

Verwerkbare hoogwaardige polyamiden

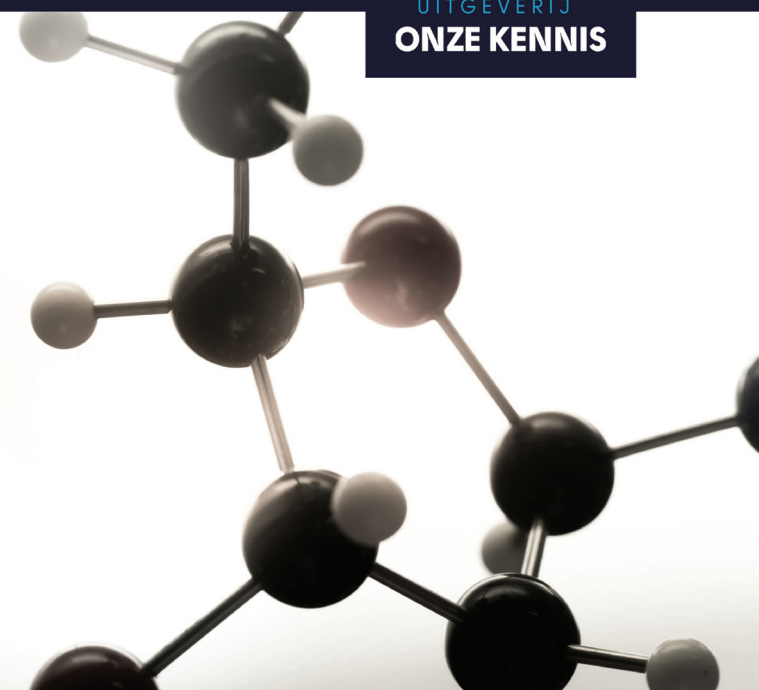
Het doel van dit boek is om het gebruik van cyclopentanon te benadrukken als een uitgangsmateriaal voor het ontwerpen en produceren van verschillende differentiële monomeren zoals aromatische diaminen, dizuren die worden gebruikt om aromatische hoge prestatie polyamiden te synthetiseren. Belangrijke overwegingen bij het ontwerpen van monomeren zijn: i) meta-koppeling introduceert "knikken" in de hoofdketen die de stijfheid van de polyamide ruggengraat verminderen en het verpakken remmen, waardoor de onderlinge keteninteracties die leiden tot een betere oplosbaarheid verminderen, ii) de aanwezigheid van cardo cyclopentane ring in de polyamide ruggengraat vermindert sterke moleculaire interacties van stiftketenige aromatische polyamiden, die een effectief kettingscheidingseffect hebben en die bijdragen tot een betere verwerkbaarheid, iii) de aanwezigheid van een flexibele methylgroep op de aromatische ring biedt asymmetrie aan de polyamide ruggengraat, wat leidt tot constitutioneel isomerisme, wat interessante eigenschappen aan de polyamiden zou kunnen geven. Het tweede doel van dit boek is om het onderzochte effect van de incorporatie van pendent of cardo cyclopentane ring op de eigenschappen van polyamiden te presenteren, zoals oplosbaarheid, inherente viscositeit, kristalliniteit, glasovergangstemperatuur en thermische stabiliteit.

Dr. Anil Ghanwat werkt momenteel als Associate Professor in School of Chemical Sciences, Punyashlok Ahilyadevi Holkar, Solapur University, Solapur, Maharashtra, India.

Dr. Sanjay Ankushrao heeft gewerkt als assistent-professor, afdeling Scheikunde, Vivekanand College, Kolhapur (Autonoom), Maharashtra, India.



UITGEVERIJ
ONZE KENNIS



Verwerkbare hoogwaardige polyamiden

Synthese, karakterisering en eigenschap van verwerkbare hoge prestatie polyamiden die cardo-deeltjes bevatten

Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat

**Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat**

Verwerkbare hoogwaardige polyamiden

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat**

Verwerkbare hoogwaardige polyamiden

**Synthese, karakterisering en eigenschap van
verwerkbare hoge prestatie polyamiden die cardo-
deeltjes bevatten**

FOR AUTHOR USE ONLY

ScienciaScripts

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

This book is a translation from the original published under ISBN 978-620-2-56517-2.

Publisher:

Sciencia Scripts

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-2-50890-2

Copyright © Sanjay Ankushrao, Anil Ghanwat

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

Voorwoord

Dit boek is voornamelijk gericht op afgestudeerden, studenten en onderzoekers op het gebied van de polymeerchemie aan het begin van hun onderzoekscarrière. Het belangrijkste doel is om enkele van de synthetische paden die gebruikt worden bij de aromatische polyamidesynthese met hoge prestaties onder hun aandacht te brengen. High Performance Polyamides is een van de specialiteiten binnen de polymeerkunde. Deze aromatische polyamiden worden gebruikt als zeer sterke en vlamwerende vezels en coatings, met toepassingen in de lucht- en ruimtevaartindustrie, kogelwerende kogelvrije kogelvrije vesten, beschermende kleding, sportweefsels, elektrische isolatie, asbestvervangers, en industriële filters, enz.

Het hele gebied van hoogwaardige polyamidesynthese kon niet worden behandeld in een boek van deze omvang. Een groot deel van het boek gaat over de basisprincipes van de hoogwaardige polymeerchemie, over de reacties en de routes die leiden tot de vorming van verschillende monomeren zoals diaminen en diaciden. Ook is er meer nadruk gelegd op de synthese van diverse polyamiden door gebruik te maken van nieuw ontworpen en gesynthetiseerde monomeren. De karakteristieken en eigendomsstudie van alle polyamiden en hun structuur-eigenschapsrelatie is uitgelegd, wat nieuwe onderzoekers helpt om het ontwerp en de synthese van monomeer en polyamiden daarvan te leren naar gelang de behoefte en de toepassingen.

We willen deze gelegenheid aangrijpen om onze familie en vrienden te bedanken voor de voortdurende steun tijdens het werk van dit boek. Onze speciale dank gaat uit naar alle management medewerkers en collega's van de School of Chemical Sciences, Punyashlok Ahilyadevi Holkar Solapur University, Solapur en Vivekanand College (Autonoom), Kolhapur, Maharashtra, India.

FOR AUTHOR USE ONLY

Hoofdstuk-1: Inleiding

1.1 Inleiding tot de polymeren

De ontdekking van de mens voor nieuwe en verbeterde materialen is in de loop van de tijd uitgebreid en het kan worden gezegd dat het onsterfelijk is. De materialen die in de loop der tijd bekend zijn geworden en geaccepteerd zijn sinds het ontstaan van de mens op de moederplaneet, de aarde: stukjes rots, zand, aarde, stenen en diverse keramische voorwerpen; huiden en botten van dieren; hoorns, spijkers; bladeren, hout en plantaardige vezels, die gras en katoen, kokos, stro, hennep, jute, wol, haar en vele andere vezels van plantaardige en dierlijke oorsprong bedekken; zijden vezels van insecten; natuurlijke lijm/filmvormende gommen en harsen (b.v.g. agar, hars, algen, schellak, enz.); fossiele brandstoffen, nl. bruinkool, steenkool, aardgas en aardolie; kwarts, glas, metalen en legeringen gewonnen uit mineralen en ertsen. Polymeren, als een klasse van materialen met potentieel voor gebruik als harsen, kunststoffen, rubbers en composieten, en als laminaten, lijmen en coatings kwamen bijna aan het einde van de reeks ontdekkingen en ontwikkelingen van materialen. De ontwikkeling van de wetenschap van materialen en polymeren op basis van polymeren heeft in het tweede en derde decennium van de twintigste eeuw echt zijn begin en vooruitgang gehad.

Hoewel polymeren pas zeer laat in de keten van materialen zijn geïntroduceerd, nemen ze vandaag de dag een belangrijke plaats in en nemen ze een cruciale plaats in op onze materiaalkaart. Wat betreft de toepassingsvooruitzichten, prestatiekenmerken, eigenschappen en diversiteit, bieden ze een nieuwigheid en veelzijdigheid die met geen enkel ander materiaal kan worden geëvenaard. Polymeren zijn diep en breed gegaan in het vormgeven van de nu een dag menselijke beschaving en cultuur. Hoewel wetenschappers, met name de chemici, vroeger spraken over polymeren uit het begin van de twintigste eeuw, bleef er veel verwarring bestaan over het basisbegrip van de structuren van polymeermoleculen. Het was een gemeenschappelijke ervaring

voor scheikundigen die met polymeren werkten, dat de meeste van dergelijke materialen zeer stroperig en kleverig waren onder smelt- of oplossingsomstandigheden. Men kon ze gemakkelijk in fijne filamenten trekken of de smelt of oplossing in dunne lagen verspreiden. In oplossing werden ze meer herkend als colloïden of geassocieerde moleculen. Pogingen om hun moleculaire gewichten te vinden uit verdunde oplossingen in geschikte oplosmiddelen door middel van cryoscopie leverden vaak twijfelachtige en onzekere en soms zeer hoge waarden op. Voor cellulosederivaten, rayon en natuurlijk rubber werden molecuulgewichten van 45.000-50.000 of zelfs hoger gemeten. Zulke hoge molecuulgewichten realiseerden zich dat de relevante polymeermoleculen echt heel groot waren; maar dit ding werd niet geaccepteerd gezien een totaal gebrek aan structureel concept over zulke grote of grote moleculen. De chemici bleven de voorkeur geven aan het concept van grote associaties van veel kleinere moleculen met korte keten- of cyclische structuren. Een staat van groeiende crisis en verwarring gaf een nieuwe stimulans aan het denken over de vorm, grootte, complexiteit en gedragspatronen van de moleculaire systemen die polymeren worden genoemd [1, 2].

Polymeren vormen een zeer belangrijke klasse van materialen, zonder welke het leven erg moeilijk lijkt te zijn. Het Polymeer is een Grieks woord (poly betekent veel of veel en mer betekent een deel), en vertegenwoordigt een groot molecuul dat is opgebouwd door het herhalen van structurele eenheden van dezelfde of verschillende moleculen die verbonden zijn door covalente chemische bindingen. Met andere woorden, polymeren zijn enorme moleculen met een hoog moleculair gewicht, macromoleculen genaamd, die worden gemaakt door een groot aantal kleine moleculen, monomeren genaamd, aan elkaar te koppelen. De reactie waarbij monomeren zich associëren en een polymeer vormen staat bekend als polymerisatie. Polymeren zijn stoffen waarin moleculen een hogere molaire massa hebben met verschillende fysische en chemische eigenschappen.

1.1.1 Classificatie van polymeren

- **Gebaseerd op de bron van het polymeer**

- a) **Natuurlijke polymeren:** Dit zijn natuurlijk voorkomende polymeren die afkomstig zijn van planten en dieren, zoals eiwitten, cellulose, zetmeel, harsen en rubber.
- b) **Semi-synthetische polymeren:** Deze polymeren zijn afgeleid van natuurlijke polymeren door enkele chemische modificaties, zoals cellulosederivaten als celluloseacetaat, cellulosenittraat, enz.
- c) **Synthetische polymeren:** Synthetische polymeren zijn synthetische polymeren die worden gesynthetiseerd in de laboratoria of industrieën die in het dagelijks leven worden gebruikt, bijvoorbeeld polyethyleen, polyvinylchloride, nylon, terylene, teflonbakeliet, synthetische vezels (nylon 6, 6), synthetische rubbers (Buna-S), polypropyleen, enz.

- **Gebaseerd op de ruggengraat van de polymeerketen**

- a) **Organisch Polymeer:** Een polymeer waarvan de ruggengraatketen fundamenteel is opgebouwd uit koolstofatomen, wordt aangeduid als organisch polymeer. De atomen die aan de zijdelingse valenties van de ruggengraatkoolstof vastzitten, zijn meestal die van waterstof, zuurstof, stikstof, enz. De meeste synthetische polymeren zijn organisch.
- b) **Anorganische polymeren:** Een polymeer waarvan de ruggengraat geen koolstofatoom bevat, wordt anorganische polymeren genoemd.

Bijvoorbeeld glas, siliconenrubber, zeolieten, polyfosgeen, zwavelnitride, enz.

- **Gebaseerd op de structuur van polymeren**

- a) **Lineaire polymeren:** Deze polymeren bevatten lange en rechte ketens. Lineaire polymeren zijn relatief zachte, vaak rubberachtige stoffen die bij verhitting vaak zacht worden (of smelten) en oplossen in bepaalde oplosmiddelen, zoals hoge dichtheid polyethyleen, lineair PVC, polystyreen, enz.

- b) **Vertakte polymeren:** Deze polymeren bestaan uit lineaire ketens met enkele vertakkingen, zoals polyethyleen met lage dichtheid, zetmeel, glycogeen, enz.
- c) **Gekoppelde polymeren:** Deze worden meestal gevormd uit bi-functionele en tri-functionele monomeren en bestaan uit sterke covalente bindingen tussen talrijke lineaire polymeerketens. Cross-linked polymeren zijn onschadelijk en onoplosbaar. Bijvoorbeeld gevulcaniseerd rubber, ureum-formaldehydesharsen, fenol-formaldehyde, melamineformaldehyde, epoxyhars, enz.

• **Gebaseerd op de samenstelling van polymeren**

- a) **Homopolymeer:** Een polymeer dat het resultaat is van de polymerisatie van één enkel type monomeer.
- b) **Copolymeer:** Wanneer twee verschillende soorten monomeren in dezelfde polymeerketen met elkaar verbonden zijn, wordt het polymeer een copolymeer genoemd. Een copolymeer is een polymeer dat is afgeleid van twee (of meer) monomeren.

Bijvoorbeeld SBR, nitrilrubber, styreen-acrylonitril, styreen-isopreen-styreen (SIS) en ethyleenvinylacetaat, enz.

Er zijn vier subtypes van copolymeren

- i. **Willekeurig Copolymeer:** In deze polymeren kunnen de twee monomeren een willekeurige volgorde volgen.
- ii. **Afwisselend Copolymeer:** in deze polymeren zijn de twee monomeren afwisselend gerangschikt.
- iii. **Blokopolymeer:** Een blokopolymeer kan worden gesynthetiseerd door gecontroleerde polymerisatie van één monomeer gevolgd door ketenverlenging met verschillende monomeren.
- iv. **Graftcopolymeer:** Een ent-copolymeer kan worden bereid door een soort monomeren in hun hoofdketen en een ander soort monomeren in hun zijketens.

- **Gebaseerd op de polymerisatiemethode**

- a) **Toevoeging van polymeren:** De additiefpolymeren zijn ontworpen door de herhaalde toevoeging van monomeermoleculen die dubbele of drievoudige bindingen bezitten, bijvoorbeeld polyetheen uit ethaan, polypropeen uit propeen, Buna-S, Buna-N, enz.
- b) **Condensatiepolymeren:** De condensatiepolymeren zijn ontworpen door een herhaalde condensatiereactie tussen twee verschillende bifunctionele of trifunctionele monomeereenheden door de eliminatie van kleine moleculen zoals water, alcohol, waterstofchloride, enz.

- **Gebaseerd op Moleculaire Krachten of uiteindelijk gebruik van polymeer**

De mechanische eigenschappen van polymeren worden bepaald door intermoleculaire krachten (van der Waals krachten en waterstofbruggen) die in het polymeer aanwezig zijn, deze krachten binden ook de polymeerketens. Onder deze categorie worden de polymeren op basis van de hoeveelheid aanwezige intermoleculaire krachten in de volgende groepen ingedeeld, deze zijn als volgt

- a) **Elastomeren:** Dit zijn rubberachtige vaste stoffen met elastische eigenschappen. In deze elastomeerpolymeren hebben de polymeerketens een willekeurige opgerolde structuur, ze worden bijeengehouden door de zwakste intermoleculaire krachten, dus het zijn zeer amorfe polymeren. Deze zwakke bindingskrachten maken het mogelijk het polymeer te rekken. Tussen de ketens worden enkele 'crosslinks' aangebracht, die het polymeer helpen terug te trekken naar zijn oorspronkelijke positie nadat de kracht is losgelaten, zoals bij ge vulkaniseerd rubber, bijvoorbeeld Polyisopreen, SBR, neopreen, enz.
- b) **Vezels:** Vezels zijn draden met een hoge treksterkte en een hoge modulus. Deze karakterisering is te wijten aan sterke intermoleculaire krachten zoals waterstofhechting, wat resulteert in een nauwe verpakking van de ketting geven kristallijne structuur aan het polymeer. b.v. Nylon 6, 6, terylene, Nylon 6, zijde, enz.

- c) **Vloeibare harsen:** Polymeren die worden gebruikt als kleefstof, potgrondkitten, enz. in vloeibare vorm worden beschreven als vloeibare harsen, bv. epoxylijmen, polysulfidekitten, polyvinylacetaat, enz.
- d) **Kunststoffen:** Een polymeer wordt door de toepassing van warmte en druk gevormd tot harde en taaie gebruiksvoorwerpen; het wordt gebruikt als 'kunststof'. De intermoleculaire krachten tussen polymeerketens van kunststof zijn intermediair tussen elastomeren en vezels, zodat ze gedeeltelijk kristallijn zijn, **bijvoorbeeld** polystyreen, PVC, polymethylmethacrylaat, enz.

• **Gebaseerd op het thermisch gedrag van polymeren:**

- a) **Thermoplastisch:** Veel polymeren worden zachter bij verhitting en kunnen worden omgezet in elke vorm die ze kunnen behouden bij afkoeling. Het proces van verwarmen, vervormen en behouden van hetzelfde bij koeling kan meerdere malen herhaald worden, dergelijke polymeren worden 'thermoplasten' genoemd. Dit zijn de lineaire of licht vertakte polymeren die bij verhitting en bij afkoeling herhaaldelijk zacht worden. Deze polymeren bezitten intermoleculaire aantrekkingskrachten tussen elastomeren en vezels, bijvoorbeeld Polyethyleen, PVC, nylon, polystyreen, sluitingswas, enz.
- b) **Thermohardende kunststof:** Deze polymeren ondergaan bij verhitting een chemische verandering en zetten zichzelf om in een onschadelijke massa. Dergelijke polymeren worden 'thermohardende' polymeren genoemd. Deze polymeren zijn gekruiste of sterk vertakte moleculen, die bij verhitting een brede dwarsverbinding in matrijzen ondergaan en opnieuw infusibel worden en niet opnieuw kunnen worden gevormd, zoals bakeliet, ureumformaldehydesharsen, fenolformaldehyde, melamineformaldehyde, enz.

1.2 Hoogwaardige polymeren

Dit type polymeer is een van de domeingebieden binnen de polymeerkunde. Het staat al meer dan 60 jaar bekend als een apart gebied binnen de polymeerchemie. Zoals vele wetenschappelijke faculteiten heeft het de meeste

impulsen gekregen van het ruimtevaartprogramma vanwege de behoefte aan ablatieve systemen, hoge temperatuur lijmen, coatings, hitte- en vlamwerende vezels.

Hoogwaardige polymeren omvatten alle polymere materialen die bestand zijn tegen duizenden uren bij 230°C, honderden uren bij 300°C, minuten bij 540°C of seconden tot 760°C en hebben uitstekende mechanische, optische, elektrische, oppervlakte- en reologische eigenschappen [6]. Hoogwaardige polymeren zoals poly(ester-amide)s, poly(ether-amide)s, poly(ester-imide)s, poly(ether-azomethine)s en polyesters met een hogere thermische stabiliteit en betere mechanische eigenschappen zijn geïdentificeerd voor een verscheidenheid aan toepassingen, zoals in optische en elektronische apparaten, als technische kunststoffen voor de ruimtevaartindustrie, en ook als films of membranen [7-11]. De hoge regelmaat en de hoge stijfheid van de ruggengraat van hoogwaardige polymeren resulteert in sterke interketeninteracties, lage oplosbaarheid en hoge smeltpunten. Daarom hebben de meeste hoogwaardige polymeren, ondanks hun uitstekende combinatie van eigenschappen, een aantal ernstige nadelen, zoals onoplosbaarheid in gewone organische oplosmiddelen, hardnekkigheid en infusie, die hun verwerking moeilijk maken en vaak hun nut in verschillende geavanceerde technologische toepassingen beperken.

Om de verwerkbaarheid van hoogwaardige polymeren te verbeteren, zijn verschillende benaderingen gebruikt (figuur 1.1):

Deze structurele eigenschappen zorgen voor een zachte moleculaire dissymmetrie; ze belemmeren het sluiten van de verpakking in de keten en verhogen het vrije volume, wat resulteert in een betere oplosbaarheid en verwerkbaarheid van het polymeer. Verder moet de verbetering van de verwerkbaarheid worden uitgevoerd zonder de thermische stabiliteit te beschadigen [12].

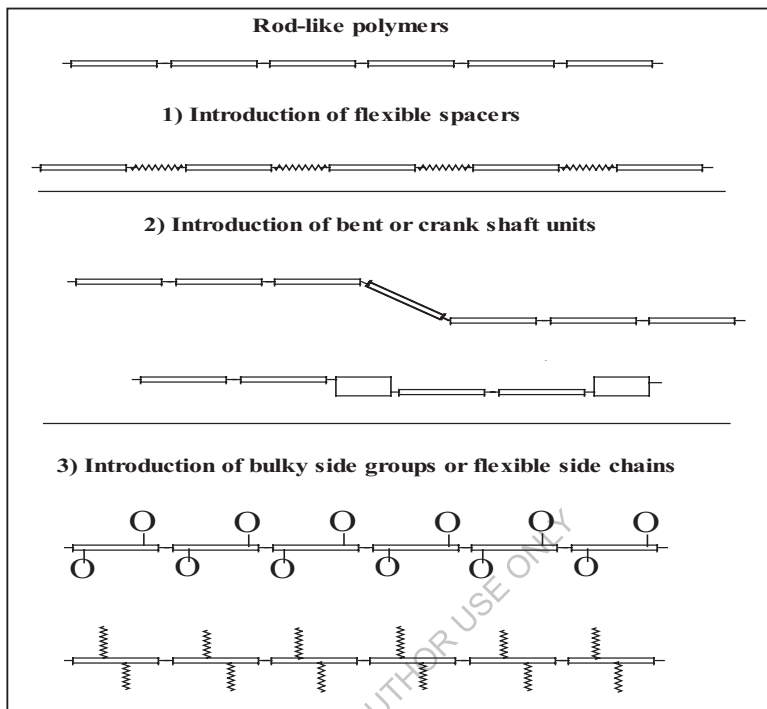


Fig. 1.1. Macromoleculaire benaderingen voor het verbeteren van de verwerkbaarheid van hoge

Prestatiepolymeren

1.2.1 Korte geschiedenis van hoogwaardige polymeren [HPP]

Voorafgaand aan het begin van 1500, Britse pioniers blootgesteld de oude Maya-beschaving in Centraal-Azië, voor de eerste keer zetten ze toepassing van polymeren, als hun kinderen begonnen te spelen met ballen klaar van de lokale rubberbomen. In 1839 produceerde Charles Goodyear de vulkanisatiemethode waarbij het kleverige latex van natuurlijk rubber werd omgezet in een nuttig elastomeer voor de synthese van banden [13]. In 1847 reageerde Christian F. Schonbein cellulose met salpeterzuur om cellulose-nitraat te verkrijgen [14], dat in 1860 als eerste door de mens gemaakte thermoplastische stof (celluloid) werd

gebruikt [15]. In 1907 produceerde Leo Baekeland bakeliet (fenolformaldehyde) en zijn maximale hittebestendigheid maakte het tot een oogverblindende selectie als elektrische isolator [16]. In 1920 concludeerde Staudinger in zijn artikel "Uber Polymerization" dat dit artikel een decennium van sterk onderzoek naar de ontwikkeling van de moderne polymeertheorie aangaf. In 1927 begon de grootschalige productie van vinylchlorideharsen, die tegenwoordig op grote schaal wordt gebruikt voor de bouw van plastic flessen, loodgieterij (PVC) buizen en tegels.

Gedurende de hele periode 1930-38 hadden Du Pont en zijn medewerkers in de VS verschillende nieuwe polymeren vervaardigd, waaronder synthetisch rubber, polystyreen en meer exotische materialen zoals teflon en nylon [17].

In 1938 had Dow voor het eerst talloze tinten polystyreen vervaardigd, terwijl polyethyleen in 1941 door wetenschappers van het ICI in Engeland werd gemaakt [18]. Na de tweede wereldoorlog, toen er een tekort was aan veel natuurlijke materialen, zoals zwaar rubber, was er enige inspanning gedaan om innovatief materiaal te ontwikkelen, vooral synthetisch rubber. In 1950 richtten Ziegler en Natta onafhankelijk van elkaar een familie van stereospecifieke overgangsmetaalkatalysatoren op die leidden tot de commercialisering van polypropyleen als grondstofplastic [19].

In de jaren zestig van de vorige eeuw was de lucht- en ruimtevaartindustrie een belangrijke drijfveer voor de ontwikkeling van nieuwe materialen voor veeleisende omgevingen, en nog steeds is zij de grootste gebruiker. De jaren 1960 tot 1970 waren het meest vruchtbare decennium voor high performance polymeren (HPP's), waarbij de thermisch meest stabiele heterocyclische ringen in polymeerstructuren werden verwerkt en polyimiden in het scenario kwamen. De inspanningen in het begin van dit tijdperk waren vooral gericht op een betere thermische stabiliteit; er werd weinig aandacht besteed aan de verwerkbaarheid.

In 1960-1970 [20], de vooruitgang van hoogwaardige polymeren die constructief konden deelnemen met meer traditionele materialen, zoals metalen,

voor ruimtevaart- en autobieltoepassingen. De verschillende polymeren zijn ontwikkeld en er zullen in de toekomst nog meer worden gesynthetiseerd.

De commercialisering van talrijke HPP's vond plaats in de jaren zeventig van de vorige eeuw en al snel werd duidelijk dat de hoge structurele regelmaat, de coplanariteit en de sterke interketen interacties die ze thermisch zeer stabiel maken en deze polymeren bijna onoplosbaar maken in gewone organische oplosmiddelen, waardoor ze problematisch zijn om te verwerken.

In de jaren tachtig van de vorige eeuw concentreerde het werk zich op het ontdekken van manieren om polymeren te produceren met een verbeterde verwerkbaarheid en kosteneffectieve routes om deze polymeren om te zetten in verschillende kant-en-klare materialen. Het onderzoek gaat verder op vele andere gebieden zoals protonuitwisselingsmembranen voor brandstofcellen, micro-elektronica (interlayer dielectrica, fotoresist), optische vezelgolfgeleiders, scheidings- / barrièrematerialen, enz.

De langetermijndoelstellingen van de hoge temperatuur polymeer chemici zijn het bereiken van een materiaal, dat langdurig in lucht bij 500°C kan bestaan. In het begin van het tijdperk van de high performance polymeren lag de stabiliteit in het bereik van 400°C tot 500°C in lucht. Binnen zes jaar werd de ontwikkeling van deze polymeren voor thermische eigenschappen tot 600°C in lucht gerealiseerd. Tot op dat moment waren poly(fenyleen)s en poly(quinoxaline)s van al deze soorten polymeren van de hoogste thermische stabiliteit. Later zijn er veel verschillende hittebestendige polymeersystemen genoemd en sommige van deze materialen zijn nu commercieel verkrijgbaar. De evolutie van deze soorten polymeren wordt geschetst in **tabel 1.2**.

Tegen het midden van de jaren '60 werden ware beperkingen in de stabiliteit vermoed en was het probleem van de gewilligheid gemakkelijk te markeren. Het onderzoek begon op dat moment met het aanpassen van bekende systemen om ze beter oplosbaar en verwerkbaar te maken. Deze structurele veranderingen omvatten vermindering van de fenylering van de ruggengraat, kristalliniteit en de

introductie van flexibele/bruggende functionele groepen zoals ether, alkyleen, sulfon etc., co-polymerisatie en het construeren van willekeurige unalike ruggengraatstructuur.

Tabel 1.2 Lijst van hoogwaardige polymeren (HPP) met hun jaar van rapportage/aanvang

Polymeren	Jaar Rapportage/Invoering	Referenties
Poly(fenyleensulfide)s	1948	21
Poly(benzimidazool)s	1961	22
Polyimides	1962	23-25
Poly(quinoxaline)s	1964	26,27
Poly(amide-imide) s	1965	28
Poly(arylsulfon)s [Astrel*3600]	1967	29
Poly(fenyl quinoxaline)s	1967	30
Poly(imide)s met hexa- fluoroisopropylideengroep	1968	31
Bismaleimideharsen	1970	32
Aromatische polyamiden [PRD-49, Kevlar*].	1970	----
Norbornee-getermineerde polyimiden (PMR-15)	1972	33
Ethenyl-geëindigde polyamiden (Thermid*600)	1974	34
Poly(ether-imide)s (Ultem)	1974	35
Polyimide met indane (Matrimid*)	1975	36
Vloeibare kristallijne polyesters [Poly(4-benzoaat) Ekonol*].	1976	37

Poly(ketoimide)s (LARC-TPI)	1976	38,39
Stijve stang zoals (PBT, PBI, PBO)	1981	40,41,42
Semikristallijne polyimiden (LARC-CPI, New TPI)	1987	
Poly(arylsulfon)s (Radel*c)	1989	----

1.2.2 Factoren die van invloed zijn op de hittebestendigheidseigenschap

Eerder werk ontdekte talrijke factoren die bijdragen aan de thermische stabiliteit van polymeren. Sommige daarvan zijn de stijve intra-keten structuur, de primaire bindingssterkte, de secundaire bindingskrachten, het moleculair gewicht, de resonantiestabilisatie, de moleculaire gewichtsverdeling en de stabiele eindgroepen op de moleculen. De chemische factoren die van invloed zijn op de thermische stabiliteit, de mechanische eigenschappen en de taaierheid van deze polymeren zijn als volgt [43-46].

1.2.2.1 Primaire bindingssterkte

De primaire bindingssterkte is de belangrijkste factor die de hittebestendigheid beïnvloedt. De dissociatie-energie [47, 48] van de enkelvoudige koolstof-koolstofbinding is 350 KJ/mol, die van de dubbele koolstof-koolstofbinding is 610 KJ/mol en van de aromatische systemen is deze nog hoger. Hierdoor worden aromatische en heterocyclische ringen op grote schaal gebruikt in de thermisch stabiele polymeren. De belangrijkste vereisten voor hittebestendige polymeren zijn een hoger verwekingspunt en een hogere weerstand tegen thermische oxidatie. In termen van moleculaire structuur kan aan deze eisen op verschillende manieren worden voldaan. De hogere bindingssterkte in anorganische polymeren kan een goede eigenschap van hoge weerstand bieden. Koolstof-fluorverbindingen hebben een grotere bindingssterkte dan koolstof-waterstof- of koolstof-koolstofverbindingen; daarom zijn fluorpolymeren zeer goed bestand tegen oxidatieve degradatie. Ze zijn ook uitstekend bestand tegen chemische en solventaantasting.

1.2.2.2 Secundaire of Van der Waals-binding

De aanwezigheid van deze krachten biedt extra sterkte en thermische stabiliteit aan het polymeer. Dipool-dipool interacties en waterstofbinding dragen bij aan de moleculaire stabiliteit en beïnvloeden de cohesieve energiedichtheid, wat van invloed is op de stijfheid, T_g , het smeltpunt en de oplosbaarheid.

Resonantiestabilisatie, mechanisme van bindingssplitsing, stijve intraketen structuur, moleculaire symmetrie (structurele regelmaat), vertakking en verknoping hebben ook invloed op de eigenschappen van een polymeer. De fysische eigenschappen van een polymeer worden ook beïnvloed door de atomaire interactie tussen ketenatomen. De flexibiliteit van de ketens, het vermogen van polymeren om te kristalliseren en de afstand tussen de polaire groepen zijn van groot belang.

De hittebestendige polymeren bevatten vaak polaire groepen zoals $-SO_2-$, $-CO-$, enz. die deelnemen aan een sterke intermoleculaire associatie. Polymeer met een elektronen-onttrekkende groep zoals $-SO_2-$, $-CO-$, enz. omdat de verbindende groepen over het algemeen stabiel zijn dan de groepen met een elektronen-donerende groep zoals $-O-$. De vervanging van de aromatische of heterocyclische ring in de polymeerruggengraat leidt tot een stijve structuur. De *p-georiënteerde* aromatische polymeren hebben een lagere oplosbaarheid en verwerkbaarheid dan de *m-georiënteerde* aromatische polymeren. Cross-linking verhoogt de hittebestendigheid van een polymeer en vertakkingen in een polymeer hebben de neiging om de thermische stabiliteit te verlagen.

1.2.2.3 Stabiliteit en verwerkbaarheid van polymeren

De meeste hittebestendige polymeren zijn meestal samengesteld uit aromatische of hetero-aromatische eenheden. De chemische structuur die een polymeer thermisch stabiel maakt, maakt het ook moeilijk om zich te vormen tot nuttige voorwerpen vanwege de beperkte oplosbaarheid en vormbaarheid.

De hoge stijfheid en regelmaat van de ruggengraat van bepaalde high performance polymeren resulteert in hoge smeltpunten, hoge kristalliniteit, lage oplosbaarheid en sterke ketting-kettinginteractie. Hierdoor is de verwerking van staafvormige polymeren vaak moeilijk. Het onderzoek op dit moment is het transformeren van de bekende thermisch stabiele polymeren dan het vinden van nieuwe klassen om de thermische stabiliteit te verbeteren. Er zijn verschillende benaderingen gebruikt om de structurele eenheid van staafvormige polymeren te herzien. Dat zijn ze:

1. 2. Plaatsing van flexibele afstandhouders in de starre eenheden.
2. 2. Invoegen van "gebogen" of "krukas" eenheden, langs de aromatische ruggengraat.
3. 3. Aanbrengen van grote hangende groepen of flexibele zijkettingen op de aromatische ruggengraat.
4. 4. Copolymerisatie om willekeurige of alternatieve copolymeren te vormen.

De thermische stabiliteit van polymeren is gerelateerd aan kristalliniteit, hoge stijfheid en verknoping. Om een goede thermische stabiliteit te bereiken, moeten zwakke schakels worden vermeden: meestal alicyclische, alkyleen, niet-aromatische, onverzadigde koolwaterstoffen en -NH- koppeling. Er moet dus een bevredigend evenwicht zijn tussen thermische stabiliteit en oplosbaarheid. Carboxylzuurderivaten (amide, imide), sulfonen in de ruggengraat van polymeren blijken goede pogingen te zijn. De invoeging van aromatische hangergroep meldt een goede oplosbaarheid zonder te onderhandelen over de thermische stabiliteit.

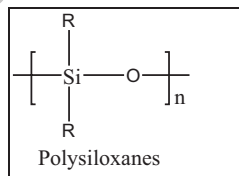
De aanpak van de nieuwe engineering geavanceerde polymeerontwikkeling bestrijkt een veelheid van gebieden. Onder deze "High Performance Polymers" voldoen niet alleen aan ongewone eisen voor duurzaamheid op lange termijn bij verhoogde temperatuur; ze kunnen ook onderscheidende en diverse eigenschappen hebben zoals isolerende eigenschappen, geleidingsvermogen, zelfdovend vermogen, chemische weerstand en selectieve gasbarrière-

eigenschappen. Ze worden in normale toepassingen gebruikt als filmvezels, kleefstoffen, elastomeren en coatings en als spuitgietbare materialen, op een enorm aantal gebieden, waaronder de medische sector, de auto-industrie, geavanceerde hightech-instrumenten, de bouw, de landbouw en de ruimtevaart, enz. Enkele van de industrieel belangrijke klassen van hoogwaardige en thermisch stabiele polymeren worden hieronder kort besproken.

1.3 Soorten hoogwaardige polymeren

1.3.1 Anorganische polymeren

De polymeren die andere elementen dan koolstof in de ruggengraat bevatten, staan bekend als anorganische polymeren. Veel inspanningen werden gewijd aan de productie van anorganische polymeren [49-52]. Silicium elastomeren zijn uitstekend in het behouden van de elastische eigenschappen over het breedste temperatuurbereik en voornamelijk bij de lage temperaturen. Met uitzondering van de siliciumpolymeren, d.w.z. Polysiloxanen, die bestaan uit de volgende herhalende eenheid, heeft echter geen van deze polymeren commerciële betekenis gekregen. Polysiloxanen zijn vaak slecht stabiel voor hydrolyse.



Siliconenpolymeren met R- ofwel methyl ofwel gemengde - fenylgroepen hebben zeer lage Tg waarden (ongeveer -1000C). De siliconenrubbers met een hoog moleculair gewicht bieden niet alleen een goede weerstand tegen hoge temperaturen, maar ook een goede flexibiliteit bij lage temperaturen. Cross-linked silicium heeft gevonden kleine gebruik als glas versterkt thermohardende kunststoffen voor hoge temperatuur elektrische isolatie doel en andere speciale toepassingen.

1.3.2 Organische polymeren

Sinds het einde van de jaren vijftig zijn er grote inspanningen geleverd om organische, hittebestendige polymeren te synthetiseren. De organische hittebestendige polymeren bezitten de eigenschappen zoals hoge stabiliteit voor verschillende omgevingen (oplosmiddel, UV, chemische en zuurstof), dimensionale stabiliteit bij hogere temperatuur die overeenkomen met andere polymeren bij lagere temperatuur en hoge mechanische sterkte en modulus. De motivatie voor hittebestendige polymeren komt voort uit de behoeften in dergelijke technologische gebieden zoals elektronica en defensie, geavanceerde lucht- en ruimtevaarttoepassingen en consumententoepassingen.

De belangrijkste vereisten voor hoge-temperatuurpolymeren zijn een hoog verwekingspunt en weerstand tegen thermische oxidatie. De meest succesvolle aanpak voor het ontwerpen van hittebestendige polymeren, met name voor de belangrijkste toepassingsgebieden, is het gebruik van eigenschappen van polymeerketens die bestaan uit fenytringen, d.w.z. van aromatische ringen.

1.3.3 Fluorpolymeren

Het polymeer van tetrafluorethyleen werd ontdekt door R.J. Plunkeett [53]. Koolstof-fluorine bindingen hebben een hogere bindingssterkte dan koolstof-koolstof en koolstof - waterstofbindingen. Fluorpolymeren zijn enorm resistent tegen aanvallen van de vrije radicalen die betrokken zijn bij oxidatieve degradatie en dus tegen thermo-oxidatieve degradatie. Bovendien hebben ze een uitstekende weerstand tegen chemicaliën en oplosmiddelaantasting, bijvoorbeeld Polytetrafluorethyleen [PTFE].

Fluorpolymeren toepassingen omvatten mechanische (zuigerveren, afdichtingen, lagers), elektrische (tapes, coaxiale kabel), antistick coating voor kookgerei, chemische weerstand onderdelen (pakkingen, buisvoeringen, tapes), zelfsmurende onderdelen en micropoeders (gebruikt in kunststoffen, schakels, lak, smeermiddelen, meubelen). Een unieke toepassing van Fluoropolymeren is

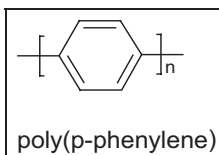
de bescherming van het Vrijheidsbeeld tegen corrosie. De toepassingen van fluoropolymeren zijn speciale toepassingen [54]; ze worden echter beperkt door hun hoge kosten.

1.3.4 Aromatische polymeren

De meest succesvolle benadering van het ontwerp van hittebestendige polymeren, vooral voor de belangrijkste toepassingsgebieden als plastic materialen, is het gebruik van de voordelige eigenschappen van polymeerketens die bestaan uit gekoppelde benzeenringen, *d.w.z.* van aromatische ringen. Dergelijke polymeren combineren twee belangrijke vereisten voor hoge temperatuurbestendigheid. Ten eerste hebben ze een goede oxidatieve weerstand, aangezien de C-H-bindingen van de benzeenringen bestand zijn tegen abstractie door de keten die vrije radicalen voortbrengt, vergeleken met de alifatische C-H-binding. Het is ruwweg waar dat een polymeergevoeligheid voor thermische oxidatie correleert met het gehalte aan alifatische C-H-bindingen. Ten tweede versterkt de integratie van de benzeenringstructuur in de polymeerketen de keten en verhoogt zo de T_g (en T_m als het polymeer kristallijn is). Het verstijvingseffect kan echter overdreven zijn.

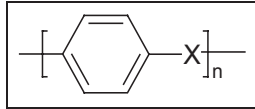
1.3.5 Polyfenylenes

De polymeren die volledig bestaan uit aan elkaar gekoppelde benzeenringen, *d.w.z.* poly-p-fenyleen [55, 56], hebben weliswaar een uitstekende weerstand tegen oxidatie, maar hebben een verwekingspunt van meer dan 500°C en zijn dus niet smeltpaar.



Dit voorbeeld toont de noodzaak aan om een compromis te bereiken tussen een hoog onthardingspunt en adequate verwerkbaarheid, bij voorkeur door middel van conventionele smeltverwerkingstechnieken zoals extrusie en

s spuitgieten. Voor polymeren waarvan het eindgebruik de hoogste onthardingspunten vereist, kan echter een speciale verwerkingstechniek nodig zijn die meer lijkt op de metallurgische techniek. Daarom zijn commerciële polymeren die het vereiste compromis bereiken meestal van dit type;

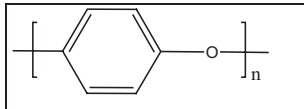


Waarbij "X" een atoom of groep van atomen is, waardoor de polymeerketen een bepaalde mate van flexibiliteit en dus smeltbaarheid krijgt. In de meeste commerciële polymeren zijn de benzeenringen via de *p*-positie met elkaar verbonden, wat zorgt voor de meest symmetrische structuur en dus de beste mogelijkheid tot kristallisatie.

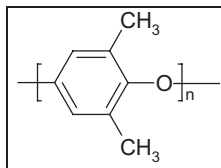
Een grote verscheidenheid aan flexibiliserende atomen of groep is amide, ester, sulphone, keto, enz.

1.3.6 Polyethers

Etherverbindingen bieden een zeer goede keuze van flexibiliserende groep omdat - C - O - C - verbinding zelf zeer flexibel is en ook zeer goed bestand is tegen thermische oxidatie. De commerciële polyfenyleenoxide (PPO)



is gebaseerd op de 2, 6-dimethyl gesubstitueerde fenol als startmonomeer, met een Tg van 208°C, het kristalliseert niet uit de smelt.



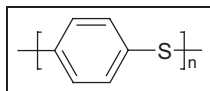
Poly (oxy-2, 6-dimethyl-1, 4-fenyleen)

Aromatisch polyether [57-59] is relatief nieuw op het gebied van engineering plastics. De mechanische eigenschappen van PPO/polystyreen mengsels zijn beduidend beter dan die van maagdelijk polystyreen en daarom vinden dergelijke mengsels steeds meer belangstelling als technische kunststoffen [60, 61].

In de afgelopen twee decennia werd duidelijk dat aromatische polyethers een veelzijdige groep polymeren zijn die nuttig kunnen zijn als harsen voor hoogwaardige composieten, als thermostabiele technische kunststoffen, als basismateriaal voor de productie van membranen en als hoge temperatuur lijmen [62,63]. Een breed scala aan toepassingen wordt gevonden voor gemodificeerd poly(p-fenyleenoxide); automotive (wieldoppen, dashboard, bekleding, gemetalliseerde grills), electro (bedradingsplitsers, zekeringsdozen), consumer en business (computerbehuizing, deurvoeringen van koelkasten, toetsenbordframe) en liquid handling (ventielen, pijp, pompen), etc.

1.3.7 Polyfenyleensulfiden

Een van de belangrijke onderdelen van technische harsen is polyfenyleensulfide [64], dat een goede thermische en thermo-oxidatieve stabiliteit vertoont. Het heeft de volgende herhalende eenheidsstructuur.



Poly (p-fenyleensulfide)

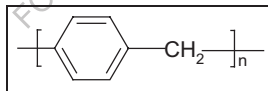
Het kan worden gebruikt in lucht bij een temperatuur van meer dan 200°C gedurende lange perioden. Poly(p-fenyleensulfide) [65, 66] wordt geproduceerd door de reactie van natriumsulfide met p-dichloorbenzeen in een polair oplosmiddel. Polyfenyleensulfide (PPS) is een zeer kristallijn polymeer met $T_m = 285^\circ\text{C}$ en $T_g = 85^\circ\text{C}$. Het wordt geëvalueerd voor continu gebruik bij 200-240°C, waarbij PPS tussen de polysulfonen en de polyketonen wordt geplaatst. Het heeft een inherente vlambestendigheid en de stabiliteit naar zowel het

organische als het waterige milieu is uitstekend. Toepassing van PPS omvat industriële mengsels met fluorkoolwaterstofpolymeren, automotieve en beschermende coatings.

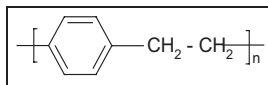
1.3.8 Aromatisch-alifatische koolwaterstofpolymeren

Aangezien polyfenyleen met een hoog moleculair gewicht een zeer onbuigzaam materiaal is, is het, ongeacht de uitstekende weerstand tegen oxidatie op hoge temperatuur, niet commercieel bruikbaar. Maar vertakte polymeren met een laag moleculair gewicht en gemengde isomere verbindingen (H-hars) zijn gebruikt als oplosbare, flexibele voorloperpolymeren voor de vervaardiging van hoge temperatuurbestendige composieten met glasvezels van asbest die een vernet netwerk vormen bij het uitharden bij hoge temperatuur (tot 250°C). De maximale gebruikstemperatuur in de lucht is 215°C (continu) of 350°C voor korte tijd.

Gekoppelde benzeenringen door middel van alifatische methyleen -(CH₂)-groep is een van de manieren om flexibiliteit in de keten te introduceren en daarmee de verwerkbaarheid te verbeteren. De aanwezigheid van alifatische groepen vermindert echter de weerstand tegen thermische oxidatie.



Het eenvoudigste polymeer is niet gesynthetiseerd. Polymeren van het type poly (p-xyleen) [67, 68] zijn waardevol als elektrisch isolerende coatings.

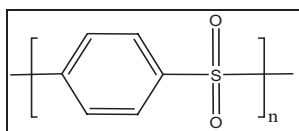


Poly(*p*-xylyleen)s

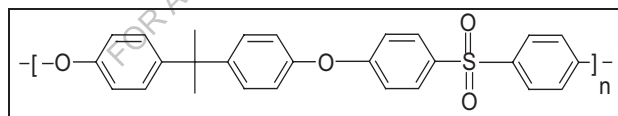
Andere mogelijke toepassingen zijn het coaten van orthopedische onderdelen (botpennen en gewrichtsprotheses) om ze biocompatibel te maken en het bespreken van archief- en artefactobjecten.

1.3.9 Polysulfonen

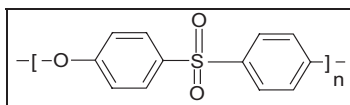
Ze worden geproduceerd door een nucleofiele aromatische substitutiereactie tussen aromatische dihaliden en difenolaatzouten [69]. Poly-p-fenyleensulfon heeft de volgende herhalende eenheidsstructuur.



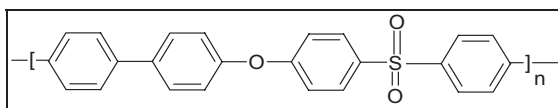
Een ander potentieel monomeer dat waterstofchloride niet zou elimineren en zou bijdragen aan het doel van hoge thermische stabiliteit was 4, 4'-dichloor difenyl sulphone. Het elektronenterugtrekkende karakter van de sulfongroep activeerde de chloriden krachtig in de richting van verplaatsing door nucleofielen zoals fenoxide-anion.



Poly(sulfon)s, PSF



Poly(ethersulfon)s, PESF



Poly(fenylsulfon)s, PPSF

Deze polyethersulfonen hebben T_g in het bereik van 150°C - 250°C en zijn impassief voor oxidatie met korte termijn thermostabiliteit tot 450°C .

Polyarylethersulfonen werden in de octrooiliteratuur vermeld als nieuwe materialen die door een nieuwe polycondensatiereactie in het begin van de jaren zestig werden voorbereid. Het effect van ketenstijfheid en polariteit op T_g en T_m verhoging van een van deze parameters die leiden tot een verhoging van de overgangstemperatuur was bekend. De integratie van de fenyling in de polymeerketen was een merkbare methode om de stijfheid van de keten te verhogen. De voorspellende kracht van de beschikbare kennis was echter beperkt door de kwalitatieve aard ervan en er was een groot probleem bij het voorspellen van de verwekingspunten van aromatische polymeren omdat de relatie tussen kristallisabiliteit en moleculaire structuur voor de polymeren minder bekend was dan voor hun analogen met een laag moleculair gewicht.

Zo was er tegen 1960 voldoende informatie beschikbaar om te suggereren dat bij het zoeken naar nieuwe thermoplasten die geschikt zijn voor continu gebruik boven 125°C , de aandacht moet worden gericht op polymeren die bestaan uit gekoppelde aromatische ringen. Het is nu duidelijk dat de combinatie van flexibele aryletherbindingen met polaire arylsulfonverbindingen (of ketonverbindingen) een effectieve oplossing biedt voor dit probleem, maar de ontdekking van deze combinaties komt vooral voort uit de chemie van de onderzochte polycondensatieprocessen, en niet zozeer uit de eigenschappen versus structuurvoorspellingen. In deze omgeving bleek de synthese van nieuwe aromatische polymeren een goed onderwerp voor onderzoek te zijn, aangezien hun aandacht gericht was op de arylsulfonverbinding vanwege de hoge polariteit.

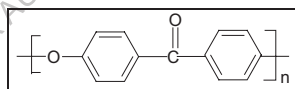
Deze polysulfonen worden op grote schaal gebruikt als spuitgietmaterialen wanneer een goede dimensionale stabiliteit bij hoge temperatuur vereist is, bijvoorbeeld elektrische componenten, waaronder printplaten, spoelspoeltjes, connectoren en relais die op hoge temperatuur werken, zoals microgolfovens, ventilatorkachels, haardrogers, kleppen, pompen en lampbehuizingen. De

weerstand van polysulfonen tegen waterige omgevingen zoals basen, zuren en oxidatiemiddelen is uitstekend. Het gebruik buitenshuis is beperkt vanwege de relatief lage UV-stabiliteit.

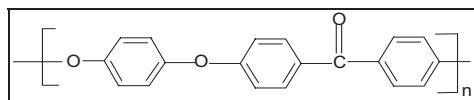
1.3.10 Polyether ketonen en polyether ether ketonen

Polyether ketone werd door ICI en DuPont onafhankelijk van elkaar gerapporteerd als nieuw materiaal, ongeveer op hetzelfde moment als de analoge polyethersulfon in het begin van de jaren zestig. Union Carbide was in die tijd ook geïnteresseerd in polyetherketonen en illustreerde een bisfenol met polyaryletherketonsulfon en een polyaryletherketon.

De eerste bereiding van volledig aromatische polyetherketonen werd gemeld door Bonner [70, 71] van DuPont. Aromatische polyketonen zijn het meest recent ontwikkelde type aromatisch polymeer en bieden waarschijnlijk de beste weerstand tegen hoge temperaturen van alle thermoplastische materialen die smelbaar zijn. De komst van hoogwaardige toepassingen heeft de vraag naar deze materialen doen toenemen [72, 73]. Polyether ketone (PEEK) is sinds 1978 verkrijgbaar en heeft de volgende herhalingsstructuur.



Poly (etherketon), PEK



Poly(ether etherketon), PEEK

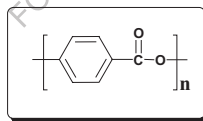
Polyether ketonen zijn gedeeltelijk kristallijn. Ze hebben een briljante weerstand tegen een breed scala aan waterige en organische omgevingen. De weerstand tegen waterige omgeving komt overeen met die van hoge temperatuur en agressieve omgeving, automotive (zuigeronderdelen, lagers), ruimtevaart

(structurele componenten), olie en chemische (pompen, compressor, klepplaten) en elektrisch-elektronische (kabelisolatie) toepassing.

Het toepassingsgebied voor het polymeer was een geëxtrudeerde isolatie voor prestatiekabels en -draden, spuitgietdelen, monofilament voor industriële banden en filters, een chemisch bestendige oppervlaktelaag en als matrix in kabelvezelcomposieten voor de ruimtevaartcomponenten. Er is ook melding gemaakt van een speciale klasse van de lichtgevoelige PEEK.

1.3.11 Polyester

Verschillende combinaties van reactanten en procescondities zijn mogelijk beschikbaar om polyester te synthetiseren [74]. De deels aromatische polyesters, poly(butyleentereftalaat); PBT en poly(ethyleentereftalaat); PET, zijn goed ingeburgerd als kunststoffen en vezelvormende materialen. Ze hebben echter een beperkte hittebestendigheid. Het vroegst verhandelbare volledig aromatische polyester was Ekonol (polyhydroxybenzoëzuur), dat kristallijn is en slechts boven 500°C zacht wordt, zodat het met behulp van metallurgische technieken zoals sinteren en hameren kan worden verwerkt. Het kan worden gebruikt als dragend materiaal bij temperaturen tot 320°C.



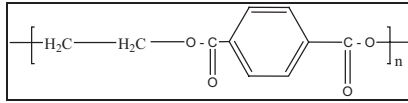
Polyester

Volledig alifatische polyesters zijn niet van groot industrieel belang vanwege hun lage smeltemperatuur en slechte hydrolytische stabiliteit. Alifatische polyesters met een laag moleculair gewicht worden gebruikt als weekmaker en prepolymerreactant bij de synthese van polyurethanen.

1.3.12 Polyester (ethyleentereftalaat)

Glasversterkte spuitgietbare PET-harsen zijn belangrijke technische thermoplasten geworden. PET werd voor het eerst gesynthetiseerd door J.R.

Winfield in Engeland in de jaren 1940. PET werd gebruikt als vezel voor kleding, folie voor de verpakking/isolatie en in de flessen drank.

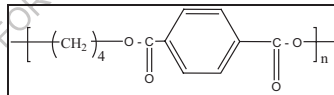


Poly(ethyleentereftalaat)

Verschillende factoren hebben PET geaccepteerd; de belangrijkste daarvan was dat PET niet volledig kristalliseerde in conventionele waterverwarmde mallen. De eerste commerciële engineering PET-harsen voor spuitgieten werden geïntroduceerd door Akzo Chemie in Europa en Teisin in Japan. Zij gebruikten conventionele nucleatormiddelen zoals talk. Dit verhoogde de kristallisatiesnelheid, maar liet geen volledige kristallisatie toe in waterverwarmde mallen.

1.3.13 Poly (butyleentereftalaat)

Het is een lineair condensatietype van polymeer op basis van tereftaalzuur en 1, 4-butaandiol. De meer absolute naam van PBT is poly(tetramethyleentereftalaat), PTMT.



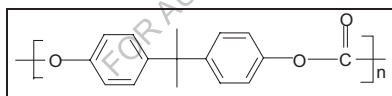
Poly(butyleentereftalaat)

Er zijn aanwijzingen dat er enige belangstelling bestaat voor de materialen, in de vorm van octrooien die in de periode 1957-1962 aan ICI zijn verleend en die betrekking hebben op de vorming van PBT uit zowel DMT/ 1,4-butaandiol als tereftaalzuur / 1,4-butaandiol. PBT wordt gebruikt in rekbare stoffen en tapijten. Andere klassen van polyesters van commercieel belang zijn polycarbonaat, onverzadigde polyesters en vloeibaar kristalpolyester.

1.3.14 Polycarbonaat

Het is een speciale klasse van polyesters afgeleid van koolzuur en diol. Er zijn twee grote klassen van poly(carbonaat)s: aromatisch en alifatisch. Alifatische

poly(carbonaat)s hebben geen noemenswaardig commercieel gebruik als thermoplast gevonden. De meeste alifatische poly(carbonaat)s zijn halfkristallijne materialen met een laag smeltpunt, normaal gesproken minder dan 120°C. Aromatisch polycarbonaat werd voor het eerst onthuld door A. Einhorn in 1898. Hij reageerde pyridineoplossing van hydrochinon, resorcinol en catechol met fosgeen om polycarbonaat te produceren. Vier jaar later synthetiseerde C. Bischoff en A. Von Hedenstrom hetzelfde door gebruik te maken van transesterificatie en toen werd het onderwerp van aromatisch polycarbonaat blijkbaar vergeten. Meer dan 50 jaar later werd Dr. Herman Schnell bij Bayer A. G. en Brunel bij General Electric Corporation in Schenectady N. Y. onafhankelijk gesynthetiseerd aromatisch polycarbonaat op basis van bisfenol-A. Bisfenolpolycarbonaten hebben wereldwijd een brede toepassing gevonden als hoogwaardige "Engineering Plastics" vanwege hun eigenschappen, waaronder uitstekende dimensionale stabiliteit, taaiheid, belastbaarheid over een zeer breed temperatuurbereik [75-78], uitstekende elektrische eigenschappen, brandwerendheid, transparantie, hoge slagvastheid en een Tg van 149°C, enz.

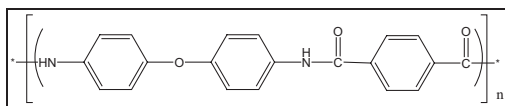


Bisfenol-A polycarbonaat

1.3.15 Polyamiden

Polyamiden zijn polymeren met herhaalde amidegroepen (-CO-NH-) als integraal onderdeel van de hoofdpolymeerketen. De polyamiden worden over het algemeen in twee groepen verdeeld.

a) Alifatische polyamiden (nylonen), b) Aromatische polyamiden (aramiden).

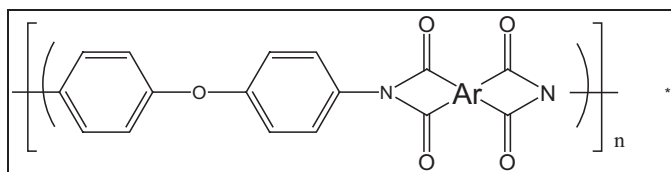


In 1974 kregen de alifatische en aromatische polyamiden een aparte generieke nomenclatuur van de Amerikaanse Federal Trade Commission. De alifatische polyamiden worden aangeduid als nylons en de aromatische polyamiden als aramiden [79-81].

Historisch gezien werd de chemie van polyamiden voor het eerst bestudeerd in 1862 door Harbordt en de eerste alifatische polyamide werd gerapporteerd in 1899 door Gabriel en Mass, terwijl polyamiden met een hoog moleculair gewicht werden gesynthetiseerd in 1933 door Carothers. Aromatische polyamiden vanwege hun speciale eigenschappen zoals polariteit en waterstofbinding zijn zeer multifunctioneel en vinden een grote verscheidenheid aan toepassingen als hoogwaardige polymeren. Aramiden zijn vlambestendig, hittebestendig, hebben een hoge treksterkte, hoge Young's modulus, zeer kristallijn en sommige van de aramiden vertonen vloeibaar kristal (lyotroop) gedrag en worden gebruikt in het membraan, de hars, de films, de vezels en het plastic enz. [82-84].

1.3.16 Polyimiden

Aromatische polyimiden zijn een belangrijke klasse van hoogwaardige polymeren vanwege hun uitstekende mechanische sterkte, elektrische eigenschappen, thermo-oxidatieve stabiliteit en hoge bestendigheid tegen straling en oplosmiddelen. Het zijn condensatiepolymeren die de imidegroep CO-N-CO verenigen in hun herhalende eenheden, hetzij als open keten, hetzij als ringen, en ze zijn over het algemeen afgeleid van de reactie van organische diaminen met organische tetracarboxylzuren of hun dianhydriden [85-87].

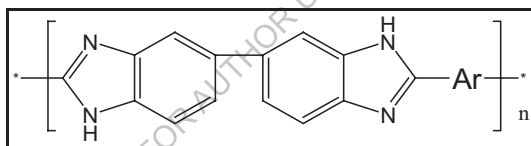


Bogart en Reshow in 1908, verkregen eerst polyimide, uit 4-aminoftaalzuuranhydride een relatief stabiele verbinding, die niet smelt bij verhitting,

maar water ontwikkelt bij verhoogde temperatuur met de vorming van een polymoleculaire imide. Edward en Robinson hebben de eerste alifatische polyimiden gesynthetiseerd door smeltfusie van alifatische diaminen en tetrazuren of diaciden/diester [88].

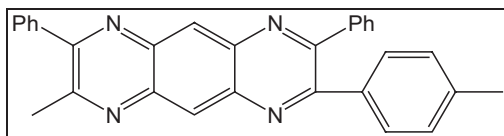
1.3.17 Poly(benzimidazool)s (PBI)

Poly(benzimidazolen) werden voor het eerst aangeprezen in het Amerikaanse octrooi in 1959 en vervolgens gepubliceerd in een wetenschappelijk rapport van Vogel en Marvel in 1961 met de verwachting dat deze polymeren een uitzonderlijke thermische en thermo-oxidatieve stabiliteit zouden hebben [89]. Deze polymeren zijn een klasse van polymeren, met uitstekende eigenschappen zoals thermische stabiliteit, radioactieve stabiliteit, vlambestendigheid, mechanische en diëlektrische sterkte en chemische inertie. Door deze eigenschappen vinden polybenzimidazolen toepassingen in de defensie-industrie en de ruimtevaart.



1.3.18 Poly(quinoxaline)s (PQ)

Poly (quinoxaline)s zijn heterocyclische polymeren, geproduceerd door de Friedlanderreactie van een bis(o-aminoaromicaldehyde/ketonen) met bis keto methyleenreactant [90]. Ze kunnen ook gesynthetiseerd worden door polymerisatie van bis(o-diamine) en bis (o-keto aldehyde) reactanten in m-Cresol [91]. Deze polymeren hebben een uitstekende oxidatieve, thermische stabiliteit, weerstand tegen zuren en basen, hoge Tg en hoge sterkte/modulus.



1.4 Toepassingsgebied en doelstelling

Aromatische poly(ether-amide)s, poly(ester-amide)s, enz. zijn klassen van hoogwaardige polymeren die uitstekende thermische, mechanische en elektrische eigenschappen vertonen over een breed temperatuurbereik [92]. Deze polyamiden zijn echter alleen verwerkbaar onder extreme omstandigheden die hun toepassingsgebied beperken. Daarom is een chemische/structurele wijziging van deze hoogwaardige polyamiden voor het verhogen van de oplosbaarheid en het verlagen van de overgangstemperatuur met behoud van de thermische stabiliteit van specifiek belang. Veel studies zijn gericht op het verbeteren van de verwerkbaarheid van deze polyamiden door gebruik te maken van structureel gewijzigde monomeren [93].

De meeste van deze studies omvatten drie belangrijke structurele wijzigingen om de eigenschappen te wijzigen; i) invoering van flexibele zijketens/segmenten of cardo-groepen in/langs de ruggengraat van het polymeer, waardoor de ketenstijfheid afneemt, ii) gebruik van 1,3-disubstitueerde in plaats van 1,4-disubstitueerde monomeren of gebruik van asymmetrische monomeren die de regelmaat en de moleculaire ordening verlagen, en iii) invoering van omvangrijke zijsubstituenten die helpen bij de scheiding van polyamideketens en die de moleculaire verpakking en kristallisatie belemmeren.

Van de verschillende hierboven genoemde structurele modificatiemethoden is de toevoeging van flexibele zijketens langs de ruggengraat van polyamide een bijzonder interessante benadering [94], aangezien de eigenaardige structuur van de hoofdketen van dergelijke polyamide niet wordt veranderd door de toevoeging van flexibele zijketens. Er wordt gemeld dat het gebruik van monomeren met hangende flexibele groepen de sterke moleculaire interacties van aromatische polyamiden met stijve ketens aanzienlijk vermindert, waardoor een effectief kettingscheidingseffect ontstaat. In het algemeen verbetert een dergelijke hangende groep niet alleen de oplosbaarheid, maar helpt ook de smelt- en

glasovergangstemperatuur te verlagen *via* het "interne plastificeer"-effect [95-97].

Het doel van het huidige onderzoek was om gebruik te maken van de hierboven genoemde structurele aanpassingen, om een cumulatief effect te hebben op de eigenschappen van de resulterende polyamiden. Zo was ons synthetisch onderzoek gericht op het ontwerpen van monomeren met eigenschappen die de structurele regelmaat en de ketenverpakking verstoren en zo de polyamiden een betere verwerkbaarheid geven.

Het doel van het huidige onderzoek was om cyclopentanon te gebruiken als startmateriaal voor het ontwerpen en synthetiseren van verschillende difunctionele monomeren zoals aromatische diaminen, dizuren. Belangrijke overwegingen bij het ontwerpen van monomeren waren: i) *meta-linkage* introduceert "knikken" in de hoofdketen die de stijfheid van de polyamide ruggengraat verminderen en het verpakken remmen, waardoor de onderlinge keteninteracties die leiden tot een verbeterde oplosbaarheid verminderen [98], ii) de aanwezigheid van cardo cyclopentane ring samen met de polyamide ruggengraat vermindert sterke moleculaire interacties van stijf-keten aromatische polyamiden, een effectief kettingscheidingseffect te produceren en vervolgens te helpen bij het verbeteren van de verwerkbaarheid, iii) de aanwezigheid van een hangende methylgroep op de aromatische ring biedt asymmetrie aan de polyamide ruggengraat, wat kan leiden tot constitutioneel isomerisme, wat interessante eigenschappen aan de afgeleide polyamiden zou kunnen geven [99].

Het tweede doel van dit werk was om het effect van de incorporatie van cardo cyclopentane ring op de polyamide eigenschappen, zoals oplosbaarheid en thermische stabiliteit, te onderzoeken.

Op basis van deze doelstellingen zijn de volgende specifieke problemen gekozen voor het gepresenteerde werk.

1. 2. Synthese van bisfenolhoudende cyclopentylideencardo groep, uitgaande van cyclopentanon en fenol of o-kresol.

2. Ontwerp en synthese van difunctionele monomeren, *d.w.z.*, aromatische diaminen en diaciden vanaf boven gesynthetiseerde bisfenolen.
3. 3. Synthese en karakterisering van poly(ether-amide)s, poly(ester-amide)s uit bovenstaande monomeren die hangende methylgroepen of ester-koppelingen en cardo-groepen met flexibele etherkoppelingen bevatten en onderzoek naar het effect van de opname van deze groepen op de structuur-eigenschapsrelatie tussen polyamiden.

FOR AUTHOR USE ONLY

Referenties

1. a) Treloar, L.G.R.; *Inleiding tot de Polymer Science*, Wykeham Pub., Londen, 1970. b) Ulrich, H.; *Introduction to Industrial Polymers*, Henser Pub., Munchen, 1982. c) Young, R. J.; *Introduction to Polymers*, Chapman and Hall, Londen, 1981. d) Steven, M.P.; "Polymer Chemistry", Oxford University. Pers. N.Y., 1999.
2. (a) Ghosh, P.; *Polymer Science and Technology*, 2nd Ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi; Hoofdstuk 1, 2002. b) Ghosh, P.; *Fibre Science and Technology*, Tata McGraw-Hill, New Delhi; hoofdstuk 1, 2004.
3. Billmeyer, F. W.; *Text Book of Polymer Science*, 3rd Ed., Willy, N. Y, 1994.
4. Nayak, P. L.; Lenka, S.; *Text Book of Polymer Science*, 2nd Ed., Kalyani Publishers, New Dehli, India, 1994.
5. Dean, J. A.; E. D., *Lange's Hand Book of Chemistry*; 13e Ed., Mc Graw Hill, N. Y., 1985.
6. Cassidy, P.E.; *Thermisch Stabiele Polymeren: Synthese en eigenschappen*; New York: Marcel Dekker Inc.; 1980.
7. Dautel, O.J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J-P.; Moreau, J.E.; Parneix, J-P.; *J. Mater. Chem.* 15, 4446, 2005.
8. Myung-Sup, J.; Tae-Woo, L.; Jingyu, H.; Byung, H.S.; In-Sun, J. *Polymer* 47, 2670, 2006.
9. Johannes, K.F.; *High Perform. Polym.* William Andrew Publishers; Norwich NY, 2008.
10. Rubal, M.; Wilkins, C.W.; Cassidy, P.E.; Lansford, C.; Yamada, Y.; *Polym. Adv. Technol.* 19, 1033, 2008.
11. Zhang, B.; Li, W.; Yang, J.; Fu, Y.; Xie, Z.; Zhang, S., J.; *Phys. Chem. C*, 113, 7898, 2009.
12. Dove, A.P.; Meier, M.A.R.; *Macromol. Chemie. Fysiek*, 215, 2135-2137, 2014.

13. Seymour, R. B.; "Polymer science before and after 1899", *J. Macromol. Sci. Chem. A.*, 26, 1023, 1989.
14. Morawetz, H.; *Polymeren: De oorsprong en groei van een wetenschap*, John Wiley & Zoon, New York, 1985.
15. Fried, J. R.; "Polymer science and Technology", Prentice Hall, India, 2000.
16. Harris, F.W.; *Inleiding tot Polymeerchemie*, *J. Chem. Edu.*, 58, 837, 1981.
17. Moeders, W. H.; *Chem. Opkomst* 8, 353, 1931.
18. Mandelkern, L.; "An Introduction to Macromolecules", Springer-Verlag, New York, 1983.
19. R. B. Seymour, C. E. Carraher; "Giant Molecules", John Wiley & Son, New York, (1990).
20. Morgen, G.; Tandrew, H. D. K.; *J. Chem. Soc.* 117, 1456 (1970).
21. Maccalum, A. D.; *J. Org. Chem.*, 13, 154, 1948.
22. Vogel, H.; Marvel C. S.; *J. Polym. Sci.*, 50, 511, 1961.
23. Jones, J.I.; Ochynski, F.W.; Rackley, F.A.; *Chem. en Ind.*, 1686, 1962.
24. Bower, G. W.; Frost, L. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1, 3135, 1963.
25. Endrey, A. L.; *VS. Pat.*, 3179631, *US. Pat.*, 3179633 (naar Du Pont.), 1963.
26. Gaudemaris, G.P. de; Sillion, B.J.; *J. Polym. Sci. Poly. Fysiek*, 2, 203, 1964.
27. Stille, J. K.; Williamson, J. R.; *J. Polym. Sci. Poly. Fysiek*, 2, 209, 1964.
28. Lonerini, D. L.; *VS. Pat.* 318, 2073, 1965.
29. Vogel, H. A.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 8, 2035, 1970.
30. Rogers, E. E.; *VS. Pat.*, 335648, (naar DuPont) 1967.
31. Farrissey, W.J.; Rose, J.S.; Carleton, P.S.; *Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 9, 1581, 1968.
32. Grundschober, F.; Sambeth, J. S.; *US Pat.*, 3533996, 1970.

33. Serafini, T. T.; Delving, P. R.; Lightsey, G. R.; J. Appl. Polym. Sci., 16, 905, 1972.
34. Landis, A. L.; Bilow, N.; Boschan, R. H.; Apoyi, T. J.; J. Polym. Prepr. (J. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 15, 533, 1974.
35. Wirth, J. G.; Heath, P. R.; US Pat., 3838097, 1974.
36. Betman, J. H.; Geresev, W.; Neiditch, D. S.; Coat. Plast. Chem. Pap. Mett. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Economie, J. H.; Nowak, B. E.; Cottis, S.J.; J. SAMPE, 6, 6, 1970.
38. Bell, V. L.; Stum, B. L.; Gager, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 14, 2275, 1976.
39. Clair, A. K. St.; Clair, T. L. St.; Adv. Mater. Verwerk Eng. Ser., 26, 165, 1981.
40. Wolfe, J. F.; Arnold, P. E.; Macromoleculen, 14, 909, 1981.
41. Wolfe, J. F.; Loo, B. H.; Arnold, P. E.; Macromoleculen, 14, 915, 1981.
42. Hergenrother, P.M.; Wakelyn, N.T.; Havens, S.J.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 25, 1093, 1987.
43. Billmeyer, F.W. Jr.; "Text Book of Polymer Science" Chapt.11 en 12, Wiley-Interscience, New York, 1984.
44. Mark, J. E.; Eiserberg, A. M.; Graessley, W. W.; Mandelkern, L.; Koenig, J. L.; "Physical Properties of Polymers" Am. Chemie. Soc., Wiley, New York, 1984.
45. Sperling, L. H.; "Inleiding tot de fysieke polymeerwetenschap" Wiley, New York, 1986.
46. Williams, D.J.; "Polymer Science and Engineering" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
47. Cortell, T. L.; "De sterkte van chemische bindingen" Tweede Ed. Butter Worths, Londen, 1958
48. Allcock, D.; Abolins, V.; White, D. M.; Encyclopedie van polymeren. Sci. en Engg. Tweede Ed. Vol-13, John-Wiley and Sons, New York, 1986.

49. Miller R. D.; Michl; J. Chem. Ow., 89, 1359, 1989.
50. West, R.J.; Organomet. Chem., 300, 327, 1986.
51. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Limura, M.; J. Mater. Sci., 13, 2569, 1978.
52. Frazer, A. H.; "High Temperature Resistant Polymers" Wiley - Interscience, New York, 1968.
53. Plunkeet, R.J.; J. Chem. Ed., 39, 288, 1962.
54. Gangal, S. V.; "Tetrafluoro Ethyleenpolymeren" in Encyclopedie Polym. Sci. en Engg. Mark - Interscience, New York, 1989.
55. Kovacic, P.; Jones, M. B.; Chem. Rev., 87, 357, 1987.
56. Milosevitsj, S. A.; Saichek, K.; Hinchey, L.; Engeland, W. B.; Kovacic, P.; J. Am. Chem. Soc., 105, 1088, 1983.
57. Bartmann, M.; Kowalczyk; Makromol. Chem., 189, 2285, 1988.
58. Hay, A. S.; Adv. Polym. Sci. 4, 496, 1967.
59. Mobley, D. P.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 22, 3203, 1984.
60. Vogtlander, V.; Kunststoffe, 70, 645, 1980.
61. Elias, H. G.; in Ullmans Encyclopedie der technischem Chemie, Fourth Ed., Vol. 15, 421, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
62. Kriecheldrof, H. R.; Delius, U.; Tonnes, K. U.; Polym. Prepr., 26, 174, 1988.
63. Vinnikova, N.; Tanny, G. B.; Transport van water en zouten in gesulfoneerde polysulfonen membranen, synthetische membranen, Vol. I, ACS, Symp. Ser., 153, 352, 1981.
64. Macallum, A. D.; Org. Chem., 13, 154, 1948.
65. Rajan, C.R.; Nadkarni, V.M.; Ponrathanam, S.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 26, 2581, 1988.
66. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Fysiek. C. 29, 83, 1989.

67. Lee, C. J.; Wenderlich, B.; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 26, 291, 1975.
68. Surendran, G.; Gazicki, M. M.; James, W. J.; Yasuda, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 25, 1481, 1987.
69. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 27, 661, 1989.
70. Bonner, E. H.; VS. Pat., 3065205, 1962.
71. Goodman, I.; Intyre, I. E.; Rusell, W.; Brit. Pat., 971227, 1964.
72. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci., A-34, 929, 1997.
73. Attwood, T.E.; Dawson, P.C.; Feeman, J.L.; Hoy, R.L.; Rose, J.B.; Staniland, A.; Polymer, 22, 1096, 1981.
74. Goodman, I.; "Polyester", in "Encyclopedia Polymer Science and Engineering" Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Eds., Vol. 12, 1, Wiley - Interscience, New York, 1988.
75. Odian, G.; "Principe van Polymerisatie" 2nd Ed. Wiley Interscience, New York, 1981.
76. Pakull, R.; Grigo, U.; Freitag, D.; "Polycarbonaten" RAPRA Rev.Rep., 42, 1991.
77. Lazear, N.R.; "Polycarbonaat-Hoge Prestatieshars", Adv. Mat. Proc., 147, 43, 1995.
78. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Fysiek. 29, 83, 1989.
79. Durvasula, V. R.; Stuber, F. A.; Bhattacharjee, D.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 27, 66, 1989.
80. Bonner, W. H.; US.Pat.3065205, 1962.
81. Goodman, I.; Meintyre, I. E.; Russell, W. British Pat.921227, 1964.
82. Konno, K.; Vedo, M.; J. Macromol. Sci. 971, 227, 1997.
83. Attwood, T.E.; Dawson, P.C.; Freemann, J.L. Hoy, R.L. Rose, J.B.; Staniland. A. Polymeer. 22, 1096, 1981.

84. Pakull, R.; Grigo, U.; Fretag, D.; "Polycarbonaten" , RAPRA Rev. Rep, 42, 1991.
85. Lazear, N. R.; "Polycarbonaat High Performance Resin", Adv. Mat. Proc., 147, 43,1995.
86. Bogert, M.T.; Renshaw, R.R.; J. Am. Chem. Soc.30, 1140, 1908.
87. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; US. Pat.2710853, 1955.
88. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; US. Pat. 2900369, 1959.
89. Levine, H. H.; Encyclopedie van Polymeer en Technologie. 11, 188, 1981.
90. Stille, J. K; Macromoleculen.14, 480, 1981.
91. Hergenrother, P.M.; Jensen, B.J. Havens, S.J. Polymer. 29, 358, 1988.
92. a) Fink, J.K.; High performance polymers, New York: William Andrew Inc.; 2008.
b) Marchildon, K.; Macromol. Reageer. Eng. 5, 22. 2011.
93. (a) Liaw, D.J.; Wang, K.L.; Huang, Y.C.; Lee, K.R.; Lai, J.Y.; Ha, C.S.; Prog. Polym. Sci. 37, 907, 2012.
b) Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J.L.; Prog. Polym. Sci. 35.623.2010.
c) Iwan, M.A.; Sek, D.; Prog. Polym. Sci. 33, 289,2008.
94. a) Kim, D.H.; Jung, J.C.; Polym. Bull. 50, 311, 2003.
b) Jung, J.C.; Lee, K.H.; Sohn, B.S.; Lee, S.W.; Ree, M.; Macromol. Symp. 164, 227, 2001.
c) Ho, K.; Choi, H.; Lee, K.H.; Jung, J.C.; J. Polym. Sci. Deel A: Polym. Chem., 39, 3818, 2001.
95. a) Meer, A.S.; Sane, P.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degrad. Steek. 95, 1727, 2010.
(b) Meer, A.S.; Pasale, S.K.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 46, 557, 2010.
(c) Meer, A.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Degrad. Steek. 95, 837, 2010.

- (d) Meer, A.S.; Naik, P.V.; Kumbhar, K.P.; Wadgaonkar, P.P.; Polym. Int. 59, 1408, 2010.
96. Sathav, J.R.; Harris, F.W.; Polymer, 36, 4911, 1995.
97. Wang, H.; Shen, Z.; Cheng, S.Z.D.; Harris, F.W.; Polym. Prepr., 40 (1), 88, 1999.
98. Hang, H.H.; Aromatische hoge sterkte vezels, New York: John Wiley en Zonen; pg. 191, 1989.
99. a) Serna, F.; Garcia, F.; de la Pena, J.L.; Calderon, V.; Gracia, J.M.; J. Polym. Res, 14, 341, 2007.
b) Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; J. Polym. Sci.Part A: Polym. Chem. 41, 1202, 2003.

FOR AUTHOR USE ONLY

Hoofdstuk-2: Polyamiden

Polyamiden zijn polymeren met herhaalde amidegroepen (-CO-NH) als integraal onderdeel van de hoofdpolymeerketen en zij vormen de grootste en belangrijkste groep van lineair-acyclische stikstofpolymeren. Polyamiden zijn een vitale klasse van synthetische polymeren die op grote schaal worden gebruikt in de industrie als bandenkoord in autobanden, als membraanmateriaal, in vliegtuigen, in coatings, in printplaten, in schuim, in kleefstoffen, in verpakkingsmaterialen en in biomedische hulpmiddelen. Dergelijke cruciale toepassingen van polyamiden zijn mogelijk als gevolg van het ontwerp van polymeereigenschappen die zijn afgestemd op het gebruik van verschillende functies. Aangezien polyamiden vaak worden geprepareerd door condensatiepolymerisatie tussen dizuren of derivaten en diaminen, regelt een geschikte combinatie van deze componenten de unieke en op demand eigenschappen van eindproducten [1].

Polyamiden nemen een opvallende plaats in tussen de synthetische high performance polymeren. De eerste synthetische polyamide, polybenzamide, werd in 1862 door Harbordt gerealiseerd [2]. Het eerste commercieel vervaardigde aromatische polyamide was poly(m-fenyleen isoftaalamide) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Na enkele jaren leidde de ontwikkeling van de bereiding van poly(p-fenyleentereftalamide) in het begin van de jaren zeventig tot de commercialisering van het para-product Kevlar (DuPont) [3,4].

Absoluut aromatische polyamiden worden beschouwd als hoogwaardige organische materialen vanwege hun uitstekende mechanische en thermische weerstand. Hun eigenschappen komen voort uit de aromatische structuur en de amidebindingen, die resulteren in starre staafvormige macromoleculaire ketens die *via* sterke en zeer gerichte waterstofbruggen met elkaar in wisselwerking staan. Ze vinden steeds meer vraag naar gebruik als waardevolle vervangers van metalen of keramiek in de huidige gebruikte goederen, of zelfs als nieuwe materialen in innovatieve technologische toepassingen [5]. Hoge

glasovergangstemperaturen van de verhandelbare aromatische polyamiden, die boven hun ontbindingstemperatuur liggen en hun slechte oplosbaarheid in gewone organische oplosmiddelen, leiden echter tot verwerkingsproblemen en beperken hun toepassingen [6]. Daarom heeft recent fundamenteel en toegepast onderzoek zich gericht op het verbeteren van hun verwerkbaarheid en oplosbaarheid om het toepassingsgebied van de technologische toepassingen van deze materialen te verbreden.

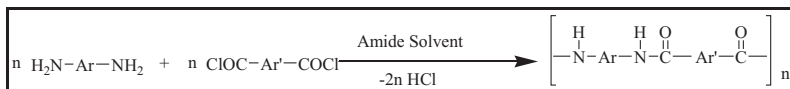
2.1 Synthetische methoden voor de bereiding van aromatische polyamiden

2.1.1 Polycondensatie bij lage temperatuur van een diamant en een dizuurchloride

Dit proces is ontwikkeld door DuPont en wordt gebruikt voor de synthese van polyamiden met een hoog moleculair gewicht. De stapvormige polycondensatie van een diamant en een dizuurchloride kan worden uitgevoerd in oplossing of op het grensvlak van twee oplosmiddelen bij kamertemperatuur.

2.1.1.1 Oplossingspolycondensatie van een diamant en een dizuurchloride

De polycondensatie van de oplossing bestaat uit een diamant en een dizuurchloride die reageren in een amide-oplosmiddel zoals DMAc, NMP, HMPA of tetramethylureum.



Schema 2.1 Oplossingspolycondensatie van een diamant en een dizuurchloride.

Het amide-oplosmiddel werkt ook als waterstofchloride-zuuracceptor die in de reactie wordt geproduceerd. Andere polaire aprotische oplosmiddelen zoals DMSO en DMF kunnen niet worden gebruikt omdat ze significant reageren met zure chloriden. Het oplosmiddel moet de opperste oplosbaarheid/zwavelbaarheid van het gevormde polymeer in het vroege stadium van de polycondensatie mogelijk maken, en de oplosmiddeleigenschappen van amide-oplosmiddelen

kunnen gewoonlijk worden verhoogd door toevoeging van zouten zoals LiCl of CaCl₂ [7].

2.1.1.2 Interfaciale polycondensatie van een diamant en een dizuurchloride

De stapsgewijze polycondensatiereactie kan ook worden uitgevoerd in een tweefasensysteem op kamertemperatuur *via* interfaciale polymerisatie. Bij deze techniek worden de twee snel reagerende reagentia opgelost in een paar onmengbare vloeistoffen, waarvan één bij voorkeur water is [8]. De waterfase bevat meestal de diamant en typisch een anorganische basis, de andere fase bevat het zure chloride in een organisch oplosmiddel zoals toluen, dichloormethaan of hexaan.

Het tweefasensysteem wordt dynamisch geroerd om polymeren met een hoog moleculair gewicht te verkrijgen.

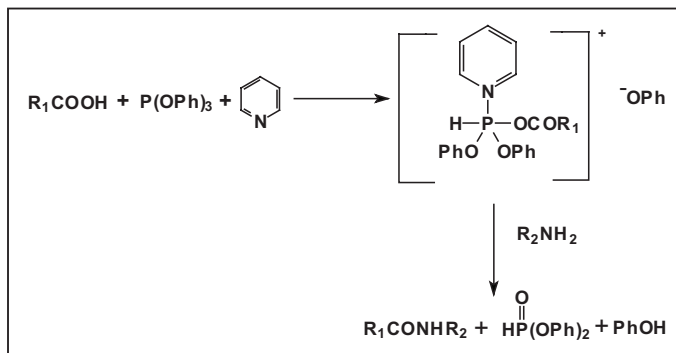


Schema 2.2 Interfaciale polycondensatie van diamant en dizuurchloride.

Het verschil tussen conventionele stapsgewijze polymerisatie en interfaciale polymerisatie is dat bij de interfaciale polymerisatie het monomeer dat zich op het grensvlak verspreidt alleen reageert met het einde van de polymeerketen, wat resulteert in een polymeer met een hoog moleculair gewicht. Omdat de benodigde temperatuur laag is, worden de nevenreacties gereduceerd en kunnen ook de polymeren die bij hoge temperaturen onstabiel zijn, worden gesynthetiseerd.

2.1.2 Polycondensatie bij hoge temperatuur van een dicarboxylzuur en een diamant

Deze techniek is ontwikkeld door Yamazaki et al [9] en omvat de directe polycondensatie van dicarboxyllische zuren en diaminen om polyamiden te produceren. Deze reactie bestaat uit de vorming van een complex van een zuur met trifenylfosfiet in NMP en pyridine, dat bovendien reageert met diamine om het product te geven.



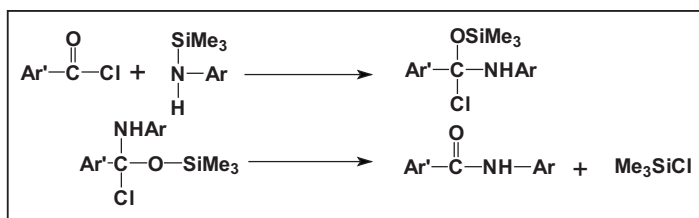
Schema 2.3 Condensatiereactie van zuur en amine tot amide in aanwezigheid van trifenylfosfiet.

LiCl of CaCl₂ werd samen met NMP gebruikt om het moleculaire gewicht van polymeren te verhogen. De rol van LiCl of CaCl₂ is vrij gecompliceerd. Ze kunnen complexen vormen met pyridine die beter oplosbaar zijn dan de zouten alleen en NMP met een hoger gehalte aan metaalzout kan polyamide dat in het reactiemedium wordt gevormd efficiënter oplossen, wat leidt tot producten met een hoog moleculair gewicht. Veel belangrijke factoren kunnen het molecuulgewicht van het uiteindelijke polymeer aanzienlijk beïnvloeden, zoals (i) de concentratie van monomeren, (ii) het oplosmiddel en de hoeveelheid pyridine ten opzichte van het metaalzout, (iii) de reactietemperatuur en -tijd, (iv) de concentratie van LiCl of CaCl₂ en (v) de verhouding tussen trifenylfosfiet en monomeer. De methode van polycondensatie van de hoge temperatuursoplossing is onlangs hervormd door de introductie van polycondensatie met behulp van microgolven. Het conventionele verwarmingssysteem, d.w.z. een temperatuurgecontroleerd oliebad, wordt vervangen door een microgolfstralingssysteem, dat de reactietijd verkort van 4 uur tot ongeveer 2 minuten [10]. De polymeren die met beide processen worden verkregen, hebben een vergelijkbare inherente viscositeit. Recente inspanningen zijn gericht op het groener maken van polycondensatie onder lage of hoge temperatuursoplossingen,

waarbij conventionele oplosmiddelen (DMAc, NMP en pyridine) worden vervangen door ionische vloeistoffen [11]. De ionische vloeistoffen hebben een lage dampdruk, een hoge thermische stabiliteit, een hoge diëlektrische constante en zijn zeer polair waardoor ze geschikt zijn om de aromatische polyamiden op te lossen.

2.1.3 Polycondensatie van een geactiveerde diamant en een diacide

De stapsgewijze chemie van polycondensatie is de afgelopen twee decennia verbeterd door het gebruik van geactiveerde monomeren. De activering van de monomeren kan worden bereikt door de activering van de carboxylzuren, voornamelijk door organofosforreagentia zoals fenyldichlorofosfiet (PDCP) [12, 13] of door de activering van de diaminen door hun silylering [14]. Hoewel de meeste inspanningen in de productie van polyamiden met een hoog moleculair gewicht gericht zijn op de activering van de dizuren, zijn er enkele rapporten over de activering van de diamantcomponent door deze te laten reageren met trimethylsilylchloride. In feite zijn polyamiden met een hoog moleculair gewicht geproduceerd door polycondensatie bij lage temperatuur van een N-gesilyleerde aromatische diamant met aromatisch dizuurchloride [15-17]. Het volgende nucleofiele additief-eliminatiemechanisme in twee stappen is aanbevolen voor de acylsubstitutie van een zuur chloride met een N-silylated amine



Schema 2.4 Condensatiereactie van N-gesilylateerd amine en zuur chloride

Lozano et.al. [18] hebben de vorming van gesilyleerde diaminen *in situ* gemeld door toevoeging van trimethylchlorosilaan aan de diamijnoplossing die bij toevoeging van dizuurchloride polyamiden geeft. Deze methode is vooral

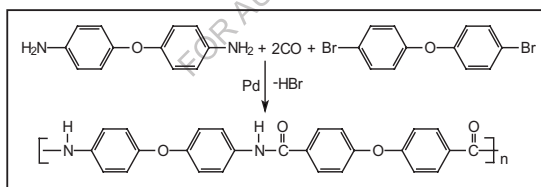
nuttig voor de bereiding van polyamiden uit aromatische diaminen met een lage reactiviteit.

2.1.4 Polycondensatie van diisocyanaten en dicarboxylzuren

Een andere gunstige route voor de bereiding van aromatische polyamiden is vastgesteld door Simionescu e.a. en Onder e.a. [19] uit een combinatie van aromatische diisocyanaten en dicarboxylzuren. Deze route leidt tot de directe vorming van polyamiden met de eliminatie van CO_2 zonder gebruik te maken van condensatiemiddelen [20]. Er is melding gemaakt van de productie op commerciële schaal van aromatische polyamiden uit 1, 3-fenyleendiisocynaat en isoftaalzuur in aanwezigheid van een katalysator [21]. Polyamiden zijn ook gesynthetiseerd door de reactie van aromatische diisocyanaten met aromatische koolwaterstoffen in de aanwezigheid van een Friedel-Crafts-katalysator [22].

2.1.5 Overgangsmetaal-gekatalyseerde polycondensatie van aromatische diaminen, dihalogeniden en koolmonoxide

Polyamiden kunnen ook worden geprepareerd door palladium-gekatalyseerde carbonylatieve koppeling van diaminen en dihaliden [23].



Schema 2.5 Overgangsmetaal gekatalyseerde carbonylatieve koppeling van aromatische diaminen en dihalogeniden

2.2 Structuur-eigendomsverhouding in aromatische polyamiden

Aromatische polyamiden hebben cruciale eigenschappen zoals, hoge sterkte, hoge thermo-oxidatieve eigenschappen, lage oplosbaarheid in gemeenschappelijk organisch oplosmiddel, hoog smeltpunt; zeer goede vlambestendigheid, goede chemische en elektrische weerstand en hoge vochtigheid herwinnen eigenschappen. Deze polymeren zijn problematisch om

in de gewenste vorm te verwerken vanwege hun lage oplosbaarheid in een gangbaar organisch oplosmiddel. Door hun hoge glasovergangstemperatuur (T_g) en hoge smelttemperatuur (T_m) is er een beperking op hun verwerkbaarheid. De polymeren met stijve ketens zijn hardnekkiger [24, 25]. Er zijn talrijke pogingen gedaan om de T_g te verminderen en de oplosbaarheid van polyamiden te verhogen zonder de thermo-mechanische eigenschappen te beïnvloeden.

2.2.1 Oplosbaarheid en thermische stabiliteit

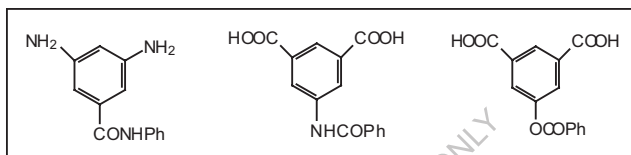
Er zijn verschillende pogingen gedaan om de oplosbaarheid van polyamiden te verbeteren, zoals (1) het inbrengen van flexibele bindingen in de ruggengraat (2) het inbrengen van een grote hangende groep in het diamant- of diatomeeënmonomeer en (3) het gebruik van niet-coplaire structuren en (4) het gebruik van heterocyclische monomeren [26].

2.2.2 Halogeenhoudende substituenten

De oplosbaarheid van polyamiden wordt vergroot wanneer het aantal halogeenhoudende substituenten wordt verhoogd. Het effect van verschillende halogeensubstituenten op de polymeereigenschappen is bekend [27]. De integratie van halogeensubstituenten langs de ruggengraat van het polymeer leidt tot vlambestendige polymeren. De thermostabiliteit van halogeenvervangende polyamiden daalt in de volgorde $H > F > Cl > Br$. Deze volgorde is gerelateerd aan de bindingsdissociatie-energie. Verhoging van het halogeengehalte leidt meestal tot een daling van de ontbindingstemperatuur. Gefluoreerde polyamiden hebben uitstekende filmvormende eigenschappen, mechanische eigenschappen, verbeterde oplosbaarheid, verbeterde smeltstroom, vlambestendigheid en chemische weerstand laten zien. De lage reactiviteit van tetrafluoro tereftaaloylchloride en tetrafluoro isoftaaloylchloride werd toegeschreven aan sterische hinder van de nabijgelegen fluoratomen [28]. De reactie van deze gehalogeneerde zure chloriden kan met N-silyldiaminen worden uitgevoerd, omdat ze veel reactiever zijn dan de analoge niet-gesubstitueerde diaminen [15, 16].

2.2.3 Andere substituenten

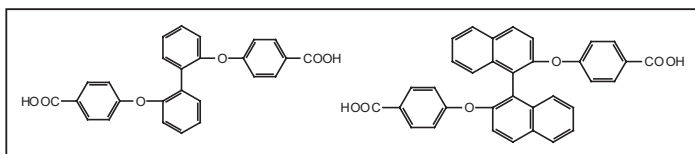
Chaudhari et al. [29] hebben in hun studie naar de thermische stabiliteit van aromatische polyamiden verschillende polaire groepen in het polymeer geïntroduceerd, bijvoorbeeld -COOH, -NO₂, -SO₃H, -OH. Zij rapporteerden dat de thermostabiliteit verminderde in de volgende volgorde -NO₂ > -COOH, en -OH > -SO₃H. Het gebruik van isoftaalzuur met -NHCOPh, en -OCOPh groepen en het gebruik van m-fenyleendiamine met -CONHPh groep wordt ook gerapporteerd [30-32] om oplosbaarheid te geven in zeer polaire oplosmiddelen en sommige zijn oplosbaar of zwenkbaar in m-kresol.



Vervangende monomeren voor polyamidesynthese

2.2.4 Hangende alkyl/arylgroep met polyamiden.

De hangende groepen werden in de hoofdketen geplaatst [33-38], als een effectief middel om de oplosbaarheid te verhogen met behoud van een goede thermische stabiliteit [39-44]. Cimecioglu en Weiss [45] gesynthetiseerde polyisofthlamiden met 5-benzamidoisofthaalzuur door directe polyamidatie, leidt tot oplosbare polymeren zonder dat dit ten koste gaat van de thermische eigenschappen. Polyamiden op basis van gesubstitueerde volumineuze monomeren met 3, 3 gesubstitueerde binafthyl- en bifenyलगroepen zijn ook gerapporteerd [46].



Monomeren met benzeenringen voor polyamidesynthese

Bifenyl-2,2'-diyl en 1,1'-binafthyl-2,2'-diyl met aramiden kan worden geproduceerd door het reageren van dizuurchloriden van 2,2'-bis(p-carboxy fenoxyl)bifenyl en 2,2'-bis(p-carboxy fenoxyl)-1,1'-binafthyl met aromatische diaminen door polymerisatie van een lage-temperatuur-oplossing [47]. Ze hadden een uitstekende oplosbaarheid en een hoge T_g. Fenylhoudende heterocyclische diaminen zoals 2, 5-bis(4-aminofenyl)-3, 4-fenylthiofeen en dizuurchloriden zijn gebruikt om polyamiden met een hogere oplosbaarheid en behoud van thermische stabiliteit te bereiden [48-74].

2.2.5 Polyamiden met flexibele verbindingen.

Het inbrengen van flexibele en polaire verbindingen in de ruggengraat van het polymeer is een van de benaderingen om de oplosbaarheid te verbeteren zonder aanzienlijk verlies van thermische stabiliteit. Aromatische polyamiden die sulfon, sulfide en ketongroepen bevatten zijn bereid. Directe polycondensatie van bis(p-fenylthio) dibenzoëzuur, 4, 4'-sulfonylbis(p-fenylthio) dibenzoëzuur en 4,4'-[carbonylbis(p-fenylthio) dibenzoëzuur met verschillende aromatische diamines is gerapporteerd door Joseph et al [59]. Nu is een van de meest voorkomende benaderingen om de oplosbaarheid met behoud van thermische eigenschappen te verbeteren, het inbrengen van flexibele bindingen in de ruggengraat van het polymeer, samen met de opname van grote hangende of cardo groepen langs de hoofdketen.

- **Benaderingen om de verwerkbaarheid van polyamiden te verbeteren.**
 - i. Introductie van cardo of hangende alifatische groep langs de ruggengraat van het polymeer.
 - ii. Toevoeging van flexibele verbindingen zoals ether, sulfone ether, sulphone, siloxaan, carbonyl, alifatische verbindingen in polymeer rugbotten.
 - iii. N-alkylering of N-arylering van de amidegroepen om de onderlinge waterstofbinding te verminderen.

- iv. Willekeurige co-polymerisatie met kleine hoeveelheden ortho en meta gesubstitueerde aromatische ringen om de ketenconformiteit te verstoren.
- v. Gebruik van grote asymmetrische heterocyclische monomeren.

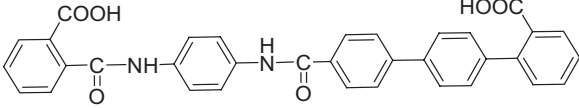
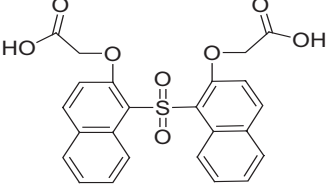
2.3 Literatuuronderzoek

De aanwezigheid van ethergroepen in het polymeer rugbot verhoogt de oplosbaarheid, verwerkbaarheid en hydrolytische stabiliteit [75]. Dulbnora et.al [76] bereidden polyamide met paraoxyphenylene-groepen in de hoofdketen voor en onthulden dat de oplosbaarheid van polymeren werd verbeterd door het verhogen van het aantal "oxy"-groepen in de polymeerketen. De polyamidehoudende sulfaat-, carbonylgroepen in de polymeerketen zijn gerapporteerd. Deze polymeren vertoonden goede mechanische en thermische eigenschappen, een betere oplosbaarheid en een lage Tg [77-79]. Ook het inbrengen van zwavelether in de ruggengraat van het polymeer zorgt voor een betere oplosbaarheid, een goede thermische stabiliteit, een superieure flexibiliteit van de keten en uitstekende mechanische en thermische eigenschappen. Het inbrengen van alifatische eenheden in de polymeerruggengraat verbetert de oplosbaarheid van het polymeer. Shrinivasan et al [80] en Mahajan et al [81] gesynthetiseerde polyamiden met flexibele alifatische eenheden in het polymeer rugbot. Lenk et al [82] produceerden polyamiden met ether en alifatische koppeling in polymeer ruggengraat. Deze polymeren waren amorf en lieten een betere oplosbaarheid zien. Het bestaan van hangende groepen in de polyamideketen verbetert de oplosbaarheid in organische oplosmiddelen in vergelijking met de analoge niet-gesubstitueerde polyamiden. Preston et al. [83, 84] gesynthetiseerde aromatische polyamiden die hangende carboxylzuurverbindingen bevatten door middel van oplossing en interfaciale polymerisatie. Imai et al [85, 86] produceerden de polyamiden met behulp van volumineuze hangende fenylgroep in diamant- en/of dicarboxylzuurmonomeren. Deze polyamiden waren gretig oplosbaar in organisch oplosmiddel. Het is bekend dat Tg verbetert door de introductie van stijve staafvormige structuur langs de

ruggengraat van het polymeer. Aan de andere kant verlaagt geknikte structuur zoals metabindingen de T_g waarden. Guey Sheng Liou [87] synthetiseerde oplosbare polyamiden met een hoge T_g door het inbrengen van een grote en stijve structuur in de polymeerruggengraat en een flexibele estergroep in de hoofdketen. Fluorhoudende polyamiden vertoonden een goede oplosbaarheid in organische oplosmiddelen, vergeleken met polyamiden die andere halogenen bevatten. Polymeren die di en tri-fluoroalkylgroepen bevatten vertoonden goede oplosbaarheid en thermische eigenschappen [88, 89]. Sommige heterocyclische groepen zoals 5-(2 benzimidazolyl) [90], benzothiazool [91, 92] benzoxazool enz. [93] zijn ook in de ruggengraat van het polymeer ingebracht om de eigenschappen van de resulterende polyamiden te verbeteren. Deze polyamiden hadden een betere oplosbaarheid in polair oplosmiddel en vertoonden een betere hydrofiele werking, een laag T_g en een goede thermische stabiliteit.

De representatieve voorbeelden van dit soort diaminen en diaciden met flexibele ether- of esterverbindingen met grote groepen voor de synthese van polyamiden worden in **tabel 2.1** gegeven.

Tabel 2.1 Lijst van de geselecteerde diaciden en diaminen die flexibele ketens bevatten die zijn gerapporteerd voor de synthese van polyamiden

Sr. Nee.	Diaciden of diamanten	Referentie
1.		229
2.		230

3.		231
4.		232
5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237
10.		238
11.		239

Op basis van bovenstaande structuur-eigendomsrelatie en literatuuronderzoek over polyamide, hebben we met succes geprobeerd om cardo groep met flexibele ether of ester en alifatische verbindingen in het dizuur- en diaminemonomeer in te brengen en hebben we nieuwe polyamiden met verbeterde eigenschappen geproduceerd.

2.4 Toepassingen van polyamiden

Aromatische polyamiden (aramiden) zijn technische polymeren met een hoge temperatuurbestendigheid die een goede chemische weerstand, thermische stabiliteit en mechanische eigenschappen hebben [98]. Aromatische polyamiden hebben geen invloed op de alkali en hebben een betere hydrolytische stabiliteit in vergelijking met nylons en polyesters. Aramiden hebben goede permselectieve eigenschappen en worden gebruikt als holle vezel permeatiescheidingsmembranen om zee- en brak water te zuiveren of voor de verdamping van verschillende soorten zouten uit water [94]. Veel polyamiden met hangende alkylgroepen zijn bereid om de selectiviteit en de permeabiliteit van de resulterende membranen te verbeteren [95-96]. Polyamiden zijn bekend voor omgekeerde osmosemembranen, maar minder voor gasscheiding [97]. Aromatische polyamiden worden gemakkelijk omgezet in holle vezels voor hoogwaardige gasscheidingscomponenten.

Polyamiden die hangende alkylgroepen bevatten [98-100] zijn gebruikt als uitlijningslagen van vloeibaar kristal. Polyamiden hebben ook toepassing gevonden als lichte emitterende polymeren [101]. Hsiao et al. [101] hebben polyamidefilms bestudeerd op basis van 4, 4'-dicarboxy-4"-N-carbazoyltriphenyl amine en verschillende aromatische diamines. Deze films vertoonden multicolor elektrochromisch gedrag van oorspronkelijk lichtgeel tot groen en vervolgens tot blauwe kleuren wanneer er talrijke verschillende potentiëlen werden toegepast.

Nomex-vezels worden gebruikt als bandenkoord in autokoffers en als gordels in diagonale en radiale banden. Ze worden ook gebruikt als parachutes, kabels, kogelvrije vesten in harde versterkte kunststoffen. Aromatische polyamiden

vertonen een hoge diëlektrische sterkte en een hoge volumestabiliteit. Bij verhoogde temperaturen behouden ze deze eigenschappen en bezitten ze een hoog potentieel om te worden gebruikt als diëlektricum voor hoge temperaturen, met name in motoren en transformatoren [102]. Aromatische polyamide vezels bezitten vlamvertraging en worden daarom gebruikt als industriële beschermende kleding, beschermende schilden en lasserskleding.

FOR AUTHOR USE ONLY

Hoofdstuk-2A

Synthese en karakterisering van Poly(ether-amide)s op basis van Methyl Substituted Diamine Monomer door Yamazaki's Phosphorylation methode.

FOR AUTHOR USE ONLY

Aromatische polyamiden zijn prachtige hoogwaardige polymeren door hun uitstekende mechanische sterkte en hoge thermische stabiliteit [103-107]. Hun hoge verwekings- of smelttemperatuur en slechte oplosbaarheid in organische oplosmiddelen door de hoge kristalliniteit en de hoge stijfheid van de polymeerruggengraat beperken echter hun verwerkbaarheid en toepassingen [108.109]. Er zijn tal van benaderingen geschetst om de oplosbaarheid en verwerkbaarheid van aromatische polyamiden te verbeteren met behoud van hun hoge thermische stabiliteit. Deze benaderingen omvatten de integratie van niet-coplaire groepen in de hoofdketen [110-113], moleculaire asymmetrie [114-125], het gebruik van *metageoriënteerde* monomeren [126.127], flexibele verbindingen [128-133], en omvangrijke hangende groepen [134-157] of cardo-groepen [158-163]. Deze veranderingen werken door het doorbreken van kettingsymmetrie en regelmaat en door het beëindigen van de waterstofbinding, wat meestal leidt tot een betere oplosbaarheid en verwerkbaarheid.

Het doel van dit werk was om een reeks poly(ether-amide)s te synthetiseren die cardo cyclopentane ring en pendelende methylgroep bevat en het effect van het inbrengen van cardo cyclopentane ring en pendelende methylgroep op de polymeereigenschappen zoals oplosbaarheid en thermisch gedrag te onderzoeken. Zo werd een reeks poly(ether-amide)s geproduceerd door polycondensatie van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane met in de handel verkrijgbare diabeten, *namelijk* 4,4'-Oxybis(benzoëzuur); 4,4'-Hexafluoroisopropylideen-bis(benzoëzuur); 4,4'-Sulfonyl-dibenzoëzuur en Bifenyyl-4,4' dicarboxylzuur. De gesynthetiseerde polyamiden werden gekenmerkt door inherente viscositeitsmetingen, oplosbaarheidstests, FT-IR spectroscopie, röntgendiffractiepatroon, thermogravimetrische analyse (TGA) en differentiële scanning calorimetrie (DSC) studies.

Hier hebben we nieuwe series van methyl gesubstitueerde poly(ether-amide)s gesynthetiseerd uit nieuwe methyl gesubstitueerde diamine met in de handel verkrijgbare diabeten.

2A. 1 Experimenteel

2A. 1.1 Materialen

Alle oplosmiddelen / chemicaliën zijn vóór gebruik gezuiverd door het volgen van de standaardprocedures.

N, N'- Dimethylacetamide werd terugvloeide over bariumoxide gedurende 4 uur, de vloeistof werd gedecanteerd in een aparte rondbodemkolf en onder verminderde druk gedistilleerd over calciumhydride en opgeslagen over Linde type 4 Å Moleculaire zeven.

K₂CO₃ werd gedroogd onder vacuüm bij 150°C gedurende 6 uur.

O-Cresol, cyclopentanon gekocht van Spectrochem en gebruikt als ontvangen.

10% Pd/C, 3-mercaptopropaanzuur, trifenylfosfaat, 4, 4'-Oxybis(benzoëzuur), 4, 4'-Hexafluoroisopropylideen bis(benzoëzuur), 4,4'-Sulfonyl dibenzoëzuur en Bifenyl 4, 4'-Dicarboxylic zuur werden gekocht van Sigma Aldrich (VS) en gebruikt zoals ontvangen.

4-Chloornitrobenzeen gekocht van Spectrochem (India) en gebruikt zoals ontvangen.

Pyridine werd teruggevloeid met vaste kaliumhydroxidepellets, fractioneel gedistilleerd en opgeslagen over Linde type 4 Å Moleculaire zeven.

N-Methyl-2 pyrrolidon (NMP) werd gedroogd door azeotropische verwijdering van water met benzeen gedurende 6 uur, gedistilleerd onder verminderde druk en opgeslagen boven Linde type 4 Å Moleculaire zeven.

2A. 1.2 Synthese van methylvervangend diether-diaminemonomeer

2A. 1.2.1 Synthese van 1, 1-bis (4-hydroxy 3-methylfenyl) cyclopentane (BHMPC)

In een ronde bodemkolf van 250 ml met drie halzen, voorzien van een HCl-gasdiepe buis, werden refluxcondensator en magneetroerder geplaatst met 64,80

g (0,60 mol) o-kresol en 8,4 g (0,1 mol) cyclopentanon en 0,2 ml 3-mercaptopropaanuur. Aan dit reactiemengsel werd droog HCl-gas bij kamertemperatuur geborreld. Het reactiemengsel wordt vast in 2 h. Het vaste reactiemengsel werd opgelost in ethylacetaat (600 mL) en geneutraliseerd door wassen met aq. NaHCO₃-oplossing 3 X 200 mL, gevolgd door wassen met gedestilleerd water 2 X 200 mL. De organische laag werd gedroogd over magnesiumsulfaat, gedecanteerd en gedestilleerd om een viskeuze vloeistof te verkrijgen. Vervolgens werd na toevoeging van huisdierether in een viskeuze vloeistof een vast product afgescheiden. Het vaste product werd gewassen met water en gedroogd onder vaccin. Tenslotte werd de bisfenol afgeschreven door middel van een methanol-watmengsel.

Opbrengst: 15,10 g (65 %) M.P.: 140°C

2A. 1.2.2 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-nitro-fenoxy)-3-methylfenyl]cyclopentane (BMNPC)

In een ronde bodemkolf van 500 ml, voorzien van een calciumchloride beschermhuis, beschermhuis, stikstofgasinlaat en magneetroeder, werden 11,28 g (0,04 mol) 1, 1-bis (4-hydroxy 3-methyl fenyl) cyclopentanaan (BHMPc) en 12,56 g (0,08 mol) 4-chloor-nitrobenzeen in 60 ml N, N-dimethylformamide (DMF) toegevoegd, waarna 11,04 g (0,08 mol) watervrij K₂CO₃ werd toegevoegd. Het resulterende reactiemengsel werd gedurende 8 uur teruggevloeid. Vervolgens werd het bij kamertemperatuur afgekoeld en werd er water in het reactiemengsel toegevoegd om het product te laten neerslaan. Het product werd geïsoleerd door filtratie, gewassen met water, vervolgens gewassen met ethylacetaat en tenslotte gedroogd onder vacuüm.

Opbrengst: 22,86 g (98%),

M.P.: 270°C.

IR: 3062 cm⁻¹ (Aromatisch -CH rek), 2959, 2870 cm⁻¹ (Alifatisch -CH rek) 1505, 1346 cm⁻¹ (-NO₂ rek), 1256, 1178 cm⁻¹ (C-O-C rek).

¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 8,13 (d, 4H), 7,31 (d, 4H), 7,12 (d, 4H), 6,87 (s, 2H), 2,31 (s, 6H), 2,08 (m, 4H), 1,60 (m, 4H).

2A. 1.2.3 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BAMPC)

In een 250 mL rondbodemkolf met enkele hals, uitgerust met calciumchloride beschermhuis en magneetroerder werden 13,10 g (0,025 mol) van de 1, 1-bis [4-(4-nitro 3-methyl fenoxy) fenyl] cyclopentane (BMNPC) en 0,284 g van 10% Pd/C en 13,5 g hydrazinehydraat in 100 mL 75:25 mengsel van ethanol en N, N'-dimethylacetamide geplaatst. Het resulterende reactiemengsel werd gedurende 10 uur op refluxtemperatuur gehouden. De voortgang van de reactie werd gecontroleerd door TLC. Aan het eind reactie mengsel werd gefilterd terwijl warm om de katalysator te verwijderen. Het verkregen filtraat werd onder krachtig roeren in 500 mL water gegoten om een lichtgeel product te verkrijgen. Uiteindelijk werd het product gefilterd, gewassen met ethanol en gedroogd. BAMPC geherkristalliseerd uit het DMAc-watersysteem.

Opbrengst: 9,86 g (85 %) M.P.: 160°C.

IR: 3464, 3377 cm⁻¹ (-NH₂ rekking), 3010, 2957, 2869, 1276, 1165 cm⁻¹

¹H NMR (400MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7,28 (s, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 6,78 (s, 4H), 3,35 (s, 4H), 6,68 (s, 4H), 2,25 (s, 10H), 1,70 (m, 4H).

¹³C NMR (100MHz, CDCl₃), δ (ppm): 153,93, 149,80, 143,28, 141,84, 129,79, 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27, 54,64, 38,94, 23,02, 16,55.

2A. 1.3 Synthese van homopoly(ether-amide)s uit 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane

In een 100 mL rondbodemkolf met drie halzen, voorzien van refluxcondensator, magneetroerder, calciumchloridebeschermbuis en stikstofgasinlaat werden 0.464 g (0,001mol) 1, 1-bis [4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl]-cyclopentane (BAMPC), 0.258 g (1 mmol) 4,4'-dicarboxydiphenylether (ODCA), 0,115 g lithiumchloride [5 wt % op basis van oplosmiddel N-methylpyrrolidon (NMP) en pyridinemengsel] en 0,744 g

(0,63mL, 2,4mmol) trifenylfosfiet (TPP), 0,5mL pyridine en 2mL NMP. Het mengsel werd goed geroerd en de temperatuur werd langzaam verhoogd tot 100°C over een periode van 30 min. Het mengsel werd verwarmd bij 100°C gedurende 3 uur onder stikstof. Na afkoeling werd de resulterende viskeuze oplossing in snel geroerde 200 mL methanol gegoten. Het neergeslagen polymeer (HPA-1) werd gefilterd, gewassen met methanol en gedroogd. Het polymeer werd gezuiverd door het op te lossen in N, N-dimethylformamide (DMF) en af te schrijven in methanol. Het werd gefilterd, gewassen met methanol en gedroogd onder vacuüm bij 100°C gedurende 6 uur. De opbrengst van het polymeer HPA-1 was 99% en de viscositeit in DMF was 0,45 dL/g.

De andere poly(ether-amide)s HPA -2 tot HPA -4 werden gesynthetiseerd met verschillende diabeten door middel van een soortgelijke procedure.

IR-spectrum

HPA-1: 3300 (N-H rek), 2970, 2877, 1648 (C=O), 1596, 1223, 1164, 756, cm⁻¹

HPA-2: 3429 (N-H rek), 2954, 2850, 1647 (C=O), 1607, 1225, 1165.750 cm⁻¹

HPA-4: 3311 (N-H rek), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (C-F rek), 1173.748 cm⁻¹

2A.2 Resultaten en discussie

Aromatische polyamiden hebben aandacht gekregen voor de productie van hoogwaardige materialen vanwege hun uitstekende chemische resistentie, thermische stabiliteit, mechanische en elektrische eigenschappen. Hun toepassingen zijn echter beperkt door hun slechte oplosbaarheid in organische oplosmiddelen en enorm hoge glasovergangstemperaturen, waardoor ze zeer moeilijk te verwerken zijn door middel van spincoating of thermovormen. Er is veel moeite gedaan om structureel verbeterde aromatische polymeren te creëren met een verbeterde oplosbaarheid en verwerkbaarheid met behoud van hun hoge thermische stabiliteit. Het is bekend dat de oplosbaarheid van polymeren vaak wordt verbeterd wanneer flexibele bindingen zoals [-O-, CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂], omvangrijke hangende groepen (zoals t-butyl, methyl, adamantyl, enz.) worden

gebruikt langs de ruggengraat van het polymeer. Als het deel voorzichtig wordt gekozen, is het mogelijk om de oplosbaarheid te vergroten zonder dat dit ten koste gaat van de thermische en mechanische eigenschappen.

In dit artikel werd de synthese en karakterisering van vier nieuwe poly(etheramide)s met cyclopentyldennen en de bijbehorende methylgroep in de hoofdketen gerapporteerd uit de polycondensatiereactie van 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane met in de handel verkrijgbare diabeten, *nl.* 4,4'-Oxybis(benzoëzuur), 4,4'-Hexafluoroisopropylideenbis(benzoëzuur), 4,4'-Sulfonyldibenzoëzuur en Bifenyl-4,4'-dicarbonzuur door gebruik te maken van N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), trifenylfosfiet en pyridine als condensatiemiddel. Deze polymeren hebben een alifatisch cyclopentyldiendeengedeelte, een methylsubstitutie en een etherschakeling in de hoofdketen om de oplosbaarheid in organische oplosmiddelen te verbeteren in vergelijking met aromatische polyamiden.

Synthese van Monomeer

2A.2.1 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

In de eerste stap werd cyclopentanon gereageerd met o-kresol door het gebruik van HCl-gas in de aanwezigheid van 3-mercapto propaan zuur als katalysator om het bisfenol (BHMPC) te verkrijgen. Het bisfenol wordt gevolgd door een reactie met 4-chloornitrobenzeen in aanwezigheid van waterdrij K₂CO₃ om een tussenliggende dinitroverbinding te verkrijgen, *namelijk* 1, 1-bis [4-(4-nitro-fenoxy)-3-methylfenyleen]-cyclopentane (BMNPC). Zuivere BMNPC werd gekenmerkt door FT-IR, ¹H-NMR spectroscopie.

Schema 2A.1 schetst de route voor de synthese van diamanten die voorgevormde etherverbindingen bevatten.

FT-IR spectrum van BMNPC (**Fig 2A.1**) toonde karakteristieke absorptiebanden op 1505 cm⁻¹ (asymmetrische -NO₂ uitrekking) en 1346 cm⁻¹ (symmetrische -NO₂ uitrekking). De band op 3062 en 2959 cm⁻¹ werden

toegewezen aan respectievelijk aromatische -CH stretch en alifatische -CH stretch. De band op 1255 en 1178 vertoont C-O-C rek, wat wijst op de aanwezigheid van etherverbindingen in di-nitroverbinding.

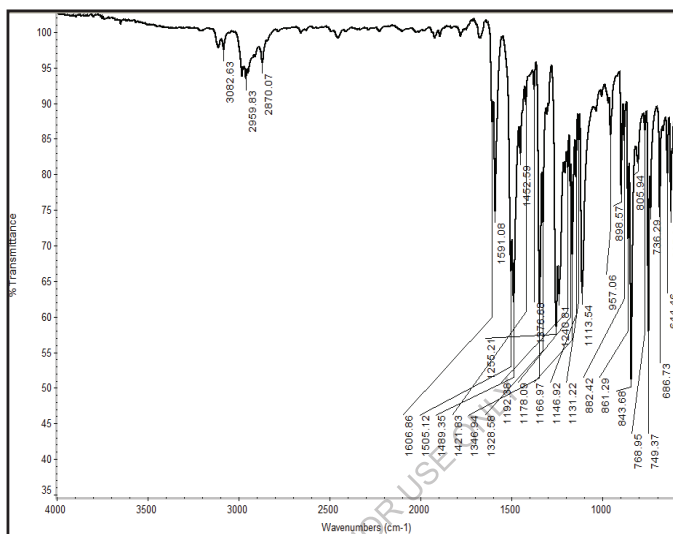
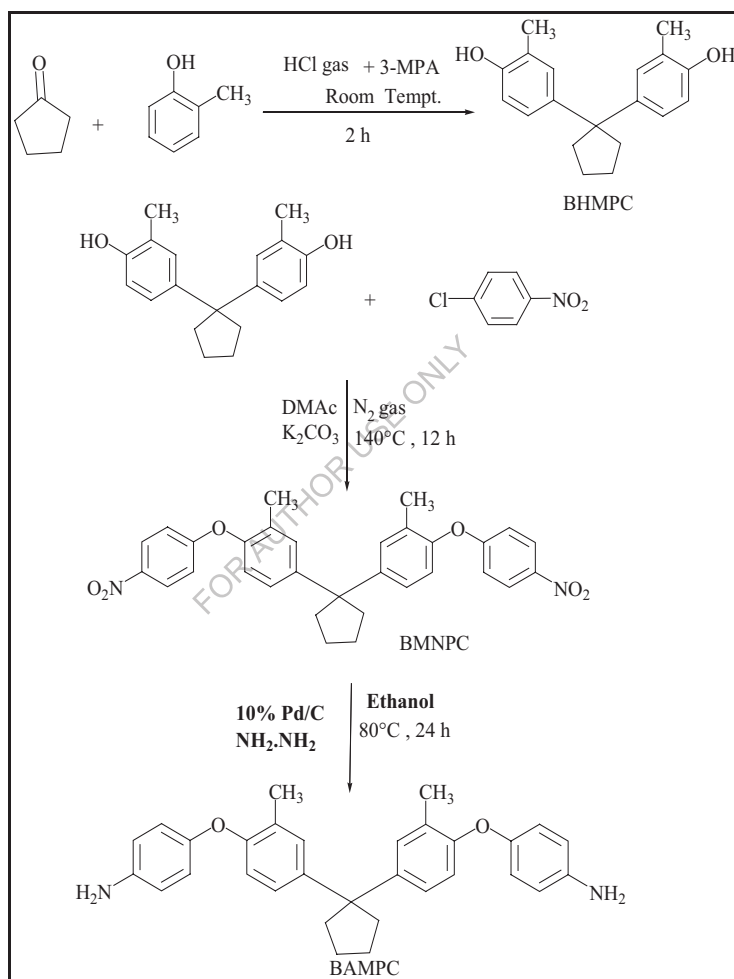


Fig. 2A.1 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-nitro-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

¹H-NMR spectrum van BMNPC is afgebeeld in **Fig. 2A.2**. De aromatische protonen 'h' en 'g' verschenen in het bereik van 8,13 δ, ppm en 7,31 δ, ppm als doublet en dat komt overeen met aromatische protonen van de fenylring die aan de nitrogroep vastzitten. Het aromatische proton "c" , "d" en "e" is verschenen in het bereik van 7,12 δ, ppm en 6,87 δ, ppm in de vorm van respectievelijk singlet en doublet en komt overeen met aromatische protonen van de fenylring die aan de cyclopentane ring zijn vastgehecht. Het proton "f" geflankeerd door twee methylgroepen vertoont een piek bij 2,08 δ, ppm als singlet en de alifatische protonen "a" en "b" verschijnen als twee multipluimen bij respectievelijk 1,60 en 2,31 δ, ppm.

In de volgende stap werd BMNPC gereduceerd tot de diamant *d.w.z.* , 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BAMPC) door katalytische

hydrogenering met behulp van hydrazinehydraat en Pd-C (10 wt.%). De ruwe diamant werd gezuiverd door herkristallisatie uit DMAc-water en werd gekenmerkt door FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ en Massaspectroscopie.



Schema 2A.1 Synthese van 1,1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl]cyclopentane

Het FT-IR spectrum van de BAMPC (**Fig. 2A.3**) toonde N-H-rek-absorptiebanden op 3464 (asymmetrische N-H-rekking) en 3377 cm⁻¹ (symmetrische N-H-rekking) en C-O-C-rekking op 1223 cm⁻¹ en 1122 cm⁻¹. Band op 3010 cm⁻¹ is te wijten aan aromatische C-H rek en band op 2957 en 2869 cm⁻¹ is te wijten aan alifatische C-H rek van cyclopentanendeel.

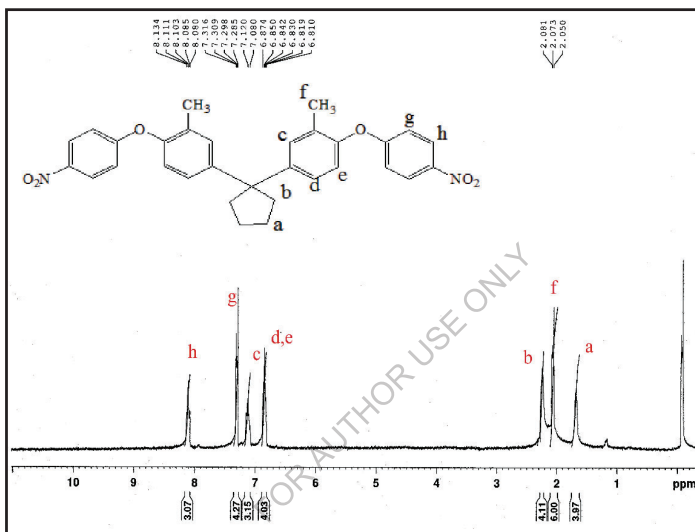


Fig. 2A.2 ¹H NMR spectrum van 1, 1-bis[4- (4-nitro-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

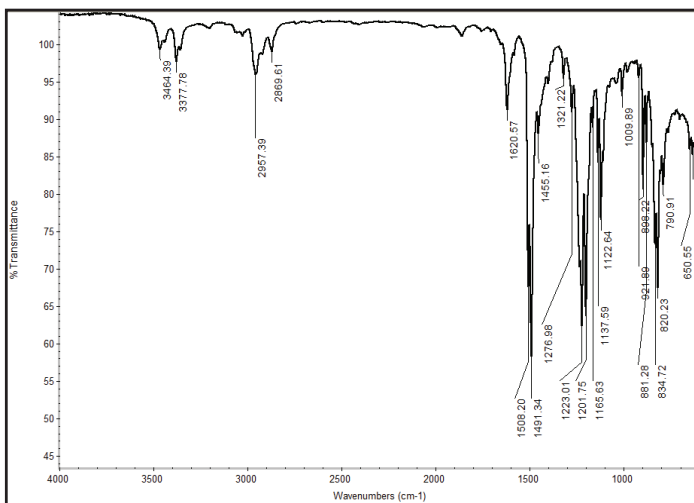


Fig. 2A.3 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

$^1\text{H-NMR}$ spectrum van 1, 1-bis[4-(4-aminofenoxy)-3-methylfenyl]cyclopentane (BAMPC) is weergegeven in **Fig. 2A.4**.

De alifatische protonen 'a' en 'b' werden waargenomen voor de methyleengroep van cyclopentylideenring bij 1,70 en 2,25 δ , ppm. De alifatische protonen 'f' bij 2,25 δ , ppm overlappen met proton 'b' en komt overeen met de methylgroep die aan de aromatische ring vastzit. De aromatische protonen "d" en "e" vertonen pieken bij 6,78 en 6,68 δ , ppm, die respectievelijk als doublet worden opgeteld. Het aromatische proton 'g'en 'i' verscheen als een doublet bij 7,02 δ , ppm en 7,28 δ , ppm, wat overeenkomt met de fenyrling die aan de cyclopentylideenring is bevestigd. Het proton 'h' verscheen als een singlet bij 7,11 δ , ppm. Het signaal bij 3,35 δ , ppm is te wijten aan $-\text{NH}_2$ protonen.

$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum van 1, 1 -bis [3- methyl-4 (4-amino-fenoxy) fenyl]cyclopentane (BAMPC) alongwith toewijzingen wordt gepresenteerd in **Fig. 2A.5**. ^{13}C NMR spectrum toonde veertien NMR signalen aan 14 soorten verschillende koolstofatomen. De NMR-signalen verschenen op 127,84, 125,26,

119,77, 116,75, 116,27 δ ; wat overeenkomt met aromatische CH-koolstoffen. De tertiaire koolstoffen vertoonden signalen op 153.93, 149.80, 143.28 (C-NH₂), 141.84, 129.79 δ , en 54.64 δ , terwijl CH₂ koolstof NMR-signalen gaf op 38.94, 23.02 δ ter bevestiging van de alifatische cyclopentylideenring. De koolstof vertoonde signaal 16.55 δ ter bevestiging van de methylgroep die aan de aromatische ring vastzit.

DEPT-spectrum (Fig-2A.6) van BAMPC bevestigt ook de structuur van de aminoverbinding, alle quaternaire koolstoffen zijn afwezig in het spectrum en de pieken van CH en CH₃ koolstoffen zijn respectievelijk de bovenkant op 129.79, 125.26, 119.80, 116.71, 116.27 δ en 16.58. De pieken van CH₂ verschenen aan de onderzijde bij 38.93, 23.0 δ .

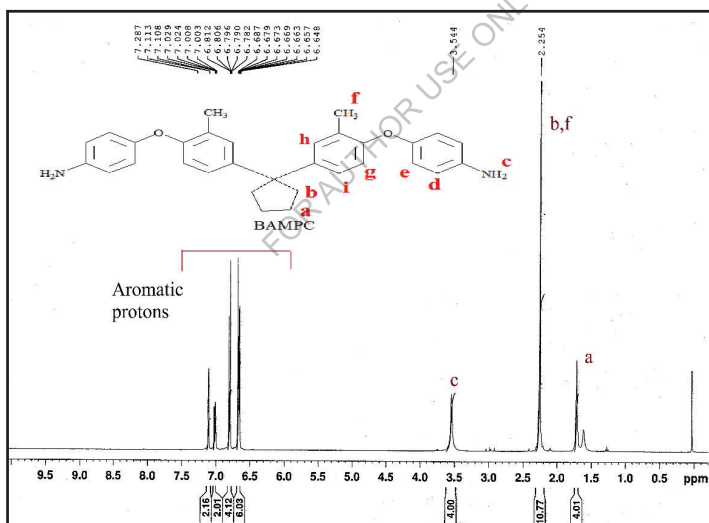


Fig. 2A.4 ¹H NMR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)- 3-methylfeny] cyclopentane

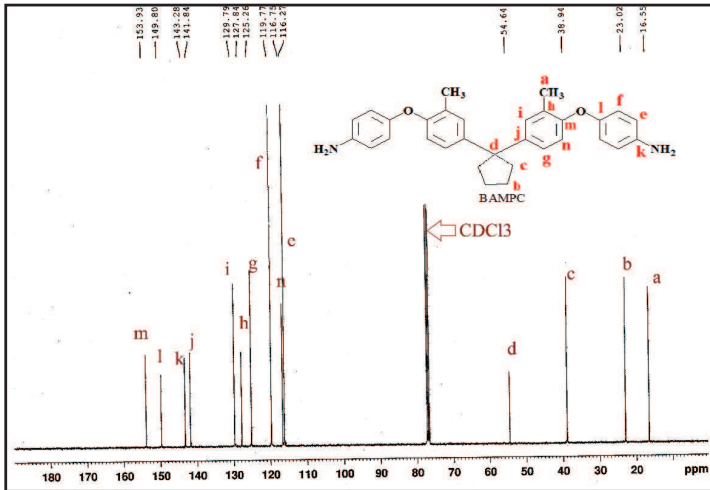


Fig. 2A.5 ^{13}C NMR-spectrum van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy) -3-methylfenyl] cyclopentane

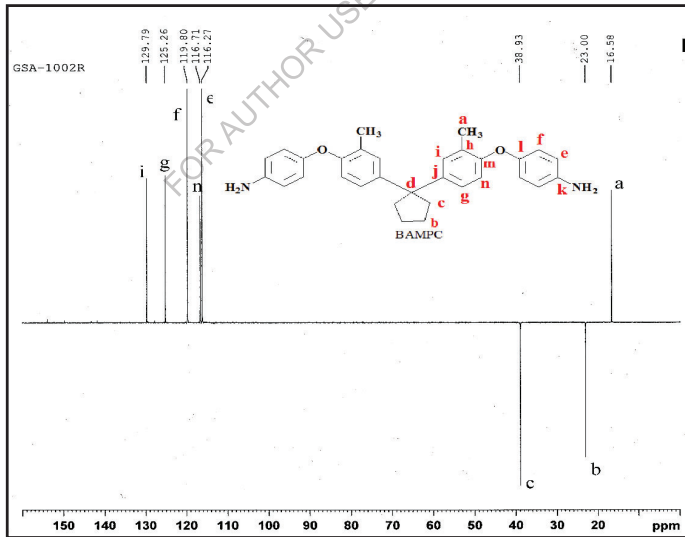


Fig. 2A.6 DEPT-135 spectrum van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentaan

Het massaspectrum van (Fig-2A.7) BAMPC vertoonde een moleculaire ionenpiek bij m/e 465 die overeenkomt met het moleculaire gewicht van BAMPC.

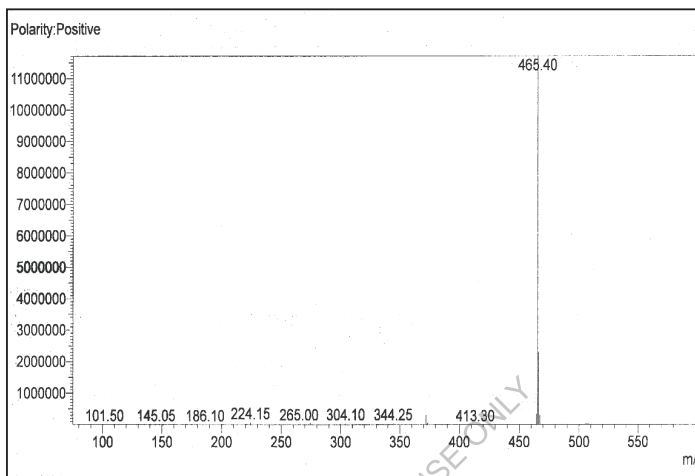


Fig. 2A.7 Massaspectrum van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

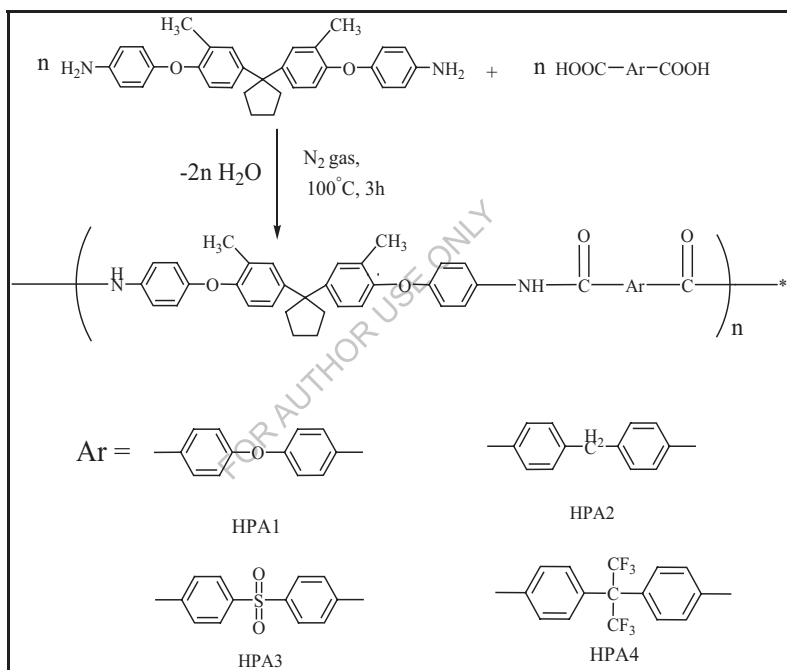
Synthese van polymeren

2A.2.2 Synthese van poly(ether-amide)s uit 1, 1-bis[4-(4-aminofenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

Zoals geschetst in **schema 2A.2** is een reeks nieuwe aromatische polyamiden gesynthetiseerd door Yamazaki's directe fosforyleringspolycondensatie van 1, 1-bis[4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane met verschillende aromatische dizuren in NMP die lithiumchloride bevatten, met behulp van trifenylfosfiet en pyridine als condensatiemiddelen.

De directe polycondensatietechniek die door Yamazaki et al. wordt gerapporteerd is een goed geaccepteerde en zeer waardevolle laboratoriummethode voor de synthese van polyamiden [164-166]. Deze methode omvat de eenpuntpolycondensatie van aromatische diamanten met aromatische dizuren in de aanwezigheid van een arylfosfiet zoals trifenylfosfiet en een

organische basis zoals pyridine. De toevoeging van anorganische zouten zoals LiCl verhoogt de oplosbaarheid van het polymeer en maximaliseert de bereikbare molecuulgewichten. Het voordeel van deze techniek is dat het gebruik van vochtgevoelige dizuurchloriden wordt vermeden. De polycondensatiereacties werden uitgevoerd bij 100°C gedurende 3 uur. De polymerisaties waren homogeen gedurende de hele reactie en boden viskeuze polymeeroplossingen. De resultaten van de polymerisatie zijn samengevat in **tabel 2A.1**.



Schema 2A.2 Synthese van polyether-amiden uit 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenoxy] cyclopentane

Tabel 2A.1 Opbrengst en viscositeit van Poly (ether-amide)s

Polymeer	Monomers		Opbr engst %	Inherente viscositeit dL/g ^a
	Diamine	Diaciden		
HPA-01	BAMPC	ODCA	99	0.45
HPA-02	BAMPC	BPDCA	99	0.41
HPA-03	BAMPC	SDCA	95	0.50
HPA-04	BAMPC	6-FDCA	99	0.46

^aInherente viscositeiten werden gemeten bij een concentratie van 0,5% (W/V) in DMF bij 30°C.

Inherente viscositeiten van polyamiden lagen in het bereik van 0,41-0,50 dL/g, wat duidt op de vorming van polymeren met een gemiddeld tot redelijk hoog moleculair gewicht. Harde, transparante en flexibele films van polyamiden konden worden gegoten uit hun DMF-oplossingen.

Structurele karakterisering

De vorming van polyamiden werd bevestigd door FT-IR spectroscopie. **Fig-2A.8** toont het FT-IR spectrum van polyamide HPA-1 afgeleid van 1, 1-bis [4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl]cyclopentane en 4,4'-Oxybis(benzoëzuur). Polyamidevorming werd gekenmerkt door de -NH rekwfrequentie als een brede band rond 3300 cm⁻¹. Door de waterstofbinding verschoof de >C=O rekwband naar een lager golfgetal en verscheen op 1648 cm⁻¹.

Het polymeer HPA-4 (Fig-2A.9) vertoonde vergelijkbare absorptiebanden, die enigszins zijn verschoven naar de lagere frequentiezijde, namelijk bij 3311 (N-H uitrekking), 1492 (N-H buiging), 1660 cm⁻¹ (amide C=O uitrekking).

Het verdwijnen van pieken van -COOH & -NH₂ en het verschijnen van amidecarbonyl & -NH-pieken bevestigt de vorming van polyamiden.

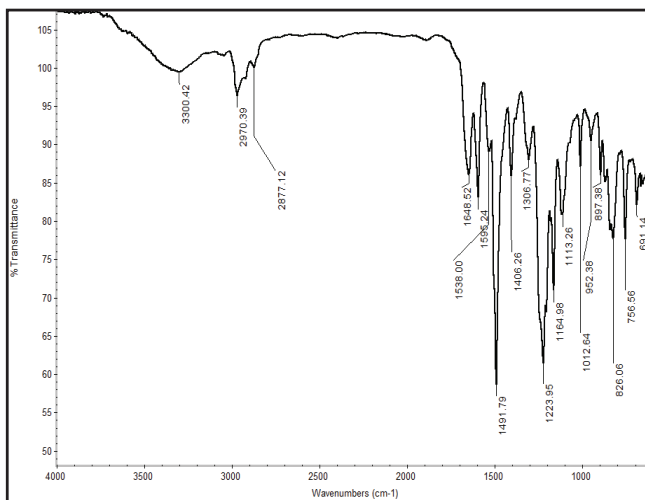


Fig 2A.8 FT-IR spectrum van HPA-1

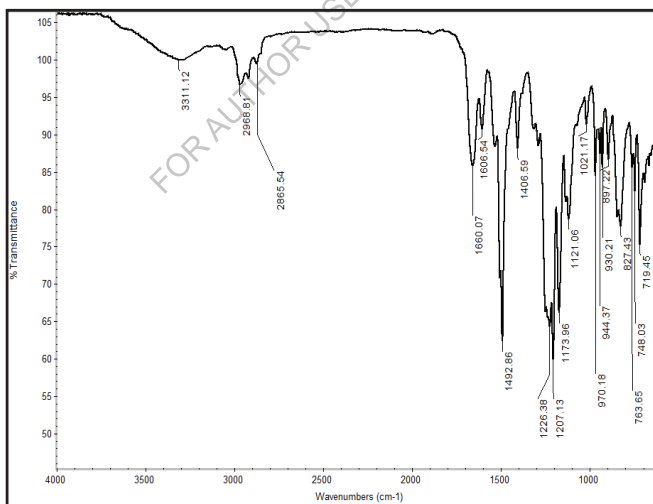


Fig. 2A.9 FT-IR spectrum van HPA-4

2A. 2.3 Eigenschappen van poly(ether-amide)

Oplosbaarheid van Polyamiden

De oplosbaarheid van polyamiden werd getest in verschillende organische oplosmiddelen bij een concentratie van 3 wt % en de gegevens zijn samengevat in tabel 2A.2.

Tabel 2A.2 Oplosbaarheidsgedrag van Poly (ether-amide)s

Polymeer r	Oplosmiddelen								
	DM F	DMA c	DMS O	NM P	m- Creso l	TH F	CHCl 3	DC M	C.H ₂ SO 4
HPA-01	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-02	+	+	-	+	+	+	-	-	+
HPA-03	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-04	+	+	-	+	-	+	-	-	+

+ : Oplosbaar;

- : Onoplosbaar bij verhitting;

± :

Nauwelijks oplosbaar

Polyamiden waren oplosbaar in DMF, DMAc, DMSO, NMP, m-kresol en H₂SO₄ bij kamertemperatuur of bij verwarming. Terwijl referentiepolyamiden afkomstig van stijve diabeten zoals bifenyl-4, 4'dicarbonzuur of tereftaalzuur met 1,3-fenyleendiamine naar verluidt onoplosbaar zijn in de bovengenoemde oplosmiddelen [167-169]. De verbeterde oplosbaarheid van polyamiden die cardo cyclopentylideenring en bijbehorende methylgroep bevatten in vergelijking met die van referentiepolymeren kon worden toegeschreven aan de aanwezigheid van cyclopentaaanring en methylgroep. De cardo cyclopentylideenring en de bijbehorende methylgroep langs de ruggengraat van het polymeer verminderen sterk de sterke moleculaire interacties van stijve aromatische ketenpolymeren, waardoor een effectief kettingscheidingseffect ontstaat dat hun strakke

ketenverpakking verhindert en het vrije volume vergroot. De verstoorde verpakking van macromoleculaire ketens vergemakkelijkt de verspreiding van kleine oplosmiddelmoleculen, wat leidt tot verbetering van de oplosbaarheid.

Thermische eigenschappen

Het thermisch gedrag van polymeren werd geëvalueerd door middel van dynamische thermogravimetrie en differentiële scanning calorimetrie. **Tabel 2A.3** bevat de thermische gegevens zoals de glasovergangstemperatuur (T_g), de initiële ontledingstemperatuur (T_i), de temperatuur voor 10 % Wt. verlies (T₁₀) en het restgewicht bij 900°C.

Tabel 2A.3 Fysieke eigenschappen van Poly (ether-amide) s

Polymeer	Thermisch gedrag ^b			
	T _i °C	T _d °C	Resterende Wt % bij 900°C	T _g °C
HPA-1	297	448	16	225
HPA-2	285	401	25	240
HPA-3	285	472	33	245
HPA-4	283	457	29	196

^b Temperatuur waarbij het begin van de ontbinding door TG werd geregistreerd bij een verwarmingssnelheid van 10°C /min.

T_g- Glasovergangstemperatuur bepaald bij tweede verwarming door DSC bij een verwarmingssnelheid van 10°C /min.

T_d - Temperatuur van 10% ontbinding

T_i - Initiële ontbindingstemperatuur.

De thermische stabiliteit van polyamiden werd bepaald door thermogravimetrische analyse (TGA) bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min onder stikstofatmosfeer. TG-krommen van polyamiden zijn weergegeven in **Fig. 2A.10**.

De 10% ontledingswaarden (T_d) verkregen uit TG-curves voor polyamiden lagen in het bereik van 401-472°C.

wat duidt op hun goede thermische stabiliteit, die duidelijk kan worden toegeschreven aan de structuur van de diamant- en diacide monomeren. Langs de reeks van polyamide maximale TD-waarde verkregen voor HPA-3 die te wijten is aan de structuur van dizuur. Het gewichtsresidu van polyamiden bij verhitting tot 900°C in stikstof lag in het bereik van 16-33%.

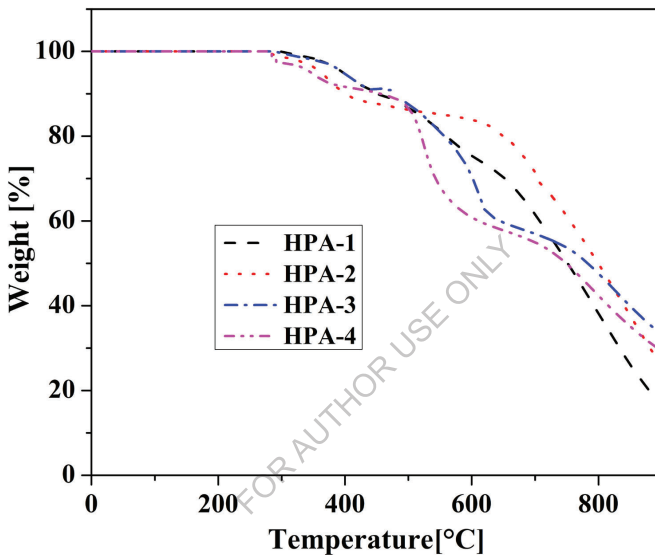


Fig 2A.10 TGA-curve van Polyamiden HPA-1 tot HPA-4.

De glasovergangstemperatuur (T_g) van de polyamiden werd geëvalueerd door differentiële scanning calorimetry (DSC). T_g waarden werden verkregen uit tweede verwarmingsscans van polyamidemonsters bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min. DSC-curve worden weergegeven in Fig. 2A.11 en T_g waarden worden gegeven in Tabel 2A.3.

T_g van polyamiden die cardo cyclopentylideen bevatten lagen in het bereik van 196°C-245°C. De toenemende volgorde van T_g komt overeen met een toename van de stijfheid van het dizuur. Het polyamide HPA-4 vertoont de

laagste Tg waarde (196°C) als gevolg van trifluoromethylsubstituenten van het diaïcide-monomeer die de ketenverpakking belemmeren en het vrije volume verhogen. De HPA-3 vertoont de hoogste Tg waarde (245°C) van de serie polyamiden als gevolg van de struttigheid van het dizuur. Deze resultaten zijn redelijk en kunnen worden toegeschreven aan het feit dat cardo cyclopentylideendeeltjes en hangende methylgroepen langs de polymeerruggengraat, die als interne weekmaker fungeert, het vrije volume vergroten en daardoor de segmentmobiliteit verhogen, wat resulteert in een vermindering van het Tg. Een groot verschil in Tg en decompositietemperatuur van polyamiden biedt een breed verwerkingsvenster.

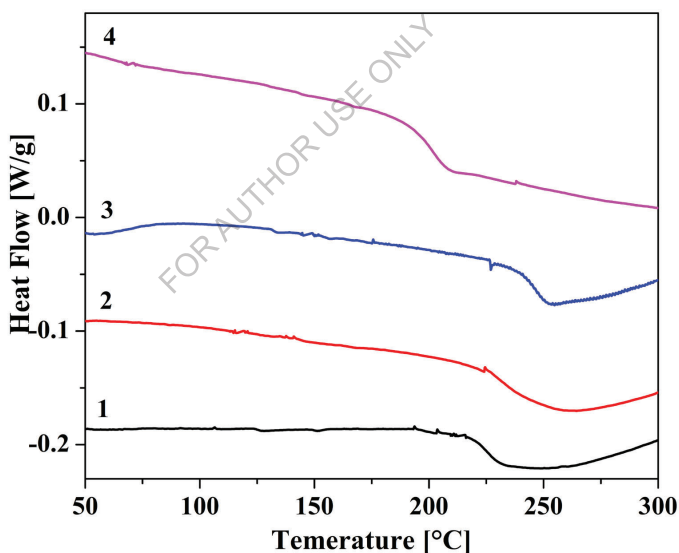


Fig 2A.11 DSC-curve van Polyamiden HPA-1 tot HPA-4.

Röntgendiffractogrammen van polyamiden afgeleid van 1, 1-bis [4-(4-amino 3-methylfenoxy) fenyl] cyclopentaan en aromatische dizuren zijn weergegeven in Fig. 2A.12.

Röntgendiffractogrammen van alle polymeren vertoonden een brede halo in het groothoekgebied (bij ongeveer $2\theta \approx 20^\circ$), wat aangeeft dat alle polymeren amorf van aard waren. Dit resultaat kan worden verklaard in termen van de aanwezigheid van de hangende methylgroepen en cardo cyclopentylideen in de ruggengraat van het polymeer die het verpakken van de polymeerketens belemmerden en de intermoleculaire krachten verminderden, wat vervolgens een afname van de kristalliniteit veroorzaakte. Dit gedrag werd goed ondersteund door de oplosbaarheid van polymeren.

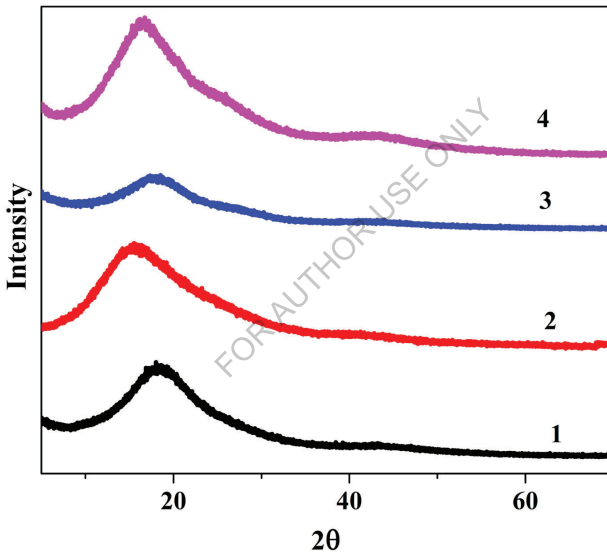


Fig. 2A.12 XRD-curve van Poly(ether-amide)s HPA-1 tot HPA-4

2A.3 Samenvatting en conclusies

Op basis van de gepresenteerde resultaten zijn de volgende samenvatting en conclusies getrokken.

- Nieuw monomeer; 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane (BAMPC), werd gesynthetiseerd en gekarakteriseerd door fysische constante, IR, NMR en massaspectrale technieken.
- Een reeks nieuwe polyamiden (HPA-1 tot HPA-4) die pendelende methylgroep en cardo cyclopentylideen bevatten, werd gesynthetiseerd door de directe polycondensatie van 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl]-cyclopentane en aromatische dizuren.
- Inherente viscositeiten van nieuwe polyamiden waren in het bereik van 0,41-0,50 dL/g wat duidt op de vorming van polymeren met een gemiddeld tot hoog moleculair gewicht.
- Polyamiden bleken oplosbaar in DMF, DMAc, DMSO, NMP en *m*-kresol bij kamertemperatuur of bij verwarming. Dit duidt erop dat de opname van hangende flexibele methylgroep, etherkoppeling en cardo cyclopentylideendeel leidt tot een significante verbetering van de oplosbaarheid van polyamiden.
- Stevige, transparante en flexibele folies van de polyamiden konden worden gegoten uit DMAc-oplossing.
- Brede hoek röntgendiffractiepatronen gaven aan dat polyamiden met pendelende Methylgroep en cardo cyclopentylideen amorf van aard waren.
- De TD-waarden voor polyamiden lagen in het bereik van 401-472°C, wat duidt op een goede thermische stabiliteit van de polyamiden.
- De Tg waarden van polyamiden lagen in het bereik van 196-245°C. De depressie in Tg waarden van polyamiden kon worden toegeschreven aan de aanwezigheid van cardo cyclopentylidene deel, hangende methylgroepen en commerciële diaciden gebruikt in de polymerisatie.
- Een groot verschil in Tg en decompositietemperatuur van polyamiden biedt een breed verwerkingsvenster voor deze nieuwe serie polyamiden.

Hoofdstuk-2B

Synthese en karakterisering van Co-Poly(ether-amide)s op basis van Methyl Substituted Diamine Monomers door middel van lage temperatuur polycondensatie methode.

FOR AUTHOR USE ONLY

In de afgelopen jaren zijn verschillende inspanningen gericht op het verbeteren van de verwerkbaarheid en oplosbaarheid van polyamiden door chemische verandering van hun structuur. Deze structurele hervormingen kunnen worden bewerkstelligd door het produceren van nieuwe diamanten of door het synthetiseren van nieuwe dizuren die uiteindelijk de ruggengraat van het polymeer vormen. Eerdere studies hebben gemeld dat integratie van cardo-groepen zoals cyclododecylideen [170.171], adamantine [172.173], tricyclo [5.2.1.0], decaan [174.175], *tert-butylcyclohexylideen* [176] in de ruggengraat van polyamiden resulteert in polymeren met een verbeterde oplosbaarheid met behoud van een hoge thermische stabiliteit. De synthese en karakterisering van co-poly(ether-amide)s uitgaande van nieuw geprepareerd cardo diaminemonomeer, namelijk 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BAMPC) en commerciële IPC/TPC, wordt in dit werk gerapporteerd.

2B. 1 Experimenteel

2B.1.1 Materialen

Isophthaloylchloride (IPC) en terephthaloylchloride (TPC) werden gekocht van Sigma Aldrich en gebruikt zoals ze werden ontvangen.

Lithiumcarbonaat gedroogd onder vacuüm bij 150°C gedurende 6 uur.

2B. 1.2 Synthese van methylvervangend diether-diamine

Hetzelfde monomeer Diether-diamine, d.w.z. 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane gesynthetiseerd in 2A.1.2 werd gebruikt voor de synthese van Co-poly(ether-amide)s.

2B. 1.3 Synthese van Co-poly(ether-amide)s uit 1, 1-bis [4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

In een ronde bodemkolf van 100 mL met een magneetroerder, een stikstofgasinlaat, een calciumchloridebeschermbuis en een thermowell werden 0,464 g (0,001mol) 1, 1-bis[4-(4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

(BAMPC) en 3 mL droge DMAc aan de kolf toegevoegd. Het mengsel werd onder stikstofatmosfeer geroerd tot de oplossing compleet was. Het reactiemengsel werd afgekoeld tot -15°C met behulp van een ijs-zoutmengsel. Vervolgens werd 0,203 g (0,001 mol) tereftaalchloride in twee partijen toegevoegd en onder roeren gedurende 2 uur bij 0°C en 12 uur bij kamertemperatuur gehouden. Het reactiemengsel werd geneutraliseerd met 0,075 g (0,00104 mol) lithiumcarbonaat en verhit bij 80°C , gedurende 20 min. Vervolgens werd het onder vacuüm ontgast en werd het polymeer neergeslagen door het gieten van een viskeuze polymeeroplossing in een teveel aan snel geroerde methanol. Het neergeslagen polymeer werd gefilterd, gewassen met water en tenslotte met methanol. Het werd gedroogd bij 80°C onder vacuüm gedurende 6 uur. De opbrengst van het polymeer (CPA-1) was 99% en de inherente viscositeit van het polymeer was 0,83 dL/g.

De andere copoly(ether-amide)s CPA-2 tot CPA-5 werden gesynthetiseerd door gebruik te maken van een soortgelijke procedure, waarbij in een mengsel van verschillende mol % van (TPC) en (IPC) werden polycondensated met BAMPC.

IR-spectrum

CPA 1: 3297 (N-H rek), 2919, 2860, 1666 (C=O), 1606, 1206, 1182, 720 cm^{-1}

CPA 3: 3297 (N-H rek), 2970, 2865, 1649 (C=O), 1602, 1225, 1182.722 cm^{-1}

CPA 5: 3306 (N-H rek), 2919, 2865, 1660 (C=O), 1603, 1207, 1182, 722 cm^{-1}

2B.2 Resultaten en discussie

Aromatische polyamiden hebben een verkoopbare waarde, omdat vezels en folies van deze polymeren niet alleen uitstekende fysische eigenschappen hebben bij kamertemperatuur, maar ook hun sterkte en uitstekende reactie op belasting bij hoge temperaturen gedurende een lange periode behouden. De meeste van deze polyamiden worden gesynthetiseerd uit aromatische diaminen en aromatische dizuurchloriden door middel van de polycondensatiemethode bij lage temperatuur. Veel van de thermisch stabiele polymeren zijn moeilijk te

verwerken vanwege hun beperkte oplosbaarheid. Er zijn verschillende pogingen gedaan om de aromatische polyamiden te wijzigen om een superieure oplosbaarheid en thermische stabiliteit te verkrijgen.

In het huidige werk, diamine die cyclopentylideen deel, namelijk 1, 1-bis[4-(4-amino phenoxy)-3-methyl fenyl]cyclopentane (BAMPC), die hanger methylsubstituent, cardo cyclopentylideen ring en ether koppeling bevat; zijn bereid en gebruikt als bouwstenen voor de synthese van homo en co-polyamiden met TPC/IPC.

2B.2.1 Synthese van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

De roman bis (ether-amine) t.w., 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BAMPC) werd geproduceerd uitgaande van cyclopentanon in tal van stappen (**schema 2A.1**), zoals gerapporteerd in **hoofdstuk 2A**.

1, 1-bis (4-hydroxy 3-methylfenyl) cyclopentane werd verkregen zoals beschreven in **hoofdstuk 2A**. Het 1, 1-bis [4-(4-nitro-fenoxy)-3-methylfenyl]-cyclopentane (BMNPC) werd gesynthetiseerd door condensatie van 1, 1-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)-cyclopentane met 4-chloornitrobenzeen. De structuur van (BMNPC) werd bevestigd door IR, ^{1H} NMR spectra.

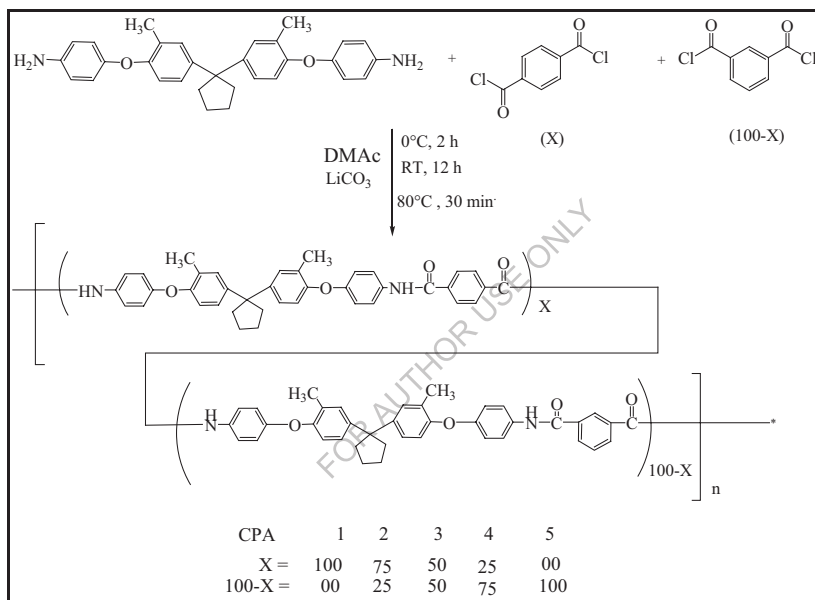
1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BAMPC) werd bereid door katalytische hydrogenering van de bis (ether-nitro)-verbinding BMNPC met behulp van waterstof Pd/C-gekatalyseerde reductie. De structuur van de nieuwe bis(ether-amine) (BAMPC) werd bevestigd door IR, ^{1H} NMR, ^{13C} NMR en Massaspectra.

2B.2.2 Synthese van Co-poly(ether-amide)s uit 1, 1-bis[4-(4-aminofenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

Copoly(ether-amide)s die cardo cyclopentylideen bevatten en methylgroepen werden gesynthetiseerd door polycondensatiereactie bij lage temperatuur van 1, 1-bis[4-(4-aminofenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane en IPC en/of TPC in

DMAc bij kamertemperatuur (schema 2B.1). De IPC/TPC-voedingsverhoudingen varieerden van 25% tot 100%. De resulterende polymeren werden neergeslagen door de viskeuze oplossingen in methanol te gieten.

De opbrengst en viscositeit van copoly(ether-amide)s zijn weergegeven in tabel 2B.1. Alle polymeren werden verkregen met een goede opbrengst (98 tot 99 %). De inherente viscositeit van de polymeren lag tussen 0,81 en 0,84 dL/g; dit duidt op de vorming van een hoog moleculair gewicht van de polymeren.



Schema 2B.1 Synthese van poly (ether-amide)s uit 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl]-cyclopentane

Structurele karakterisering

Copolyamiden werden gekenmerkt door FT-IR. Een representatief FT-IR spectrum van polyamide CPA-1 op basis van 1, 1-bis [4- (4-amino-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane en TPC is weergegeven in **Fig. 2B.1**. FT-IR spectrum van polyamide toonde -NH rekwententie als een brede band op 3297 cm⁻¹. De

amide-I band, geassocieerd met uittrekkende trillingen van de carbonylgroep, verscheen op 1666 cm⁻¹. De amide-II band, toegeschreven aan de koppeling van de -N-H buiging verscheen op 1491 cm⁻¹.

Tabel 2B.1 Opbrengst en viscositeit van Co-poly(ether-amide)s

Polymeer	Monomers			Opbrengst %	Inherente viscositeit dL/g ^a
	Diamine (BAMPC) mol %	TPC mol%	IPC mol %		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

^aInherente viscositeiten werden gemeten bij een concentratie van 0,5% (W/V) in DMF bij 30°C.

Het polymeer CPA-3 (**Fig. 2B.2**) toonde vergelijkbare absorptiebanden bij 3297 (N-H uitrekking), 1501 (N-H buiging), 1649 cm⁻¹ (amide C=O uitrekking).

FT-IR spectrum van polyamide CPA-5 op basis van 1, 1-bis [3-methyl-4-(4-amino-fenoxy)fenyl] cyclopentane en IPC is weergegeven in **Fig. 2B.3**. FT-IR spectrum van polyamide toonde -NH rekwentie als een brede band op 3306 cm⁻¹. De amide-I band, geassocieerd met uittrekkende trillingen van de carbonylgroep, verscheen op 1660 cm⁻¹. De amide-II band, toegeschreven aan de koppeling van de -N-H buiging verscheen op 1536 cm⁻¹.

Alle andere poly (ether-amide)s CPA-1, CPA-3 en CPA-5 vertoonden ook sterke karakteristieke absorptiebanden bij ongeveer 1225 en 1182 cm⁻¹ (asymmetrische en symmetrische C - O -C uitrekking, als gevolg van de ethergroep).

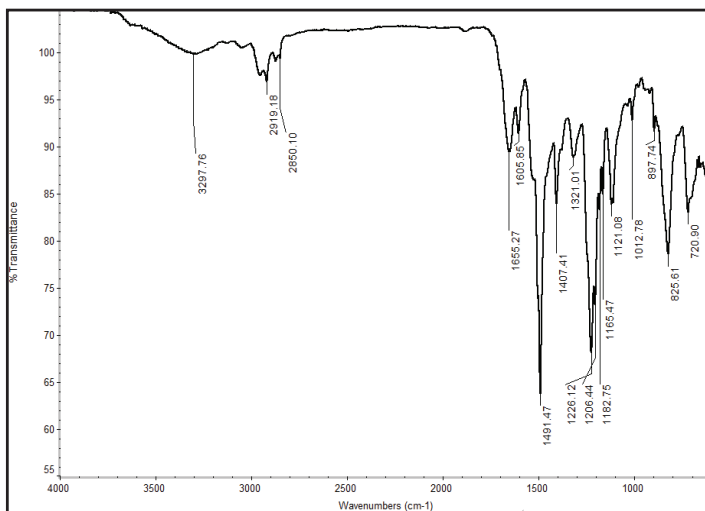


Fig 2B.1 FT-IR spectrum van CPA-1

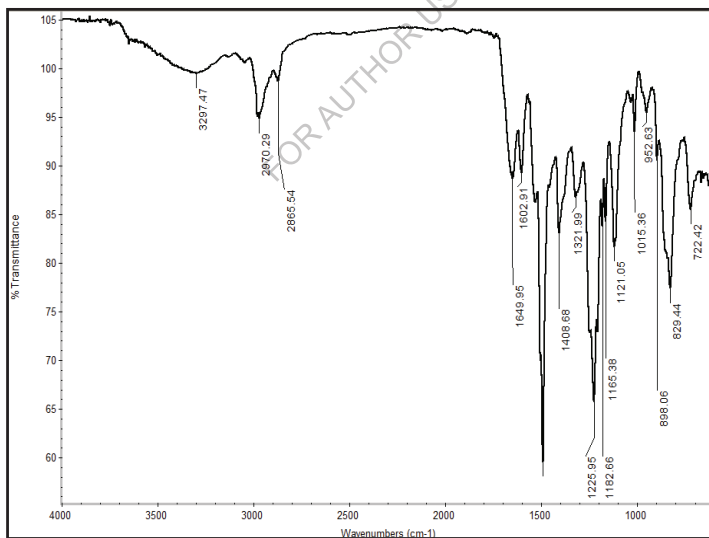


Fig 2B.2 FT-IR spectrum van CPA-3

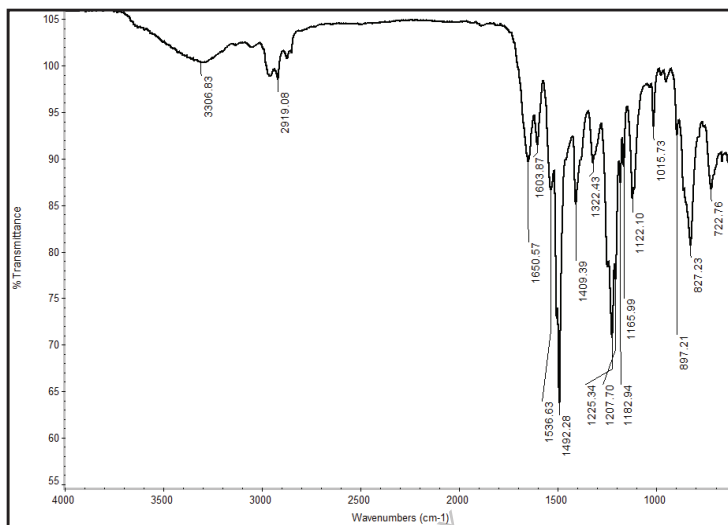


Fig. 2B.3 FT-IR spectrum van CPA-5

2B.2.3. Eigenschappen van poly(ether-amide)

Oplosbaarheid van polyamiden

De oplosbaarheid van polyamiden werd getest in verschillende organische oplosmiddelen bij een concentratie van 3 wt % (m/V) en de gegevens zijn samengevat in **tabel 2B.2**.

Tabel 2B.2 Oplosbaarheidsgedrag van Poly(ether-amide) s

Polymeer	Oplosmiddelen							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridine	THF	DCM	C.H ₂ SO ₄
CPA-1	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-2	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-4	+	+	+	+	-	-	-	+
CPA-5	+	+	+	+	-	-	-	+

+ : Oplosbaar ; - : Onoplosbaar bij verwarming; ± : Slecht oplosbaar

Copolyamiden bleken oplosbaar in DMF, DMAc, DMSO, NMP, pyridine en conc. H₂SO₄ bij kamertemperatuur en ze waren onoplosbaar in DCM en THF. Het is uitzonderlijk gemeld dat polyamide afgeleid van BAMPC met TPC oplosbaar is in pyridine bij kamertemperatuur, maar polyamiden van BAMPC met IPC is onoplosbaar in pyridine. Deze resultaten gaven aan dat de opname van cardo cyclopentylideen en de bijbehorende methylgroep de gesloten verpakking van de polymeerketens heeft verstoord.

Aldus betere oplosbaarheid van deze copoly(ether-amide)s; zoals verwacht; kan worden toegeschreven aan de introductie van cardo cyclopentylidene deel, flexibele etheraaneenschakeling en hangende methylgroep in de polymeerruggengraat.

Thermische eigenschappen van polyamiden

Het thermisch gedrag van polymeren werd geëvalueerd door middel van dynamische thermogravimetrie en differentiële scanning calorimetrie. **Tabel 2B.3** bevat de thermische gegevens zoals de glasovergangstemperatuur (T_g), de temperatuur voor 10 % Wt. verlies (T_d) en het restgewicht bij 900°C.

Tabel 2B.3 Fysische eigenschappen van Poly(ether-amide)s

Polymeer	Thermisch gedrag			
	T _i °C	T _d °C	Resterende Wt % bij 900°C	T _g °C
CPA-1	310	439	13	197
CPA-2	305	444	15	192
CPA-3	300	450	25	192

CPA-4	300	458	16	190
CPA-5	298	418	8	189

^bTemperatuur waarbij het begin van de ontbinding door TG werd geregistreerd bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

Tg- Glasovergangstemperatuur bepaald bij tweede verwarming door DSC bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

Td - Temperatuur van 10 % afbraak

Ti- Initiële ontbindingstemperatuur

De thermische stabiliteit van polyamiden werd bepaald door thermogravimetrische analyse (TGA) bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min. onder stikstofatmosfeer. TG-krommen van polyamiden zijn weergegeven in Fig. 2B.4.

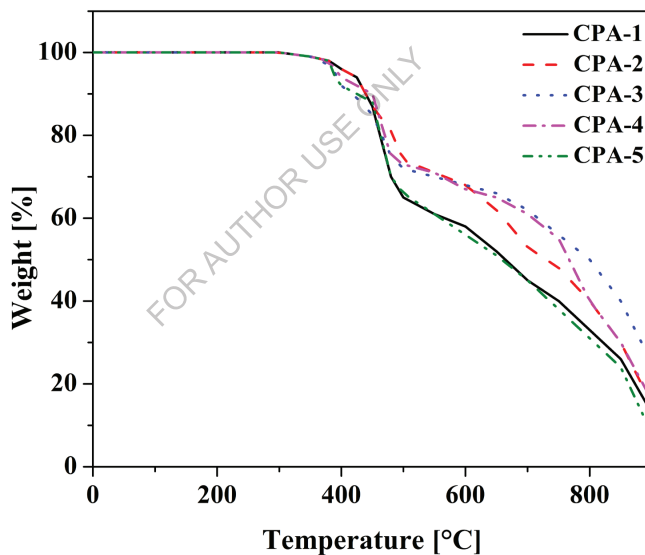


Fig. 2B.4 TGA-curve van Poly(ether-amide)s CPA-1 tot CPA-5.

De TD-waarden die uit de TG-curves voor polyamiden werden verkregen, lagen in het bereik van 418-458°C, wat wijst op hun goede thermische stabiliteit. Het initiële ontzettingsbereik lag in het bereik van 298-310°C. Het gewichtsresidu

van polyamiden bij verhitting tot 900°C in stikstof lag in het bereik van 8-28%. Deze goede thermische stabiliteit van polymeren kan worden toegeschreven aan de structuur van het nieuwe diamant- en diacide-chloride-monomeer.

DSC-curves van poly (ether-amide)s van BAMPC zijn weergegeven in **Fig. 2B.5**.

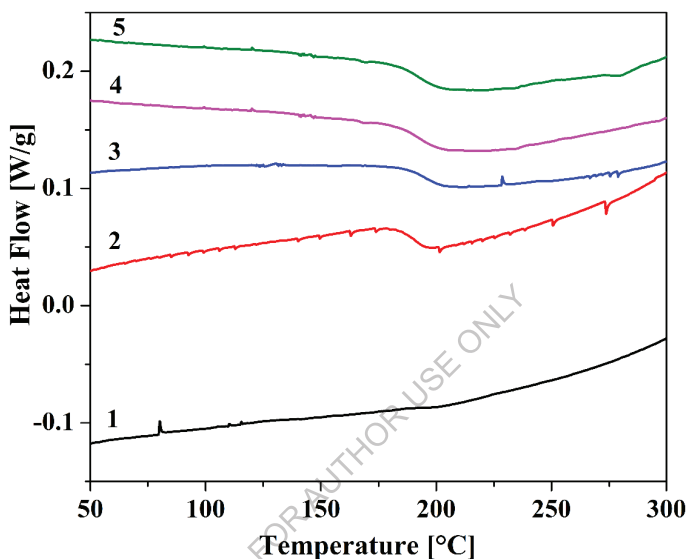


Fig. 2B.5 DSC-curve van Poly(ether-amide)s CPA-1 tot CPA-5.

De glasovergangstemperatuur van de copoly(ether-amide)s ligt tussen 189°C en 197°C. De DSC-curven voor alle polymeren vertoonden een vergelijkbare trend met bijna dezelfde waarden voor Tg. De polyamide CPA-1 vertoonde een hogere Tg waarde als gevolg van de para-catenatie van TPC. De polyamide CPA-5 vertoonde een lagere Tg waarde, die wordt toegeschreven aan meta-catenatie van IPC.

Brede hoek röntgendiffractie (WAXD) patronen van polyamiden die cardo cyclopentylideengroepen bevatten, worden getoond in **Fig. 2B.6**. Copoly(ether-amide)s vertoonden een brede halo over het bereik $2\theta \approx 10-20^\circ$, wat aangeeft dat ze amorf tot gedeeltelijk kristallijn van aard zijn. Polyamide (CPA-1) afgeleid

van BAMPC met TPC waargenomen als gedeeltelijk kristallijn in de natuur in tegenstelling tot IPC (CPA-5). Blijkbaar interfereert de introductie van cardo cyclopentylideen deel, etherkoppeling en hangende methylgroepen in polyamide, met de dichte ketenverpakking, wat resulteert in hun amorfe aard.

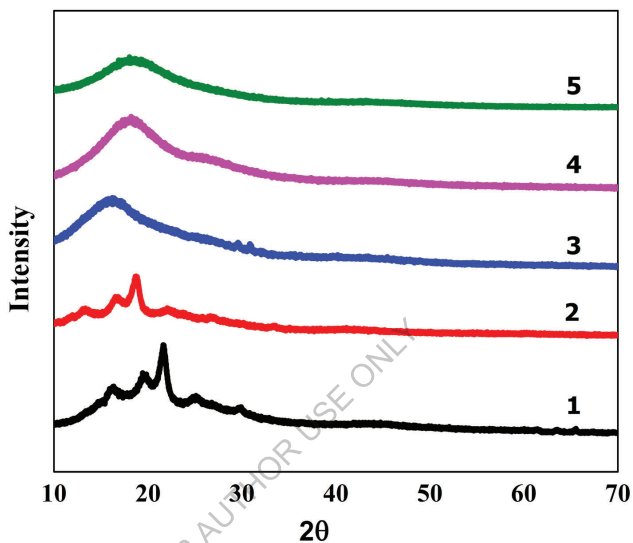


Fig 2B.6 XRD-curve van Co-poly(ether-amide)s CPA-1 tot CPA-5

2B.3 Samenvatting en conclusies

- Door het gebruik van lage temperatuur oplossing polymerisatie nieuwe bis (ether-amine); BAMPC werd gepolymeriseerd met IPC en / of TPC in verschillende mol verhouding in DMAc oplosmiddel om de nieuwe serie van co-poly (ether-amide) s CPA1 tot CPA-5 te synthetiseren.
- Inherente viscositeiten van deze polyamiden lagen in het bereik van 0,81 tot 0,84 dL/g, wat duidt op een opbouw van matig hoge molecuulgewichten.
- De oplosbaarheid van poly(ether-amide)s werd getest in verschillende oplosmiddelen. Alle polymeren waren oplosbaar in polaire aprotische oplosmiddelen zoals DMF, DMSO, DMAc, NMP, enz. Deze polymeren zijn

ook opgelost in pyridine en hete m-kresol. Polymeren hadden een betere oplosbaarheid door een willekeurige, niet-ordelijke rangschikking en minder kristallijne (d.w.z. meer amorge) aard. Dit wordt toegeschreven aan de flexibiliteit van het systeem, veroorzaakt door de toegenomen mobiliteit van de moleculaire segmenten wanneer amorge polymeren in wisselwerking staan met het oplosmiddel. De opname van BAMPC heeft de oplosbaarheid opmerkelijk verhoogd. De aanpak van de integratie van BAMPC was dus effectiever voor het verbeteren van de oplosbaarheid van polymeren in organische oplosmiddelen; omdat het ether en methyl bevattende cardo-cyclopentylideen bevatte.

- De glasovergangstemperatuur van poly(ether-amide)s (189°C tot 197°C) kan de verwerking van polymeer boven 197°C mogelijk maken.
- De thermische stabiliteit van poly(ether-amide)s werd geëvalueerd door dynamische thermogravimetrische analyse onder stikstofatmosfeer, en alle polymeren vertoonden 10% gewichtsverlies tussen 418°C en 458°C.
- Röntgendiffractiepatroon van polymeren suggereerde dat de introductie van cardo cyclopentane groep, hangende methylgroep, etherkoppeling en copolymerisatie (waarbij TPC, IPC; para-para en meta-meta catenatie) de regelmaat van de keten en de verpakking kan hebben verstoord, wat leidt tot een amorge aard. Bovenstaande observatie ondersteunt ook de oplosbaarheidseigenschappen van de onderzochte polymeren.

Hoofdstuk-2C

Synthese en karakterisering van Copoly (ester-amide) s Gebaseerd op Diester-Diamine Monomeer

FOR AUTHOR USE ONLY

Aromatische polyamiden (aramiden) hebben een uitstekende mechanische sterkte en hoge temperatuurbestendigheid. Hun infusie- en beperkte oplosbaarheid in organische oplosmiddelen beperkt echter de toepassingen [177-181], vandaar dat er veel inspanningen zijn gedaan om de chemische structuur van het stijve aromatische rugbot te ontwerpen met enkele alifatische of heterocyclische verbindingen om aramides te verkrijgen die verwerkbaar zijn met conventionele technieken [182.183]. Pogingen op dit gebied zijn onder andere het introduceren van flexibele verbindingen, m, m'-verbindingen en omvangrijke hangende groepen in de polymeerketen, niet-coplanaire conformatie, wat leidt tot een afname van de kristalliniteit [184-186]. Deze veranderingen verlagen de smelttemperatuur en leiden tot oplosbare en amorfe polymeren die toepassingen kunnen openen op het gebied van gasscheidingsmembranen, engineering, films, coatings, kunststoffen, polymeermengsels en composieten [187.188]. Studies zijn gericht op het inbrengen van zowel ester- als volumineuze hangende groepen langs de ruggengraat van aramides om het compromis tussen de verwerkbaarheid en de nuttige eigenschappen van aramides te minimaliseren. Het is bekend dat de introductie van esterverbindingen de verwerkbaarheid en taaierheid van aromatische polymeren verbetert zonder een significante vermindering van de thermische stabiliteit [189-192]. Bovendien kan de integratie van de cardo groep de waterstofbinding en de inter-keten interacties in polyamiden verminderen en in het algemeen de co-planariteit van aromatische eenheden verstoren om de verpakkingsdichtheid en de kristalliniteit te verminderen [193-196]. Dit zou de oplosbaarheid moeten verbeteren [197.198].

In dit onderzoek werd een nieuwe meta georiënteerde cardo aromatische diamant die cyclopentylideen bevat, 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenyl)cyclopentane; m-BAPCP, (III) werd gesynthetiseerd en gekarakteriseerd met behulp van spectrale technieken. Een reeks van poly(ester-amide)s werd gesynthetiseerd uit (III) door middel van lage temperatuur oplossing

polycondensatie methode met verschillende mol verhouding van IPC en TPC. De polymeren werden gekarakteriseerd door het meten van FT-IR spectra, oplosbaarheid, inherente viscositeit, differentiële scanning calorimetrie (DSC), thermogravimetrische analyse (TGA) en röntgendiffractiepatroon om het effect te bestuderen van het inbrengen van cardo cyclopentylideen deel en esterbinding en de structuur van aromatisch dizuurchloride in de ruggengraat van het polymeer. Het is aangetoond dat de integratie van zowel ester- als cyclopentylideencardo-eenheden in de polymeerruggengraat een succesvolle route is om de oplosbaarheid van aramides te verhogen met behoud van een hoge thermische stabiliteit.

2C. 1 Experimenteel

2C. 1.1 Materialen

- Fenol, 4-nitrobenzoëzuur, ijsazijn, Conc. zoutzuur werden gekocht van S.D. fijnchemicaliën en gebruikt zoals ze werden ontvangen.

2C. 1.2 Synthese van het Diester-Diamine-monomeer

2C.1.2.1 Synthese van m-nitrobenzoylchloride (MNBC).

In een rondbodemkolf van 100 ml met terugvloeiakoeler en calciumchloridebeschermingsbuis werden 20 g (0,12 mol) m-nitrobenzoëzuur (MNBA) en 35 mL (0,48 mol) thionylchloride geplaatst. Het mengsel werd geroerd met een magneetroerder en er werd 4 mL dimethylformamide toegevoegd. Het reactiemengsel werd verwarmd bij 80°C gedurende 5 uur om een heldere oplossing te krijgen. De overmaat aan thionylchloride werd verwijderd door destillatie en sporen van thionylchloride werden azeotropisch verwijderd met behulp van droog benzeen. Het residu werd opgelost in droog hexaan en snel gefilterd onder stikstof, en het filtraat werd onderworpen aan destillatie om hexaan te verwijderen. Het residu zuurchloride (PNBC) werd gezuiverd door vacuümdestillatie en het destillaat werd geherkristalliseerd uit droog hexaan.

Opbrengst: 81

M.P.: 74-76°C (Lit. 75°C).

2C. 1.2.2 Synthese van 1, 1-bis (4-hydroxyfenyl) cyclopentane (BHPP) (I)

In een ronde bodemkolf van 500 ml, voorzien van een beschermbuis, een condensor en een magneetroerder werden 141 g (1,5 mol) fenol en 21 g (0,25 mol) cyclopentanon geplaatst. Aan deze oplossing werd 100 mL conc. 36 % HCl en 50 mL ijszijn toegevoegd. Het resulterende reactiemengsel werd 8 uur geroerd bij 45 °C en een nacht bij kamertemperatuur bewaard. Daarna werd het roze kleurproduct door filtratie geïsoleerd en met heet water gewassen tot het vrij is van fenol en zuur. Een ruwe bisfenol (I) werd gezuiverd door op te lossen in een minimale hoeveelheid van 2 M NaOH bij kamertemperatuur en de resulterende oplossing werd gefilterd om het gomachtige product te verwijderen. Het filtraat werd aangezuurd met conc. HCl om het neerslag op te wekken. Het neergeslagen product werd gefilterd, gewassen met water tot het vrij was van zuur en gedroogd. Tenslotte werd de ruwe bisfenol, afgeschreven uit methanol-water mengsel om flauwe roze glanzende kristallen te krijgen.

Opbrengst: 28,6 g (45,03 %)

M.P.: 168-170°C

IR: 3582, 3387, 3299, 2967, 2865, 1633, 1592, 1449, 1373, 1251, 1178, 1083, 835, 735, 681 cm⁻¹

2C. 1.2.3 Synthese van 1, 1-bis(3-nitrobenzoyloxyfenyl) cyclopentane (BNPC) (II)

1, 1- bis (4-hydroxy-fenyl)cyclopentane (BHPP) (10,16 g, 0,04 mol) werd opgelost in 120 mL droge N, N- dimethylacetamide (DMAc), en triethylamine (12 mL, 0,088 mol) werden gemengd in een 500 mL driehals rondbodemkolf uitgerust met een calciumchloridebeschermbuis, een condensor, een thermowell en een magneetroerder. Het resulterende reactiemengsel werd gekoeld tot 5°C en een oplossing van 3-nitrobenzoylchloride (15,6 g; 0,084 mol) in DMAc (40 mL) werd druppelsgewijs toegevoegd over een periode van ongeveer 1 h. Na volledige toevoeging werd het reactiemengsel geroerd bij kamertemperatuur gedurende 1 h

en bij 80°C gedurende 8 h. Het reactiemengsel werd vervolgens in 600 mL water gegoten. Het neerslag werd opgevangen door filtratie, grondig gewassen met water, methanol en gedroogd. Het product was lichtgeel van kleur.

Opbrengst: 19,90 g (90 %)

M.P.: 186-188°C.

IR: 1742 cm⁻¹ (C=O rekking); 1548, 1324 cm⁻¹ (-NO₂ rekking) en 1284, 1170 cm⁻¹ (C-O-C rekking).

¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 9,04 (s, 2H), 8,54 (s, 2H), 8,52 (dd, 2H), 7,77 (dd, 2H), 7,28 (d, 4H), 7,18 (d, 4H), 2,36 (m, 4H), 1,80 (m, 4H).

2C. 1.2.4 Synthese van 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxyfenyl) cyclopentane (BABPC) (III)

Een mengsel van 13,80 g (0,025 mol) van de bis(ester-nitro) BNPC-verbinding en 0,284 g van 10% Pd/C in 150 mL DMAc werd geroerd bij kamertemperatuur onder een druk van 4 kg/cm² waterstof. De voortgang van de reactie werd gecontroleerd door TLC. De tijd die nodig is voor de volledige omzetting van dinitro in diamant was ongeveer 30 uur. De oplossing werd gefilterd om de katalysator te verwijderen, en het verkregen filtraat werd in 700 mL geroerd water gegoten om een lichtgroen product, m-BABPC, te geven. Tot slot werd de bis (ester-amine) (m-BABPC) geherkristalliseerd uit DMF-methanol mengsel, gefilterd gewassen met methanol en gedroogd.

Opbrengst: 9,6 g (78 %)

M.P.: 264-266°C.

IR: 3450 cm⁻¹ (N-H rek), 3360, 2960 (C-H rek), 1728 cm⁻¹ (C=O rek), en 1292, 1168 cm⁻¹ (C-O-C rek).

¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 7,59 (d, *J* = 8,9Hz, 2H), 7,49 (d, *J* = 8,6Hz, 2H), 7,46 (s, 2H), 7,24 (d, *J* = 7,6Hz, 4H), 7,06 (t, *J* = 7,8Hz, 4H), 6,96 (d, *J* = 7,8Hz, 2H), 5,12 (s, NH₂, 4H), 2,30 (m, 4H), 1,68 (m, 4H)

¹³C NMR (100MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 165,47, 152,61, 148,88, 146,08, 129,95, 128,95, 127,96, 121,46, 119,64, 118,05, 115,31, 55,14, 38,65, 22,82

2C. 1.3 Synthese van poly(ester-amide)s uit 1, 1-bis(3-aminobenzoyloxyfenyl) Cyclopentaan

In een 100 mL lange rondbodemkolf, voorzien van een magneetroerder, een stikstofgasinlaat, een calciumchloridebeschermbuis en een thermowell werden 0,492 g (0,001mol) 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxyfenyl) cyclopentane (m-BABPC) en 3 mL droge DMAc toegevoegd aan de kolf. Het mengsel werd onder stikstofatmosfeer geroerd tot de oplossing volledig was opgelost. Het reactiemengsel werd gekoeld tot -15°C met behulp van een ijs-zoutmengsel. De 0,203 g (0,001mol) Tereftaaloylchloride werd toegevoegd in twee partijen met continue roeren gedurende 2 uur bij 0°C. Daarna werd het mengsel gedurende 12 uur geroerd bij kamertemperatuur; en geneutraliseerd met 0,075 g (0,00104 mol) lithiumcarbonaat en verhit bij 80°C, gedurende 20 minuten. Vervolgens werd het ontgast onder vacuüm en het polymeer werd neergeslagen door het toevoegen van reactiemengsel aan een teveel aan snel geroerde methanol. Het neergeslagen polymeer werd gefilterd, gewassen met water en tenslotte met methanol. Het werd gedroogd bij 80°C onder vacuüm gedurende 6 uur. De opbrengst van het polymeer (PEA-1) was 100 % en de inherente viscositeit van het polymeer was 0,46 dL / g. De andere poly (ester-amide)s PEA-2 tot PEA -5 werden geproduceerd door gebruik te maken van een soortgelijke procedure, waarbij in een mengsel van verschillende mol % verhouding (TPC) en (IPC) werden gepolycondensd met (m-BABPC).

2C.2 Resultaten en discussie

Diaminen zijn waardevolle bouwstenen voor de synthese van hoogwaardige polymeren, waaronder polyamiden en hun copolymeren. Om de effectiviteit van deze hoogwaardige polymeren uit te breiden is het een lang gewenst doel geweest om diamanten te ontwerpen en te bereiden, die oplosbare en verwerkbare polyamiden produceren zonder al te veel in te boeten aan thermische stabiliteit. Ook co-polymerisatie is een effectieve aanpak om de oplosbaarheid van de polyamiden te verbeteren [199-201]. Hoewel de meeste oplosbare polymeren zijn

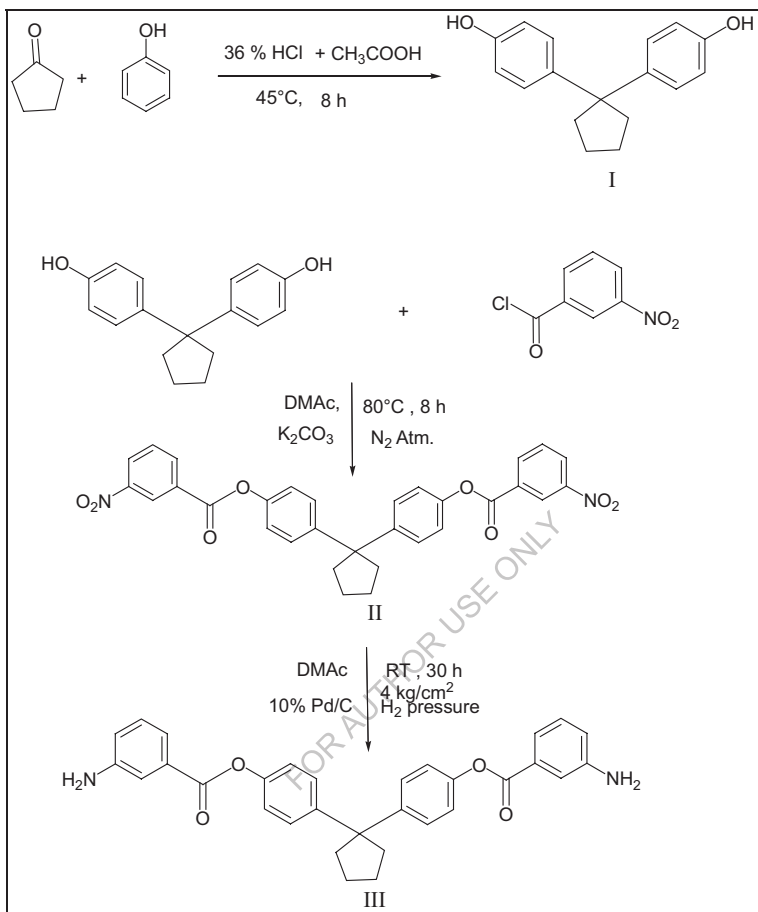
voorbereid door combinaties van de structurele modificaties, lijkt het erop dat een flexibele of geknikte koppeling een noodzakelijke vereiste is voor de oplosbaarheid. Co-polymeren met ether en esterbindingen leiden tot flexibiliteit van de polyamiden zonder dat er sprake is van thermische stabiliteit.

Het hoofddoel van deze studie was het verbeteren van de oplosbaarheid van de nieuwe polyamiden door het ontwerp en de synthese van nieuwe diamant. Voor de bereiding van een flexibele diamant met ingebouwde estergroep werd daarom een reeks reacties uitgevoerd.

2C.2.1 Synthese van 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxyfenyl) cyclopentane

De nieuwe diester-diamine, 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenyl) cyclopentane (III) (m-BABPC) werd gesynthetiseerd uit fenol en cyclopentanon in verschillende stappen. (**schema 2C.1**)

FOR AUTHOR USE ONLY



Schema 2C.1 Synthese van 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxyfenyl) cyclopentane (III)

1, 1-bis (4-hydroxy fenyl) cyclopentane (I) werd gesynthetiseerd door fenol te laten reageren met cyclopentanon in aanwezigheid van een zure katalysator. De m- nitrobenzoylchloride (MNBC) werd gesynthetiseerd uit m- nitrobenzoëzuur (MNBA) en thionylchloride.

1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxyfenyl) cyclopentane (BNPC) (II) werd bereid door condensatie van BHPP met twee mollen m-nitrobenzoylchloride. De structuur van nieuwe BNPC werd bevestigd door IR, ^1H NMR spectra.

Het infraroodspectrum van (II) vertoonde karakteristieke absorptie bij 1742 carbonyl ($>\text{C}=\text{O}$) rek; 1548, 1324 nitro ($-\text{NO}_2$) rek en 1284, 1170 cm^{-1} ether ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) rek (Fig. 2C.1). De absorptieband bij 867 cm^{-1} en 702 cm^{-1} is het gevolg van de vervanging van de aromatische ring door meta.

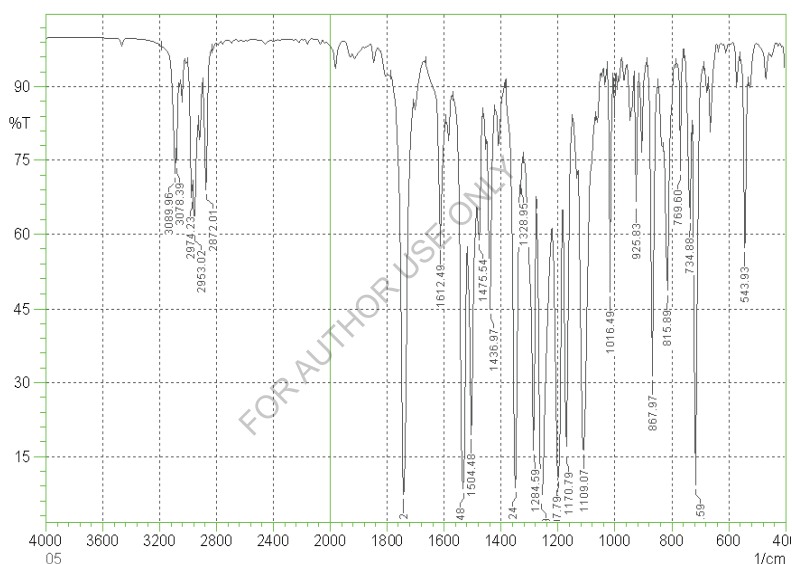


Fig. 2C.1 FT-IR van 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxy fenyl) cyclopentane (II)

^1H NMR-spectrum (Fig. 2C.2) van (II) toonde singlet om 9.04; 9.02; doublet om 8.54; 8.52; doublet om 7.77; 7.75; 7.63 δ , wat overeenkomt met aromatische protonen van de fenyling die vastzitten aan de nitrogroep en om 7.48; 7.28; 7.18; 7.16 δ voor aromatisch proton van de fenyling met cyclopentylideengedeelte. De pieken bij 2,36 en 1,80 δ komen overeen met het alifatische proton van het cyclopentylideendeel.

Bis (ester-nitro) verbinding (II) op katalytische (Pd/C) hydrogenering leverde 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenyl) cyclopentane (III) (m-BABPC) op. De structuur van bis (ester-amine) (III) werd bevestigd door IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT-135 spectra.

FT-IR spectrum van m-bis(ester-amine) (III) (**Fig. 2C.3**) toonde de karakteristieke absorptieband op 1728 cm^{-1} (C=O uitrekken). Absorptiebanden op 3440-3360 cm^{-1} (N-H rek) en 1220, 1168 cm^{-1} (C-O-C rek) werden gezien. Band op 3010 cm^{-1} is te wijten aan aromatische C-H rek en band op 2939 cm^{-1} is te wijten aan alifatische C-H rek van cyclopentanendeel. De absorptieband op 866 cm^{-1} en 748 cm^{-1} is te wijten aan de vervanging van de aromatische ring door meta.

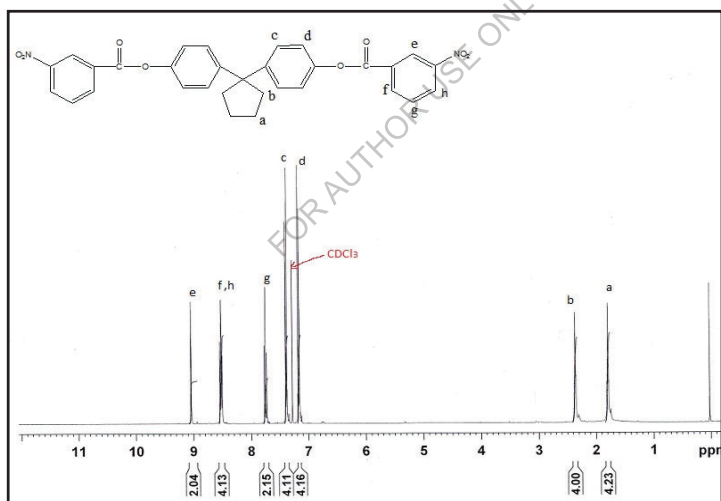


Fig. 2C.2 ^1H NMR van 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloxy fenyl) cyclopentane (II)

Proton NMR spectrum (**Fig 2C.4**) van (III) toonde aromatische proton signalen bij 7,59; 7,49; 7,24; 7,06; 6,86 δ zoals verwacht met de gewenste integratie en splitsing patroon. De aminogroep signaal verscheen op 5,12 δ .

Pieken bij 2.30 en 1.68 δ komen overeen met methyleenprotonen van cyclopentylideendeel.

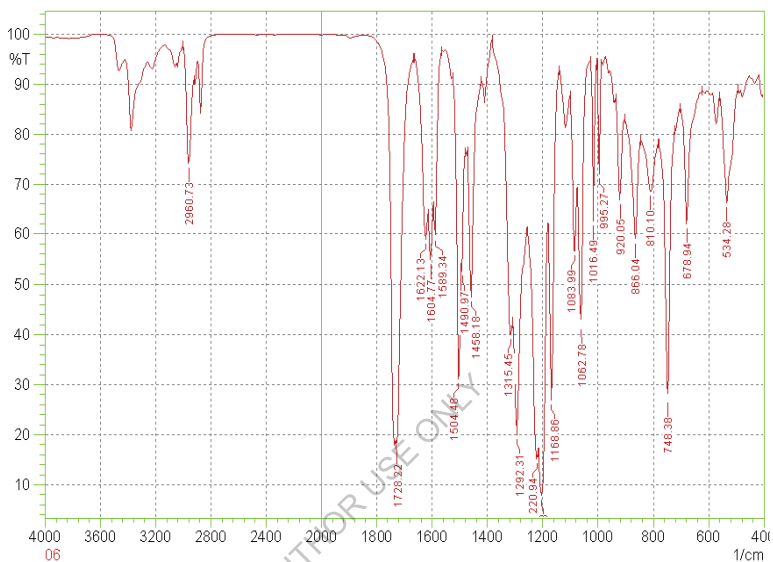


Fig. 2C.3 FT-IR spectrum van 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy-fenyl) cyclopentane (III)

^{13}C NMR-spectrum (**Fig. 2C.5**) van (III) toonde veertien NMR-signalen aan 14 soorten verschillende koolstofatomen. De NMR-signalen van carbonylcarbonaat verschenen op 165,47 δ ; terwijl tertiaire koolstoffen signalen vertoonden op 152,61 (C-NH₂); 148,88, 146,08, 129,95 en 55,14 δ . De CH-koolstoffen verschenen op 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31 δ , terwijl CH₂-koolstof NMR-signalen gaf op 38,65, en 22,82 δ , wat de vorming van een aminoverbinding bevestigt.

DEPT-135 spectrum van bis (ester - amine) bevestigt ook de structuur van (III), alle quaternaire koolstoffen waren afwezig in het spectrum en de pieken van CH koolstoffen verschenen als opwaarts (positieve signalen) op 129.34,

127.97, 121.47, 114.39 δ en CH₂ verschenen als neerwaarts (negatieve signalen) op 38.65 en 22.82 δ .(Fig-2C.6)

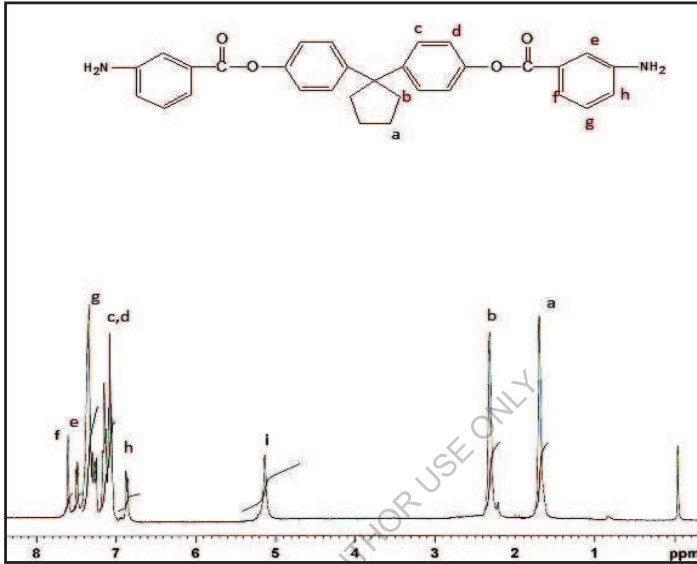


Fig. 2C.4 ¹H NMR van I, 1-bis (3-aminobenzoyloxy-fenyl) cyclopentane (III)

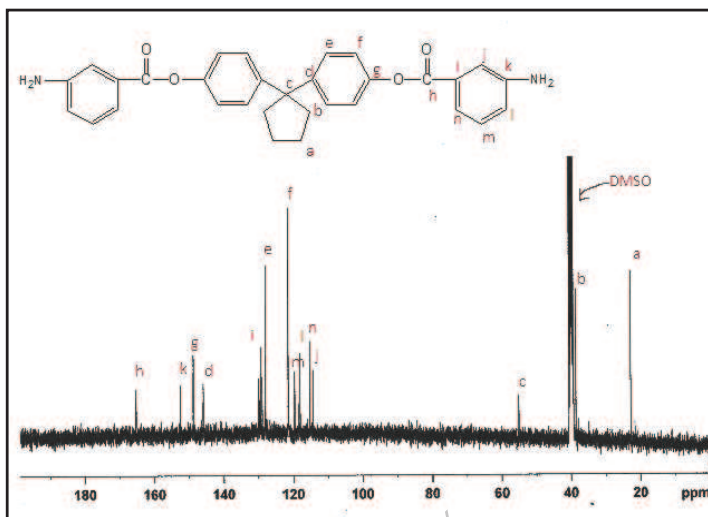


Fig. 2C.5 ^{13}C NMR van 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy-fenyl)
cyclopentane (III)

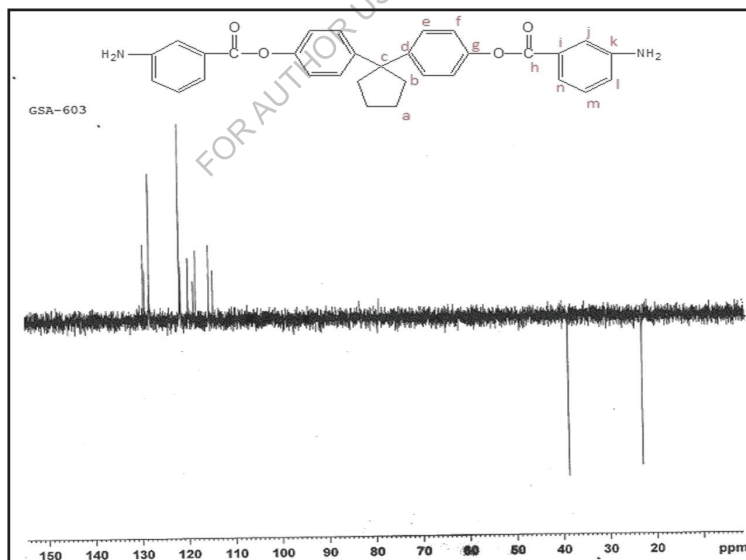


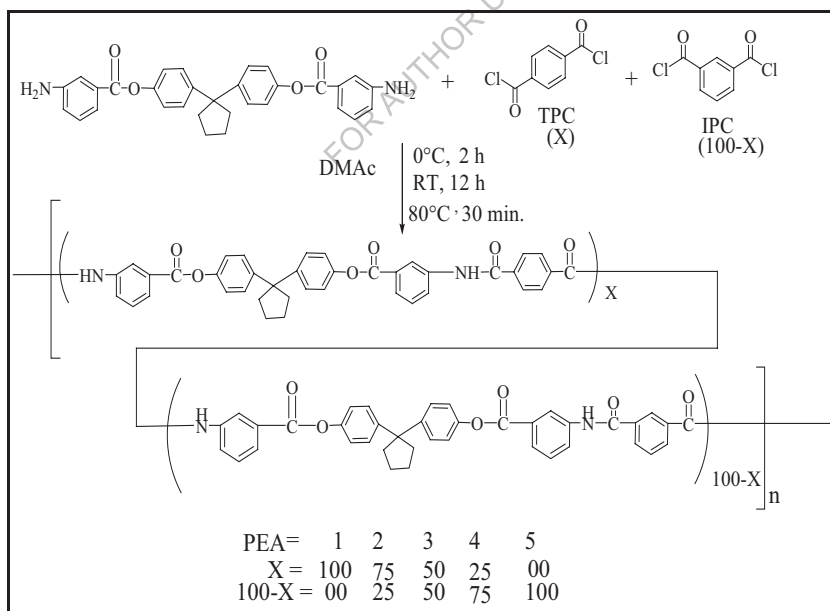
Fig 2C.6 DEPT-135 van 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenyl) cyclopentane (III)

2C.2.2 Synthese van polyester-amiden uit 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxyfenyl) cyclopentane

Aromatische poly (ester-amide)s werden gesynthetiseerd (**Schema 2C.2**) door condensatie van (m-BABPC), (III) met IPC en/of TPC in verschillende molverhouding door polymerisatie bij lage temperatuur in DMAc. De polymerisatie werd voorafgegaan door het geven van een viskeuze oplossing. De resulterende polymeren werden geprecipiteerd door de viskeuze oplossingen in methanol te gieten.

2C.2.3 Eigenschappen van poly(ester-amide)

De Mol %-, opbrengst- en viscositeitsgegevens van poly (ester-amide)s uit (m-BABPC), (III) zijn weergegeven in **tabel 2C.1**. Alle polymeren werden verkregen met een goed rendement (98 tot 100 %). De inherente viscositeit van de polymeren lag tussen 0,30 en 0,46 dL/g; dit duidt op de vorming van polymeren met een matig tot redelijk hoog moleculair gewicht.



Schema 2C.2 Synthese van Poly(ester-amide)s (PEA-1 tot PEA-5)

Tabel 2C.1 Opbrengst en viscositeit van Poly(ester-amide)s

Polymeer	Monomers			Opbrengst %	Inherent viscositeit dL/g ^a
	Diamine BABCP mol %	TPC mol %	IPC mol%		
PEA-1	100	100	0	100	0.46
PEA-2	100	75	25	99	0.32
PEA-3	100	50	50	98	0.36
PEA-4	100	25	75	99	0.33
PEA-5	100	0	100	100	0.30

^aInherent viscositeiten werden gemeten bij een concentratie van 0,5% (W/V) in NMP bij 30°C.

^bPolymerisatie werd uitgevoerd met 1 mmol m-BABPC (III) en 1 mmol TPC en/of IPC.

Structurele karakterisering

De structurele kenmerken van de poly (ester-amide)s werden gekenmerkt door FT-IR spectroscopie. Het infraroodspectrum van het polymeer PEA-1 vertoonde een absorptiecapaciteit van 3320 cm⁻¹ (N-H uitrekking), 1502 cm⁻¹ (N-H buiging), 1670 cm⁻¹ (amide C=O uitrekking). De absorptieband bij 864 cm⁻¹ en 748 cm⁻¹ geeft meta-catenatie aan (**fig. 2C.7**).

Het polymeer PEA-2 vertoonde vergelijkbare absorptiebanden, die enigszins zijn verschoven naar de lagere frequentiezijde, namelijk bij 3343 (N-H uitrekking), 1502 (N-H buiging), 1650 cm⁻¹ (amide C=O uitrekking). Absorptieband op 862 cm⁻¹ en 747 cm⁻¹ geeft meta-catenatie aan (**fig. 2C.8**).

Het polymeer PEA-5 vertoonde vergelijkbare absorptiebanden, die enigszins zijn verschoven naar de lagere frequentiezijde, namelijk bij 3310 (N-H uitrekking), 1504 (N-H buiging), 1660 cm⁻¹ (amide C=O uitrekking). Absorptieband op 864 cm⁻¹ en 750 cm⁻¹ geeft meta-catenatie aan (**fig. 2C.9**).

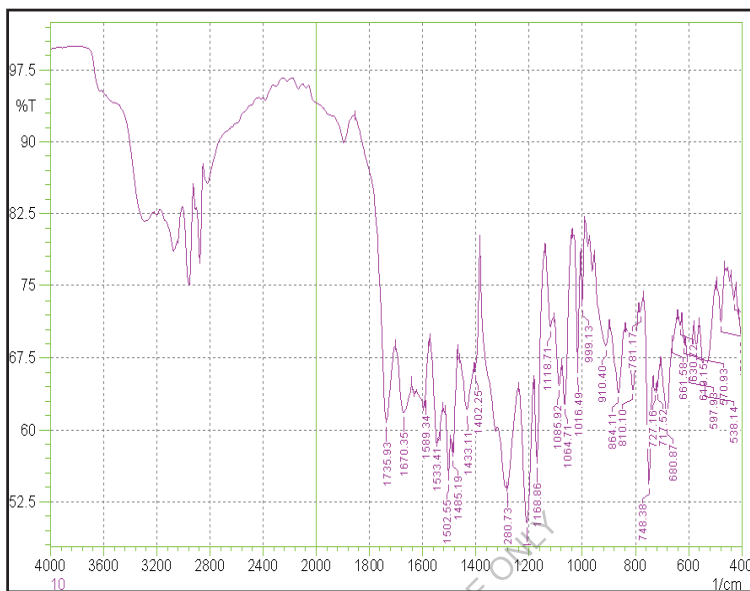


Fig 2C.7 FT-IR spectrum van PEA-1

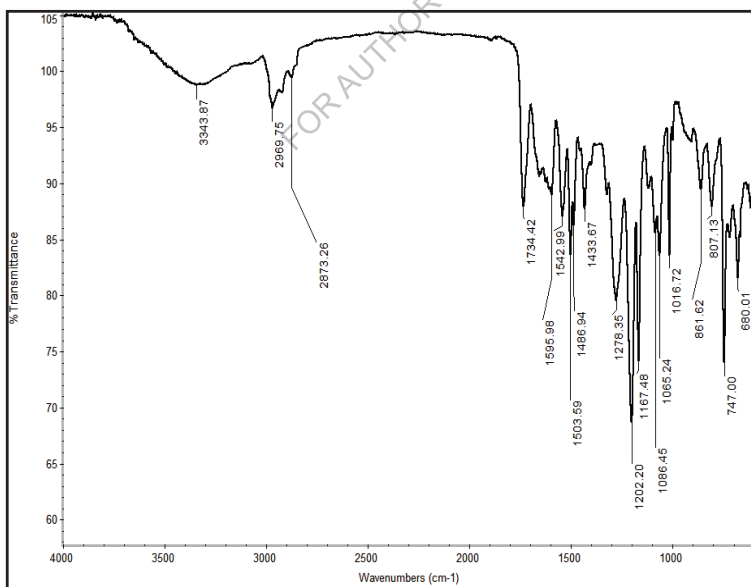


Fig. 2C.8 FT-IR spectrum van PEA-2

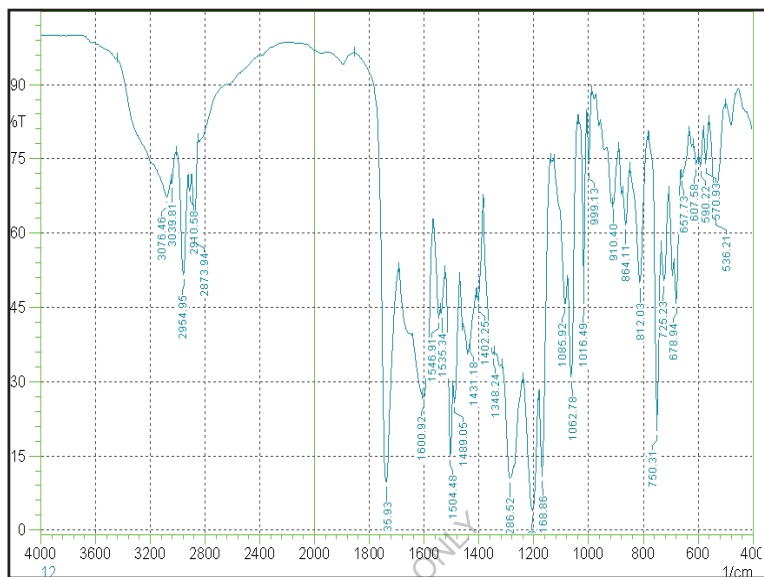


Fig 2C.9 FT-IR spectrum van PEA-5

Oplosbaarheidseigenschappen

De oplosbaarheidskenmerken van poly(ester-amide)s zijn in tabel 2C.2 opgenomen. De oplosbaarheid van polymeren is bepaald in verschillende gangbare organische oplosmiddelen.

Tabel 2C.2 Oplosbaarheidsgedrag van Poly(ester-amide)s

Polymee r	Oplosbaarheid							
	DM	DMA	DMS	NM	Pyridin	CHCl	DC	C.H2SO
	F	c	O	P	e	3	M	4
PEA-1	±	±	±	+	+	-	-	+
PEA-2	±	±	±	+	+	-	-	+
PEA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
PEA-4	±	±	±	+	+	-	-	+
PEA-5	±	±	±	+	+	-	-	+

+: Oplosbaar ; -: Onoplosbaar bij verwarming; ±:
Nauwelijks oplosbaar

Er wordt opgemerkt dat poly(ester-amide)s gesynthetiseerd uit (m-BABPC) (III), gedeeltelijk oplosbaar zijn in verschillende polaire aprotische oplosmiddelen zoals N-methylpyrrolidon (NMP), Pyridine, dimethylsulfoxide (DMSO), N, N-dimethylacetamide (DMAc), N, N-dimethylformamide (DMF). Deze poly (ester-amide)s zijn ook opgelost in pyridine en Conc. H₂SO₄ enz. Het polymeer PEA-5 heeft een betere oplosbaarheid in alle bovengenoemde oplosmiddelen, terwijl PEA-1, PEA-2, PEA-3 en PEA-4 een betere oplosbaarheid in NMP en Pyridine hebben en deze polymeren een gedeeltelijke oplosbaarheid in dimethylsulfoxide (DMSO), N, N-dimethylacetamide (DMAc), N, N-dimethylformamide (DMF) hebben. Van alle polymeren heeft PEA-3 een betere oplosbaarheid; dit kan het gevolg zijn van meer willekeurige rangschikking bij gelijke samenstelling van IPC en TPC. Alle polymeren waren ook onoplosbaar in DCM, CHCl₃. Dus betere oplosbaarheid van deze poly (ester-amide)s zoals verwacht; kan worden toegeschreven aan de introductie van cardo cyclopentylideen deel, flexibele ester linkage in de polymeer ruggengraat, meta catenatie van nieuwe monomeer en copolymerisatie resulteerde in amorfe aard van de polymeren.

Thermische eigenschappen

Het thermisch gedrag van polymeren werd geëvalueerd door middel van Thermogravimetrie en differentiële scanning calorimetrie.

Tabel 2C.3 bevat de thermische gegevens zoals de glasovergangstemperatuur (T_g), de aanvankelijke ontledingstemperatuur (T_i), de 10 % Wt. verliestemperatuur (T_d) en het restgewicht bij 900 °C.

Tabel 2C.3 Thermische eigenschappen van Poly(ester-amide)s

Polymeer	Thermisch gedrag			
	T _i °C	T _d °C	Resterend Wt % bij 900°C	T _g °C
PEA-1	245	425	44	222
PEA-2	205	355	35	214
PEA-3	215	315	40	202
PEA-4	205	375	47	200
PEA-5	215	365	35	196

^bTemperatuur waarbij het begin van de ontleding door TG werd geregistreerd bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

T_g - Glasovergangstemperatuur bepaald bij tweede verwarming door DSC bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

T_d - Temperatuur van 10% ontbinding

T_i - Initiële ontbindingstemperatuur.

De thermische stabiliteit van de polyamiden werd bestudeerd door middel van thermogravimetrische analyse (**Fig. 2C.10**) bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min in stikstofatmosfeer. De initiële ontbindingstemperatuur (T_i), de temperatuur waarbij 10 % gewichtsverlies (T_d) en de koolopbrengst bij 900°C werden bepaald op basis van de oorspronkelijke thermogrammen. De T_i en T_d waarden liggen tussen 205°C tot 245°C en 315°C tot 425°C respectievelijk. Het gewichtsverlies bij 900°C lag in het bereik van 35 tot 47%. Het effect van meta en para catenatie was duidelijk zichtbaar langs de reeks polymeren, aangezien de samenstelling van TPC de stabiliteit verhoogt.

De DSC-curves in **Fig. 2C.11** geven de T_g van polyamiden weer, gesynthetiseerd uit de nieuwe diamant m-BABPC. De glasovergangstemperatuur van deze polyamiden ligt tussen 196°C en 222°C.

De glasovergangstemperatuur (T_g) van de polymeren PEA-1, vertoonde een hogere waarde van 222°C omdat het is afgeleid van tereftaaloylchloride (TPC), dat para catenatie heeft en het toekent aan de vorming van een stijve keten, maar polymeer PEA-5 gaf relatief lagere T_g waarden aan als gevolg van meta catenatie van isoftaaloylchloride (IPC). De polymeren vertoonden T_g in het bereik van 196 - 222°C . Deze daling in T_g waarde kan worden verklaard door het gebruik van nieuw monomeer dat meta-catenatie bevat, esterbinding en cyclopentylideen cardo deel dat de regelmaat van de keten verstoort en het sluiten van de verpakking.

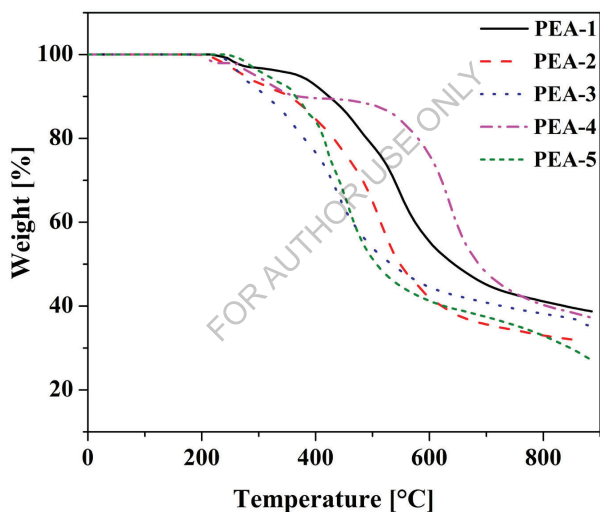


Fig 2C.10 TGA van Poly(ester-amide)s PEA-1 tot PEA-5

XRD Studies

Alle poly(ester-amide)s werden structureel gekarakteriseerd door breedhoek röntgendiffractie (WAXD) studies (Fig 2C.12). Er wordt opgemerkt dat alle polymeren een semikristallijne tot amorf aard vertonen. Meer verbeteringen in de amorf aard van het polymeer PEA-3 kunnen bovendien worden

toegeschreven aan de willekeurige plaatsing van monomeren, veroorzaakt door de combinatie van twee monomeren (TPC en IPC) in copolymerisatie met een nieuw monomeer dat meta linkage bevat, wat de ordelijke rangschikking van polymeerketens vermindert wat resulteert in een verminderde kristalliniteit en leidt tot een amorfe aard. Dit gedrag wordt ondersteund door oplosbaarheid, waarbij PEA-3 oplosbaar is in alle polaire aprotische oplosmiddelen en de resterende polymeren spaarzaam oplosbaar zijn in DMF, DMAc, DMSO, enz.

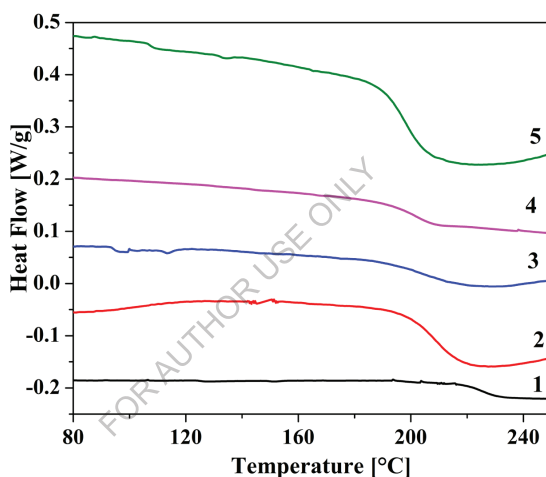
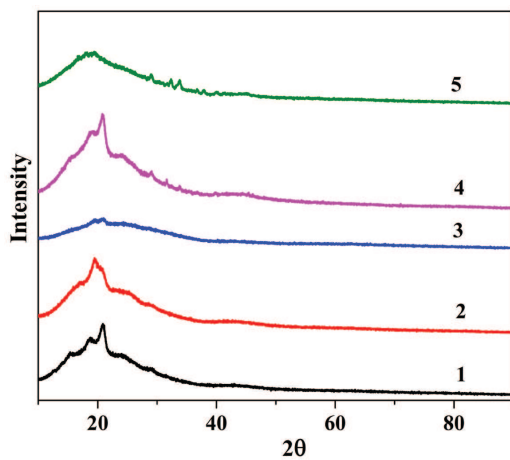


Fig. 2C.11 DSC van Poly(ester-amide)s PEA-1 tot PEA-5



Afb. 2C.12 XRD van Poly (ester-amide)s PEA-1 tot PEA-5

FOR AUTHOR USE ONLY

2C. 3 Samenvatting en conclusies

- Nieuw monomeer; 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenyl) cyclopentane (m-BABPC), werd gesynthetiseerd en gekarakteriseerd door fysische constante, IR, NMR en massaspectrale technieken.
- Met behulp van lage temperatuur oplossing polymerisatie nieuwe bis (ester - amine); m-BABPC werd gepolymeriseerd met IPC en / of TPC in verschillende mol verhouding in DMAc oplosmiddel.
- Inherente viscositeitswaarden lagen in het bereik van 0,25 tot 0,46 dL/g, wat duidt op een opeenhoping van matig hoge molecuulgewichten.
- De oplosbaarheid van poly (ester-amide)s werd getest in verschillende oplosmiddelen. Alle polymeren waren oplosbaar in polaire aprotische oplosmiddelen, namelijk NMP en pyridine. Deze polymeren zijn ook gedeeltelijk opgelost in DMF, DMAc en DMSO. De polymeren hadden een matige oplosbaarheid door een willekeurige, niet-ordelijke rangschikking en een minder kristallijne (d.w.z. meer amorf) aard. De betere oplosbaarheid van deze poly (ester-amide)s zoals verwacht; kan worden toegeschreven aan de introductie van cardo cyclopentylideen deel, flexibele esterbinding in de polymeer ruggengraat, crank structuur van nieuwe monomeer en copolymerisatie resulteerde in semikristallijne tot amorf aard van het polymeer.
- De glasovergangstemperatuur van poly (ester-amide)s lag in het bereik van 196 -222°C.
- De thermische stabiliteit van poly(ester-amide)s werd geëvalueerd door dynamische thermogravimetrische analyse onder stikstofatmosfeer, en alle polymeren vertoonden 10% gewichtsverlies tussen 315°C en 425°C. Deze hoge thermische stabiliteit is kenmerkend voor aromatische poly(ester-amide)s.

- Röntgendiffractiepatroon van polymeren suggereerde dat de introductie van hangende cyclopentylideengroep en esterbinding en copolymerisatie (waarbij TPC, IPC; para-para en meta-meta catenatie betrokken zijn) de regelmaat van de keten en de verpakking kan hebben verstoord, wat kan leiden tot een amorfe aard. Bovenstaande observatie ondersteunt ook de oplosbaarheidseigenschappen van de onderzochte polymeren.

FOR AUTHOR USE ONLY

Hoofdstuk-2D

Synthese en karakterisering van Poly(ether-amide)s op basis van Diacid Monomeren

FOR AUTHOR USE ONLY

Aromatische polyamiden trekken veel aandacht vanwege hun chemische en thermische resistentie en hun hoge sterkte en hoge modulus in vezelvorm. Deze materialen hebben echter een zeer slechte verwerkbaarheid door hun ontoereikende oplosbaarheid, enorm hoge glasovergangstemperaturen en infusievermogen als gevolg van de hoge kristalliniteit en stijfheid van de polymeerruggengraat, waardoor ze zeer moeilijk te verwerken zijn door middel van spincoating of thermovormen [202.203]. Er is veel moeite gedaan om structureel gewijzigde aromatische polymeren te produceren die een betere oplosbaarheid en verwerkbaarheid hebben met behoud van hun hoge thermische stabiliteit. Het is bekend dat de oplosbaarheid van polymeren vaak toeneemt wanneer flexibele bindingen zoals [-O-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-], omvangrijke hangende groepen (zoals t-butyl, adamantyl en naphthyl), grote hangende groepen of polaire bestanddelen zoals heterocyclische segmenten in de ruggengraat van het polymeer worden geïntegreerd, waardoor de kristalliniteit en de intermoleculaire interacties veranderen [204-206]. Als het cardo of hangergedeelte zorgvuldig wordt gekozen, is het mogelijk om de oplosbaarheid te verhogen zonder de mechanische en thermische eigenschappen in grotere mate te beïnvloeden [207-215]. In de literatuurstudie hebben we vastgesteld dat de synthese van verschillende polyamiden die hanger- of cardogedeelten bevatten zoals cyclohexylideen, t-butyl, adamantyl, naphthyl en het inbrengen van flexibele bindingen zoals O-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂- in de hoofdketen met verbeterde oplosbaarheid en thermische eigenschappen [216-239].

In dit artikel wordt de synthese en karakterisering van zes nieuwe polyamiden SPA-1 tot SPA-6 met cyclopentylidiendeen in de hoofdketen gerapporteerd uit de fosforylatieve polycondensatiereactie van 1,1-bis[4-(4-carboxy-methyleen fenox) fenyl]cyclopentane (BCMPP) en 4,4'-diamino-difenyloether (SPA-1) van de Yamazaki; 4,4'-diaminodifenylnethaan (SPA-2); 4,4'-diaminodifenylnsulfon (SPA-4); 1,4-fenyleendiamine (SPA-3); 1,1-bis(4(4'-

aminofenoxy)fenyl)cyclopentane (SPA-5) en 1,3-bis(4-amino-fenoxy)benzeen (SPA-6) door het gebruik van N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), trifenylfosfiet en pyridine als condensatiemiddel. Deze polymeren hebben een cyclopentylideenring als cardo-gedeelte en -O-, -CH2- flexibele bindingen in de hoofdketen voor het verbeteren van de oplosbaarheid in organische oplosmiddelen zonder dat dit ten koste gaat van de thermische stabiliteit. Daarom is de synthese van oplosbare en verwerkbare polyamiden een belangrijke onderzoeksinteresse geweest. Het is zeer wenselijk dat deze polymeren oplosbaar zijn in een aantal specifieke organische oplosmiddelen om de verwerking te vergemakkelijken, maar ze moeten tijdens het gebruik resistent blijven tegen gangbare oplosmiddelen. We hebben de reeks nieuwe poly(ether-amide)s van nieuw gesynthetiseerd dizuur gerapporteerd.

2D. 1 Experimenteel

2D. 1.1 Materialen

- Alle reagentia zoals 4, 4'-Oxydianiline; 4, 4'-methyleendianiline; 4, 4'-Sulfonyldianiline, trifenylfosfaat werden gekocht van Sigma Aldrich en gebruikt zoals ontvangen.
- De p-fenyleendiamine werd gezuiverd door herkristallisatie in ethanol.
- De monomeren 1, 3-bis(4-aminofenoxy)benzeen (BAPB) en 1, 1'-bis(4(4-aminofenoxy)fenyl)cyclopentane (BAPC) werden geherkristalliseerd uit ethanol.
- 4-fluoronitrobenzeen werden gekocht van Spectrochem en gebruikt zoals ze werden ontvangen.
- N, N'-dimethylformamide (DMF) teruggevloeid over P2O5, gedecanteerd en gezuiverd door vaccumdestillatie. De in de handel verkrijgbare zwavel werd ook gezuiverd door refluxing met calciumoxide gedurende 30 minuten en gefilterd met 1:1 HCl.

2D. 1.2 Synthese van het Diether-Diacid monomeer

2D. 1.2.1 Synthese van 1, 1-bis (4-hydroxy-fenyl) cyclopentane (I)

Bisfenol (I) werd gesynthetiseerd volgens de in hoofdstuk 2C.1.2.2 vermelde procedure.

2D. 1.2.2 Synthese van 1, 1-bis [4-(4-acetylfoxy)fenyl]cyclopentane(II)

In een ronde bodemkolf van 500 mL met een hals, voorzien van een calciumchloride beschermhuis, een thermowell, een N₂-gasinlaat en een magneetroeder, werd 12,7 g bisfenol (I) (0,05 mol) en 13,814 g 4-fluoroacetofenon (0,1 mol) in 125 mL N,N-dimethylacetamide (DMAc) geplaatst, waarna 13,821 g watervrije K₂CO₃ werd toegevoegd. Het resulterende reactiemengsel werd gedurende 12 uur teruggevloeid en vervolgens op kamertemperatuur afgekoeld, waarna water werd toegevoegd dat het product neerslaat. Het product werd geïsoleerd door middel van filtratie, gewassen met water en uiteindelijk onder vacuüm gedroogd. Het ruwe product werd gezuiverd door herkristallisatie van methanol.

Opbrengst: 21,7 g (88,97 %)

P.P.: 90-92°C.

IR: 2972, 2868, 1985, 1591, 1497, 1452, 1355, 1321, 1243, 1169, 1159, 1107, 1012, 957, 880, 848, 828, 768, 712 cm⁻¹

2D.1.2.3 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-thioacetomorfolide foxy)fenyl] cyclopentane (III)

In een ronde bodemkolf van 100 ml, voorzien van refluxkoeler en magneetroeder, werd 9,8 g (0,02 mol) diketon (II) geplaatst; 1,84 g (0,06 mol) zwavel en 5,227 g (0,06 mol) morfoline (5,2 mL). De resulterende reactie mengsel werd geroerd in eerste instantie onder zachte reflux tot de evolutie van waterstofsulfide daalt en krachtiger bij 140 ° C gedurende 14 h. Het reactiemengsel werd toegestaan om af te koelen en vervolgens 90 mL ethanol

werd toegevoegd aan buff gekleurde product dat werd gefilterd, gewassen met een overmaat aan ethanol en gedroogd te verkrijgen.

Opbrengst: 11,0 g (79,47 %)

M.P.: 90°C.

IR: 2930, 2861, 1684, 1494, 1453, 1240, 1169, 1160, 1029, 1013, 957, 879, 868, 849, 839 cm⁻¹.

2D.1.2.4 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (BCMPP) (IV)

In een ronde bodemkolf van 500 ml, uitgerust met refluxkoeler, werd een magnetische roerder van 10,38 g (0,015 mol) (III) en 200 ml ethanolzuuroplossing van 10% NaOH geplaatst, waarbij het reactiemengsel onder roeren gedurende 14 uur werd bewaard voor reflux. Aan het restproduct werd 200 ml heet water toegevoegd en gefilterd. Het filtraat werd aangezuurd met 1:1 HCl. Het neergeslagen product werd gefilterd, grondig gewassen met heet water en gedroogd. Vervolgens werd het product opgelost in een natriumbicarbonaatoplossing en afgeschreven vanaf 1:1 HCl. Gefilterd product en grondig gewassen met water, gedroogd onder vaccin.

Opbrengst: 7,0 g (89,39 %)

M.P.: 110-114°C.

IR: 3500-3260, 2959, 2873, 1707, 1593, 1500, 1408, 1240, 1170, 878, 826, 540 cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO, δ): 7,27-6,83 δ (m, 16H), 3,5 δ (s, 4H), 2,23δ (4H_s), 1,62 δ (4H).

¹³C NMR (DMSO, δ): 173.156.154.143.131.129.128.119.117.54.40.38.22 δ.

2D. 1.3 Synthese van poly(ether-amide)s uit 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane

In een rondbodempkolf van 100 mL met drie halzen, voorzien van refluxcondensator, magneetroerder, calciumchloridebeschermbuis en

stikstofgasinlaat werden 0,522 g (1 mmol) 1,1-bis [4- (4-carboxy-methyleen fenoxo) fenyl] cyclopentane (BCMPP); (IV), 0 geplaatst. 200 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenyloether (ODA), 0,115 g lithiumchloride [5 wt % op basis van oplosmiddel N-methylpyrrolidon (NMP) en pyridinemengsel] en 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) trifenylfosfiet (TPP), 0,5 mL pyridine en 2 mL NMP. Het mengsel werd goed geroerd en de temperatuur werd langzaam verhoogd tot 100°C over een periode van 30 min. Het reactiemengsel werd verwarmd bij 100°C gedurende 3 uur onder stikstof. Na afkoeling werd de resulterende polymeer viskeuze oplossing gegoten in snel geroerde 200 mL methanol. Het neergeslagen polymeer (SPA-1) werd gefilterd, gewassen met methanol en gedroogd. Het polymeer werd gezuiverd door het op te lossen in N, N-dimethylacetamide (DMAc) en af te schrijven in methanol. Het werd gefilterd, gewassen met methanol en gedroogd onder vacuüm bij 100°C gedurende 6 uur. De opbrengst was 100% en de inherente viscositeit van het polymeer in DMAc was 0,20 dL/g.

De polyamiden SPA-2 tot SPA-6 werden volgens een gelijkaardige procedure met verschillende diamines geproduceerd.

IR-spectrum

SPA-1: 3269, 3194, 3035, 2954, 2916, 2873, 1658, 1532, 1490, 1235, 1170, 1014, 875, 831, 756, 692, 557 cm⁻¹

SPA-4: 3290, 3005, 2953, 2840, 1674, 1591, 1400, 1309, 1250, 1149, 1107, 875, 835, 758, 690, 553 cm⁻¹

SPA-5: 3309, 2980, 2919, 2865, 1669, 1601, 1543, 1405, 1300, 1183, 1013, 962, 875, 796, 692, 668 cm⁻¹

2D.2 Resultaten en discussie

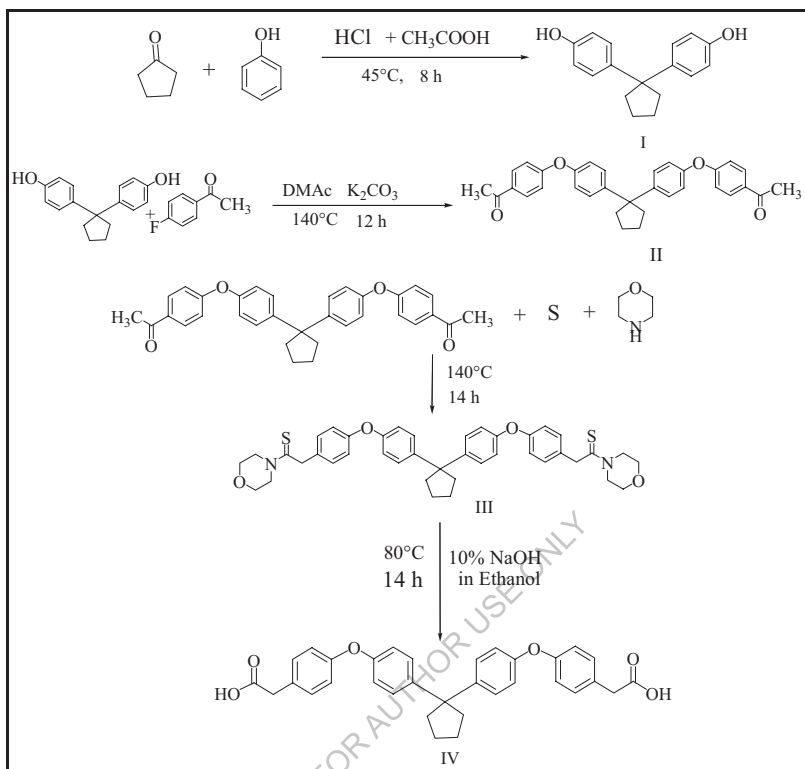
Het hoofddoel van deze studie was het verbeteren van de oplosbaarheid van de nieuwe polyamiden door middel van het ontwerp en de synthese van een nieuw diacide monomeer. Voor de voorbereiding van een flexibel dizuur met ingebouwde methyleenverbinding, cardo-deeltjes en ethergroep werd daarom een

Willigerodt-Kindler-reactie uitgevoerd. Daarom zijn in het huidige werk dizuren die cyclopentylideen bevatten, namelijk 1, 1-bis[4-(4-carboxy methyleen fenoxy) fenyl] cyclopentane (IV) gesynthetiseerd en gebruikt als bouwstenen voor het bereiden van poly(ether-amide)s.

2D.2.1 Synthese van 1, 1-bis [4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane

De nieuwe dicarboxylzuur, 1, 1-bis[4-(4-carboxy methyleen fenoxy) fenyl] cyclopentane (IV) werd bereid uit fenol en cyclopentanon in verschillende stappen.(**Schema. 2D.1**)

De 1, 1-bis (4-hydroxy fenyl) cyclopentane (I) werd bereid door fenol te laten reageren met cyclopentanon in aanwezigheid van een zure katalysator. Het 1, 1-bis[4-(4-acetylfenoxy)fenyl] cyclopentane (II) werd verkregen door reactie van (I) met 4-fluoroacetofenon en kaliumcarbonaat in DMAc. De structuur van (II) werd bevestigd door infraroodspectroscopie.



Schema 2D.1 Synthese van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (IV)

Het infraroodspectrum van II (**Fig. 2D.1**) toonde medium sterke absorptiebanden op 2972 en 2868 cm^{-1} die de aanwezigheid van alifatische C-H rekken die overeenkomen met de in fase en uit fase trillingen van cyclopentane ring en methyleen groepen. IR toont ook absorptie voor aromatische C-H rek in de buurt van 3030 cm^{-1} . Spectrum toont ook absorptie in de buurt van 1497 als gevolg van C-H buigtrillingen. Absorptie bij 1685 cm^{-1} van carbonyl (C=O) rek-adsorptie aangegeven acetylcarbonyldeel.

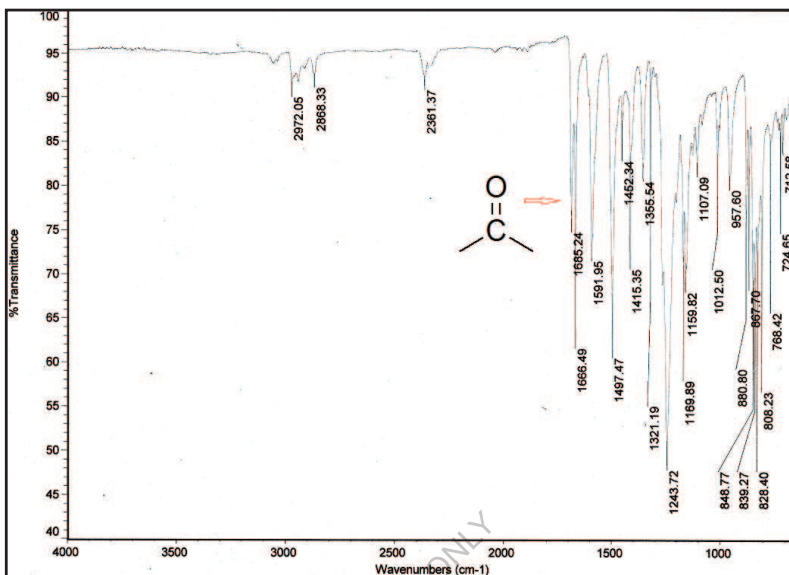


Fig. 2D.1 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-acetyl phenoxy) phenyl] cyclopentane (II)

De 1, 1-bis[4-(4-carboxy methyleen fenoxo) fenyl]cyclopentane (IV) werd verkregen door de Conrad Willgerodt reactie met Kindler variatie.

De vorming van het tussenliggende thiomorpholide-derivaat (III) werd bevestigd door infraroodspectroscopie. Het infraroodspectrum van III (**Fig. 2D.2**) vertoonde medium sterke absorptiebanden op 2930 en 2861 cm^{-1} , als gevolg van de aanwezigheid van alifatische C-H uitrekking die overeenkomt met de in fase en out fase trilling van cyclopentane eenheid en methyleengroep. Spectrum toont ook absorptie in de buurt van 1497 cm^{-1} als gevolg van C-H buigtrillingen. Het verschijnen van absorptie bij 1240 cm^{-1} (C=S) bevestigt de vorming van thiomorfolide.

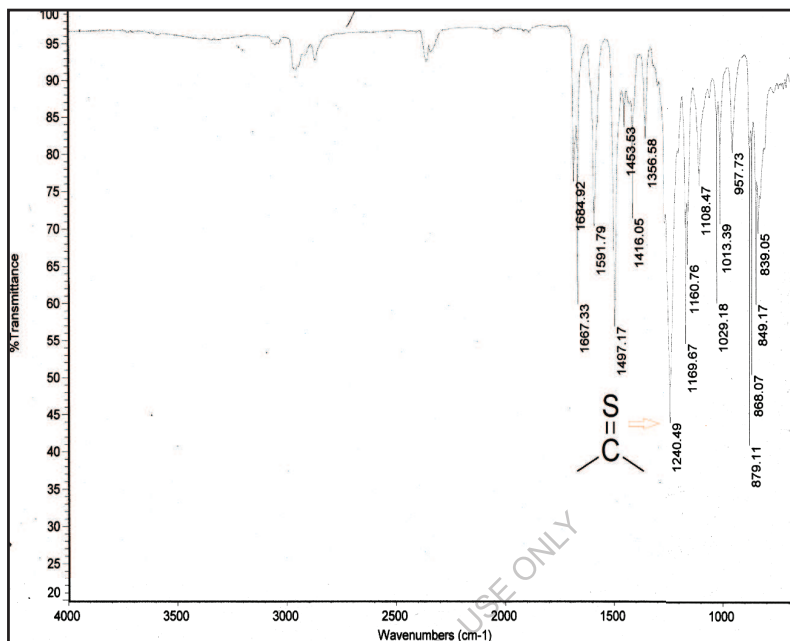


Fig. 2D.2 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-thiacetomorpholide fenoxy) fenyl] cyclopentane (III)

Het Thiomorpholide-derivaat op alkalische hydrolyse leverde het 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (IV) op. De structuur van IV werd bevestigd door IR, NMR (¹H en ¹³C) en Massaspectrometrie.

Het infraroodspectrum van IV (**fig. 2D.3**) toonde absorptiebanden op 3500-3260 cm⁻¹ (-OH rekking) en 1707 cm⁻¹ (C=O) die de aanwezigheid van een carboxylgroep aangeven. Het infraroodspectrum toonde ook de absorptiebanden op 2959 en 2873 cm⁻¹, wat overeenkomt met de in het vlak en uit het vlak rekkende trillingen van de (-CH₂-) methyleengroep en cyclopentane eenheid.

Het proton NMR spectrum (**Fig. 2D.4**) van IV toonde de NMR singlet bij 3,50 δ wat overeenkomt met de methyleen (2H) groep van -CH₂COOH. De signalen in het bereik van 7,27 tot 6,83 δ van (16H) worden toegeschreven aan de

aromatische protonen van fenyleenringen, terwijl signaal bij 2,23 en 1,61 δ worden toegewezen aan cyclopentane proton.

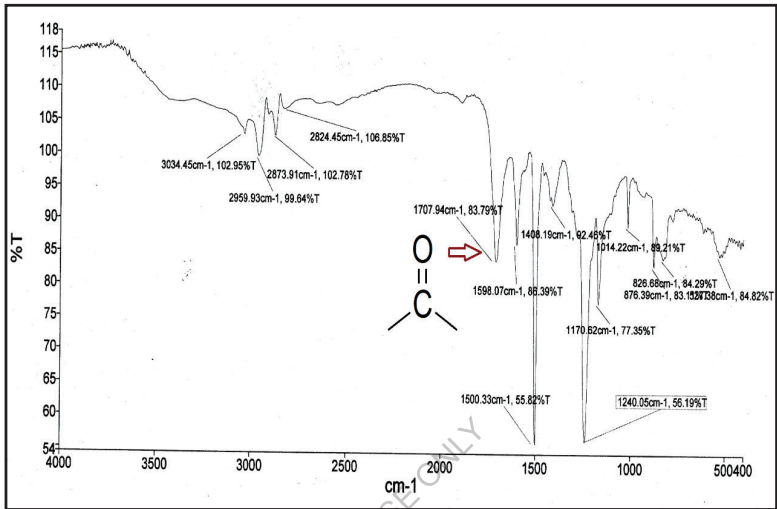


Fig. 2D.3 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-carboxy methyleen fenox) fenyl] cyclopentane (IV)

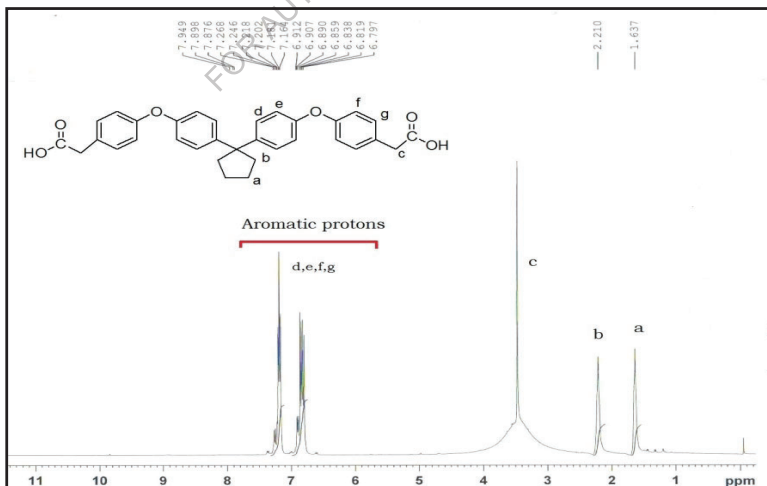


Fig. 2D.4 ^1H NMR van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenox) fenyl] cyclopentane (BCMP) (IV)

¹³C NMR-spectrum (**Fig. 2D.5**) van (V) toonde dertien NMR-signalen die overeenkwamen met dertien soorten verschillende koolwaterstoffen, waarvan carbonylcarbonaat op 173,24 δ voor (C=O); terwijl tertiaire koolwaterstoffen signalen vertoonden op 156,01; 154,80, 143,74, 128,57 en 54,88 δ. De CH-koolstoffen verschenen op 131,79, 129,79, 118,30 en 117,22 δ, terwijl CH₂-koolstof NMR-signalen gaf op 40,53, 38,76, 22,86 δ bevestigt de vorming van het monomeer diacide (V).

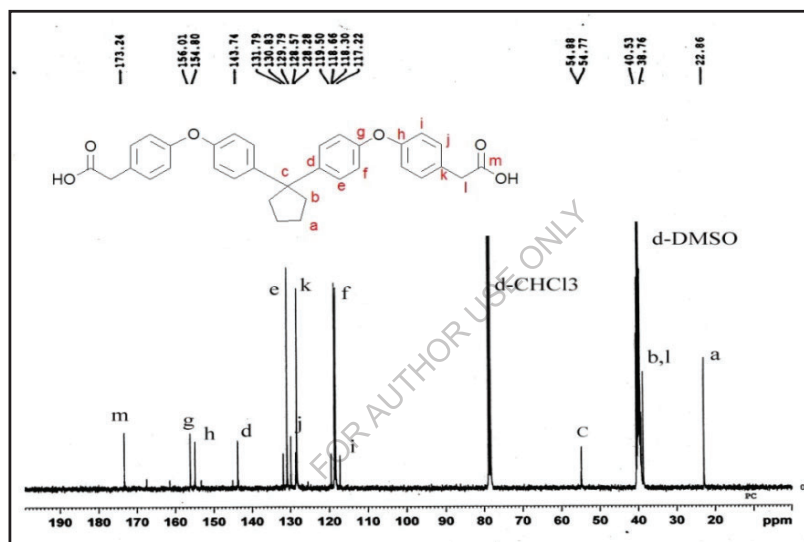


Fig. 2D.5 ¹³C NMR van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (BCMPP) (IV)

Het DEPT-spectrum (**Fig. 2D.6**) van (IV) bevestigt ook het diacide monomeer waarin alle quaternaire koolstoffen afwezig zijn in het spectrum en de pieken van CH koolstoffen aan de bovenzijde op 131.80, 128.58, 119.52, 118.65.118.30 δ en CH₂ aan de onderzijde op 40.52, 38.74, 22.85 δ verschijnen.

Het massaspectrum van (**Fig. 2D.7**) (IV) toonde een moleculaire ionenpiek bij m/e 521 die overeenkomt met het moleculaire gewicht van BAMPC.

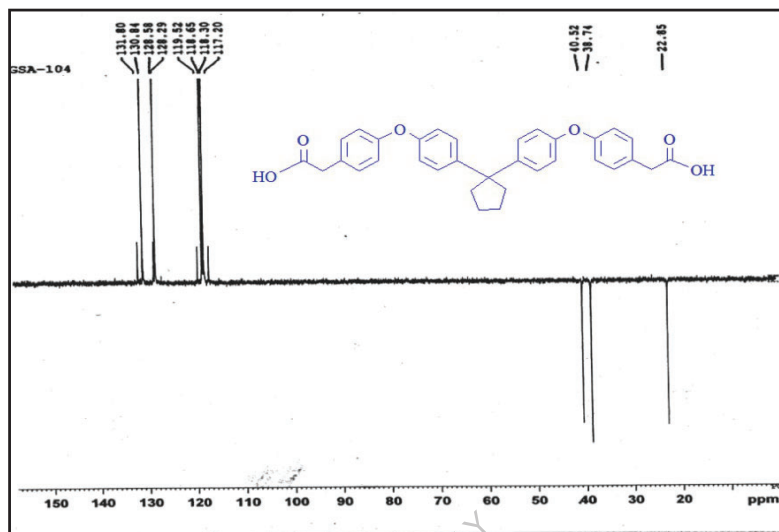


Fig. 2D.6 DEPT van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (BCMPP) (IV)

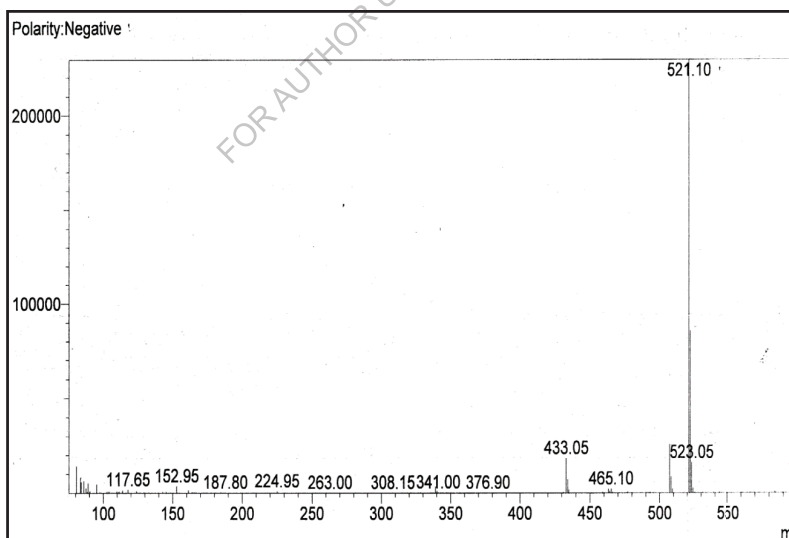
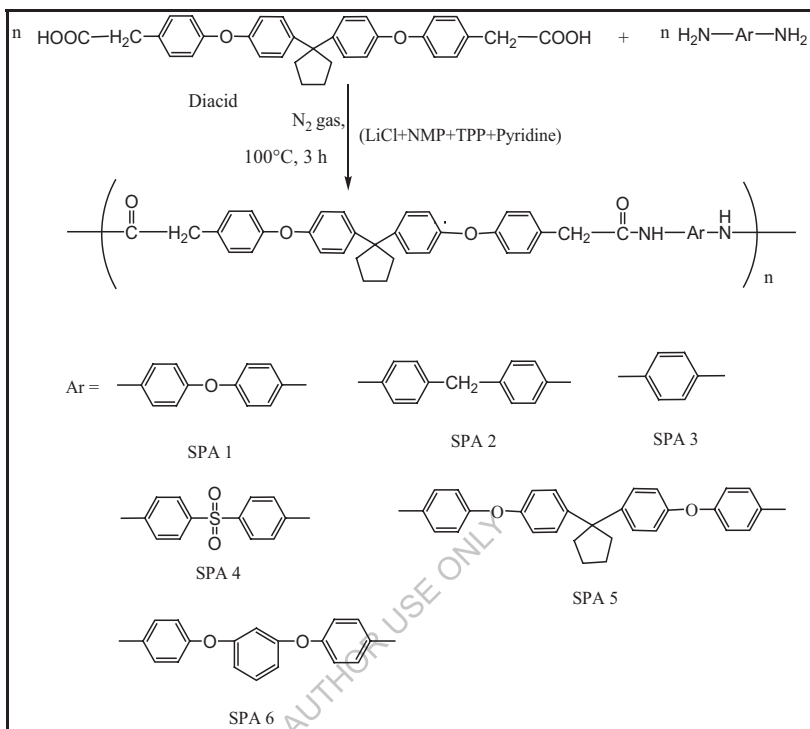


Fig. 2D.7 Masspectrum van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (BCMPP) (IV)

2D.2.2 Synthese van poly (ether-amide)s

De poly(ether-amide)s werden geproduceerd met Yamazaki's fosforyleringsmethode[128]. Reeksen poly(ether-amide)s werden bereid uit de stoichiometrische hoeveelheden van 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl]cyclopentane (IV) en talrijke aromatische diamines door middel van directe polycondensatiemethode (**Schema. 2D.2**). Als condensatiemiddel werd trifenylfosfiet gebruikt, waarbij in het mengsel van NMP en pyridine (4,1 volumeprocent) met 8 wt. % watervrij lithiumchloride als oplosmiddel werd gebruikt. De polymerisatie werd uitgevoerd bij 100°C gedurende 3 u. De verschillende gebruikte aromatische diamines zijn hieronder weergegeven. De polymerisatie verliep soepel en gaf een zeer viskeuze oplossing. De resulterende polymeren werden geprecipiteerd door de viskeuze oplossingen in methanol te gieten.

FOR AUTHOR USE ONLY



Schema 2D.2 Synthese van Poly(ether-amide)s

Het rendement en de viscositeit van polyamiden gesynthetiseerd uit 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) fenyl] cyclopentane (IV) zijn weergegeven in **tabel 2D.1**. Alle polymeren werden in de goede opbrengst (96 tot 100 %) verkregen als lichtgele tot witte vezelmateriaal. De inherente viscositeit van deze polymeren lag in het bereik van 0,20 tot 0,40 dL/g; dit duidt op de vorming van matig tot hoog moleculair gewicht van polymeren. Polymerisatie werd uitgevoerd met 1 mmol diamant en 1 mmol dizuur (BCMPP) (IV).

Tabel 2D.1 Opbrengst en viscositeit van Poly(ether-amide)s

Polymee r	Monomers		Opbrengs t %	Inherente viscositeit dL/g ^a
	Nieuw Diacid	Diamine		
SPA-1	BCMPP	ODA	100	0.20
SPA-2	BCMPP	MDA	99	0.28
SPA-3	BCMPP	p-PDA	100	0.40
SPA-4	BCMPP	SDA	97	0.35
SPA-5	BCMPP	BAPC	96	0.24
SPA-6	BCMPP	BAPB	96	0.21

^aalherente viscositeiten werden gemeten bij een concentratie van 0,5% (W/V) in DMF bij 30°C.

De polyamiden werden gekenmerkt door een infraroodspectroscopie. Polyamide SPA-1 (**fig. 2D.8**) toonde een absorptieband op 3269 cm⁻¹ (-NH uitrekking), een scherpe band op 1495 cm⁻¹ (kenmerkend voor -NH buiging) en absorptieband op 1658 cm⁻¹ (door >C=O in amidegroep). De absorptieband op 3035 cm⁻¹ karakteristiek voor aromatische -CH uitrekking; en absorptieband op 2954 cm⁻¹ corresponderend voor alifatische (-CH rek) methyleen aaneenschakeling werden waargenomen. Het verdwijnen van de absorptiebanden bij 3500 en 3340 cm⁻¹ gaf aan dat alle zuur- en aminegroepen volledig reageerden om polyamide op te leveren.

Op dezelfde manier toonde de Polyamide SPA-4 (**fig. 2D.9**) een absorptieband op 3290 cm⁻¹ (-NH uitrekking), een scherpe band op 1500 cm⁻¹ (kenmerkend voor -NH buiging) en absorptieband op 1674 cm⁻¹ (door C=O in amidegroep). De absorptieband op 3035 cm⁻¹ karakteristiek voor aromatische -CH uitrekking; en absorptieband op 2953 cm⁻¹ corresponderend voor alifatische (-CH uitrekking) methyleen aanhechting werden geobserveerd. Het verdwijnen van de absorptiebanden bij 3500 en 3340 cm⁻¹ gaf aan dat alle zuur- en aminegroepen volledig reageerden om polyamide op te leveren.

De Polyamide SPA-5 (fig. 2D.10) toonde een absorptieband op 3309 cm⁻¹ (-NH uitrekking), een scherpe band op 1496 cm⁻¹ (kenmerkend voor -NH buiging) en absorptieband op 1669 cm⁻¹ (door C=O in amidegroep). De absorptieband op 2980 cm⁻¹ karakteristiek voor aromatische -CH uitrekking; en absorptieband op 2919 cm⁻¹ corresponderend voor alifatische (-CH uitrekking) methyleen aaneenschakeling werden waargenomen. Het verdwijnen van de absorptiebanden bij 3500 en 3340 cm⁻¹ gaf aan dat alle zuur- en aminegroepen volledig reageerden om polyamide op te leveren.

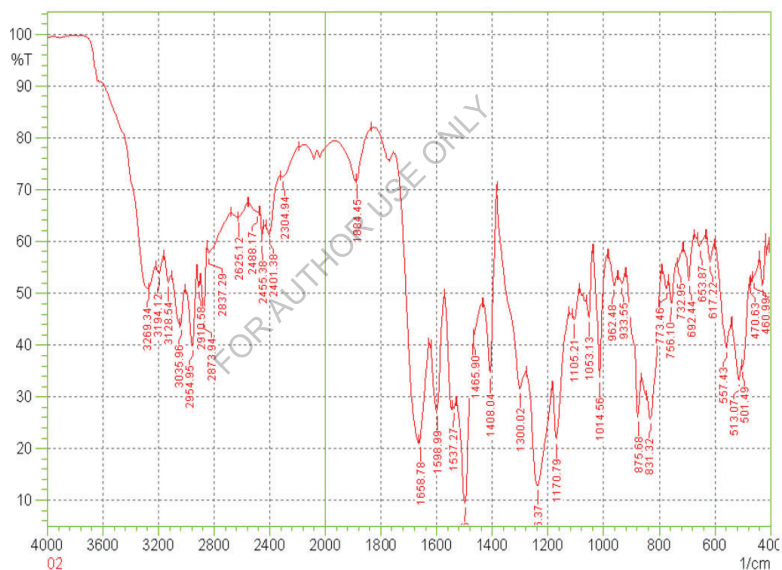


Fig. 2D.8 FT-IR spectrum van SPA-1

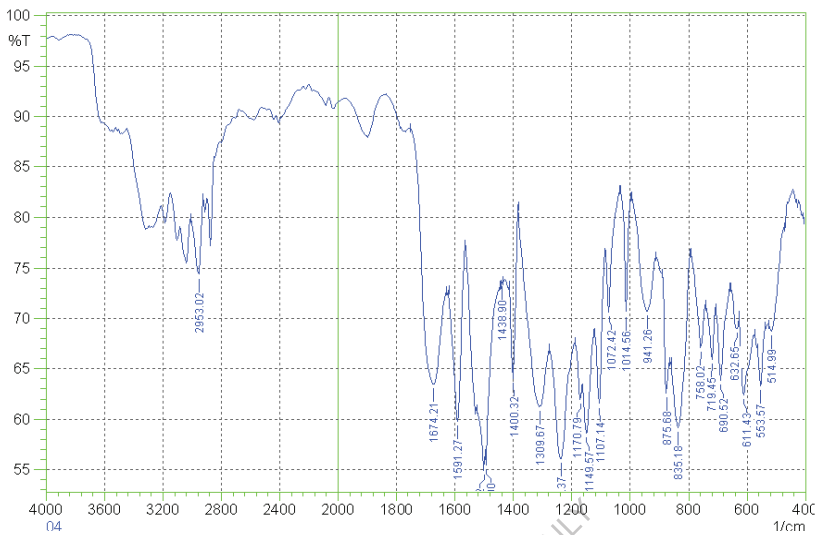


Fig. 2D.9 FT-IR spectrum van SPA-4

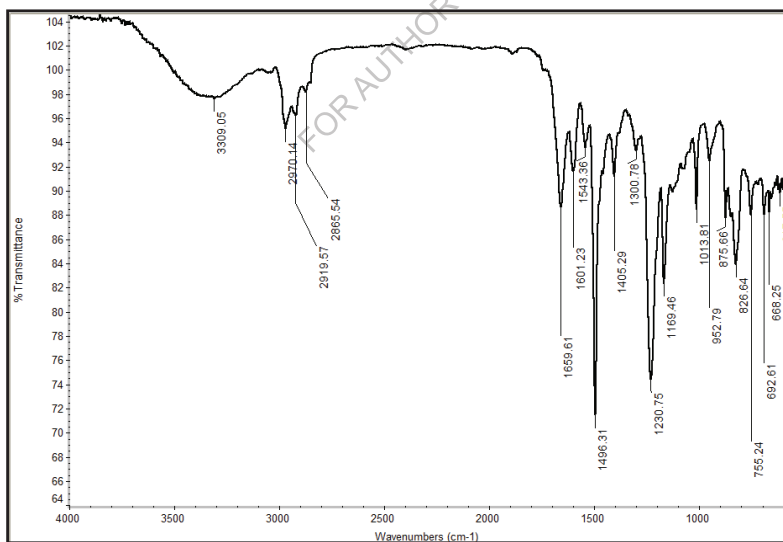


Fig. 2D.10 FT-IR spectrum van SPA-5

2D.2.3 Eigenschappen van poly (ether-amide)

Oplosbaarheid

De oplosbaarheidskenmerken van polyamiden zijn in **tabel 2D.2** opgenomen. De oplosbaarheid van polymeren werd bepaald in verschillende gangbare organische oplosmiddelen. Er werd waargenomen dat polyamiden gesynthetiseerd uit 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) feny] cyclopentane (IV) een betere oplosbaarheid vertoonden in verschillende polaire aprotische oplosmiddelen zoals N-methylpyrrolidon (NMP), N, N-dimethylsulfoxide (DMSO), N, N-dimethylacetamide (DMAc), N, N-dimethylformamide (DMF). Al deze poly (ether -amide)s zijn ook opgelost in pyridine en Conc. H₂SO₄. Al deze polyamiden (SPA-1 tot SPA-6) zijn onoplosbaar in gewone oplosmiddelen zoals THF, DCM en chloroform, maar de polymeren SPA-3 afgeleid van p-PDA zijn onoplosbaar in DMSO. Anderzijds zijn gefenyleerde polyamiden (SPA-6) gedeeltelijk oplosbaar in DMSO. Dit kan worden toegewezen aan het effect van cardo cyclopentylideen met methyleen en ether spacer unit in monomeerstructuur.

Dus betere oplosbaarheid van deze polyamiden; zoals verwacht; kan ook worden toegeschreven aan het gecombineerde effect van de introductie van alifatische methyleengroep, etherkoppeling in de polymeer ruggengraat en cyclopentylideen gedeelte.

Tabel 2D.2 Oplosbaarheidsgedrag van Poly(ether-amide)s

Polymeer	Oplosmiddelen								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridine	THF	CHCl3	DCM	C.H2SO4
SPA-1	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-2	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-3	+	+	-	+	+	-	-	-	+
SPA-4	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-5	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-6	+	+	±	+	+	-	-	-	+

+ : Oplosbaar;

- : Onoplosbaar bij verhitting;

± : Nauwelijks

oplosbaar

Thermische eigenschappen

Het thermisch gedrag van polymeren werd geëvalueerd door middel van thermogravimetrische analyse en differentiële scanning calorimetrie. **Tabel 2D.3** bevat de thermische gegevens zoals de glasovergangstemperatuur (T_g), de initiële ontledingstemperatuur (T_i), de 10 % Wt. verliestemperatuur (T_d) en het restgewicht bij 900°C.

De thermische stabiliteit van de polyamiden werd bestudeerd door middel van thermogravimetrische analyse (**Fig. 2D.11**) bij een verwarmingsnelheid van 10°C/min in stikstofatmosfeer. De ontledingstemperatuur waarbij 10 % gewichtsverlies (T_d) en de koolopbrengst bij 900°C werden bepaald aan de hand van de oorspronkelijke thermogrammen. De T_d -waarden liggen tussen 425 en 495°C. Het gewichtsverlies bij 900°C lag in het bereik van 38 tot 53 %.

Tabel 2D.3 Fysieke eigenschappen van Poly(ether-amide)s

Polymeer	Thermisch gedrag ^b			
	Ti °C	Td °C	Tg °C	Resterende Wt % bij 900°C
SPA-1	305	475	208	48
SPA-2	295	455	200	47
SPA-3	325	495	220	53
SPA-4	295	475	186	44
SPA-5	285	425	181	38
SPA-6	295	475	177	46

^b Temperatuur waarbij het begin van de ontbinding door TG werd geregistreerd bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

Tg- Glasovergangstemperatuur bepaald bij tweede verwarming door DSC met een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

Td - Temperatuur van 10% ontbinding

Ti - Initiële ontbindingstemperatuur.

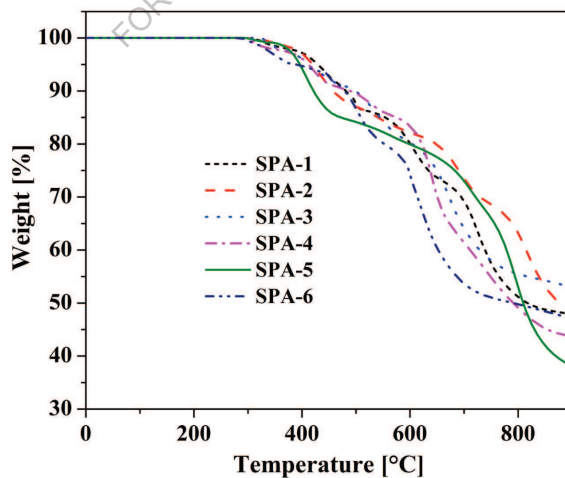


Fig. 2D.11 TGA-curve van Poly (ether-amide)s SPA-1 tot SPA-6

De DSC-curves in **Fig. 2D.12** geven de T_g van polyamiden weer, gesynthetiseerd uit romandizuur (IV). De glasovergangstemperatuur (T_g) van verschillende polyamiden lag tussen 177°C en 220°C, zoals weergegeven in **tabel 2D.3**. De glasovergangstemperatuur van de polymeren SPA-1, SPA-2 en SPA-3 lag hoger, maar SPA-4, SPA-5 en SPA-6 polymeer gaven iets lagere T_g waarden aan. Dit kan worden verklaard aan de hand van nieuwe diacide- en commerciële diamant in overeenkomstige polymeren. Hogere T_g voor SPA-3 was te wijten aan de structuur van p-fenyleendiamine.

Het breedhoek röntgendiffractiepatroon van alle polyamiden is weergegeven in **Fig. 2D.13**. Er wordt opgemerkt dat alle polymeren een amorfe aard vertonen, behalve SPA-3, die een semikristallijne aard vertoont als gevolg van para gesubstitueerde fenyleendiamine die kan worden toegeschreven aan de nauwe verpakking van de ketens. De introductie van cyclopentyldiëden en alifatische methyleenverbindingen kan de regelmaat en de verpakking van de keten hebben verstoord, wat kan leiden tot amorfe polyamiden. Ook de introductie van dietherdiamine bevattende cyclopentyliëden in SPA-5 en fenyleen in SPA-6; verstoort de symmetrie in grote mate en de polymeren worden amorf. Polymeren uit diamant zoals ODA, SDA, p-PDA; zijn minder amorf wat kan worden toegeschreven aan de nauwe verpakking van de ketens. De amorfe aard van de polymeren was dus afhankelijk van de structuren van dizuur en diaminen die voor de synthese van de polymeren werden gekozen.

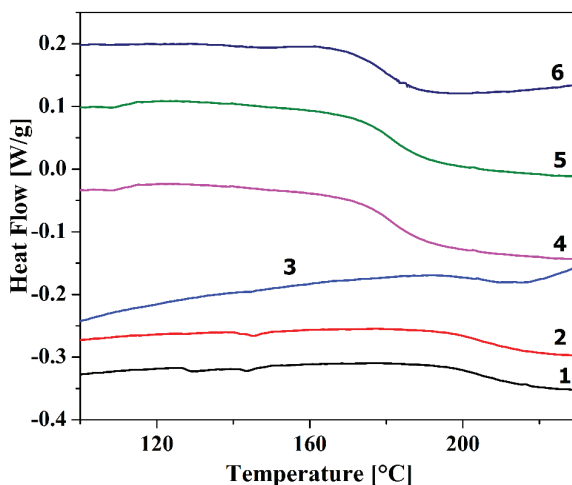


Fig. 2D.12 DSC-curve van Poly (ether-amide)s SPA-1 tot SPA-6

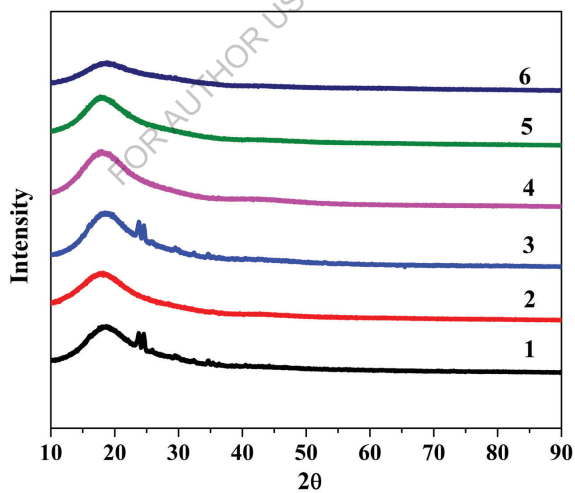


Fig. 2D.13 XRD-curve van Poly (ether-amide)s SPA-1 tot SPA-6

2D.3 Samenvatting en conclusies

- Een reeks nieuwe polyamiden die methyleen linkage en cardo cyclopentylideen bevatten werd gesynthetiseerd door Yamazaki's

fosforylatieve polycondensatiereactie van 1,1-bis[4-(4-carboxy methyleen fenoxo) fenyl] cyclopentane (BCMPP); (IV) en commerciële diaminen.

- Inherente viscositeiten van polyamiden lagen in het bereik van 0,20-0,40 dL/g, wat duidt op de vorming van polymeren met een gemiddeld tot redelijk hoog moleculair gewicht.
- Polyamiden werden oplosbaar bevonden in DMF, DMAc, DMSO, NMP en pyridine bij kamertemperatuur of bij verwarming. Dit wijst erop dat de opname van flexibele methyleengroep en cardo-cyclopentylideendeel leidt tot een aanzienlijke verbetering van de oplosbaarheid van polyamiden.
- Brede hoek röntgendiffractiepatronen gaven aan dat polyamiden die methyleenbinding en cardo cyclopentylideen bevatten, amorf van aard waren.
- Td waarden voor polyamiden lagen in het bereik van 425°C -495°C wat duidt op een goede thermische stabiliteit van polyamiden.
- Tg waarden van polyamiden lagen in het bereik van 177°C -220°C. De depressie in Tg waarden van polyamiden kon worden toegeschreven aan de aanwezigheid van hangende cyclopentylidene ketens.
- Een groot verschil in Tg en decompositietemperatuur van polyamiden biedt een breed verwerkingsvenster.
- Verschillende nieuwe aromatische poly(ether-amide)s met cyclopentylideencardo-eenheden in de ruggengraat van het polymeer werden gesynthetiseerd met als doel de oplosbaarheid en verwerkbaarheid van polymeren te verbeteren. De inherente viscositeit van deze polymeren varieert van 0,20 tot 0,40 dL/g. De meeste van deze polymeren zijn amorf en oplosbaar in een aantal organische oplosmiddelen, zoals DMF, NMP, DMAc en DMSO. De Tg's en Td's voor 10% gewichtsverlies lagen in het bereik van respectievelijk 177 tot 220°C en 425 tot 495°C, afhankelijk van de exacte polymeerstructuur.

Hoofdstuk-2E

Synthese en karakterisering van Poly(ether-amide) s op basis van methylvervangende Diacide-monomeren

FOR AUTHOR USE ONLY

Hoewel polyamiden van groot commercieel belang zijn geworden, is de fabricage van niet-gesubstitueerde aromatische polyamiden meestal moeilijk gebleken omdat ze affiniteit vertonen met ontbinding tijdens of zelfs voor het smelten en onoplosbaar zijn in de meeste gangbare organische oplosmiddelen. De verwerking van deze materialen is echter een uitdaging vanwege hun beperkte oplosbaarheid en infusievermogen. Om deze beperkingen te overwinnen zijn veel inspanningen gedaan om de verwerkingseigenschappen van deze polyamiden te verbeteren met behoud van andere voordelige eigenschappen. Enkele succesvolle benaderingen zijn de introductie van omvangrijke hangende groepen [240-244], flexibele alkyl zijketens [245, 246], asymmetrische substituenten [247, 248], heterocyclische ringen [249, 250], en cardo-groepen [251, 252]. Recentelijk rapporteerden Guo, D.D., et.al. diacide-monomeer en polymeer daarvan met etherbindingen en methylsubstitutie in de ruggengraat [253]. Er is vastgesteld dat het combineren van aryether, methyleenverbindingen, omvangrijke methylsubstituenten en cardo-groepen langs de ruggengraat van het polymeer de oplosbaarheid van polyamiden kan verhogen zonder dat dit ten koste gaat van hun hoge thermische eigenschappen. Daarom is er een toegenomen belangstelling voor de synthese van polyamiden met methylsubstituenten die ether en methyleenverbindingen in de polymeerruggengraat bevatten, om hun verwerkbaarheid te vergroten.

In deze studie wordt de synthese en karakterisering van zeven nieuwe polyamiden SPA-7 tot SPA-13 met cyclopentylideen in de hoofdketen gerapporteerd uit de Yamazaki's fosforlatieve polycondensatiereactie van 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methylfenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentaaan (BCMMP) en 4, 4'-diaminodifenylether, 4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,4'-fenyleendiamine, 4,4'-diaminodifenylsulfon, 1, 1 bis (4-(4'-aminofenoxy)fenyl) cyclopentaaan en 1, 3-bis (4-amino-fenoxy)benzeen door het gebruik van N-methyl-2-pyrrolidon (NMP), trifenylfosfiet en pyridine als condensatiemiddel. Deze polymeren

hebben een cyclopentylideenring als cardo-gedeelte en ether; methyleenflexibele koppeling en methylsubstituent in de hoofdketen voor het verbeteren van de oplosbaarheid in organische oplosmiddelen zonder dat dit ten koste gaat van de thermische stabiliteit. Daarom is de bereiding van oplosbare en verwerkbare polyamiden een belangrijke onderzoeksinteresse geweest. Het is zeer wenselijk dat deze polymeren oplosbaar zijn in een aantal specifieke organische oplosmiddelen om de verwerking te vergemakkelijken, maar ze moeten tijdens het gebruik resistent blijven tegen gewone oplosmiddelen.

2E. 1 Experimenteel

2E. 1.1 Materialen

- De p-fenyleendiamine werd gezuiverd door herkristallisatie in ethanol.
- De monomeren 1, 3-bis(4-aminofenoxy)benzeen (BAPB) en 1, 1'-bis(4(4-aminofenoxy)fenyl)cyclopentane (BAPC) werden geherkristalliseerd uit ethanol.

2E. 1.2 Synthese van methylvervangend dietherzuurmonomeer

2E. 1.2.1 Synthese van 1, 1-bis (4-hydroxy 3-methylfenyl) cyclopentane (BHMPC)(I)

Bisfenol (I) werd gesynthetiseerd volgens de in hoofdstuk 2A gerapporteerde procedure. 1.2.1

2E.

1.2.2

Synth

ese van 1, 1-bis[4-(4-acetylfoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (II)

In een ronde bodemkolf van 500 ml, uitgerust met calciumchloride beschermhuis, beschermhuis, N₂-gasinlaat en magneetroerder, werden 14,1 g 1, 1-bis (4-hydroxy 3-methyl fenyl)cyclopentane (I) (0,05 mol) en 13,814 g 4-fluoroacetofenon (0,1 mol) in 125 ml N,N-dimethylacetamide (DMAc) geplaatst, waarna 13,82 g watervrije K₂CO₃ werd toegevoegd. Het resulterende reactiemengsel werd gedurende 12 uur teruggevloeid, bij kamertemperatuur laten

afkoelen en het product uit de oplossing laten neerslaan door toevoeging van water. Het product werd geïsoleerd door middel van filtratie, gewassen met water, vervolgens methanol en ten slotte gedroogd onder vacuüm.

Opbrengst: 23,30 g (89,96 %)

M.P.: 130°C.

IR: 2955, 2866.1666.1597.1491.1273.1252.1180.1130.1019.881.769.688 cm⁻¹

2E. 1.2.3 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-thioacetomorfolide fenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (III)

In een ronde bodemkolf van 100 ml, voorzien van refluxkoeler en magneetroerder, werden 10,36 g (0,02 mol) van 1, 1-bis[4-(4-acetylfenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (II); 1,84 g (0,06 mol) zwavel en 5,227 g (0,06 mol) morfoline (5,2 mL) geplaatst. Het resulterende reactiemengsel werd in eerste instantie geroerd onder zachte reflux tot de ontwikkeling van waterstofsulfide daalt en krachtiger gedurende 14 uur bij 140 °C. Het reactiemengsel werd toegestaan om te koelen en 90 mL ethanol werd toegevoegd aan buff gekleurde product dat werd gefilterd, gewassen met een overmaat aan ethanol en gedroogd te verkrijgen.

Opbrengst: 11,80 g (81,94 %)

M.P.: 110°C.

IR: 2969, 2861, 1657, 1594, 1490, 1230, 1181, 1062.898.747 cm⁻¹.

2E.1.2.4 Synthese van 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methylfenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMMP) (IV)

In een ronde bodemkolf van 500 ml, uitgerust met een refluxkoeler, werd een magneetroerder van 10,80 g (0,015 mol) van 1, 1-bis [4- (4-thioacetomorfolide fenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (III) en 200 ml ethanolische 10% NaOH-oplossing geplaatst, waarbij het reactiemengsel gedurende 15 uur onder verminderde druk werd teruggevloeid. Aan het restproduct werd 200 ml heet water toegevoegd en gefilterd. Het filtraat werd aangezuurd met 1:1 HCl. Het

neergeslagen product werd gefilterd, grondig gewassen met heet water en gedroogd. Vervolgens werd het product opgelost in een natriumbicarbonaatoplossing en afgeschreven vanaf 1:1 HCl. Het gefilterde product werd grondig gewassen met water en gedroogd onder een vaccin.

Opbrengst: 7,45 g (90 %)

P.M.: 90-94°C.

IR: 3324 (-OH rek), 2989, 2869, 1702 (C=O rek), 1601, 1492, 1230, 1162, 1014, 810, 668 cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO, δ): 7,28 (d, 2H); 7,16 (s, 2H); 7,09 (d, 4H); 6,92 (d, 4H); 6,80 (d, 2H); 3,62 (s, 4H); 2,30 (m, 4H); 2,20 (s, 6H); 1,70 (m, 4H).

¹³C NMR (DMSO, δ): 177,86 (C=O); 157,38; 152,02; 46,68; 132,46; 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35; 54,95 (quaternaire C); 40,26 (methyleen CH₂); 38,93; 23,02; 16,47 (-CH₃).

Massa: 549,05 (m-1 Piek)

2E. 1.3 Synthese van poly(ether-amide)s uit 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methylfenyloxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane

In een ronde bodemkolf van 100 mL met drie halzen, voorzien van refluxcondensator, magneetroerder, calciumchloridebeschermbuis en stikstofgasinlaat werden 0,552g 1, 1-bis [4-(4-carboxy methyleen fenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMMP), 0 geplaatst. 200 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenylether (ODA), 0,115 g lithiumchloride [5 wt % op basis van oplosmiddel N-methylpyrrolidon (NMP) en pyridinemengsel] en 0,744g (0,63 mL, 2,4 mmol) trifenylfosfiet (TPP), 0,5 mL pyridine en 2mL NMP. Het mengsel werd krachtig geroerd en de temperatuur werd langzaam verhoogd tot 100°C over een periode van 30 min. Het mengsel werd verwarmd bij 100°C gedurende 3 uur onder stikstof. Na afkoeling werd de resulterende viskeuze oplossing onder krachtig roeren in 200 mL methanol gegoten. Het neergeslagen polymeer (SPA-7) werd gefilterd, gewassen met methanol en gedroogd. Het polymeer werd gezuiverd door het op te lossen in N, N-dimethylacetamide (DMAC) en af te

schrijven in methanol. Het werd gefilterd, gewassen met methanol en gedroogd onder vacuüm bij 100°C gedurende 6 uur. De opbrengst was 96% en de inherente viscositeit van het polymeer in DMAc was 0,30 dL/g.

De poly(ether-amide)s SPA-8 tot SPA-13 werd met verschillende diamines gesynthetiseerd volgens een gelijkaardige procedure.

IR-spectrum

SPA-7: 3307; 2969; 1660; 1603; 1494; 1405; 1227; 1165; 1013; 757; 826; 690 cm⁻¹.

SPA-10: 3344; 2970; 2915; 2853; 1663; 1589; 1400; 1181; 1073; 826; 668 cm⁻¹.

SPA-11: 3306; 2970; 2911; 1663; 1601; 1492; 1168; 1014; 826; 703 cm⁻¹.

2E.2 Resultaten en discussie

In het huidige werk, methyl gesubstitueerde dizuur bevattende cyclopentylideen deel, namelijk 1, 1-bis[4-(4-carboxy methyleen fenoxo)-3-methyl fenyl]cyclopentane (BCMMP); (IV) zijn gesynthetiseerd en gebruikt als bouwstenen voor de voorbereiding van methyl gesubstitueerde poly(ether-amide)s. Deze methylsubstitueerde poly(ether-amide)s werden gekenmerkt door IR, inherente viscositeit, oplosbaarheid, thermische studie en XRD-patroon.

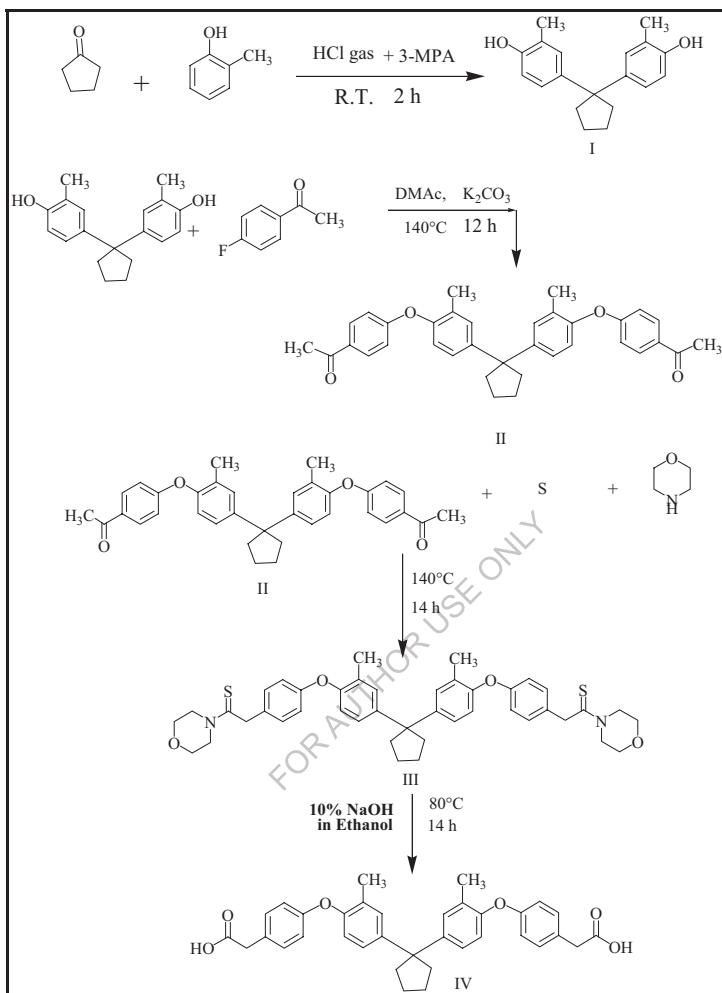
2E.2.1 Synthese van 1, 1-bis [4-(4-carboxy-methylfenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane

De nieuwe dicarboxylzuur, 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methylfenoxo)-3-methylfenyl]cyclopentane (BCMMP); (IV) werd gesynthetiseerd uit fenol en cyclopentanon in verschillende stappen (**Schema. 2E.1**).

De 1, 1-bis (4-hydroxy-3-methylfenyl) cyclopentane (I) werd gesynthetiseerd door de reactie van o-kresol met cyclopentanon in aanwezigheid van 3-MPA als katalysator. Het 1, 1-bis[4-(4-acetylfenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (II) werd verkregen door reactie van BHMPC met 4-fluoracetofenon en kaliumcarbonaat in DMAc. De structuur van (II) werd bevestigd door infraroodspectroscopie.

Het infraroodspectrum van II (**Fig. 2E.1**) toonde medium sterke absorptiebanden op 2955 en 2866 cm^{-1} die de aanwezigheid van alifatische C-H rekken die overeenkomen met de in fase en uit fase trillingen van cyclopentane ring en methylene groepen. Spectrum toont ook absorptie in de buurt van 1491 als gevolg van C-H buigtrillingen. Absorptie bij 1666 cm^{-1} van carbonyl ($>\text{C}=\text{O}$) uittrekkende adsorptie gaf acetylcarbonyldeeltjes aan. De piek bij 1252 en 1019 toont C-O-C rek.

De vorming van het tussenliggende thiomorpholide-derivaat (III) werd bevestigd door infraroodspectroscopie. Het infraroodspectrum van III (**Fig. 2E.2**) toonde medium sterke absorptiebanden op 2969 en 2861 cm^{-1} , als gevolg van de aanwezigheid van alifatische C-H rek die overeenkomt met de in fase en out fase trilling van cyclopentane eenheid en methyleengroep. Spectrum toont ook absorptie in de buurt van 1490 cm^{-1} als gevolg van C-H buigtrilling. Het verschijnen van absorptie bij 1230 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{S}$) bevestigt de vorming van thiomorfolide.



Schema 2E.1 Synthese van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methleen-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMPM)

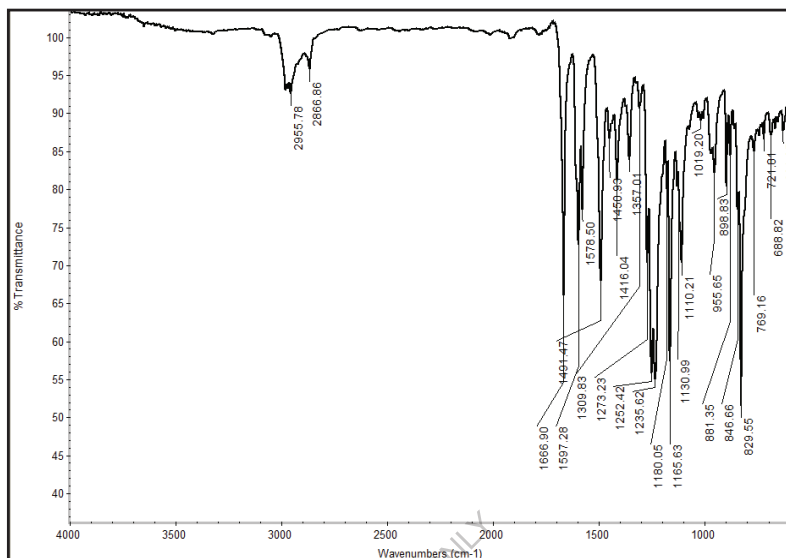


Fig 2E.1 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-acetylphenoxy)-3-methylphenyl] cyclopentane

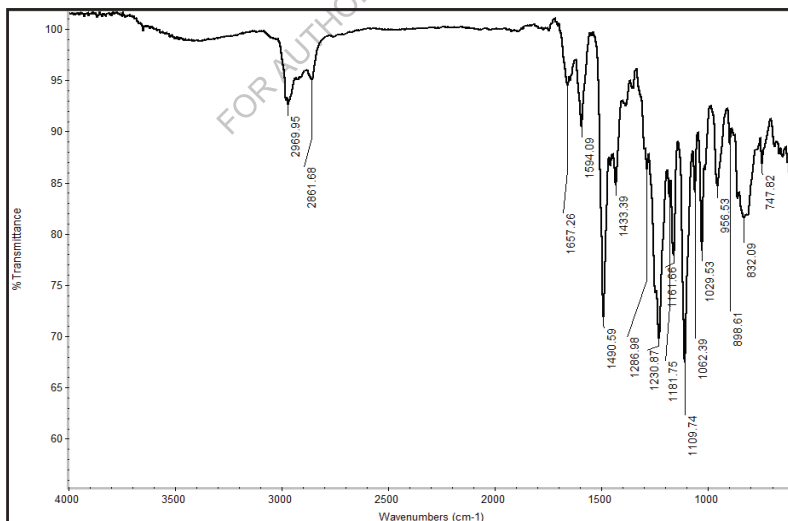


Fig 2E.2 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-thiacetomorpholide phenoxy)-3-methylphenyl] cyclopentane

De 1, 1-bis[4- (4-carboxy methyleen fenoxo)-3-methylfenyl] cyclopentane (IV) werd verkregen door de Conrad Willgerodt reactie met Kindler variatie.

Het Thiomorpholide-derivaat op alkalische hydrolyse leverde het 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxo)-3-methylfenyleen]-cyclopentane (IV) op. De structuur van IV werd bevestigd door IR, NMR (^1H en ^{13}C) en massaspectroscopie.

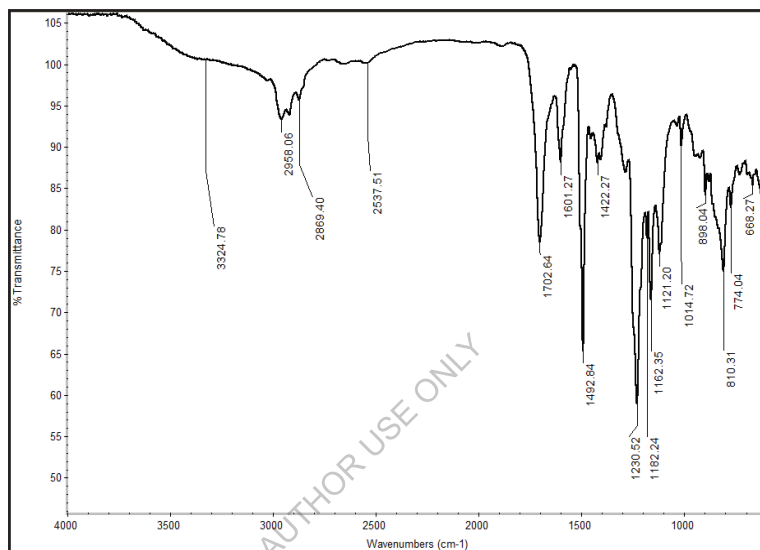
Het infraroodspectrum van (BCMMP); IV (**Fig. 2E.3**) toonde absorptiebanden op 3324 (-COOH rekking) en 1702 cm^{-1} (C=O) die de aanwezigheid van carboxylgroep aangeven. IR-spectrum toonde ook de absorptiebanden op 2989 en 2869 cm^{-1} die overeenkomen met de in het vlak en uit het vlak strekkende trillingen van de (-CH₂-) van de methyleengroep, de methylgroep en de cyclopentane eenheid. Het spectrum toont ook absorptie in de buurt van 1492 cm^{-1} als gevolg van C-H buigtrillingen.

Het proton NMR spectrum (**Fig. 2E.4**) van IV toonde de NMR singlet bij 3,62 δ die overeenkomt met de methyleen (2H) groep van -CH₂COOH. De signalen in het bereik van 7,28 tot 6,80 δ van (14H) worden toegeschreven aan de aromatische protonen van fenyleenringen, terwijl het signaal bij 2,30 en 1,70 δ wordt toegewezen aan het cyclopentane proton. Het signaal verschijnt bij 2,20 singlet toegeschreven aan de methylgroep die aan de aromatische ring is verbonden.

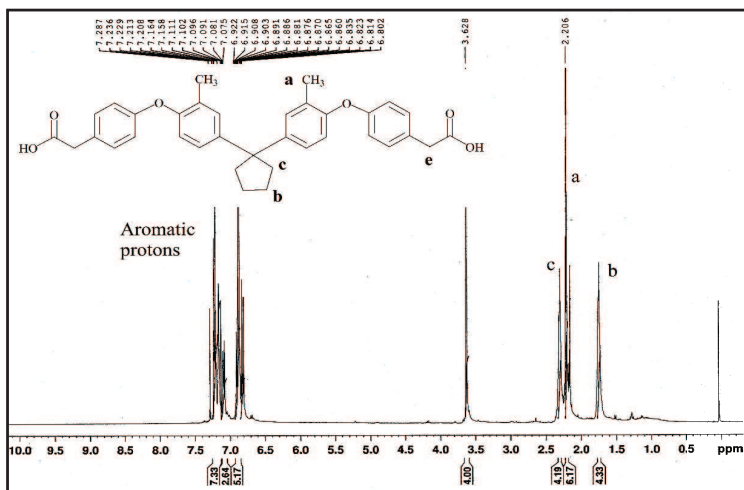
^{13}C NMR-spectrum (**Fig. 2E.5**) van (BCMMP); (IV) toonde zestien NMR-signalen die overeenkwamen met zestien soorten verschillende koolwaterstoffen waarvan carbonylcarbonaat bij 177,86 δ voor (C=O); terwijl quaternaire koolwaterstoffen signalen vertoonden bij 157,38; 152,02; 146,68; 132,46 en 54,95 δ . De CH-koolstoffen verschenen op 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35 δ , terwijl CH₂-koolstof NMR-signalen gaf op 40,26, 38,93, 23,02 δ en methylkoolstoffen op 16,47 δ de vorming van methylsubstituedizuur (BCMMP) bevestigt;(IV) monomeer.

Het DEPT-spectrum (**Fig. 2E.6**) van (BCMMP);(IV) bevestigt ook het diacide monomeer waarin alle quaternaire koolstoffen in het spectrum afwezig zijn en de

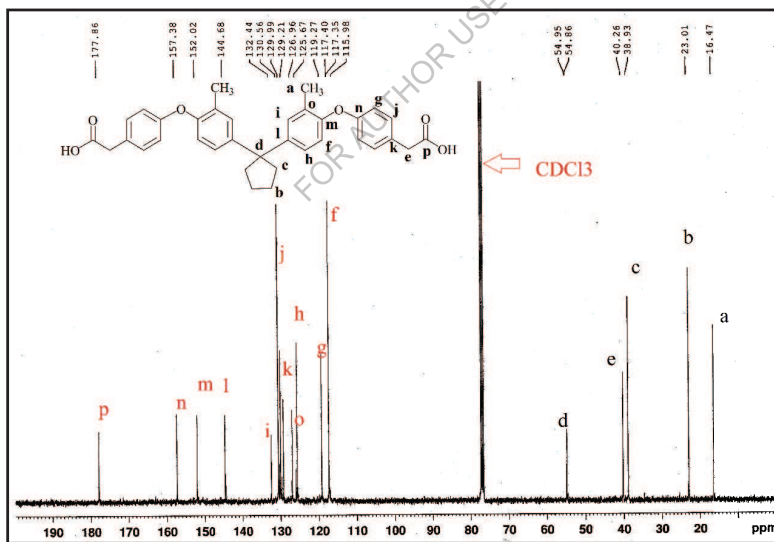
pieken van CH-koolstoffen aan de bovenzijde op 130,57, 130,00, 125,68, 119,28,117,40, 117,35 δ en CH₂ aan de onderzijde op 40,27, 38,92, 23,00 δ . De primaire methylkoolstof toont ook signaal aan de bovenzijde op 16,49 δ bevestigt dat de aanwezigheid van methylsubstituent aan de aromatische ring.



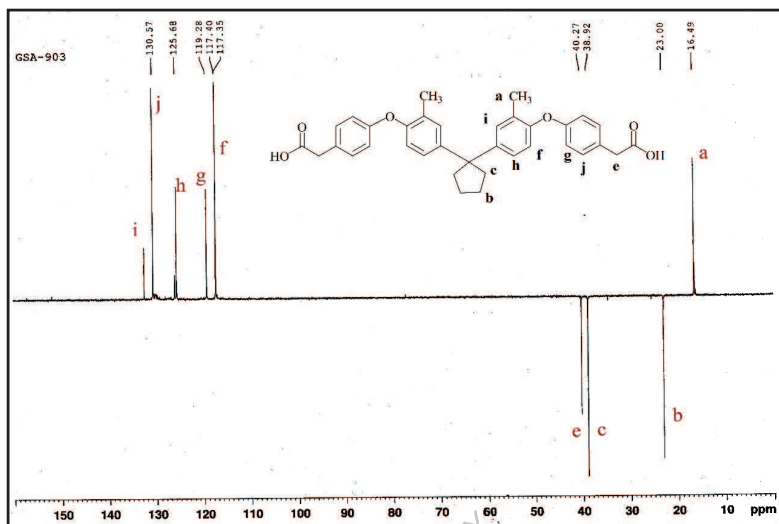
Afb. 2E. 3 FT-IR spectrum van 1, 1-bis [4- (4-carboxy methyleen fenox)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMMP)



Afb. 2E. 4 ¹H NMR spectrum van 1, 1-bis [4-(4-carboxy-methylphenoxy)-3-methylphenyl] cyclopentane (BCMMP)

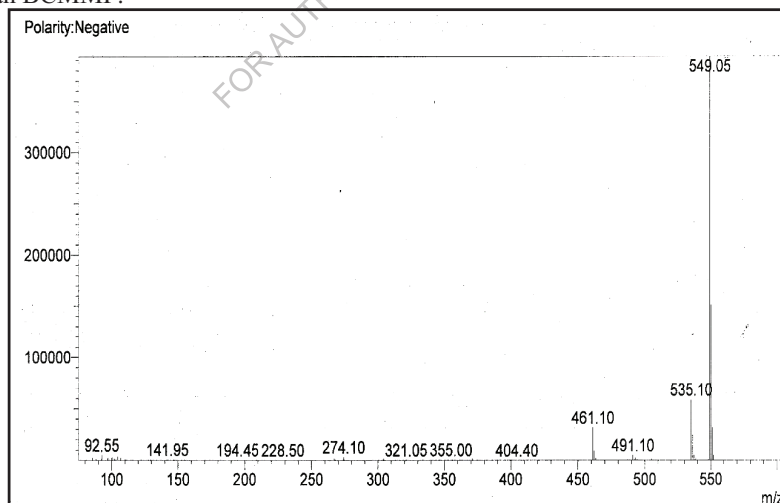


Afb. 2E. 5 ¹³C NMR spectrum van 1, 1-bis [4-(4-carboxy methyleen phenoxy)-3-methylphenyl] cyclopentane (BCMMP)



Afb. 2E. 6 DEPT-spectrum van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methylfenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMMP)

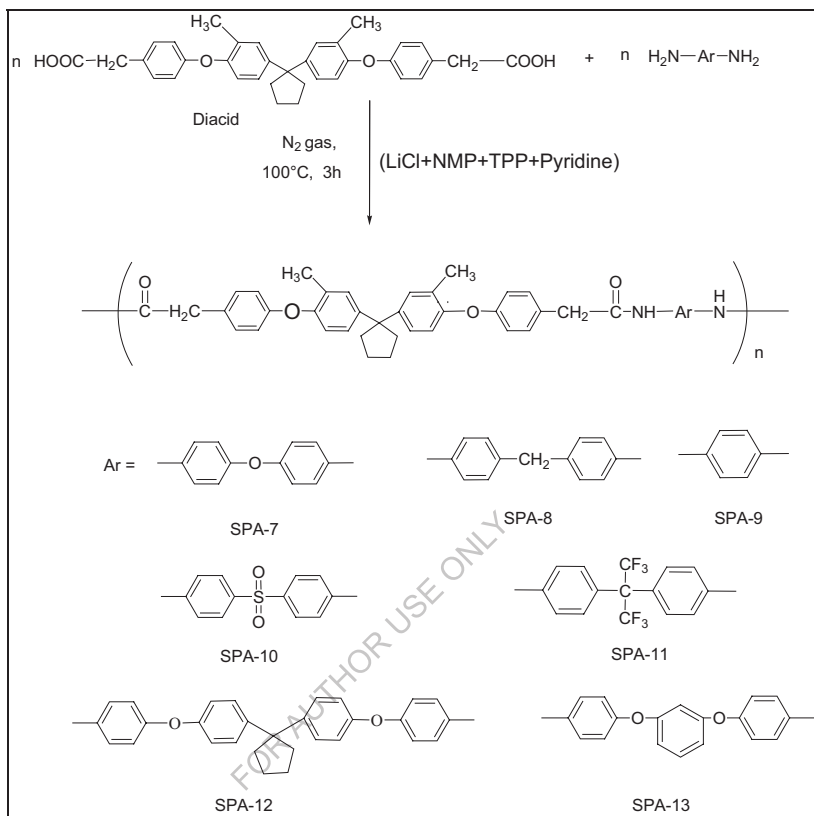
Het massaspectrum van (fig. 2E.7) BCMMP (IV) vertoonde een moleculaire ionenpiek bij m/e ($m-1$) 549,05 die overeenkomt met het moleculaire gewicht van BCMMP.



Afb. 2E. 7 Massaspectrum van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methylfenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMMP)

2E.2.2 Synthese van poly(ether-amide)s uit 1, 1-bis[4-(4-carboxy-methyleen-fenoxy) 3-methylfenyl]cyclopentane

De methylvervangende poly(ether-amide)s werden gesynthetiseerd met Yamazaki's fosforyleringsmethode [228]. Reeksen methylsubstitueerde poly(ether-amide)s werden gesynthetiseerd uit de stoichiometrische hoeveelheden van 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methylfenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane (BCMMP);(IV) en diverse aromatische diaminen door middel van directe polycondensatiemethode (Schema 2E.2), waarbij trifenylfosfiet als condensatiemiddel werd gebruikt, terwijl in het mengsel van NMP en pyridine (4.1 volumeprocent) met 8 wt. watervrij lithiumchloride als oplosmiddel werd gebruikt. De polymerisatie werd uitgevoerd bij 100°C gedurende 3 uur. De verschillende aromatische diamines werden gebruikt voor de polymerisatie. De polymerisatie ging vlot vooraf aan het geven van een zeer viskeuze oplossing. De resulterende polymeren werden geprecipiteerd door de viskeuze oplossingen in methanol te gieten.



Schema 2E.2 Synthese van polyether-amiden uit 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxy)-3-methylfenyl] cyclopentane

Het rendement en de viscositeit van polyamiden geproduceerd uit 1, 1-bis[4- (4-carboxy-methylfenoxy)-3-methylfenyleen] cyclopentane (IV) worden weergegeven in **tabel 2E.1**. Alle polymeren werden in de goede opbrengst (96 tot 100 %) verkregen als lichtgele tot witte vezelmateriaal. De inherente viscositeit van deze polymeren lag tussen 0,30 en 0,42 dL/g; dit duidt op de vorming van een matig tot hoog moleculair gewicht van de polymeren.

Polymerisatie werd uitgevoerd met 1 mmol methylsubstituedizuur (BCMMP) (IV) en 1 mmol diamant.

Tabel 2E.1 Opbrengst en viscositeit van Poly(ether-amide)s

Polymeer	Monomers		Opbrengst %	Inherente viscositeit dL/g ^a
	Nieuw Diacid	Diamine		
SPA-7	BCMMP	ODA	96	0.30
SPA-8	BCMMP	MDA	97	0.35
SPA-9	BCMMP	p-PDA	100	0.42
SPA-10	BCMMP	SDA	96	0.25
SPA-11	BCMMP	6-FDA	98	0.33
SPA-12	BCMMP	BAPC	98	0.32
SPA-13	BCMMP	BAPB	99	0.30

^aInherente viscositeiten werden gemeten bij een concentratie van 0,5% (W/V) in DMF bij 30°C.

De structuren van polymeren werden gekenmerkt door infraroodspectroscopie. De representatieve spectra van SPA-7, SPA-10 en SPA-11 worden hieronder besproken. polyamide SPA-7 (**Fig. 2E.8**) toonde een absorptieband op 3307 cm⁻¹ (-NH uitrekking), een scherpe band op 1494 cm⁻¹ (kenmerkend voor -NH buiging) en absorptieband op 1660 cm⁻¹ (als gevolg van C=O in amidegroep). De absorptieband bij 3036 cm⁻¹ karakteristiek voor aromatische -CH uitrekking; en de absorptieband bij 2969 cm⁻¹ corresponderend voor alifatische (-CH uitrekking) methyleen aaneenschakeling werden waargenomen.

De Polyamide SPA-10 (**Fig. 2E.9**) toonde een absorptieband op 3344 cm⁻¹ (-NH uitrekking), een scherpe band op 1492 cm⁻¹ (kenmerkend voor -NH buiging) en absorptieband op 1663 cm⁻¹ (door C=O in amidegroep). De absorptieband op 2970 en 2853 cm⁻¹, overeenkomend met de alifatische (-CH stretch) methylene koppeling, werd geobserveerd.

De Polyamide SPA-11 (**Fig. 2E.10**) toonde een absorptieband op 3306 cm⁻¹ (-NH uitrekking), een scherpe band op 1500 cm⁻¹ (kenmerkend voor -NH buiging) en absorptieband op 1663 cm⁻¹ (door C=O in amidegroep). De absorptieband op 2970 cm⁻¹ karakteristiek voor alifatische (-CH stretch) methyleenverplaatsing werd waargenomen.

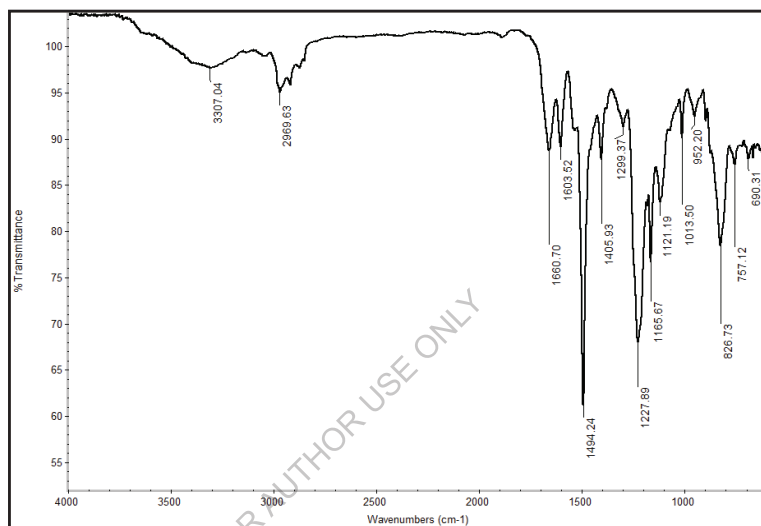


Fig 2E.8 FT-IR spectrum van SPA-7

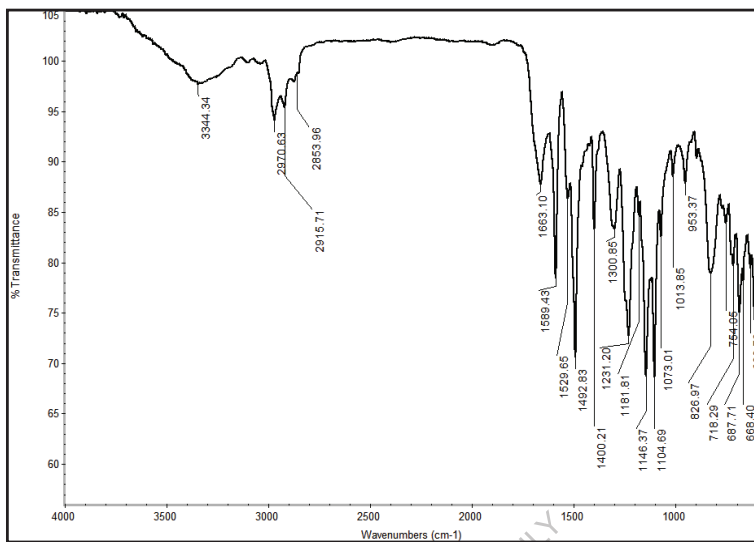


Fig 2E.9 FT-IR spectrum van SPA-10

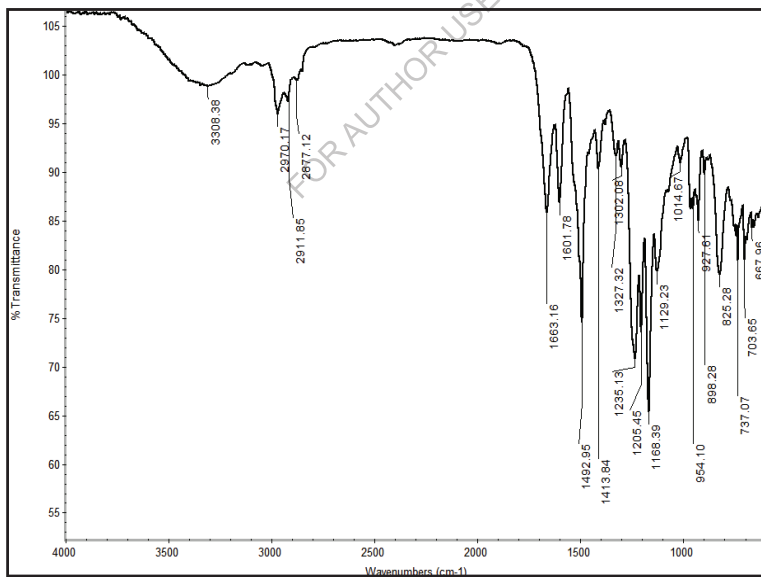


Fig 2E.10 FT-IR spectrum van SPA-11

2E.2.3 Eigenschappen van methylvervangend poly(ether-amide)s

Oplosbaarheid

De oplosbaarheidskenmerken van polyamiden zijn in **tabel 2E.2** opgenomen.

Tabel 2E.2 Oplosbaarheidsgedrag van Poly (ether-amide)s

Polymeer	Oplosbaarheid								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pyridine	C.H2SO4	THF	DCM	CHCl3
SPA-7	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-8	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-9	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-10	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-12	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-13	+	+	+	+	+	+	-	-	-

+ : Oplosbaar;

- : Onoplosbaar bij verhitting;

± : Nauwelijks

oplosbaar

De oplosbaarheid van polymeren werd bepaald in verschillende gangbare organische oplosmiddelen. Er werd waargenomen dat polyamiden gesynthetiseerd uit 1, 1-bis [4- (4-carboxy-methyleen-fenoxy)-3-methylfenyl]cyclopentane (IV) een betere oplosbaarheid vertoonden in verschillende polaire aprotische oplosmiddelen zoals N-methylpyrrolidon (NMP), N, N-dimethylsulfoxide (DMSO), N, N-dimethylacetamide (DMAc), N, N-dimethylformamide (DMF), pyridine. Al deze methylvervangende poly (ether -amide) s zijn ook opgelost in Conc. H2SO4. Al deze polyamiden (SPA-07 tot SPA-13) zijn onoplosbaar in gewone oplosmiddelen zoals THF, DCM en chloroform. Dit kan worden toegewezen aan het effect van cardo cyclopentylideen met methyleen en ether spacer unit en methylsubstitutie op de aromatische keten in de monomeerstructuur. Zo is de oplosbaarheid van deze polyamiden beter; zoals verwacht kan dit ook worden toegeschreven aan het gecombineerde effect van de introductie van alifatische methyleengroep,

etherkoppeling in de polymerruggengraat, methylsubstitutie en cyclopentylendiendeengedeelte.

Thermische eigenschappen

Het thermisch gedrag van polymeren werd geëvalueerd door middel van thermogravimetrie en differentiële scanning calorimetrie. **Tabel 2E.3** bevat de thermische gegevens zoals glasovergangstemperatuur (T_g), 10% Wt. verliestemperatuur (T_d), initiële ontledingstemperatuur (T_i) en restgewicht bij 900°C.

De thermische stabiliteit van de polyamiden werd bestudeerd door middel van thermogravimetrische analyse (**Fig. 2E.11**) bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min in stikstofatmosfeer. De ontledingstemperatuur waarbij 10% gewichtsverlies (T_d), de initiële ontledingstemperatuur (T_i) en de koolopbrengst bij 900°C werden bepaald op basis van de oorspronkelijke thermogrammen. De T_d -waarden liggen tussen 413°C en 464°C. Het gewichtsverlies bij 900°C lag in het bereik van 23 tot 51%.

Tabel 2E.3 Fysieke eigenschappen van Poly(ether-amide)s

Polymeer	Thermisch gedrag ^b			
	T_i °C in N ₂	T_d °C in N ₂	T_g °C	Resterende Wt % bij 900°C
SPA-07	296	441	200	47
SPA-08	296	452	202	23
SPA-09	320	464	n.d.*	51
SPA-10	289	449	205	37
SPA-11	295	420	195	39
SPA-12	276	423	210	46
SPA-13	274	413	195	42

^bTemperatuur waarbij het begin van de ontbinding door TG werd geregistreerd bij een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

T_g - Glasovergangstemperatuur bepaald bij tweede verwarming door DSC met een verwarmingssnelheid van 10°C/min.

T_d - Temperatuur van 10% ontbinding

T_i - Initiële ontbindingstemperatuur.

n.d*- T_g niet gedetecteerd door DSC.

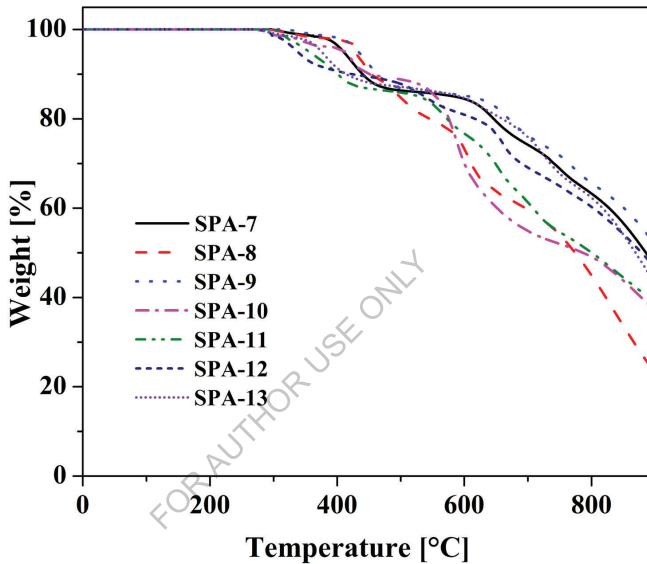


Fig 2E.11 TGA-curve van poly(ether-amide)s SPA-17 tot SPA-13

De DSC-curve in **Fig. 2E.12** vertegenwoordigt de T_g van polyamiden gesynthetiseerd uit nieuwe methylsubstitueerdizuren (BCMMP); (IV). De glasovergangstemperatuur van deze polyamiden ligt tussen 195 en 210°C.

Van alle gesynthetiseerde polyamiden werd de T_g waarde van SPA-9 niet gedetecteerd door DSC, vanwege de hoogste stijfheid, die de moleculaire beweging remt. De opname van stijve eenheden langs een polymeerruggengraat beperkt de vrije rotatie van de macromoleculaire ketens en leidt tot een verhoging van de T_g-waarde. Terwijl in de SPA-7, SPA-8, SPA-10, SPA-11, SPA-12 en

SPA-13 de aanwezigheid van flexibele bindingen de stijfheid van de ruggengraat verlaagt en de Tg-waarden vermindert.

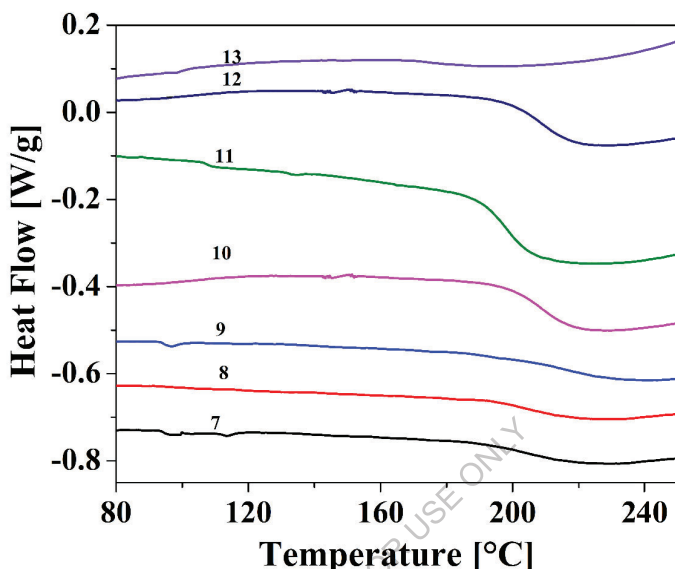


Fig. 2E.12 DSC-curve van poly(ether-amide)s SPA-7 tot SPA-13

Het breedhoek röntgendiffractiepatroon van alle polyamiden is weergegeven in Fig. 2E.13. Er wordt opgemerkt dat alle polymeren een amorf karakter hebben. De introductie van cyclopentylidieneen, methylsubstituent en alifatische methylene schakels kan de regelmaat van de keten en de verpakking hebben verstoord, wat leidt tot amorse polyamiden. Ook de introductie van dietherdiamine bevattende cyclopentylideen in SPA-12 en fenyleen in SPA-13; verstoort de symmetrie in grote mate en de polymeren worden amorf. De amorse aard van de polymeren was dus afhankelijk van de structuren van nieuwe dizuren en diaminen die voor de synthese van polymeren werden gekozen.

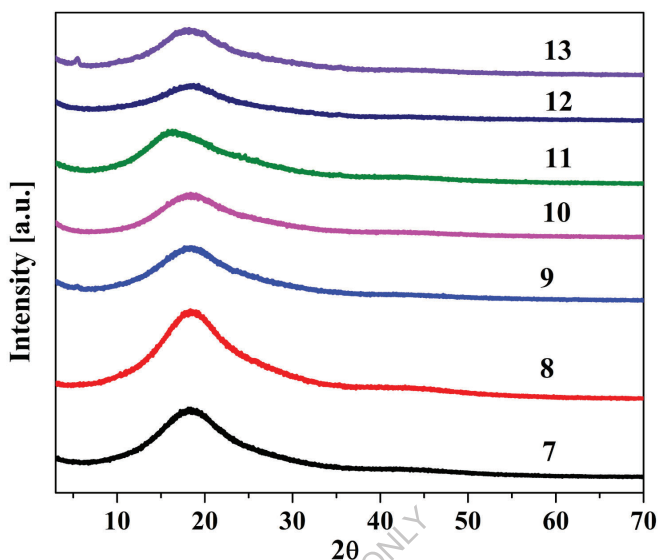


Fig 2E.13 XRD-curve van Poly (ether-amide)s SPA-7 tot SPA-13

2E.3 Samenvatting en conclusies

- Een reeks nieuwe poly(ether-amide)s met pendelende methylgroep, methyleen spacer, etherkoppeling en cardo cyclopentylideendeel werd gesynthetiseerd door de directe polycondensatie van 1, 1-bis[4-(4-carboxymethylfenoxy)-3-methylfenyl]cyclopentane en commerciële aromatische diamines.
- Inherente viscositeiten van polyamiden waren in het bereik van 0,25-0,42 dL/g wat duidt op de vorming van polymeren met een gemiddeld tot redelijk hoog moleculair gewicht.
- Polyamiden bleken oplosbaar in DMF, DMAc, DMSO, NMP en pyridine bij kamertemperatuur of bij verwarming. Dit wijst erop dat de opname van een flexibele methylgroep, een methyleenafstandhouder en een cardo-cyclopentylideendeel leidt tot een aanzienlijke verbetering van de oplosbaarheid van polyamiden.

- Brede hoek röntgendiffractiepatronen gaven aan dat polyamiden met een hangende methylgroep, methyleenspacer en cardo cyclopentylideen amorf van aard waren.
- Td waarden voor polyamiden waren in het bereik van 413°C-464°C wat duidt op een goede thermische stabiliteit van polyamiden.
- Tg waarden van polyamiden lagen in het bereik van 195°C-210°C. De depressie in Tg waarden van polyamiden kon worden toegeschreven aan de aanwezigheid van hangende methylgroepen, methyleen spacer en cardo cyclopentylideen deel.
- Een groot verschil in Tg en decompositietemperatuur van polyamiden biedt een breed verwerkingsvenster.

FOR AUTHOR USE ONLY

Referenties

1. a) Yang, C.J.; Jenekhe, S.A.; *Chem. Mater.*, 3, 878, 1991.
b) Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A.; *Macromoleculen*, 29, 5313, 1996.
c) Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J. L.; Iribarren, I.; Munoz, G. S.; *Macromoleculen*, 29, 2515, 1996.
d) Li, X. C.; Tiao, Y.; Li, S.; *Eur. Polym. J.*, 27, 1345, 1991.
e) Lopez, M.T.; Manso, J.L.B.; Serna, F.; Garcia, F.C.; Garcia, J.M.; *Macromol. Chem. Phys.*, 214, 2223, 2013.
f) Billiet, L.; Hellewaere, X. K. D.; Du Prez, F. E.; *Eur. Polym. J.*, 48, 2085, 2012.
g) Marchildon, K.; *Macromol. Reageer. Eng.*, 5, 22, 2011.
2. a) Morgan, P. W.; in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edn., Vol.8.
b) Mark, H.F.; Kroschwitz, J.I. (Eds.); Wiley Interscience. New York, p-221, 1988.
c) Reisch, M.S.; *Chem. Engg. Nieuws.*, 9, 65, 1987.
3. Tanner, D.; Fitzgerald, J. A.; Philips, B. R.; *Angew Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.*, 28, 649, 1989.
4. Morgan, P. W. in *Encyclopedie van Polymeer Wetenschap en Techniek*, 2e Edn., Vol.11, Mark, H. F., Kroschwitz, J. I. (Eds.), Wiley-Interscience. New York, p-381, 1988.
5. a) Cassidy, P.E.; *Thermisch Stabiele Polymeren*, New York. Dekker; 1980.
b) Yang, H.H.; *Aromatische High-Strength Fibers*, New York. Wiley; 1989. c) Fink, J.K.; *High Performance Polymers*, New York. William Andrew Inc.; 2008. d) Vollbracht, L.; *Aromatic Polyamides*, In. Allen, G.; Bevington, B.; Eastmond, G.V.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwald, P.; eds. *Uitgebreide polymeer wetenschap*, Oxford. Pergamon Press; 5, 373, 1989.

6. Garcia, J.M.; Garcia, F.C.; Serna, F.; de la Pena, J. L.; Prog. Polym. Sci., 35, 623, 2010.
7. Gallini, J. Polyamides, Gallini J. Encyclopedie van polymeerkunde en -technologie, New York. John Wiley & Sons, vol. 3, 558, 2005.
8. Preston J. Aromatische polyamiden, In. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. redactie. Encyclopedie van polymeerkunde en techniek, New York. John Wiley & Sons, Inc., 11, 381, 1988.
9. Yamazaki, N.; Higasi, F.; Kawataba, J.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 2149, 1974.
10. a) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Aminozuren, 37, 665, 2009. b) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Eur. Polym. J., 44, 3615, 2008. c) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; React. Functie. Polym., 69, 252, 2009.
11. a) Ghaemy, M.; Mojtaba, S.; Nasab, A.; Taghavi, M.; Hassanzadeh, M.; J. Polym. Res., 19, 9905, 2012. b) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Polymer, 49, 3007, 2008. c) Mallakpour, S.; ; Funct. Polym., 69, 206, 2009. d) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Polym. Bull., 62, 605, 2009. e) Mallakpour, S.; Dinari, M.; J. Appl. Polym. Sci., 112, 244, 2009.
12. Udea, M.; Kakuta, M.; Morosumi, T.; Sato, R.; Polym. J., 23, 167, 1991.
13. Higashi, F.; Yokote, S.; Murakawa, T.; J. Polym. Sc. Deel A. Polym. Chem., 42, 4126, 2004.
14. Munoz, D.M.; Lozano, A.E.; de la Campa, J.G.; de Abajo; J. High Perform. Polym., 19, 592, 2007.
15. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Macromoleculen, 20, 703, 1987.
16. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Macromoleculen, 21, 547, 1988.
17. Imai, Y.; Oishi, Y.; Prog. Polym. Sci., 14, 173, 1989.
18. Lozano, A. E.; de Abajo, J.; de la Campa, J. G.; Macromoleculen, 30, 2507, 1997.
19. a) Simionescu, C.; Comanita, E.; Vata, M. Angew. Makromol. Chem., 46, 135, 1975. b) Onder, K.; Chsn, A.T. Polym. Eng. Sci., 25, 942, 1985.

20. Wei, Y.; Jia, X.; Jin, D.; Davis, F. A.; Turner, W. E.; *Macromol. Rapid Commun.*, 17, 897, 1996.
21. Mitsui Toatsi Chemical Co. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 63.317.510*, 1988.
22. Mulik, U.P.; Ghatge, N.D.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 18, 1905, 1980.
23. Kubota, Y; Nakada, S.; Sugi, Y.; *Mater. Trans.*, 43, 326, 2002.
24. Gaudina, R.A.; Minnas, R.A.; Roger, H.G.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 23, 1249, 1987.
25. Jadhav, J. Y.; Krigbaum, W. R.; Preston, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 27, 1175, 1989.
26. Lin, J.; Sherrington, D.C.; *Vooruitgang in polym. Sci.*, 11, 177, 1994.
27. Reisch, M.S.; *Chem.Eng.News*, 9, 65, 1987.
28. Oishi, Y.; Harada, S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 27, 3393, 1989.
29. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 18, 2949, 1980.
30. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 2863, 1988.
31. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur. Polym. J.*, 21, 1013, 1985.
32. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1797, 1985.
33. Chaudhari A. K.; Min B. Y.; Pearce M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 18, 2949, 1980.
34. Kakimoto M.; Padmanaban, M.; Yoneyama, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 26, 2863, 1988.
35. De la Campa, J. G.; Guijarro, E.; Serna, F. J.; De Abajo, J.; *Eur. Polym. J.*, 21, 1013, 1985.

36. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, 1797, 1985.
37. Jeong, H. J.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci., Polym. Chem., 28, 3293, 1990.
38. Xie, M.L.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci., Polym. Chem., 29, 55, 1991.
39. Hergenrother, P.M.; Levine, H.H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 5, 1453, 1967.
40. Mukamal, H; Harris, F. W.; Stille, J. K.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 5, 2721, 1967.
41. Wrasildo, W.; Augl, J. M.; J. Polym. Sci., deel A. Polym. Chem., 7, 3393, 1969.
42. Harris, F. W.; Feld, W. A.; Lanier, L. H.; J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 26, 421, 1975.
43. Akutsu, F.; Kataoka, T.; Naruchi, K.; Miura, M.; Nagakubo, K.; Polymer, 28, 1787, 1987.
44. Imai, Y.; Kakimoto, M.; Maldar, N. N.; Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 60, 226, 529, 1985.
45. Cimecioglu A. L.; Weiss, R. A.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 30, 1051, 1992.
46. Losazno, A. E.; Abazo, J.; De la Campa, J. G.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 31, 1203, 1993.
47. Liou, G. S.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 31, 3265, 1993.
48. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 22, 2189, 1984.
49. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 22, 3371, 1984.

50. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 23, 1787, 1985.
51. Lee, S. M.; Kim, K. S.; Lee, K. S.; Lee, S. K.; *Polino*, 13, 888, 1989.
52. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 23, 2077, 1985.
53. Kakimoto, M.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 24, 1511, 1986.
54. Kakimoto, M.; Akiyama, R.; Negi, Y. S.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 26, 99, 1988.
55. Higashi, F.; Zhang, W. X.; Nakajima, K.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 32, 89, 1994.
56. Zhang, W. X.; Higashi, F.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 32, 1923, 1994.
57. Higashi, F.; Nakajima, K.; Zhang, W. X.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 32, 747, 1994.
58. Manami, H.; Nakazawa, M.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 28, 465, 1990.
59. Joseph, K. A.; Srinivasan, M.; *Eur. Polym. J.*, 29(5), 761, 1993.
60. Yang, C.P.; Chen, R.S.; Yu, C.W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 275, 2001.
61. Hsiao, S. H.; Chen, W. T.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 41, 420, 2003.
62. Hsiao, S. H.; Yang, C. P.; Chuang, M. H.; Hsiao, H. C.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 247, 2000.
63. Garcia, J. M.; Garcia, F.; Sanz, R.; De La Campa, J. G.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, 1825, 2001.
64. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung, C. Y.; *Macromol. Chem. phys.*, 201, 1887, 2000.
65. Mehdi-pour-Ataei, S.; Sarrafi, Y.; Hatami, M.; *Eur. Polym. J.*, 41, 2887, 2005.
66. Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H.; *Macromol. Chem. fys.*, 207, 434, 2006.

67. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Lai, Su-Huei. *Macromol.Chem.phys.*, 202, 807, 2001.
68. Yang, C. P.; Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. *Polym. Sci. Polym. Chem.*, 27, 3895, 1989.
69. Espeso J. F.; Jose G.; Ferrero, E.; De-Abajo, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, 475, 2001.
70. Hsiao, S. H.; Chu, K. Y.; *Macromol. Chem. phys*, 198, 819, 1997.
71. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. J.*, 33, 204, 2001.
72. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chen, J. J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 797, 2000.
73. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Tech.*, 9, 740, 1998.
74. Brits octrooi, (a) 710237, 1954; (b) 47644, 1955.
75. Hergenrother, P.M.; Klyohaven, D.F.; *Macromoleculen*. 3, 387, 1970.
76. Dulbnora, A. M.; Kotan, M. M. en Nekrasov, F. M. *Vysokomol Soedin Sir B*, 19, 39, 1977.
77. Chimura, K.; Shino, M.; Maeda, Y. *Jpn. Pat.* 75, 79, 495, 1977. (aan Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
78. Adduce, J. M.; Fagne, G. R.; Friends, G. D. *Polym. Pap.* 14, 1306, 1973.+
79. Chodkowski, C.E.; Stawicka, B.; Ogorzalek, A.J.; Mackowiala, W.; Domeracki, W.K. *Polymer*. 18, 414, 1973.
80. Scariah, K. J.; Krishnamurthy. V. N.; Rao, K. V. C.; Shrinivasan, M. J; *Macromoleculen. Sci. Chem.* 22, 1753, 1985.
81. Mahajan, S. S.; Sarwade, B. D.; Maldar, N. N.; *Polym. Onzin.* 24, 143, 1990.
82. Lenk, R. S.; Fellers, J. P.; White, J. L.; *Polymer. J.* 9, 9, 1977.
83. Hinder, H. E.; Smith, R. W.; en Preston J.; *J App. Polym. Sci, Symp.* 21, 1, 1973.
84. Hinder, H. E.; Preston, J.; *J. App. Polym. Sci. Symp*, 21,11,1973.

85. Kakimoto, M.; Negi, Y.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 23, 1787, 1985.
86. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 23, 1797, 1985.
87. Guey, S. L.; Sheng, H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem. 40, 459, 2002.
88. Mikroyannidis, J. A.; Polymeer. 37, 2715, 1996.
89. Lozano, A. E.; De la Campa, J. G.; De. Abajo. J.; Preston. J. J.; Polymer. 35, 872, 1994.
90. Mikroyannidis, J. A.; Macromolécule. 28, 5177, 1995.
91. Lozano, A. E.; Preston, J.; de. Abaso, J.; De la. Campa. J. G.; J. Polym. Prepr. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem. 34, 517, 1993.
92. Sugawara, S.; Ichikawa, N.; Nippon, K. K.; Polym. Prepr. Polym.Chem., 1, 161, 1972.
93. Beasley, J. K. De evolutie en selectie van polymere materialen voor omgekeerde osmose membraan, werkzaamheden van het Internationaal congres over ontzilting en waterhergebruik. International Desalination and Environmental Association, 1977.
94. Wilfong, R. E.; Zimmerman, J; J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977.
95. Simmons, J. W.; U.S. Patent Number 5.266.100, 1993.
96. Ekiner, O. M.; Simmons, J. W.; U.S. Patent Number 5.248.319, 1993.
97. Chern, Y.-T.; Chen, L.-W.; J. Appl. Polym. Sci., 44, 1087, 1992.
98. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; Abouzari-Lotf, E.; Yousefi, A.; European Polymer Journal, 42.133.2006.
99. Nakajima, K.; Sato, S.; Wakemoto, H.; Ishihara, S.; Matsuo, Y. Eur. Pat. Appl. EP 351718, 1990.
100. Myrvold, B.O.; Liq. Cryst., 5, 1139, 1989.
101. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Huang, N.K.; Yang Y.L.; Macromoleculen., 5337, 2006.

102. a) Preston, J.; *Polym. Eng. Sci.*, 16, 298, 1976. b) Wilfong, R.E.; Zimmerman, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1, 1977. c) Jenson, J.H.; U. S. Patent 3775361, naar Du- Pont, 1973. d) Abajo, J.D.; De la campa, J.G.; Lozano A.E.; *Macromol.Symp.*, 199, 293, 2003.
103. Yang, C.J.; Jenekhe, S.A.; *Chem. Mater.*, 3, 878, 1991.
104. Li, X.C.; Tiao, Y.; Li, S.; *Eur. Polym. J.*, 27, 1345, 1991.
105. Spiliopoulos, I.K.; Mikroyannidis, J.A.; *Macromoleculen*, 29, 5313, 1996.
106. Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Iribarren, I.; Munoz, G.S.; *Macromoleculen*, 29, 2515, 1996.
107. Yang, H.H.; *Aromatische High-Strength Fibers*; Wiley. New York, 66, 1989.
108. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Chen, J.J.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 38, 797, 2000.
109. Kricheldorf, H.R.; Schwarz, G.; In het handboek van de polymeersynthese, deel B; Kricheldorf, H.R.; ed. Dekker, New York, 1673, 1992.
110. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Liaw, B.Y.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 39, 63, 2001.
111. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Ishida, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem*, 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromoleculen* , 38, 4024, 2005.
113. Mallakour, S.; Kowsari, E.; *Polym. Adv. Technol.*, 16, 732, 2005.
114. Cheng, L.; Jian, X.G.; Mao, S.Z.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 40, 3489, 2002.
115. Wu, S.C.; Shu, C.F.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 41, 1160, 2003.
116. Pal, R.R.; Patil, P.S.; Salunkhe, M.M.; Maldar, N.N.; Wadgaonkar, P.P.; *Eur. Polym. J.*, 45, 953, 2009.
117. Ghaemy, M.; Amini-Nasab, S.M.; Alizadeh, R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 3725, 2010.

118. Cheng, L.; Jian, X.G.; J. Appl. Polym. Sci., 92, 1516, 2004.
119. Wu, S.C.; Shu, C.F.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Macromoleculen, 38, 4024, 2005.
121. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Yang, C.M.; Hsu, P.N.; Hwang, C.Y.; J. Polym. Sci. Part A. Polym Chem., 39, 1156, 2001.
122. Hsiao, S.H.; Yang, C.P.; Huang, S.C.; J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 42, 2377, 2004.
123. Yang, C.P.; Chen, R.S.; Chen, C.D.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 775, 39, 2001.
124. Hsiao, S.H.; Lin, K.H.; Polymer, 45, 7877, 2004.
125. In, I.; Kim, S.Y.; Polymer, 47, 547, 2006.
126. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Polymeer, 42, 839, 2001.
127. Nakata, S.; Brisson, J.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 35, 2379.
128. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H. Macromol. Symp. 2003, 193, 159, 1997.
129. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; Eur. Polym. J., 40, 1749, 2004.
130. Zhang, G.; Zhang, M-L.; Wang, X-J.; Long, S-R.; Yang, J.; J. Macromol. Sci. Part A. Pure en Appl. Chem., 47, 892, 2010.
131. Hsiao, S.H.; Chang, Y.H.; Eur. Polym. J., 40, 1749, 2004.
132. Zhao, J.; Xu, H.; Fang, J.; Yin, J.; J. Appl. Polym. Sci., 126, 244, 2012.
133. Bera, D.; Dasgupta, B.; Chatterjee, S.; Maji, S.; Banerjee, S.; Polym. Adv. Technol., 23, 77, 2012.
134. Sheng, S-R.; Ma, C-X.; Jiang, J-W.; Li, Q.; Song, C-S.; Polym. Adv. Technol., 22, 2523, 2011.
135. Jiang, J-W.; Pei, X-L.; Sheng, S-R.; Wu, X-Y.; Liu, X-L.; Song, C-S.; Polym. Stier, 67, 263, 2011.
136. Kung, Y-C.; Hsiao, S.H.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 49, 3475, 2011.
137. Chen, S.H.; Shiau, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; Polymer, 47, 8436, 2006.

138. Chang, C.W.; Chung, C.H.; Liou, G.S.; *Macromoleculen*, 41, 8441, 2008.
139. Zeng, K.; Hong, H.B.; Zhou, S.H.; Wu, D.M.; Miao, P.; Huang, Z.F.; Yang, G.; *Polymer*, 50, 5002, 2009.
140. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, W.H.; Lin, S.L.; *Macromoleculen*, 35, 4669, 2002.
141. Liaw, D.J.; Huang, C.C.; Chen, W.H.; *Polymer*, 47, 2337, 2006.
142. Sheng, S.R.; Pei, X.L.; Liu, X.L.; Song, C.S.; *Eur. Polym. J.*, 45, 230, 2009.
143. Valdemoro, A.G.; Jose, N.S.; Garcia, F.C.; de La Pena, J.L.; Serna, F.; Garcia, J.M.; *Polym. Chem.*, 1, 1291, 2010.
144. Damaceanu, M-D.; Rusu, R-D.; Nicolescu, A. Bruma, M.; Rusanov, A.L.; *Polym.Int.*, 60, 1248, 2011.
145. Liou, G-S.; Huang, N-K.; Yang, Y-L.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 44, 4095, 2006.
146. Behniafar, H.; Khosravi-bornia, S.; *Polym. Int.*, 58, 1299, 2009.
147. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; *Macromoleculen*, 38, 4024, 2005.
148. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, J.J.; Liaw, B.Y.; Hwang, C.Y.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 39, 1557, 2001.
149. Bruma, M.; Hamciuc, E.; Schulz, B.; Kopnick, T.; Kaminorz, Y.; Robinson, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 714, 2003.
150. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem.*, 42, 3302, 2004.
151. Liou, G. S.; Fang, Y. K.; Yen, H. J.; *J. Polym. Res.*, 14, 147, 2007.
152. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Salunkhe, M. M.; Maldar, N. N.; Wadgaonkar, P. P.; *Polym. Int.*, 54, 569, 2005.
153. Maya, E. M.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo; *J. Macromol. Rapid Commun.*, 25, 592, 2004.
154. Nechifor, M.; *Reageer. Functie. Polym.*, 69, 27, 2009.

155. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, A.; J. Polym. Sci. Par A. Polym. Chem., 39, 475, 2001.
156. Sava, I.; Iosip, M. D.; Bruma, M.; Hamciuc, C.; Robison, J.; Okrasa, L.; Eur. Polym. J., 39, 725, 2003.
157. Patel, H. S.; Sjah, R. R.; Patel, K. C.; Int. J. Polym. Mater., 56, 499, 2007.
158. Chen, S.H.; Shiau, C.S.; Tsai, L.R.; Chen, Y.; Polymer, 47, 8436, 2006.
159. Chang, C.W.; Chung, C.H.; Liou, G. S.; Macromoleculen, 41, 8441, 2008.
160. Zeng, K.; Hong, H. B.; Zhou, S. H.; Wu, D. M.; Miao, P.; Huang, Z. F.; Yang, G.; Polymer, 50, 5002, 2009.
161. Sheng, S.; Li, T.; Jiang, J.; He, W.; Song, C.; Polym. Int., 59, 1014, 2010.
162. Liou, G. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 45, 4352, 2007.
163. Sagar, A. D.; Shingte, R. D.; Wadgaonkar, P. P.; Salunkhe, M. M.; Eur. Polym. J., 37, 1493, 2001.
164. Yamazaki, N.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym. Lett., 12, 185, 1974.
165. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 13, 1373, 1975.
166. Sojitra, P.N.; Patel, K.C.; Patel, H.S.; High Perform. Polym., 22, 974, 2010.
167. Hsiao, S. H.; Chen, C. W.; Liou, G. S.; J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 42, 3302, 2004.
168. Lin, J.; Sherrington, D.; Adv. Polym. Sci., 111, 177, 1994.
169. Hsiao, S. H.; Yu, C. H.; J. Polym. Res., 3, 239, 1966.
170. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Macromol. Chem. Phys., 200, 1326, 1999.
171. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; Acta. Polym., 50, 135, 1999.
172. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; Macromol. Chem. Fysiek, 200.1023, 1999.
173. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 37, 2815, 1999.

174. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Chung C. Y.; *Macromol. Chem. Fysiek*, 201, 1887, 2000.
175. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; *Polym. Adv. Technol.*, 9, 740, 1998.
176. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. *Polymer*, 40.3183, 1999.
177. Yang, H. H.; "Aromatische hoge sterkte vezels", John Wiley and Sons Publication, New York, 1989.
178. Maglio, G; Paiumbo, R.; Vignola, M. C.; *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 775, 1995.
179. Sowrirajulu, B.; Muthusamy, S.; *J. Polym Res.*, 14, 261, 2007.
180. Shadpour, M.; Zahra, Rafiee.; *Polym. Adv. Techno.*, 19, 1474, 2008.
181. Guey, S. L.; Hung, Yi. L.; *Macromoleculen*, 42, 125, 2009.
182. Hsiao, S. H.; Chang, Yu. M.; Chen, H. W.; Liou, G. S.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 44, 4579, 2006.
183. Hsiao, S. H.; Yang, H. Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 34, 1421, 1996.
184. Chang, G.; Lao, X.; Zhang, L.; Lin, R.; *Macromoleculen*, 40, 8625, 2007.
185. Imai, Y.; Maldar, N. N.; Kakimoto, M. J; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 22, 2189, 1985.
186. Jadhav, A. S.; Maldar, N. N.; Vernekar, S. P.; *Polym. Int.*, 32, 5, 1993.
187. Jadhav, A. S. Ph.D. Thesis ingediend bij Shivaji University, Kolhapur, 1997.
188. Espeso, J. F.; De la. Campa, J.G.; Lozano, A. E.; De Abaso, J.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 1014, 2000.
189. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; De-La. Campa. J. G.; De Abajo, J.; Lozano, A. E.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, 475, 2001.
190. Hsiao, S. H., Chang, C. F.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 20, 1528, 1999.
191. Hsiao, S.; Huci, T.; Lin, H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 40, 947, 2002.
192. Hsiao, S. H.; Chen, Y. J.; *J. Polym. Res.*, 7, 205, 2000.
193. Yamazaki, N.; Higashi, F; Kawabata, J; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 12, 2149, 1974.

194. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 13, 1373, 1975.
195. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci., 110, 1730, 2008.
196. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci., 68, 1523, 1998.
197. Liou, G. S.; Hsiao, S. H.; J. Polym. Sci. Polym. Chem., 40, 459, 2002.
198. Shockravi, A.; Abouzari, L. E.; Atabaki, F.; Euro. Polymeer. J., 45, 1599, 2009.
199. Kricheldorf, H. R.; Schmidt, B.; Delius, U; Eur Polym J; 26, 791, 1990.
200. Aducci, J.; Chapoy, L.L; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; Polym Eng Sci., 28.2069, 1983.
201. Aducci, J.; Chapoy, L.L.; Jonsson, G.; Kops, J.; Shinde, B.M.; Polym Eng Sci, 21.712.1981.
202. Cassidy, P.E.; Thermisch Stabile Polymeren. Dekker, New York, 1980.
203. Park, K. P.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Part A. Polym.Chem.,33, 1031,1995.
204. Yang, C.P.; Hsiao, S.H.; Yang, C.C.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem., 35, 2147, 1997.
205. Yang, C.P.; Hsiao, S.H.; Chung, C.L.; Polym. Int., 54, 716, 2005.
206. Thurber, E.L.; Rasmussen, P.G.; J. Polym. Sci. A, 31, 351, 1993.
207. Li, N.; Cui, Z.; Zhang, S.; Xing, W.; Polym., 48, 7255, 2007.
208. Hamciuc, E.; Hamciuc, C.; Cazacu, M.; Eur. Polym.J., 43, 4739, 2007.
209. Zhang, Q.; Li S.; Li, W.; Zhang, S.; Polym., 48, 624, 2007.
210. Zhao, X.; Li, Y. F.; Zhang, S. J.; Shao, Y.; Wang, X. L.; Polym., 48, 5241, 2007.
211. Zhu, Y.; Zhao, P.; Cai, X.; Meng, W. D.; Qing, F. L.; Polym., 48, 3116, 2007.
212. Mehdipour Ataei, S.; Bahri Laleh, N.; Amirshaghghi, A.; Polym. Degrad. & Stabilitet, 91, 2622, 2006.

213. Lee, S. B.; Shin, G. J.; Chi, J. H.; Zin, W. C.; Jung, J. C.; Hahm, S. G.; Ree, M.; Chang, T.; Polym., 47, 6606, 2006.
214. Mehdipour Ataei, S.; Arabi, H.; Bahri Laleh, N.; Eur. Polym. J., 42, 2343, 2006.
215. Faghihi, K. h.; Hajibeygi, M.; Macromol. Res., 13, 14, 2005.
216. St.Clair, T.L.; Wilson, H.D.; Stenzenberger, P.M.; Hergenrother (Eds.); Polyimides, Blackie, New York, Hoofdstuk 4, 1990.
217. Yang, C.P.; Chen, Y.P.; Woo, E.M.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem. 42, 3116, 2004.
218. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem. Ed. 23, 1797, 1985.
219. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem. Ed. 22, 2189, 1984.
220. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; Polym. Int. 54, 569, 2005.
221. Pal, R. R.; Patil, P. S.; Dere, R. T.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P.; Maldar N. N.; J. Appl. Polym. Sci. 97, 1377, 2005.
222. Calderon, V.; Garcia, F. C.; De La Pena, J. L.; Maya, C. M.; Garcia J. M.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem. Ed. 44, 2270, 2006.
223. San, J. N.; Gornez, V. A.; Garcia, F. C.; Serna, F.; Garcia, J. M.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem. Ed. 45, 4026, 2007.
224. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci. Deel A. Polym. Chem. Ed. 45, 4352, 2000.
225. Ataei, M.S.; Heidari, H.J.; J. Appl. Polym. Sci. 91, 22, 2004.
226. Ghaemy, M.; Barghamadi, M.; J. Appl. Polym. Sci. 110, 1730, 2008.
227. Basutkar, P. H.; Joshi, M. D.; Lonikar, S. V.; Maldar, N. N.; Idage, B. B.; J. Appl. Polym. Sci. 68, 1523-1530, 1990.
228. Yamazaki, N.; Matsumoto, M.; Higashi, F.; J. Polym. Sci. Polym Chem. 13, 1373, 1975.

229. Singh, A.; Bhanderi, J.; *Rasayan J. Chem.*, 2, 846-852, 2009.
230. Shockravi, A.; Mehdipour-Ataei, S.; *e-polymeren*, 044, 2011.
231. Tan, J.; Wang, C.; Pang, W.; *Polym. Bull.*, 62, 195-207, 2009.
232. Sheng, S. -R.; Xinma, C.; Jiang, J. -W., 116, 1650-1659, 2010.
233. Faghihi, K.; *J. Chil. Chem. Soc.*, 54, 2009.
234. Boston, H. G.; Reddy, V. S.; *High Perfor. Polym.*, 9, 323-332, 1997.
235. Bera, D.; Bandyopadhyay, P; *J. van membraantechniek*, 407-408, 116-127, 2012.
236. Mehdipour-Ataei, S.; Heidari, H.; *Macromol.Symp*, 193, 159-167, 2003.
237. Saxena, A.; Rao, V. L.; Prabhakaran, P. V.; *Euro. Polym. Journal*, 39, 401-405, 2003.
238. Hasio, S. H.; Leu, W. T.; Guo, W.; *Polymer Journal*, 34, 925-935, 2002.
239. Ghanwat, A. A.; Ubale, V. P.; *Int. J. Eng. & Sci. Inv.*, 4, 75-82, 2319-6734, 2015.
240. Taghavi, M.; Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M; Hassanzadeh, M.; *Polymer*, 54, 3828, 2013.
241. Liaw, D. J.; Hsu, P. N.; Chen, W. H.; Lin, S. L.; *Macromoleculen*, 35, 4669, 2002.
242. Ghaemy, M.; Khajeh, S.; *Chinese J. Polym. Sci.*, 30, 82, 2012.
243. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2311, 2011.
244. Mighani, H.; Ghaemy, M.; *Chinese J. Polym. Sci.*, 28, 147, 2010.
245. Wang, W. Z.; Zhang, Y. H.; *Chinese J. Polym. Sci.*, 28, 467, 2010.
246. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S.M.; *Reageer. Functie. Polym.*, 70, 306, 2010.
247. Sava, I.; Bruma, M.; *Macromol. Symp.*, 239, 36, 2006.
248. Ion, S.; Maria, B.; *Hoog. Voer op. Polym.*, 16, 435, 2004.
249. Zhang, G.; Bai, D. T.; Li, D. S.; Long, S. R.; Wang, X. J.; Yang, J.; *Polym. Int.*, 62, 1358, 2013.
250. Li, Z. M.; Zhang, G.; Li, D. S.; Yang, J.; *Chinese J. Polym. Sci.*, 32, 292, 2014.

251. Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Polym. J., 33, 204, 2001.
252. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci., deel A: Polym. Chem. Ed., 45, 4352, 2007.
253. Guo, D. D.; Sheng, S. R.; Sang, X. Y.; Huang, Z. Z.; Liu, X. L.; J. Macro. Sci., Deel A, 52, 950-959; 2015.

FOR AUTHOR USE ONLY

Inhoud

Hoofdstuk-1: Inleiding.....	3
Referenties	34
Hoofdstuk-2: Polyamiden	41
Hoofdstuk-2A	55
Hoofdstuk-2B.....	78
Hoofdstuk-2C.....	91
Hoofdstuk-2D	115
Hoofdstuk-2E.....	139
Referenties	163

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!** 



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Kaufen Sie Ihre Bücher schnell und unkompliziert online – auf einer der am schnellsten wachsenden Buchhandelsplattformen weltweit! Dank Print-On-Demand umwelt- und ressourcenschonend produziert.

Bücher schneller online kaufen
www.morebooks.shop

KS OmniScriptum Publishing
Brivibas gatve 197
LV-1039 Riga, Latvia
Telefax: +371 686 20455

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY