

УДК 541.64:532.73

## СВОЙСТВА КАРДОВОГО ПОЛИАМИДОИМИДА В РАСТВОРЕ И В БЛОЧНОМ СОСТОЯНИИ

© 1995 г. В. П. Привалко, Н. Д. Горюшина, Л. И. Замулина, В. В. Корсаков,  
К. В. Мудрак, А. А. Усенко, Р. Л. Шаповал

*Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины  
252160 Киев, Харьковское ш., 48*

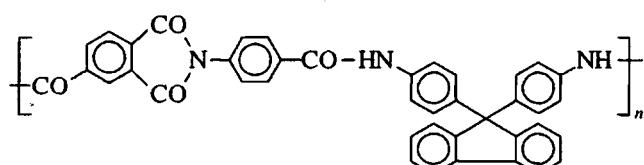
Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Изучены свойства кардового полиамидоимида на основе дихлорангидрида тримеллитимида-*N*-*n*-бензойной кислоты и анилинфлуорена в растворе и в блочном состоянии. Показано, что в области малых содержаний полиамидоимида в растворе (<12%) происходит разрушение структуры растворителя. Дальнейшее разбавление полуразбавленных растворов полимера носит экзотермический характер за счет образования сольватных оболочек вокруг макромолекул. В блочном состоянии исследованный полимер аморфен и имеет температуру стеклования 670 К.

Полиамидоимиды (ПАИ) относятся к классу термопластичных полужесткоцепных полимеров, линейное строение которых обеспечивает их растворимость в амидных растворителях и способность к пленко- и волокнообразованию. Ранее было показано, что изменение собственной жесткости и поперечного сечения диаминных фрагментов макромолекул ПАИ на основе тримеллитимида-*N*-уксусной (ТИУК) и *n*-бензойной (ТИБК) кислот сопровождается изменением не только термомеханических (температура стеклования  $T_g$ , модуль Юнга  $E$ , коэффициент термического расширения  $\alpha$  и т.п.) [1 - 3], но и газоразделительных характеристик плоских мембран, отлитых из раствора [4, 5]. Эти результаты полностью соответствуют представлениям о возможности регулирования плотности молекулярной упаковки (иначе говоря, доли "кинетического" свободного объема) в стеклообразных полимерах путем конструирования макромолекул из фрагментов, различающихся жесткостью и поперечными размерами [6, 7]. В этом аспекте особый интерес представляет изучение ПАИ на основе кардового диамина, большие размеры и высокая локальная жесткость которого могут оказаться на свойствах, зависящих от запаса кинетического свободного объема.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПАИ на основе дихлорангидрида ТИБК и анилинфлуорена (ПАИ-ТИБК), строение повторяющегося звена цепи которого показано ниже.



Синтез проводили методом низкотемпературной поликонденсации, основываясь на описанных ранее методиках [8].

Полученный полимер исследовали на спектрометре UR-20 (ГДР) в таблетках с KCl. На ИК-спектре образца присутствуют полосы поглощения, соответствующие "амидному карбонилу" (при  $1645 - 1665 \text{ см}^{-1}$ ) и "имидному карбонилу" ( $1780 \text{ см}^{-1}$ ).

Судя по величине приведенной вязкости в 0.5%-ном растворе ДМФА при 298 К (0.73 дL/g), ММ полученного образца составляет не менее  $3 \times 10^5$ .

Растворы ПАИ-ТИБК в DMAA (массовая доля полимера  $\omega \leq 0.4$ ) характеризовали измерениями теплоемкости  $C_p$  (дифференциальный калориметр на диатермической оболочке – ДКДО [9], температурный интервал 140 - 370 К, относительная погрешность 3 - 4%), теплоты разбавления  $\Delta H_{dil}$  и растворения  $\Delta H_{sol}$  (изотермической ДКДО с встроенной микромешалкой [10], температура 298 К, относительная погрешность <1%), вязкости  $\eta$  (ротационный вискозиметр "Реотест-2", рабочий узел конус–плоскость, диапазон скоростей сдвига 33 - 4860  $\text{s}^{-1}$ , температурный интервал 298 - 333 К, погрешность 5 - 7%) и поверхностного натяжения  $\gamma$  (метод Вильгельми [11], температура 303 К, относительная погрешность 0.5%).

Свойства образца в блочном состоянии характеризовали измерениями теплоемкости  $C_p$  (ДКДО и ДСМ-2М, температурные интервалы 350 - 550 К и 450 - 700 К соответственно), рассеяния рентгеновских лучей при 303 К в области больших ( $2\theta = 6^\circ - 40^\circ$ , дифрактометр ДРОН-3) и малых ( $2\theta = 5' - 300'$ , дифрактометр КРМ-1) углов (соответственно большеуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния), динамического модуля Юнга  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  (частотный релаксометр типа "Реовибр-

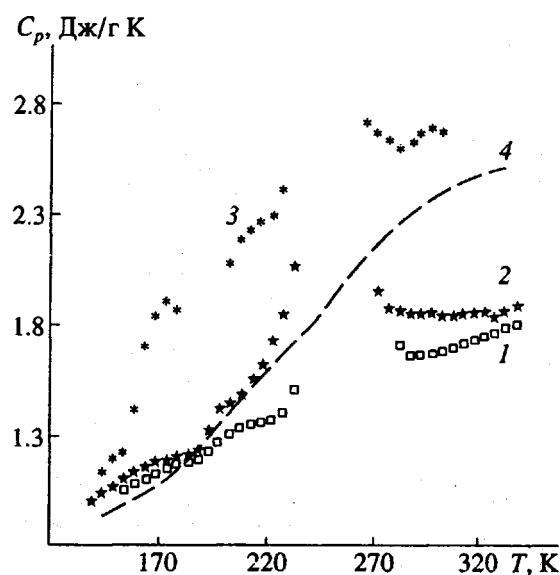


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости растворов ПАИ в ДМАА. Массовое содержание ПАИ в растворе 0 (1), 5 (2), 15 (3) и 40% (4).

рон" [12], частота 100 Гц, температурный интервал 300 - 700 К), а также коэффициентов проницаемости  $K$  ряда стандартных газов при 298 К (установка на базе газового хроматографа с детектором по теплопроводности [4, 5], перепад давлений около 0.1 МПа, относительная погрешность 20%). Образцы для исследования в виде плоских пленок толщиной 30 мкм получали поливом из 10%-ных растворов в ДМАА на стеклянную подложку, медленным выпариванием в тече-

ние 1 сут при 298 К и последующим вакуумированием в течение 1 сут при 400 К до постоянной массы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Свойства растворов

На кривой теплоемкости исходного ДМАА наблюдается мощный эндотермический процесс плавления кристаллической фазы (теплота плавления  $\Delta H_m^0 = 124 \pm 5$  Дж/г) с максимумом при  $T_m^0 = 258 \pm 2$  К и слабый скачок теплоемкости неизвестной природы в области 190 К (рис. 1). Продотвратить кристаллизацию жидкого ДМАА (т.е. получить стеклообразный образец) не удалось даже путем его мгновенного охлаждения ("закалки") в жидком азоте, поэтому кривые теплоемкости медленно охлажденного и закаленного образцов практически совпадали.

Введение ПАИ-ТИБК сопровождается закономерным понижением как температуры плавления  $T_m$ , так и "парциальной" (в расчете на чистый растворитель) теплоты плавления кристаллической фазы ДМАА  $\Delta H_m$  (табл. 1, рис. 2). Кроме того, с повышением содержания полимера до  $\omega \geq 0.15$  наблюдается появление скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  при температуре стеклования  $T_g$  закаленных образцов и экзотермического эффекта "холодной кристаллизации"  $\Delta H_c$  с максимумом при  $T_c$ , который исчезает при  $\omega > 0.25$  (рис. 1, табл. 1).

Линейное понижение  $\Delta H_m$  с ростом  $\omega$  можно объяснить энергетически выгодными взаимодействиями активных центров макромолекул ПАИ-ТИБК с молекулами ДМАА, благодаря

Таблица 1. Термодинамические характеристики процессов стеклования, плавления, разбавления и поверхностного натяжения растворов

$\omega$	$\Phi$	$T_g$ , К	$\Delta T_g$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/г К	$T_c$ , К	$\Delta H_c$ , Дж/г	$T_m$ , К	$\Delta H_m$	$\Delta H_{dil}$	$\Delta H_{sol}$	$\gamma$ , Н/мм
								Дж/г			
0	0	-	-	-	-	-	258	124.0	-	-	0.364
0.05	0.04	-	-	-	-	-	256	98.4	2.95	-	0.374
0.10	0.08	-	-	-	-	-	253	72.6	1.5	-	0.389
0.15	0.12	158	13	0.450	180	31.5	250	72.1	-7.4	-	0.407
0.20	0.16	160	15	0.365	204	32.8	242	38.3	-	-	0.429
0.25	0.20	165	20	0.320	207	31.0	242	41.2	-11.8	-	-
0.30	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-18.6	-	-
0.35	0.29	-	-	-	-	-	-	-	-20.2	-	-
0.40	0.33	285	60	0.160	-	-	-	-	-38.8	-	-
1.0	1.0	670*	-	-	-	-	-	-	-68.0**	-131	-

\* По данным ДМА.

\*\* Найдено экстраполяцией (см. рис. 3).

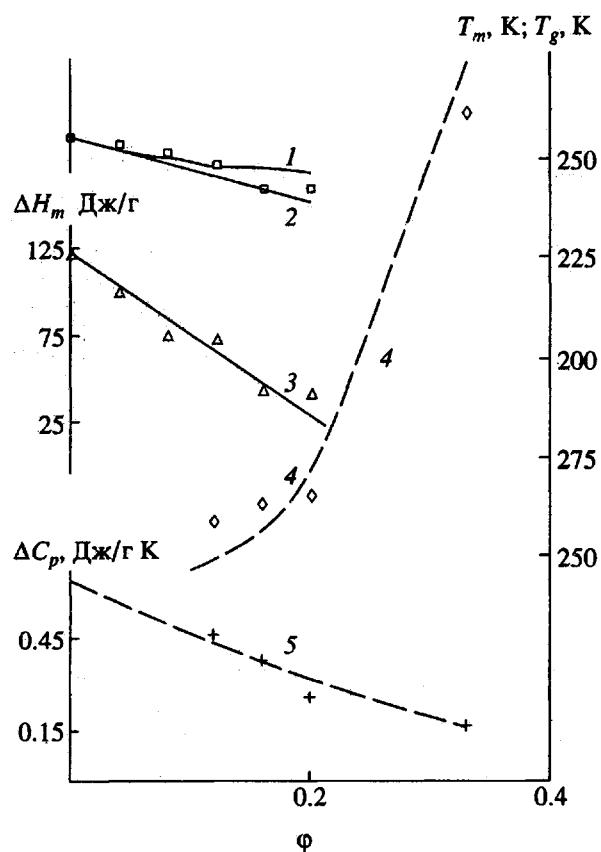


Рис. 2. Зависимости температуры плавления  $T_m$  (1, 2), удельной теплоты плавления  $\Delta H_m$  (3), температуры стеклования  $T_g$  (4) и скачка теплоемкости при стеклование  $\Delta C_p$  (5) от объемного содержания ПАИ.

которым только часть последних ( $v_f = \Delta H_m / \Delta H_m^0$ ) сохраняет способность к кристаллизации, а остальная часть ( $v_b = 1 - v_f$ ) образует своеобразную "сольватную оболочку" вокруг макромолекул полимера. Переход всех молекул ДМАА в такие сольватные оболочки ( $v_b = 1$ ) наступает при  $\omega = 0.35$ , что соответствует  $\sim 14$  молекулам ДМАА в расчете на повторяющееся звено цепи ПАИ-ТИБК. На основании сделанной оценки можно предположить, что за образование сольватных оболочек вокруг макромолекул ПАИ-ТИБК ответственны карбонильные группы молекул ДМАА, которые взаимодействуют как с амидными группами (водородные связи двух амидных групп с двумя молекулами ДМАА), так и с арильными радикалами (взаимодействие двенадцати молекул ДМАА с  $\pi$ -электронами по обе стороны каждого из шести арильных радикалов).

Величина депрессии  $T_m$  низкомолекулярного растворителя, обусловленная понижением его химического потенциала в присутствии полимера, связано с объемной долей последнего в растворе  $\phi$  классическим соотношением [13]

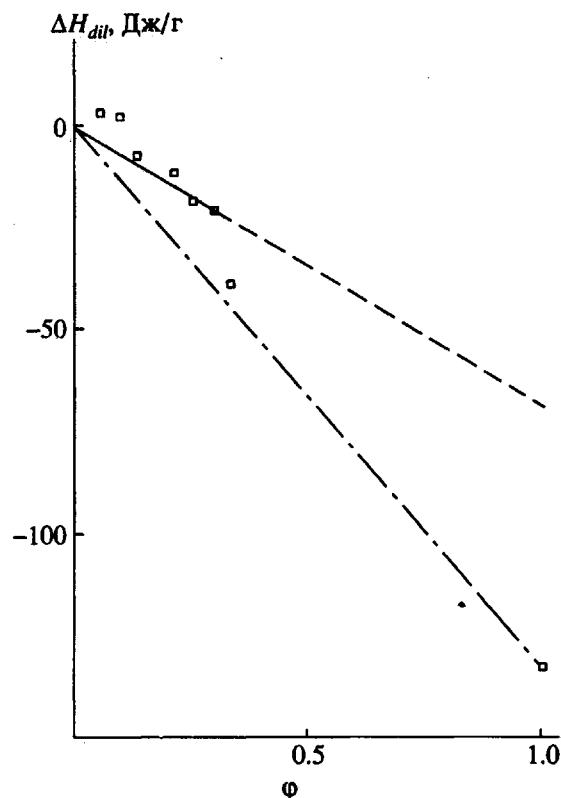


Рис. 3. Зависимость теплоты разбавления  $\Delta H_{dil}$  от объемного содержания ПАИ. Точки – экспериментальные значения, сплошная прямая – линейная экстраполяция экспериментальных значений к нулевому содержанию растворителя  $\phi$ , штриховая – к  $\phi = 1$ , штрихпунктирная – экстраполяция к блочному ПАИ.

$$(1/T_m^0 - 1/T_m) \Delta H_m^0 / R = \chi \phi^2 + \ln(1 - \phi) - \phi, \quad (1)$$

где  $\chi$  – параметр термодинамического взаимодействия полимер–растворитель, который изначально предполагался постоянным независимо от  $\phi$ . Оказалось, однако, что это предположение не выполняется; как видно из рис. 2, полученные экспериментальные данные могут быть описаны уравнением (1) при  $\chi = 5 > 0$  в области  $\phi < 0.16$  (кривая 1) и  $\chi = -0.1 < 0$  в области  $\phi \geq 0.16$  (кривая 2). Примечательно, что теплота "холодной кристаллизации"  $\Delta H_c$  намного ниже или соизмерима с теплотой плавления  $\Delta H_m$  при  $\phi < 0.16$  и  $\phi \geq 0.16$  соответственно (табл. 1). Эти данные позволяют предположить, что в области малых содержаний полимера доминирует эндотермический ( $\chi > 0$ ) процесс разрушения исходной структуры жидкого ДМАА ( $\Delta H_c \ll \Delta H_m$ ), тогда как повышение  $\phi$  приводит к усилению экзотермического ( $\chi < 0$ ) эффекта перехода молекул ДМАА в сольватные оболочки вокруг макромолекул полимера ( $\Delta H_c \approx \Delta H_m$ ).

Высказанное предположение находится в полном качественном согласии с результатами

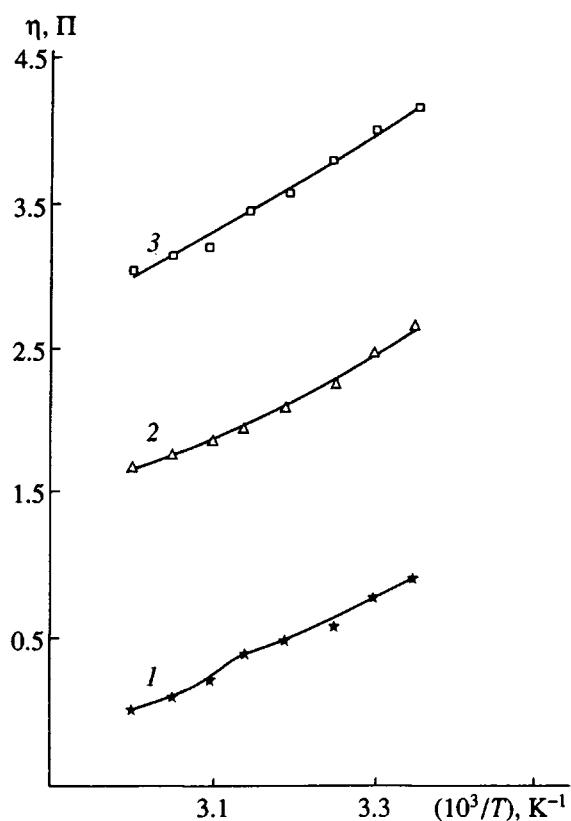


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости растворов ПАИ. Массовое содержание ПАИ в растворе 10 (1), 15 (2) и 20 (3).

исследований концентрационной зависимости теплот разбавления (рис. 3), в которых был обнаружен переход от эндотермического ( $\Delta H_{dil} > 0$ ) характера процесса разбавления растворов ПАИ-ТИБК в области  $\phi < 0.12$  к экзотермическому ( $\Delta H_{dil} < 0$ ) при более высоких концентрациях. Согласно теории регулярных растворов [13], знак энталпии смешения определяется знаком параметра термодинамического взаимодействия полимер-растворитель  $\chi$ , как это вытекает из соотношения

$$\Delta H_{mix} \equiv \Delta H_{dil} = RT\chi n_2\phi, \quad (2)$$

где  $n_2$  – число молей растворителя,  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная. Таким образом, результаты исследования теплот разбавления растворов ПАИ-ТИБК подтверждают сделанный ранее вывод о перемене знака параметра  $\chi$  (иначе говоря, об изменении характера взаимодействия полимера с растворителем) при переходе через область  $\phi = 0.12 - 0.16$ .

Как видно из рис. 3, экспериментальные значения  $\Delta H_{dil} < 0$  в области  $\phi > 0.12$  (за исключением образца с  $\phi = 0.33$ ) удовлетворительно описываются линейной зависимостью от  $\phi$ , предсказываемой уравнением (2). Экстраполяция прямой к  $\phi = 1$  (штриховая прямая на рис. 3) позволила оценить теплоту смешения гипотетического расплава ПАИ-ТИБК с ДМАА при 298 К ( $\Delta H_{sol} = -68 \pm 4$  Дж/г). Можно заметить, что экспериментальное значение  $\Delta H_{dil} = -38.8$  Дж/г для  $\phi = 0.33$ , которое заметно отличается от штриховой прямой для равновесных растворов, в то же время практически совпадает с ожидаемой теплотой растворения  $\Delta H_{sol}$  неравновесного (стеклообразного) образца соответствующего состава (штрихпунктирная прямая, соединяющая начало координат со значением теплоты растворения  $\Delta H_{sol} = -131$  Дж/г блочного образца при  $\phi = 1.0$ ). Нетрудно убедиться в том, что верхний предел весьма широкого температурного интервала стеклования  $\Delta T_g$  для образца этого состава (табл. 1) действительно оказался близким температуре измерений. Несовпадение значений  $\Delta H_{mix} = \Delta H_{dil}$  и  $\Delta H_{sol}$  для блочного образца отражает вклад “избыточной” (по сравнению с гипотетическим равновесным расплавом) энталпии стекла, как это вытекает из выражения [14]

$$\Delta H_g = \Delta H_{sol} - \Delta H_{dil} = \langle \Delta C_p \rangle (T - T_g), \quad (3)$$

где  $\langle \Delta C_p \rangle$  – среднее значение разности теплоемкостей расплава и стекла в интервале между температурами измерения  $T$  и стеклования  $T_g$ .

Судя по пропорциональности между напряжением и скоростью сдвига, в доступной для измерений области концентраций ( $\omega \leq 0.2$ ) все растворы проявляли ньютоныевые свойства. Как и следовало ожидать, ньютоновская вязкость  $\eta$  повыша-

Таблица 2. Параметры уравнения (4) для вязкости растворов в интервале 298 - 333 К

$\omega$	$A$	$B, \text{ K}$	$T_0, \text{ K}$	$\langle D_y \rangle$	$f_g$	$\Delta E, \text{ кДж/моль}$
0.10	$3.04 \times 10^{-4}$	2688	0	$4.07 \times 10^{-2}$	–	22.35
0.10*	0.318	58	280	$1.00 \times 10^{-2}$	<0	–
0.10**	0.323	119	240	$4.00 \times 10^{-2}$	<0	12.68
0.15	1.855	72	260	0.16	<0	13.36
0.20	0.100	1024	140	1.46	0.019	25.34

\*  $T < 318$  К;

\*\*  $T > 318$  К.

лась с понижением температуры  $T$  и с ростом концентрации раствора  $\omega$  (рис. 4). Зависимость  $\eta$  от  $\omega$  удовлетворительно описывается стандартным эмпирическим соотношением  $\eta \sim \omega^\beta$ , где показатель степени  $\beta$  проявляет слабую тенденцию к росту от 4.47 при 333 К до 4.66 при 298 К.

Температурную зависимость вязкости анализировали в рамках уравнения Фогеля–Таммана [14, 15]

$$\eta = A \exp[B/(T - T_0)]. \quad (4)$$

Здесь  $T_0$  – температура исчезновения свободного объема,  $A$  и  $B$  – эмпирические константы. Значения параметров  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$  и среднеквадратичного отклонения  $\langle D_y \rangle$ , найденные путем обработки экспериментальных данных в рамках уравнения (4) по методу наименьших квадратов, а также кинетической доли свободного объема при  $T_g$ ,  $f_g = (T_g - T_0)/B$ , и эффективной энергии активации вязкого течения при  $T = 333$  К,  $\Delta E = RB[T/(T - T_0)]^2$ , приведены в табл. 2.

Как видно из полученных данных, минимум  $\langle D_y \rangle$  для разбавленности раствора ( $\omega = 0.10$ ) достигается лишь в предположении существования двух температурных интервалов (соответственно выше и ниже 318 К), каждый из которых описывается уравнением (4) с собственным набором параметров  $A$ ,  $B$  и  $T_0$ . Вязкость более концентрированных растворов подчиняется уравнению (4) при одном и том же наборе параметров во всем температурном интервале, причем наблюдается тенденция к понижению параметра  $T_0$  с ростом  $\omega$ . Эти данные находятся в полном качественном согласии с результатами исследования вязкости растворов полизиленфталатов в сходном температурном интервале [16]. Обращает на себя внимание, однако то обстоятельство, что для более разбавленных растворов ( $\omega \leq 0.15$ ), для которых характерно доминирование эффекта разрушения исходной структуры ДМАА (т.п. положительные значения параметра взаимодействия  $\chi$ ), значения параметра  $T_0$  необычно высоки, намного превышая  $T_g$  (что приводит к не имеющим физического смысла отрицательным значениям  $f_g$ ), при этом они соизмеримы с  $T_m$  (табл. 1 и 2). Формально это означает, что вязкость растворов данного состава должна была бы неограниченно возрастать вследствие скачкообразного исчезновения свободного объема жидкости в результате кристаллизации при охлаждении ниже  $T_m$ . В то же время переход в область полуразбавленного раствора ( $\omega > 0.15$ ), в которой  $\chi < 0$ , сопровождается резким падением  $T_0$  до “нормального” уровня ( $T_0 < T_g$ ), что приводит к разумному значению  $f_g = 0.019$  (табл. 2). Этот случай соответствует традиционному представлению о монотонном уменьшении свободного объема жидкости до нуля при температуре гипотетического фазового перехода второго рода  $T_0$  [14, 15].

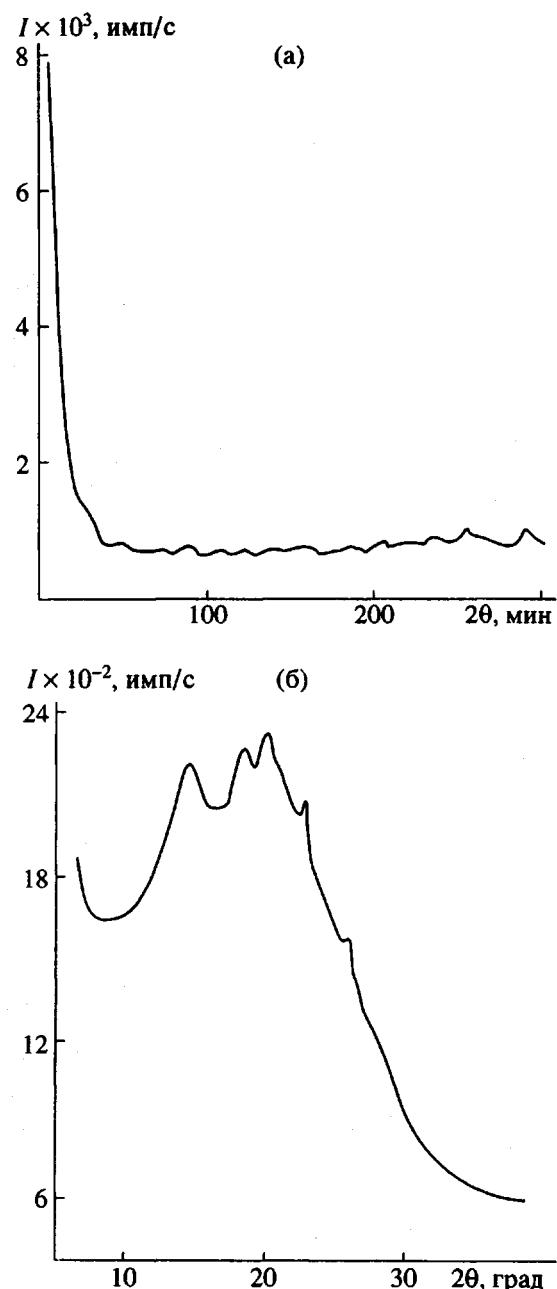


Рис. 5. Кривая малоуглового рассеяния рентгеновских лучей блочного ПАИ (а) и кривая рассеяния рентгеновских лучей в области больших углов (б).

Таким образом, совокупность описанных результатов в целом подтверждает представление о качественном изменении объемной структуры растворов при переходе через область  $\omega = 0.15$ . В то же время, судя по монотонному характеру кривой концентрационной зависимости поверхностного натяжения  $\gamma$  (табл. 1), структура поверхностного слоя растворов также изменяется монотонно, что можно количественно описать логарифмической зависимостью [17]

$$\ln[(\gamma - \gamma_2)/(\gamma_1 - \gamma_2)] = -b\omega, \quad (5)$$

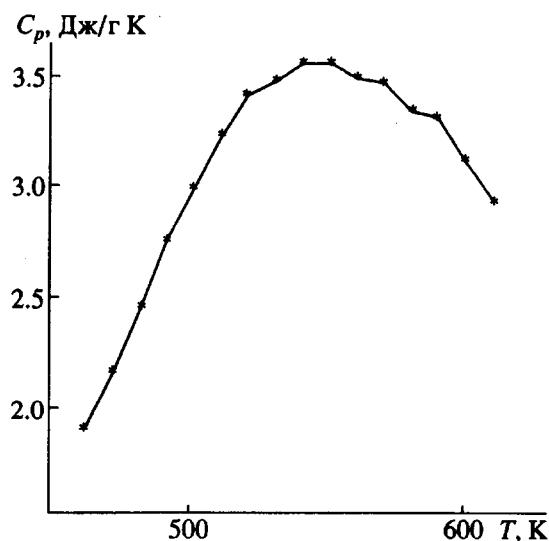


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости блочного ПАИ.

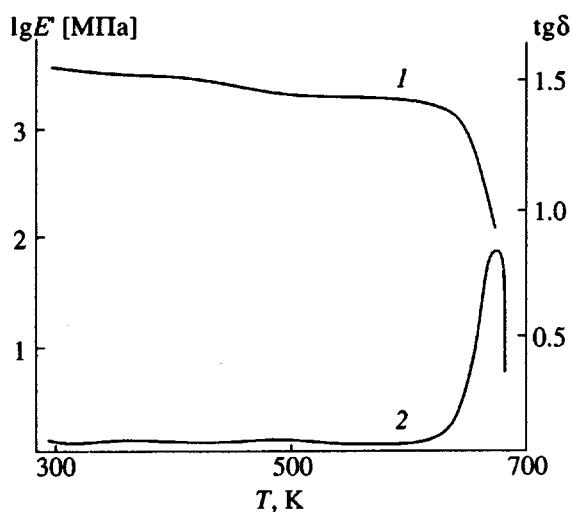


Рис. 7. Температурные зависимости динамического модуля Юнга (1) и механических потерь блочного ПАИ (2).

( $\gamma$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – значения поверхностного натяжения раствора, растворителя и полимера соответственно,  $b$  – эмпирическая константа), полагая  $\gamma_2 = (70 \pm 7) \times 10^{-5}$  н/см для блочного ПАИ-ТИБК.

#### Свойства ПАИ-ТИБК в блочном состоянии

Размытое асимметричное гало с признаками более тонкой структуры в области  $2\theta = 15^\circ - 22^\circ$  на кривой большеуглового рентгеновского рассеяния блочного ПАИ-ТИБК (рис. 5б) является характерным для стеклообразных полимеров со слабой межмолекулярной упорядоченностью [4, 18], а монотонный спад интенсивности на кривой малоуглового рентгеновского рассеяния

(рис. 5а) свидетельствует об отсутствии структурной микрогетерогенности на уровне десятков нанометров. Эти результаты можно считать естественным следствием ухудшения условий поперечной упаковки макромолекул ПАИ-ТИБК, симметрия которых нарушена громоздкими кардловыми фрагментами.

Ранее было показано [1 - 3], что повышение жесткости макромолекул ПАИ-ТИУК и ПАИ-ТИБК вследствие уменьшения количества "молекулярных шарниров" в диаминных фрагментах сопровождается закономерным ростом температуры стеклования  $T_g$ . Можно было ожидать поэтому для ПАИ-ТИБК более высокой  $T_g$  по сравнению с любым из исследованных ранее образцов ПАИ. Это предположение согласуется со стремительным ростом  $T_g$  растворов ПАИ-ТИБК по мере увеличения концентрации  $\phi$  (штриховая кривая 4 на рис. 2), однако наблюдаемое одновременно понижение скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  (кривая 5) дает основание считать, что величина  $\Delta C_p$  для блочного ПАИ-ТИБК может оказаться слишком малой для надежного определения  $T_g$  калориметрическими методами. Например, полагая повторяющееся звено цепи макромолекулы ПАИ-ТИБК состоящим из трех "малых бусинок" (две группы NHCO и один арильный фрагмент) и двух "больших бусинок" (имидный цикл и кардовый фрагмент) с универсальными значениями  $\Delta C_{p,b} = 11.7$  и 23.5 Дж/(моль К) соответственно [17], можно ожидать, что  $\Delta C_p = 81.9$  Дж/(моль К) = 0.130 Дж/(г К). Нетрудно видеть, что на фоне мощного подъема и последующего понижения теплоемкости в области  $T > 500$  (рис. 6) надежное определение  $T_g$  по скачку теплоемкости  $\Delta C_p$  (вполне сопоставимому с абсолютной погрешностью измерения  $C_p$ ) становится проблематичным. В то же время резкое падение динамического модуля упругости  $E'$  и четко выраженный максимум  $\text{tg } \delta$  в области 670 К (рис. 7) можно объяснить эффектом динамического стеклования ПАИ-ТИБК. Как и предполагалось, значение  $T_g = 670$  К для ПАИ-ТИБК оказалось наивысшим среди образцов ПАИ, исследованных до настоящего времени [1 - 3]. Обращает на себя внимание также весьма широкий температурный интервал работоспособности ПАИ-ТИБК (как видно из рис. 7, динамический модуль Юнга  $E'$  понижается не более, чем на 30% при повышении температуры от 300 до 600 К). Таким образом, по уровню термомеханических характеристик линейный (растворимый) ПАИ-ТИБК приближается к термически зациклизованным (нерасторимым) полииидам [19].

В заключение заметим, что значения коэффициента газопроницаемости  $K$  (6.1, 3.7, 1.4, 0.8 и 1.4 баррер соответственно для гелия, углекислого газа, кислорода, азота и аргона) для ПАИ-ТИБК, как и для ПАИ другой природы [4, 5], закономерно поникаются с ростом размера

молекулы газа, однако в ~2 раза выше по абсолютной величине. Этот результат полностью согласуется с представлением о разрыхлении упаковки макромолекул ПАИ-ТИБК громоздкими кардовыми фрагментами.

## ВЫВОДЫ

Область разбавленных растворов ПАИ-ТИБК в ДМАА ( $\phi < 0.12$ ) характеризуется эндотермическим процессом разрушения структуры растворителя, что проявляется в положительных значениях параметра термодинамического взаимодействия  $\chi$  и аномально высоких (сопоставимых с температурой плавления кристаллической фазы  $T_m$ ) значениях параметра  $T_0$  в уравнении Фогеля-Таммана для температурной зависимости вязкости.

Переход к области полуразбавленных растворов ( $\phi \geq 0.12$ ) протекает по механизму экзотермического образования сольватных оболочек из молекул ДМАА вокруг макромолекул полимера, что проявляется в отрицательных значениях параметра  $\chi$  и понижении параметра  $T_0$  до нормальных значений  $T_0 < T_g < T_m$ .

Высокая собственная жесткость кардового фрагмента цепи приводит к повышению температуры стеклования блочного ПАИ-ТИБК до  $T_g = 670$  К, а его громоздкие размеры создают стericкие препятствия для плотной упаковки макромолекул в поперечном направлении, что проявляется в повышении коэффициента газопроницаемости.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г.И. Легковой, В.Ф. Росовицкому и В.И. Штомпелю за помощь в проведении экспериментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалко В.П., Педосенко А.В., Замулина Л.И., Штомпель В.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2603.
2. Привалко В.П., Педосенко А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 753.
3. Privalko V.P., Pedosenko A.V., Zamulina L.I. // Ukr. Polym. J. 1992. V. I. № 1. P. 5.
4. Педосенко А.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1989.
5. Petrenko K.D., Zamulina L.I., Pedosenko A.V., Privalko V.P. // Gas Separ. Purif. 1990. V. 4. № 3. P. 87.
6. Privalko V.P. // Polymer. 1992. V. 33. № 11. P. 2452.
7. Privalko V.P. // Ukr. Polym. J. 1992. V. 1. № 2. P. 146.
8. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. Особенности синтеза и свойств кардовых полимеров. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1975. Т. 7.
9. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1977.
10. Типов Г.В., Хмеленко Г.И., Привалко В.П. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, С. 103.
11. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Майструк В.К. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 5. С. 1129.
12. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981. С. 85.
13. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953.
14. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л: Химия, 1986.
15. Berry G.C., Fox T.G. // Adv. Polym. Sci. 1968. V. 5. P. 261.
16. Ueberreiter K., Buhlke D. Der Behindert – und freiflüssige Zustand. Ber. Bunsenges. 1971. B. 75. № 11. S. 1221.
17. Lipatov Yu., Feinerman A. // J. Adhes. 1971. V. 3. № 1. P. 3.
18. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
19. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.

# The Characteristics of Cardo Poly(amide-imide) in Solution and Block

V. P. Privalko, N. D. Goryushina, L. I. Zamulina, V. V. Korskanov,  
K. V. Mudrak, A. A. Usenko, and R. L. Shapoval

*Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 252160 Ukraine*

**Abstract** – The characteristics of cardo poly(amide-imide) based on dichloroanhydride of trimelliteimido-*p*-benzoic acid and anilinefluorene were studied in solution and in block. It was shown that in the range of low concentration of the poly(amide-imide) in solution (<12%) the structure of solvent is disordered. Further dilution of semidiluted solutions is exothermic due to formation of solvate shells around macromolecules. In block, the polymer studied is amorphous and has the glass transition temperature 670 K.