

УДК 541.64.543(938+943)

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА И 2-МЕТИЛ-3,5-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА

© 2007 г. О. В. Окатова\*, Н. Н. Ульянова\*, Л. Г. Комарова\*\*, М. П. Пригожина\*\*,  
Ю. Н. Сазанов\*, А. Л. Русанов\*\*, П. Н. Лавренко\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.  
Принята в печать 09.10.2006 г.

Для ряда новых полииимидов, полученных на основе 3,5-диаминодифенилоксигида, 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида и различных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот исследованы гидролитическая стабильность в ДМФА и в 96%-ной  $H_2SO_4$ , а также термоокислительная стойкость в массе. Гидродинамическими методами определены молекулярные параметры на различных стадиях деструкции. Показано, что полимеры образовывали стабильные растворы в ДМФА, но оказались неустойчивыми к воздействию 96%-ной  $H_2SO_4$  уже при комнатной температуре. Деструкция сопровождает процесс растворения полимера. Найдена корреляция между химической структурой полимерных молекул и их гидролитической стабильностью в обоих растворителях. Установлено, что большинство исследованных полииимидов в твердом состоянии стабильны вплоть до 400°C, заметное разрушение начинается лишь при температурах выше 500°C.

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе разработки новых материалов на базе фторированных гетероциклических полимеров с повышенной растворимостью, совместимостью с другими материалами и с улучшенными диэлектрическими характеристиками были исследованы конформационные и динамооптические свойства новых ПИ [1] и поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксациазолимида (ПОДИА), содержащих гексафтормизопропилиденовые группы [2], в органических растворителях. Такие исследования обычно затруднены гидролитической нестабильностью полимеров указанных классов [3]. И если конформационные параметры макромолекул ПИ и ПОДИА количественно согласуются с

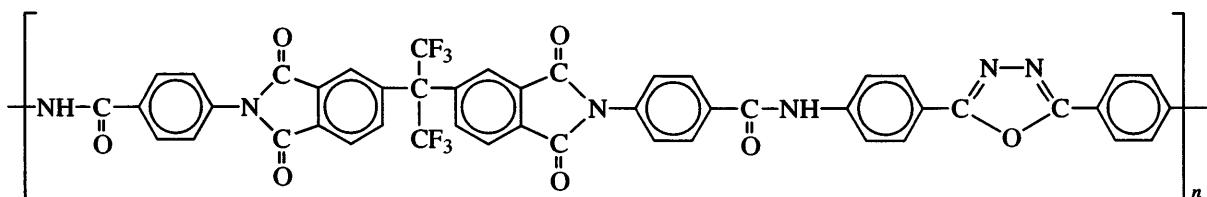
E-mail: okatova@mail.msk.ru (Окатова Ольга Всеволовна).

принципами структурного механизма гибкости цепи, то вопрос о механизме гидролитического разрушения ПИ и ПОДИА остается открытым.

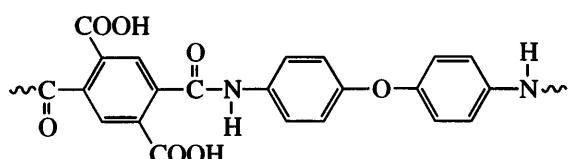
В предыдущих работах о скорости разрушения макромолекул судили по изменению во времени гидродинамических свойств полимеров. В частности, кинетику процесса оценивали по уменьшению характеристической вязкости, которое описывали уравнением

$$1/[\eta] = 1/[\eta]_{\text{исх}}(1 + k_\eta t),$$

где  $t$  – время контакта полимера с гидролизующей жидкостью,  $[\eta]_{\text{исх}}$  – значение  $[\eta]$  при  $t = 0$  и  $k_\eta$  – кинетическая константа. Так, для ПОДИА со структурой

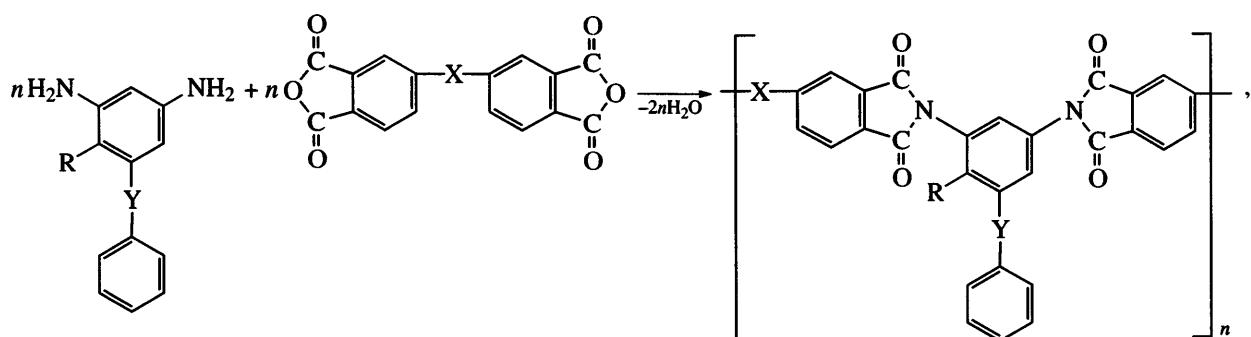


и с  $M = 1.4 \times 10^4$  в 96%-ной  $H_2SO_4$  при  $26^\circ C$  получили  $k_\eta = 1.0 \times 10^{-3}$  мин $^{-1}$  [2], которая сопоставима со значением  $1.2 \times 10^{-3}$  мин $^{-1}$ , полученным в тех же условиях для поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитамидокислоты (ПАК ПМ) [3] со следующей структурой:



Сведения о гидролитической стабильности полимида различной химической структуры и их производных представляют интерес с точки зре-

ния характеристики новых полимеров в плане установления их эксплуатационных свойств и нахождения условий, оптимальных для синтеза и конформационного анализа полимерных молекул. В настоящей работе исследовали гидролитическую стабильность в органическом растворителе и в 96%-ной серной кислоте и термоокисляемую стойкость в массе ряда новых полимида, полученных взаимодействием 3,5-диаминодифенилоксида [4] и 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфида [5], являющихся производными 2,4,6-тринитротолуола [6], с диангидридами различных ароматических тетракарбоновых кислот в соответствии со схемой



где  $-Y = -O-$ ;  $-R = -H$ ,  $-X = -O-$  (ПИ-1);  $-Y = -O-$ ;  $-R = -H$ ,  $-X = -C(=O)-$  (ПИ-2);  $-Y = -O-$ ;  $-R = -H$ ,  $-X = -C(CF_3)_2-$  (ПИ-3);  $-Y = -O-$ ;  $-R = -H$ ,  $-X = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  (ПИ-4);  $-Y = -S-$ ,  $-R = -CH_3$ ;  $-X = -O-$  (ПИ-5);  $-Y = -S-$ ,  $-R = -CH_3$ ;  $-X = -C(CF_3)_2-$  (ПИ-6);  $-Y = -S-$ ,  $-R = -CH_3$ ;  $-X = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  (ПИ-7).

Были изучены гидродинамические свойства и молекулярные характеристики образцов ПИ на

разных стадиях деструкции. Полимеры образовывали стабильные растворы в органических растворителях, но оказались неустойчивыми к воздействию 96%-ной серной кислоты уже при комнатной температуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПИ синтезировали методом высокотемпературной ( $160^\circ C$ ) поликонденсации соответствующих диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в *m*-крезоле при использовании хинолина в качестве катализатора [4–6].

Полученные ПИ обладают способностью к пленкообразованию и хорошей растворимостью. ПИ-6 растворим, например, в N-метилпирролидоне, ДМФА, ТГФ, хлороформе и даже в ацетоне. В настоящей работе в качестве растворителей использовали ДМФА с плотностью  $\rho_0 = 0.949$  г/мл, вязкостью  $\eta_0 = 0.850 \times 10^{-2}$  г/см с и показателем преломления  $n_D = 1.4282$  при  $26^\circ\text{C}$  и 96%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , для которой  $\rho_0 = 1.834$  г/мл,  $\eta_0 = 0.1826$  г/см с и  $n_D = 1.4269$  при той же температуре.

Вязкость раствора измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда. Поправки на кинетическую энергию и градиентную зависимость были пренебрежимо малы. Средняя скорость сдвига составляла  $135 \text{ c}^{-1}$  в ДМФА и  $93 \text{ c}^{-1}$  в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Свободную диффузию макромолекул в растворе исследовали, как описано ранее [1, 7], в диффузометре конструкции Цветкова [8]. Коэффициент поступательной диффузии  $D$  определяли по зависимости дисперсии диффузионной границы  $\bar{\sigma}^2$  от времени  $t$ :  $D = (1/2)\partial \bar{\sigma}^2 / \partial t$ . Дисперсию  $\bar{\sigma}^2$  рассчитывали "методом площадей и максимальных ординат" по формуле

$$\bar{\sigma}^2 = (a^2/8)/[\operatorname{arg erf}(aH/Q)]^2,$$

где  $H$  и  $Q$  – максимальная ордината и площадь интерференционной кривой,  $\operatorname{arg erf}$  – аргумент интеграла вероятности,  $a$  – двоение шпатов (0.11 см). Величину  $Q$  использовали для оценки значения инкремента показателя преломления. Для этого применяли формулу

$$dn/dc = (\lambda/ab^2)Q/c$$

Здесь  $\lambda$  – длина световой волны (608 нм),  $b$  – расстояние между интерференционными полосами компенсатора (0.15 см).

Термостабильность ПИ в массе исследовали на дериватографе "Паулик–Паулик–Эрдэй" (МОМ, Венгрия). Использовали керамический тигель с навеской 50 мг, скорость нагревания составляла 10 град/мин.

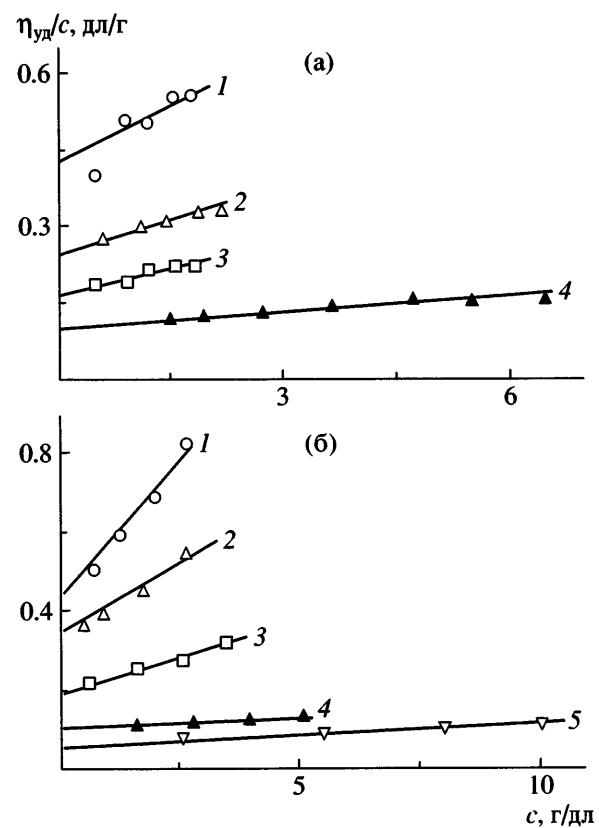


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПИ в ДМФА (а) и в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б) при  $26^\circ\text{C}$ . а: 1 – ПИ-3, 2 – ПИ-7, 3 – ПИ-5, 4 – ПИ-4; б: 1 – ПИ-2, 2 – ПИ-3, 3, 4 – ПИ-1 (прямая 4 – через 21 сутки после растворения), 5 – ПИ-4.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

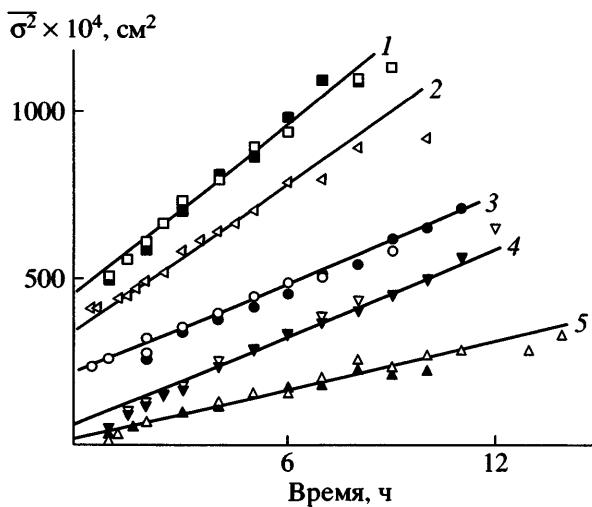
### Молекулярные характеристики

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости раствора образцов ПИ в ДМФА и в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли по уравнению Хаггинса

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_X c,$$

где  $k_X$  – константа Хаггинса. Линейность зависимостей  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  использована ниже при обработке данных деструкции.

Результаты обработки диффузионных кривых представлены на рис. 2 в виде зависимости дисперсии диффузионной границы  $\bar{\sigma}^2$  от времени  $t$ , из наклона которой определяли коэффициент диффузии  $D$ . Концентрационные эффекты при



**Рис. 2.** Дисперсия  $\sigma^2$  концентрационной границы раствор–растворитель в зависимости от времени в процессе диффузии макромолекул в растворах ПИ-4 (1), ПИ-6 (2), ПИ-7 (3), ПИ-5 (4) и ПИ-3 (5) в ДМФА при 26°C. Концентрации растворов 0.294 и 0.190 (1), 0.506 (2), 0.309 и 0.194 (3), 0.293 и 0.196 (4), 0.289 и 0.178 г/дл (5). Светлые и темные точки соответствуют разным концентрациям растворов полимера.

использованных концентрациях полимера ( $\leq 0.31$  г/дл) были пренебрежимо малы.

Среднее значение инкремента показателя преломления  $(dn/dc)_{608}$  для ПИ в ДМФА составило  $0.13 \pm 0.03 \text{ см}^3/\text{г}$ .

ММ образцов рассчитывали, как и ранее [1], по значениям характеристической вязкости и

коэффициентов диффузии в ДМФА, используя уравнение

$$M_{D\eta} = (A_0 T / D\eta_0)^3 / (100[\eta])$$

и значение гидродинамического инварианта  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град моль $^{1/3}$  [9]. В табл. 1 приведены гидродинамические параметры и значения ММ образцов ПИ в ДМФА, а в табл. 2 – их гидродинамические параметры в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Три образца ПИ были достаточно высокомолекулярными ( $M_{D\eta} \geq 7 \times 10^4$ ), тогда как ММ остальных четырех образцов не превышали  $2.4 \times 10^4$ .

### Стабильность и деструкция

Как отмечено выше, изученные ПИ образовывали стабильные при комнатной температуре растворы в ДМФА. Однако растворы тех же полимеров в 96%-ной серной кислоте в тех же условиях были нестабильны. Непрерывное (и необратимое) падение вязкости раствора и одновременное ускорение диффузии полимерных молекул в растворе свидетельствовали о понижении ММ полимера вследствие гидролитической деструкции макромолекул. Последнюю описывали уравнением [10]

$$1/P = (1/P_{\text{исх}}) + (1/2)kt, \quad (1)$$

где  $P_{\text{исх}}$  и  $P$  – степень полимеризации в исходный момент и в момент времени  $t$  соответственно,  $k$  – константа скорости деструкции, численно равная количеству разрывов в цепи, образующихся в

**Таблица 1.** Гидродинамические характеристики ПИ в ДМФА при 26 °C и параметры гидролитической деструкции

Образец	$[\eta]$ , дл/г	$k_X$	$D \times 10^7$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$dn/dc$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$k_\eta \times 10^4$ , $\text{мин}^{-1} (100^\circ\text{C})$	$k \times 10^6$ , $\text{мин}^{-1} (100^\circ\text{C})$
ПИ-1	–	–	–	–	67*	–	–
ПИ-2	–	–	–	–	166*	–	–
ПИ-3	0.44	0.34	3.2	0.10	105	–	–
ПИ-4	0.11	0.6	10	0.14	13	1.3	25
ПИ-5	0.17	1.1	7.1	0.16	20	–	–
ПИ-6 [1]	0.11	0.74	8.4	0.06	22	1.3	25
ПИ-7	0.27	0.45	6	0.12	24	–	–
ПОДИА [2]	0.74	0.54	5.6	0.17	14	6.7	140

\*  $M_\eta$  по данным в серной кислоте.

единицу времени в расчете на два структурных звена. Уравнение подразумевает вероятностный закон деструкции цепи, и только в этом случае  $1/P$  оказывается линейно возрастающей функцией  $t$ . В противном случае формальное использование уравнения (1) приводит к значениям  $k$ , зависящим от времени, что наблюдали и в настоящей работе, и ранее [2].

Так, понижение ММ образца ПОДИА в первые сутки гидролиза в 96%-ной  $H_2SO_4$  могло быть описано уравнением (1) с  $k = 22 \times 10^{-5}$  мин $^{-1}$ , тогда как падение ММ за 14 суток гидролиза отвечало той же зависимости с коэффициентом  $k = 1.3 \times 10^{-5}$  мин $^{-1}$  [2], т.е. почти в 20 раз меньше первого значения. Естественно, что в данных условиях столь сильный эффект сопровождался и другими проявлениями деструкции молекул ПОДИА, которая не носит вероятностный характер. По этой причине в настоящей работе предпочтение было отдано сравнительному анализу начальных характеристик деструкции разных полимеров с близкими исходными ММ.

Падение вязкости растворов ПИ в 96%-ной  $H_2SO_4$  при 26°C иллюстрирует рис. 3. Видно, что скорость этого падения различна для разных ПИ. В то же время вязкость определяется как ММ образца, так и концентрацией раствора. Для количественной характеристики эффекта переходили

Таблица 2. Гидродинамические характеристики ПИ в 96%-ной  $H_2SO_4$  и параметры гидролитической деструкции при 26°C

Образец	$[\eta]$ , дл/г	$k_X$	$k_\eta \times 10^4$ , мин $^{-1}$	$k \times 10^6$ , мин $^{-1}$
ПИ-1	0.24	0.94	0.9	1.8
ПИ-2	0.45	1.07	2.2	1.9
ПИ-3	0.32	0.85	3.2	5.8
ПИ-4	0.09	1.1	0.8	9.0
ПИ-5	—	—	3.6	14.6
ПИ-6	—	—	0.2	1.9
ПОДИА [2]	0.32	0.62	10	220

к характеристической вязкости, а результаты представляли в виде зависимости

$$1/[\eta] = (1/[\eta]_{\text{исх}})(1 + k_\eta t),$$

где  $[\eta]_{\text{исх}}$  и  $[\eta]$  – значения характеристической вязкости в исходный момент и в момент времени  $t$  соответственно,  $k_\eta$  – константа скорости падения  $[\eta]$  во времени.

Величина  $1/[\eta]$  в нормированном виде представлена на рис. 4 в зависимости от времени гидролиза. Для различных ПИ зависимости криволинейны, поэтому  $k_\eta$  оценивали по начальному наклону кривых. Значения  $k_\eta$  в ДМФА и в 96%-ной

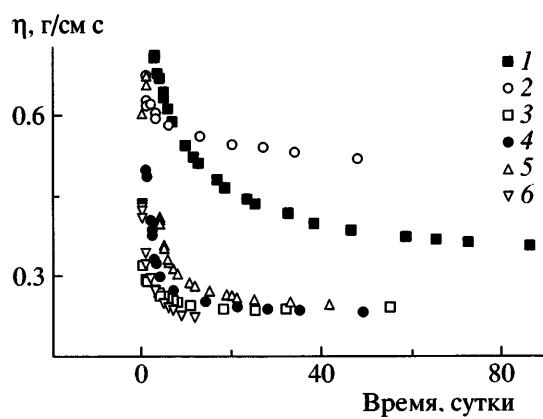


Рис. 3. Изменение во времени вязкости  $\eta$  растворов ПИ-6 (1), ПИ-4 (2), ПИ-1 (3), ПИ-3 (4), ПИ-2 (5) и ПИ-5 (6) в 96%-ной  $H_2SO_4$  при 26°C. Концентрация полимера в растворе 10.7 (1), 14.6 (2), 2.0 (3), 3.1 (4), 2.7 (5) и 3.5 г/дл (6).

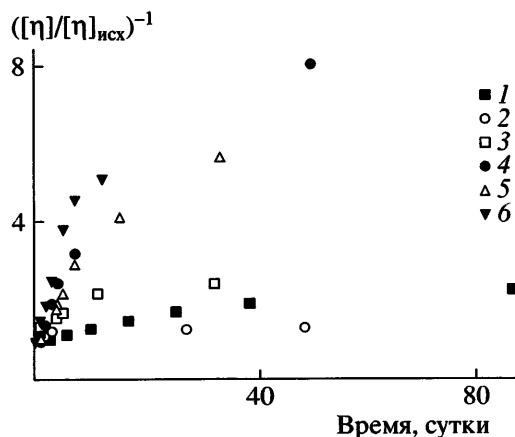


Рис. 4. Изменение во времени отношения  $([\eta]/[\eta]_{\text{исх}})^{-1}$  для ПИ-6 (1), ПИ-4 (2), ПИ-1 (3), ПИ-3 (4), ПИ-2 (5) и ПИ-5 (6).  $[\eta]$  – значение характеристической вязкости после нахождения полимера в течение времени  $t$  в растворе в 96%-ной  $H_2SO_4$  при 26°C,  $[\eta]_{\text{исх}}$  – исходное значение  $[\eta]$  при  $t = 0$ .

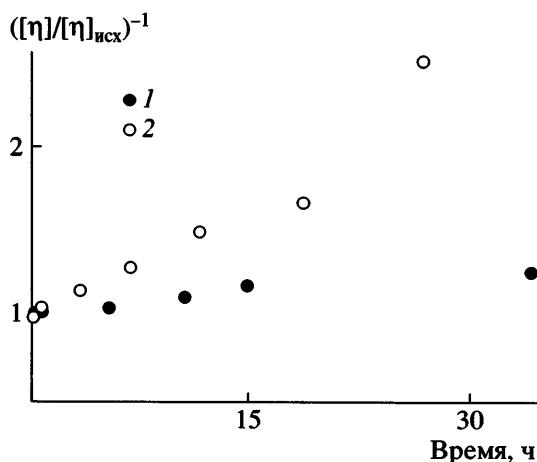


Рис. 5. Изменение во времени отношения  $([\eta]/[\eta]_{\text{исх}})^{-1}$  для ПИ-6 (1) и ПОДИА (2) в растворе в ДМФА при  $100^{\circ}\text{C}$ .  $[\eta]$  – значение характеристической вязкости после гидролиза полимера в течение времени  $t$ ,  $[\eta]_{\text{исх}}$  – исходное значение  $[\eta]$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также  $k$  приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Из табл. 2 следует, что соотношение между  $k$  и  $k_{\eta}$  зависит от ММ образца, и для исследуемых образцов ПИ более правомерным является сравнение величин  $k$  и  $k_{\eta}/M$ . Оценка относительной стабильности образцов по значениям  $k_{\eta}$ , как отмечено выше, справедлива лишь в применении к образцам одинаковой (или близкой) ММ, что частично справедливо и в отношении параметра  $k$ .

При повышенной температуре ( $100^{\circ}\text{C}$ ) деструкцию ПИ и ПОДИА наблюдали и в ДМФА.

Таблица 3. Характеристики термоокислительной деструкции ПИ в массе

Образец	Летучие продукты, %	Температура, $^{\circ}\text{C}$		
		начала деструкции	5%-ной потери массы	10%-ной потери массы
ПИ-1	6.6	435	518	538
ПИ-3	0.6	443	510	540
ПИ-4	8.0	430	485	500
ПИ-5	4.4	422	526	567
ПИ-6	5.2	349	445	495
ПИ-7	5.8	428	495	508

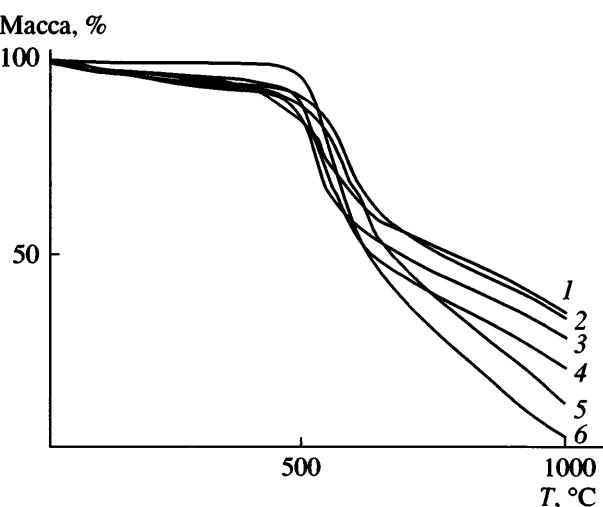


Рис. 6. Кривые термоокислительной деструкции ПИ-7 (1), ПИ-1 (2), ПИ-4 (3), ПИ-6 (4), ПИ-5 (5) и ПИ-3 (6).

На рис. 5 приведены нормированные зависимости  $1/\eta$  от времени гидролиза ( $[\eta]$  измеряли при  $60^{\circ}\text{C}$ ). Значения  $k_{\eta}$  составили  $1.3 \times 10^{-4}$  и  $6.7 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$  для ПИ-6 и ПОДИА. Таким образом, ПИ-6 в данных условиях более стабилен.

Результаты исследования термоокислительной деструкции разных ПИ в массе представлены на рис. 6. Видно, что до температуры  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  потеря массы незначительна (не превышает 8%) и соответствует, очевидно, доле летучих примесей (табл. 3). Потерю массы 10% наблюдали при одной и той же температуре для ПИ-4, ПИ-6 и ПИ-7 и при чуть большей температуре для ПИ-3 и ПИ-5. Деструкцию разных ПИ сопоставляли по температуре 10%-ной потери массы. Регистрируемые температуры начала деструкции характерны для ПИ и близки к  $430^{\circ}\text{C}$ , за исключением ПИ-6, для которого эта температура составляет всего  $350^{\circ}\text{C}$ .

#### Стабильность полимера и структура цепи

Рассмотрим значения  $k$ , приведенные в табл. 2 для ПИ с различной структурой цепи. Из определения этого параметра следует, что чем выше  $k$ , тем ниже гидролитическая стабильность полимера, и, как следует из сказанного выше, количественному сопоставлению подлежат параметры образцов с близкими ММ. Сравним гидролитическую стабильность в 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  высокомоле-

кулярных полимерных образцов ПИ (в скобках приведены значения  $k \times 10^6$  в мин<sup>-1</sup>): ПИ-1(1.8) – ПИ-2(1.9) – ПИ-3(5.8). Гидролитически наименее стабилен в этом ряду ПИ-3, т.е. полимер с группами С(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, тогда как ПИ-1 и ПИ-2 по стабильности практически не различаются.

Рассмотрим теперь ряд низкомолекулярных образцов ПИ: ПИ-6(1.9) – ПИ-4(9) – ПИ-5(14.6). Здесь относительно слабыми (гидролитически) являются ПИ-5 и ПИ-4. В то же время видно, что все изученные ПИ гидролитически много стабильнее ПОДИА, для которого  $k = 220 \times 10^{-6}$  мин<sup>-1</sup>.

Последний вывод относится к концентрированной серной кислоте, но подобное соотношение получили и для ПИ в органическом растворителе при высокой температуре. По данным табл. 1 в ДМФА при 100°C стабильность ПОДИА ( $k = 140 \times 10^{-6}$  мин<sup>-1</sup>) также значительно ниже, чем стабильность ПИ-6 ( $k = 25 \times 10^{-6}$  мин<sup>-1</sup>).

Неожиданной оказалась определенная корреляция между гидролитической деструкцией макромолекул в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и термоокислительной стабильностью полимера. Так, наиболее термостойкий в массе (по данным табл. 3) полимер ПИ-5 гидролитически наименее стабилен, тогда как наименее термостойкий ПИ-6, наоборот, обладает в кислотной среде высокой гидролитической стабильностью. Можно предположить, что эти эффекты связаны с химическим сродством полимера и окружающей среды, с проницаемостью полимерного вещества, но для подтверждения общности отмеченной закономерности требуются дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные гидродинамические данные показывают, что исследованные ПИ в сернокислотном растворе подвержены деструкции уже при комнатной температуре. Деструкция сопровождает (и облегчает) процесс растворения полимера. В то же время скорость гидролитического разрушения ПИ в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на порядок ниже скорости разрушения ПАК ПМ и ПОДИА в тех же условиях (те же растворитель и температура).

Обнаружена корреляция между химической структурой ПИ и его гидролитической стабиль-

ностью в органической среде (ДМФА) и в концентрированной серной кислоте.

Специфическая стабильность серосодержащих ПИ отсутствует, поскольку как наиболее, так и наименее гидролитически стабильные ПИ содержат в своей структуре атомы серы. Фторсодержащие ПИ, наоборот, имеют характеристики стабильности, заметно отличающие их от полимеров, не содержащих фтора.

Большинство исследованных ПИ в твердом состоянии стабильны вплоть до 400°C, заметное разрушение начинается лишь при температурах, превышающих 500°C.

Авторы благодарны Г.Н. Федоровой за выполнение термогравиметрических испытаний и предоставление соответствующих термограмм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окатова О.В., Колбина Г.Ф., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Русанов А.Л., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 325.
2. Лавренко П.Н., Bruma M., Окатова О.В., Стрелина И.А., Schulz B. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 299.
3. Стрелина И.А., Окатова О.В., Волохова Д.М., Колбина Г.Ф., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 71.
4. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1462.
5. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2039.
6. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Шевелев С.А., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.
7. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2640.
8. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
9. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
10. Vink H. // Makromol. Chem. 1963. В. 67. S. 105.

## Hydrolytic Degradation and Thermooxidative Stability of Polyimides Based on 3,5-Diaminodiphenyl Oxide and 2-Methyl-3,5-Diaminodiphenyl Sulfide

O. V. Okatova<sup>a</sup>, N. N. Ul'yanova<sup>a</sup>, L. G. Komarova<sup>b</sup>, M. P. Prigozhina<sup>b</sup>,  
Yu. N. Sazanov<sup>a</sup>, A. L. Rusanov<sup>b</sup>, and P. N. Lavrenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

<sup>b</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: okatova@mail.macro.ru

**Abstract**—For a number of new polyimides prepared from 3,5-diaminodiphenyl oxide, 2-methyl-3,5-diaminodiphenyl sulfide, and various dianhydrides of aromatic tetracarboxylic acids, the hydrolytic stability in DMF and 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the thermooxidative stability in the bulk have been studied. Hydrodynamic techniques have been employed to determine the molecular parameters of these polymers at various stages of degradation. It has been shown that the polymers under study form stable solutions in DMF but turn out to unstable in 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> even at room temperature. Degradation accompanies dissolution of the polymer. The correlation between the chemical structure of polymer molecules and their hydrolytic stability in both solvents has been established. It has been demonstrated that the majority of the said polyimides are stable in the solid state at temperatures up to 400°C and marked degradation begins only above 500°C.