

EUGENIUSZ HAŁASA

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-329 Rzeszów

## Poliimidy

### Cz. I. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

#### POLYIMIDES. Part I. SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

**Summary** — A review of methods of a synthesis of industrially manufactured polyimides (PI) has been done. Two-step method based on the suitable polyamide acid (PAA) preparation and its imidization to PI as well as one-step method consisting in direct polycondensation of aromatic tetracarboxylic acids' di-anhydrides with aromatic diamines were described. PAA physicochemical properties (especially hydrolysis ability) and imidization mechanism were discussed. The effect of chemical structure of PI discussed on the conformation of their macromolecules as well as on some mechanical and thermal properties has been characterized. Basic information concerning polyetherimides, polyamideimides, fluorinated PI and poly(bismaleateimides) were also given in the review.

**Key words:** aromatic polyimides, polyetherimides, polyamideimides, fluorinated polyimides, poly(bismaleateimides), synthesis, properties.

Poliimidy (PI), a ściślej rzecz biorąc poliiimidy aromatyczne, ponieważ poliiimidy o budowie alifatycznej nie mają znaczenia użytkowego, stanowią ważną grupę nowoczesnych polimerów przemysłowych. Ich produkcję rozpoczęto w 1971 r. na podstawie wyników intensywnych badań (prowadzonych w ośrodkach zarówno przemysłowych, jak i uniwersyteckich) nad opracowaniem i opanowaniem technologii wytwarzania PI. Duże zainteresowanie przemysłowe poliiimidami jest spowodowane głównie ich doskonałą odpornością cieplną (do temp. 270°C) oraz specyficznymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi.

Pod względem budowy chemicznej poliiimidy dzieli się na PI półdrabinkowe — nietopliwe i nierozpuszczalne, oraz PI liniowe — termoplastyczne, zawierające w cząsteczce obok grup imidowych wiązania uelastyczniające. Pierwsze przetwarzają się niekorzystnie pod względem ekonomicznym i ekologicznym metodą z roztworu prekursorów — poliamidokwasów (PAA) — na kompozyty, folie, kleje konstrukcyjne, kształtki spiekane oraz proszki do napyłania i spiekania. Przetwarzanie PI z drugiej grupy odbywa się natomiast tradycyjną, wydajną metodą wtryskiwania lub wytłaczania.

Najlepiej znane i o największym znaczeniu technicznym są poliiimidy półdrabinkowe typu:

— PI (PMDA/ODA) (bezwodnik piromelitowy/4,4'-oksydianilina),

— PI (BPDA/PPA) (bezwodnik kwasu difenylotetrakarboksylowego/*p*-fenylenodiamina),

— PI (BTDA/PPA) (bezwodnik kwasu 3,3',4,4'-benzofenonetetrakarboksylowego/*p*-fenylenodiamina).

Znaczenie przemysłowe mają też termoplastyczne polieteroimidy lub poliamidoimidy, które dzięki zakłóconej symetrii cząsteczki oraz obecności atomu tlenu wykazują dobrą płynność i przetwarzalność. Pod tym względem przewyższają one usieciowane PI.

Odrębną grupę poliiimidów stanowią poli(bismaleinoimidy), których prekursorem jest monomeryczny bismaleinoimid. Obecność wiązań podwójnych na obu końcach ich cząsteczek pozwala na utwardzanie w stanie stopionym w temp. >200°C. Zaletą tego typu PI stanowi możliwość przetwarzania metodą podobną jak w przypadku duroplastów oraz to, że podczas utwardzania nie wydzielają się małowieliczynowe produkty pogarszające jakość wyrobu, jak to ma miejsce w przetwórstwie klasycznych PI.

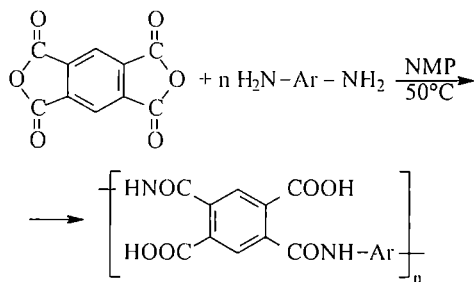
Szacuje się, że produkcja wszystkich typów PI w 1990 r. wynosiła ok. 60 tys. ton [1–3]. Poliiimidy są bardzo drogie — ich cena kształtuje się w granicach 16–22 USD/kg.

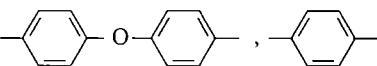
## POLIIMIDY AROMATYCZNE

## Synteza dwuetapowa

Najbardziej typowe poliimidy aromatyczne to PI otrzymywane w wyniku dwuetapowego procesu z bezwodnika piromelitowego i różnych diamin aromatycznych. Na pierwszym etapie w roztworze rozpuszczalników amidowych (*N*-metylopirolidon, NMP) w wyniku addycji substancji wyjściowych najpierw uzyskuje się wielkocząsteczkowe, rozpuszczalne poliamidokwasy (PAA) nazywane też poli(kwasami amowymi). Koniecznym warunkiem otrzymania PAA o dużym ciężarze cząsteczkowym jest bezwodne środowisko reakcji, określone wzajemne stosunki stechiometryczne substratów i wysoki stopień ich czystości oraz atmosfera gazu obojętnego [4]. Z punktu widzenia całości syntezy, ten pierwszy etap jest najbardziej krytyczny. Ciężar cząsteczkowy tworzących się PAA może przybierać bardzo różne wartości w zależności od warunków procesu i reaktywności substratów. Prawidłowe prowadzenie procesu powoduje, że ciężar cząsteczkowy PAA nieprzerwanie rośnie i osiąga wartość  $M = 4 \cdot 10^4$ – $11 \cdot 10^4$  [5]. Ponieważ reakcja powstawania PAA jest silnie egzotermiczna, konieczne jest jej kontrolowane, stopniowe prowadzenie. Najczęściej reakcję tę realizuje się w temp. 45–50°C, co pozwala na uniknięcie częściowej imidyzacji i degradacji PAA.

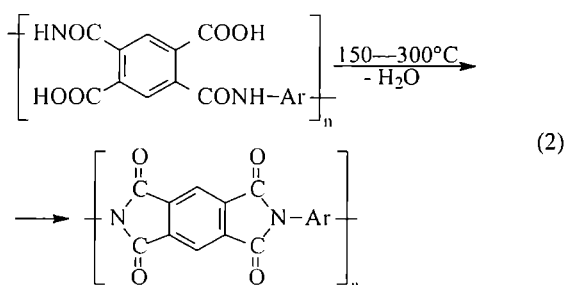
Etap otrzymywania PAA można w ogólny sposób zapisać równaniem:



gdzie np. Ar = 

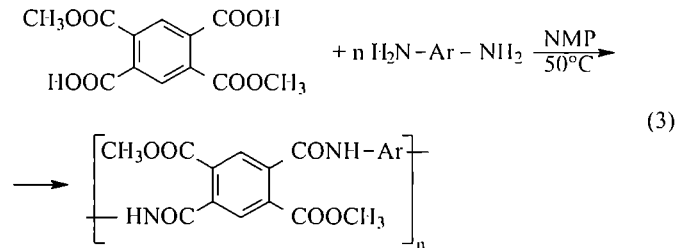
Ciężar cząsteczkowy PAA reguluje się dodatkiem bezwodników kwasów dikarboksylowych, np. bezwodnika ftalowego.

Na drugim etapie PAA poddaje się imidyzacji, zwykle w roztworze, w temp. 150–300°C [6]:

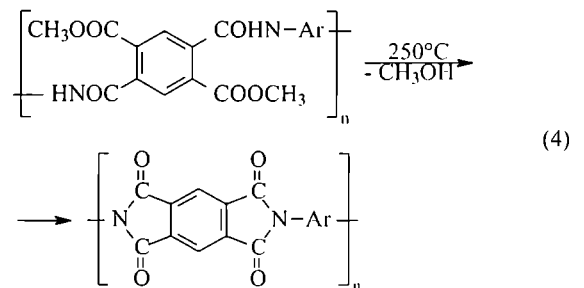


W praktyce proces imidyzacji przebiega równocześnie z procesem formowania kompozytów, folii, lakierów i klejów z roztworów PAA. Są one także wyjściowym półproduktem do otrzymywania proszków do napylenia i spiekania.

Z tą klasyczną metodą syntezy PI konkuruje metoda, w której najpierw otrzymuje się diestry metylowe (jedna cząsteczka bezwodnika piromelitowego + dwie cząsteczki metanolu) i następnie kondensuje ten diester z diaminą aromatyczną w NMP [7, 8]:



usuwając ze środowiska reakcji wodę kondensacyjną w operacji azeotropowej destylacji z dodatkiem toluenu. Na drugim etapie przeprowadza się imidyzację z wydzielaniem metanolu:



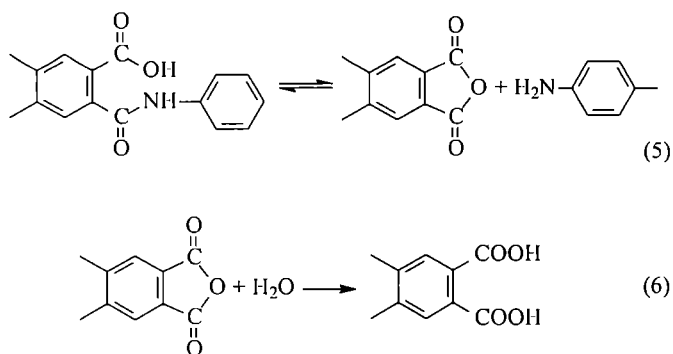
Wysoki stopień imidyzacji osiąga się prowadząc proces w roztworze NMP.

Zaletą tej metody w porównaniu z metodą klasyczną jest to, że przejściowe poli(*o*-estramidy) są bardziej odporne na hydrolizę niż wolne poliamidokwasy. Ponadto mieszanina poli(*o*-estramidów) i diamin aromatycznych jest doskonałym spoiwem do wyrobu kompozytów.

### Poliamidokwasy — właściwości chemiczne i fizykochemiczne oraz mechanizm imidyzacji

Wyniki szczegółowych badań dotyczących przebiegu prowadzonej w roztworze hydrolizy PAA (prekursorów PI) przedstawiono w [11–13]. W pracach tych wykazano, że grupy karboksylowe obecne w położeniu *orto* katalizują odtwarzanie cyklicznych grup bezwodnikowych i aminowych, a woda reaguje z grupami bezwodnikowymi, hydrolizując je do *o*-kwasów [12] [równania (5) i (6)].

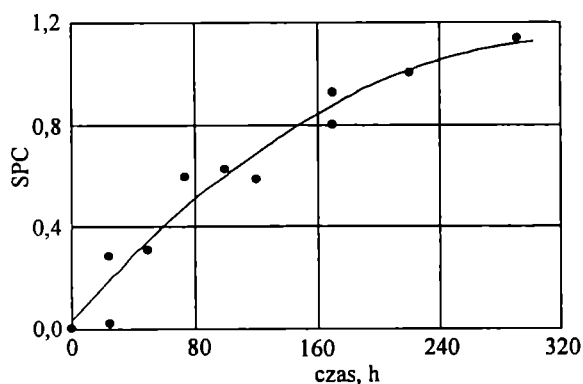
Opisana równaniami (5) i (6) degradacja PAA powoduje ciągły spadek lepkości ich roztworów, zwłaszcza w obecności wody [12]. Stąd wynika konieczność stosowania bezwodnych rozpuszczalników amidowych do



syntezy poliamidokwasów. To ciągle zmniejszanie się ciężaru cząsteczkowego PAA zmusza też do przetwarzania ich bezpośrednio po syntezie na folie lub lakiery.

Stopień hydrolizy badano metodą chromatografii żelowej i wiskozymetryczną „suchych” i „mokrych” PAA [11]. Spadek ciężaru cząsteczkowego polimerów z PMDA/ODA „suchych” w temp. 23°C wynosi po 290 h 4–15%, a „mokrych” 46–52%.

Z rysunku 1 wynika, że szybkość procesu hydrolizy PAA ulega znacznemu zmniejszeniu w miarę rozszczepiania wiązań amidowych.

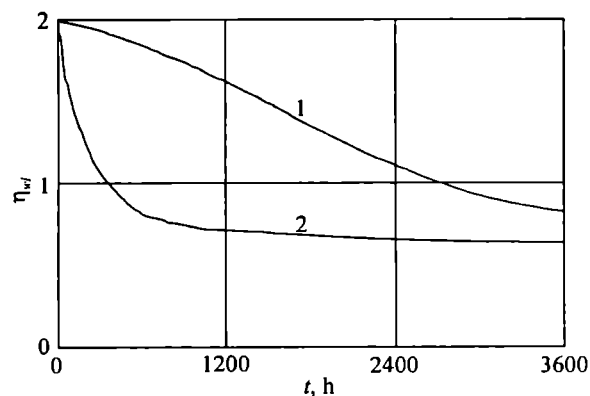


Rys. 1. Przebieg rozszczepiania łańcucha (SPC — liczba rozszczepień na łańcuch) PAA na podstawie PMDA/ODA podczas hydrolizy w temp. 23°C [11]

Fig. 1. Chain fission course (SPC — number of fissions per chain) of PAA based on PMDA/ODA during hydrolysis at temperature 23°C [11]

W praktyce, stopień hydrolizy PAA ocenia się na podstawie pomiaru lepkości roztworu polimeru w funkcji czasu i temperatury tej reakcji (rys. 2). Krzywe na rys. 2 pokazują, że w temp. 0°C lepkość właściwa roztworu maleje niemal liniowo w funkcji czasu, a w temp. 20°C — początkowo gwałtownie zmniejsza się, a później również maleje liniowo.

W zależności od warunków syntezy PAA, ich ciężar cząsteczkowy zmienia się w przedziale  $M_n = 1,3 \cdot 10^4$ – $5,5 \cdot 10^4$  oraz  $M_w = 0,99 \cdot 10^4$ – $29,6 \cdot 10^4$  [5]. Podobnie zatem zmienia się ciężar cząsteczkowy poliimidów uzyskanych na ich podstawie. Bezwodne, stężone roztwory



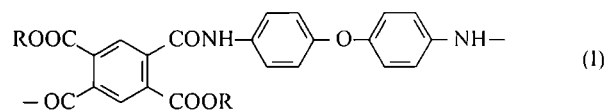
Rys. 2. Zależność lepkości właściwej ( $\eta_{sp}/c$ ) roztworu PAA na podstawie PMDA/ODA od czasu ( $t$ ) i temperatury hydrolizy; temperatura: 1 — 0°C, 2 — 20°C [5]

Fig. 2. Dependence of intrinsic viscosity ( $\eta_{sp}/c$ ) of PAA solution based on PMDA/ODA on time ( $t$ ) and temperature of hydrolysis; temperature: 1 — 0°C, 2 — 20°C [5]

poliamidokwasów z PMDA/ODA w temp. -15°C mogą być przechowywane w ciągu ok. 6 miesięcy bez istotnej zmiany ciężaru cząsteczkowego. W praktyce przemysłowej chłodzi się je do temp. 0°C, co ułatwia transport roztworów rurociągami i przetwórstwo.

Ciężar cząsteczkowy PAA z PMDA/ODA można określić metodą wiskozymetryczną z równania:  $[\eta] = K \cdot M_v^a$ , gdzie  $K = 1,85$ ,  $a = 0,80$  (temp. 25°C, rozpuszczalnik DMAc). Dużą wartość wykładnika  $a$  tłumaczy się znaczną przenikalnością solwatowanego kłęбка [14].

W przeciwieństwie do wolnych PAA ich estry (I) są o wiele bardziej odporne na hydrolizę.



Są one stabilne w roztworze w ciągu długiego okresu czasu, nawet w temp. >30°C, a ich ciężar cząsteczkowy prawie nie zmienia się w obecności wody [15].

Roztwory PAA z bezwodnika piromelitowego i *m*- lub *p*-fenylenodiaminy żelują już po kilku dobach w temp. 23°C, podczas gdy roztwory PAA z diamino-benzofenonu i bezwodników kwasów tetrakarboksylo-wych w NMP są stabilne: ich lepkość nie zmienia się po 300 h w temp. 100°C lub po 1000 h w temp. 80°C [5].

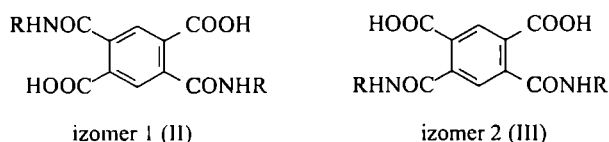
Wyodrębnianie PAA w postaci proszków z roztworu bez częściowej ich imidyzacji jest niemożliwe. Najczęściej proszki PAA do napyłania i spiekania otrzymuje się w wyniku suszenia rozpyłowego w temp. 250–300°C w strumieniu gorącego azotu [16].

Stopień przekształcenia poliamidokwasów w odpowiednie poliimidy zależy od wielu czynników, m.in. od struktur izometrycznych w łańcuchu PAA.

W procesie syntezy PAA z dibezwodników i diamin, podczas otwarcia pierścienia bezwodnikowego tworzy

się w łańcuchu polimeru kilka struktur izomerycznych, które wpływają na chemiczne i fizyczne właściwości produktów, np. na destrukcję lub imidyzację.

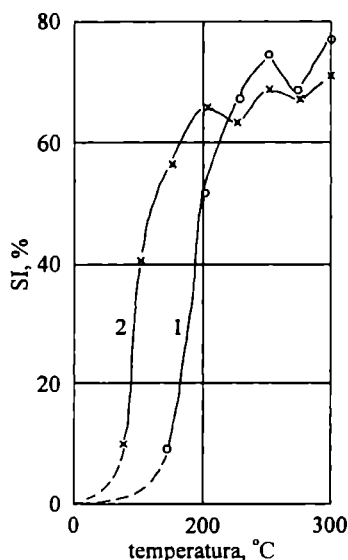
Możliwe jest występowanie w łańcuchu struktur izomerycznych o wzorach (II) i (III) oraz ich mieszaniny [17, 18].



Ich obecność potwierdziły badania metodą NMR modelowych amidokwasów. Cztery sygnały w obszarze 168—166 ppm charakteryzują grupy karboksylowe, mianowicie 167,28 ppm w izomerze 1, 167,02 ppm w izomerze 2 oraz dwa sygnały w mieszaninie [17]. Te struktury izomeryczne mogą ulegać imidyzacji z różną szybkością i według odmiennych mechanizmów.

Proces przekształcenia poliamidokwasów w poliimidy był intensywnie badany [11]. Stwierdzono, że podczas ogrzewania PAA w temp. 100°C najpierw zmniejsza się ich ciężar cząsteczkowy, a następnie, w temp. 200—300°C, zaczyna on wzrastać w wyniku postępującej imidyzacji. W tym przedziale temperatury przebiega właściwa reakcja imidyzacji poprzedzona degradacją PAA na fragmenty i ponowną ich polikondensacją prowadzącą do struktur wielocząsteczkowych.

W procesie imidyzacji ważną rolę odgrywa rozpuszczalnik. Jego obecność ułatwia orientację powtarzalnych jednostek izomerycznych. Istotny wpływ na stopień imidyzacji wywiera sprawne usuwanie wody tworzącej się w tej reakcji, albowiem obecność wody w mieszaninie reakcyjnej prowadzi do hydrolizy polimeru.



Rys. 3. Stopień imidyzacji (SI) PAA na różnych etapach obróbki cieplnej: 1 — proszek, 2 — folia [19]

Fig. 3. Imidization degree (SI) of PAA at various steps of heat treatment: 1 — powder, 2 — film [19]

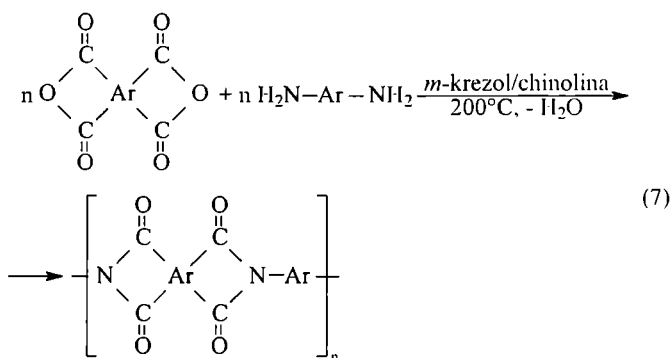
Imidyzacja w fazie stałej przebiega znacznie trudniej niż w roztworze ze względu na mniejszą dyfuzję wody i ograniczoną ruchliwość segmentów cząsteczek i co za tym idzie — mniejsze prawdopodobieństwo reakcji.

Stopień imidyzacji kontroluje się metodą spektrofotometrii w IR (pasma 1380 cm<sup>-1</sup> i 1780 cm<sup>-1</sup>) [19]. Jak już wspomniano, w praktyce imidyzację prowadzi się w trakcie wytwarzania folii, lakierów, klejów lub kompozytów w temp. 200—300°C. Na przykład, podczas produkcji folii metodą wylewania, na pierwszym etapie w temp. 100—200°C, niezależnie od szybkości wzrostu temperatury, stopień imidyzacji wynosi tylko 50% (rys. 3), a dalszy jego wzrost następuje dopiero w temp. 250—300°C i jest uwarunkowany efektywnym usuwaniem wody. Aby uzyskać całkowitą imidyzację, folię ogrzewa się jeszcze w ciągu 15 minut w temp. 400°C.

Poliamidokwasy z bezwodnika piromelitowego i *m*-fenylenodiaminy w roztworze DMF ulegają cyklizacji w temp. 23°C wyjątkowo powoli, ale w temp. 80°C — w ciągu 15 minut. PAA z PMDA i 4,4'-metylenodianiliny w tym samym rozpuszczalniku cyklizują w temp. 150°C z dużą wydajnością już w ciągu 10 minut [5].

### Metoda jednoetapowa

Znane są sposoby syntezy PI metodą jednoetapową w wyniku polikondensacji dwubezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych z diaminami aromatycznymi w roztworze *m*-krezolu w obecności izochinoliny [6, 9, 10]:

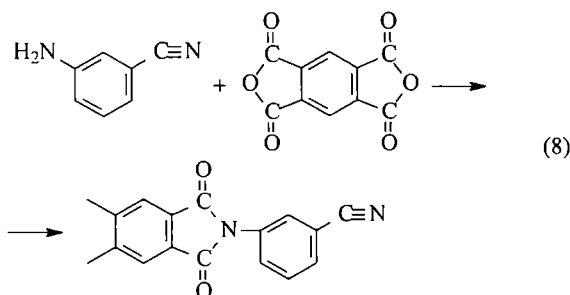


Metodą tą można otrzymywać tylko PI rozpuszczalne w *m*-krezolu, np. z bezwodnika kwasu difenylotetrakarboksylowego (BPDA) i 4,4'-oksydianiliny (ODA) oraz różne kopolimeryczne PI z BPDA/MPA (MPA = *m*-fenylenodiamina) niedostępne na innej drodze syntezy. Natomiast nie nadaje się ona do otrzymywania PI nierozpuszczalnych w *m*-krezolu, np. z bezwodnika piromelitowego (PMDA) i ODA lub z BPDA i *p*-fenylenodiaminy. W tych warunkach tworzą się tylko odpowiednie oligomery [6].

W inny sposób metodą jednoetapową uzyskano PI w wyniku bezpośredniej addycji PMDA/ODA w stanie aerozolu w wysokiej temperaturze w strumieniu azotu i osadzaniu tego aerozolu na gorących ściankach metalu

lub materiału ceramicznego o temp. 300°C [6]. W tych warunkach tworzy się folia, która znacznie różni się od folii otrzymywanej metodą konwencjonalną; charakteryzuje się mianowicie większą gęstością, a mniejszą absorpcją wody oraz przepuszczalnością tlenu i pary wodnej. Ta nowa technologiczna wersja syntezy PI jest udoskonalana pod względem optymalizacji jej parametrów. Sposób ten wykorzystano też z pozytywnym skutkiem do otrzymywania poliamidoimidów.

W poszukiwaniu nowych amin do syntezy PI pozytywnym dodatkiem do aromatycznej diaminy okazała się monoamina z wiązaniem acetylenowym [8]:



PI z końcowymi grupami acetylenowymi są zdolne do polimeryzacji topochemicznej, w wyniku której uzyskuje się polimer o interesujących właściwościach. PI „acetylenowe” wymagają dalszych badań w celu ich dokładniejszego scharakteryzowania.

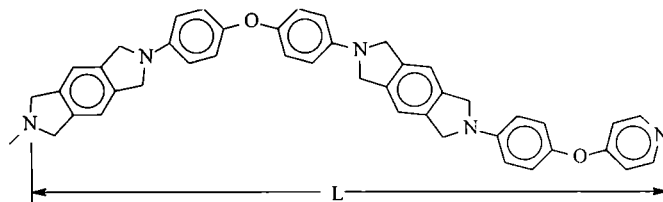
### Struktura poliimidów aromatycznych

Makrocząsteczki całkowicie aromatycznych PI z bezwodnika piromelitowego i *p*-fenylenodiaminy mają kształt sztywnych powyginanych pałeczek. W konsekwencji polimer ten cechuje się dużym modułem sprężystości, ale bardzo małą elastycznością. Obliczona na drodze ekstrapolacji temperatura topnienia tych PI wynosi 1030°C, a temperatura mięknięcia 700°C [10].

W celu poprawy elastyczności i rozpuszczalności oraz obniżenia temperatury topnienia modyfikuje się strukturę łańcucha głównego aromatycznych poliimidów. Najczęściej wbudowuje się do niego atomy tlenu o niskiej barierze rotacji energetycznej, co skutecznie poprawia elastyczność polimeru. Modyfikacja budowy chemicznej polimeru polega też na wbudowaniu dużych bocznych podstawników lub na wprowadzeniu do łańcucha głównego pewnych ilości fragmentów pochodzących z innych substratów. Zwłaszcza interesujące są produkty zawierające ugrupowania bezwodnika kwasu 3,3',4,4'-difenyloctetrakarboksyłowego, który łatwo przekształca się z konfiguracji *cis* w konfigurację *trans*. Otrzymuje się w ten sposób orientowane wysokomodułowe włókna o dużej wytrzymałości (do 130 GPa) [10].

Makrocząsteczki PI z PMDA/ODA mają postać zygawkatą z długimi wyprostowanymi odcinkami łańcucha o mniejszej zdolności do orientacji (rys. 4) [20]. Dzięki obecności w łańcuchu atomu tlenu cząsteczka staje się

półsztywna. Jej długość konturowa  $L$  jest większa od długości persystentnej  $\alpha$ , a sztywność względna  $x = \alpha/L$  mieści się w przedziale  $0,1 < x < 1$ .



Rys. 4. Konformacja cząsteczek poliimidu z PMDA/ODA [20]  
Fig. 4. Conformation of macromolecules of polyimide from PMDA/ODA [20]

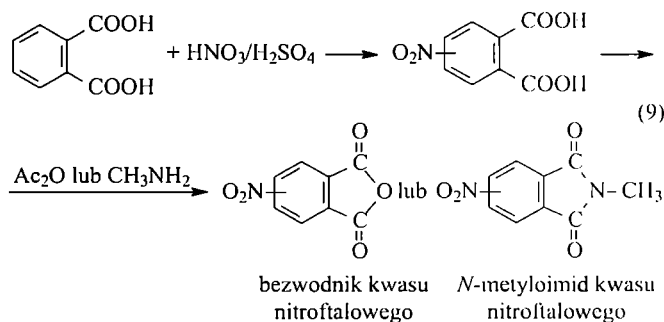
Morfologia PI z PMDA/ODA nie jest jednoznacznie określona. Polimer ten może być częściowo krystaliczny lub amorficzny [21]. Stopień krystaliczności omawianego PI mieści się w przedziale od 0% (imidyzacja w temp. 200°C) do 20% (imidyzacja w temp. 400°C) [21]. Potwierdzają to badania metodą mikroskopii elektronowej folii z takiego PI, która wygrzewana w temp. 400°C staje się bardzo wytrzymała w efekcie przekształcenia się struktur globularnych w bardziej uporządkowane struktury fibrylarne [22].

### INNE TYPY POLIIMIDÓW

#### Polieteroimidy

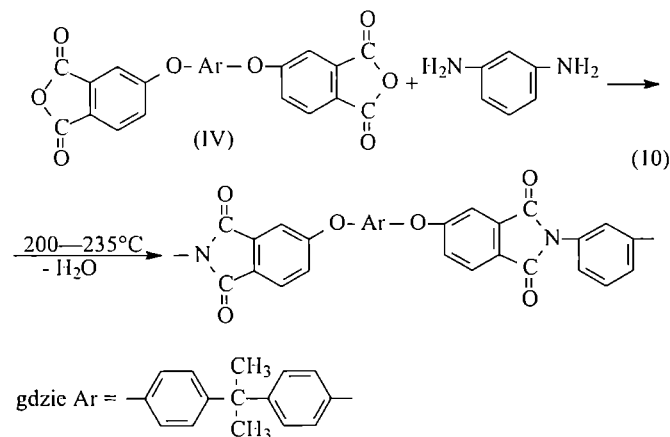
Polieteroimidy (PEI) typu „Ultem” firmy GE Plastics są amorficznymi termoplastami o łańcuchach zbudowanych z powtarzających się aromatycznych ugrupowań imidowych i wiązań eterowych. Pierwsze nadają tym polimerom sztywność i odporność w podwyższonej temperaturze, a drugie — giętkość łańcucha, dobrą płynność w fazie stopionej i przetwarzalność techniką wtryskiwania i wytłaczania.

Są one produkowane już od dawna przez firmę GE. Niekonwencjonalnymi wyjściowymi półproduktami do ich syntezy są bezwodnik kwasu nitroftalowego lub *N*-metyloimid tego kwasu [23].



Zwłaszcza interesująca jest metoda oparta na reakcji *N*-metyloimidu kwasu nitroftalowego z solą sodową

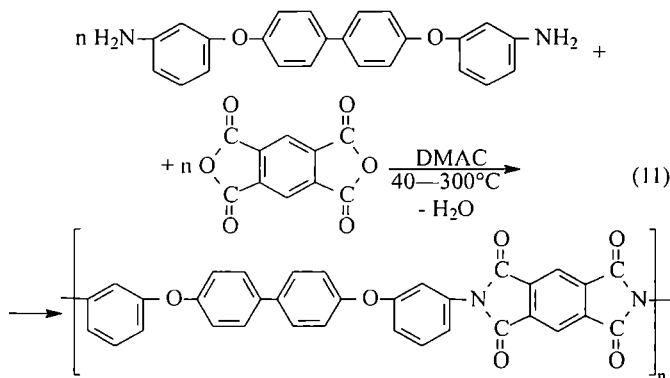
dianu w bezwodnych warunkach w temperaturze zaledwie 25–60°C w roztworze DMF, prowadzącej do odszczępienia grup nitrowych. Z produktu tej reakcji otrzymuje się odpowiedni dwubezwodnik. Końcowy etap, czyli reakcję tak uzyskanego bis(eterobezwodnika) (IV) z *m*-fenylenodiaminą prowadzi się w fazie stopionej w procesie wytłaczania z odgazowaniem w wytłaczarce dwuślimakowej z głowicą wielootworową [24].



Otrzymuje się polimery o ciężarze cząsteczkowym regulowanym dodatkiem bezwodnika ftalowego.

Zalety procesu prowadzonego w reaktorze typu wytłaczarki to idealne wymieszanie masy reakcyjnej o dużej lepkości, dobra kontrola temperatury, brak lokalnych przegrzań, możliwość prowadzenia procesu metodą ciągłą i uzyskiwanie produktu w postaci granulatu gotowego do przetwórstwa. Natomiast wady polegają tu na konieczności utrzymywania wąskiego przedziału temperatury i wygrzewania granulatu w temp. 200°C w ciągu kilku godzin w celu uzyskania optymalnych właściwości polimeru.

Innym typem PEI są polieteroimidy firmy Mitsui-Toatsu o nazwie handlowej P-IP, które zostały wprowadzone na rynek w 1991 r. Są produkowane standardową metodą dwuetapową w bezwodnych warunkach w roztworze DMAc zgodnie z następującym równaniem sumarycznym [6, 25]:

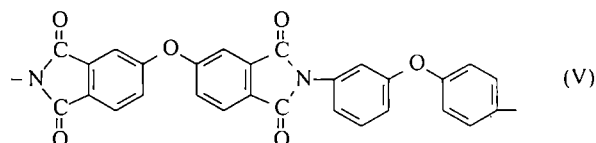


Są to pseudotermoplastyczne, częściowokrystaliczne PEI produkowane w trzech rodzajach różniących się cięż-

żarem cząsteczkowym. Również i tu do regulowania ciężaru cząsteczkowego stosuje się bezwodnik ftalowy.

Oba przedstawione typy PEI — „Ultem” i P-IP — różnią się temperaturą zeszczenia (odpowiednio 215°C i 270°C); wartości temperatury ich przetwórstwa są natomiast zbliżone i wynoszą, odpowiednio, 350–400°C oraz 380–420°C. Mimo, że firma GE wprowadziła na rynek więcej typów, to Mitsui-Toatsu bardziej udoskonaliła swoje wyroby.

Odmianą PEI typu P-IP są polieteroimidy typu „LARC-TPI” również syntetyzowane metodą dwuetapową w roztworze DMAc i o ogólnym wzorze chemicznych [26]:

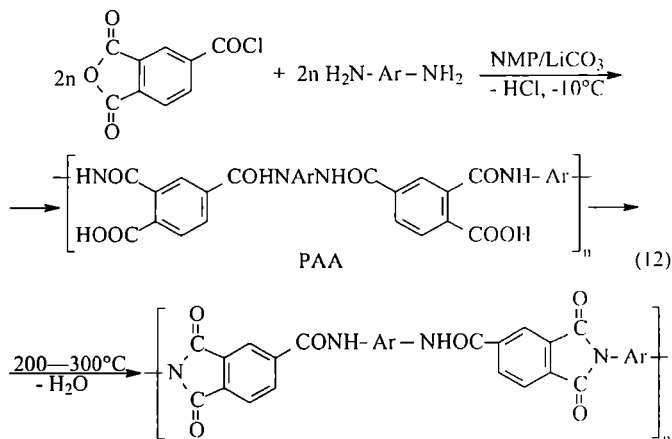


Są to polimery termoplastyczne (temperatura przetwórstwa 350°C,  $T_g = 250^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 330^\circ\text{C}$ ) otrzymane we współpracy firm Mitsui-Toatsu i Rogers wspartej przez NASA. Problemem tu było przekształcenie PAA w postać sproszkowaną, a także synteza bezwodnika oksyftalowego (ODPA). Prawdopodobnie ODPA uzyskuje się z *o*-ksylenu w wyniku bromowania, zmydlania, kondensacji i utleniania.

### Poliamidoimidy

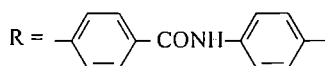
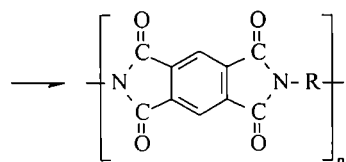
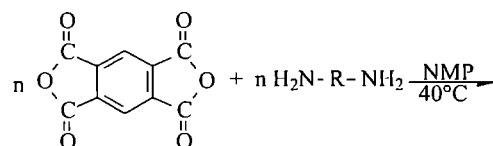
Poliamidoimidy (PAI) stanowią amorficzne termoplasty, które oprócz pierścieni imidowych zawierają w łańcuchu grupy amidowe. Obecność tych ostatnich polepsza właściwości mechaniczne polimeru dzięki występowaniu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. PAI są łatwiej przetwarzalne niż aromatyczne PI, tańsze i przewyższają PI pod względem niektórych cech, np. elastyczności.

Klasyczną metodą syntezy PAI jest kondensacja bezwodnika 4-chloroformyloftalowego z diaminami aromatycznymi w roztworze NMP w obecności węglanu litu [27]:



Roztwory poliamidokwasów odpowiadających PAI są o wiele bardziej stabilne niż roztwory PAA w syntezie aromatycznych PI; ich lepkość długo zachowuje stałą wartość. Imidyzację takich PAA prowadzi się w temp. 150°C w roztworze NMP z azeotropowym usuwaniem wody. Roztwór po imidyzacji klaruje się i z klarownego roztworu wyodrębnia PAI metodą suszenia rozpyłowego. PAI przetwarza się w temp. 360°C; ich  $T_g$  wynosi 275°C, a  $T_m = 340°C$ .

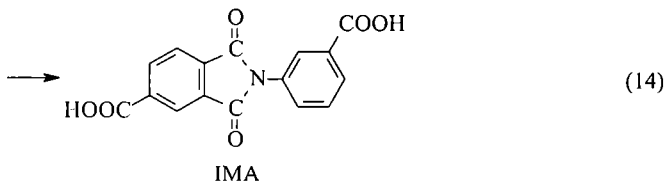
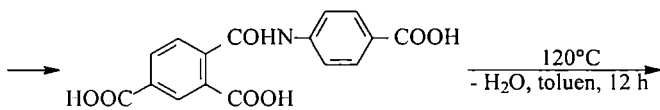
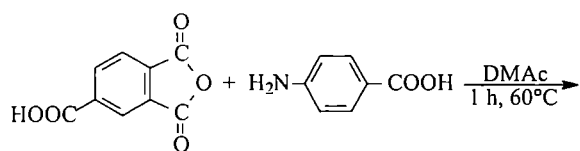
PAI można też otrzymywać z bezwodnika kwasu piromelitowego i diamin zawierających grupy amidowe [5]:



(13)

Odpowiedni stosunek grup amidowych do grup imidowych w tego typu PAI powoduje, że dobrze rozpuszczają się one w rozpuszczalnikach amidowych.

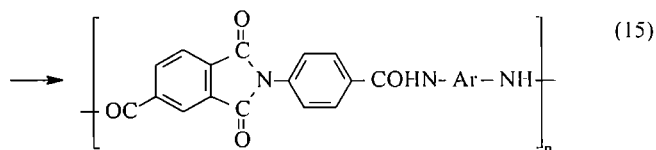
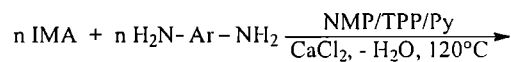
Odmienna koncepcja syntezy rozpuszczalnych, termoplastycznych wielkocząsteczkowych PAI polega na tym, że na pierwszym etapie otrzymuje się imidokwas (IMA) [28]:



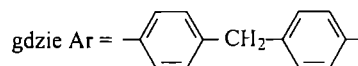
(14)

które następnie kondensuje się z diaminami aromatycznymi w roztworze NMP pod wpływem fosforynu trifenylowego (TPP), pirydyny (Py) i  $\text{CaCl}_2$  lub  $\text{LiCl}$  [28] [równanie (15)].

Polimer z roztworu wytrąca się z metanolem. Uzyskuje się z wydajnością 99% PAI o ciężarze cząsteczkowym ok.  $3,4 \cdot 10^4$ ,  $T_g = 260^\circ\text{C}$  i  $T_m = 350^\circ\text{C}$  [28].

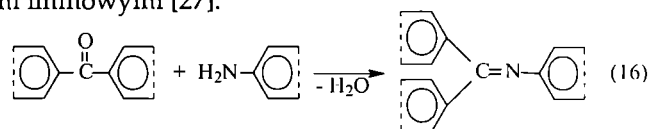


(15)



Zaletą tej metody stanowi użycie do syntezy tańszego bezwodnika kwasu trimelitowego zamiast uciążliwego technologicznie bezwodnika 4-chloroformyloftalowego, wadę zaś — konieczność prowadzenia syntezy w obecności pirydyny.

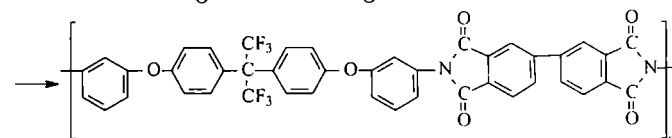
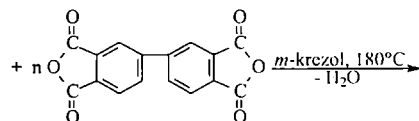
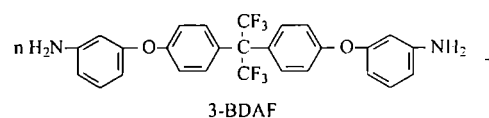
Stosowanie do syntezy PAI innych bezwodników, np. bezwodnika kwasu benzofenonetetrakarboksylowego (BTDA) prowadzi do sieciowania polimeru wiązaniami iminowymi [27]:



(16)

### Fluorowane polieteroimidy

Fluorowane polieteroimidy są amorficznymi polimerami o doskonałych właściwościach użytkowych. Otrzymuje się je metodą jednoetapową z diaminowej pochodnej difenyloвого eteru heksafluorodianu i dibezwodnika kwasu difenylotetrakarboksylowego w roztworze *m*-krezolu w temp. 180°C [29]:

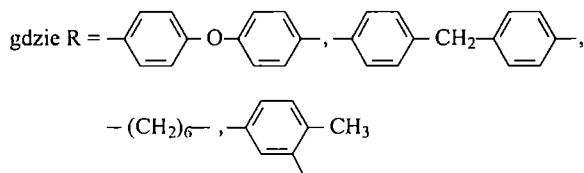
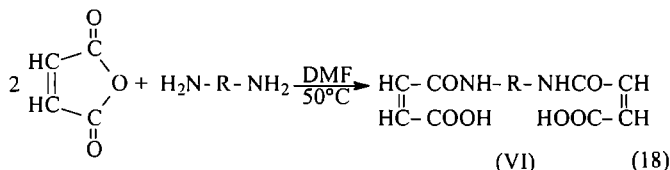


(17)

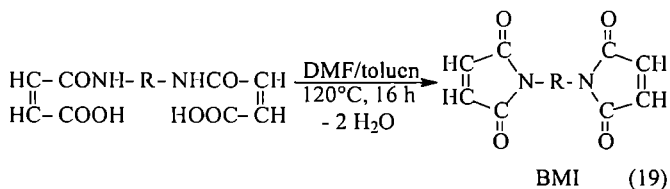
Polimery te rozpuszczają się nie tylko w *m*-krezolu, ale także w chloroformie, chlorku metylenu oraz w rozpuszczalnikach amidowych: DMAc, DMF i NMP. Są to pseudotermoplastyczne polimery o dobrej odporności cieplnej ( $T_m = 220^\circ\text{C}$ ). Obecność atomów fluoru w cząsteczce wyraźnie poprawia ich odporność na czynniki atmosferyczne i wodę oraz właściwości elektryczne. Można je przetwarzać metodą wtryskiwania w temp. ok. 340°C. Wadą fluorowanych polieteroimidów jest natomiast mała odporność na promieniowanie jonizujące i elektryczne wyładowania niezupełne.

## Poli(bismaleinoimidy)

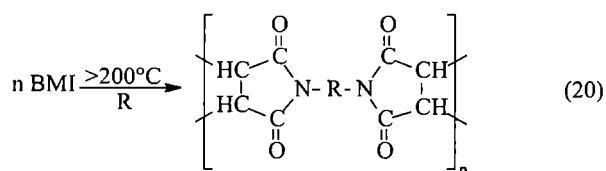
Poli(bismaleinoimidy) są znane już od 30 lat i produkowane w różnych odmianach z napelniającymi włóknistymi (włókno szklane i węglowe) przez koncern Rhone-Poulenc pod nazwą handlową „Kinell”. Ich prekursorzy stanowią bismaleinoimidy (BMI), które otrzymuje się z bezwodnika maleinowego i diamin aromatycznych w roztworze DMF [30, 31]:



Na drugim etapie kwasy maleinoamidowe (VI) poddaje się imidyzacji w roztworze w temp. 120°C, usuwając azeotropowo wodę ze środowiska reakcji:



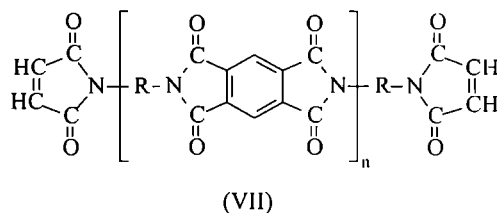
Proces sieciowania BMI przebiega w fazie stopionej lub rozpuszczalniku w temp. >200°C w obecności inicjatorów nadtlenkowych:



Uzyskuje się polimer nietopliwy i nierozpuszczalny, o dużej termostabilności. Zaletą BMI jest więc to, że można je sieciować podobnie jak nienasycone żywice poliestrowe i to, że podczas ich sieciowania nie wydzielają się produkty lotne w przeciwieństwie do imidyzacji aromatycznych PAA. Pozwala to na otrzymywanie nieporowatych wyrobów.

W reakcji Dielsa—Aldera BMI reagują z dienami w wysokiej temperaturze lub pod wpływem światła w obecności sensybilizatorów, dając policykliczne poliimidy [32].

Interesujące są też polimery o łańcuchach zakończonych ugrupowaniami maleinowymi [wzór (VII)] — produkty ich sieciowania charakteryzują się bardzo dużą termostabilnością [33]:



## LIERATURA

- Praca zbiorowa: „Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization” (red. Feger C., Khojasteh M. M., McGroth J. F.), Elsevier, Amsterdam 1989, str. 1—25.
- Zaby G.: *Kunststoffe* 2001, **91**, nr 10, 238.
- Informacja własna.
- Pyun E., Mathiesen R. J., Sung C. S. P.: *Macromolecules* 1979, **12**, 11 174.
- Bühler K.: „Teplo- i termoistokie polimery” (tłum. z niem.), „Khimya”, Moskwa 1984, str. 673.
- Sroog C. E. w: „Application of High Temperature Polymers” (red. Luise R. R.), CRC Press, Boca Raton, Nowy Jork, Londyn, Tokio 1966, str. 104.
- Samokhvalova V., Vlasova K. N., Goroleva L. A.: *Plast. Massy* 1971, nr 9, 15.
- Polimery* 1994, **39**, 195 (Penczek P., recenzja).
- Giesa R., Keller U., Eiselt P., Werner-Schmidt H.: *J. Polym. Sci., Part A* 1993, **31**, 141.
- Kaneda T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, **32**, 3133.
- Kreuz J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **28**, 3787.
- Balnikovich N. G., Denisov V. M., Korzhavin L. M., Frankel S. Y.: *Vysokomol. Soed. A* 1981, **23**, 1268.
- Korshak V. V.: *Vysokomol. Soed. A* 1972, **14**, 1924.
- Wallach M.: *J. Polym. Sci.* **B3** 1965, 81.
- Praca zbiorowa: „Technologia tworzyw sztucznych” (tłum. z ros.) (red. Korshak V. V.), WNT, Warszawa 1981, str. 523.
- Pat. ZSRR* 294 843 (1971).
- Grenier-Loustalot M., Joubert F., Grenier Ph.: *J. Polym. Sci., Part A* 1991, **29**, 1649.
- Aleekseeva S. G.: *Vysokomol. Soed. A* 1979, **21**, 2207.
- Vlasova K. N.: *Plast. Massy* 1971, nr 8, 65.
- Koton M. M.: *Vysokomol. Soed. A* 1971, **13**, 1348.
- Russell T. P.: *J. Polym. Sci., Part B* 1984, **22**, 1105.
- Vlasova K. N., Dobrokhotova M. L., Suvorova L. N.: *Plast. Massy* 1971, nr 10, 24.
- Rusanov A. D., Takekoshin T.: *Uspekhi Khimii* 1991, **60**, 1449.
- Czaja K., Florjańczyk Z., Królikowski W.: „Reaktywne wytłaczanie” w „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek St.), Oficyna Wydawnicza PW, 1995, t. I, str. 361.
- Prospekt firmy Mitsui-Toatsu, 1991.
- Pat. USA* 5 147 966 (1992).
- Chudina L. I.: *Plast. Massy* 1970, nr 8, 12.
- Hsiao S., Yang H.: *J. Polym. Sci., Part A* 1990, **28**, 1149.
- Matrelashvili G. C., Rusanov A. L., Vlassov V. M.: *Vysokomol. Soed. B* 1993, **35**, 293.
- Bonetskaya V. A.: *Vysokomol. Soed. A* 1992, **34**, 58.
- Anonim: *Kunststoffe* 1970, **60**, nr 6, 401.
- Stille J.: *J. Polym. Sci., Part A* 1964, **2**, 1487.
- Pat. francuski* 1 537 135 (1969).

Otrzymano 11 II 2002 r.