипиромеллитимида анилинфталеина

η_{D} раствора полиамидо- эфира в ДМФА, dL/g	Условия циклизации	η_{D} раствора полииимида в ДМФА, dL/g
0,53	Прогревание пленки ПАЭ * при 200° в вакууме в течение 3 час.	0,45
0,83		0,60
0,53	Прогревание пленки ПАЭ при 200° на воздухе в течение 3 час.	0,40
0,53	Прогревание пленки ПАЭ в среде аргона в запаянной ампуле при 200° в течение 3 час.	0,26
0,53	Прогревание пленки ПАЭ в токе аргона при 200° в течение 3 час.	0,48
0,53 0,83	Прогревание порошка ПАЭ в нитробензоле при 200° в течение 7 час.	0,97 0,90
0,53	Химическая циклизация ПАЭ в смеси уксусного ангидрида и пиридина (2 часа при комнатной температуре и 2 часа при 150°)	0,54

* ПАЭ — полиамидоэфир.

(H_2SO_4) * в гетерогенных условиях в среде нитробензола и N-метилпирролидона (200° , 6 час.) приводит к снижению его логарифмической вязкости до 0,50 и 0,23 dL/g соответственно. Поскольку полиамиды в таких условиях устойчивы к действию амидных растворителей и нитробензола [9], можно полагать, что деструкция исследуемого полиамидоэфира, по-видимому, связана с гидролизом сложноэфирной группы [10] и последующим разрывом амидной связи, ускоряющимся под действием образовавшейся свободной карбоксильной группы.

Изучение циклизации полиамидоэфиров с помощью ИК-спектроскопии показало, что она начинается при $\sim 120^\circ$ и практически заканчивается

* Во всех случаях вязкость измеряли при 25° для 0,5%-ного раствора полимера.

при $\sim 200^\circ$ в течение 3 час. При этом логарифмическая вязкость полипиромеллитимида анилинфталеина при циклизации полимера в вакууме несколько выше, чем на воздухе (табл. 2). Интересно, что при проведении циклизации в замкнутой системе, когда метиловый спирт остается в сфере реакции, образуется полиимид с более низкой логарифмической вязкостью, чем при осуществлении реакции в открытой системе. В случае циклизации полиамидоэфира при атмосферном давлении в токе инертного газа полученный полиимид имеет большую логарифмическую вязкость, чем при проведении процесса на воздухе. Вместе с тем, как уже указывалось, трехчасовое прогревание в вакууме при 200° полиамидоэфира из 2,5-дикарбо-

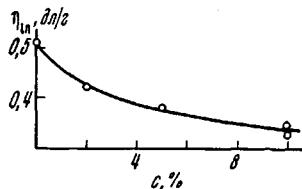


Рис. 2

Рис. 2. Изменение η_{1n} полипиромеллитимида анилинфталеина при прогревании полимера в нитробензоле с добавкой метилового спирта (c , %), продолжительность прогревания 6 час., 200°

Рис. 3. Термомеханические кривые пленок полиамидоэфира на основе 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и анилинфталеина

Нагрузка при снятии кривых, kG/cm^2 : 1 — 10, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 350

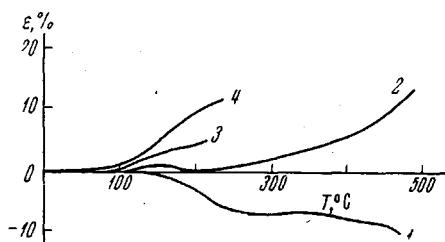


Рис. 3

метокситерефталоилхлорида и пiperазина, не способного к циклизации, не сопровождается изменением его молекулярного веса.

Эти данные позволяют предположить, что образующийся в результате циклизации полиимид неинертен к низкомолекулярному продукту реакции — метиловому спирту, более полное удаление которого из сферы реакции способствует образованию полимера с большей вязкостью.

Для более четкого выяснения этого явления нами было изучено действие на полипиромеллитимид анилинфталеина в нитробензоле (200° , 6 час.) различных количеств метилового спирта. Результаты, представленные на рис. 2, показали, что логарифмическая вязкость полиимida при такой обработке заметно понижается*. Нагревание полимера $\eta_{1n} = 0,53 \text{ дL/g}^{**}$ в тех же условиях в среде метилового спирта приводит к еще большему уменьшению его молекулярного веса ($\eta_{1n} = 0,18 \text{ дL/g}$). На деструкцию полиимida указывает также разрушение полиимидной пленки при прогревании ее в метиловом спирте (200° , 6 час.).

Помимо описанных методов термической циклизации для получения полиимидов из полиамидоэфиров нами был успешно применен (табл. 2) также метод химической циклизации (обработка смесью пиридина и уксусного ангидрида).

Следует отметить, что для однозначного суждения о характере процессов деструкции или роста цепи одних вязкостных характеристик явно недостаточно, поскольку промежуточные и конечные продукты реакции имеют разное химическое строение. Растворимость полиимидов и полиамидоэфиров позволила определить их молекулярные веса методом светорассеяния в растворе в диметилформамиде. Оказалось, что молекулярный вес при переходе от полиамидоэфира к полиимиду возрастает. Так, циклизацией

* Необходимо отметить при этом, что нагревание в тех же условиях одного полимера в нитробензоле (холостой опыт) не вызывает изменения его логарифмической вязкости.

** Если не оговорено специально, вязкость измеряли в диметилформамиде.

полиамидоэфира с молекулярным весом 18 000 ($n = 32$) был получен полииид с молекулярным весом 26 000 ($n = 50$), хотя логарифмическая вязкость при этом понизилась с 0,53 (полиамидоэфир) до 0,45 дл/г (полииид). Полипиромеллитимид анилинфталеина с наибольшим молекулярным весом (66 000) был получен нами циклизацией полиамидоэфира в нитробензоле.

Таким образом, примененный метод синтеза, повышающий устойчивость промежуточных продуктов, позволяет получить полиииды, содержащие боковые циклические группировки, с молекулярным весом, более чем вдвое превышающим молекулярный вес аналогичных полимеров, полученных термической циклизацией полиамидокислот [12].

Можно было предположить также, что полимер, полученный через полиамидоэфир, окажется более стабильным при хранении, так как в полииидах, возможно имеются нециклизованные звенья, подвергающиеся гидролизу в первую очередь. Действительно, если логарифмическая вязкость полипиромеллитимида анилинфталеина, полученного через полиамидокислоту, за восемь месяцев хранения в комнатных условиях понизилась с 0,62 до 0,43 дл/г, то логарифмическая вязкость того же полииида ($\eta_{in} = 0,49$ дл/г), полученного через полиамидоэфир, в тех же условиях осталась неизменной.

Как известно, образование гетероциклических полимеров циклизацией промежуточных линейных гетероцепочных полимеров сопровождается усадкой изделий на их основе (пленок, волокон). В нашем случае усадка полиамидоэфирной пленки на основе анилинфталеина, подвергающейся циклизации с выделением метилового спирта, составляла при нагревании ее в течение 3 час. при 100° —4%, 200° —10% и при 300° —10,5%. При снятии термомеханической кривой полиамидоэфирной пленки при небольшой нагрузке (рис. 3, кривая 1) циклизация полимера нашла отражение в появлении значительной «отрицательной» деформации при 200 — 250° , что согласуется с данными ИК-спектроскопии (см. выше). При проведении термомеханических испытаний полиамидоэфирных пленок при больших нагрузках усадка при этих температурах проявляется в меньшей степени (кривая 2) или не наблюдается вообще (кривые 3, 4), а дальнейшее нагревание образца приводит к росту деформации вследствие растяжения.

Принимая во внимание большую усадку полиамидоэфирных пленок при циклизации и учитывая, что они выдерживают при этом большие нагрузки, представляло интерес провести циклизацию в изометрических условиях, не допуская изменения продольных размеров пленки. При этом можно было предположить, что возникающие в процессе циклизации большие внутренние напряжения вызовут ориентацию структурных элементов, что может привести в повышению механической прочности. Для проверки этих предположений циклизацию полиамидоэфирных пленок проводили в специальном зажиме в вакууме в течение 3 час. После окончания циклизации проводили динамометрические испытания пленок вдоль оси ориентации.

Полученные результаты (табл. 3) показывают, что циклизация полиамидоэфиров в изометрических условиях повышает прочность полииидных пленок. При этом в равных условиях наилучшие механические свойства получаются при более низких температурах циклизации (200 — 250°), чем при 300° . Такой способ упрочнения полииидных пленок, по-видимому, представляет определенный интерес и при формировании волокон из жесткоцепных полимеров.

Таким образом, нами рассмотрен метод синтеза полииидов через полиамидоэфиры, который свободен от ряда недостатков, присущих распространенному в настоящее время двухстадийному методу синтеза полииидов через полиамидокислоты. Основное преимущество заключается в повышении гидролитической устойчивости промежуточных продуктов и, как следствие этого, получении высокомолекулярных продуктов на конечной ста-

дии синтеза. Это позволяет получать даже из нерастворимых полипиromеллитимидов (на основе анилинфлуорена, анилинантрона и др.) высокопрочные пленки и волокна путем формования их из раствора на стадии полiamидоэфиров. Следует особо подчеркнуть, что нерастворимый полипиromеллитимид анилинфлуорена является и наиболее тепло- и термостойким [13], поскольку в структуре полимера отсутствуют группы, по которым деструк-

Таблица 3

Механические свойства полииimidных пленок

Исходный диамин для получения полимера	η_{sp} полiamидоэфира в ДМФА, дЛ/г	Условия термической циклизации в вакууме в течение 3 час.		Прочность при растяжении, кГ/см ²	Удлинение при разрыве, %
		температура, °С	режим *		
3,3-Бис-(4-аминофенил)фталид	0,53	200	св	1300	10
	0,53	250	из	1500	10
		300	св	1500	10
	0,53		из	1100	10
	0,83	200	св	1400	10
			из	1400	10
		200	св	1700	20
9,9-Бис-(4-аминофенил)-флуорен	0,68	200	св	1200	5
	0,68	250	из	1400	5
	0,68	300	св	1200	5
			из	1000	5
9,9-Бис-(4-аминофенил)антрон	0,74 (ДМАА)	200	св	1200	7
	0,74 (ДМАА)	200	из	1500	7
		300	св	1100	7
			из	1300	7
4,4'-Диаминодифенилоксид	0,51	200	св	1200	75
		200	из	1400	65
		300	св	700	25

* св.— циклизация пленок в свободном состоянии; из— циклизация пленок в зажиме (в изометрических условиях).

ция протекает в первую очередь. На основе такого полииимида, по-видимому, возможно создание прочных и высокотермостойких полимерных материалов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Синтез 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида проводили по [6]. Т. пл. чистого 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида 136,0—137,5°, что согласуется с литературными данными [5, 6]. Образующаяся при проведении первой стадии реакции смесь мета- и пара-изомеров диметилового эфира пирамеллитовой кислоты была использована затем для получения 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида и 2,4-дикарбометоксизофталоилхлорида [5]. Однако последний в чистом виде не выделяли, а использовали смесь дихлорангидридов с т. пл. 60—74°.

Анилинфталеин, анилинфлуорен и анилинантрон синтезировали по методике [9]. Для очистки диамины перекристаллизовывали: анилинфталеин из спирта, анилинфлуорен из бромбензола или хлорбензола с Al₂O₃; анилинантрон — из диоксана. Т. пл. анилинфталеина 204—205°, по литературным данным 202,5—203,2° [14]. Т. пл. анилинфлуорена 236,5—237,5°, по литературным данным 233—234° [15]. Т. пл. анилинантрона 311—312°, что соответствует литературным данным [16]. 4,4'-Диаминодифениловый эфир перекристаллизовывали из этилацетата, т. пл. 192—193°, по литературным данным 190—191° [17]. Пиперазина очищали по методу [18]; т. пл. чистого пиперазина 147—148°, что согласуется с литературными данными [18].

Синтез полимеров. Все полiamидоэфиры, кроме полимера на основе пиперазина, получали поликонденсацией в растворе в диметилацетамиде при концентрации полимера 15—20 вес. %. К раствору диамина (0,003 моля) в 7—12 мл диметил-

ацетамида, охлажденному до 10—20°, прибавляли 0,957 г (0,003 моля) твердого дихлорангидрида и перемешивали при этой температуре в течение 1 часа. Затем повышали температуру до комнатной и перемешивали еще в течение 2—3 час. Реакционную смесь разбавляли диметилацетамилом до образования 3—5%-ного раствора и осаждали полимер водой. Полученные полиамидоэфиры промывали водой, ацетоном и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Полиамидоэфир на основе пиперазина получали по методу [18]. К раствору 0,172 г пиперазина в 8,5 мл хлороформа, охлажденному до —10°, добавляли 0,56 мл триэтиламина и вводили 0,638 г твердого 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида. Температуру повышали до 0° и через 10 мин. выливали раствор в гексан. Полученный полимер промывали ацетоном, водой, ацетоном и высушивали в вакууме.

Получение пленок. Пленки получали поливом из 8—10%-ных растворов полиамидоэфиров в диметилформамиде или диметилацетамиде на стеклянную подложку и сушили на воздухе при 60—80°, а затем в вакууме.

Авторы выражают благодарность А. А. Аскадскому за проведение механических испытаний пленок и С. А. Павловой за определение молекулярных весов полимеров.

Выводы

1. Методом низкотемпературной поликонденсации 2,5-дикарбометокситерефталоилхлорида с анилинфталеином, анилинфлуореном, анилинантрочном, 4,4-диаминодифениловым эфиром, бензидином и пиперазином синтезированы высокомолекулярные пленко- и волокнообразующие полиамидоэфиры и изучены их свойства.

2. Исследованы некоторые закономерности образования полиамидоэфиров и их циклизации до полиимидов.

3. Показано, что более высокая гидролитическая устойчивость полиамидоэфиров по сравнению с полиамидокислотами позволяет получать на их основе более высокомолекулярные полиимиды.

4. Показано, что проведение циклизации полиамидоэфирных пленок в изометрических условиях приводит к повышению прочностных показателей полиимидных пленок.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, *Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров*, изд-во «Наука», 1968.
- G. M. Boweг, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
- M. L. Bender, Y. L. Chow, F. Chlourek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380, 1958.
- W. R. Sorenson, Пат. США 3312663, 1967; РЖХим., 1969, 4C299П.
- S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, 71, 1559, 1967.
- V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3043, 1967.
- Новые поликонденсационные полимеры, изд-во «Мир», 1969, стр. 3.
- Я. С. Выгодский, Диссертация, 1967.
- С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., A9, 658, 1967.
- P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 437, 1964.
- Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B9, 587, 1967.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.
- Г. А. Слонимский, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 2725, 1969.
- M. H. Hubacher, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5885, 1951.
- Англ. пат. 467824, 1935; Chem. Abstrs, 31, 944, 1937.
- A. Etienne, J. C. Argos, Bull. Soc. chim. France, 1951, 727.
- L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
- P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A2, 181, 1964.

THE SYNTHESIS OF POLYIMIDES BY THE TWO STAGE POLYCYCLIZATION
OF 2,5-DICARBOMETOXYTEREPHTHALOYLCHLORIDE
WITH DIAMINES

*V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ya. S. Vygodsky,
Z. V. Gerashenko*

S u m m a r y

Polyamidoesters were synthesized by the low temperature polycondensation in dimethylacetamide of 2,5-dicarbometoxyterephthaloylchloride with 3,3-*bis*-(4-aminophenyl)-phthalide, 9,9-*bis*-(4-aminophenyl)fluorene and 9,9-*bis*-(4-aminophenyl)antrone. Their properties and the conditions of cyclization were studied. It was shown that the high hydrolytic stability of polyamidoesters makes it possible to synthesize polyimides containing side cyclic groups of higher molecular weight than if they were synthesized from polyamic acids. The mechanical properties of polyamidoester films were studied. It was shown that cyclization of polyamidoesters in isometric conditions increases the durability of polyimide films.