

Національна Академія наук України  
Інститут хімії високомолекулярних сполук

На правах рукопису

Мудрак  
Клавдія Василівна

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАМІДОІМІДІВ НА  
ОСНОВІ ІМІДІВ ТРИ- ТА ТЕТРАКАРБОНОВИХ  
КИСЛОТ

02.00.06. - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1996



00778281 (X)

Дисертація в рукописі.

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук  
НАН України.

- Науковий керівник: доктор хімічних наук,  
професор В.П. Привалко
- Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,  
професор В.Г. Сиромятников,  
кандидат хімічних наук  
П.В. Дацио
- Протидна організація: Український хіміко-технологіч-  
ний університет, м.Дніпропет-  
ровськ

Захист відбудеться "6" березня 1996р. о 10 годині на за-  
сіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.71.01 при Інституті  
хімії високомолекулярних сполук НАН України /253660, м.Київ,  
Харківське шосе, б.48, тел. 539 03 86/.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту хі-  
мії високомолекулярних сполук НАН України.

Автореферат розіслано "5" лютого 1996р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої  
ради Д 01.71.01.

доктор хімічних наук

Б.М. Нізельський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Внутрішньомолекулярне "ривідження" імідних циклів амідними "шарнірами" в ланках, що повторюються в ланцюгу поліамідоїмідів (ПАІ), надає останнім здатності аберігати розчинність в амідних розчинниках при незначному зниженні їх термостійкості порівняно з поліімідами. Ці властивості зумовлюють привабливість застосування ПАІ як термостійких матеріалів в різних галузях промисловості, в тому числі в автомобілебудуванні, а також електроніці і електротехніці. Цей клас сполук відзначає висока радіаційна стійкість. В рішенні проблем екології та енергозбереження велику практичну зацікавленість викликають ПАІ як матеріал для виготовлення мембран.

Робота виконана у рамках досліджень ІХВС НАН України згідно тем: "Розробка матеріалів класу полігетероаріленів для газороздільних мембран технології абагачення та висушування природного газу, концентрування водню та гелію, висушування та очищення повітря від органічних парів" (1982-1994рр.), N держ.реєстрації 0193U011288; "Розробка високоєфективних газороздільних мембран у формі порожнинних волокон асиметричної будови на основі полігетероаріленів" (1993-1995рр.), N держ.реєстрації 0193U040025; "Регулювання хімічної будови полігетероаріленів з метою оптимізації газороздільних характеристик" (1993-1994рр.), N держ.реєстрації 0193U040040; "Синтез та регулювання структурної гетерогенності плівкоутворюючих матеріалів класу полігетероаріленів" (1995-1997рр.), N держ.реєстрації 0195U003935.

Мета роботи полягала в пошуці оптимальних методів синтезу нових розчинних ПАІ, які мають гарні газороздільні властивості; дослідженні їх властивостей у розчині та твердому стані.

Наукова новизна. Розроблені способи низькотемпературного синтезу нових розчинних ПАІ, які легко перероблюються. Вперше отримано ряд високомолекулярних ПАІ на основі N,N'-піромеллітдігліцину, дослідженні їх фізико-хімічні властивості.

Варіюванням хімічного складу макромолекул ПАІ досягнуто найбільш суттєве зміння температур переходів ПАІ у високо-температурну область.

Встановлено існування "критичного" вмісту ПАІ в розчині, розмежовуючого режими гомогенності та мікрогетерогенності розчинів. Показано, що кардові ПАІ проявляють більш високий ступінь міжланцюгової асоціації в нерухомих розчинах. Дилатантний характер найбільш виражений для напіврозірваних розчинів ПАІ, який не містить кардового фрагменту. Вивчення властивостей розчинів дозволило оптимізувати технологічний процес формування ПАІ-них плівок та волокон з розчинів.

Визначено, що параметри трансмембранного переносу для кардових ПАІ вищі, ніж для ПАІ іншої природи.

#### Практична цінність роботи.

Результати роботи дозволяють створити, агробірувати та запровадити на виробництвах України лабораторні вразки газороздільних модулів, які здатні виділяти з природного газу водень, гелій, вуглекислий газ, водяні пари, концентрувати біогаз. Після закінчення запланованого терміну використання модулів газороздільних мембран на основі ПАІ мембранний матеріал може бути використаний як сировина при виготовленні високоякісних покриттів для електротехнічних приладів.

За попередніми даними, отриманими ГП КНДІ МП спільно з ІНТІС та заводом "Квазар" створені нові фольговані діелектрики на основі алюмінію та ПАІ-них лаків, розроблених нами. Застосування нових лаків дозволяє майже вдвічі зменшити витрати праці на виготовлення діелектриків, а також спростити технологічні процеси виготовлення виробів шляхом виключення операції поступової термосорбки (420-570K) покриттів з заниженим ступенем імідазації. Організація виробництва лакофольгованих діелектриків в Україні може покращити якість виробів за рахунок можливої більш високої міцності полімерних покриттів.

Апробація роботи. Результати роботи було викладено на II Всеукраїнській конференції, присвяченій 75-річчю УЛПУ ім. М. П. Драгоманова (Київ, 1995); на I Міжнародних академічних читаннях "Нові технології, матеріали, обладнання" (Київ, 1995); International Conferences on Polymer Characterization "Polymer-4" (USA, Texas, 1996). За результатами виконаних

досліджень оформлено 2 заявки, опубліковано 2 статті, 1 тези доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 3 розділів, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 123 сторінках машинописного тексту і містить 6 таблиць, 25 рисунків, 125 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

Особистий внесок автора полягає в творчій та безпосередній участі у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень; аналізі результатів та оформленні публікацій; самостійному узагальненні окремих етапів досліджень та дисертаційної роботи в цілому.

Методологія, методи досліджень. Основні положення та висновки дисертаційної роботи сформульовано на основі всебічного аналізу наукової літератури та даних експериментальних досліджень за темою дисертації. При цьому автором використано широкий набір сучасних методик досліджень: спектральні, рентгенографічні, вискозиметричні, фізико-механічні, термодинамічні, реологічні. Об'єктами досліджень були іміди три- та тетракарбонікових кислот, ароматичні діаміни та поліамідоіміди на їх основі.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну роботи, висвітлено сучасне становище та перспективи розвитку дослідження та отримання ПАІ.

В першій главі узагальнено та систематизовано інформацію вітчизняної та зарубіжної літератури в області синтезу та дослідження властивостей ПАІ. На основі аналізу літературних даних обґрунтовано мету та завдання власних досліджень.

У другій главі наведено характеристики вихідних речовин, методи їх синтезу та очистки; описано синтез ПАІ та методи дослідження їх структури та властивостей, а також властивості їх розчинів.

У третій главі подано та обговорено дані експериментальних досліджень. Глава складається з 4 розділів. У ній обговорено особливості синтезу карбових ПАІ на основі імідів три- та тетракарбонікових кислот, описано спосіб одержання нового ряду ПАІ на основі діімідотетракарбонікової кислоти, вив-

чено вплив хімічної будови ПАІ на їх властивості у твердому стані, а також на властивості їх розчинів. Подано дані про вастосування ПАІ як матеріалу для газороздільних мембран.

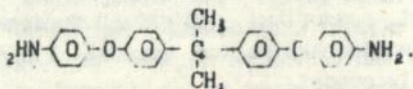
## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Синтез ПАІ

Варіюванням хімічного складу повторюваної полімерної ланки одержано нові ПАІ, що відрізняються поєднанням гарної розчинності та високої термостабільності. ПАІ синтезовані оптимальним методом - методом низькотемпературної поліконденсації, обумовлюючи бездефектність структури полімерів.

Як модельну сполуку було досліджено ПАІ на основі триметилімідо-N-оцтової кислоти (ТІОК) та 4,4'-діамінодіфенілметану (ПАІ-М).

ПАІ, що містить в полімерному ланцюгу об'ємні замісники, (ПАІ-ІУМ), синтезовано на основі ТІОК та діаміну наступної будови:

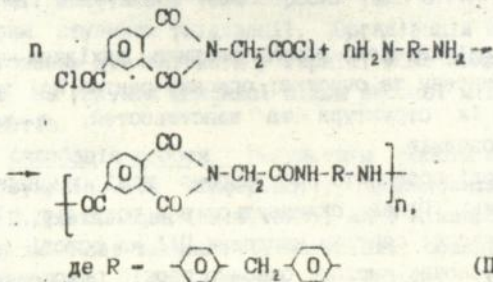


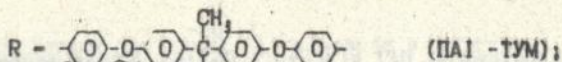
На основі ТІОК та карбового діаміну анілінфлуорену - 9,9'-біс-(п-амінофеніл)флуорену - одержано ПАІ-ТУА.

Введенням у макромолекулу громіздкої карбової групи ставилось за мету досягти не тільки покращення розчинності, а й підвищення термічних характеристик полімеру.

Варіюванням хімічного складу діангідридної складової ПАІ-ТУА одержано ПАІ-ТБА.

Синтез ПАІ проведено за наступною схемою:



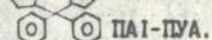
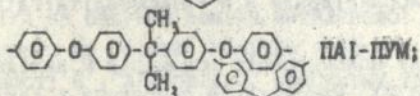
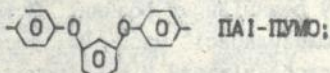
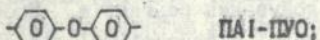
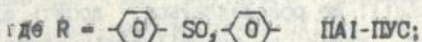
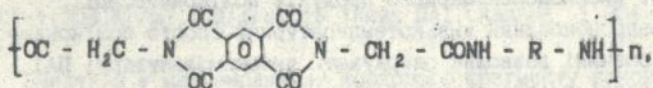


Синтез проведено при 258-263К та енергійному перемішуванні. Реакція екзотермічна. З метою виключення побічних реакцій тепловий ефект реакції поліконденсації мінімізувався ефективним тепловідводом.

Встановлено, що для одержання досить високомолекулярного кардового ПАІ необхідним є охолодження реакційної суміші на протязі 1 години. Будова одержаних ПАІ була підтверджена даними ІЧ-спектроскопії.

Наявність кардової групи обумовила розчинність ПАІ-ТВА в амідних розчинниках після висаджування його в реакційного розчину та наступного висушування. Така розчинність характерна для обмеженого числа ПАІ на основі вказаного діклораїдгідриду.

Одержано також ряд ПАІ на основі N,N'-піромелітдігліцину. Діамінна складова полімерів цього ряду представлена діамінами, включаючими як об'ємні замісники, так і міоткові групи та атоми-шарніри. Будова сполук цього ряду може бути представлена наступною загальною формулою:



У літературі міститься інформація про одержання ряду ПАІ на основі N,N'-піромелітдігліцину. Однак авторам не вдалося синтезувати високомолекулярні ПАІ. Дані про пливкоутво-

руючі властивості ПАІ відсутні. Полімери були одержані в основному у присутності LiCl, вирізнялись нерозчинністю або обмеженою розчинністю.

У відомих способах одержання ПАІ на основі N,N'-піромелітдігліцину як мономер використовується N,N'-біс(хлорформилметилен)піромелітід в  $T_{\text{топл}} 513\text{K}$ . Синтез проводиться при еквімолярному співвідношенні реагентів та 20%-ній концентрації їх в амідному розчиннику.

Розроблено новий спосіб синтезу ПАІ на основі N,N'-піромелітдігліцину. Згідно з цим способом як мономер використовується N,N'-біс(хлорформилметилен)піромелітід в  $T_{\text{топл}} 520\text{K}$ . У літературі невідоме використання для синтезу ПАІ N,N'-піромелітдігліцину в  $T_{\text{топл}} 610\text{K}$  та його діхлорангідриду, маючого  $T_{\text{топл}} 520\text{K}$ .

ІЧ- та ЯМР-спектри N,N'-піромелітдігліцину, одержаного по способу, наведеному у літературі, і синтезованого нами, ідентичні. Однак спосіб одержання сполуки впливає, очевидно, на ступінь його чистоти. Наведений у літературі спосіб одержання N,N'-піромелітдігліцину не дозволяє одержати діхлорангідрид на його основі зі ступенем чистоти, необхідним для синтезу високомолекулярного продукту поліконденсації.

Запропонований низькотемпературний спосіб поліконденсації у розчині дозволяє одержувати високомолекулярні ПАІ, що мають гарні плівкоутворюючі властивості.

Процес поліконденсації, що розглядається, - досить швидкий незворотній процес, швидкість реакції поліконденсації співпадає зі швидкістю дозування реагентів. Простежена залежність величини приведеної в'язкості ПАІ від співвідношення вихідних реагентів у реакційному розчині. Встановлено, що найбільше значення молекулярної маси ПАІ досягається при 13%-ному надлишку діхлорангідриду N,N'-піромелітдігліцину (рис.1).

Визначено оптимальну концентрацію мономерів у вихідному реакційному р-чині (рис.2). Максимальна приведена в'язкість ПАІ відповідає 20%-ній концентрації мономерів. ІЧ-спектри одержаних зразків ПАІ характеризуються наявністю типових смуг поглинання амідної та імідної груп.

Фізичні властивості у блочному стані.

Характеристики одержаних ПАІ наведено у таблиці 1.  
Властивості ПАІ

Таблиця 1.

№ п/п	Полімер	$\rho$ прив. м <sup>3</sup> /кг	$\delta$ , МПа	$\epsilon$ , %	T <sub>c</sub> , К	T <sub>г</sub> К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
1.	ПАІ-М	1.40	65	20	538	604	1.304
2.	ПАІ-ТУМ	1.29	110,5	40	533	653	1.265
3.	ПАІ-ТУА	0.79	122,6	46	643	673	1.293
4.	ПАІ-ТБА	0.73	91.2	30	673	723	1.279
5.	ПАІ-ПУС	0.92	128.5	48	553	638	1.422
6.	ПАІ-ПУО	0.83	160	50	533	573	1.381
7.	ПАІ-ПУМО	0.80	91,4	60	443,553	595	1.327
8.	ПАІ-ПУМ	1.38	158	30	463,553	617	1.304
9.	ПАІ-ПУА	0.56	62,7	20	623	648	1.299

Як і треба було чекати, наявність у структурі макромолекул об'ємних замісників впливає на величину щільності полімерів. Так, щільність карбових ПАІ та ПАІ, що містять об'ємні метильні бокові замісники, знаходиться в інтервалі 1,265-1,304 кг/м<sup>3</sup>. Щільність інших ПАІ складає 1.304-1.422 кг/м<sup>3</sup>.

Введення у макромолекулу карбового фрагменту закономірно призвело до суттєвого підвищення термостабільності ПАІ-ТУА порівняно з іншими ПАІ на основі ТІОК.

Термостійкість ПАІ-ТУА також суттєво підвищилась, про що можна говорити по ефектам динамічного склування - різкому падінню динамічного модуля пружності E та чіткому максимуму тангенсу кута механічних втрат tg  $\delta$ .

Підвищення жорсткості ланцюгу ПАІ-ТБА порівняно з ПАІ-ТУА за рахунок заміни метиленової групи на феніленову викликало ще більш помітне зміщення області падіння модуля пружності E', відповідно, максимуму тангенса кута механічних втрат tg  $\delta$  в область більш високих температур. Температурний інтервал працездатності ПАІ-ТБА досить широкий: динамічний модуль Юнга E' знижується не більш, як на 30% при підвищенні температури від 300 до 600К.

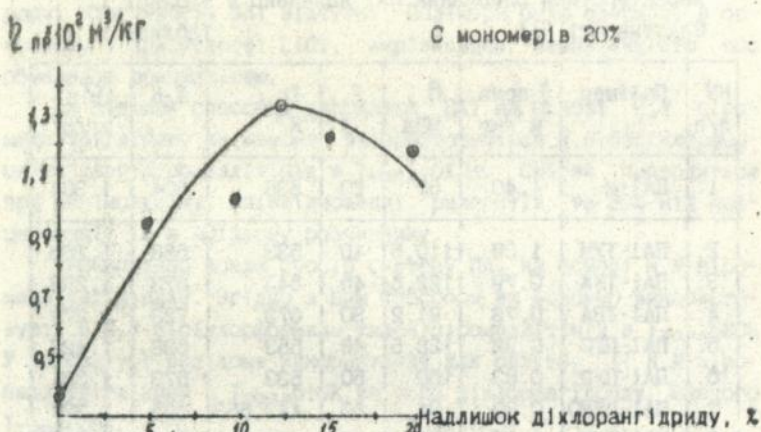


Рис.1. Залежність приведеної в'язкості розчинів ПАІ на основі діхлорангідриду N,N'-піромеллітдігліцину від співвідношення мономерів у реакційному розчині

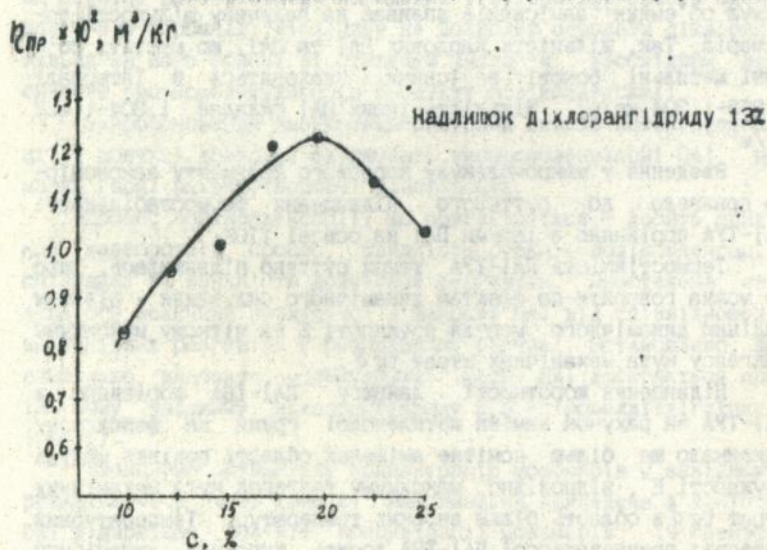


Рис.2. Залежність приведеної в'язкості розчинів ПАІ на основі діхлорангідриду N,N'-піромеллітдігліцину від концентрації мономерів у реакційному розчині.

Таким чином, по рівню термомеханічних характеристик лінійний (розчинний) ПАІ-ТВА вирівнюється в термічно зацикалізованими (нерозчинними) полімідами.

Тангенс кутів механічних втрат враховує всіх одержаних ПАІ, крім ПАІ-ПУО та ПАІ-ПУМО, мають в області переходу у високоеластичний стан вузькі піки, які свідчать про порівняну однорідність мікроструктури полімеру. Для останніх же ПАІ характерною є відсутність чіткого переходу у високоеластичний стан. На температурній залежності модуля пружності  $E'$  ПАІ-ПУО спостерігається лише деякий спад модуля в області 533 та 653К. В області 533К відповідний пік температурної залежності тангенсу кута механічних втрат погано виписаний, а в області 653К не проявлений. Мабуть, має місце побічний ефект - зшивання, що виникає при підвищеній температурі, та маскуючий перехід у високоеластичний стан. Аналогічний ефект має місце і для полімеру ПАІ-ПУМО. Наявність двох областей свідчить про те, що в ПАІ містяться структури, в яких не реалізовані можливі водневі зв'язки, та структури з одним водневим зв'язком у полімерній ланці, що повторюється.

Значення модулів пружності  $E'$  та  $E''$  ПАІ-ТВА мало змінюються в ростом температури аж до температури розм'якшення полімеру. На кривій релаксаційної залежності  $E''$  спостерігається погано прописаний пік, обумовлений, мабуть, також деструктивним процесом у полімері.

Серед одержаних ПАІ особливу цікавість викликали кардові, що вирізняються високими термічними характеристиками, малими значеннями щільності упаковки, а значить здатністю до підвищеної газопроникності.

Виходячи з ширококутових дифрактограм видно, що кардові ПАІ - типові склоподібні полімери зі слабкою міжмолекулярною впорядкованістю.

ПАІ знаходять застосування як плівковий та волокнуотворюючий матеріал. Основним способом одержання ПАІ-них плівок та волокон є формування з розчинів, тому мало сенс вивчення поведінки ПАІ у розчинах.

#### Властивості розчинів кардових ПАІ.

Було досліджено концентраційні залежності теплот роз-

рідження, температурні та концентраційні залежності в'язкості розчинів карбових ПАІ у діметилацетаміді у порівнянні з модельним ПАІ-М для відпрацювання оптимального режиму формування плівок та волокон.

Термодинамічні властивості.

Згідно з теорією "порожнин", іммобілізація молекул розчинника об'ємом  $V$  в структурних порожнинах розчинного об'ємом  $V_0$  повинна призводити до лінійного зменшення нормованої теплоти топлення розчинника в функції об'ємного вмісту розчинного  $\varphi$ , тобто

$\Delta H_m / \Delta H_m(0) = 1 - \varphi (1 + \alpha)$ ,  
 де  $\Delta H_m(0)$  - теплота топлення чистого розчинника,  $\alpha = V_0 / V$ .  
 Як видно в рис.3, початкове лінійне зменшення експериментальних значень нормованої теплоти топлення для всіх розчинів ( $\alpha = 1.07$ ) змінюється стрибкоподібним зростанням нахилу (до  $\alpha = 2.33$ ) при  $\varphi^* = 0.1$  для розчинів ПАІ-ПУА і ПАІ-ТУА, і до  $\alpha = 3.17$  при  $\varphi^{**} = 0.12$  для розчинів ПАІ-М).

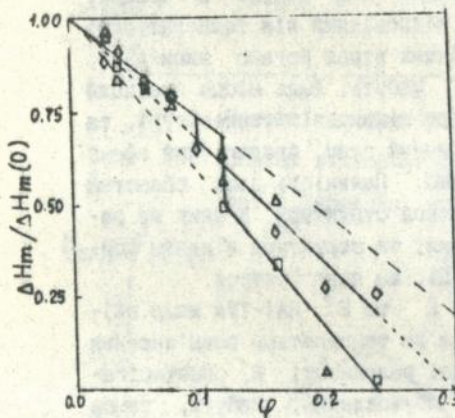


Рис.3. Концентраційна залежність приведених теплот топлення розчинника. ПАІ-М - квадрати, ПАІ-ТУА - ромби, ПАІ-ПУА - трикутники

Стрибокподібне зростання при  $\varphi^*$  і  $\varphi^{**}$  можна пояснити зміною структурного стану розчинного (наприклад, утворенням нових порожнин внаслідок початку перекривання макромолекулярних клубків ПАІ при переході від режиму розрідженого до режиму напіврозрідженого розчину).

Стрімке зниження температури топлення розчинника в функції  $\varphi$  формально може бути описане класичним рівнянням  $1/T_m - 1/T_m(0) = -[R/\Delta H_m(0)] [n(1 - \varphi) + \varphi + \chi\varphi^2]$ , (де  $T_m(0)$  - температура топлення чистого розчинника), проте отримані таким чином дуже великі від'ємні значення параметра термодинамічної взаємодії ( $-\chi = 10-60$ ) знаходяться в розучо-

му протиріччі в класичними уявами про малі позитивні значення параметра  $\chi$ . Водночас ці дані якісно угадуються з емпіричними рівняннями

$$\chi = \chi_0 (1 - \xi d),$$

(де  $\chi_0$  - класичний параметр термодинамічної взаємодії,  $\xi$  - чисельний коефіцієнт) при умові

$$\xi \gg 1.$$

В рамках стандартного рівняння  $\Delta H_d = RT \ln_2 (\varphi - \varphi') \chi$ , (де  $\varphi$  і  $\varphi'$  - початковий і кінцевий об'ємні вмісти полімера,  $n_2$  - кількість молекул полімерних ланцюгів в ступенем полімерізації) лінійне зростання від'ємних значень теплот розрідження розчинів в  $\varphi$  (рис. 4) можна вважати природним наслідком виконання умов  $\varphi \gg \varphi'$  і  $\ln_2 \chi = \text{const}$  для розчинів всіх ПАІ.

Відсутність інформації щодо  $\chi$  не дозволила визначити конкретні значення параметра термодинамічної взаємодії  $\chi$ , проте досить великий нахил лінійної концентраційної залежності  $\Delta H_d$  на рис. 4 свідчить про великі від'ємні значення  $\chi$ , що якісно угадуються з отриманими вище результатами.

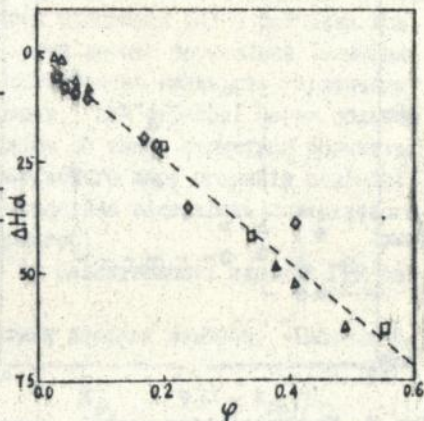


Рис. 4. Концентраційна залежність теплот розрідження

### Реологічні властивості.

Практична незалежність ефективної в'язкості  $\eta$  розріджених розчинів всіх ПАІ від швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$  дозволяє віднести їх до категорії "ньютонівських рідин". Підвищення концентрації і перехід до режиму напіврозрідженого розчину приводило не тільки до зростання  $\eta$ , але й до зміни механізму течіння, тобто при збільшенні  $\dot{\gamma}$  в'язкість  $\eta$  спочатку зростає, проходить через плато і потім починає зменшуватись, що є типовим для "дилатантних рідин". В найбільшій мі-

рі такий ефект спостерігався для розчинів ПАІ-М (особливо при підвищених температурах), в найменшій - для розчинів ПАІ-ПУА. Можна припустити, що початкове підвищення  $\zeta$  в області малих  $\varphi$  пов'язане з утворенням лабільних агрегатів із макромолекулярних ланцюгів, орієнтованих в напрямку всуви, а кінцеве зниження  $\zeta$  - в їх руйнуванням.

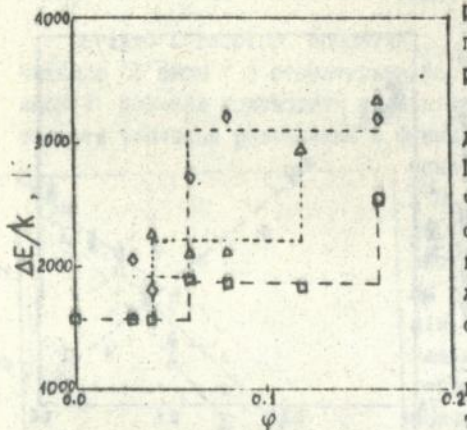


Рис.5. Концентраційна залежність  $E/k$  для розчинів ПАІ-М, ПАІ-ТУА та ПАІ-ПУА.

Надавичайно низькі (порівняно з ПАІ-М значення передекспоненти  $A'$  в рівнянні Ареніуса  $\zeta = A' \exp(\Delta E/kT)$ , для розчинів ПАІ-ПУА і ПАІ-ТУА формально свідчать про значно менший ступінь кооперативності процесу течіння. В той же час стрибкоподібне зростання енергії активації  $\Delta E/k$  (рис.5) майже при таких самих концен-

траціях  $\varphi^*$ , де спостерігались стрибки  $\Delta H_m/\Delta H_m(0)$  (рис.5), підтверджує уяву про відповідні структурні зміни в розчинах.

З погляду теорії швидкості реакції  $A'$  у рівнянні Ареніуса повинен мати прямий зв'язок з ентропією активації процесу течії  $\Delta S'$ :  $A' \sim \exp(-\Delta S'/k)$ .

У випадку розчинів ПАІ, що проявляють дилатантні властивості, асоціація орієнтованих фрагментів ланцюгів в агрегати під дією всуви при  $\varphi^*$  (активований стан) повинна вести до втрати ентропії від  $S$  для початкового стану (нерухомого) до  $S^*$  для активованого стану. Таким чином,  $\Delta S' = S^* - S_0$ . Оскільки структура активованого стану (і відповідні ентропії  $S$ ) повинні бути приблизно однакові для всіх розчинів ПАІ,  $A'$  може служити мірою ентропії нерухомого стану  $S = S^* - \Delta S'$ .

Таким чином, великі значення  $A'$  розчинів ПАІ-М означають високу  $S$  (мають, завдяки низькому ступеню міжсегментарної асоціації), тоді як маленькі значення  $A'$  для розчинів ПАІ-

ТУА можуть бути віднесені на рахунок подібного ступеню між-сегментарної асоціації у нерухомому та активованому станях.

### Газопроникненість.

Основним способом одержання газорозадільних мембран (ГРМ) в полімерів класу, що розглядається, є формування в розчинів. Знання властивостей одержаних ПАІ у розчинах дозволяє оптимізувати технологічний процес формування мембран. Як було розглянуто вище, встановлено наявність "критичних" концентрацій розчинів полімерів, при переході через область яких відбувається якісна зміна об'ємної структури розчинів. У той же час, структура поверхневого шару розчинів полімерів змінюється монотонно (концентраційна залежність поверхневого натягнення має монотонний характер).

Дані по проникненості та селективності плоских ГРМ наведено у таблиці 2.

Газорозадільні характеристики плоских мембран. Таблиця 2.

ПАІ	$K_{H_2}$	$K_{CO_2}$	$K_{N_2}$	$\alpha = K_{CO_2}/K_{O_2}$
ПАІ-М	1.2	0.44	...	...
ПАІ-ТУА	10.3	5.35	0.69	7,8
ПАІ-ТВА	6.1	3.70	0.78	4:7
ПАІ-ПУА	6.0	3.54	0,65	5.4

Як видно з даних таблиці 2, значення коефіцієнту газопроникненості  $K$  для всіх ПАІ знижуються з ростом розміру молекули газу, однак для карбових ПАІ вищі по величині, ніж для ПАІ іншої природи. Заміна діамінного фрагменту у ПАІ-М на громіздку карбову групу викликає зростання  $K$  майже на порядок. Остерігається кореляція між зменшенням щільності полімерів та збільшенням їх газопроникненості. Ці результати відповідають уявленням про можливості регулювання щільності молекулярної упаковки, або частки "кінетичного" вільного об'єму у склоподібних полімерах шляхом конструювання макромолекул з фрагментів, що різняться жорсткістю та поперечними розмірами.

ГРМ оптимальної конструкції уявляє собою порожнинні

мікрволокна з асиметричною структурою стінки.

На основі наукових досліджень, проведених в УкрНДІШВ в ДПІ було встановлено, що ПАІ-ТУА, ПАІ-ТБА, ПАІ-ПУА та їх суміші в ПАІ-М відповідають комплексу вимог до мембраноутворюючих матеріалів. Після закінчення запланованого строку використання модулів ГМ на основі ПАІ мембранний матеріал може бути використаний як сировина при виготовленні високоякісних покриттів для електротехнічних приладів.

#### Основні висновки.

1. Розроблено оптимальні способи низькотемпературного синтезу нових плівко- та волокнуутворюючих ПАІ на основі імідів тримеліттової кислоти та  $N,N'$ -піромеллідігліцину.

Характерною для досліджених ПАІ є неупорядкована (склоподібна) структура та відсутність помітної мікрогетерогенності.

2. Встановлено наявність "критичного" вмісту ПАІ у розчині, яке відповідає повному насиченню специфічних взаємодій між молекулами розчинника та сольватно-активними фрагментами ланцюгів ПАІ і, таким чином, розмежовує режими гомогенності та мікрогетерогенності розчинів.

3. І рдови ПАІ проявляють більш високий ступінь міжланцюгової асоціації в нерухомих розчинах.

4. Дилатантний характер, що пояснюється утворенням тимчасових агрегатів сегментів ланцюгів, орієнтованих по напрямку всуви, найбільш помітний для напіпровіджених розчинів ПАІ, що не містять кардового фрагменту.

5. Концентраційні залежності нормованої теплоти топлення, як і енергій активації ламінарної течії в розчинах ПАІ має перерваний стрибкоподібний характер. Це пояснюється початком перекивання макромолекулярних клубків при переході від режиму розвідженого розчину до режиму напіпровідженого розчину.

6. Параметри трансмембранного переносу для кардових ПАІ вищі, ніж для ПАІ іншої природи внаслідок розрихлення упа-

ковки макромолекул громіздкими кардовими фрагментами.

7. Результати даної роботи дозволяють створити, апробувати та запровадити на підприємствах України лабораторні вразки газороздільних модулів, які здатні виділяти в природного газу водень, гелій, вуглекислий газ, водяну пару, концентрувати біогаз.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Заявка N 5009323/05 від 03.06.91 р. Рішення про видачу патенту РФ 16.01.95 р. Полиамидоимиды в качестве растворимых пленкообразующих материалов и способ получения полиамидоимидов / Замулина Л.И., Мудрак К.В.

2. Заявка N 5023815/05 від 22.01.92 р. Рішення про видачу патенту РФ 20.01.95 р. Газоразделительная мембрана / Петренко К.Д., Мудрак К.В., Замулина Л.И., Привалко В.П.

3. Свойства кардвого полиамидоимида в растворе и в блочном состоянии / Привалко В.П., Горюшина Н.Д., Замулина Л.И., Корсканов В.В., Мудрак К.В. и др. // Высоч.молек.соед.Сер.А.-1995.-Т.37, N1.-С.119-126.

4. Мудрак К.В., Легкова Г.И. Синтез и свойства ряда полиамидоимидов // Композиционные полимерные материалы.-1995.- Вып.57.

5. Мудрак К.В., Корсканов В.В., Шаловал Р.Л., Привалко В.П. Физические свойства полиамидоимидов кардовой структуры в растворе и в твердом состоянии // Тез. докл. II Всеукраїнської конференції, посвященної 75-літтю УГПУ ім. М.П. Драгоманова. Ч.2, Київ, 1995.-С.107.



ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## АННОТАЦІЯ

Мудрак К.В. Синтез и свойства полиамидоимидов на основе имидов три- и тетракарбонновых кислот. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 1996.

Защищаются 5 научных работ, в которых описаны способы синтеза ряда полиамидоимидов различного химического строения, а также результаты исследования влияния природы диаминных и диангидридных фрагментов цепи на свойства полиамидоимидов в растворе и в блочном состоянии.

## SUMMARY

Mudrak C.V. Synthesis and properties of poly(amide imide)s from imido- and diimidopolycarbonic acids.

Ph.D. thesis in the field 02.00.06 - Macromolecular Chemistry. Institute of macromolecular chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1996.

The object of the thesis are 5 scientific publications describing methods of synthesis of a series of poly(amide imide)s of various chemical nature, as well as the results of the study of the effect of nature of diamine and dianhydride chain fragments on properties of poly(amide imide)s in solution and in the bulk state.

Ключові слова: поліамідоіміди, карбові, термодинамічні властивості, реологічні властивості розчинів, газопроникність, газороздільна мембрана.

Підп. до друку 30.01.88. <sup>5</sup>  
Формат 80x84/16. Папір офс. Офс.друк.  
Ум.друк.арк. 0,8. Обл.-вкл.арк. 1,0. Тираж 100 прим.  
Зам. 24.

---

Поліграфічна дільниця Інституту економіки НАН Україн.  
282011, Київ 11, вул. Панаса Мирного, 28.

452692

AB 33.924