

УДК 541.64:542.943

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Леднева О. А., Парийский Г. Б., Трезвов В. В., Топтыгин Д. Я.

Установлено, что процесс окисления полиамидоимидов сложный и состоит из двух кинетических, макроскопических стадий. Первая стадия окисления 523–623 К (ПАИ-1) и 593–673 К (ПАИ-2) характеризуется явлением «кинетической остановки» процесса, наступающей до полного расходования окисляющихся центров. На второй стадии при температуре выше 638 (ПАИ-1) и 673 К (ПАИ-2) процесс окисления является автокаталитическим и сопровождается интенсивными весовыми потерями. На основании совокупности полученных данных предложен метод предварительной оценки минимального гарантированного времени стойкости ПАИ-1 к термоокислению, что особенно важно для прогнозирования сроков службы полимерных лаков на основе полиамидоимидов.

Современная техника требует создания термостойких полимерных материалов, способных сохранять свои эксплуатационные характеристики в течение многих месяцев при работе изделий в условиях температур 523–623 К, а в ряде случаев и при более высоких температурах. Большинство изделий из полимерных материалов эксплуатируется в атмосфере воздуха, поэтому проблема их стойкости к окислению одна из наиболее актуальных.

В настоящее время все большее распространение в качестве электроризоляционных материалов приобретают лаки на основе полиамидоимидов – новых и сравнительно мало изученных термостойких полигетероариленов.

В работах [1, 2] получена кинетическая информация о расходовании окисляющихся центров, поглощении кислорода, накоплении радикалов полисопряженных систем в полиамидоимидах, различающихся строением диаминной компоненты. В настоящей работе изучены кинетические закономерности поглощения кислорода и изменения весовых потерь полиамидоимидов при их термоокислении в широком интервале температур (523–673 К), а также исследованы кинетические закономерности накопления фрагментов макромолекул, содержащих замещенные фенолы при длительном окислении полиамидоимидного лака при 523 К.

В работе использовали полиамидоимиды, полученные поликонденсацией хлорформилфталевого ангидрида с 4,4'-диаминодифенилметаном (ПАИ-1) и 4,4'-диаминодифениловым эфиrom (ПАИ-2), ММ полимеров составляла 26 000 и 35 000 соответственно.

Пленки полимеров толщиной 20–30 мкм готовили из 15%-ного раствора полимера в N-метил-2-пирролидоне поливом на обезжиренное стекло. После образования пленки стекло погружали в воду при комнатной температуре и выдерживали до полного отслаивания пленки. Для удаления воды и растворителя пленки сушили в вакууме при 323–373 К. Поглощение кислорода изучали методом [3]. Весовые потери определяли взвешиванием исходных и окисленных образцов на аналитических микровесах. Накопление фенолсодержащих продуктов окисления исследовали методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения 3610 cm^{-1} [4]. ИК-спектры пленок толщиной 15–20 мкм регистрировали на спектрофотометре «Specord IR-75».

На рис. 1, а, б представлены кинетические кривые поглощения кислорода ПАИ-1 и ПАИ-2 в области температур 523–623 и 593–673 К соответственно. Из рисунка следует, что скорость процесса поглощения кислорода резко уменьшается по достижении определенной глубины превращения. Предельная концентрация поглощенного кислорода увели-

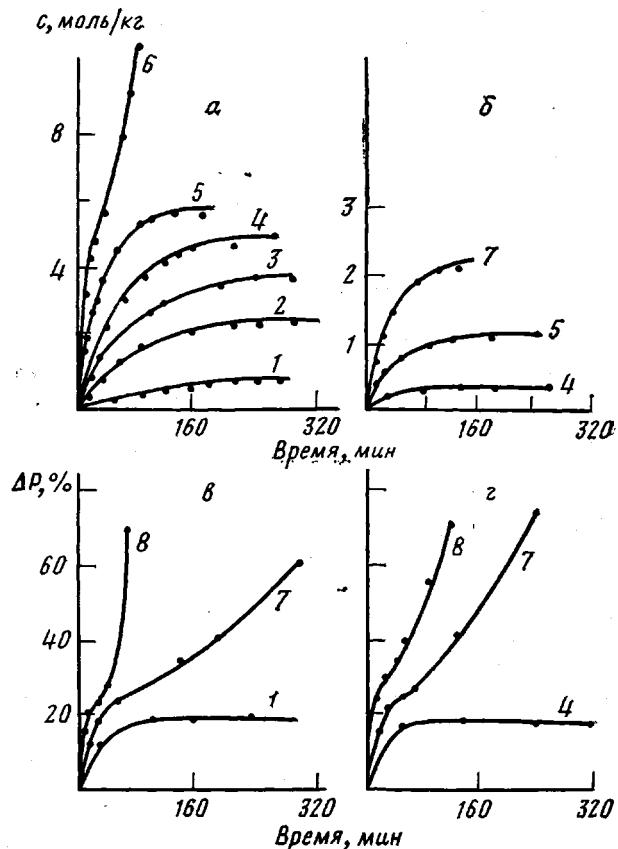


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (а, б) и потери веса полимером (в, г). Температура, К: 1 – 523, 2 – 553, 3 – 573, 4 – 593, 5 – 623, 6 – 638, 7 – 673, 8 – 693. а, в – ПАИ-1, б, г – ПАИ-2

чивается при повышении температуры окисления. Эти данные свидетельствуют о кинетическом характере наблюданной остановки процесса окисления.

Более сложные закономерности окисления наблюдаются в ПАИ-1 при 638 К: в начале скорость поглощения кислорода замедляется, а затем через ~20 мин возрастает и далее процесс протекает автоускоренно. Аналогичные результаты получены и для ПАИ-2. Для этого полимера кинетика поглощения кислорода при 593–673 К в изученном интервале времен характеризуется наличием кинетической остановки процесса окисления, а при температурах выше 693 К процесс приобретает автоускоренный характер.

Таким образом, как для ПАИ-1, так и для ПАИ-2 процесс окисления является сложным. При сравнительно низких температурах наблюдается режим окисления, характеризующийся резким уменьшением скорости во времени и явлением кинетической остановки процесса, наступающей до полного расходования окисляющихся центров. При более высоких температурах развивается автокатализический процесс окисления.

Наличие двух макроскопических стадий процесса окисления полиамидоимидов проявляется также и на кинетических кривых потери веса образцами при их термоокислении (рис. 1, в, г). Из представленных на рис. 1 данных следует, что вторая макроскопическая стадия окисления развивается в ПАИ-2 при более высоких температурах, чем в ПАИ-1.

Существование двух макроскопических стадий было экспериментально обнаружено и при окислении полипиромеллитимидов. Так, авторы работ [5, 6] наблюдали, что кинетические кривые выделения CO_2 и H_2O в процессе окисления изучаемых полимеров в изотермических условиях в начале также характеризуются уменьшающейся во времени скоростью,

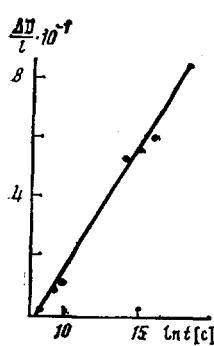


Рис. 2

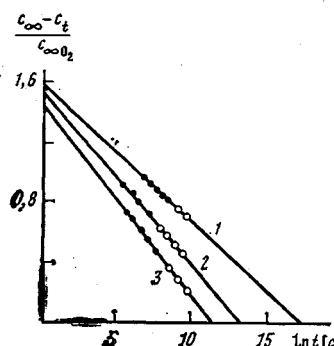


Рис. 3

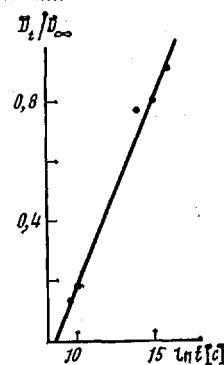


Рис. 4

Рис. 2. Кинетика накопления фенолов в координатах $D_{3610}/l - \ln t$ при 523 К

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых поглощения кислорода с учетом изменения во времени коэффициента α при 523 (1), 553 (2) и 573 К (3)

Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых накопления макромолекулярных фенолов в координатах $\Delta D_{3610}/l - \ln t$ при 523 К

а затем приобретают автоускоренный характер. Следует отметить, что СО не образуется на первой макроскопической стадии окисления, а выделяется лишь в автоускоренном процессе. Однако авторы цитируемых работ не проводили разделения процесса окисления на две кинетические стадии и не отмечали, что их вклад в суммарный процесс окисления резко различен при разных температурах и временах окисления.

По-видимому, при низких температурах до начала второй стадии окисления на первой стадии достигается большая степень превращения, чем при высоких температурах. Действительно, для ПАИ-1 при 623 К за 160 мин поглощается 5,7 моля O_2 и практически полностью расходуются все CH_2 -группы макромолекул, а вторая стадия процесса не наблюдается. При 638 К вторая стадия процесса проявляется в тот момент, когда полимер поглотил 4,3–4,4 моля O_2 .

Мы не знаем детальных механизмов окисления на первой и второй стадии процесса, однако наличие явления «кинетической остановки» на первой стадии процесса делает маловероятным предположение о том, что на первой стадии процесса образуется легко распадающийся разветвляющий продукт типа гидроперекиси, инициирующий окисление на второй стадии. Не исключено, что процесс окисления на первой стадии является цепной реакцией, в ней образуются сравнительно устойчивые продукты, окислительные превращения которых приводят к образованию агента, ответственного за переход процесса в режим вырожденно разветвленной цепной реакции.

В работе [2] проведено формально-кинетическое описание первой стадии процесса окисления для ПАИ-1 по поглощению кислорода, расходованию CH_2 -групп в рамках модели кинетической неэквивалентности реагирующих центров. Кинетический анализ проводили в предположении, что процесс окисления является реакцией первого порядка по концентрации окисляющихся групп. Однако это предположение, возможно, и не является справедливым. Анализ кинетических закономерностей процесса, описываемого в рамках модели гиперболического распределения числа частиц по константам скорости их превращения, показывает лишь то, что кинетическое уравнение расходования окисляющихся центров может быть записано в виде $-(d[CH_2])/dt = k_{3\phi}[CH_2]^n$ (n – целое число) и не позволяет определить порядок реакции [7].

Дополнительно проведенное нами изучение кинетических закономерностей накопления макромолекулярных продуктов окисления позволило предложить схему процесса, согласно которой кинетические уравнения расходования CH_2 -групп, поглощения кислорода и накопления макромолекулярных фенолов являются процессами второго порядка по кон-

центрации CH_2 -групп, поэтому в настоящей работе обработку экспериментальных данных проводили в предположении, что $n=2$.

Было установлено, что в ходе окисления ПАИ-1 при 523 К в ИК-спектрах поглощения возрастает интенсивность полосы 3610 cm^{-1} . Согласно литературным данным [4, 8], эта полоса относится к валентным колебаниям OH-групп фенолов. Нами была исследована кинетика накопления этих групп в процессе окисления ПАИ-1 при 523 К в атмосфере воздуха при временах окисления до 3 мес. На рис. 2 изображена зависимость $\Delta D_{3610}/l$ от $\ln t$, где l – толщина образца. Видно, что кинетические кривые накопления фенолов в широком диапазоне времен окисления удовлетворительно спрямляются в этих координатах. По-видимому, процесс образования макромолекулярных фенолов сопряжен с реакцией окисления CH_2 -групп, так как для ПАИ-2 при 523 К не наблюдалось поглощения O_2 и интенсивность этой полосы практически не изменялась.

Полагая, что коэффициент экстинции гидроксильных групп макромолекулярных фенолов близок к коэффициенту экстинции низкомолекулярных фенолов и равен 45 моль $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, оценим предельное количество накапливающихся фенолов за три месяца. Оно составляет 1,34 моля/кг, что соответствует образованию одной фенольной группы из двух израсходовавшихся CH_2 -групп.

Образование фенольных фрагментов макромолекул отмечено в работах [9, 10] при термоокислении термостойких полимеров, содержащих в своей структуре ароматические кольца. Авторы этих работ полагают, что образование фенолов происходит в результате окислительного превращения фенильных радикалов через стадию феноксильных радикалов. Однако возможен и другой путь образования фенолов для полимеров, содержащих реакционноспособные CH_2 -группы: образование и окисление циклогексадиенильных радикалов [11]. Этот путь включает в себя образование при окислении CH_2 -групп гидроксильных радикалов, способных с высокими константами скорости реагировать с ароматическими кольцами с образованием циклогексадиенильных радикалов. Гидроксильные радикалы могут образовываться как при распаде алкилгидроперекисей, так и при превращении перекисных радикалов. Гидроперекисный путь распада должен был бы приводить к автоускорению процесса на начальных его стадиях, что экспериментально не наблюдалось ни для ПАИ-1, ни для других термостойких полимеров, содержащих CH_2 -группы в структуре элементарного звена [12]. Поэтому при высоких температурах окисления основным направлением превращения перекисных радикалов является не гидроперекисный путь. На возможность образования циклогексадиенильных радикалов при взаимодействии «легких радикалов» с бензольными кольцами модельных соединений ароматических ПА и ПИ указано в работе [13] при исследовании пиролиза их модельных соединений.

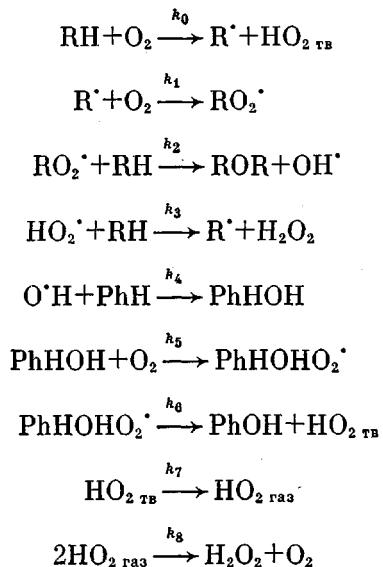
В работе [2] было показано, что на одну израсходованную CH_2 -группу поглощается 1,65 моля O_2 ; предполагалось постоянство этого коэффициента (обозначенного α), что справедливо для стадий, близких к моменту достижения кинетической остановки процесса окисления. Однако эффективные константы скорости расходования CH_2 -групп и поглощения O_2 , рассчитанные в предположении постоянства α , дают несколько расходящиеся данные. Анализ причин этого расхождения показал, что оно связано с тем, что параметр α меняется в ходе окисления от 1 до 1,65 на глубоких стадиях. Такое изменение коэффициента α , по-видимому, связано с окислением продуктов, образующихся при превращении CH_2 -групп. На начальных стадиях процесса, когда концентрация этих продуктов мала, на каждую CH_2 -группу расходуется одна молекула O_2 .

Можно предложить несколько гипотетических схем процесса окисления, удовлетворяющих указанным выше соотношениям

$$-\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{PhOH}]}{dt}$$

Часть из них является нецепными свободно-радикальными реакция-

ми, которые на основании сложившихся в литературе представлений кажутся менее вероятными. Нам более правдоподобной представляется схема цепной неразветвленной реакции



Согласно этой схеме, при достаточно длинных цепях окисления имеем

$$-\frac{d[\text{CH}_2]}{dt} = \frac{4k_0k_3[\text{O}_2]}{k_7} [\text{CH}_2]^2 \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{4k_0k_3[\text{O}_2]}{k_7} [\text{CH}_2]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = \frac{2k_0k_3[\text{O}_2]}{k_7} [\text{CH}_2]^2 \quad (3)$$

Уравнение (3) в этой схеме аналогично реакции превращения перекисных радикалов, предложенной в работе [14], при окислении полибензоксазолов, содержащих CH_2 -группы. Линейный обрыв цепи (выход в объем HO_2^\cdot -радикалов) обеспечивает прямую пропорциональную зависимость скорости окисления от давления кислорода [15].

Вводя гиперболическое распределение числа частиц по константам скорости k , получаем

$$\begin{aligned}
 \frac{[\text{CH}_2]_t}{[\text{CH}_2]_0} &= \left[\ln \frac{k_{\text{зф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{зф}}^{\text{мин}}} \right]^{-1} \{ \ln k_{\text{зф}}^{\text{макс}} - \ln k_{\text{зф}}^{\text{мин}} - \right. \\
 &\quad \left. - \ln(1+k_{\text{зф}}^{\text{макс}} [\text{CH}_2]_0 t) - \ln(1+k_{\text{зф}}^{\text{мин}} [\text{CH}_2]_0 t) \} \quad (1\text{a})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta[\text{O}_2]_\infty - \Delta[\text{O}_2]_t}{\Delta[\text{O}_2]_\infty} &= \left[\ln \frac{k_{\text{зф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{зф}}^{\text{мин}}} \right]^{-1} \{ \ln k_{\text{зф}}^{\text{макс}} - \ln k_{\text{зф}}^{\text{мин}} - \right. \\
 &\quad \left. - \ln(1+k_{\text{зф}}^{\text{макс}} [\text{O}_2]_\infty t) + \ln(1+k_{\text{зф}}^{\text{мин}} \Delta[\text{O}_2]_\infty t) \} \quad (2\text{a})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{[\text{PhOH}]_t}{[\text{PhOH}]_\infty} &= \left[\ln \frac{k_{\text{зф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{зф}}^{\text{мин}}} \right]^{-1} \{ \ln(1+k_{\text{зф}}^{\text{макс}} \cdot 2[\text{PhOH}]_\infty t) - \right. \\
 &\quad \left. - \ln(1+k_{\text{зф}}^{\text{мин}} 2[\text{PhOH}]_\infty t) \} \quad (3\text{a})
 \end{aligned}$$

Для времен

$$k_{\text{эф}}^{\text{макс}} [\text{CH}_2]_\infty, \quad t \gg 1; \quad k_{\text{эф}}^{\text{мин}} [\text{CH}_2]_\infty, \quad t \ll 1$$

$$k_{\text{эф}}^{\text{макс}} \Delta [\text{O}_2]_\infty, \quad t \gg 1; \quad k_{\text{эф}}^{\text{мин}} [\text{CH}_2], \quad t \ll 1$$

$$k_{\text{эф}}^{\text{макс}} 2[\text{PhOH}], \quad t \gg 1; \quad k_{\text{эф}}^{\text{мин}} 2[\text{PhOH}], \quad t \ll 1$$

уравнения (1)–(3) преобразуются

$$\frac{[\text{CH}_2]_t}{[\text{CH}_2]_\infty} = \left[\ln \frac{k_{\text{эф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{эф}}^{\text{мин}}} \right]^{-1} [-\ln [\text{CH}_2]_0 k_{\text{эф}}^{\text{мин}} - \ln t] \quad (16)$$

$$\frac{\Delta [\text{O}_2]_\infty - \Delta [\text{O}_2]_t}{\Delta [\text{O}_2]_\infty} = \left[\ln \frac{k_{\text{эф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{эф}}^{\text{мин}}} \right]^{-1} [-\ln \Delta [\text{O}_2]_\infty k_{\text{эф}}^{\text{мин}} - \ln t] \quad (26)$$

$$\frac{[\text{PhOH}]_t}{[\text{PhOH}]_\infty} = \left[\ln \frac{k_{\text{эф}}^{\text{макс}}}{k_{\text{эф}}^{\text{мин}}} \right]^{-1} [\ln 2[\text{PhOH}]_\infty k_{\text{эф}}^{\text{макс}} + \ln t] \quad (36)$$

Кинетика поглощения кислорода в температурном интервале 523–673 К была обработана в предположении, что на начальных стадиях процесса $\alpha=1$, а при количествах поглощенного кислорода, близких к предельному при данных температурах, $\alpha=1,65$. Анаморфозы кинетических кривых поглощения кислорода в координатах $[(\Delta[\text{O}_2]_\infty - \Delta[\text{O}_2]) / \Delta[\text{O}_2]_\infty] - \ln t$ приведены на рис. 3. Рассчитанные из этих прямых значения $k_{\text{эф}}^{\text{макс}}$ и $k_{\text{эф}}^{\text{мин}}$ приведены в таблице. В ней же приведены соответствующие константы, рассчитанные по уравнению (16) для кинетических кривых расходования CH_2 -групп, измеренных методом ИК-спектроскопии [2]. Близкое совпадение полученных величин естественно, так как по существу мы исследуем один и тот же процесс, но различными методами.

Для определения констант скорости реакции накопления фенолов $k_{\text{эф}}^{\text{макс}}$ и $k_{\text{эф}}^{\text{мин}}$ приняли, что $[\text{PhOH}]_\infty = 0,5[\text{CH}_2]_0 = 1,4$ моль/кг, что соответствует $\frac{D_{3610\infty}}{l} = 65$. Зависимость $[(\Delta D_{3610}/l) / (\Delta D_{3610\infty}/l)] - \ln t$ приведена на рис. 4. Рассчитанные из этих прямых значения констант $k_{\text{эф}}^{\text{макс}}$ и $k_{\text{эф}}^{\text{мин}}$ также приведены в таблице, из которой следует, что эффективные константы, определенные из анаморфоз кинетических кривых накопления макромолекулярных фенолов, хорошо согласуются со значением этих констант, определенных по поглощению кислорода и расходованию CH_2 -групп. Таким образом, полученная кинетическая информация позволяет выделить две макроскопические стадии в сложном механизме термоокисления полiamидоимидов, а также дает возможность приблизенно оценить гарантированные сроки термоокислительной стойкости покрытий из этих полимеров.

Значения эффективных констант скоростей термоокисления, определенных по расходованию CH_2 -групп (I), по поглощению кислорода (II) и по накоплению макромолекулярных фенолов (III)

$T, \text{ К}$	$k_{\text{эф}}^{\text{мин}} \cdot 10^7$	$k_{\text{эф}}^{\text{макс}} \cdot 10^3$	$k_{\text{эф}}^{\text{мин}} \cdot 10^7$	$k_{\text{эф}}^{\text{макс}} \cdot 10^3$	$k_{\text{эф}}^{\text{мин}} \cdot 10^7$	$k_{\text{эф}}^{\text{макс}} \cdot 10^3$
	I	II	III	I	II	III
523	0,087	0,649	0,07	0,65	0,12	0,8
553	3,9	3,34	2,95	3,18	—	—
573	77	18	39,9	11,9	—	—

Как следует из представленных выше данных по поглощению кислорода и потери веса полимера при окислении, протекание второй стадии процесса окисления, т. е. развитие автокаталитического процесса, по существу, является разложением полимера на газообразные продукты с образованием незначительного количества коксового остатка. Развитие этой стадии означает прекращение существования полимера как такового. Следует отметить, что наличие второй макроскопической стадии при сравнительно низких температурах окисления (523—573 К), по-видимому, может проявляться только после полного завершения первой стадии процесса, в которой образуются продукты и полупродукты, ответственные за ускоренный характер окисления на второй стадии. Поэтому для оценки времени жизни полимера было выбрано время завершения первой стадии на 99,9%. Его рассчитывали по уравнениям (1а)–(За) соответственно с использованием значений $k_{\text{эф}}^{\text{макс}}$ и $k_{\text{эф}}^{\text{мин}}$, приведенных в таблице.

Так, при 523 К минимальное время жизни для лака ПАИ-1, оцененное по эффективным константам скорости расходования CH_2 -групп, составляет 1869 сут или 5 лет, а при 553 К оно уменьшается до 296 сут, т. е. составляет меньше года. Отсюда очевидна опасность даже кратковременных нагреваний до более высоких температур. Это же время, оцененное по эффективным константам скорости поглощения O_2 , составляет 2065 сут или 5,5 лет. Аналогичная величина, определенная из анализа кинетических закономерностей образования макромолекулярных фенолов, составляет 1025,8 сут или ~3 года.

Следует подчеркнуть, что предлагаемая в настоящей работе методика оценки относится только к термоокислительной устойчивости и не может описывать изменения механических, диэлектрических и других физико-химических свойств материалов. Такая методика предварительного прогнозирования термоокислительной стабильности полиамидоимидов, по-видимому, может быть использована и для других полимеров этого класса.

ЛИТЕРАТУРА

- Леднева О. А., Парижский Г. Б., Треззов В. В., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед.-А, 1982, т. 24, № 2, с. 361.
- Леднева О. А., Парижский Г. Б., Треззов В. В., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед.-А, 1984, т. 26, № 3, с. 634.
- Громов Б. А., Едемская В. В., Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. Пласт. массы, 1967, № 10, с. 55.
- Смит А. Прикладная спектроскопия. М.: Мир, 1982, с. 136.
- Коварская Б. М., Анненкова Н. Г., Гурьянова В. В. Пласт. массы, 1969, № 8, с. 61.
- Анненкова Н. Г., Коварская Б. М., Щерба Н. С. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 54.
- Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 4, с. 850.
- Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 36.
- Исаева В. А., Гурьянова В. В., Черныхов А. Я., Коршак В. В., Носкова М. П., Котлов Ю. Н., Коварская Б. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1923.
- Грибкова П. Н., Родз В. В., Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 220.
- Нонхабел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977, с. 457.
- Серенкова И. А., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 7, с. 493.
- Оксентьевич Л. А., Бадаева М. М., Туленева Г. И., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 553.
- Серенкова И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979, с. 148.
- Шляпников Ю. А., Серенкова И. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 422.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.XII.1984

**OXIDATIVE RESISTANCE OF POLYMER COATINGS
ON THE BASIS OF POLYAMIDOIMIDES**

Ledneva O. A., Pariiskii G. B., Trezov V. V., Toptygin D. Ya.

S u m m a r y

Two kinetic macroscopic stages of oxidation of polyamidoimides have been established. The first one (523-623 K - PAI-1 and 593-673 K - PAI-2) is characterized by the «kinetic stop» phenomenon occurring before the complete consumption of oxidized centres. On the second stage (>638 K - PAI-1 and >673 K - PAI-2) oxidation is an autocatalytic process being accompanied by essential weight loss. Basing on the data obtained the method of preliminary evaluation of the minimal guaranteed time of thermooxidative resistance of PAI-1 is proposed being very important for prediction of life time of polymer varnishes on the basis of polyamidoimides.