

含苯并咪唑单元可溶性聚酰亚胺的合成和性能*

程曾汉 王鑫宇 张清华**

(纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料科学与工程学院 上海 201620)

摘 要 合成了一种刚性芳香二胺单体 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基苯基甲苯(BDAP),与 6-氨基苯基-2-氨基苯并咪唑(BIA)组成混合二胺,分别与 4 种商品化的二酐单体(均苯四酸二酐(PMDA)、联苯四酸二酐(BPDA)、二苯酮四酸二酐(BTDA)和二苯醚四酸二酐(ODPA))一步法缩聚合成了一系列可溶性聚酰亚胺.采用 FTIR,¹H-NMR,UV-Vis,DMA 和 TGA 等测试方法对所制备的聚酰亚胺进行了表征.结果表明,所制备的聚酰亚胺具有良好的溶解性能,能够在 NMP 和 DMAc 等常规溶剂中溶解;耐热性及力学性能优良,玻璃化转变温度超过 410℃,分解温度在 500℃ 以上.

关键词 聚酰亚胺,一步法缩聚,可溶性,耐热性

聚酰亚胺(PI)是一类聚合物分子主链上含有酰亚胺环的高分子材料,具有优越的机械、介电、绝缘、耐辐射、耐腐蚀、耐高低温等优异性能,被广泛应用于宇航、电工、微电子和化工等行业中^[1,2].由于聚酰亚胺分子链本身具有很强的刚性以及分子链间强烈的相互作用,致使大部分聚酰亚胺既不熔融,也不溶解,造成其成型加工的困难.在不降低聚酰亚胺优异性的前提下,改善聚酰亚胺的可加工性能一直是研究的热点之一.通过在主链上引入柔性结构单元、在侧链上引入大体积基团、设计合成不对称或扭曲非共平面结构等方式可以对聚酰亚胺进行结构改性^[3~15],从而能防止聚合物分子链紧密堆砌,降低分子间作用力,提高聚酰亚胺的溶解性,但通常会带来其热性能的下降.通过共聚改性引入第三单体(二胺单体或二酐单体)可以有效地降低聚酰亚胺分子链的规整性和分子链间的相互作用力,是协调聚酰亚胺的溶解性和热性能之间矛盾的重要方法^[16~20].

本文以 2,6-二甲基苯胺和苯甲醛为原料,经过一步有机反应,合成出新型刚性芳香二胺单体 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基苯基甲苯(BDAP).二胺单体 BDAP 与 6-氨基苯基-2-氨基苯并咪唑(BIA)等比例组成混合二胺,再分别与商品化的酸酐共聚,一步法合成了一系列国内外鲜为报道的可溶性聚酰亚胺,旨在提高聚酰亚胺

加工性能的同时,又能保持其优异的热学性能,从而扩大聚酰亚胺的应用范围.

1 实验部分

1.1 原料

2,6-二甲基苯胺(上海达瑞化学试剂公司);苯甲醛(AR,国药集团);*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,AR,国药集团),使用前在氢化钙中回流 3 h,常压蒸馏;6-氨基苯基-2-氨基苯并咪唑(BIA,浙江鼎龙化工).4 种商品化的酸酐——均苯四酸二酐(PMDA)、联苯四酸二酐(BPDA)、二苯酮四酸二酐(BTDA)和二苯醚四酸二酐(ODPA)均由上海合成树脂研究所提供.

1.2 二胺单体 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基苯基甲苯(BADP)的合成

在配有磁力搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗、氮气保护的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 30.4 g (0.25 mol) 2,6-二甲基苯胺,加热至 120℃,通过恒压滴液漏斗滴加 17.8 mL (0.12 mol) 苯甲醛和 5 mL 质量分数 36%~38% 浓盐酸,在该温度下继续搅拌 0.5 h 后将反应体系升温到回流状态下,继续反应 10 h 后降温至 80℃,将反应体系倒入 200 mL 质量分数 10% 的氢氧化钾水溶液中结束反应.将得到的粗产物烘干后,进一步用硅胶柱层析分离提纯,得到白色的晶体粉末状二胺化合物.

* 2011-12-19 收稿,2012-01-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873021,51173024)和上海市曙光计划(项目号 09SG30)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:qhzhang@dhu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11386

产率约 80%，熔点在 185 ~ 186℃。

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3470, 3430, 3395, 3345 (N—H), 2964, 2905, 2850 (C—H), 1620, 1595, 1485, 1442, 1305, 1244, 1146, 875, 675, 650. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 7.19 (m, 2H), 7.09 (d, 1H), 7.00 (b, 2H), 6.48 (s, 4H), 5.06 (s, 1H), 4.33 (s, 4H), 1.96 (s, 12H). 元素分析 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (330.21): 理论值 C 83.59, H 7.93, N 8.48; 测量值 C 83.35, H 8.12, N 8.53. MS (EI, m/e , 相对丰度%): 329.85 (M^+ , 100); 253.85 (M^+ , 99.25); 314.85 (M^+ , 77.01); 209.85 (M^+ , 21.78); 193.8 (M^+ , 23.8); 209.85 (M^+ , 21.78); 253.75 (M^+ , 20.35); 208.85 (M^+ , 19.72); 315.85 (M^+ , 19.38).

1.3 聚酰亚胺的合成

以 BTDA 与 BADP 及 BIA 二胺单体(摩尔比 BADP/BIA = 1:1)共缩聚为例,在一个配有机械搅拌器、分水器、冷凝管和氮气保护的 100 mL 三口圆底烧瓶内,分别加入 2.21 g (6.7 mmol) 二胺单体 BADP、1.50 g (6.7 mmol) 的二胺单体 BIA、4.31 g (13.4 mmol) BTDA、50 mL NMP 溶剂,在 120℃ 反应搅拌 1 h 后继续升温至 195℃,随着反应的进行,生成的水分不断被氮气流通过分水器带出.保持反应温度在 195℃ 左右反应 8 ~ 10 h 后得到黏稠的聚合物溶液,冷却降温至 150℃ 左右,再将反应溶液倒入约 500 mL 的乙醇内沉降结束反应,得到纤维状或条状的聚合物样品,进一步用 1:1 的乙醇和丙酮泡洗聚合物两次后抽滤,真空干燥.

1.4 结构及性能表征

将合成的 PI 配成溶液浓度为 0.200 g/20.0 mL 的 NMP 溶液.在 30℃ 恒温水浴中,用乌氏黏度计测定其特性黏数 $[\eta]$. FTIR 光谱在 Nicolet 公司 NEXUS670FT-IR 型傅立叶红外光谱仪上测试得到,其中二胺单体化合物采用 KBr 压片法制样测试,聚酰亚胺聚合物制成薄膜后直接测试.聚合物薄膜的光学透明性在 Perkin Elmer Lambda 35 型紫外-可见分光光度计上测试(波长范围 200 ~ 800 nm). 聚合物薄膜的力学性能在 WDW-3200 型材料试验机上测试,拉伸速率为 3 mm/min,测量结果取不少于 5 次测试的平均值.采用美国 TA 公司 Q800 型 DMA 动态力学分析仪,对样品进行

动态力学分析测定,升温速率为 5 K/min,频率 1 Hz.在 Netzsch TG 209F1 型热重分析仪(TGA)上测试聚合物的稳定性,氮气氛围,升温速率为 10 K/min.在室温下,取定量聚合物置于 1 mL 有机溶剂中,室温下放置 24 h 后观察聚合物的溶解状态.根据聚合物溶解状态依次可分为可溶(澄清溶液)、部分可溶(混浊溶液)、溶胀和不溶.

2 结果与讨论

2.1 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基苯基甲苯(BADP)的合成

新型刚性芳香二胺单体 BADP 是由过量的 2,6-二甲基苯胺和苯甲醛经一步偶联反应得到^[6-9].该偶联反应在机理上属于亲电反应,盐酸通常被选作这类偶联反应的催化剂.该反应分为两步进行:第一步是苯甲醛(或甲醛)上羰基的质子化过程,质子化后增加了羰基碳原子的正电性,这就使得它具有更强的亲电性;第二步为羰基碳正离子与 2,6-二甲基苯胺发生亲电取代反应.由于 2,6-二甲基苯胺上二甲基为给电子基团,可活化苯环使其具有更高的电荷密度,能加快第二步反应的进行,从而使得整个反应进程较易进行且产率较高. DSC 测试二胺的熔点在 185 ~ 186℃,其熔融曲线上均只有一个尖锐的吸收峰,表明该二胺单体具有高的纯度.对二胺进行元素分析,其测试值和理论计算值完全一致,进一步表明所制二胺单体具有高的纯度,能够满足制备聚酰亚胺的要求.

对所制的含多烷基结构芳香二胺 BADP 的结构分别进行了 FTIR 和 NMR 等表征.在 FTIR 中,在 3200 ~ 3500 cm^{-1} 出现了胺基 N—H 伸缩振动吸收峰,在 2850 ~ 3000 cm^{-1} 处均出现了烷基 C—H 伸缩振动吸收峰,1620 cm^{-1} 处的强烈吸收峰则归属为胺基 N—H 的变形振动和芳香环 C=C 的伸缩振动.图 1 为二胺单体 BADP 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,对其进行归属可知,胺基质子 H^e 出现在化学位移 4.33 处;芳香环上的质子 H^a , H^b , H^c 和 H^d 分别出现在化学位移 7.19, 7.09, 7.00 和 6.48;次甲基上的质子 H^f 由于受到芳香苯环强烈的去屏蔽效应,其化学位移出现在 5.06 处;3,3',5,5'-四甲基上的质子 H^g 出现在 1.96 处.这些测试结果表明,我们得到了所设计的二胺单体.

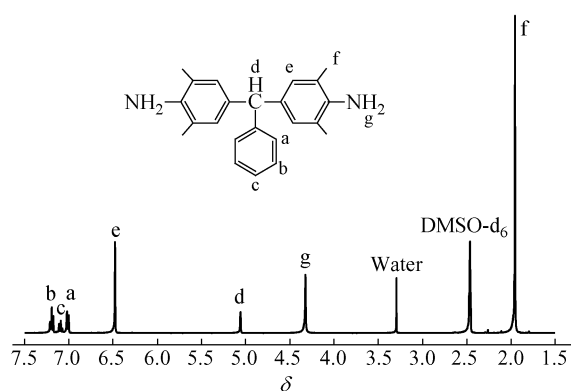


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the diamine BADP in DMSO-d_6

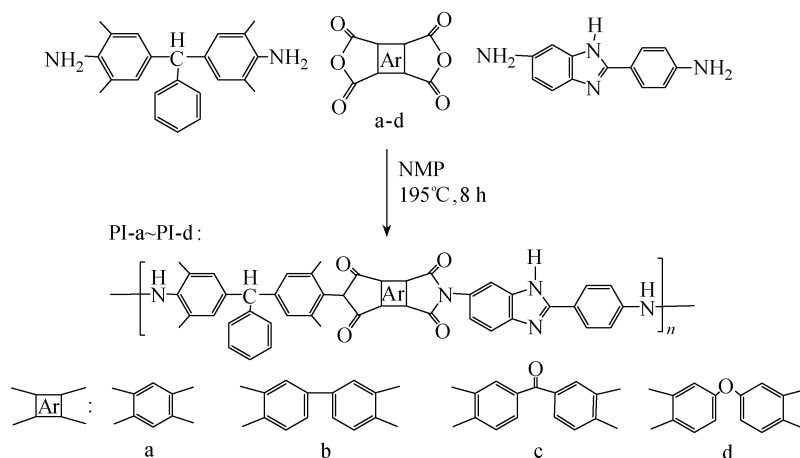


Fig. 2 Synthesis of PI-a ~ PI-d (The ratio of BADP to BIA is 1:1.)

所制备的聚酰亚胺的特性黏数在 0.492 ~ 1.170 dL/g 之间,其中,PI-a 的特性黏数为 0.492 dL/g,PI-b 为 0.743 dL/g,PI-c 为 1.170 dL/g,PI-d 为 1.034 dL/g.可见,均苯二酐(PMDA)在此体系中得到的聚合物特性黏数较低,而使用酮酐(BTDA)有利于提高分子量,下面讨论的力学性能支持了这一结果.

图 3 为样品的 FTIR 谱图.由图 1 可以看到,在 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处均未见胺基的特征吸收峰,表明胺基已经完全作用,酰亚胺化反应完全;在 $1777 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ 和 1720 cm^{-1} 的吸收峰为酰亚胺环上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征吸收峰; $1375 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰; $1105 \sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则为酰亚胺环的弯曲振动吸收峰.其中 1780 cm^{-1} 峰是确定酰亚胺化程度最常用的峰,此处出现相对强度较强的峰表示酰亚胺化程度比较完全,由此表明得到的产物为聚酰亚胺.

2.2 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺通常是由二酐单体和二胺单体通过溶液缩聚来制备,其方法主要包括“两步法”和“一步法”,其中第一步主要在低温下预缩聚成聚酰胺酸 PAA,第二部主要通过热亚胺化或化学亚胺化使聚酰胺酸转化为聚酰亚胺.一步法适用反应活性较低的单体来合成溶解性较好的聚酰亚胺.本文采用高温一步法缩聚制备聚酰亚胺,即将二酐和二胺在高沸点溶剂中反应,在高温下直接得到聚酰亚胺,如图 2 所示.

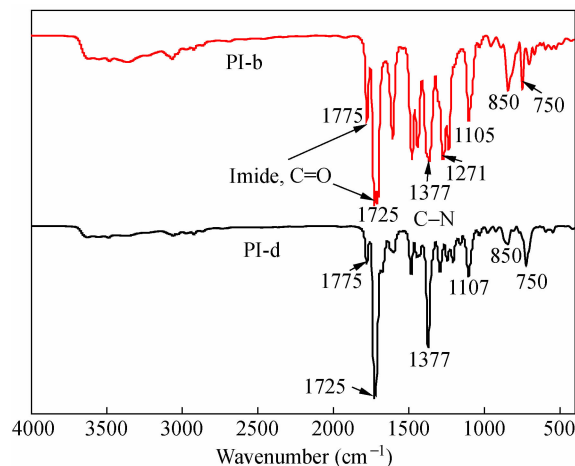


Fig. 3 FTIR spectra of PI-b and PI-d

2.3 溶解性能

商品化全芳香聚酰亚胺除了溶解于少数强酸外几乎不溶于所有常规溶剂.我们采用共聚的方法,在聚酰亚胺分子主链上引入具有空间扭转结构的 BIA 二胺单体以及具有空间折叠结构的二胺单体 BADP,可增大聚合物分子主链的自由体

积,破坏分子主链的规整性,降低分子链堆砌的致密性,使聚合物呈现出良好的溶解性能. 本文制得的聚酰亚胺 PI-a ~ PI-d 的溶解性测试结果见表 1 所示,可见,在室温下不仅可以溶于高沸点的 NMP, DMAc, DMF 和 m-Cresol 等极性溶剂中,在这些极性溶剂中,大部分聚合物的溶解度可达 10

wt% 以上,而且改善了 PI 在低沸点的 CHCl_3 , CH_2Cl_2 等溶剂中的溶解性能. 与近年来报道的一些通过引入三氟甲基结构所制备的可溶性聚酰亚胺相比^[8,9,11,13,14],我们的样品同样显示出较好的溶解性能.

Table 1 Solubility of PI-a ~ PI-d in some solvents

PI	NMP	DMAc	DMF	m-Cresol	CHCl_3	CH_2Cl_2	THF	DMSO	Ethanol
PI-a	+++	++	++	++	+	+/-	+/-	—	—
PI-b	+++	+++	++	++	+	+/-	+/-	—	—
PI-c	+++	+++	+++	+++	++	+	+/-	—	—
PI-d	+++	+++	+++	+++	++	++	+	+/-	—

Note: + + +, 100 mg sample dissolved in 1 mL solvent, *i. e.*, concentration of 100 g/L; + +, soluble with 5%; +, soluble with 1%; +/-, partly soluble; —, insoluble

2.4 光学性能

对所制备聚酰亚胺薄膜进行了光学性能测试,图 4 为 PI-a ~ PI-d 薄膜的紫外-可见透射光谱图,相应的光学特征数据如表 2 所示. PI-a ~ PI-d 聚合物体系的截断波长均在 360 ~ 380 nm 之间,其中 PI-d 在 T_{450} 后的波长透光率仍然达到 82% 以上,呈现出良好的光学性能. 但与同类的聚酰亚胺相比^[6],BIA 二胺单体的引入,降低了该类聚酰亚胺的光学性能. 同时,PI-a ~ PI-d 聚合物体系在 310 ~ 360 nm 波段处,呈现出一定的透光率,即在 310 ~ 360 nm 波段间出现极大值的特点,通过对后续的研究对比实验,判断影响该材料在 310 ~ 360 nm 波段间透过率的主要因素是 BADP 二胺

单体以及酸酐单体的种类.

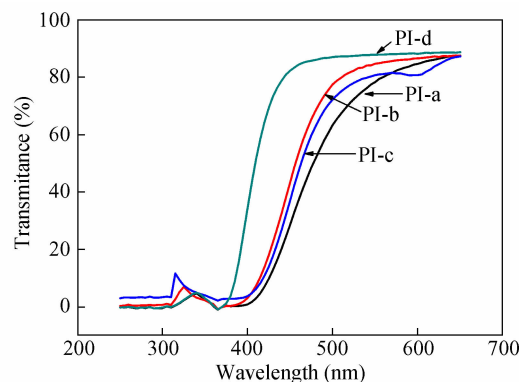


Fig. 4 UV-Vis spectra of PI-a ~ PI-d

Table 2 Optical and mechanical properties of the PI-a ~ PI-d films

PI	λ_{cutoff} (nm)	T_{450} (%)	T_{650} (%)	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)
a	380	28.6	87.4	61	0.63	12.1
b	375	42.9	86.4	64	1.01	11.4
c	365	37.1	87.1	100	1.17	13.4
d	360	82.2	88.6	86	1.09	10.2

2.5 力学性能

聚酰亚胺薄膜 PI-a ~ PI-d 典型的应力-应变曲线如图 5 所示,详细数据列于表 2 中. 总体来看,聚酰亚胺薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和起始模量分别在 61 ~ 100 MPa, 10% ~ 13.4% 和 0.63 ~ 1.17 GPa 之间,具有较好的力学性能,能满足一定需要. 但采用不同的二酐单体得到的聚合物的力学性能有明显差别,采用酮酐 BTDA 为单体的聚酰亚胺力学性能相对较高,断裂强度达到 100 MPa,而均酐 PMDA 和联苯酐 BPDA 为单体则力学性能相对较低. 这些结果与所测得的聚合物

的特性黏数密切相关,如前所述,PI-c 的特性黏数为 1.170 dL/g,在 4 个样品中为最高的,其力学性能最高. 因此,要提高聚酰亚胺的力学性能,设法提高聚合物的分子量是一个很好的方法.

2.6 耐热性

图 6 是通过 DMA 测试得到的 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线,由此可得到聚合物 PI-a ~ PI-d 的玻璃化转变温度,列于表 3 中. PI-a ~ PI-d 均表现出很高的玻璃化温度, T_g 值均在 410°C 以上. T_g 值的高低主要依赖于其高分子主链中芳香二酐的结构和 BIA 二胺单体. 与均苯四酸二酐所制备的聚

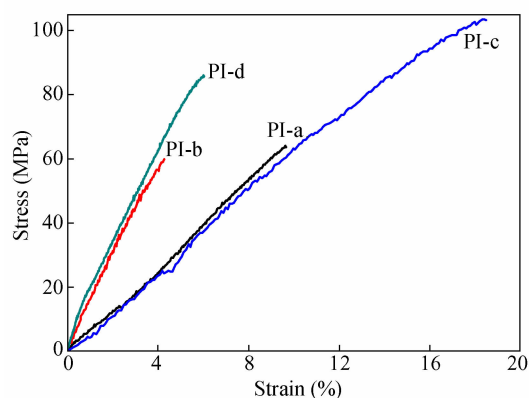


Fig. 5 Stress-strain curves of PI-a ~ PI-d

酰亚胺 PI-a, 由于其大分子主链中含有高度刚性的苯并二酰亚胺环, 表现出极高的玻璃化转变温度, 达 467°C. 而以二苯醚四酸二酐制备的聚合物 PI-d, 由于其分子主链中含有较柔性的醚键, 因而表现出相对较低的玻璃化转变温度 411°C. 与二苯醚四酸二酐和 BADP 二胺单体聚合制备的聚酰亚胺相比, 加入 BIA 二胺单体共聚所制备的聚酰亚胺明显地提高了聚合物的玻璃化转变温度, T_g 值提高约 100°C 以上^[6].

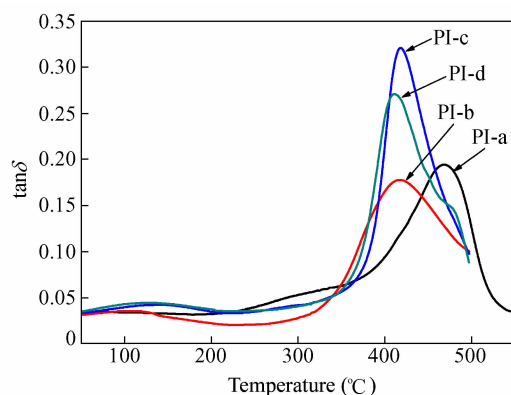
Fig. 6 $\tan\delta$ curves in DMA of PI-a ~ PI-d

图 7 是聚酰亚胺 PI-a ~ PI-d 的热失重曲线, 相应的热分析数据列于表 3 中. 所制备的聚酰亚胺在氮气氛围中均具有优异的热稳定性. PI-a ~ PI-d 的起始分解温度 T_{d10} 均在 500°C 以上, 10% 的热失重温度在 535 ~ 558°C, 900°C 的热残留为

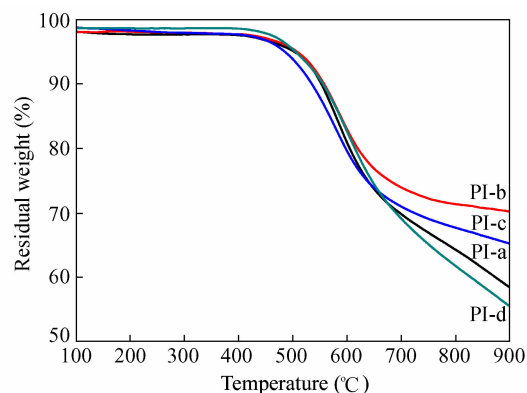
Fig. 7 TGA curves of PI-a ~ PI-d in N_2

Table 3 Thermal properties of PI-a ~ PI-d

PI	T_g^a (°C)	T_d^b (°C)	T_{d10}^c (°C) in N_2	Char yield ^d (%)
a	467	516	553	58.5
b	417	515	558	70.2
c	418	502	535	65.2
d	411	511	556	55.6

^a From the $\tan\delta$ trace of DMA measurements conducted at a heating rate of 5 K/min; ^b Initial decomposition temperature at a heating rate 10 K/min in N_2 ; ^c 10% weight loss temperature at heating rate of 10 K/min in N_2 ; ^d Residual weight retention at 900°C in nitrogen

55.6% ~ 70.2%, 800°C 的热残留均在 70 wt% 以上. 相比其他可溶性聚酰亚胺^[6-13], 本文合成聚酰亚胺具有更好的耐热性能. 综合看来, 从玻璃化转变温度以及热失重结果可以看出, 所制备的聚酰亚胺 PI-a ~ PI-d 具有优异的热稳定性.

3 结论

基于自行合成的芳香二胺 BDAP 与 BIA 组成混合二胺, 分别与几种商品化的二酐一步法缩聚合成了一系列可溶性聚酰亚胺. 研究结果显示, 所制备的聚酰亚胺具有良好的溶解性能, 能够在 NMP 和 DMAc 等常规溶剂中溶解; 在 310 ~ 360 nm 波段范围内呈现出一定的透光率; 聚合物的玻璃化转变温度超过 410°C, 分解温度在 500°C 以上; 由此制备的聚酰亚胺薄膜显示良好的力学性能.

REFERENCES

- 1 Ding Mengxian (丁孟贤). Polyimides: Chemistry, Relationship between Structure and Properties and Materials (聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2006. 5 ~ 6
- 2 Zhang Q H, Li J, Zhao X, Chen D J. Polym Int 2009, 58: 557 ~ 563
- 3 Wang Jinyan (王锦艳), Jian Xigao (蹇锡高), Xiao Shude (肖树德), Zhang Shouhai (张守海). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (2): 277 ~ 280
- 4 Zhang Minxi (张民锡), He Yaning (和亚宁), Yu Haifeng (于海峰), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (4): 544 ~ 548
- 5 Du Hongwei (杜宏伟), Kong Ying (孔瑛). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (4): 476 ~ 479
- 6 Qian Z G, Ge Z Y, Li Z X, He M H, Liu J G, Fang S Y. Polymer, 2002, 43: 6057 ~ 6063
- 7 Jin L, Zhang Q H, Xu Y, Chen D J. Eur Polym J, 2009, 45: 2805 ~ 2811
- 8 Zhao X J, Liu J G, Rui J M, Fan L, Yang S Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 103: 1442 ~ 1449
- 9 Li H S, Liu J G, Rui J M, Fan L, Yang S Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44: 2665 ~ 2674
- 10 Huang X H, Huang W, Zhou Y F, Yan D Y. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(4): 506 ~ 512
- 11 Mehdipour-Ataei S, Akbarian-Feizi L. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(1): 93 ~ 100
- 12 Lu Yunhua (鲁云华), Gao Yanling (高艳玲), Li Wei (李伟), Wang Yongfei (王永飞), Hu Zhizhi (胡知之). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (1): 120 ~ 124
- 13 Zhang Yi (张艺), Zheng Xuefei (郑雪菲), Niu Xinxing (牛新星), Zhang Yanzhu (张燕珠), Xiao Shanxiong (肖善雄), Lin Wenxuan (林文璇), Liu Siwei (刘四委), Huang Aiping (黄爱萍), Chi Zhenguo (池振国), Xu Jiarui (许家瑞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (11): 1288 ~ 1293
- 14 Zhao X Y, Wang C Y, Cheng Y H, Chen W P, Zhu M F. Colloid Polym Sci, 2010, 288: 1471 ~ 1477
- 15 Chen J C, Liu Y T, Leu C M, Liao H Y, Lee W C, Lee T M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 117: 1144 ~ 1155
- 16 Yang Jitian (杨金田), Huang Wei (黄卫), Zhou Yongfeng (周永丰), Yan Deyue (颜德岳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (4): 609 ~ 614
- 17 Ying Jie (印杰), Fang Jianhua (房建华), Xu Hongjie (徐宏杰). Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 1998, 14(4): 50 ~ 52
- 18 Yin J, Ye Y F, Li L. Eur Polym J, 1999, 35: 1367 ~ 1373
- 19 Wang Y H, Zeng Y, Zhang Q, Wang J, Fang Y Q. Eur Polym J, 2010, 46: 1163 ~ 1167
- 20 Chung I S, Park C E, Ree M, Kim S Y. Chem Mater, 2001, 13: 2801 ~ 2806

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOLUBLE POLYIMIDES CONTAINING BENZIMIDAZOLE MOIETY

Zeng-han Cheng, Xin-yu Wang, Qing-hua Zhang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract A new aromatic diamine monomer, α,α -bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl) phenylmethane (BADP), was synthesized *via* a straightforward one-step procedure with high yield. FTIR and $^1\text{H-NMR}$ were employed to confirm the designed structure. In order to maintain the excellent thermal properties and improve the solubility of polyimides, a series of aromatic polyimides were successfully synthesized *via* one-step polymerization method in anhydrous *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by a reaction of 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (BIA), the synthesized BADP and one of four dianhydrides (PDMA, BPDA, BTDA and ODPA). The structures of copolyimides were confirmed by FTIR, showing the characteristic peaks of polyimides at 1780, 1720 and 725 cm^{-1} . The UV-Vis measurements indicated that the cut-off wavelengths were at 360 ~ 380 nm without consideration of relatively weak transmittance in the range of 310 ~ 360 nm. As we expected, the polyimides exhibit excellent solubility, and can be dissolved in normal solvents such as NMP, DMAc or CHCl_3 . The soluble polyimides show a relatively higher glass transition temperature ($T_g > 410^\circ\text{C}$) measured by dynamic mechanical analysis (DMA) and a high initial decomposition temperature ($T_d > 500^\circ\text{C}$) in TGA and more than 55 wt% residues at 900 $^\circ\text{C}$ under nitrogen atmosphere. Moreover, the tensile strength of polyimides is 61 ~ 100 MPa. The soluble polymers can be used as high performance resins or processed into high performance fibers.

Keywords Polyimides, One-step synthetic method, Soluble, Thermal stability