

## VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY KOMBINOVANÉ S LINEÁRNÍMI POLYIMIDY

**PETR SYSEL<sup>a</sup>, HANA KOMPERTOVIČOVÁ<sup>a</sup>,  
RADANA ČECHOVÁ<sup>a</sup>, MARTINA  
TRAXMANDLOVÁ<sup>a</sup>, MARIE FRYČOVÁ<sup>a</sup>,  
KAREL FRIESS<sup>b</sup>, VLADIMÍR HYNEK<sup>b</sup>  
a MILAN ŠÍPEK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Ústav polymerů a <sup>b</sup> Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Petr.Sysel@vscht.cz

Klíčová slova: vysoce větvené polyimidy, lineární polyimidy

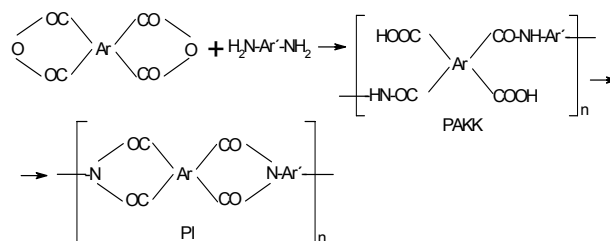
### Úvod

Aromatické polyimidy jsou řazeny mezi speciální polymery. Velká část lineárních aromatických polyimidů (PI) je v plně imidizovaném stavu nerozpustná a netavitelná. Přípravovány jsou proto dvoustupňově (obr. 1). V prvním stupni vzniká reakcí dianhydridu aromatické tetrakarboxylové kyseliny s aromatickým diaminem polyimidový prekurzor, polyamidkarboxylová kyselina (PAKK). V druhém kroku probíhá vlivem zvýšené teploty nebo působením dehydratačního činidla imidizace PAKK na PI (cit.<sup>1</sup>).

PI jsou ceněny zejména pro svou celkovou odolnost, kterou si zachovávají v širokém teplotním rozmezí (–100 až 200 °C). Nejčastěji jsou využívány v podobě tenkých vrstev (filmů) v mikroelektronice, leteckém průmyslu a jako polymerní membrány<sup>1</sup>.

K dalšímu rozšíření spektra vlastností a tudíž i aplikačních možností tohoto typu materiálů by mohlo přispět využití vysoce větvených polyimidů (VVPI) (cit.<sup>2</sup>). VVPI nabízejí spojení všestranné odolnosti PI s vlastnostmi vysoce větvených polymerů daných jejich jedinečnou strukturou. Vysoce větvené polymery se odlišují od lineárních zejména vysoce větvenou strukturou, deficitem zapletenin polymerních řetězců a velkým počtem koncových skupin<sup>3</sup>.

Rozšířený způsob přípravy VVPI vychází z monomerů typu A<sub>2</sub> a B<sub>3</sub>, kde A<sub>2</sub> je obvykle aromatický dianhydrid a B<sub>3</sub> aromatický triamin. V prvním reakčním kroku opět vzniká polyimidový prekurzor, vysoce větvená polyamidkarboxylová kyselina (VVPACK), který je v druhém stupni nejčastěji termicky převeden na VVPI (cit.<sup>2,4</sup>). Při použití trojfunkčního monomeru, jehož všechny funkční skupiny mají shodnou reaktivitu, však dochází v určité fázi reakce ke vzniku trojrozměrné polymerní



Obr. 1. Dvoustupňová příprava polyimidů

struktury (gelu) (cit.<sup>2,4</sup>). Problémy s tvorbou gelu nebyly pozorovány, jestliže byl použit jako trojfunkční monomer 2,4,6-triaminopyrimidin (TAP), pravděpodobně z důvodu odlišné reaktivity aminoskupin v poloze 2 a polohách 4 a 6 (cit.<sup>5,6</sup>).

VVPI ale často poskytují produkty s omezenou filmtvorností z důvodu deficitu zapletenin polymerních řetězců. V pracích<sup>4,6</sup> byla mechanická stabilita VVPI zlepšena jejich zesíťováním. Ačkoliv v literatuře nebyl nalezen přímý podpůrný argument, lze se domnívat, že k příznivému ovlivnění mechanických, ale i dalších vlastností VVPI, by mohla vést též jejich kombinace s lineárními polyimidy. V této práci proto byla studována příprava a některé vlastnosti takovýchto polymerních materiálů.

### Experimentální část

#### Chemikálie

4,4'-Oxydi(ftalanhydrid) (ODPA) (Chriskev, USA) byl před použitím sušen za tlaku 30 Pa po dobu 5 h při 180 °C. 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) (Aldrich, Česká republika) byl sublimován. 4,4'-Oxydianilin (ODA) (Aldrich) byl použit bez dalšího čištění. N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) (Merck, Česká republika) byl míchán 24 h s oxidem fosforečným a poté vakuově předestilován.

#### Příprava

Skleněné nádoby použité pro přípravu polymerních materiálů bylo po dobu přibližně 3 h sušeno při 120 °C, aby byla v co nejvyšší míře odstraněna vlhkost absorbovaná ve skle.

Polyamidkarboxylová kyselina (PAKK) a vysoce větvená polyamidkarboxylová kyselina (VVPACK) byly připraveny v 250 ml dvouhrdlé baňce s kulatým dnem opatřené magnetickým míchadlem a nástavcem pro převod/odvod dusíku.

Při přípravě PAKK na bázi ODPa a ODA bylo v baňce rozpuštěno za laboratorní teploty 5,82 g ODA (0,029 mol) v 50 ml NMP. Poté bylo do roztoku přidáno 9,01 g (0,029 mol) ODPa a doplněn NMP tak, aby vznikl 10 hm.% roztok PAKK. Reakční směs byla míchána pod dusíkovou atmosférou při laboratorní teplotě 24 h. Při přípravě VVPAKK na bázi ODPa a TAP bylo v baňce rozpuštěno 10,68 g (0,034 mol) ODPa v NMP při 60 °C. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo přidáno 4,32 g (0,034 mol) TAP a doplněn NMP tak, aby vznikl 15 hm.% roztok VVPAKK. Po rozpuštění TAP byla reakční směs míchána pod dusíkovou atmosférou 24 h.

PAKK a VVPAKK byly použity přímo jako roztoky nebo po vysrážení do destilované vody jako pevné látky. Vysrážené produkty byly využity pro stanovení limitních viskozitních čísel.

Roztok PAKK, resp. VVPAKK nebo směsné roztoky vzniklé jejich kombinací ve vypočtených množstvích byly nanášeny na skleněnou podložku v podobě tenké vrstvy o tloušťce desetin mm. Nanášená vrstva byla podrobena termické expozici v sušárně v režimu 60 °C/12 h, 100 °C/1 h, 150 °C/1 h, 200 °C/2 h a 230 °C/1 h. Tloušťka samonosných filmů byla přibližně 0,05 mm.

## Charakterizace

Infračervená analýza (IČ) byla provedena na FTIR spektrometru Nicolet 740. Pro charakterizaci termooxidací stability připravených filmů na přístroji TG-750 Stanton-Redcroft byla použita termogravimetrická analýza (TGA) v dynamickém uspořádání s rychlostí ohřevu 10 °C min<sup>-1</sup> v atmosféře vzduchu. Dynamicko-mechanická analýza (DMA) byla prováděna na přístroji DMA DX04T (RIM, Lázně Bohdaneč) při frekvenci 1 Hz v teplotním intervalu laboratorní teplota až 400 °C s teplotním gradientem 3 °C min<sup>-1</sup>. Mechanické vlastnosti byly testovány na přístroji Instron Universal Testing Machine, model 3365, při pracovní rychlosti 10 mm min<sup>-1</sup> za laboratorní teploty. Byla studována odolnost připravených materiálů NMP, methanolu a toluenu (film byl sušen 3 h při 100 °C, zvážen a ponořen do příslušného média; po 20 dnech byl z rozpouštědla vyjmut a znovu zvážen). Kinetická viskozita roztoků PAKK a VVPAKK v NMP byla měřena v kapilárním viskozimetru při 20 °C. Limitní viskozitní číslo bylo získáno na základě viskozimetrických dat naměřených v kapilárním viskozimetru při 25 °C. Jako rozpouštědlo byl použit destilovaný NMP. Ke stanovení koeficientů propustnosti vybraných médií testovanými materiály byla použita diferenciální aparatura s tepelně vodivostní detekcí.

## Výsledky a diskuse

### Výběr monomerů

V laboratorním měřítku se VVPI velmi často připravují z monomerů A<sub>2</sub> a B<sub>3</sub>. Kombinace dvoj- a trojfunkční-

ho monomeru však předurčuje při použití standardních podmínek přípravy PI (tj. přidání celého množství jednoho monomeru v pevném stavu k roztoku druhého monomeru) vznik trojrozměrného produktu. Jeho tvorbě je obvykle čeleno pomalým přikapáváním zředěného roztoku jednoho monomeru ke zředěnému roztoku druhého monomeru<sup>2,4</sup>. Takový postup je však obtížně přijatelný pro přípravu VVPI ve větším měřítku.

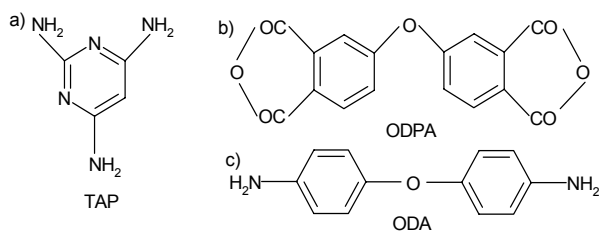
Určitým řešením tohoto problému je využití trojfunkčního monomeru typu BB'<sub>2</sub> místo B<sub>3</sub>. Monomer BB'<sub>2</sub> zahrnuje funkční skupiny stejného druhu, avšak s různou reaktivitou danou odlišným chemickým okolím v příslušné molekule. Vhodným monomerem tohoto typu, který byl pro přípravu VVPI použit i v této práci, je 2,4,6-triaminopyrimidin (TAP) (obr. 2a). Na základě analýzy modelových reakcí nízkomolekulárních látek byl podpořen názor na rozdílnou reaktivitu aminoskupin TAP v poloze 2, resp. 4 a 6 (cit.<sup>5,6</sup>). Ale v důsledku rozdílu reaktivity uvedených skupin lze očekávat vznik větveného polymerního produktu s výrazně nepravidelnou strukturou.

Jako monomer typu A<sub>2</sub> byl pro přípravu VVPI v této práci použit 4,4'-oxydi(ftalanhydrid) (ODPA) (obr. 2b). Flexibilní propojení aromatických jader etherovým můstkem v jeho molekule by mohlo příznivě ovlivnit kvalitu z něj připravovaných materiálů.

PI byl připraven na bázi monomerů ODPa a 4,4'-oxydianilinu (ODA) (obr. 2c). Komponenty pro přípravu PI byly vybírány s cílem, aby tento polymer byl co nejvíce mísitelný s VVPI a tím byla zvýšena pravděpodobnost uspokojivých vlastností finálních produktů vzniklých kombinací lineární a vysoce větvené složky. V práci<sup>7</sup> je vyřčena hypotéza, že zvýšenou mísitelností PI při jejich vzájemné kombinaci lze očekávat právě při použití shodné dianhydridové komponenty.

Všechny tři monomery (TAP, ODPa a ODA) jsou komerčně dostupné. ODA je využíván pro přípravu v praxi hojně využívaného polyimidu Kapton produkovaného firmou DuPont.

PAKK na bázi ODPa a ODA [PAKK(ODPa-ODA)] byla syntetizována reakcí dianhydridu s diaminem v molárním poměru 1:1. Nejdříve byl rozpuštěn diamin v NMP a poté do roztoku přidán dianhydrid v pevném stavu. Toto pořadí bylo použito záměrně, aby bylo v co největší míře zamezeno hydrolyze dianhydridu. Dále je výhodou tohoto postupu lepší rozpustnost ODPa v roztoku diaminu než v samotném NMP. Možnost hydro-



Obr. 2. Použité monomery

lýzy dianhydridu se snížila i tím, že reakce byla prováděna pod inertní atmosférou. Reakční směs byla míchána 24 h, což je dostatečná doba k proběhnutí redistribučních reakcí PAKK a tudíž k získání PAKK s nejpravděpodobnější distribucí molárních hmotností<sup>1</sup>.

Dále byla připravena VVPAKK na bázi ODPa a TAP [VVPAKK(ODPA-TAP)]. Monomery byly dávkovány v molárním poměru 1:1. Použitým molárním poměrem monomerů lze ovlivňovat druh, případně poměrné zastoupení koncových skupin VVPAKK. Je-li poměr dianhydridu a triaminu 2:1, vznikají produkty terminované anhydridovými skupinami, při poměru 1:1 vznikají produkty terminované aminoskupinami. Důvodem pro přípravu produktu převážně končeného aminoskupinami byla jejich deklarovaná vyšší termická stabilita ve srovnání s VVPI končenými anhydridovými skupinami<sup>2,4</sup>. Při přípravě VVPAKK(ODPA-TAP) nemohl být použit běžný postup, při kterém je anhydridová komponenta přidávána k roztoku aminu. TAP je totiž v NMP nerozpustný i za zvýšené teploty. Proto byl nejdříve rozpuštěn ODPa při 60 °C a po ochlazení roztoku na laboratorní teplotu byl přidán TAP najednou v práškové formě. Vzhledem k tomu, že pro přípravu VVPAKK ještě není zcela ujednocen názor na volbu reakčních podmínek, byla v analogii s PAKK zvolena reakční doba opět 24 h.

Připravené roztoky PAKK a VVPAKK jsou kapaliny žluto-hnědého zbarvení. Byla stanovena kinematická viskozita 10 hm.% roztoku PAKK(ODPA-ODA) v NMP  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a 15 hm.% roztoku VVPAKK(ODPA-TAP) v NMP  $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Výrazně vyšší dosažená hodnota pro PAKK oproti VVPAKK je dána zejména vysokou četností zapletení jejich polymerních řetězců. Diference kinematických viskozit byla alespoň částečně eliminována použitím koncentrovanějšího roztoku VVPAKK. Svou roli sehrává i pravděpodobně vyšší molární hmotnost PAKK, na což lze usuzovat ze zjištěných limitních viskozitních čísel. Hodnota limitního viskozitního čísla pro PAKK(ODPA-ODA) činí  $31,2 \text{ ml g}^{-1}$ , zatímco pro VVPAKK(ODPA-TAP) pouze  $6,70 \text{ ml g}^{-1}$ .

Pro posouzení struktury připravené PAKK a VVPAKK byla použita IČ analýza. Ve spektru PAKK(ODPA-ODA) byl nalezen pás s maximem při  $1673 \text{ cm}^{-1}$  a ve spektru VVPAKK(ODPA-TAP) při  $1675 \text{ cm}^{-1}$ , které náležejí vibracím amidových skupin. Široký pás nad  $3000 \text{ cm}^{-1}$  zahrnuje příspěvek karboxylových skupin. Je zajímavé, že ve spektru VVPAKK(ODPA-TAP) byly nalezeny nevýrazné pásy příslušející odpovídajícímu VVPI ( $1788$  a  $1731 \text{ cm}^{-1}$  vibrace karboxylových skupin a  $1387 \text{ cm}^{-1}$  vibrace vazby C-N v imidových skupinách). Je známo, že nelze připravit 100% polyimidový prekurzor bez jistého stupně imidizace<sup>1</sup>. Dle výsledků IČ analýzy je rozsah imidizace VVPAKK(ODPA-TAP) za laboratorní teploty vyšší než PAKK(ODPA-ODA).

Analýza VVPAKK(ODPA-TAP) metodou <sup>1</sup>H NMR, na jejímž základě by bylo možno postihnout stupeň větvení připraveného produktu, neposkytla v dostatečné míře potřebné podklady.

## Příprava a charakterizace polymerních materiálů vzniklých kombinací VVPAKK a PAKK

Výchozími komponentami byly 15 hm.% roztok VVPAKK(ODPA-TAP) a 10 hm.% roztok PAKK(ODPA-ODA). Vzhledem k tomu, že volba hmotnostních poměrů obou složek nemohla být podpořena literárními ani vlastními zkušenostmi, bylo snahou pokrýt základní rozsah složení finálních materiálů. Byly připraveny materiály, v nichž byly kombinovány VVPAKK s PAKK v hmotnostních poměrech 3:1, 1:1 a 1:3.

Po smísení komponent byla směs nanášena na skleněnou destičku a v cirkulační sušárně podrobena termické imidizaci při 60 °C/16 h (dojde k odstranění většiny rozpouštědla) a poté při postupně se zvyšujících teplotách (viz experimentální část), finálně 230 °C/1 h. Na základě analýzy IČ spekter připravených materiálů je zřejmé, že tato termická expozice je dostatečná k prakticky úplnému převedení polyimidových prekurzorů do plně imidizovaného stavu. Finální materiály jsou pak označovány jako VVPI3/PI1, VVPI1/PI1 a VVPI1/PI3. Všechny sledované charakteristiky byly konfrontovány s vlastnostmi samotných VVPI(ODPA-TAP) a PI(ODPA-ODA).

Byla též specifikována doba, po kterou by směsi PAKK a VVPAKK měly být míchány před nanesením na podložku, aby došlo k dostatečnému promísení fází. Byl testován časový interval 15 min až 72 h. Filmy připravené ze směsí míchaných po nejkratší době byly mírně opalescentní a měly do určité míry vzhled pomerančové kůry. Ostatní filmy byly transparentní. V časovém intervalu 3 až 72 h již nebyly pozorovány změny v charakteru materiálů, a proto byla používána doba míchání 3 h.

Všechny připravené polymerní materiály poskytly celistvé, transparentní, nažloutlé filmy. Jejich tloušťka se pohybovala v rozmezí 0,03–0,07 mm. Pro posouzení jejich struktury byla použita IČ analýza. Ve spektrech materiálů VVPI1/PI3, VVPI1/PI1 a VVPI3/PI1 jsou zřetelné pásy odpovídající vibracím karboxylových skupin v (v intervalech  $1780$ – $1788 \text{ cm}^{-1}$  a  $1723$ – $1726 \text{ cm}^{-1}$ ) a vazeb C-N ( $1381$ – $1384 \text{ cm}^{-1}$ ) v imidových skupinách. U materiálu VVPI3/PI1 byl zaznamenán minoritní pás při  $1672 \text{ cm}^{-1}$ , který náleží amidové skupině v polyimidovém prekurzoru. To znamená, že tento materiál nebyl na rozdíl od dalších dvou úplně imidizován.

Materiály byly dále charakterizovány metodou dynamicko-mechanické analýzy. Ze získané závislosti ztrátového činitele na teplotě byla vyhodnocena teplota skelného přechodu  $T_g$ . V případě směsí polymerů lze z charakteru získané závislosti usuzovat na mísitelnost složek. Zcela mísitelné směsi vykazují jednu hodnotu  $T_g$  ležící v oblasti mezi hodnotami pro jednotlivé složky směsi. Naopak nemísitelné směsi by měly vykazovat dvě hodnoty  $T_g$  přibližně odpovídající  $T_g$  vstupních složek. Pro VVPI(ODPA-TAP) byla  $T_g$  stanovena 274 °C a pro PI(ODPA-ODA) 261 °C. Pro směsi VVPI a PI byly ve všech případech získány záznamy s jedním širokým pásem v oblasti 200 až 350 °C. Pás je výrazně širší než v záznamech pro jednotlivé

Tabulka I  
Termooxidační vlastnosti připravených materiálů

Materiál	T [°C] při úbytku materiálu 5 až 20 hm.%			
	5	10	15	20
VVPI(ODPA-TAP)	314	400	467	517
PI(ODPA-ODA)	333	595	634	653
VVPI3/PI1	261	355	444	494
VVPI1/PI1	302	413	479	526
VVPI1/PI3	318	498	560	611

vé složky a navíc není hladký. Interpretace nevýrazných lokálních maxim je však problematická. Proto bylo vyhodnoceno pouze hlavní maximum širokého pásu, které se pohybuje okolo 270 °C. Rozšíření pásu k nižším i vyšším teplotám může být způsobeno jednak narušením uspořádanosti struktury jedné fáze přidávkem fáze druhé a jednak vznikem určitého podílu nových polymerních struktur s výrazněji odlišnými  $T_g$ . Pro druhé zdůvodnění se jako podpůrný argument nabízí skutečnost, že po smísení roztoků lineárních polyimidových prekurzorů může docházet mezi oběma PAKK k časově závislým výměnným reakcím, v jejichž důsledku se mění jejich chemické složení<sup>1</sup>.

Stanovení termooxidační stability bylo prováděno pomocí termogravimetrické analýzy v dynamickém uspořádání. Materiály ve formě filmů byly analyzovány v rozsahu laboratorní teplota až 800 °C s teplotním gradientem 10 °C min<sup>-1</sup> v atmosféře vzduchu. Byly vyhodnoceny teploty, při kterých dochází k úbytku 5 až 20 hm.% materiálu (tabulka I).

PI(ODPA-ODA) vykazuje vyšší termooxidační stabilitu než VVPI(ODPA-TAP). Svou roli může hrát přítomnost TAP ve struktuře VVPI, dále pak i rozdíl v uspořádání makromolekul VVPI a PI. V souladu se zjištěními týkajícími se stability PI a VVPI klesá termooxidační stabilita kombinovaných materiálů se zvyšujícím se podílem vysoce větvené složky.

Hodnoty modulu v tahu, pevnosti v tahu a tažnosti sledovaných materiálů jsou shrnuty v tabulce II.

Byla zjištěna větší hodnota modulu a pevnosti v tahu a nižší tažnost VVPI(ODPA-TAP) ve srovnání s PI

Tabulka II  
Mechanické vlastnosti připravených materiálů

Materiál	Modul [GPa]	Pevnost [MPa]	Tažnost [%]
VVPI(ODPA-TAP)	3,1	168	9
PI(ODPA-ODA)	2,0	89	17
VVPI3/PI1	4,7	143	5
VVPI1/PI1	6,6	139	6
VVPI1/PI3	1,7	196	20

(ODPA-ODA). Tato relace se odrazila i u hodnot získaných pro kombinované materiály. Při obsahu vysoce větvené složky 25 hm.% se modul a tažnost blíží hodnotám pro PI(ODPA-ODA). Při obsahu 50 a 75 hm.% jsou již dosažené parametry výrazně ovlivněny přítomností VVPI (ODPA-TAP).

Bylo sledováno chování připravených materiálů v methanolu, toluenu a NMP. VVPI(ODPA-TAP) zvýšil po expozici 23 dnů v methanolu hmotnost přibližně o 12 %, v toluenu a v NMP o 2 %, PI(ODPA-ODA) v methanolu o 6 %, v toluenu a NMP o 1 %. V souladu s tím se u kombinovaných materiálů zvýšila hmotnost v methanolu o 6–10 %, v toluenu a NMP byl přírůstek nižší.

Transportní vlastnosti membrán na bázi připravených materiálů byly měřeny na diferenciálním permeamtru. Byly stanoveny koeficienty propustnosti pro dusík, kyslík a oxid uhličitý (tabulka III). Pro methanol a toluen vykazovaly materiály propustnost pod hranici kvantifikovatelnosti.

Tabulka III  
Transportní vlastnosti připravených materiálů

Materiál	Koeficient propustnosti [10 <sup>17</sup> m <sup>2</sup> Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]		
	dusík	kyslík	oxid uhličitý
VVPI(ODPA-TAP)	10,6	26,1	21,3
PI(ODPA-ODA)	---	11,7	9,4
VVPI3/PI1	24,2	23,6	18,8
VVPI1/PI1	30,4	27,3	22,0
VVPI1/PI3	14,6	13,4	10,9

Hodnoty koeficientů propustnosti všech tří plynů membránou na bázi VVPI1/PI3 jsou nižší oproti VVPI1/PI1 a VVPI3/PI1. Při obsahu 25 hm.% vysoce větvené složky se propustnosti spíše blíží PI(ODPA-ODA), vyšší obsah pak napomáhá k navýšení uvedeného parametru. Byl tak podpořen předpoklad, že použití VVPI k přípravě polyimidových membrán by mohlo znamenat zvýšení toku médií skrze tyto membrány. Na základě počítačových simulací byla vyvozena myšlenka, že vysoce větvené polymery s rigidní strukturou, tj. i VVPI, obsahují kavity přibližně atomární velikosti, které mohou přispívat k volnému objemu polymeru. Na základě toho pak mohou být ovlivněny i vlastnosti závislé na volném objemu, včetně permeability<sup>4</sup>.

*Tato práce byla podpořena GA ČR 203/06/1086 a výzkumnými záměry MSM 6046137302 a 6046137307.*

#### LITERATURA

1. Sroog C. A.: Prog. Polym. Sci. 16, 561 (1991).
2. Fang J., Kita H., Okamoto K.: Macromolecules 33, 4639 (2000).

3. Gao C., Yan D.: *Prog. Polym. Sci.* 29, 183 (2004).
4. Fang J., Kita H., Okamoto K.: *J. Membr. Sci.* 182, 245 (2001).
5. Liu Y., Chung T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, 4563 (2002).
6. Sysel P., Kotek J., Peter J., Hobzová R., Šnáblová-Fryčová M., Hynek V., Friess K., Šípek M., Brizou A.: *Plasty Kauc.* 42, (5-6), 6 (2005).
7. Chung T., Vora R. H., Jaffe M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 29, 1213 (1991).

**P. Sysel<sup>a</sup>, H. Kompertová<sup>a</sup>, R. Čechová<sup>a</sup>, M. Traxmandlová<sup>a</sup>, M. Fryčová<sup>a</sup>, K. Friess<sup>b</sup>, V. Hynek<sup>b</sup>, and M. Šípek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Polymers and* <sup>b</sup>*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic*):  
**Hyperbranched Polyimides Combined with Linear Polyimides**

This work deals with a study of the preparation and characterization of polymeric materials based on the combination of linear and hyperbranched polyimides. The bifunctional 4,4'-oxydiphthalic anhydride and trifunctional 2,4,6-triaminopyrimidine were used for the preparation of hyperbranched polyimide and 4,4'-oxydiphthalic anhydride and 4,4'-oxydianiline for the preparation of linear polyimide. The combined materials were prepared in the form of self-standing films. The weight content of hyperbranched moieties was 25, 50 and 75 wt.%. The tensile strength and modulus of elasticity and also the coefficients of permeability of gases were increasing and the thermooxidative stability decreasing with an increase in the content of hyperbranched polyimide.