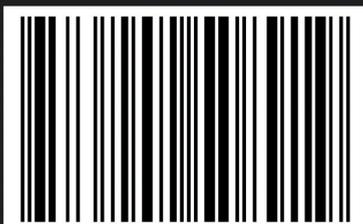


Przetwarzalne poliamidy o wysokiej wydajności

Celem tej książki jest podkreślenie zastosowania cyklopentanonu jako materiału wyjściowego do projektowania i produkcji kilku dwufunkcyjnych monomerów, takich jak aromatyczne diamenty, diamenty stosowane do syntezy aromatycznych poliamidów o wysokiej wydajności. Ważnymi rozważaniami przy projektowaniu monomerów są: i) meta-łącze wprowadza do głównego łańcucha "zagięcia", które zmniejszają sztywność szkieletu poliamidowego i hamują upakowanie, zmniejszając tym samym oddziaływania międzylancuchowe prowadzące do zwiększenia rozpuszczalności, ii) obecność pierścienia kardo cyklopentanowego w szkielecie poliamidowym zmniejsza silne oddziaływania molekularne sztywno-łańcuchowych poliamidów aromatycznych, (iii) obecność elastycznej grupy metylowej na pierścieniu aromatycznym zapewnia asymetrię szkieletu poliamidu, prowadząc do izomeryzacji konstytucyjnej, która może nadać poliamidom interesujące właściwości. Drugim celem tej książki jest przedstawienie badanego wpływu inkorporacji pierścienia zawieszkowego lub kardo cyklopentanowego na właściwości poliamidów, takie jak rozpuszczalność, lepkość właściwa, krystaliczność, temperatura zeszczenia i stabilność termiczna.

Dr Anil Ghanwat obecnie pracuje jako profesor nadzwyczajny w Szkole Nauk Chemicznych, Punyashlok Ahilyadevi Holkar, Uniwersytet Solapur, Solapur, Maharashtra, Indie.

Dr Sanjay Ankushrao pracuje jako asystent profesora na Wydziale Chemii w Vivekanand College, Kolhapur (Autonomiczny), Maharashtra, Indie.



978-620-2-50891-9


WYDAWNICTWO
NASZA WIEDZA

Przetwarzalne poliamidy o wysokiej wydajności

Ankushrao, Ghanwat


WYDAWNICTWO
NASZA WIEDZA

Sanjay Ankushrao • Anil Ghanwat

Przetwarzalne poliamidy o wysokiej wydajności

Synteza, charakterystyka i właściwości przetwarzalnych, wysokosprawnych poliamidów zawierających część kardasjańską

**Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat**

Przetwarzalne poliamidy o wysokiej wydajności

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Sanjay Ankushrao
Anil Ghanwat**

Przetwarzalne poliamidy o wysokiej wydajności

**Synteza, charakterystyka i właściwości
przetwarzalnych, wysokosprawnych poliamidów
zawierających część kardasjańską**

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:

Scienca 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: 978-620-2-50891-9

Copyright © Sanjay Ankushrao, Anil Ghanwat

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

FOR AUTHOR USE ONLY

Przedmowa

Książka ta jest skierowana przede wszystkim do absolwentów, studentów i badaczy w dziedzinie chemii polimerowej na początku swojej kariery naukowej. Głównym celem jest zwrócenie ich uwagi na niektóre z syntetycznych ścieżek stosowanych w wysokosprawnej, aromatycznej syntezie poliamidów. Poliamidy o wysokiej wydajności są jednym z obszarów specjalizacji w nauce o polimerach. Te aromatyczne poliamidy są używane jako wysokowytrzymałe i ogniodoporne włókna i powłoki, z zastosowaniem w przemyśle lotniczym i zbrojeniowym, kuloodporne pancerze, odzież ochronna, tkaniny sportowe, izolacja elektryczna, substytuty azbestu, filtry przemysłowe, itp.

Cała dziedzina wysokosprawnej syntezy poliamidów nie mogła być objęta książką tej wielkości. Duża część książki dotyczy podstaw wysokosprawnej chemii polimerów, reakcji i ścieżek, które prowadzą do powstawania różnych monomerów, takich jak diamenty, diamenty. Większy nacisk położono również na syntezę różnych poliamidów przy użyciu nowo zaprojektowanych i zsyntetyzowanych monomerów. Wyjaśniono charakterystykę i właściwości wszystkich poliamidów oraz ich zależność struktura-właściwości, co pomaga nowym badaczom poznać konstrukcję i syntezę monomeru i poliamidów z nich w zależności od potrzeb i zastosowań.

Chcemy skorzystać z tej okazji, aby podziękować naszej rodzinie i przyjaciołom za nieustanne wsparcie podczas całej pracy nad tą książką. Szczególne podziękowania kierujemy do wszystkich członków kadry kierowniczej i współpracowników Szkoły Nauk Chemicznych, Uniwersytetu Punyashlok Ahilyadevi Holkar Solapur, Solapur i Vivekanand College (Autonomiczny), Kolhapur, Maharashtra, Indie.

FOR AUTHOR USE ONLY

Rozdział 1: Wprowadzenie

1.1 Wprowadzenie do polimerów

Odkrycie przez człowieka nowych i ulepszonych materiałów rozszerza się z czasem i można powiedzieć, że jest nieśmiertelne. Materiały, które poznał i zaakceptował od wieków od momentu pojawienia się człowieka na planecie matki, ziemia to: kawałki skał, piasek, gleba, kamienie i różne elementy ceramiczne; skóry i kości zwierząt; rogi, paznokcie; liście, włókna drzewne i roślinne, pokrywające trawę i bawełnę, kokos, słomę, konopie, jutę, wełnę, włosy i wiele innych włókien pochodzenia roślinnego i zwierzęcego; jedwabne włókna pochodzenia owadowego; naturalne kleje/gumy i żywice tworzące film (e.g. agar, żywica, glony, szelak itd.); paliwa kopalne, tj.); paliwa kopalne, tj. węgiel brunatny, węgiel kamienny, gaz ziemny i ropa naftowa; kwarc, szkło, metale i stopy pozyskiwane z minerałów i rud. Polimery, jako klasa materiałów o potencjalnym zastosowaniu jako żywice, tworzywa sztuczne, gumy i kompozyty, a także jako laminaty, kleje i powłoki, pojawiły się niemal na końcu serii odkryć i rozwoju materiałów. Rozwój nauki o materiałach i polimerach na bazie polimerów rzeczywiście miał swój początek i postęp w drugiej i trzeciej dekadzie XX wieku.

Nawet jeśli polimery zostały wprowadzone bardzo późno w łańcuchu materiałów, to dziś zajmują ważne miejsce i kluczową pozycję na naszej mapie materiałów. Jeśli chodzi o perspektywy zastosowania, właściwości użytkowe, zakres właściwości i różnorodność, oferują one nowość i wszechstronność, której nie dorównują żadnemu innemu rodzajowi materiałów. Polimery weszły głęboko i szeroko w kształtowanie dzisiejszej cywilizacji i kultury ludzkiej. Chociaż naukowcy, a w szczególności chemicy, mówili wcześniej o polimerach z początku XX wieku, to jednak nadal istnieje wiele zamieszania co do podstawowego zrozumienia struktury cząsteczek polimerów. Powszechnym doświadczeniem chemików pracujących z polimerami było to, że większość takich materiałów była bardzo lepka i lepka w warunkach stopu lub roztworu.

Można je było łatwo wciągnąć w drobne włókna lub rozłożyć stopiony lub rozpuszczony materiał na cienkie warstwy. W roztworze rozpoznawano je raczej jako koloidy lub związane z nimi cząsteczki. Próby znalezienia ich ciężaru cząsteczkowego z rozcieńczonych roztworów w odpowiednich rozpuszczalnikach za pomocą krioskopii często dawały wątpliwe i niepewne, a czasami bardzo wysokie wartości. Dla pochodnych celulozy mierzono odważniki cząsteczkowe rayonu i kauczuku naturalnego w zakresie 45 000-50 000 lub nawet wyższe. Tak wysokie wartości masy cząsteczkowej uświadomiły sobie, że odpowiednie cząsteczki polimeru są naprawdę bardzo duże, ale nie zostało to zaakceptowane ze względu na całkowity brak koncepcji strukturalnej dotyczącej tak dużych lub dużych cząsteczek. Chemicy nadal preferowali koncepcję dużych skojarzeń znacznie mniejszych cząsteczek o krótkim łańcuchu lub strukturze cyklicznej. Stan narastającego kryzysu i dezorientacji wprowadził nową zachętę do myślenia o kształcie, wielkości, złożoności i wzorach zachowań układów molekularnych zwanych polimerami [1, 2].

Polimery stanowią bardzo ważną klasę materiałów, bez których życie wydaje się być bardzo trudne. Polimer jest słowem greckim (poli oznacza wiele lub wiele, a mer oznacza część) i reprezentuje dużą cząsteczkę zbudowaną z powtarzających się jednostek strukturalnych tych samych lub różnych cząsteczek powiązanych za pomocą kowalencyjnych wiązań chemicznych. Innymi słowy, polimery są wielkimi molekułami o dużej masie cząsteczkowej, zwanymi makrocząsteczkami, które powstają w wyniku połączenia dużej liczby małych cząsteczek, zwanych monomerami. Reakcja, w której monomery łączą się i tworzą polimer, nazywana jest polimeryzacją. Polimery są substancjami, w których cząsteczki mają większą masę molową o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych.

1.1.1 Klasyfikacja polimerów

- **Na podstawie Source of Polymer**

- a) **Polimery naturalne:** Są to naturalnie występujące polimery pochodzące od roślin i zwierząt, np. białka, celuloza, skrobia, żywice i guma.
- b) **Polimery półsyntetyczne:** Polimery te są otrzymywane z polimerów naturalnych poprzez pewne modyfikacje chemiczne, np. pochodne celulozy w postaci octanu celulozy, azotanu celulozy, itp.
- c) **Polimery syntetyczne:** Polimery syntetyczne to polimery wytwarzane przez człowieka, syntetyzowane w laboratoriach lub gałęziach przemysłu wykorzystywanych w życiu codziennym, np. polietylen, polichlorek winylu, nylon, terylen, bakelit teflonowy, włókna syntetyczne (nylon 6, 6), gumy syntetyczne (Buna-S), polipropylen itp.

- **W oparciu o szkielet łańcucha polimeru**

- a) **Polimer organiczny:** Polimer, którego łańcuch szkieletowy jest zasadniczo zbudowany z atomów węgla, jest określany jako polimer organiczny. Atomy dołączone do bocznych łańcuchów węgla szkieletowego to zazwyczaj atomy wodoru, tlenu, azotu itp. Większość polimerów syntetycznych to polimery organiczne.
- b) **Polimery nieorganiczne:** Polimer, którego szkielet nie zawiera atomu węgla, nazywany jest polimerami nieorganicznymi.
np. szkło, guma silikonowa, zeolity, polifosgen, azotek siarki itp.

- **W oparciu o strukturę polimerów**

- a) **Polimery liniowe:** Te polimery zawierają długie i proste łańcuchy. Polimery liniowe są stosunkowo miękkie, często gumowe i często mogą zmiękczać (lub topić się) na skutek ogrzewania i rozpuszczać się w niektórych rozpuszczalnikach, np. w polietylenie o wysokiej gęstości, liniowym PVC, polistyrenie itp.

b) **Polimery rozgałęzione:** Polimery te składają się z łańcuchów liniowych posiadających pewne rozgałęzienia, np. polietylen małej gęstości, skrobia, glikogen itp.

c) **Polimery sieciowane:** Są one zazwyczaj tworzone z monomerów dwu- i trójfunkcyjnych i składają się z silnych wiązań kowalencyjnych pomiędzy wieloma liniowymi łańcuchami polimerów. Polimery usieciowane są nierozpuszczalne i topliwe, np. guma wulkanizowana, żywice mocznikowo-formaldehadowe, fenolowo-formaldehyd, melamina formaldehydowa, żywica epoksydowa itp.

• **Na podstawie składu polimerów**

a) **Homopolimer:** Polimer będący wynikiem polimeryzacji jednego rodzaju monomeru.

b) **Kopolimer:** Kiedy dwa różne rodzaje monomerów są połączone w tym samym łańcuchu polimerowym, polimer nazywany jest kopolimerem. Kopolimer jest polimerem pochodzącym z dwóch (lub więcej) monomerów.
np. SBR, kauczuk nitylowy, styrenowo-akrylonitylowy, styrenowo-izoprenowo-styrenowy (SIS) i octan etylenowo-winyłowy itp.

Istnieją cztery podtypowe kopolimery

- i. **Random Copolymer:** W tych polimerach, dwa monomery mogą być w dowolnej kolejności.
- ii. **Kopolimer na przemian:** w tych polimerach dwa monomery ułożone na przemian.
- iii. **Kopolimer blokowy:** Kopolimer blokowy może być syntetyzowany przez kontrolowaną polimeryzację jednego monomeru, po której następuje przedłużenie łańcucha za pomocą różnych monomerów.
- iv. **Kopolimer szczepu:** Kopolimery szczepione mogą być przygotowywane przez jeden rodzaj monomerów w ich głównym łańcuchu i inny rodzaj monomerów w ich bocznych łańcuchach.
- v.

- **W oparciu o Tryb Polimeryzacji**

- a) **Dodatek Polimerów: Dodatek** polimerów polega na wielokrotnym dodawaniu cząsteczek monomerów posiadających wiązania podwójne lub potrójne, np. polietylenu z etanu, polipropenu z propenu, Buna-S, Buna-N, itp.
- b) **Polimery kondensacyjne:** Polimery kondensacyjne są projektowane poprzez wielokrotną reakcję kondensacji pomiędzy dwoma różnymi dwu- lub trójfunkcyjnymi jednostkami monomerycznymi poprzez eliminację małych cząsteczek, takich jak woda, alkohol, chlorowódz itp. np. poliamidy, poliimid, poliazometyny, poliestry, poliwęglany itp.

- **W oparciu o Siły Molekularne lub ostateczne zastosowanie polimeru**

Właściwości mechaniczne polimerów są regulowane przez siły międzycząsteczkowe (siły van der Waalsa i wiązania wodorowe) obecne w polimerze, siły te wiążą również łańcuchy polimerowe. W tej kategorii polimery dzieli się na następujące grupy na podstawie ilości występujących w nich sił międzycząsteczkowych, są to

- a) **Elastomery:** Są to gumopodobne ciała stałe o właściwościach elastycznych. W tych elastomerowych polimerach, łańcuchy polimerowe mają losowo zwiniętą strukturę, są one trzymane razem przez najsłabsze siły międzycząsteczkowe, więc są to polimery wysoce amorficzne. Te słabe siły wiązania pozwalają na rozciąganie polimeru. Pomiędzy łańcuchami wprowadza się kilka "wiązań krzyżowych", które pomagają polimerowi wrócić do pierwotnego położenia po uwolnieniu siły, jak w przypadku gumy wulkanizowanej, np. poliizoprenu, SBR, neoprenu itp.
- b) **Włókna:** Włókna są gwintowane - jak polimer o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie i wysokim module sprężystości. Charakteryzują się one silnymi siłami międzycząsteczkowymi, takimi jak wiązanie wodorowe, w wyniku którego następuje ścisłe upakowanie łańcucha nadającego polimerowi strukturę krystaliczną, np. Nylon 6, 6, terylen, Nylon 6, jedwab itp.

- c) **Płynne żywice:** Polimery stosowane jako kleje, uszczelniacze mas gąbkowych itp. w postaci ciekłej opisane są jako żywice płynne, np. kleje epoksydowe, uszczelniacze polisiarczkowe, poliocetan winylu itp.
- d) **Tworzywa sztuczne:** Polimer jest formowany w twarde i wytrzymałe wyroby użytkowe przez zastosowanie ciepła i ciśnienia; jest używany jako "tworzywo sztuczne". Siły międzycząsteczkowe pomiędzy łańcuchami polimerowymi tworzywa sztucznego są pośrednie pomiędzy elastomerami a włóknami, dlatego też są one częściowo krystaliczne, np. polistyren, PCW, metakrylan polietylu itp.

• **Na podstawie zachowania termicznego polimerów:**

- a) **Termoplastyczne:** Wiele polimerów zmiękcza się na ogrzewaniu i można je przekształcić w dowolne kształty, które można zachować na chłodzeniu. Proces ogrzewania, przekształcania i zachowywania tego samego kształtu przy chłodzeniu może być powtarzany wielokrotnie, takie polimery określa się mianem "termoplastów". Są to polimery liniowe lub lekko rozgałęzione, zdolne do wielokrotnego zmiękczenia przy ogrzewaniu i utwardzania przy chłodzeniu. Polimery te posiadają międzycząsteczkowe siły przyciągania znajdujące się pomiędzy elastomerami a włóknami, np. polietylen, PCW, nylon, polistyren, wosk uszczelniający itp.
- b) **Tworzywa termoutwardzalne:** Polimery te ulegają pewnym przemianom chemicznym przy ogrzewaniu i przekształcają się w masę topliwą. Takie polimery nazywane są polimerami "termoutwardzalnymi". Polimery te są usieciowanymi lub silnie rozgałęzionymi cząsteczkami, które po ogrzaniu ulegają szerokiemu powiązaniu krzyżowemu w formach i ponownie stają się nietrwale i nie mogą być ponownie formowane, np. bakelit, żywice mocznikowo-formaldehydowe, fenolowo-formaldehyd, melamina formaldehyd itp.

1.2 Polimery o wysokiej wydajności

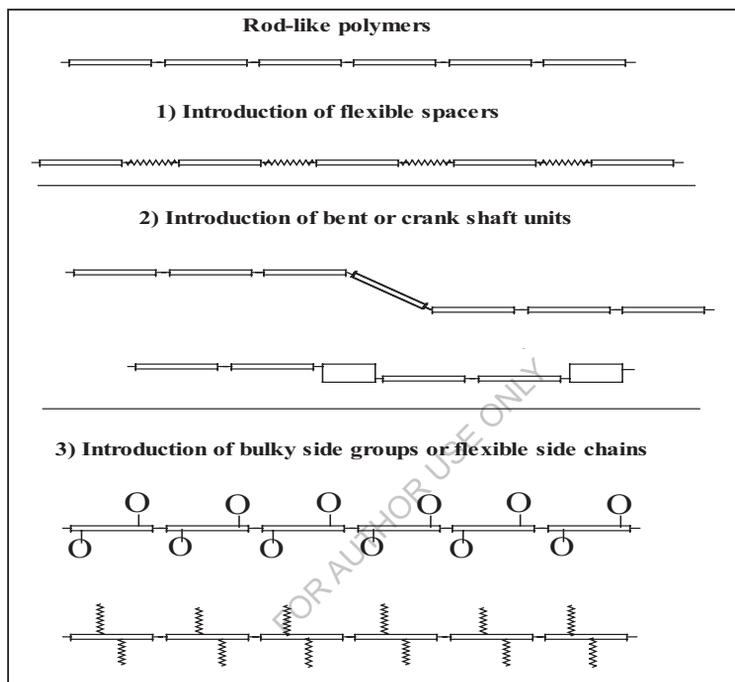
Ten rodzaj polimeru jest jedną z dziedzin nauki o polimerach. Od ponad 60 lat jest on znany jako odrębna dziedzina w chemii polimerów. Podobnie jak wiele wydziałów naukowych, większość swojego impulsu otrzymał z programu kosmicznego ze względu na zapotrzebowanie na systemy ablacyjne, kleje wysokotemperaturowe, powłoki, włókna odporne na ciepło i płomień.

Wysokowydajne polimery obejmują wszystkie materiały polimerowe, które mogą wytrzymać tysiące godzin w temperaturze 230°C, setki godzin w temperaturze 300°C, minuty w temperaturze 540°C lub sekundy do 760°C i mają doskonałe właściwości mechaniczne, optyczne, elektryczne, powierzchniowe i reologiczne [6]. Wysokowydajne polimery, takie jak poli(ester-amid), poli(eter-amid), poli(ester-imid), poli(eter-azometin) i poliestry o wyższej stabilności termicznej i lepszych właściwościach mechanicznych, zostały zidentyfikowane do różnych zastosowań, np. w urządzeniach optycznych i elektronicznych, jako tworzywa konstrukcyjne dla przemysłu lotniczego, a także jako folie lub membrany [7-11]. Wysoka regularność i duża sztywność szkieletu wysokosprawnych polimerów powoduje silne oddziaływania międzywarstwowe, niską rozpuszczalność i wysoką temperaturę topnienia. Dlatego też, inspirując się doskonałym połączeniem właściwości, większość polimerów wysokosprawnych ma pewne poważne wady, np. nierozpuszczalność w powszechnych rozpuszczalnikach organicznych, nieciągłość i nierozpuszczalność, które utrudniają ich przetwarzanie i często ograniczają ich przydatność w różnych zaawansowanych zastosowaniach technologicznych.

W celu poprawy przetwarzalności wysokosprawnych polimerów zastosowano kilka podejść (rysunek 1.1), które obejmują:

Struktura ta charakteryzuje się delikatną asymetrią molekularną; utrudnia ścisłe upakowanie między łańcuchami i zwiększa wolną objętość, co skutkuje lepszą rozpuszczalnością i przetwarzalnością polimeru. Ponadto poprawa

przetwarzalności powinna być przeprowadzana bez spalania stabilności termicznej [12].



Rysunek 1.1. Makromolekularne podejścia do poprawy przetwarzalności wysokich

Polimery użytkowe

1.2.1 Krótka historia polimerów o wysokiej wydajności [HPP]

Przed początkiem 1500 roku, brytyjscy pionierzy ujawnili starożytną cywilizację Majów w Azji Środkowej, po raz pierwszy wprowadzili zastosowanie polimerów, ponieważ ich dzieci zaczęły bawić się piłkami przygotowanymi z miejscowych gumowych drzew. W 1839 r. Charles Goodyear

opracował metodę wulkanizacji, w wyniku której lepki lateks z kauczuku naturalnego przekształcił się w użyteczny elastomer do syntezy opon [13]. W 1847 r. Christian F. Schonbein zareagował celulozę z kwasem azotowym, uzyskując azotan celulozy [14], który został użyty w 1860 r. jako pierwszy człowiek wykonany z termoplastu (celuloidu) [15]. W 1907 roku Leo Baekeland wyprodukował bakelit (formaldehyd fenolowy), a jego maksymalna oporność cieplna uczyniła z niego olśniewający wybór jako izolatora elektrycznego [16]. W 1920 r. Staudinger zakończył w swojej pracy zatytułowanej "Polimeryzacja Ubeera", która wskazała dekadę intensywnych badań nad rozwojem nowoczesnej teorii polimerów. W 1927 r. rozpoczęto na szeroką skalę produkcję żywic chlorku winylu, które są obecnie szeroko stosowane do produkcji butelek plastikowych, rur i płytek z tworzyw sztucznych (PCW).

W latach 1930-38 Du Pont i jego współpracownicy w USA produkowali różne nowe polimery, w tym kauczuk syntetyczny, polistyren i bardziej egzotyczne materiały, takie jak teflon i nylon [17].

W 1938 roku Dow wyprodukował po raz pierwszy wiele tonów polistyrenu, a polietylen został wyprodukowany w 1941 roku przez naukowca z ICI w Anglii [18]. Po drugiej wojnie światowej, kiedy brakowało wielu naturalnych materiałów, takich jak ciężki kauczuk, podjęto wysiłki w celu opracowania innowacyjnego materiału, zwłaszcza kauczuku syntetycznego. W 1950 roku Ziegler i Natta samodzielnie stworzyli rodzinę stereospecyficznych katalizatorów metali przejściowych, które doprowadziły do komercjalizacji polipropylenu jako tworzywa towarowego [19].

W latach 60-tych przemysł lotniczy był znaczącą siłą napędową rozwoju nowych materiałów dla wymagających środowisk i nadal pozostaje największym użytkownikiem. Lata 1960-1970 były najbardziej owocną dekadą dla wysokosprawnych polimerów (HPP), gdzie w strukturze polimeru znalazły się najbardziej stabilne termicznie pierścienie heterocykliczne, a w scenariuszu pojawiły się poliimidy. Na początku tej ery wysiłki koncentrowały się przede

wszystkim na lepszej stabilności termicznej; niewielkie poświęcenie poświęcono przetwarzalności.

W latach 1960-1970 [20] nastąpił postęp w dziedzinie wysokosprawnych polimerów, które mogły konstruktywnie współpracować z bardziej tradycyjnymi materiałami, takimi jak metale, do zastosowań w przemyśle lotniczym i samochodowym. Kilka polimerów zostało opracowanych i więcej z nich zostanie zsyntetyzowanych w przyszłości.

Komercjalizacja wielu HPP miała miejsce w latach 70-tych i wkrótce okazało się, że wysoka regularność strukturalna, współpłaszczyznowość i silne interakcje między łańcuchami sprawiają, że są one bardzo stabilne termicznie i sprawiają, że polimery te są prawie nierozpuszczalne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, co czyni je problematycznymi do przetwarzania.

Prace w latach 80. koncentrowały się na odkrywaniu sposobów produkcji polimerów o zwiększonej przetwarzalności i efektywnych kosztowo sposobach przekształcania tych polimerów w kilka gotowych do użycia materiałów. Badania są kontynuowane w wielu innych obszarach, takich jak membrany z wymianą protonową dla ogniw paliwowych, mikroelektronika (dielektryka międzywarstwowa, fotorezystencja), falowodowe włókna optyczne, materiały separacyjne / barierowe, itp.

Długoletnim celem chemików wysokotemperaturowych polimerów było uzyskanie materiału, który może istnieć przez długi czas w powietrzu o temperaturze 500°C. W początkach ery polimerów wysokowydajnych, ich stabilność mieściła się w zakresie od 400°C do 500°C w powietrzu. W ciągu sześciu lat zrealizowano rozwój tych polimerów dla właściwości termicznych do 600°C w powietrzu. Do tego etapu poli(fenylen) i poli(chinoksalina) charakteryzowały się najwyższą stabilnością termiczną spośród wszystkich tych typów polimerów. Później stwierdzono, że istnieje wiele różnych odpornych na wysoką temperaturę systemów polimerowych, a niektóre z tych materiałów są

obecnie dostępne w handlu. Ewolucja tych typów polimerów została przedstawiona w **tabeli 1.2**.

Do połowy lat sześćdziesiątych XX wieku podejrzewano prawdziwe ograniczenia stabilności i łatwo zauważono problem trakcyjności. Rozpoczęto wówczas badania nad modyfikacją znanych układów, aby uczynić je bardziej rozpuszczalnymi i przetwarzalnymi materiałami. Te zmiany strukturalne obejmowały redukcję fenylacji szkieletu, krystaliczność i wprowadzenie elastycznych/mostkujących grup funkcyjnych, takich jak eter, alkilen, sulfon itp., kopolimeryzację i budowę losowej struktury szkieletu niepodobnej do struktury.

Tabela 1.2 Wykaz polimerów wysokosprawnych (HPP) wraz z rokiem ich raportowania/rozpoczęcia.

Polimery	Rok zgłoszony/wprowadzony	Referencje
Poli(siarczek fenylenu)s	1948	21
Poli(benzimidazol)s	1961	22
Poliimidy	1962	23-25
Poli(chinoksalina)s	1964	26,27
Poli(amido-imidy)s	1965	28
Poli(aryl-sulfon)s [Astrel*3600]	1967	29
Poli(fenylchinoksalina)s	1967	30
Poli(imidy)s zawierające grupę heksa-fluoroizopropylidenową	1968	31
Żywice bismaleimidowe	1970	32
Poliamidy aromatyczne [PRD-49, Kevlar*]	1970	----
Poliimidy terminowane norboranowo (PMR-15)	1972	33

Poliamidy o zakończeniach eteilowych (Thermid*600)	1974	34
Poli(eteroimidy)s (Ultem)	1974	35
Poliimid zawierający indan (Matrimid*)	1975	36
Poliestry ciekłokrystaliczne [Poli(4-benzoesan) Ekonol*]	1976	37
Poli(ketoimid)s (LARC-TPI)	1976	38,39
Sztywny pręt jak (PBT, PBI, PBO)	1981	40,41,42
Poliimidy półkrystaliczne (LARC-CPI, New TPI)	1987	
Poli(arylosulfon)s (Radel*c)	1989	----

1.2.2 Czynniki wpływające na właściwość oporu cieplnego

Wcześniejsze prace odkryły wiele czynników, które przyczyniają się do stabilności termicznej polimerów. Niektóre z nich to sztywna struktura wewnątrzłańcuchowa, wytrzymałość wiązania pierwotnego, wtórne siły wiązania, masa cząsteczkowa, stabilizacja rezonansu, rozkład masy cząsteczkowej i stabilne grupy końcowe na cząsteczkach. Czynniki chemiczne, które wpływają na stabilność termiczną, właściwości mechaniczne i ciągliwość tych polimerów są następujące [43-46].

1.2.2.1 Wytrzymałość wiązania pierwotnego

Wytrzymałość wiązania pierwotnego jest najważniejszym czynnikiem wpływającym na odporność cieplną. Energia dysocjacji wiązania [47, 48] dla pojedynczego wiązania węglowo-węglowego wynosi 350 KJ/mol, dla wiązania podwójnego węglowo-węglowego 610 KJ/mol, a dla układów aromatycznych jest jeszcze większa. W rezultacie pierścienie aromatyczne i heterocykliczne są szeroko stosowane w stabilnych termicznie polimerach. Kluczowe wymagania

dla polimerów odpornych na wysoką temperaturę to wyższa temperatura mięknięcia i odporność na utlenianie termiczne. Ze względu na strukturę molekularną wymagania te mogą być spełnione na wiele sposobów. Wyższa wytrzymałość na wiązanie w przypadku polimerów nieorganicznych może zapewnić dobre właściwości wytrzymałościowe. Wiązania węgiel-fluor mają większą wytrzymałość na wiązanie niż wiązania węgiel-wodór czy węgiel-węgiel, dlatego też polimery fluorowe są wyjątkowo odporne na degradację utleniającą. Posiadają one również doskonałą odporność na działanie substancji chemicznych i rozpuszczalników.

1.2.2.2 Połączenia wtórne lub Van der Waals

Obecność tych sił zapewnia polimerowi dodatkową wytrzymałość i stabilność termiczną. Oddziaływania dipolowo-dipolowe i wiązanie wodorowe przyczyniają się do stabilności molekularnej i wpływają na gęstość energii kohezji, która wpływa na sztywność, T_g , temperaturę topnienia i rozpuszczalność.

Stabilizacja rezonansu, mechanizm rozszczepiania wiązań, sztywna struktura wewnątrzłańcuchowa, symetria molekularna (regularność strukturalna), rozgałęzienia i sieciowanie również wpływają na właściwości polimeru. Na właściwości fizyczne polimeru wpływają również oddziaływania atomowe pomiędzy atomami łańcuchów. Istotne znaczenie ma elastyczność łańcuchów, zdolność polimerów do krystalizacji oraz odstępów między grupami polarnymi.

Polimery żaroodporne często zawierają grupy polarne np. $-SO_2-$, $-CO-$ itd., które uczestniczą w silnym związku międzycząsteczkowym. Polimery zawierające grupę wycofującą elektrony, np. $-SO_2-$, $-CO-$ itd. jako grupy łączące są generalnie bardziej stabilne niż te zawierające grupę donoszącą elektrony, jak $-O-$. Zastąpienie pierścienia aromatycznego lub heterocyklicznego w szkielecie polimeru prowadzi do jego sztywnej struktury. Polimery aromatyczne zorientowane na p mają mniejszą rozpuszczalność i

przetwarzalność w porównaniu z polimerami aromatycznymi *zorientowanymi na m*. Sieciowanie zwiększa odporność termiczną polimeru, a rozgałęzienia w polimerze mają tendencję do obniżania jego stabilności termicznej.

1.2.2.3 Stabilność i przetwarzalność polimerów

Większość polimerów odpornych na wysokie temperatury składa się głównie z jednostek aromatycznych lub hetero-aromatycznych. Struktura chemiczna, która sprawia, że polimer jest stabilny termicznie, utrudnia również formowanie się w przedmioty użytkowe ze względu na ograniczoną rozpuszczalność i formowalność.

Wysoka sztywność i regularność szkieletu niektórych wysokowydajnych polimerów powoduje wysokie temperatury topnienia, wysoką krystaliczność, niską rozpuszczalność i silne oddziaływanie łańcuch-łańcuch. Dlatego też obróbka takich polimerów jak pręty jest często trudna. Obecnie badania mają na celu przekształcenie znanych polimerów stabilnych termicznie, a nie znalezienie nowych klas w celu poprawy stabilności termicznej. Zastosowano kilka podejść do zmiany jednostki strukturalnej polimerów prętowych. Są one następujące:

1. Umieszczenie elastycznych przekładek w sztywnych jednostkach.
2. Wstawianie jednostek "zgiętych" lub "wału korbowego" wzdłuż kręgosłupa aromatycznego.
3. Mocowanie dużych grup wisiorków lub elastycznych łańcuszków bocznych do aromatycznego szkieletu.
4. Kopolimeryzacja w celu utworzenia kopolimerów losowych lub alternatywnych.

Stabilność termiczna polimerów jest związana z krystalicznością, wysoką sztywnością i sieciowaniem. Aby osiągnąć dobrą stabilność termiczną, słabe ogniwa, których należy unikać, to przede wszystkim połączenia alicykliczne, alkilenowe, niearomatyczne, nienasycone węglowodory i wiązania -NH-. Dlatego też powinna istnieć zadowalająca równowaga pomiędzy stabilnością

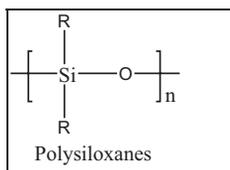
termiczną a rozpuszczalnością. Pochodne kwasu karboksylowego (amid, imid), sulfoniany w szkielecie polimerów okazały się być dobrymi próbami. Dodanie aromatycznej grupy wiszącej wskazuje na dobrą rozpuszczalność bez negocjowania stabilności termicznej.

Podejście nowatorskiej inżynierii zaawansowanego rozwoju polimerów obejmuje wiele obszarów. Wśród tych "High Performance Polymers" nie tylko spełniają nietypowe wymagania dotyczące długotrwałej trwałości w podwyższonej temperaturze, ale mogą również posiadać różne właściwości, takie jak właściwości izolacyjne, przewodność, samogasnące, odporność chemiczną i selektywną barierę gazową. Znajdują one normalne zastosowanie jako włókna foliowe, kleje, elastomery i powłoki, jak również jako materiały do formowania wtryskowego, w ogromnej liczbie dziedzin, w tym w medycynie, przemyśle samochodowym, zaawansowanych technologicznie instrumentach, budownictwie, rolnictwie i lotnictwie itp. Niektóre z ważnych dla przemysłu klas polimerów o wysokiej wydajności i stabilności termicznej zostały zwięźle omówione poniżej.

1.3 Rodzaje polimerów o wysokiej wydajności

1.3.1 Polimery nieorganiczne

Polimery zawierające elementy inne niż węgiel w szkielecie są znane jako polimery nieorganiczne. Wiele wysiłku poświęcono produkcji polimerów nieorganicznych [49-52]. Elastomery krzemowe znakomicie zachowują swoje właściwości elastyczne w najszerszym zakresie temperatur, głównie w niskich temperaturach. Jednakże, z jednym wyjątkiem polimerów krzemowych, *tj.* polisiloksanów, składających się z powtarzających się jednostek, żaden z nich nie uzyskał znaczenia handlowego. Polisiloksany często sprowadzają słabą stabilność do hydrolizy.



Polimery silikonowe z grupami R - metylowymi lub mieszanymi - fenylowymi mają bardzo niskie wartości T_g (około -100°C). Kauczuki silikonowe o dużej masie cząsteczkowej oferują nie tylko dobrą odporność na wysoką temperaturę, ale także dobrą elastyczność w niskich temperaturach. Usieciowany krzem znalazł niewielkie zastosowanie jako wzmocnione włóknem szklanym tworzywo termoutwardzalne do celów wysokotemperaturowej izolacji elektrycznej i innych specjalnych zastosowań.

1.3.2 Polimery organiczne

Od końca lat 50-tych XX wieku trwają intensywne prace nad syntezą organicznych polimerów odpornych na wysokie temperatury. Organiczne polimery odporne na wysoką temperaturę posiadają takie właściwości, jak wysoka stabilność w różnych środowiskach (rozpuszczalnik, UV, chemikalia i tlen), stabilność wymiarowa w wyższej temperaturze, która odpowiada innym polimerom w niższej temperaturze oraz wysoka wytrzymałość mechaniczna i moduł. Motywacją dla polimerów żaroodpornych są potrzeby w takich obszarach technologicznych, jak elektronika i obrona, zaawansowane statki powietrzne i kosmiczne, a także zastosowania konsumenckie.

Głównymi wymogami dla polimerów wysokotemperaturowych są wysoka temperatura mięknięcia i odporność na utlenianie termiczne. Najbardziej udanym podejściem do projektowania polimerów odpornych na wysokie temperatury, szczególnie w najważniejszych obszarach zastosowań, było wykorzystanie cech łańcucha polimerowego składającego się z pierścieni fenylowych, czyli pierścieni aromatycznych.

1.3.3 Fluoropolimery

Polimer tetrafluoroetyleny został odkryty przez R. J. Plunkeetta [53]. Wiązanie węgiel-fluor ma większą wytrzymałość na wiązanie niż wiązania węgiel-węgiel i węgiel-wodór. Polimery fluoropolimerowe są niezwykle odporne na atak wolnych rodników uczestniczących w degradacji oksydacyjnej, a tym samym na degradację termooksydacyjną. Ponadto charakteryzują się doskonałą odpornością na działanie chemikaliów i rozpuszczalników, np. politetrafluoroetylen [PTFE].

Zastosowania fluoropolimerów obejmują: mechaniczne (pierścienie tłokowe, uszczelki, łożyska), elektryczne (taśmy, kable koncentryczne), powłoki antyadhezyjne do naczyń kuchennych, części oporowe (uszczelki, wkładki do rur, taśmy), części samosmarujące i mikroproszki (stosowane w tworzywach sztucznych, ogniach, lakierach, smarach, meblach). Unikalną aplikacją Fluoropolimerów jest ochrona Statuetki Wolności przed korozją. Aplikacje fluoropolimerów są aplikacjami specjalnymi [54], jednak ograniczone są ich wysokimi kosztami.

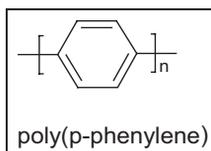
1.3.4 Polimery aromatyczne

Najbardziej udanym podejściem do projektowania polimerów odpornych na wysokie temperatury, szczególnie w najważniejszych obszarach zastosowań jako tworzywa sztuczne, było wykorzystanie korzystnych cech łańcuchów polimerowych złożonych z połączonych pierścieni benzenowych, *czyli* pierścieni aromatycznych. Polimery takie łączą w sobie dwa główne wymagania dotyczące odporności na wysoką temperaturę. Po pierwsze, mają dobrą odporność na utlenianie, ponieważ wiązania C-H pierścieni benzenowych są odporne na abstrakcję przez łańcuch propagujący wolne rodniki w porównaniu z alifatycznym wiązaniem C-H. Jest z grubsza prawdą, że podatność polimeru na utlenianie termiczne koreluje z zawartością alifatycznych wiązań C-H. Po drugie, integracja struktury pierścieni benzenowych w łańcuchu polimeru usztywnia go,

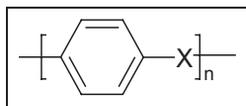
a tym samym zwiększa T_g (i T_m , jeśli polimer jest krystaliczny). Jednak efekt usztywnienia może być przesadzony.

1.3.5 Polifenilenów

Polimery składające się w całości z połączonych ze sobą pierścieni benzenowych, tj. poli-p-fenylenu [55, 56], mimo że charakteryzują się doskonałą odpornością na utlenianie, mają temperaturę mięknięcia powyżej 500°C , a więc nie ulegają stopieniu.



Ten przykład pokazuje potrzebę osiągnięcia kompromisu pomiędzy wysoką temperaturą mięknięcia a odpowiednią przetwarzalnością, najlepiej za pomocą konwencjonalnych technik przetwarzania, takich jak wytłaczanie i formowanie wtryskowe. Jednakże w przypadku polimerów, których końcowe zastosowanie wymaga najwyższych punktów zmiękczenia, może być konieczna specjalna technika przetwarzania bardziej podobna do techniki metalurgicznej. Dlatego też polimery komercyjne, które osiągają wymagany kompromis, są w większości tego typu;

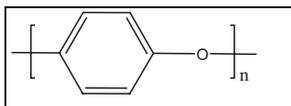


Gdzie "X" jest atomem lub grupą atomów, nadającym łańcuchowi polimerowemu pewien stopień elastyczności, a co za tym idzie - zdolności do topienia. W większości polimerów komercyjnych pierścienie benzenowe są połączone poprzez *p-pozycję* zapewniającą najbardziej symetryczny rodzaj struktury i tym samym najlepszą możliwość krystalizacji.

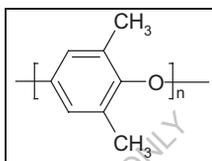
Duża różnorodność elastycznych atomów lub grup jest amid, ester, sulfon, keto, itp.

1.3.6 Polieter

Ogniwa eterowe oferują bardzo dobry wybór grupy elastycznej, ponieważ samo ogniwo C - O - C jest bardzo elastyczne i jest również bardzo odporne na utlenianie termiczne. Komercyjny tlenek polifenylenu (PPO)



jest oparty na 2, 6-dimetylo podstawionym fenolu jako wyjściowym monomerze, o T_g wynoszącym 208°C, nie krystalizuje się ze stopu.



Poli(oxy-2, 6-dimetylo-1, 4-fenylene)

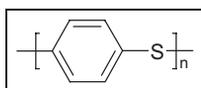
Polieter aromatyczny [57-59] jest stosunkowo nowy w dziedzinie tworzyw konstrukcyjnych. Właściwości mechaniczne mieszanek PPO / polistyrenu są znacznie lepsze od właściwości polistyrenu pierwotnego, dlatego też mieszanki te cieszą się coraz większym zainteresowaniem jako tworzywa konstrukcyjne [60, 61].

W ciągu ostatnich dwóch dekad stało się jasne, że polieter aromatyczny stanowią wszechstronną grupę polimerów, które mogą być użyte jako żywice do wysokosprawnych kompozytów, jako termostabilne tworzywa konstrukcyjne, jako materiał bazowy do produkcji membran oraz jako kleje wysokotemperaturowe [62,63]. Szeroki zakres zastosowań znajduje zastosowanie w modyfikowanym poli(tlenku p-fenylenu); motoryzacyjnym (osłony kół, tablica rozdzielcza, listwy wykończeniowe, metalizowane kratki), elektrycznym (urządzenia do łączenia przewodów, skrzynki bezpiecznikowe),

konsumenckim i biznesowym (obudowy komputerów, wkładki do drzwi lodówek, rama klawiatury) oraz do transportu cieczy (zawory, rury, pompy) itp.

1.3.7 Siarczki polifenylenu

Jednym z ważnych składników żywic inżynierskich jest polisiarczek fenylenu [64], który wykazuje dobrą stabilność termiczną i termooksydacyjną. Ma on następującą, powtarzającą się strukturę jednostkową.



Poli(siarczyk *p*-fenylenu)

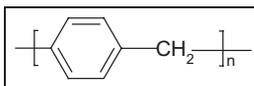
Może być stosowany w powietrzu o temperaturze powyżej 200°C przez długi okres czasu. Poli(siarczyk *p*-fenylenu) [65, 66] jest wytwarzany w wyniku reakcji siarczku sodu z *p*-dichlorobenzenem w polarnym rozpuszczalniku. Polisiarczek fenylenu (PPS) jest wysokokrystalicznym polimerem o temperaturze $T_m = 285^\circ\text{C}$ i $T_g = 85^\circ\text{C}$. Poli(siarczyk *p*-fenylenu) [65, 66] powstaje w wyniku reakcji siarczku sodu z *p*-dichlorobenzenem w polarnym rozpuszczalniku. Jest on oceniany do pracy ciągłej w temperaturze 200-240°C, umieszczając PPS pomiędzy polisulfonami i poliketonami. Posiada wrodzoną odporność na płomień, a jego stabilność w stosunku do środowiska organicznego i wodnego jest doskonała. Zastosowanie PPS obejmuje mieszaniny przemysłowe z polimerami fluorowęglowymi, samochodowymi i powłokami ochronnymi.

1.3.8 Aromatyczno-alifatyczne polimery węglowodorowe

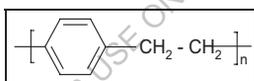
Ponieważ polifenylene o wysokiej masie cząsteczkowej jest materiałem wysoce nieelastycznym, więc niezależnie od jego doskonałej odporności na utlenianie w wysokiej temperaturze, nie jest on przydatny w handlu. Jednak małowcząsteczkowe polimery rozgałęzione z mieszanymi wiązaniami izomerycznymi (H-żywica) zostały użyte jako rozpuszczalne, elastyczne polimery prekursorów do wytwarzania odpornych na wysokie temperatury

kompozytów z włóknami szklanymi z azbestu, które po utwardzeniu w wysokiej temperaturze (do 250°C) tworzą sieć usieciowaną. Maksymalna temperatura użytkowania w powietrzu wynosi 215°C (ciągła) lub 350°C przez krótki czas.

Pierścienie benzenowe połączone za pomocą grupy alifatycznych metylenów $-(CH_2)-$ to jedno z podejść polegających na wprowadzeniu elastyczności łańcucha, a tym samym poprawie przetwórstwa. Jednak obecność grup alifatycznych zmniejsza odporność na utlenianie termiczne.



Najprostszy taki polimer nie został syntetyzowany. Polimery typu poli(p-ksylen) [67, 68] są cenne jako powłoki elektrycznie izolujące.

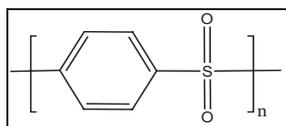


Poli(*p*-ksylen)s

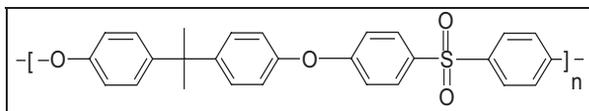
Inne potencjalne zastosowania obejmują powlekanie części ortopedycznych (szpilek kostnych i protez stawów) w celu uczynienia ich biokompatybilnymi oraz rozmowę o obiektach archiwalnych i artefaktach.

1.3.9 Polisulfony

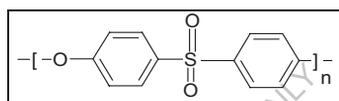
Powstają one w wyniku reakcji nukleofilnego aromatycznego podstawienia pomiędzy aromatycznymi dihalidami a solami difenolanowymi [69]. Sulfon poli-p-fenylenowy ma następującą powtarzalną strukturę jednostkową.



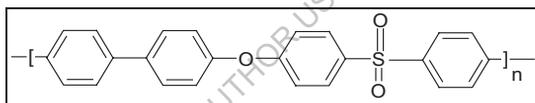
Innym potencjalnym monomerem, który nie wyeliminowałby chlorowodoru i przyczyniłby się do osiągnięcia wysokiej stabilności termicznej był 4,4'-dichloro difenyl sulfon. Wycofujący elektrony charakter grupy sulfonowej silnie aktywował chlorki w kierunku wypierania przez nukleofile, takie jak anion fenoksydu.



Poli(sulfon)s, PSF



Poli(sulfon eteru)s, PESF



Poli(fenyl-sulfon)s, PPSF

Te polieterowe sulfoniody mają Tg w zakresie 150°C-250°C i są niepodatne na utlenianie, posiadając krótkotrwałą stabilność termiczną do 450°C.

Poliaryloeterosulfoni zostały uznane w literaturze patentowej za nowe materiały przygotowane w wyniku nowatorskiej reakcji polikondensacji na początku lat 60-tych. Znany był wpływ sztywności i polaryzacji łańcucha na wzrost Tg i Tm w obu tych parametrach, prowadzący do wzrostu temperatury przejścia. Zauważalną metodą zwiększania sztywności łańcucha było wbudowanie w łańcuch polimerowy pierścienia fenyłowego. Jednakże siła predykcyjna dostępnej wiedzy była ograniczona przez jej jakościowy charakter i istniał poważny problem w przewidywaniu punktów mięknięcia polimerów aromatycznych, ponieważ zależność pomiędzy krystalizabilnością a strukturą

cząsteczkową była mniej znana w przypadku tych polimerów niż w przypadku ich analogów o małym ciężarze cząsteczkowym.

Tak więc do 1960 r. dostępnych było wystarczająco dużo informacji, aby sugerować, że w poszukiwaniu nowych tworzyw termoplastycznych nadających się do ciągłego stosowania w temperaturze powyżej 125°C, należy zwrócić uwagę na polimery składające się z połączonych aromatycznych pierścieni. Obecnie można zauważyć, że połączenie elastycznych wiązań eteru arylowego z polarnym sulfonem arylowym (lub ketonem) stanowi skuteczne rozwiązanie tego problemu, ale odkrycie tych połączeń wynika głównie z chemii badanych procesów polikondensacji, a nie z właściwości w porównaniu z przewidywaniami struktury. W tym środowisku, synteza nowych polimerów aromatycznych okazała się dobrym tematem badań, ponieważ ich uwaga została skierowana na połączenie arylosulfonowe ze względu na jego wysoką polaryzację.

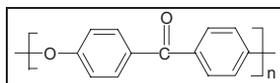
Polisulfony te znalazły szerokie zastosowanie jako materiały do formowania wtryskowego, gdy wymagana jest dobra stabilność wymiarowa w podwyższonej temperaturze, np. elementy elektryczne, w tym płytki obwodów, cewki, złącza i przekaźniki pracujące w wysokiej temperaturze, np. kuchenki mikrofalowe, nagrzewnice wentylatorowe, suszarki do włosów, zawory, pompy i obudowy lamp. Odporność polisulfonów na działanie środowiska wodnego, w tym zasad, kwasów i utleniaczy, jest doskonała. Ich zastosowanie na zewnątrz jest ograniczone ze względu na stosunkowo niską odporność na promieniowanie UV.

1.3.10 Polieterowe ketony i polieterowe ketony eteryczne

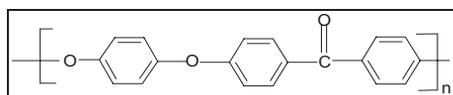
Polieterowy keton został zgłoszony niezależnie przez ICI i DuPont jako nowy materiał mniej więcej w tym samym czasie co analogiczny polieterowy sulfon na początku lat 60. Union Carbide był również zainteresowany polieterowymi ketonami w tym czasie i zilustrował bisfenol zawierający polarylowy eter keton-sulfon i polarylowy eter keton.

Pierwszy preparat całkowicie aromatycznych ketonów polieterowych zgłosił Bonner [70, 71] z DuPont. Aromatyczne poliketony są najnowszym rodzajem

polimeru aromatycznego i prawdopodobnie oferują najlepszą odporność na wysokie temperatury spośród wszystkich przetwarzalnych termoplastów. Pojawienie się wysokowydajnych zastosowań zwiększyło zapotrzebowanie na te materiały [72, 73]. Polieterowy keton (PEEK) jest dostępny od 1978 roku i ma następującą strukturę jednostkową.



Poli(keton eteryczny), PEK



Poli(keton eteryczny), PEEK

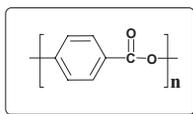
Polieterowe ketony są częściowo krystaliczne. Charakteryzują się znakomitą odpornością na wiele rodzajów środowiska wodnego i organicznego. Odporność na środowisko wodne odpowiada odporności na wysoką temperaturę i środowisko agresywne, motoryzacyjne (części tłokowe, łożyska), lotnicze (elementy konstrukcyjne), olejowe i chemiczne (pompy, sprężarki, płyty zaworów) oraz elektryczno-elektroniczne (izolacja przewodów).

Obszarem zastosowania polimeru była wytłaczana izolacja kabli i przewodów o wysokich parametrach użytkowych, części formowane wtryskowo, monofilament do taśm przemysłowych i filtrów, chemoodporna powłoka powierzchniowa oraz jako matryca w kompozytach z włókien kablowych dla komponentów lotniczych. Specjalna klasa fotoczułości PEEK została również zgłoszona.

1.3.11 Poliester

Do syntezy poliestru potencjalnie dostępnych jest kilka kombinacji reaktorów i warunków procesowych [74]. Częściowo aromatyczne poliestry, poli(tereftalan butylenu); PBT i poli(tereftalan etylenu); PET, są dobrze znanymi tworzywami

sztucznymi i materiałami do tworzenia włókien. Mają one jednak ograniczoną odporność termiczną. Pierwszym całkowicie aromatycznym poliestrem dostępnym na rynku był Ekonol (kwas polihydroksybenzoesowy), który jest krystaliczny i zmiękcza się tylko powyżej 500°C, dlatego może być przetwarzany techniką metalurgiczną, taką jak spiekanie i młotkowanie. Może być stosowany jako materiał nośny w temperaturach do 320°C. W ten sposób może być przetwarzany techniką metalurgiczną, taką jak spiekanie i młotkowanie.

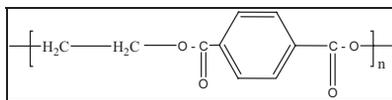


Poliester

Całkowicie alifatyczne poliestry nie mają większego znaczenia przemysłowego ze względu na ich niską temperaturę topnienia i słabą stabilność hydrolytyczną. Poliestry alifatyczne o niskiej masie cząsteczkowej są stosowane jako plastyfikatory i reaktory prepolimerowe w syntezie poliuretanów.

1.3.12 Poli(tereftalan etylenu)

Wzmocnione włóknem szklanym żywice PET do formowania wtryskowego stały się głównymi termoplastami konstrukcyjnymi. PET został po raz pierwszy zsyntetyzowany przez J.R. Winfielda w Anglii w latach 40-tych XX wieku. PET był używany jako włókno do produkcji odzieży, folii do pakowania / izolacji oraz w butelkach z napojami.



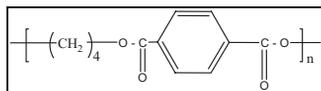
Poli(tereftalan etylenu)

Różne czynniki zatrzymały PET zaakceptowane; najważniejszym z nich było to, że PET nie skryształizował się całkowicie w konwencjonalnych formach podgrzewanych wodą. Pierwsze komercyjne żywice techniczne PET do formowania wtryskowego zostały wprowadzone przez Akzo Chemie w Europie

i Teisin w Japonii. Zastosowano w nich konwencjonalne czynniki jąderzące, takie jak talk. To zwiększyło szybkość krystalizacji, ale nie pozwoliło na pełną krystalizację w formach podgrzewanych wodą.

1.3.13 Poli(tereftalan butylenu)

Jest to liniowy typ kondensacji polimeru na bazie kwasu tereftalowego i 1, 4-butanodiolu. Bardziej bezwzględna nazwą PBT jest poli(tereftalan tetrametylenu), PTMT.



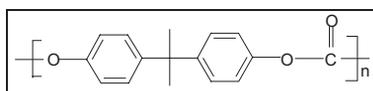
Poli(tereftalan butylenu)

Istnieją dowody pewnego zainteresowania tymi materiałami, w postaci patentów wydanych ICI w latach 1957-1962, które dotyczą tworzenia się PBT zarówno z DMT/ 1,4 diolu butanowego, jak i kwasu tereftalowego/ 1,4 diolu butanowego. PBT znajduje zastosowanie w rozciągliwych tkaninach i dywanach. Inne klasy poliestrów o znaczeniu handlowym to poliwęglan, poliestry nienasycone i poliestry ciekłokrystaliczne.

1.3.14 Poliwęglan

Jest to specjalna klasa poliestrów otrzymywanych z kwasu węglowego i diolu. Istnieją dwie główne klasy poli(węglanów): aromatyczna i alifatyczna. Poli(węglany)alifatyczne nie znalazły godnego uwagi handlowego zastosowania jako tworzywa termoplastyczne. Większość poliwęglanów alifatycznych to materiały półkrystaliczne o niskiej temperaturze topnienia, zwykle mniejszej niż 120°C . Większość z nich to poli(węglany) alifatyczne. Poliwęglany aromatyczne zostały po raz pierwszy odkryte przez A. Einhorna w 1898 roku. Reagował on roztwór pirydyny hydrochinonu, rezorcynolu i katecholu z fosgenem w celu wytworzenia poliwęglanu. Cztery lata później C. Bischoff i A. Von Hedenstrom zsyntetyzowali i zgłosili to samo przy użyciu estryfikacji trans, a następnie temat aromatycznego poliwęglanu został najwyraźniej zapomniany. Ponad 50 lat

później dr Herman Schnell z Bayer A. G. i Brunel z laboratorium General Electric Corporation w Schenectady N. Y. dokonali niezależnej syntezy aromatycznego poliwęglanu na bazie bisfenolu-A. Poliwęglany bisfenolowe znalazły szerokie zastosowanie na całym świecie jako pierwszorzędne "Engineering Plastics" ze względu na swoje właściwości, które obejmują wyjątkową stabilność wymiarową, ciągliwość, właściwości nośne w bardzo szerokim zakresie temperatur [75-78], doskonałe właściwości elektryczne, odporność na spalanie, przezroczystość, wysoką udarność i Tg 149°C itd.

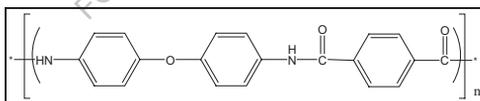


Poliwęgiel bisfenolu-A

1.3.15 Poliamidy

Poliamidy są polimerami z powtarzającymi się grupami amidowymi (-CO-NH-), stanowiącymi integralną część głównego łańcucha polimeru. Poliamidy dzieli się zazwyczaj na dwie grupy.

a) Poliamidy alifatyczne (nylony), b) Poliamidy aromatyczne (aramidy).



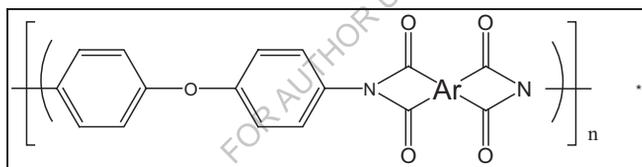
W 1974 r. Federalna Komisja Handlu USA nadała poliamidom alifatycznym i aromatycznym osobną nomenklaturę rodzajową. Poliamidy alifatyczne określane są jako nylony, a poliamidy aromatyczne jako aramidy [79-81].

Historycznie, chemię poliamidów po raz pierwszy zbadał w 1862 roku Harbordt, a pierwszy poliamid alifatyczny zgłosił w 1899 roku Gabriel i Mass, natomiast poliamidy o dużym ciężarze cząsteczkowym zostały zsyntetyzowane w 1933 roku przez Carothersa. Poliamidy aromatyczne, ze względu na swoje szczególnie właściwości, takie jak polaryzacja i wiązanie wodorowe, mają wiele zastosowań jako polimery o wysokiej wydajności. Aramidy są ognioodporne,

zaroodporne, mają wysoką wytrzymałość na rozciąganie, wysoki moduł Younga, wysoko krystaliczne, a niektóre z aramidów wykazują zachowanie ciekłokrystaliczne (liotropowe) i są stosowane w membranach, żywicach, foliach, włóknach i tworzywach sztucznych itp. [82-84].

1.3.16 Poliimidy

Poliimidy aromatyczne są znaczącą klasą polimerów o wysokiej wydajności ze względu na ich doskonałą wytrzymałość mechaniczną, właściwości elektryczne, stabilność termooksydacyjną oraz wysoką odporność na promieniowanie i rozpuszczalniki. Są to polimery kondensacyjne łączące grupę imidową CO-N-CO w swoich powtarzających się jednostkach jako otwarty łańcuch lub jako pierścienie i są generalnie otrzymywane w wyniku reakcji organicznych diaminy z organicznymi kwasami tetrakarboksyłowymi lub ich dibezwodnikami [85-87].

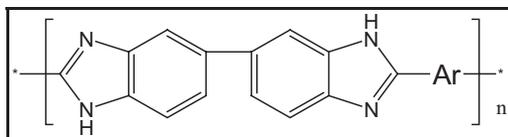


Bogart i Reshow w 1908 r. otrzymali pierwszy poliimid, z 4-aminoftalowego bezwodnika, stosunkowo stabilny związek, który nie topił się po podgrzaniu, lecz wydzielal wodę w podwyższonej temperaturze z utworzeniem polimocząsteczkowego imidu. Edward i Robinson zsyntetyzowali pierwsze poliimidy alifatyczne metodą stapiania z diaminy alifatycznych i tetrakwasów lub diacydów/diestru [88].

1.3.17 Poli(benzimidazol)s (PBI)

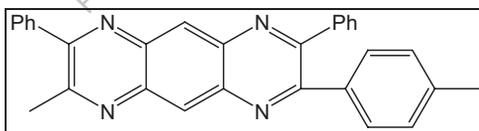
Poli(benzimidazole) zostały po raz pierwszy odwołane w patencie amerykańskim w 1959 roku, a następnie opublikowane w raporcie naukowym Vogela i Marvela w 1961 roku z oczekiwaniem, że polimery te będą miały wyjątkową stabilność termiczną i termooksydacyjną [89]. Polimery te należą do

klasy polimerów, charakteryzujących się doskonałymi właściwościami, takimi jak stabilność termiczna, stabilność radioaktywna, odporność na płomień, wytrzymałość mechaniczna i dielektryczna oraz obojętność chemiczna. Dzięki tym właściwościom polibenzimidazole znajdują zastosowanie w przemyśle obronnym i lotniczym.



1.3.18 Poli(chinoksalina)s (PQ)

Poli(chinoksalina)s są polimerami heterocyklicznymi, wytwarzanymi w reakcji Friedlandera z bis(o-aminoaromatykaldehydem/ketonami) z reagentem bis keto metylenu [90]. Mogą być one również syntetyzowane w drodze polimeryzacji reaktorów bis(o-diaminy) i bis (aldehydu o-ketonowego) w m-krezolu [91]. Polimery te charakteryzują się doskonałą stabilnością oksydacyjną, termiczną, odpornością na kwasy i zasady, wysokim Tg i wysokim modułem wytrzymałości/odporności.



1.4 Zakres i cel

Aromatyczne poli(eteroamidy)y, poli(estroamidy)y itp. to klasy polimerów o wysokich parametrach, które wykazują doskonałe właściwości termiczne, mechaniczne i elektryczne w szerokim zakresie temperatur [92]. Jednak poliamidy te mogą być przetwarzane tylko w ekstremalnych warunkach, które ograniczają ich obszary zastosowań. Dlatego też szczególne zainteresowanie budzą zmiany chemiczne/strukturalne tych wysokowydajnych poliamidów, zwiększające ich rozpuszczalność i obniżające temperatury przejścia przy

jednoczesnym zachowaniu stabilności termicznej. Wiele badań ukierunkowano na poprawę przetwarzalności tych poliamidów poprzez zastosowanie modyfikowanych strukturalnie monomerów [93].

Większość z tych badań obejmowała trzy główne modyfikacje strukturalne mające na celu zmianę właściwości; i) wprowadzenie elastycznych łańcuchów/segmentów bocznych lub grup *cardo* do/ wzdłuż kręgosłupa polimeru, co zmniejsza jego sztywność, ii) zastosowanie 1,3 zamiast 1,4 przesiedlonych monomerów lub zastosowanie monomerów asymetrycznych, które zmniejszają regularność i porządek molekularny, oraz iii) wprowadzenie nieporęcznych podstawników bocznych, które pomagają w rozdzielaniu łańcuchów poliamidowych i utrudniają molekularne upakowanie i krystalizację.

Wśród różnych metod modyfikacji strukturalnej wymienionych powyżej, szczególnie interesującym podejściem jest dołączanie giętkich łańcuchów bocznych wzdłuż szkieletu poliamidu [94], ponieważ specyficzna struktura głównego łańcucha takiego poliamidu nie jest zmieniana przez dołączanie giętkich łańcuchów bocznych. Podaje się, że zastosowanie monomerów z zawieszonymi grupami giętkimi znacznie zmniejsza silne oddziaływania molekularne sztywnych łańcuchów aromatycznych poliamidów, dając efektywny efekt rozdzielania łańcuchów. Ogólnie rzecz biorąc, taka grupa zawieszona nie tylko poprawia rozpuszczalność, ale również pomaga obniżyć temperaturę topnienia i zeszklenia *poprzez* efekt "wewnętrzno uplastycznienia" [95-97].

Celem niniejszej pracy badawczej było wykorzystanie wyżej wymienionych modyfikacji strukturalnych, aby uzyskać skumulowany wpływ na właściwości powstających poliamidów. W związku z tym nasze badania syntetyczne koncentrowały się na projektowaniu monomerów o cechach zaburzających regularność strukturalną i upakowanie łańcuchów, a tym samym poprawiających przetwórstwo poliamidów.

Celem niniejszych badań było wykorzystanie cyklopentanonu jako materiału wyjściowego do projektowania i syntezy różnych difunkcyjnych monomerów,

takich jak aromatyczne diamenty, diamenty diamentowe. Ważnymi rozważaniami przy projektowaniu monomerów były: i) *meta-połączenie* wprowadza do łańcucha głównego "zagięcia", które zmniejszają sztywność szkieletu poliamidowego i hamują upakowanie, zmniejszając tym samym oddziaływania międzylańcuchowe prowadzące do zwiększenia rozpuszczalności [98], ii) obecność pierścienia kardio cyklopentanowego wraz z szkieletem poliamidowym zmniejsza silne oddziaływania molekularne sztywno-łańcuchowych poliamidów aromatycznych, (iii) obecność zawieszanej grupy metylowej na pierścieniu aromatycznym zapewnia asymetrię szkieletu poliamidowego, prowadząc do izomeryzacji konstytucyjnej, która może nadać interesujące właściwości otrzymanym poliamidom [99].

Drugim celem pracy było zbadanie wpływu wprowadzenia pierścienia kardio cyklopentanowego na właściwości poliamidów, takie jak rozpuszczalność i stabilność termiczna.

W oparciu o te cele do prezentowanych prac wybrano następujące konkretne problemy.

1. Synteza bisfenolu zawierającego grupę kardio cyklopentylidenu począwszy od cyklopentanonu i fenolu lub o-krezolu.
2. Projektowanie i synteza difunkcyjnych monomerów, *tj.* aromatycznych diamentów i diamentów od góry syntetyzowanych bisfenoli.
3. Synteza i charakterystyka poli(eteroamidów)s, poli(estroamidów)s z powyższych monomerów zawierających zawieszane grupy metylowe lub wiązania estrowe i grupy kardio z elastycznymi wiązaniami eterycznymi oraz badanie wpływu inkorporacji tych grup na zależność struktura-właściwości pomiędzy poliamidami.

Referencje

1. (a) Treloar, L.G.R.; Introduction to Polymer Science, Wykeham Pub., Londyn, 1970. (b) Ulrich, H.; Introduction to Industrial Polymers, Henser Pub., Munchen, 1982 r. (c) Young, R. J.; Introduction to Polymers, Chapman and Hall, London, 1981 r. (d) Steven, M. P.; "Polymer Chemistry", Oxford University. Prasa. N.Y., 1999.
2. a) Ghosh, P.; Polymer Science and Technology, 2nd Ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi; rozdział 1, 2002. b) Ghosh, P.; Fibre Science and Technology, Tata McGraw-Hill, New Delhi; rozdział 1, 2004 r.
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, Indie, 1994.
5. Dean, J. A.; E. D., Lange's Hand Book of Chemistry; 13th Ed., Mc Graw Hill, N. Y., 1985.
6. Cassidy, P. E.; Thermally Stable Polymers: Synteza i Właściwości; Nowy Jork: 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. Chem. Phys., 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.; *Polimery: The origins and growth of a Science*", John Wiley & Son, New York, 1985.
15. Fried, J. R.; "Polymer science and technology", Prentice- Hall, Indie, 2000.
16. Harris, F.W.; *Introduction to Polymer Chemistry*", *J. Chem. Edu.* , 58, 837, 1981.
17. Carothers, W. H.; *Chem. Rev.* 8, 353, 1931.
18. Mandelkern, L.; "An Introduction to Macromolecules", Springer- Verlag, New York, 1983.
19. R. B. Seymour, C. E. Carraher; "Gaint Molecules", John Wiley & Son, New York, (1990).
20. Morgen, G.; Tand Drew, 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. i Ind.*, 1686, 1962.
24. Bower, G. W.; Frost, L. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1, 3135, 1963.
25. Endrey, A. L.; USA. Pat., 3179631, US. Pat., 3179633 (do Du Pont.), 1963.
26. Gaudemaris, G. P. de; Sillion, B. J.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , 2, 203, 1964.
27. Stille, J. K.; Williamson, J. R.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , 2, 209, 1964.
28. Lonerini, D. L.; USA. Pat. 318, 2073, 1965.
29. Vogel, H. A.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 8, 2035, 1970.
30. Zrozumiano, E. E.; USA. Pat., 335648, (do 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.; Geresey, W.; Neiditch, D. S.; Coat. Plastik. Chem. Pap. Mett. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.), 35, 77, 1970.
37. Economy, 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. Proces Eng. Ser., 26, 165, 1981.
40. Wolfe, J. F.; Arnold, P. E.; Makromolekuły, 14, 909, 1981.
41. Wolfe, J. F.; Loo, B. H.; Arnold, P. E.; Makromolekuły, 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 and 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. Chem. Soc., Wiley, Nowy Jork, 1984.
45. Sperling, L. H.; "Introduction to physical polymer science" Wiley, Nowy Jork, 1986.
46. Williams, D. J.; "Polymer Science and Engineering" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
47. Cortell, T. L.; "The strength of chemical bonds" Second Ed. Butter Worths, Londyn, 1958.
48. Allcock, D.; Abolins, V.; White, D. M.; Encyklopedia polimerów. Sci. i Engg. Second Ed. Vol-13, John-Wiley and Sons, New York, 1986.

49. Miller R. D.; Michl; J. Chem. Rev., 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, Nowy Jork, 1968.
53. Plunkeet, R. J.; J. Chem. Ed., 39, 288, 1962.
54. Gangal, S. V.; "Tetrafluoro Ethylene Polymers" w Encyclopedia Polym. Sci. i Engg. Mark - Interscience, Nowy Jork, 1989.
55. Kovacic, P.; Jones, M. B.; Chem. Rev., 87, 357, 1987.
56. Milosevich, S. A.; Saichek, K.; Hinchey, L.; Anglia, W. B.; Kovacic, P.; J. Am. Chem. Soc., 105, 1088, 1983.
57. Bartmann, M.; Kowalczyk; Makromol. Chem., 189, 2285, 1988.
58. Hej, 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.; w Ullmans Encyclopedia der technischem Chemie, Fourth Ed., Vol. 15, 421, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
62. Kriecheldorf, H. R.; Delius, U.; Tony, K. U.; Polym. Prepr., 26, 174, 1988.
63. Vinnikova, N.; Tanny, G. B.; Transport wody i soli w sulfonowanych membranach polisulfonowych, membranach syntetycznych, 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. Phys. 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.; USA. 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.; "Poliester", w "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.; "Zasada polimeryzacji" 2nd Ed. Wiley Interscience, Nowy Jork, 1981.
76. Pakull, R.; Grigo, U.; Freitag, D.; "Poliwęglany" RAPRA Rev.Rep., 42, 1991.
77. Lazear, N.R.; "Poliwęglanowa żywica o wysokiej wydajności", Adv .Mat. Proc., 147, 43, 1995.
78. Lopez, L. C.; Wilkes, G. L.; J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 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. Makromol. Sci. 971, 227, 1997.
83. Attwood, T. E.; Dawson, P. C.; Freemann, J. L. Hoy, R. L. Rose, J. B.; Staniland. A. Polimer. 22, 1096, 1981.
84. Pakull, R.; Grigo, U.; Fretag, D.; "Poliwęglany" , RAPRA Rev. Rep, 42, 1991.

85. Lazear, N. R.; "Poliwęglanowa żywica o wysokiej wydajności", *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.; USA. Pat. 2710853, 1955.
88. Edwards, W. M.; Robinson, I. M.; USA. Pat. 2900369, 1959.
89. Levine, H. H.; *Encyklopedia Polimeru i Technologii*. 11, 188, 1981.
90. Stille, J. K.; *Makromolekuły*. 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*, Nowy Jork: William Andrew Inc.; 2008.
- b) Marchildon, K.; *Macromol. Reakcja. 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. Byk.* 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. Część A: Polym. Chem.*, 39, 3818, 2001.
95. a) More, A.S.; Sane, P.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; *Polym. Degradacja. Stab.* 95, 1727, 2010.
- (b) More, A.S.; Pasale, S.K.; Wadgaonkar, P.P.; *Polym. Int.* 46, 557, 2010.
- (c) More, A.S.; Patil, A.S.; Wadgaonkar, P.P.; *Polym. Degradacja. Stab.* 95, 837, 2010.
- (d) More, 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. H.H., H.H.; Aromatyczne włókna o wysokiej wytrzymałości, Nowy Jork: John Wiley and Sons; str. 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.; Gracia, F.C.; Serna, F.; J. Polym. Sci.Part A: Polym. Część A: Polym. Chem. 41, 1202, 2003.

FOR AUTHOR USE ONLY

Rozdział 2: Poliamidy

Poliamidy są polimerami z powtarzającymi się grupami amidowymi (-CO-NH) jako integralną częścią głównego łańcucha polimerów i stanowią największą i najbardziej znaczącą grupę liniowo-acyklicznych polimerów azotowych. Poliamidy stanowią istotną klasę polimerów syntetycznych szeroko stosowanych w przemyśle jako kord oponowy w oponach samochodowych, jako materiały membranowe, lotnicze, powłoki, w obwodach drukowanych, pianki, kleje, materiały opakowaniowe i środki pomocnicze w medycynie. Tak istotne zastosowania poliamidów są możliwe dzięki zaprojektowaniu właściwości polimerów dostosowanych do wykorzystania różnych funkcji. Ponieważ poliamidy są często otrzymywane w procesie polimeryzacji kondensacyjnej pomiędzy diamentami lub ich pochodnymi i diamentami, odpowiednie połączenie tych składników reguluje unikalne i pożądane właściwości produktów końcowych [1].

Poliamidy zajmują zauważalną pozycję wśród syntetycznych, wysokowydajnych polimerów. Pierwszy syntetyczny poliamid, polibenzamid, został otrzymany przez Harbordt'a w 1862 r. [2]. Pierwszym produkowanym komercyjnie aromatycznym poliamidem był poli(m-fenylenoizoftalamid) (Nomex, Du Pont, 1967) [2, 4]. Po kilku latach rozwój preparatu poli(p-fenyleno tereftalamidu) doprowadził do komercjalizacji para-produktu Kevlar (DuPont) na początku lat siedemdziesiątych [3,4].

Absolutnie aromatyczne poliamidy są uważane za wysokowydajne materiały organiczne ze względu na ich doskonałą odporność mechaniczną i termiczną. Ich właściwości wynikają ze struktury aromatycznej i połączeń amidowych, w wyniku czego powstają sztywne, przypominające pręty łańcuchy makrocząsteczkowe, które oddziałują na siebie *poprzez* silne i wysoce kierunkowe wiązania wodorowe. Znajdują one coraz większe zapotrzebowanie na zastosowanie jako cenne zamienniki metali lub ceramiki w obecnie używanych wyrobach, a nawet jako nowe materiały w innowacyjnych

zastosowaniach technologicznych [5]. Jednak wysokie temperatury zeszklenia dostępnych na rynku poliamidów aromatycznych, które znajdują się powyżej temperatury ich rozkładu i słabej rozpuszczalności w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, powodują trudności w ich przetwarzaniu i ograniczają ich zastosowanie [6]. Dlatego też ostatnie badania podstawowe i stosowane skupiały się na poprawie ich przetwarzalności i rozpuszczalności w celu poszerzenia zakresu zastosowań technologicznych tych materiałów.

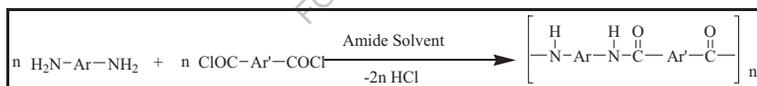
2.1 Syntetyczne metody przygotowywania poliamidów aromatycznych

2.1.1 Niskotemperaturowa polikondensacja diamentu i chlorku diawasu

Proces ten został opracowany przez DuPont i został wykorzystany do syntezy poliamidów o dużym ciężarze cząsteczkowym. Stopniowa polikondensacja wzrostu diamentu i chlorku diaksu może być przeprowadzana w roztworze lub na styku dwóch rozpuszczalników w temperaturze pokojowej.

2.1.1.1 Roztwór polikondensacji diamentu i chlorku diacydu

Polikondensacja roztworu polega na reakcji diamentu i chlorku diaksu z rozpuszczalnikiem amidowym, takim jak DMAc, NMP, HMPA lub tetrametylomocznik.



Schemat 2.1 Roztwór polikondensacji diamentu i chlorku diaksu.

Rozpuszczalnik amidowy działa również jako akceptor kwasu chlorowodorowego wytwarzanego w reakcji. Inne polarne rozpuszczalniki aprotyczne, takie jak DMSO i DMF, nie mogą być stosowane, ponieważ reagują one znacząco z chlorkami kwasów. Rozpuszczalnik powinien zapewniać najwyższą rozpuszczalność/rozpuszczalność polimeru powstającego na wczesnym etapie polikondensacji, a właściwości rozpuszczania rozpuszczalników amidowych można zazwyczaj zwiększyć przez dodanie soli takich jak LiCl lub CaCl₂ [7].

2.1.1.2 Polikondensacja międzyfazowa diamentu i chlorku diacydu

Reakcja polikondensacji stopniowego wzrostu może być również przeprowadzana w systemie dwufazowym w temperaturze pokojowej *poprzez* polimeryzację międzyfazową. W tej technice dwa szybko reagujące odczynniki rozpuszcza się w parze niemieszających się cieczy, z których jedną najlepiej jest woda [8]. Faza wodna zwykle zawiera diaminę i zazwyczaj nieorganiczną zasadę, druga faza zawiera kwaśny chlorek w rozpuszczalniku organicznym, takim jak toluen, dichlorometan lub heksan.

Układ dwufazowy jest dynamicznie mieszany w celu uzyskania polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym.

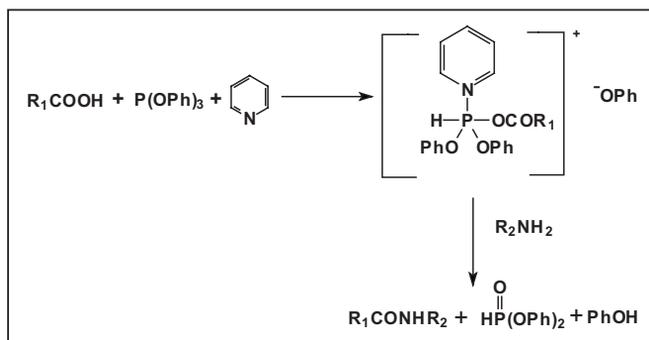


Schemat 2.2 Polikondensacja międzyfazowa diamentów i chlorku diaku.

Różnica między konwencjonalną polimeryzacją krokową a polimeryzacją międzyfazową polega na tym, że w polimeryzacji międzyfazowej monomer rozpraszający się na powierzchni styku reaguje tylko z końcem łańcucha polimeru, czego efektem jest polimer o dużej masie cząsteczkowej. Ponieważ wymagana temperatura jest niska, reakcje uboczne są zredukowane, a także można syntezować polimery niestabilne w wysokich temperaturach.

2.1.2 Polikondensacja kwasu dikarboksyłowego i diamentu w roztworze wysokotemperaturowym

Technika ta została opracowana przez Yamazaki i wsp. [9], która obejmuje bezpośrednią polikondensację kwasów dikarboksyłowych i diamentów do produkcji poliamidów. Reakcja ta polega na wytworzeniu w NMP i pirydynie kompleksu kwasu z trójfenylofosforitem, który dodatkowo reaguje z diaminą, dając produkt.



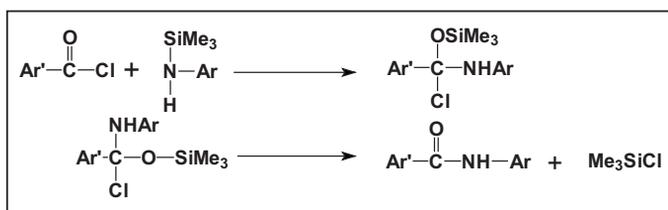
Schemat 2.3 Reakcja skraplania się kwasu i aminy w celu utworzenia amidów w obecności tryfenylofosforyny.

Do zwiększenia ciężaru cząsteczkowego polimerów zastosowano LiCl lub CaCl₂ wraz z NMP. Rola LiCl lub CaCl₂ jest dość skomplikowana. Mogą one tworzyć kompleksy z pirydyną, które są bardziej rozpuszczalne niż same sole, a NMP z większą zawartością soli metali może skuteczniej rozpuszczać poliamid powstający w pożywce reakcyjnej, prowadząc do produktów o dużym ciężarze cząsteczkowym. Wiele kluczowych czynników może znacząco wpływać na ciężar cząsteczkowy końcowego polimeru, takich jak: (i) stężenie monomerów, (ii) rozpuszczalnik i ilość pirydyny w stosunku do soli metalu, (iii) temperatura i czas reakcji, (iv) stężenie LiCl lub CaCl₂ oraz (v) stosunek tryfenylofosforynu do monomeru. Metoda wysokotemperaturowej polikondensacji roztworu została ostatnio zreformowana poprzez wprowadzenie polikondensacji wspomaganej mikrofalami. Konwencjonalny system ogrzewania, tj. kontrolowana temperaturowo kąpiel olejowa, zastąpiono systemem promieniowania mikrofalowego, co skraca czas reakcji z 4 h do około 2 min [10]. Polimery otrzymane w obu procesach mają porównywalną lepkość właściwą. Ostatnio prowadzone prace ukierunkowano na bardziej ekologiczne zaawansowanie polikondensacji w nisko- lub wysokotemperaturowych metodach rozpuszczania, w których konwencjonalne rozpuszczalniki (DMAc, NMP i pirydyna)

zastępowane są cieczami jonowymi [11]. Ciecze jonowe charakteryzują się niskim ciśnieniem pary, wysoką stabilnością termiczną, wysoką stałą dielektryczną i są wysoce polarne, co sprawia, że nadają się do rozpuszczania poliamidów aromatycznych.

2.1.3 Polikondensacja aktywowanego diamentu i diaksu

Chemia step-growth polikondensacji została wzmocniona w ciągu ostatnich dwóch dekad poprzez zastosowanie aktywnych monomerów. Aktywację monomerów można osiągnąć albo poprzez aktywację kwasów karboksylowych, głównie za pomocą odczynników organofosforowych, takich jak dichlorofosforyn fenylu (PDCP) [12, 13], albo poprzez aktywację diamin poprzez ich silylowanie [14]. Chociaż większość wysiłków w produkcji poliamidów o dużym ciężarze cząsteczkowym jest ukierunkowana na aktywację diacydów, to jednak pojawiają się doniesienia o aktywacji składnika diamentowego przez reakcję z chlorkiem trimetylosililu. W rzeczywistości poliamidy wysokocząsteczkowe wytwarzano poprzez niskotemperaturową polikondensację N-silylowanej, aromatycznej diamentyny z aromatycznym chlorem diacydu [15-17]. Zalecono następujący dwuetapowy mechanizm nukleofilowej addycji-eliminacji w celu acylowego zastąpienia chlorku kwasu aminą N-silylowaną



Schemat 2.4 Reakcja skraplania N-silylizowanej aminy i chlorku kwasu

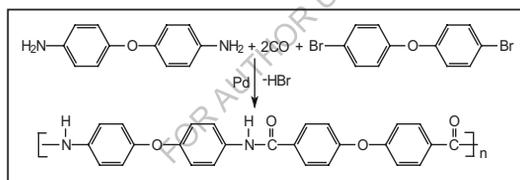
Lozano i wsp. [18] zgłosili powstawanie silylowanych diamin *in situ* poprzez dodanie do roztworu diamentyny trimetylochlorosilanu, który po dodaniu chlorku diacydu daje poliamidy. Metoda ta jest szczególnie przydatna do otrzymywania poliamidów z aromatycznych diamentów o niskiej reaktywności.

2.1.4 Polikondensacja diizocyjanianów i kwasów dikarboksylowych

Inny korzystny sposób przygotowywania aromatycznych poliamidów został ustalony przez Simioneseu et al i Onder et al [19] z połączenia aromatycznych diizocyjanianów i kwasów dikarboksylowych. Droga ta prowadzi do bezpośredniego tworzenia się poliamidów z eliminacją CO_2 bez użycia środków skraplających [20]. Odnotowano komercyjne wytwarzanie aromatycznych poliamidów z 1, 3-fenylenodiizocyjanianu i kwasu izoftalowego w obecności katalizatora [21]. Poliamidy syntezowano również w reakcji aromatycznych diizocyjanianów z aromatycznymi węglowodorami w obecności katalizatora Friedel-Craftsa [22].

2.1.5 Polikondensacja diamentów aromatycznych, dihalidów i tlenku węgla metodą przemiany metalicznej

Poliamidy mogą być również otrzymywane poprzez karbonylowe sprzężenie diamin i dihalidów skatalizowanych palladem [23].



Schemat 2.5 Karbonylowe sprzężenie diamentów aromatycznych i dihalidów z metalami przejściowymi katalizowanymi metalami przejściowymi

2.2 Zależność struktura-właściwości w poliamidach aromatycznych

Poliamidy aromatyczne mają kluczowe właściwości, takie jak: wysoka wytrzymałość, wysokie właściwości termooksydacyjne, niska rozpuszczalność w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, wysoka temperatura topnienia; bardzo dobra odporność na płomień, dobra odporność chemiczna i elektryczna oraz wysoka wilgotność odzyskują swoje właściwości. Polimery te są problematyczne w przetwarzaniu do pożądanego kształtu z powodu ich niskiej

rozpuszczalności w zwykłym rozpuszczalniku organicznym. Ze względu na ich wysoką temperaturę zeszklenia (T_g) i wysoką temperaturę topnienia (T_m), istnieją ograniczenia w ich przetwarzalności. Polimery o sztywnych łańcuchach są bardziej nieciągliwe [24, 25]. Poniżej wymieniono liczne próby redukcji T_g i zwiększenia rozpuszczalności poliamidów bez wpływu na ich właściwości termo-mechaniczne.

2.2.1 Rozpuszczalność i stabilność termiczna

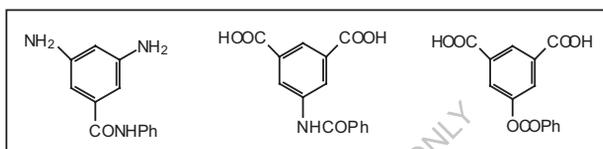
Podjęto kilka prób i wiele strategii mających na celu zwiększenie rozpuszczalności poliamidów, takich jak (1) wprowadzenie wiązań giętkich w kręgosłupie, (2) wprowadzenie nieporęcznej grupy wiszącej w monomerze diamentowym lub diakrydowym oraz (3) zastosowanie struktur nieklanowych i (4) zastosowanie monomerów heterocyklicznych [26].

2.2.2 Podstawniki halogenowe

Rozpuszczalność poliamidów zwiększa się wraz ze wzrostem liczby podstawników halogenowych. Znany jest wpływ różnych podstawników halogenowych na właściwości polimerów [27]. Integracja podstawników halogenowych wzdłuż szkieletu polimeru prowadzi do powstania polimerów ognioodpornych. Termostabilność podstawników halogenowych spada w kolejności $H > F > Cl > Br$. Kolejność ta jest związana z energią dysocjacji wiązania. Wzrost zawartości halogenów zwykle prowadzi do obniżenia temperatury rozkładu. Poliamidy fluorowane charakteryzują się doskonałymi właściwościami tworzenia folii, właściwościami mechanicznymi, zwiększoną rozpuszczalnością, lepszym płynięciem, odpornością na płomień i odporność chemiczną. Niską reaktywność chlorku tereftaloilu tetrafluorowego i chlorku izofaloilu tetrafluorowego przypisuje się sterycznemu przeszkadzaniu pobliskim atomom fluoru [28]. Reakcję tych chlorowcowanych chlorków kwasu można przeprowadzić z diaminami N-sylililowanymi, ponieważ są one znacznie bardziej reaktywne niż analogiczne diamenty nie podstawione [15, 16].

2.2.3 Inne podstawniki

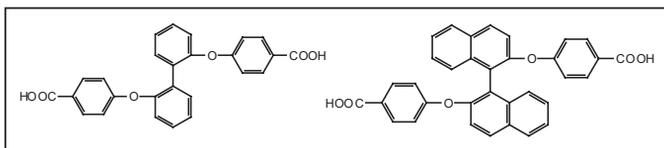
Chaudhari i wsp. [29] w swoich badaniach nad termostabilnością aromatycznych poliamidów wprowadzili do polimeru kilka grup polarnych, np. -COOH, -NO₂, -SO₃H, -OH. Stwierdzono, że termostabilność zmniejszała się w następującej kolejności: -NO₂ > -COOH, oraz -OH > -SO₃H. Odnotowano również wykorzystanie kwasu izoftalowego zawierającego grupy -NHCOPh i -OCOPh oraz zastosowanie m-fenylenodiaminy zawierającej grupę -CONHPh [30-32] do nadania rozpuszczalności w wysokobiegunowych rozpuszczalnikach, a niektóre z nich są rozpuszczalne lub puchnące w m-krezolu.



Zastępcze monomery do syntezy poliamidów

2.2.4 Zawieszona grupa alkilowo-arylowa zawierająca poliamidy.

Grupy wiszące zostały wprowadzone do łańcucha głównego [33-38], jako skuteczny środek zwiększający rozpuszczalność przy zachowaniu dobrej stabilności termicznej [39-44]. Cimecioglu i Weiss [45] zsyntetyzowali poliizoflamidy przy użyciu kwasu 5-benzamidoizoftalowego w drodze bezpośredniej polimidyzacji, co prowadzi do otrzymania rozpuszczalnych polimerów bez utraty właściwości termicznych. Odnotowano również poliamidy oparte na podstawionych monomerach masowych zawierających 3, 3 podstawione grupy binaftyłowe i bifenylowe [46].



Monomery zawierające pierścienie benzenowe do syntezy poliamidu

Bifenylo-2,2'-diyl i 1,1'-binaftylo-2,2'-diyl posiadające aramidy mogą być produkowane w wyniku reakcji chlorków kwasu 2,2'-bis(p-karboksyfenoksy)bifenyly i 2,2'-bis(p-karboksyfenoksy)-1,1'-binaftyly z diaminami aromatycznymi w drodze polimeryzacji w niskiej temperaturze roztworu [47]. Posiadały one znakomitą rozpuszczalność i wysoką Tg. Fenylowane diamenty heterocykliczne, takie jak 2, 5-bis(4-aminofenylo)-3, 4-difenylofenylofien i chlorki diaksu zostały wykorzystane do otrzymywania poliamidów o większej rozpuszczalności i zachowujących stabilność termiczną [48-74].

2.2.5 Poliamidy zawierające połączenia elastyczne.

Wprowadzanie elastycznych i polarnych połączeń do polimerowego szkieletu jest jednym z podejść do zwiększenia rozpuszczalności bez znacznej utraty stabilności termicznej. Przygotowano poliamidy aromatyczne zawierające grupy sulfonowe, siarczkowe i ketonowe. Bezpośrednia polikondensacja kwasu bis(p-fenyloetylowego) dibenzoosowego, 4, 4'-sulfonylowego kwasu bis(p-fenyloetylowego) dibenzoosowego i 4,4'-[karbonylowego kwasu bis(p-fenyloetylowego) dibenzoosowego z kilkoma aromatycznymi diaminami została opisana przez Josepha i wsp. [59]. Obecnie jednym z najbardziej powszechnych podejść do zwiększenia rozpuszczalności przy zachowaniu właściwości termicznych jest wprowadzenie elastycznych wiązań w polimerowym szkielecie wraz z włączeniem nieporęcznych grup zawieszek lub kardo wzdłuż głównego łańcucha.

- **Podejście mające na celu poprawę przetwarzalności poliamidów.**

- i. Wprowadzenie cardo lub wiszącej grupy alifatycznej wzdłuż kręgosłupa polimeru.
- ii. Wprowadzanie elastycznych połączeń takich jak eter, eter sulfonowy, sulfon, siloksan, karbonyl, połączenia alifatyczne w polimerowych kościach grzbietowych.

- iii. N-alkilacja lub N-arylowanie grup amidowych w celu zmniejszenia wiązania wodorowego między łańcuchami.
- iv. Losowa kopolimeryzacja z niewielkimi ilościami orto- i meta podstawionych pierścieni aromatycznych w celu przzerwania konformacji łańcucha.
- v. Użycie nieporęcznych, asymetrycznych monomerów heterocyklicznych.

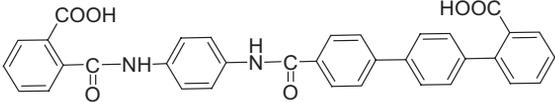
2.3 Badanie literatury

Obecność cząsteczek eteru w polimerowej kości grzbietowej zwiększa rozpuszczalność, przetwarzalność i stabilność hydrolityczną [75]. Dulbnora i wsp. [76] przygotowali poliamid zawierający grupy paroksyfenyloilowe w łańcuchu głównym i wykazali, że rozpuszczalność polimerów poprawia się wraz ze wzrostem liczby grup "oksy" w łańcuchu polimeru. Stwierdzono, że poliamid zawierający sulfon, grupy karbonylowe w łańcuchu polimeru. Polimery te wykazywały dobre właściwości mechaniczne i termiczne, lepszą rozpuszczalność i niską Tg [77-79]. Podobnie wprowadzenie wiązań eteru sulfonowego do szkieletu polimeru, zapewnia lepszą rozpuszczalność, dobrą stabilność termiczną, większą elastyczność łańcucha oraz doskonale właściwości mechaniczne i termiczne. Wprowadzenie jednostek alifatycznych w polimerowej kości grzbietowej poprawia rozpuszczalność polimeru. Shrinivasan i wsp. [80] oraz Mahajan i wsp. [81] zsyntetyzowane poliamidy z elastycznymi jednostkami alifatycznymi w polimerowej kości grzbietowej. Lenk i wsp. [82] wytworzyli poliamidy zawierające eter oraz wiązania alifatyczne w polimerowym szkielecie. Polimery te były amorficzne i wykazywały lepszą rozpuszczalność. Istnienie grup wiszących w łańcuchu poliamidowym poprawia rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu z analogicznymi, niezastąpionymi poliamidami. Preston i wsp. [83, 84] zsyntetyzowali aromatyczne poliamidy zawierające zawieszane wiązania kwasu karboksylowego poprzez polimeryzację roztworu i międzyfazową. Imai i wsp. [85, 86] wytworzyli poliamidy z wykorzystaniem nieporęcznej grupy fenylowej

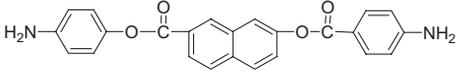
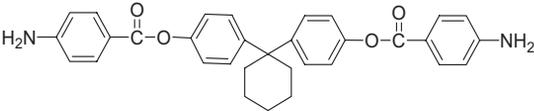
w monomerach diaminy i/lub kwasu dikarboksyłowego. Poliamidy te były chętnie rozpuszczalne w rozpuszczalniku organicznym. Wiadomo, że Tg wzmacnia się przez wprowadzenie sztywnej struktury przypominającej pręt wzdłuż szkieletu polimeru. Z drugiej strony, struktura zagięta, taka jak meta-połączenia, obniża wartości Tg. Guey Sheng Liou [87] zsyntetyzował rozpuszczalne poliamidy o wysokiej zawartości Tg, wprowadzając do szkieletu polimeru nieporęczną i sztywną strukturę oraz elastyczną grupę estrową do łańcucha głównego. Poliamidy zawierające fluor wykazały dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, w porównaniu z poliamidami zawierającymi inne halogeny. Polimery zawierające grupy di i tri fluoroalkilowe wykazywały dobrą rozpuszczalność i właściwości termiczne [88, 89]. Niektóre grupy heterocykliczne jak 5-(2 benzimidazolil) [90], benzotiazol [91, 92] benzoksazol itd. [93], benzotiazol [91, 92] benzoksazol itd. [93]. Poliamidy te charakteryzowały się lepszą rozpuszczalnością w polarnym rozpuszczalniku oraz lepszą hydrofilowością, niskim Tg i dobrą stabilnością termiczną.

Reprezentatywne przykłady tego rodzaju diamentów i diamentów mających elastyczne powiązania eterowe lub estrowe z grupami o dużych rozmiarach do syntezy poliamidów podano w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Wykaz wybranych diamentów i diamin zawierających elastyczne łańcuchy zgłoszone do syntezy poliamidów

Sr. Nie.	Diacydy lub diaminy	Odniesienie
1.		229

2.		230
3.		231
4.		232
5.		233
6.		234
7.		235
8.		236
9.		237

10.		238
11.		239

W oparciu o powyższą zależność struktura-właściwości i przegląd literatury dotyczącej poliamidu, z powodzeniem próbowaliśmy wprowadzić grupę kardo z elastycznym eterem lub eterem i połączeniami alifatycznymi do monomeru diaksu i diamentu oraz wytworzyć nowe poliamidy o lepszych właściwościach.

2.4 Zastosowania poliamidów

Poliamidy aromatyczne (aramidy) są polimerami konstrukcyjnymi o wysokiej odporności termicznej, które posiadają dobrą odporność chemiczną, stabilność termiczną i właściwości mechaniczne [98]. Poliamidy aromatyczne są odporne na działanie zasad i charakteryzują się lepszą stabilnością hydrolytyczną w porównaniu z nylonami i poliestrami. Aramidy mają dobre właściwości permselektywne i są stosowane jako membrany rozdzielające przenikanie włókien pustych do oczyszczania wody morskiej i słonawej lub do odparowania z wody kilku rodzajów soli [94]. Wiele poliamidów posiadających zawieszony grupy alkilowe zostało przygotowanych w celu zwiększenia selektywności i przepuszczalności powstających membran [95-96]. Poliamidy są znane z membran odwróconej osmozy, ale mniej z separacji gazów [97]. Poliamidy aromatyczne łatwo przekształcają się w włókna puste, co pozwala na uzyskanie wysokowydajnych składników separacji gazowej.

Jako warstwy wyrównujące ciekłe kryształy zastosowano poliamidy zawierające zawieszony grupy alkilowe [98-100]. Poliamidy znalazły również zastosowanie jako polimery o lekkim emmitingu [101]. Hsiao i wsp. [101] badali folie poliamidowe na bazie 4, 4'-dikarboksy-4"-N-karbazoilotrifenylowej aminy i różnych diamentów aromatycznych. Folie te wykazywały wielokolorowe

elektrochromowe zachowanie od oryginalnych bladeżółtych do zielonych, a następnie do niebieskich kolorów przy zastosowaniu wielu różnych potencjałów.

Włókna "Nomex" są stosowane jako kord oponowy w skrzyniach samochodowych oraz jako pasy w oponach diagonalnych i radialnych opasanych. Stosuje się je również jako spadochrony, kable, pancerze nadwozia w sztywnych, wzmocnionych tworzywach sztucznych. Poliamidy aromatyczne odznaczają się wysoką wytrzymałością dielektryczną i dużą opornością objętościową. W podwyższonych temperaturach utrzymują te właściwości i mają duży potencjał do zastosowania jako dielektryki wysokotemperaturowe, szczególnie w silnikach i transformatorach [102]. Włókna poliamidów aromatycznych mają właściwości uniepalniające, dzięki czemu znajdują zastosowanie jako przemysłowa odzież ochronna, osłony ochronne oraz odzież spawalnicza.

FOR AUTHOR USE ONLY

Rozdział 2A

Synteza i charakterystyka poli(eteroamidów) na podstawie metylowej substytucji monomeru diamentowego metodą fosforylacji Yamazaki'ego.

FOR AUTHOR USE ONLY

Poliamidy aromatyczne są wspaniałymi polimerami o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i wysokiej stabilności termicznej [103-107]. Jednak ich wysoka temperatura mięknięcia lub topnienia oraz słaba rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych ze względu na wysoką krystaliczność i dużą sztywność szkieletu polimeru ograniczają ich przetwarzalność i zastosowanie [108,109]. Przedstawiono liczne podejścia mające na celu zwiększenie rozpuszczalności i przetwarzalności poliamidów aromatycznych przy zachowaniu ich wysokiej stabilności termicznej. Należą do nich m.in. integracja grup nieklanowych w łańcuchu głównym [110-113], asymetria molekularna [114-125], zastosowanie monomerów *meta-orientacyjnych* [126,127], połączeń giętkich [128-133] oraz wielkogabarytowych grup zawieszkowych [134-157] lub kardo [158-163]. Zmiany te polegają na przerwaniu symetrii i regularności łańcucha oraz zakończeniu wiązania wodorowego, co zwykle prowadzi do lepszej rozpuszczalności i przetwarzalności.

Celem niniejszej pracy była synteza serii poli(eteroamidów) zawierających pierścieni kardo cyklopentanowy i zawieszoną grupę metylową oraz zbadanie wpływu wprowadzenia pierścienia kardo cyklopentanowego i zawieszzonej grupy metylowej na właściwości polimeru, takie jak rozpuszczalność i zachowanie termiczne. W wyniku polikondensacji roztworu 1, 1-bis [4-(4-aminofenoksy)-3-metylofenilo] cyklopentanu z dostępnymi w handlu diamentami, tj. 4,4'-Oxybis(kwasem benzoesowym); 4,4'-Hexafluoroisopropylidenem bis(kwasem benzoesowym); 4,4'-Sulfonylowym kwasem dibenzoesowym i 4,4' kwasem dikarboksylowym Bifenylu. Zsyntetyzowane poliamidy scharakteryzowano za pomocą pomiarów lepkości właściwej, testów rozpuszczalności, spektroskopii FT-IR, rentgenowskiego schematu dyfrakcyjnego, analizy termograwimetrycznej (TGA) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Tutaj zsyntetyzowaliśmy nową serię podstawionych metylowo poli(eteroamidów) z nowej podstawionej metylowo diaminy z dostępnymi w handlu diacydami.

2A. 1 Eksperymentalny

2A. 1.1 Materiały

Wszystkie rozpuszczalniki / substancje chemiczne zostały przed użyciem oczyszczone według standardowych procedur.

N, N'- Dimetyloacetamid był refluksowany nad tlenkiem baru przez 4h, ciecz dekantowano w oddzielnej kolbie z dnem okrągłym i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem nad wodorkiem wapnia oraz przechowywano na sitach molekularnych Linde typ 4 Å.

K₂CO₃ suszono w próżni w temperaturze 150°C przez 6 godzin.

O-krezol, cyklopentanon zakupiony od firmy Spectrochem i stosowany w postaci otrzymanej.

10% Pd/C, kwas 3-mercaptopropanowy, fosforan trifenylu, 4, 4'-Oxybis(kwas benzoesowy), 4, 4'-Hexafluoroisopropylidene bis(kwas benzoesowy), 4,4'-Sulfonylowy kwas dibenzoesowy i Bifenyl 4, 4' kwas dikarboksyłowy zostały zakupione od Sigma Aldrich (USA) i wykorzystane w postaci, w jakiej zostały otrzymane.

4-Chloro nitrobenzen zakupiony od Spectrochem (Indie) i stosowany w postaci, w jakiej został otrzymany.

Pirydynę refluksowano za pomocą stałych granulek wodorotlenku potasu, destylowano frakcyjnie i przechowywano na sitach molekularnych Linde typ 4 Å.

Pirolidon N-metylo-2 (NMP) suszono metodą azeotropowego usuwania wody z benzenem przez 6 h, destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i przechowywano na sitach molekularnych Linde typ 4 Å.

2A. 1.2. Synteza podstawionego metylowo monomeru dieter-diamina

2A. 1.2.1 Synteza 1, 1-bis(4-hydroksy-3-metylofenylo) cyklopentanu (BHMPC)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml wyposażonej w głęboką rurkę z gazem HCl, chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne umieszczono 64,80 g (0,60 mol) o-krezolu i 8,4 g (0,1 mol) cyklopentanonu oraz 0,2 mL kwasu 3-mercaptopropanowego. Do tej mieszaniny reakcyjnej suchy gaz HCl pęcherzykowano w temperaturze pokojowej. W ciągu 2 h mieszanina reakcyjna staje się stała. Stałą mieszaninę reakcyjną rozpuszczono w octanie etylu (600 mL) i zneutralizowano przemywając ją roztworem NaHCO₃ 3 X 200 mL, a następnie wodą destylowaną 2 X 200 mL. Warstwę organiczną wysuszono nad siarczanem magnezu, zdekantowano i oddestylowano w celu uzyskania lepkiej cieczy. Następnie po dodaniu eteru zwierzęcego w lepkiej cieczy oddzielono produkt stały. Stały produkt przemyto wodą i osuszono pod próżnią. Ostatecznie bisfenol był reprecypitowany przez mieszaninę metanolu i wody.

Wydajność: 15,10 g (65 %) M.P.:140°C

2A. 1.2.2 Synteza 1, 1-bis[4-(4-nitrofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BMNPC)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 mL z trzema szyjkami, wyposażonej w osłonę z chlorku wapnia, osłonę termiczną, wlot gazu azotowego i mieszadło magnetyczne, umieszczono 11,28 g (0,04 mol) 1, 1-bis (4-hydroksy 3-metylofenylo) cyklopentanu (BHMPC) i 12,56 g (0,08 mol) 4-chloro nitrobenzenu w 60 mL N, N-dimetyloformamidu (DMF), następnie dodano 11,04 g (0,08 mol) bezwodnego K₂CO₃. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną refluxowano przez 8 h. Następnie pozostawiono do ochłodzenia w temperaturze pokojowej i dodano wodę do mieszaniny reakcyjnej w celu wytrącenia produktu. Produkt wyizolowano przez filtrację, przemyto wodą, następnie wypłukano octanem etylu i ostatecznie wysuszono w próżni.

Wydajność: 22,86 g (98%),

M.P.: 270°C.

IR: 3062 cm⁻¹ (Aromatic -CH stretch), 2959, 2870 cm⁻¹ (Aliphatic -CH stretch) 1505, 1346 cm⁻¹ (-NO₂ stretching), 1256, 1178 cm⁻¹ (C-O-C stretching).

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 Synteza 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BAMPC)

W kolbie okrągłodennej z pojedynczą szyjką o pojemności 250 mL wyposażonej w osłonę z chlorku wapnia i mieszadło magnetyczne umieszczono 13,10 g (0,025 mol) 1-bis [4- (4-nitro 3-metylofenoksy)fenylo] cyklopentanu (BMNPC) i 0,284 g 10% Pd/C oraz 13,5 g hydrazyny w 100 mL 75:25 mieszaniny etanolu i N, N'-dimetyloacetamidu. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną przechowywano w temperaturze refluksu przez 10 h. Postęp reakcji był monitorowany przez TLC. Na koniec mieszanina reakcyjna była filtrowana w stanie gorącym w celu usunięcia katalizatora. Otrzymany filtrat wlać do 500 ml wody, energicznie mieszając, aby uzyskać jasnożółty produkt. Ostatecznie produkt był filtrowany, przemywany alkoholem etylowym i suszony. BAMPC poddano rekrystalizacji z systemu wodnego DMAc.

Wydajność: 9,86 g (85 %) M.P.: 160°C.

IR: 3464, 3377 cm⁻¹ (-NH₂ rozciąganie), 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 Synteza homo poli(eteroamidów)s z 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL z trzema szyjkami, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, osłonę chlorku wapnia i wlot gazu azotowego, umieszczono 0. 464 g (0,001mol) 1, 1-bis [4-(4-

aminofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BAMPC), 0,258 g (1mmol) 4,4'-dikarboksydifeniloeteru (ODCA), 0,115 g chlorku litu [5 % mas. na bazie rozpuszczalnikowego N-metylopirolidonu (NMP) i mieszaniny pirydyny] oraz 0,744 g (0,63mL, 2,4mmol) fosforanu trifenylu (TPP), 0,5mL pirydyny i 2mL NMP. Mieszaninę dobrze wymieszano i powoli podnoszono temperaturę do 100°C w ciągu 30 min. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze 100°C przez 3h pod wpływem azotu. Po schłodzeniu, otrzymany lepki roztwór wsypano do szybko mieszanego 200 ml metanolu. Wytrącony polimer (HPA-1) był filtrowany, przemywany metanolem i suszony. Polimer oczyszczono, rozpuszczając go w N, N-dimetyloformamidzie (DMF) i ponownie precypitując w metanolu. Przefiltrowano go, przemyto metanolem i osuszono w próżni w temp. 100°C przez 6 h. Wydajność polimeru HPA-1 wynosiła 99%, a lepkość w DMF 0,45 dL/g.

Pozostałe poli(eteroamidy)s HPA -2 do HPA -4 zsyntetyzowano za pomocą różnych diamentów według podobnej procedury.

Widmo IR

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

HPA-2: 3429(N-H stretch), 2954, 2850, 1647(C=O), 1607, 1225, 1165,750 cm⁻¹

HPA-4: 3311 (odcinek N-H), 2968, 2865, 1660 (C=O), 1606, 1226, 1207 (odcinek C-F), 1173,748 cm⁻¹

2A.2 Wyniki i dyskusja

Poliamidy aromatyczne, ze względu na ich wyjątkową odporność chemiczną, stabilność termiczną, właściwości mechaniczne i elektryczne, zyskały uznanie w zakresie produkcji wysokowydajnych materiałów. Ich zastosowanie jest jednak ograniczone ze względu na ich słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz niezwykle wysokie temperatury zeszczenia, które sprawiają, że są one bardzo trudne do przetwarzania metodami powlekania wirowego lub

termoformowania. Podjęto ogromny wysiłek w celu stworzenia ulepszonych strukturalnie polimerów aromatycznych o zwiększonej rozpuszczalności i przetwarzalności z zachowaniem ich wysokiej stabilności termicznej. Powszechnie wiadomo, że rozpuszczalność polimerów jest często lepsza, gdy wzdłuż ich szkieletu stosuje się wiązania elastyczne, takie jak [-O-, CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂], nieporęczne grupy zawieszane (takie jak t-butyl, metyl, adamantyl itp.). W przypadku ostrożnego doboru cząsteczki możliwe jest zwiększenie rozpuszczalności bez utraty w znacznym stopniu właściwości termicznych i mechanicznych.

W niniejszym artykule przedstawiono syntezę i charakterystykę czterech nowych poli(eteroamidów)s zawierających w łańcuchu głównym cząsteczki cyklopentylidenu oraz zawieszoną grupę metylową w łańcuchu głównym z reakcji polikondensacji 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu z dostępnymi w handlu diamentami, tj. 4,4'-Oxybis(kwas benzoesowy), 4,4'-Hexafluoroisopropyliden bis(kwas benzoesowy), 4,4'-Sulfonylowy kwas dibenzoesowy i 4,4'-Bifenylowy kwas dikarboksylowy przy użyciu N-metylo-2-pirolidonu (NMP), trifenylfosforynu i pirydyny jako czynników zagęszczających. Polimery te mają alifatyczną cząsteczkę cyklopentylidenu, wiszące podstawniki metylowe i powiązania eteryczne w łańcuchu głównym w celu poprawy rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu z poliamidami aromatycznymi.

Synteza Monomeru

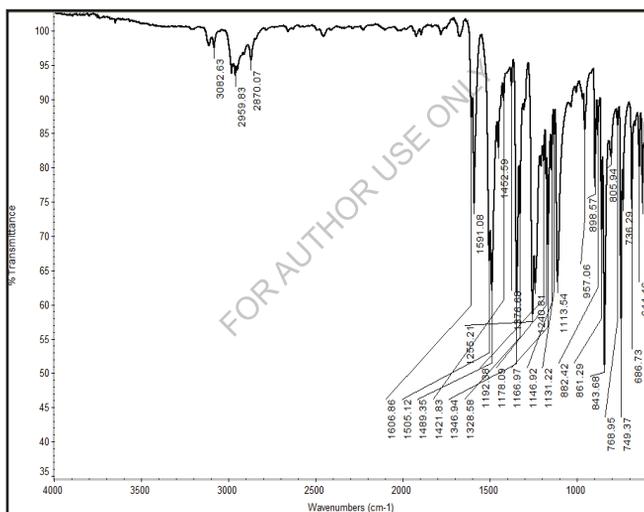
2A.2.1 Synteza 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

W pierwszym etapie cyklopentanon został poddany reakcji z o-krezolem przy użyciu gazu HCl w obecności kwasu 3-mercapto-propanowego jako katalizatora w celu otrzymania bisfenolu (BHMPC). Następnie bisfenol reagował z 4-chloronitrobenzenem w obecności bezwodnego K₂CO₃, uzyskując pośredni związek dinitrowy tj. 1, 1-bis [4-(4-nitrofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan

(BMNPC). Czysty BMNPC scharakteryzowano za pomocą spektroskopii FT-IR, ¹H-NMR.

Schemat 2A.1 przedstawia w zarysie drogę syntezy diamentów zawierających wstępnie uformowane wiązania eteryczne.

Widmo FT-IR BMNPC (rys. **2A.1**) wykazywało charakterystyczne pasma absorpcji przy 1505 cm⁻¹ (rozciąganie asymetryczne -NO₂) i 1346 cm⁻¹ (rozciąganie symetryczne -NO₂). Pasma przy 3062 i 2959 cm⁻¹ zostały przypisane odpowiednio do aromatycznego -CH stretch i alifatycznego -CH stretch. Taśma przy 1255 i 1178 wykazuje rozciągliwość C-O-C, co wskazuje na obecność wiązań eterycznych w związku di-nitro.



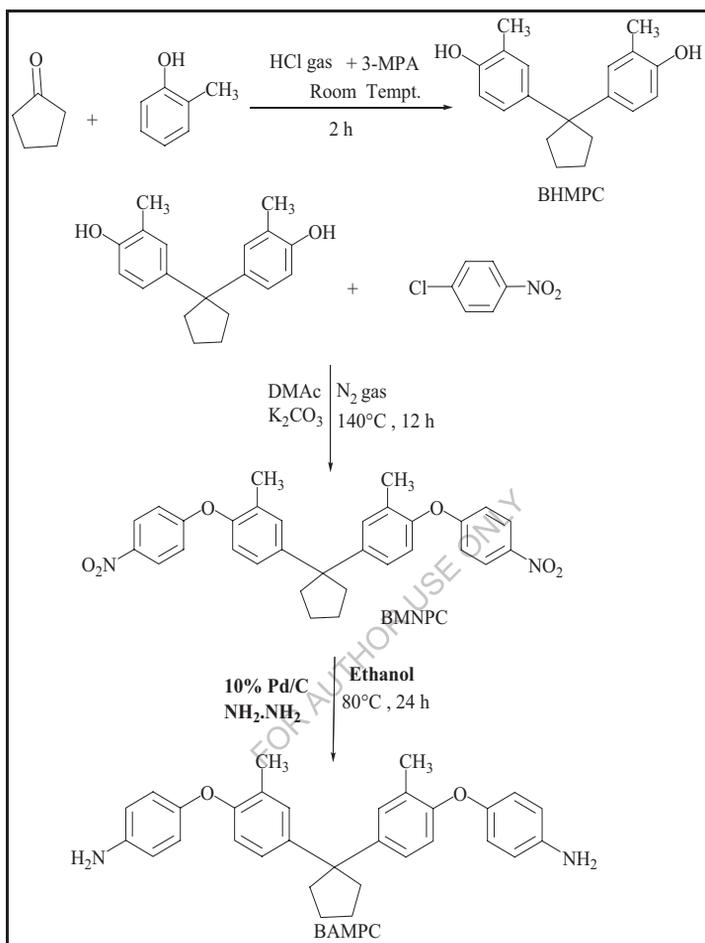
Rysunek 2A.1 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4- (4-nitrofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

Widmo ¹H-NMR BMNPC przedstawiono na **rysunku 2A.2**. Aromatyczne protony "h" i "g" występowały w zakresie 8,13 δ, ppm oraz 7,31 δ, ppm jako dublet i które odpowiadają aromatycznym protonom pierścieni fenylu dołączonych do grupy nitrowej. Aromatyczne protony "c", "d" i "e" występowały w zakresie 7,12 δ, ppm i 6,87 δ, ppm odpowiednio jako singlet i dublet, co

odpowiada aromatycznym protonom pierścieni fenylu przymocowanych do pierścienia cyklopentanowego. Proton "f" otoczony flanką dwóch grup metylowych wykazywał szczyt w temperaturze 2,08 δ , ppm jako singlet, a protony alifatyczne "a" i "b" pojawiły się jako dwa multiplety odpowiednio w temperaturze 1,60 i 2,31 δ , ppm.

W kolejnym etapie BMNPC zredukowano do 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BAMPC) przez katalityczne uwodornienie przy użyciu hydratu hydrazyny i Pd-C (10 % mas.). Surową diaminę oczyszczono metodą rekrytalizacji z wody DMAc i scharakteryzowano za pomocą FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ oraz spektroskopii mas.

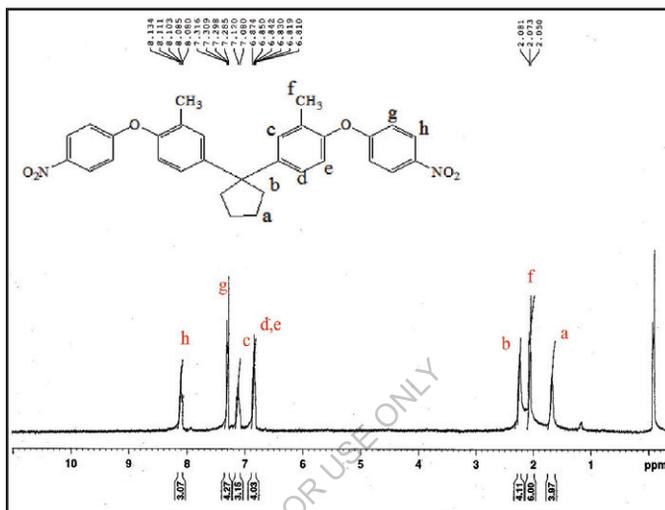
FOR AUTHOR USE ONLY



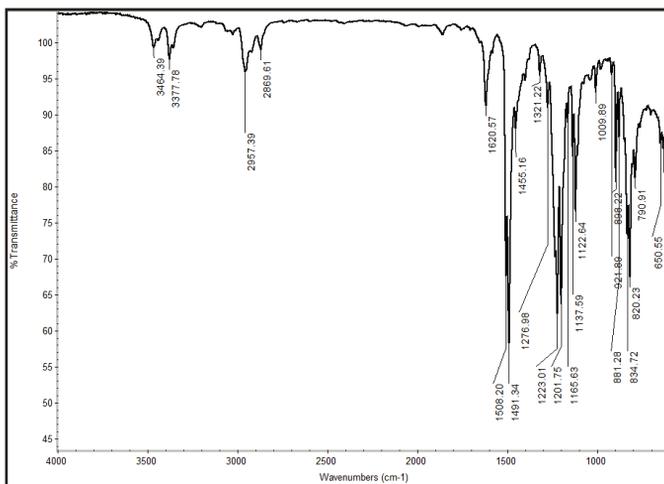
Schemat 2A.1 Synteza 1,1-bis[4-(4-amino fenoksy)- 3-metylofenylo]cyklopentanu

Widmo FT-IR BAMPC (rys. 2A.3) wykazywało pasma absorpcji rozciągania N-H przy 3464 (asymetryczne rozciąganie N-H) i 3377 cm^{-1} (symetryczne rozciąganie N-H) oraz rozciąganie C-O-C przy 1223 cm^{-1} i 1122 cm^{-1} . Pasma przy 3010 cm^{-1} wynika z aromatycznego rozciągania C-H, a

pasmo przy 2957 i 2869 cm^{-1} wynika z alifatycznego rozciągania C-H cząsteczki cyklopentanu.



Rysunek 2A.2 Widmo ^1H NMR 1, 1-bis[4- (4-nitrofenoksy)-3-metylofenyl]cyklopentanu



Rysunek 2A.3 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)- 3-metylofenylo] cyklopentanu

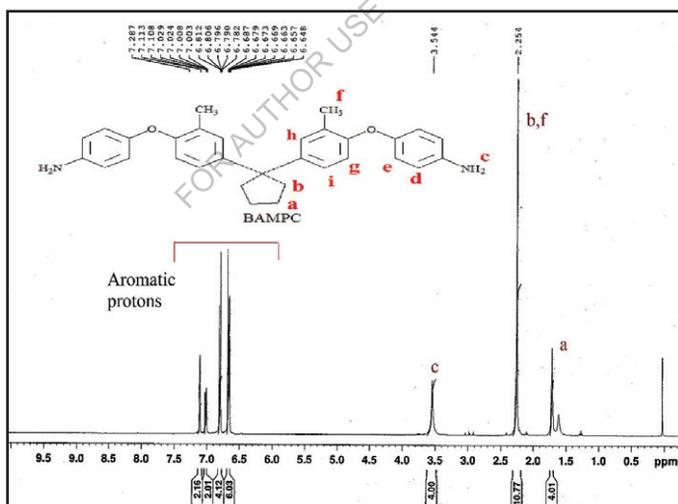
Widmo $^1\text{H-NMR}$ 1, 1-bis[4-(4-aminofenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentanu (BAMPC) przedstawiono na **rysunku 2A.4**.

Protony alifatyczne "a" i "b" zaobserwowano dla grupy metylenowej pierścieni cyklopentylidenu w temperaturze 1,70 i 2,25 δ , ppm. Protony alifatyczne "f" w temperaturze 2,25 δ , ppm nakładały się na proton "b" i odpowiadają one grupie metylowej dołączonej do pierścienia aromatycznego. Aromatyczne protony "d" i "e" miały wartości szczytowe 6,78 i 6,68 δ , ppm, wyglądały odpowiednio jako podwójne. Aromatyczny proton "g" i "i" pojawił się jako dublet w temperaturze 7,02 δ , ppm i 7,28 δ , ppm, odpowiadający pierścieniowi fenyłowemu dołączonemu do pierścienia cyklopentylidenu. Proton "h" pojawił się jako podkoszulka w temperaturze 7,11 δ , ppm. Sygnał o wartości 3,35 δ , ppm jest spowodowany przez protony $-\text{NH}_2$.

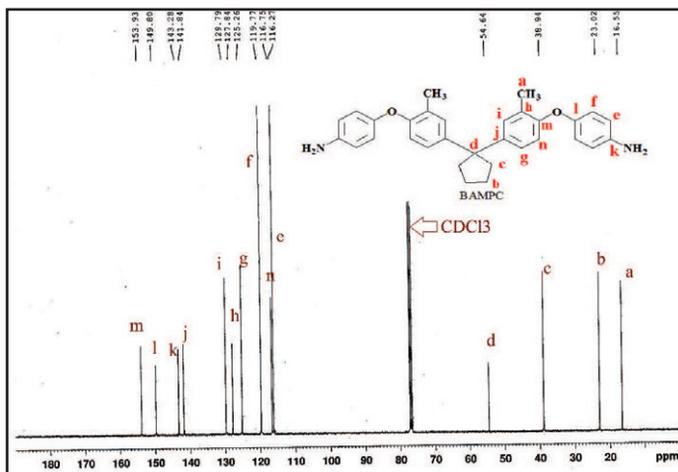
Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ 1, 1-bis [3- metylo-4 (4-amino fenoksy)fenylo]cyklopentanu (BAMPC) wraz z przypisaniami przedstawiono na **rysunku 2A.5**. W widmie ^{13}C NMR pojawiło się czternaście sygnałów NMR do 14 rodzajów różnych atomów węgla.

Sygnały NMR występowały w zakresie 127,84, 125,26, 119,77, 116,75, 116,27 δ ; odpowiadały one aromatycznym węglom CH. Węglowodory trzeciorzędowe wykazywały wartości 153,93, 149,80, 143,28 (C-NH₂), 141,84, 129,79 δ i 54,64 δ , natomiast węgiel CH₂ dawał sygnały NMR na poziomie 38,94, 23,02 δ potwierdzające pierścień cyklopentylidenu alifatycznego. Węgiel wykazywał sygnał 16,55 δ potwierdzający grupę metylową dołączoną do pierścienia aromatycznego.

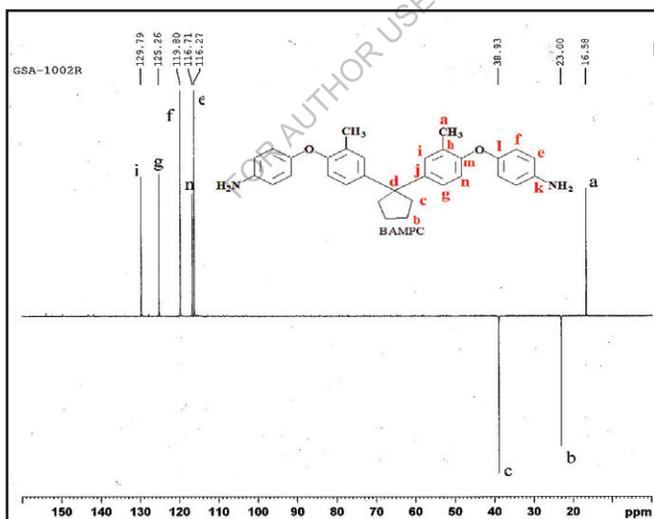
Widmo DEPT (Rysunek-2A.6) BAMPC potwierdza również strukturę związku aminowego, wszystkie węglowodory czwartorzędowe są nieobecne w widmie, a szczyty węgla CH i CH₃ są górne odpowiednio na 129,79, 125,26, 119,80, 116,71, 116,27 δ i 16,58. Szczyty CH₂ pojawiły się po stronie dolnej przy 38,93, 23,0 δ .



Rysunek 2A.4 Widmo ¹H NMR 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)- 3-metylofenylo] cyklopentanu

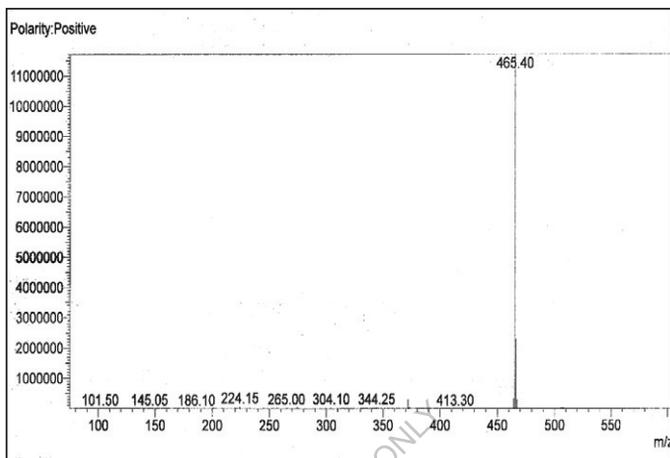


Rysunek 2A.5 Widmo ¹³C NMR 1, 1-bis [4- (4-aminofenoksy)- 3-metylofenylo] cyklopentanu



Rys. 2A.6 DEPT-135 widmo 1, 1-bis [4- (4-aminofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

Widmo masowe (rys. 2A.7) BAMPC wykazało pik jonów molekularnych w m/e 465 odpowiadający masie cząsteczkowej BAMPC.



Rys. 2A.7 Widmo masowe 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

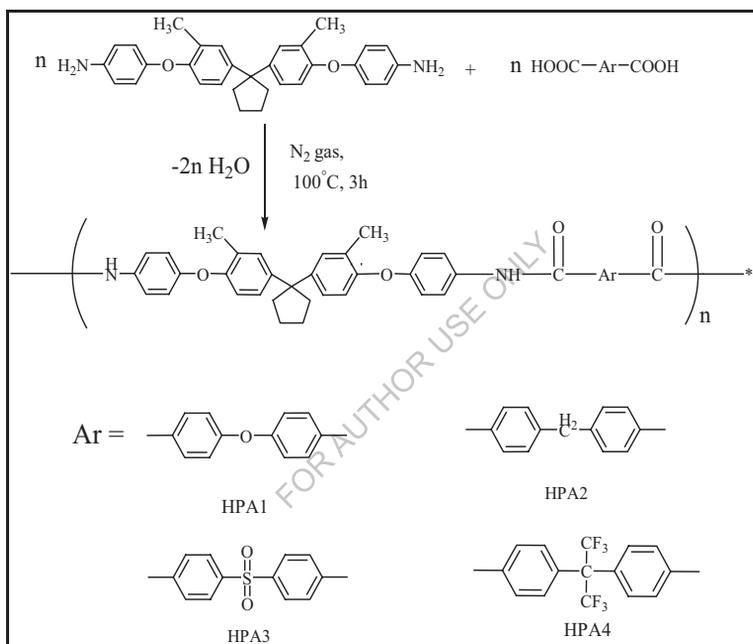
Synteza polimeru

2A.2.2 Synteza poli(eteroamidów)s z 1, 1-bis[4-(4-aminofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

Jak przedstawiono w schemacie 2A.2, serię nowych poliamidów aromatycznych zsyntetyzowano w wyniku bezpośredniej polikondensacji fosforylacyjnej Yamazaki z 1, 1-bis[4- (4-amino fenilo)-3-metylofenylo] cyklopentanem z różnymi aromatycznymi diazydami w NMP zawierającymi chlorek litu, używając jako czynników kondensujących fosforyt trifenylu i pirydynę.

Technika bezpośredniej polikondensacji opisana przez Yamazaki i wsp. jest dobrze przyjętą i bardzo cenną metodą laboratoryjną do syntezy poliamidów [164-166]. Metoda ta obejmuje jednopunktową polikondensację aromatycznych diamentów z aromatycznymi diamentami w obecności fosforytu arylowego, takiego jak fosforyt trifenylu, oraz bazy organicznej, takiej jak pirydyna. Dodatek

soli nieorganicznych, takich jak LiCl, zwiększa rozpuszczalność polimeru i maksymalizuje osiągalne masy cząsteczkowe. Zaletą tej techniki jest to, że unika się stosowania wrażliwych na wilgoć chlorków diaksu. Reakcje polikondensacji prowadzono w temperaturze 100°C przez 3h. Polimeryzacja była jednorodna w trakcie całej reakcji i zapewniała uzyskanie lepkich roztworów polimerowych. Wyniki polimeryzacji podsumowano w **tabeli 2A.1**.



Schemat 2A.2 Synteza polieteroamidów z 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

Tabela 2A.1 Wydajność i lepkość poli(eteroamidów)s

Polimer	Monomowie		Wydajność %	Lepkość nieodłączna dL/g ^a
	Diamina	Diacydy		
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

^a Lepkość wewnętrzna zmierzono przy stężeniu 0,5% (W/V) w DMF w temp. 30°C.

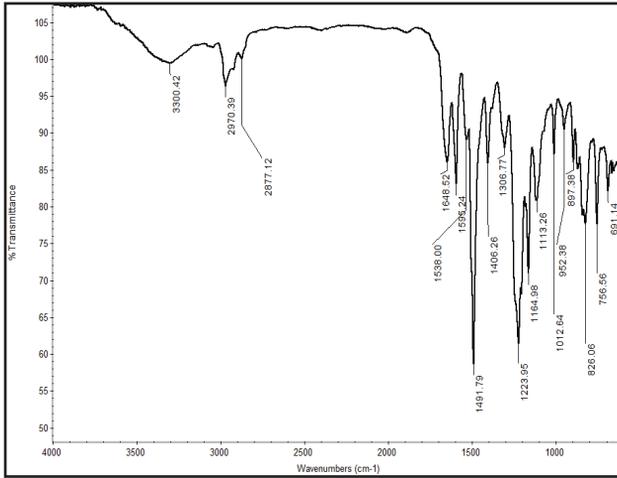
Lepkości inherentne poliamidów mieściły się w zakresie 0,41-0,50 dL/g wskazując na tworzenie się polimerów o średnim do stosunkowo dużym ciężarze cząsteczkowym. Z ich roztworów DMF można było odlewać twarde, przezroczyste i elastyczne warstwy poliamidów.

Charakterystyka strukturalna

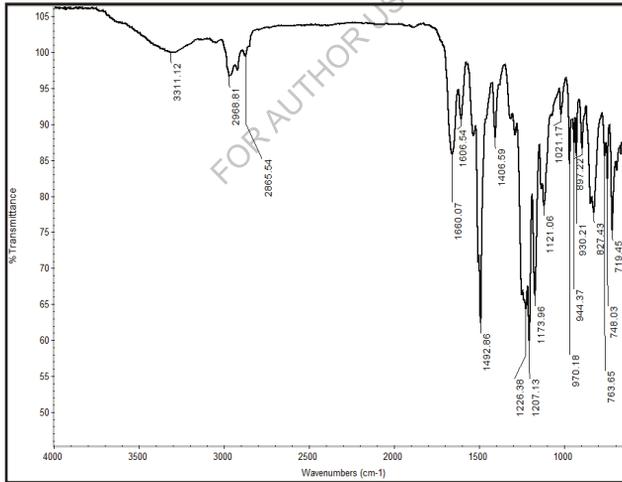
Tworzenie się poliamidów potwierdzono za pomocą spektroskopii FT-IR. Na rys. 2A.8 przedstawiono widmo FT-IR poliamidu HPA-1 otrzymanego z 1, 1-bis [4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentanu i 4,4'-Oxybis(kwasu benzoowego). Formowanie poliamidów charakteryzowało się częstotliwością rozciągania -NH w szerokim paśmie około 3300 cm⁻¹. Ze względu na wiązanie wodorowe pasmo drgań rozciągających >C=O przesunęło się na niższą liczbę fal i pojawiło się na poziomie 1648 cm⁻¹.

Polimer HPA-4 (rys. 2A.9) wykazywał podobne pasma absorpcji, które są nieco przesunięte na stronę niższej częstotliwości, tj. przy 3311 (rozciąganie N-H), 1492 (zginanie N-H), 1660 cm⁻¹ (rozciąganie amidowe C=O).

Zanikanie pików -COOH & -NH₂ oraz pojawienie się pików amidowych karbonylowych & -NH potwierdza powstawanie poliamidów.



Rysunek 2A.8 Widmo promieniowania FT-IR dla HPA-1



Rysunek 2A.9 Widmo promieniowania FT-IR dla HPA-4

2A. 2.3. Właściwości poli(eteroamidów)

Rozpuszczalność poliamidów

Rozpuszczalność poliamidów badano w różnych rozpuszczalnikach organicznych przy stężeniu 3 % masowych, a dane podsumowano w tabeli 2A.2.

Tabela 2A.2 Zachowanie rozpuszczalności poli(eteroamidów)s

Polimer	Rozpuszczalniki								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	m-Cresol	THF	CHCl3	DCM	C.H2SO4
HPA-01	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-02	+	+	-	+	+	+	-	-	+
HPA-03	+	+	+	+	+	+	-	-	+
HPA-04	+	+	-	+	-	+	-	-	+

+ : Rozpuszczalny; - : nierozpuszczalny podczas ogrzewania;

± : Trudno rozpuszczalny

Poliamidy rozpuszczały się w DMF, DMAc, DMSO, NMP, m-krezolu i H2SO4 w temperaturze pokojowej lub po podgrzaniu. Natomiast wzorcowe poliamidy uzyskane ze sztywnych diacydów takich jak bifenyl-4, kwas 4'-dikarboksylowy lub kwas tereftalowy z 1,3-fenylendiamią były nierozpuszczalne w powyższych rozpuszczalnikach [167-169]. Lepszą rozpuszczalność poliamidów zawierających pierścień kardo cyklopentylidenowy i zawieszoną grupę metylową w porównaniu z polimerami referencyjnymi można przypisać obecności pierścienia cyklopentanowego i grupy metylowej. Pierścien kardo cyklopentylidenowy i zawieszona grupa metylowa wzdłuż polimerowego szkieletu znacznie zmniejszają silne oddziaływania molekularne aromatycznych polimerów o sztywnym łańcuchu, dając efekt skutecznego rozdzielania łańcuchów, co zapobiega ich szczelnemu upakowaniu i zwiększa objętość swobodną. Zaburzone upakowanie łańcuchów wielkocząsteczkowych ułatwia

dyfuzję małych cząsteczek rozpuszczalnika, co prowadzi do poprawy rozpuszczalności.

Właściwości termiczne

Zachowanie cieplne polimerów oceniano za pomocą termogravimetrii dynamicznej oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej. **Tabela 2A.3** zawiera dane termiczne, takie jak temperatura zeszklenia (T_g), początkowa temperatura rozkładu (T_i), temperatura ubytku 10 % Wt (T_{10}) oraz masa resztkowa w temperaturze 900°C.

Tabela 2A.3 Właściwości fizyczne poli(eteroamidów).

Polimer	Zachowanie termiczne ^b			
	T_i °C	T_d °C	Reszta Wt % przy 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 Temperatura, w której TG zarejestrował początek rozkładu przy prędkości grzania 10°C/min.

T_g - Temperatura zeszklenia określana przy drugim nagrzaniu przez DSC przy szybkości nagrzewania 10°C/min.

T_d - Temperatura rozkładu 10%

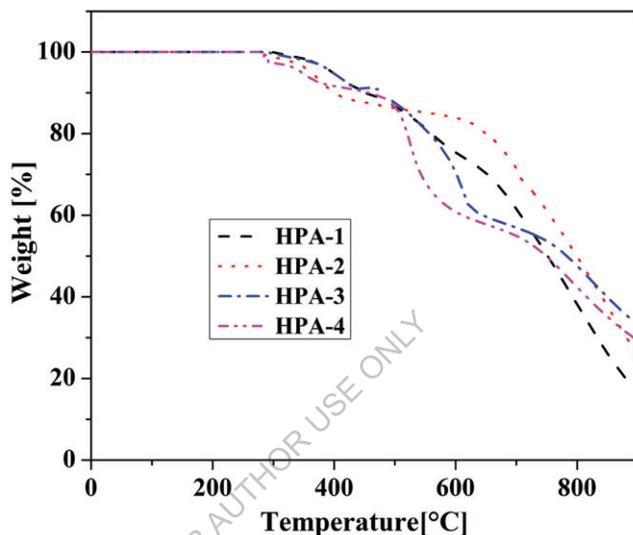
T_i - Początkowa temperatura rozkładu.

Stabilność termiczną poliamidów określono metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) przy szybkości grzania 10°C/min w atmosferze azotu. Krzywe TG poliamidów pokazano na **rys. 2A.10**.

Wartości rozkładu 10% (T_d) otrzymane z krzywych TG dla poliamidów mieściły się w zakresie 401-472°C

wskazujące na ich dobrą stabilność termiczną, co można oczywiście przypisać strukturze monomerów diamentowych i diacydowych. Wzdłuż serii poliamidów

maksymalna wartość Td uzyskana dla HPA-3 wynikająca ze struktury diaksu. Masa pozostałości poliamidów po ogrzaniu do 900°C w azocie mieściła się w przedziale 16-33%.

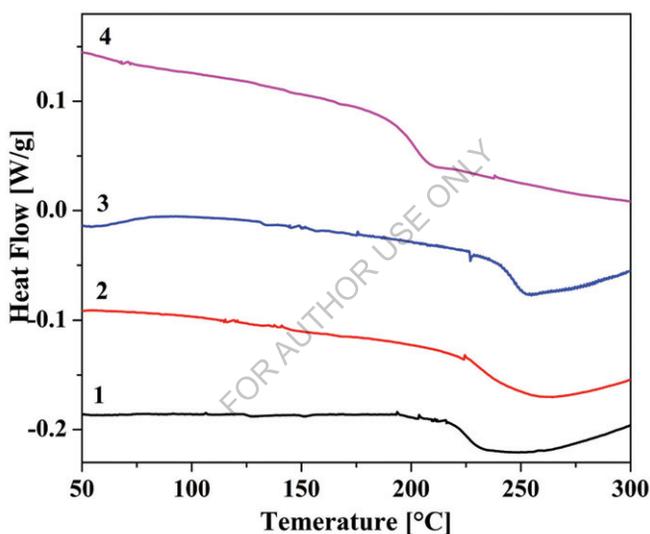


Rysunek 2A.10 Krzywa TGA poliamidów HPA-1 do HPA-4.

Temperaturę zeszklenia (T_g) poliamidów oceniano za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wartości T_g uzyskano na podstawie drugich skanów grzejnych próbek poliamidów z prędkością grzania 10°C/min. Krzywe DSC odtworzono na rys. 2A.11, a wartości T_g podano w tabeli 2A.3.

T_g poliamidów zawierających cząsteczkę kardo cyklopentylidenu mieściły się w przedziale 196°C-245°C. Wzrastająca kolejność T_g odpowiada wzrostowi sztywności diaksu. Poliamid HPA-4 wykazuje najniższą wartość T_g (196°C) ze względu na trójfluorometyłowe podstawniki monomeru diacynu, które utrudniają upakowanie łańcucha i zwiększają objętość swobodną. HPA-3 wykazywał

najwyższą wartość T_g (245°C) wśród serii poliamidów ze względu na strukturę diaku. Wyniki te są uzasadnione i można je przypisać faktowi, że cząsteczka kardo cyklopentylidenu i wiszące grupy metylowe wzdłuż polimerowego szkieletu, który działa jak wewnętrzny plastyfikator, zwiększają wolną objętość i tym samym zwiększają ruchliwość segmentową, co powoduje redukcję T_g . Duża różnica w T_g i temperaturze rozkładu poliamidów oferuje szerokie okno przetwarzania.

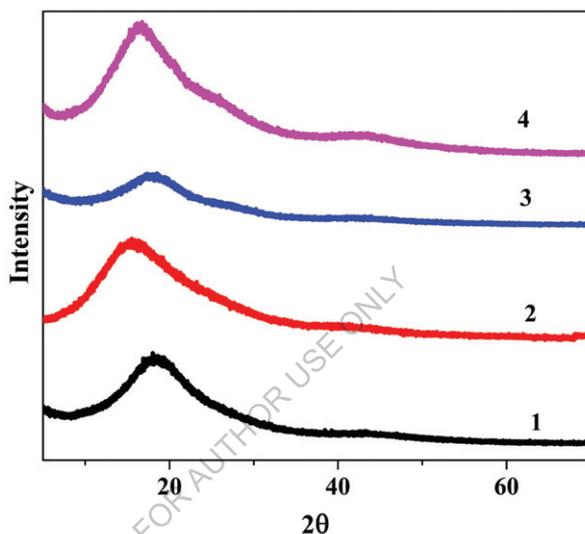


Rysunek 2A.11 Krzywa DSC poliamidów HPA-1 do HPA-4.

Dyfraktogramy rentgenowskie poliamidów otrzymanych z 1, 1-bis [4-(4-amino 3-metylofenoksy)fenylu] cyklopentanu i kwasów aromatycznych przedstawiono na rys. 2A.12.

Dyfraktogramy rentgenowskie wszystkich polimerów wykazywały szeroką aureolę w obszarze szerokokątnym (przy ok. $2\theta \approx 20^{\circ}$) wskazując, że wszystkie polimery miały charakter amorficzny. Wynik ten można wyjaśnić obecnością

zawieszonych grup metylowych i cząsteczki kardo cyklopentylidenu w szkielecie polimeru, które utrudniały upakowanie łańcuchów polimerowych i zmniejszały siły międzycząsteczkowe, powodując tym samym spadek krystaliczności. Zachowanie to było dobrze wspomagane przez rozpuszczalność polimerów.



Rysunek 2A.12 Krzywa XRD poli(eteroamidów)s HPA-1 do HPA-4

2A.3 Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników sporządzono następujące podsumowanie i wnioski.

- Zsyntetyzowano nowy monomer 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan (BAMPC), który scharakteryzowano technikami stałej fizycznej, IR, NMR i spektralnej masy.
- Seria nowych poliamidów (HPA-1 do HPA-4) zawierających zawieszoną grupę metylową i cząsteczkę kardo cyklopentylidenu została zsyntetyzowana

w wyniku bezpośredniej polikondensacji 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu i kwasów aromatycznych.

- Lepkości inherentne nowych poliamidów mieściły się w zakresie 0,41-0,50 dL/g wskazując na tworzenie się polimerów o średnim i dużym ciężarze cząsteczkowym.
- Stwierdzono, że poliamidy rozpuszczają się w DMF, DMAc, DMSO, NMP i *m-krezolu* w temperaturze pokojowej lub po ogrzaniu. Świadczy to o tym, że włączenie elastycznej grupy metylowej zawieszanej, wiązania eterowego i cząsteczki kardo cyklopentylidenu prowadzi do znacznej poprawy rozpuszczalności poliamidów.
- Wytrzymałe, przezroczyste i elastyczne folie z poliamidów mogą być odlewane z roztworu DMAc.
- Szerokokątne wzorce dyfrakcji rentgenowskiej wskazywały na amorficzny charakter poliamidów zawierających zawieszoną grupę metylową i kardo cyklopentylidenu.
- Wartości Td dla poliamidów mieściły się w zakresie 401-472°C, wskazując na dobrą stabilność termiczną poliamidów.
- Wartości Tg poliamidów mieściły się w przedziale 196-245°C. Zmniejszenie wartości Tg poliamidów można przypisać obecności cząsteczki kardo cyklopentylidenu, wiszących grup metylowych, a także cukrów handlowych stosowanych w polimeryzacji.
- Duża różnica w Tg i temperaturze rozkładu poliamidów oferuje szerokie okno przetwarzania dla tej nowej serii poliamidów.

Rozdział 2B

Synteza i charakterystyka Co-Poly(eteroamidów) na podstawie metylowych substytutów monomerów diamentowych metodą polikondensacji w niskiej temperaturze.

FOR AUTHOR USE ONLY

W ostatnich latach podjęto szereg działań mających na celu poprawę przetwarzalności i rozpuszczalności poliamidów poprzez chemiczną modyfikację ich struktury. Te strukturalne zmiany mogą być wywołane albo przez produkcję nowych diamentów, albo przez syntezę nowych diamentów, które ostatecznie tworzą szkielet polimeru. Wcześniejsze badania wykazały, że włączenie do szkieletu poliamidów takich grup kardo jak cykłododecylden [170,171], adamantyna [172,173], trójcyklo [5.2.1.0], dekan [174,175], *tert-butylocykloheksylden* [176] daje w efekcie polimery o zwiększonej rozpuszczalności z zachowaniem wysokiej stabilności termicznej. W niniejszej pracy przedstawiono syntezę i charakterystykę kopoli(eteroamidów) z nowo otrzymanego monomeru kardo-diaminy, mianowicie 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BAMPC) oraz handlowego IPC/TPC.

2B. 1 Eksperymentalny

2B.1.1 Materiały

Chlorek izoftaloiolu (IPC) i chlorek tereftaloiolu (TPC) zostały zakupione od Sigma Aldrich i wykorzystane w postaci, w jakiej zostały otrzymane.

Węgiel litu suszony pod próżnią w temperaturze 150°C przez 6 godzin.

2B. 1.2 Synteza dieter-diaminy z podstawnikiem metylowym

Ten sam monomer Dieter-diamina, tj. 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan zsyntetyzowany w 2A.1.2 został wykorzystany do syntezy kopoli(eteroamidów).

2B. 1.3 Synteza kopoli(eteroamidów)s z 1, 1-bis [4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL z trzema szyjkami, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, wlot gazu azotowego, osłonę z chlorku wapnia i osłonę termiczną, do kolby dodano 0,464 g (0,001mol) 1, 1-bis[4-(4-aminofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan (BAMPC) i 3 mL suchego DMAc. Mieszaninę mieszano w atmosferze azotu do całkowitego rozpuszczenia.

Mieszaninę reakcyjną schładzano do temperatury -15°C za pomocą mieszaniny lodu i soli. Następnie dodano 0,203 g (0,001 mol) chlorku tereftaloilu w dwóch partiach i mieszano przez 2 h w temperaturze 0°C i 12 h w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną neutralizowano 0,075 g (0,00104 mol) węglanu litu i podgrzewano w temperaturze 80°C przez 20 min. Następnie odgazowano ją w próżni, a polimer wytrącono, wlewając lepki roztwór polimeru do nadmiaru szybko mieszanego metanolu. Wytrącony polimer był filtrowany, przemywany wodą, a następnie metanolem. Suszono go w temperaturze 80°C w próżni przez 6 h. Wydajność polimeru (CPA-1) wynosiła 99%, a jego lepkość właściwa 0,83 dL/g.

Pozostałe kopolie (eteroamidy) CPA-2 do CPA-5 zostały zsyntetyzowane przy użyciu podobnej procedury, w której w mieszaninie różnych proporcji molowych (TPC) i (IPC) były polikondensowane za pomocą BAMPC.

Widmo IR

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

CPA 3: 3297 (rozciągnięcie N-H), 2970, 2865, 1649(C=O), 1602, 1225, 1182, 722 cm^{-1}

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

2B.2 Wyniki i dyskusja

Poliamidy aromatyczne mają wartość rynkową, ponieważ włókna i folie z tych polimerów nie tylko posiadają doskonałe właściwości fizyczne w temperaturze pokojowej, ale także zachowują swoją wytrzymałość i doskonałą reakcję na obciążenia w podwyższonych temperaturach przez długi czas. Większość tych poliamidów jest syntetyzowana z aromatycznych diamentów i aromatycznych chlorków diaksu metodą polikondensacji w niskiej temperaturze roztworu. Wiele z tych termicznie stabilnych polimerów jest trudnych do przetworzenia ze względu na ich ograniczoną rozpuszczalność. Podjęto kilka prób modyfikacji

poliamidów aromatycznych w celu uzyskania doskonałej rozpuszczalności i stabilności termicznej.

W niniejszej pracy przygotowano i wykorzystano jako elementy konstrukcyjne do syntezy homo- i kopoliamidów z TPC/IPC diaminę zawierającą cząsteczkę cyklopentylidenu, tj. 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentan (BAMPC), zawierającą podstawnik metylowy, pierścień kardo cyklopentylidenowy i wiązania eteryczne.

2B.2.1 Synteza cyklopentanu 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

Nowy bis (eter-amina) viz, 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan (BAMPC) został wyprodukowany z cyklopentanonu w wielu etapach (**schemat 2A.1**), jak opisano w **rozdziale 2A**.

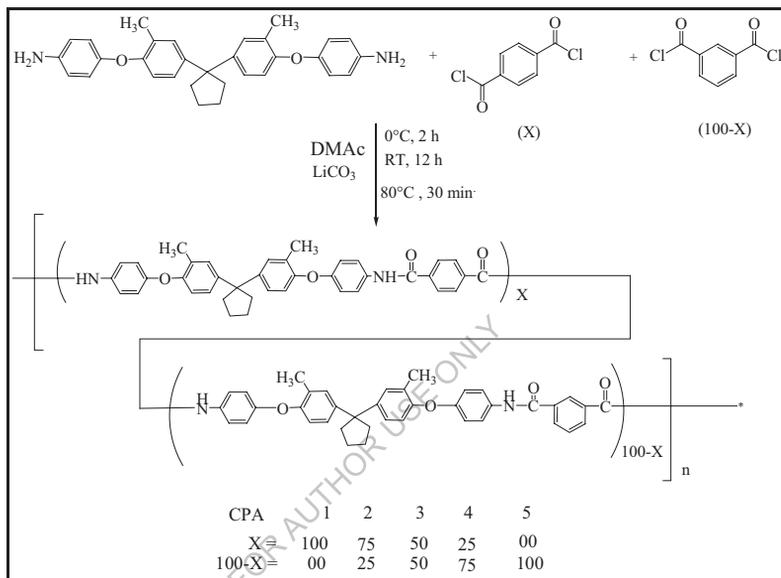
1, 1-bis (4-hydroksy 3-metylofenylo) cyklopentan otrzymano w sposób opisany w **rozdziale 2A**. Cyklopentan 1, 1-bis [4-(4-nitro-fenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentan (BMNPC) zsyntetyzowano przez kondensację 1, 1-bis(4-hydroksy 3-metylofenylo) cyklopentanu z 4-chloro nitrobenzenem. Strukturę (BMNPC) potwierdzono za pomocą widm IR, ^{1H} NMR.

1, 1-bis [4- (4-aminofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan (BAMPC) otrzymano poprzez katalityczne uwodornienie bis (eter-nitro) związku BMNPC za pomocą katalitycznej redukcji Pd/C. Strukturę nowego bis(eteru-aminy) (BAMPC) potwierdzono za pomocą IR, ^{1H} NMR, ^{13C} NMR i widm masowych.

2B.2.2 Synteza kopolii(eteroamidów)s z 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

Kopoli(eteroamid)s zawierające cząsteczkę kardo cyklopentylidenu i grupy metylowe zsyntetyzowano w niskotemperaturowej reakcji polikondensacji 1, 1-bis[4-(4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu i IPC i/lub TPC w DMAc w temperaturze pokojowej (**schemat 2B.1**). Stosunki pokarmowe IPC/TPC wahały się od 25% do 100%. Otrzymane polimery wytrącano przez wlanie lepkich roztworów do metanolu.

Wydajność i lepkość kopolii (eteroamidów) przedstawiono w **tabeli 2B.1**. Wszystkie polimery otrzymano z dobrą wydajnością (98-99%). Lepkości właściwe polimerów mieściły się w zakresie od 0,81 do 0,84 dL/g; wskazują one na tworzenie się polimerów o dużym ciężarze cząsteczkowym.



Schemat 2B.1 Synteza poli(eteroamidów)s z 1, 1-bis [4-(4-aminofenoksy)- 3-metylofenylo] cyklopentanu

Charakterystyka strukturalna

Kopoliamidy charakteryzowały się FT-IR. Reprezentatywne widmo FT-IR poliamidu CPA-1 na podstawie 1, 1-bis [4- (4-amino fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu i TPC przedstawiono na rys. **2B.1**. Widmo FT-IR poliamidu wykazało częstotliwość rozciągania -NH jako szerokie pasmo przy 3297 cm⁻¹. Pasma amidowo-I, związane z drganiami rozciągającymi grupy karbonylowej, wystąpiło przy 1666 cm⁻¹. Pasma amidowe II, przypisywane sprzężeniu zgięcia -N-H, pojawiło się w 1491 cm⁻¹.

Tabela 2B.1 Wydajność i lepkość kopolimerów (eteroamidów)

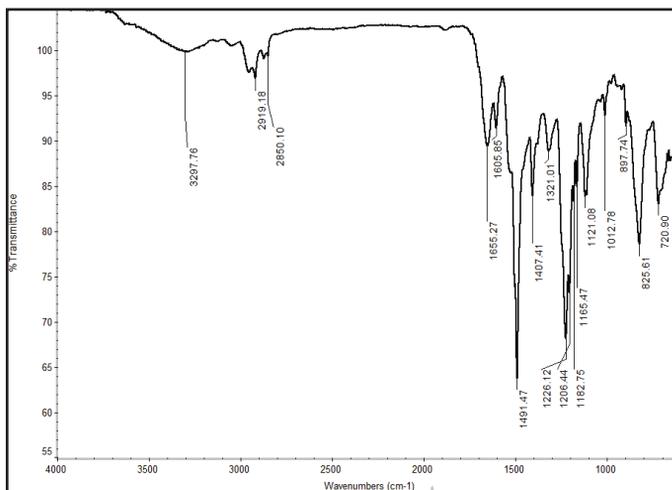
Polimer	Monomowie			Wydajność %	Lepkość nieodłączna a dL/g ^a
	Diamina (BAMPC) mol %	TPC mol%	IPC mol %		
CPA-1	100	100	0	99	0.83
CPA-2	100	75	25	98	0.84
CPA-3	100	50	50	99	0.82
CPA-4	100	25	75	99	0.83
CPA-5	100	0	100	99	0.81

^a Lepkość wewnętrzna zmierzono przy stężeniu 0,5 % (W/V) w DMF w temp. 30°C.

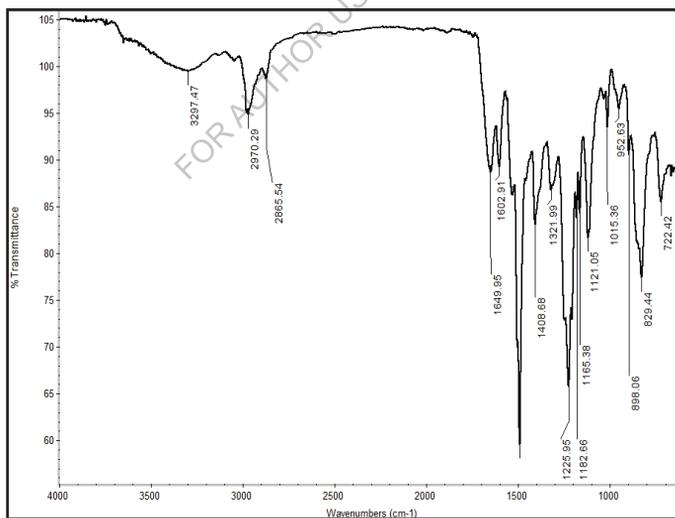
Polimer CPA-3 (rys. 2B.2) wykazywał podobne pasma absorpcji przy 3297 (rozciąganie N-H), 1501 (zginanie N-H), 1649 cm⁻¹ (rozciąganie amidowe C=O).

Widmo FT-IR poliamidu CPA-5 na bazie 1, 1-bis [3-metylo-4-(4-amino fenoksy)fenylo] cyklopentanu i IPC przedstawiono na rys. 2B.3. Widmo FT-IR poliamidu wykazało częstotliwość rozciągania -NH jako szerokie pasmo przy 3306 cm⁻¹. Pasma amidowo-I, związane z drganiami rozciągającymi grupy karbonylowej, występowało w zakresie 1660 cm⁻¹. Pasma amidowe II, przypisywane sprzężeniu zgięcia -N-H, wystąpiło w zakresie 1536 cm⁻¹.

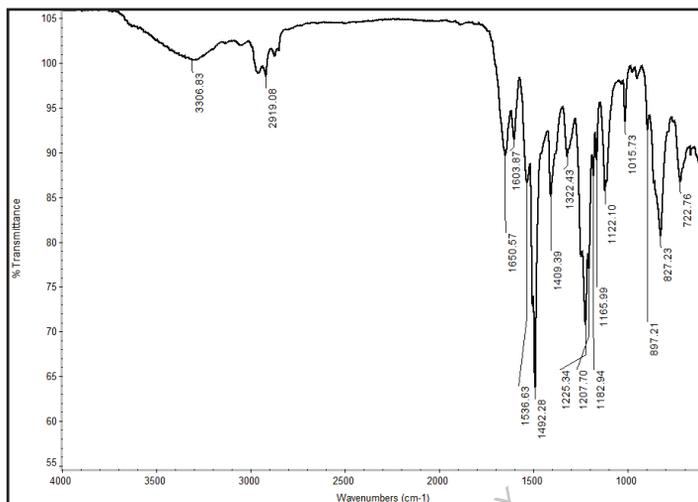
Wszystkie pozostałe poli(eteroamidy)s CPA-1, CPA-3 i CPA-5 również wykazywały silną charakterystykę pasm absorpcji przy około 1225 i 1182 cm⁻¹ (asymetryczne i symetryczne rozciąganie C - O -C, ze względu na grupę eteru).



Rysunek 2B.1 Widmo promieniowania FT-IR dla CPA-1



Rysunek 2B.2 Widmo promieniowania FT-IR dla CPA-3



Rysunek 2B.3 Widmo promieniowania FT-IR dla CPA-5

2B.2.3. 2B.2.3. Właściwości poli(eteroamidów)

Rozpuszczalność poliamidów

Rozpuszczalność poliamidów badano w kilku rozpuszczalnikach organicznych przy stężeniu 3 % masowych (w/v), a dane podsumowano w tabeli 2B.2.

Tabela 2B.2 Zachowanie rozpuszczalności poli(eteroamidów) s

Polimer	Rozpuszczalniki							
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pirydyna	THF	DCM	C.H2SO4
CPA-1	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-2	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
CPA-4	+	+	+	+	-	-	-	+
CPA-5	+	+	+	+	-	-	-	+

- + : Rozpuszczalny ; - : nierozpuszczalny podczas ogrzewania;
 ± : Trudno rozpuszczalny

Kopoliamidy uznano za rozpuszczalne w DMF, DMAc, DMSO, NMP, pirydynie i conc. H₂SO₄ w temperaturze pokojowej i nierozpuszczalne w DCM i THF. Wyjątkowo opisano, że poliamidy pochodzące z BAMPC z TPC rozpuszczają się w pirydynie w temperaturze pokojowej, natomiast poliamidy z BAMPC z IPC są nierozpuszczalne w pirydynie. Wyniki te wskazują, że włączenie cząsteczki kardo cyklopentylidenu i wiszącej grupy metylowej zaburzyło zamknięte upakowanie łańcuchów polimerowych.

Tak więc lepsza rozpuszczalność tych kopolimerów (eteroamidów); zgodnie z oczekiwaniami; może być przypisana wprowadzeniu cząsteczki kardo cyklopentylidenu, elastycznego związku eteru i wiszącej grupy metylowej w polimerowym szkielecie.

Właściwości termiczne poliamidów

Zachowanie cieplne polimerów oceniano za pomocą termogravimetrii dynamicznej oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej. **Tabela 2B.3** zawiera dane termiczne, takie jak temperatura zeszklenia (T_g), temperatura utraty 10 % Wt (T_d) oraz ciężar resztkowy w temperaturze 900°C.

Tabela 2B.3 Właściwości fizyczne poli(eteroamidów)

Polimer	Zachowania termiczne			
	Ti °C	Td °C	Reszta Wt % przy 900°C	Tg °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

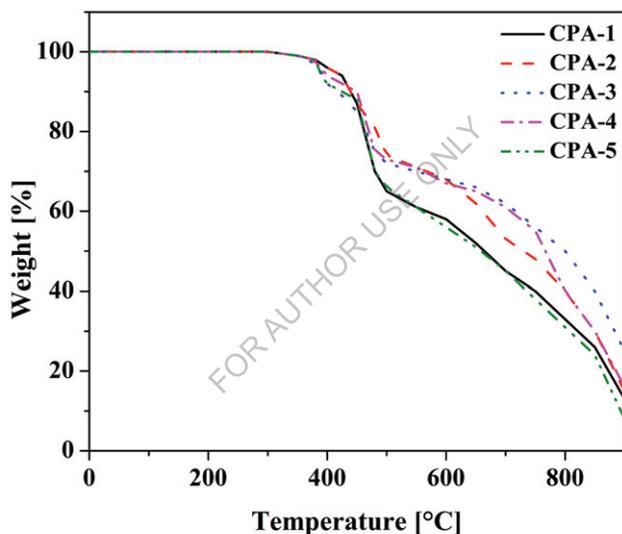
^b Temperatura, w której TG zarejestrował początek rozkładu przy prędkości grzania 10°C/min.

Tg- Temperatura zeszklenia określana przy drugim nagraniu przez DSC przy szybkości nagrzewania 10°C/min.

Td - Temperatura rozkładu 10 %.

Ti- Początkowa temperatura rozkładu

Stabilność termiczną poliamidów określono metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) przy szybkości grzania 10°C/min w atmosferze azotu. Krzywe TG poliamidów pokazano na **rysunku 2B.4**.

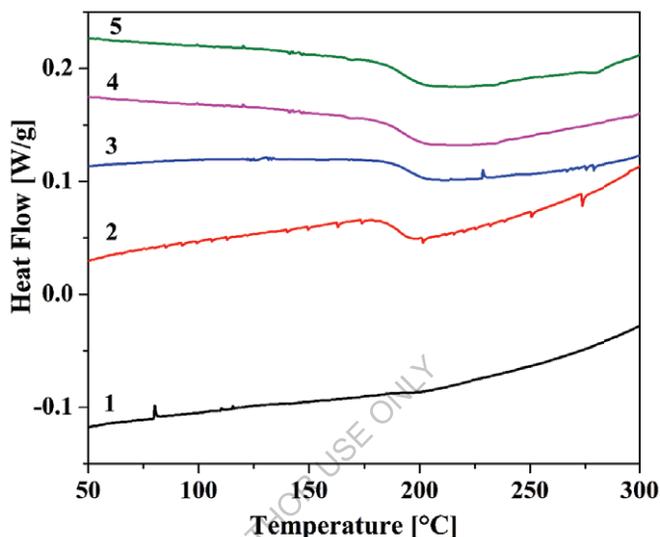


Rysunek 2B.4 Krzywa TGA poli(eteroamidów)s CPA-1 do CPA-5.

Wartości Td uzyskane z krzywych TG dla poliamidów mieściły się w zakresie 418-458°C, wskazując na ich dobrą stabilność termiczną. Początkowy zakres dekompozycji mieścił się w przedziale 298-310°C. W przypadku poliamidów wartość Td wynosiła 418-458°C. Masa pozostałości poliamidów po ogrzaniu do 900°C w azocie mieściła się w zakresie 8-28%. Taką dobrą stabilność termiczną

polimerów można przypisać strukturze nowego monomeru diaminy i chlorku diaksu.

Krzywe DSC poli(eter-amid) z BAMPC pokazano na **rys. 2B.5**.

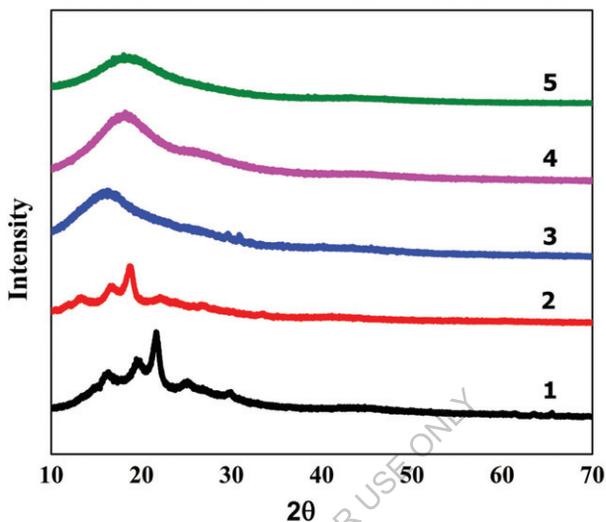


Rysunek 2B.5 Krzywa DSC poli(eteroamidów)s CPA-1 do CPA-5.

Temperatura zeszklenia kopolii (eteroamidów) mieści się w zakresie od 189°C do 197°C. Krzywe DSC dla wszystkich polimerów wykazały podobny trend z prawie takimi samymi wartościami dla Tg. Poliamid CPA-1 wykazywał wyższą wartość Tg ze względu na para katenizację TPC. Poliamid CPA-5 wykazywał niższe wartości Tg, co przypisuje się meta katenacji IPC.

Szerokokątne wzory dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) poliamidów zawierających grupy kardo cyklopentylidenowe pokazano na **rys. 2B.6**. Kopolii(eteroamidy) wykazywały szeroką aureolę w zakresie $2\theta \approx 10-20^\circ$, wskazując na ich charakter amorficzny do częściowo krystalicznego. Poliamid (CPA-1) pochodzący z BAMPC z TPC obserwowanym jako częściowo krystaliczny w przeciwieństwie do IPC (CPA-5). Najwyraźniej wprowadzenie do poliamidu cząsteczki kardo cyklopentylidenu, wiązania eteru i wiszących grup

metylowych zaburza gęstość upakowania łańcucha, co powoduje, że mają one charakter amorficzny.



Rys. 2B.6 Krzywa XRD kopolimerów CPA-1 do CPA-5.

2B.3 Podsumowanie i wnioski

- Za pomocą niskotemperaturowego roztworu polimeryzacyjnego zastosowano nowy bis (eter-amina); BAMPC poddano polimeryzacji IPC i/lub TPC w różnych proporcjach molowych w rozpuszczalniku DMAc w celu syntezy nowej serii kopolimerów (eter-amid) CPA1 do CPA-5.
- Lepkości wewnętrzne tych poliamidów mieściły się w zakresie od 0,81 do 0,84 dL/g, wskazując na osadzanie się umiarkowanie dużych mas cząsteczkowych.
- Rozpuszczalność poli(eteroamidów) badano w różnych rozpuszczalnikach. Wszystkie polimery były rozpuszczalne w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych tj. DMF, DMSO, DMAc, NMP itp. Polimery te rozpuszczały się również w pirydynie i gorącym m-krezolu. Polimery te rozpuszczały się również w pirydynie i gorącym m-krezolu. Polimery te były lepiej

rozpuszczalne ze względu na losowy, nieuporządkowany układ i mniej krystaliczny (tj. bardziej amorficzny) charakter. Przypisuje się to elastyczności układu spowodowanej zwiększoną ruchomością segmentów molekularnych, gdy amorficzne polimery wchodzą w interakcję z rozpuszczalnikiem. Wprowadzenie BAMPC znacznie zwiększyło rozpuszczalność. W ten sposób podejście polegające na włączeniu BAMPC było bardziej skuteczne w poprawie rozpuszczalności polimerów w rozpuszczalnikach organicznych, ponieważ dawało ono cząsteczkę eteru i metylu zawierającą kardo cyklopentyliden.

- Temperatura zeszklenia poli(eteroamidów)s (189°C do 197°C) może umożliwić przetwarzanie polimeru powyżej 197°C.
- Stabilność termiczną poli(eteroamidów) oceniano za pomocą dynamicznej analizy termogravimetrycznej w atmosferze azotu, a wszystkie polimery wykazywały 10% ubytek masy w zakresie od 418°C do 458°C.
- Schemat dyfrakcji rentgenowskiej polimerów sugerował, że wprowadzenie grupy kardo cyklopentanowej, grupy metylowej wiszącej, wiązania eteru i kopolimeryzacji (z udziałem TPC, IPC; para-para i meta-meta katenizacji) mogło zakłócić regularność łańcucha i upakowanie, prowadząc do amorficznego charakteru. Powyższe obserwacje potwierdzają również właściwości rozpuszczalności badanych polimerów.

Rozdział 2C

Synteza i charakterystyka Kopolimerów (estramidów) na podstawie Monomeru Diestera-Diaminy

FOR AUTHOR USE ONLY

Poliamidy aromatyczne (aramidy) mają doskonałą wytrzymałość mechaniczną i odporność na wysokie temperatury. Jednak ich nierozpuszczalność i ograniczona rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych ogranicza ich zastosowanie [177-181], dlatego też podjęto wiele wysiłków w celu zaprojektowania budowy chemicznej sztywnej aromatycznej kości grzbietowej z pewnymi alifatycznymi lub heterocyklicznymi wiązaniami, aby uzyskać aramidy, które można przetwarzać konwencjonalnymi technikami [182,183]. Próby w tym zakresie obejmują wprowadzenie do łańcucha polimeru elastycznych wiązań, m, m'-wiązań i nieporęcznych grup wiszących, nieklanowego uformowania, co prowadzi do zmniejszenia krystaliczności [184-186]. Zmiany te obniżają temperaturę topnienia i prowadzą do powstawania rozpuszczalnych i amorficznych polimerów, które mogą mieć zastosowanie w obszarach membran do separacji gazów, inżynierii, folii, powłok, tworzyw sztucznych, mieszanin polimerowych i kompozytów [187-188]. Badania koncentrowały się na wprowadzeniu zarówno estrów, jak i nieporęcznych grup pendantowych wzdłuż kręgosłupa aramidów w celu zminimalizowania kompromisu pomiędzy przetwarzalnością a użytecznymi właściwościami aramidów. Wiadomo, że wprowadzenie wiązań estrowych zwiększa przetwarzalność i ciągliwość polimerów aromatycznych bez znaczącego zmniejszenia ich stabilności termicznej [189-192]. Ponadto, włączenie grupy cardo może zmniejszyć wiązanie wodorowe i interakcje między łańcuchami w poliamidach i generalnie zaburzyć współpłaszczyznowość jednostek aromatycznych w celu zmniejszenia gęstości upakowania i krystaliczności [193-196]. Powinno to poprawić rozpuszczalność [197-198].

W niniejszym badaniu zsyntetyzowano nową, meta-aromatyczną diamentową kardo, zawierającą cząsteczkę cyklopentylidenu, 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenylo)cyklopentan; m-BAPCP, (III), którą scharakteryzowano technikami spektralnymi. Z (III) zsyntetyzowano szereg poli(estrów- amidów) metodą

niskotemperaturowej polikondensacji roztworu z różnym udziałem molowym IPC i TPC. Polimery scharakteryzowano za pomocą pomiaru widm FT-IR, rozpuszczalności, lepkości właściwej, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz wzoru dyfrakcji rentgenowskiej w celu zbadania wpływu wprowadzenia cząsteczki kardo cyklopentylidenu i związku estrowego oraz struktury aromatycznego chlorku diaksu do polimerowego szkieletu. Wykazano, że włączenie do szkieletu polimeru zarówno jednostek kardo cyklopentylidenu jak i estru jest skuteczną drogą do zwiększenia rozpuszczalności aramidów przy zachowaniu wysokiej stabilności termicznej.

2C. 1 Eksperymentalny

2C. 1.1 Materiały

- Fenol, kwas 4-nitrobenzoesowy, lodowaty kwas octowy, Conc. kwas solny zostały zakupione od S.D. i wykorzystane w postaci gotowej do odbioru.

2C. 1.2 Synteza monomeru diestrowo-diaminowego

2C.1.2.1 Synteza chlorku m- nitrobenzoilu (MNBC).

W kolbie z okrągłym dnem o pojemności 100 ml wyposażonej w chłodnicę zwrotną i osłonę z chlorkiem wapnia umieszczono 20 g (0,12 mol) kwasu m-nitrobenzoesowego (MNBA) i 35 mL (0,48 mol) chlorku tionylu. Mieszaninę wymieszano z mieszałem magnetycznym i dodano 4 mL formamidu dimetylu. Mieszaninę podgrzewano w temperaturze 80°C przez 5 godzin, aby uzyskać klarowny roztwór. Nadmiar chlorku tionylu usunięto w drodze destylacji, a śladowe ilości chlorku tionylu usunięto azeotropowo przy użyciu suchego benzenu. Pozostałość rozpuszczono w suchym heksanie i szybko przefiltrowano pod wpływem azotu, a przesącz poddano destylacji w celu usunięcia heksanu. Pozostałość chlorku kwasu (PNBC) oczyszczono w procesie destylacji próżniowej, a destylat poddano rekrytalizacji z suchego heksanu.

Wydajność: 81 %

M.P.: 74-76°C (Lit. 75°C).

2C. 1.2.2 Synteza 1, 1-bis (4-hydroksyfenylo) cyklopentanu (BHPP) (I)

W kolbie z dnem okrągłym o pojemności 500 mL wyposażonej w osłonę termiczną, skraplacz i mieszadło magnetyczne umieszczono 141 g (1,5mol) fenolu i 21 g (0,25 mol) cyklopentanonu. Do tego roztworu dodano 100 mL stężonego 36 % HCl i 50 mL lodowatego kwasu octowego. Powstałą mieszaninę reakcyjną mieszano przez 8 h w temp. 45°C i przechowywano przez noc w temperaturze pokojowej. Następnie przez filtrację wyizolowano różowy barwnik i przemyto go gorącą wodą do momentu uwolnienia go od fenolu i kwasu. Surowy bisfenol (I) został oczyszczony przez rozpuszczenie w temperaturze pokojowej w minimalnej ilości 2 M NaOH, a otrzymany roztwór przefiltrowano w celu usunięcia produktu gumowego. Filtrat zakwaszono conc. HCl w celu uzyskania wytrąconego osadu. Wytrącony osad przefiltrowano, przemyto wodą do uzyskania stanu wolnego od kwasów i wysuszono. Ostatecznie z mieszaniny metanolu i wody wytrącono surowy bisfenol, uzyskując słabo różowe, lśniące kryształki.

Wydajność: 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 Synteza cyklopentanu 1, 1-bis(3-nitrobenzoylooksyfenylo) (BNPC) (II)

1, 1- bis (4-hydroksyfenylo)cyklopentan (BHPP) (10,16 g, 0,04 mol) rozpuszczono w 120 mL suchego N, N- octamidu dimetylu (DMAc); a aminę trietylu (12 mL, 0,088 mol) wymieszano w kolbie okrągłodennej o pojemności 500 mL z trzema szyjkami, wyposażonej w rurkę ochronną z chlorkiem wapnia, skraplacz, osłonę termiczną i mieszadło magnetyczne. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury 5°C i dodano roztwór chlorku 3-nitrobenzoilu (15,6 g; 0,084 mol) w DMAc (40 mL) w ilości ok. 1 h. Po całkowitym dodaniu mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej

przez 1 h i w temperaturze 80°C przez 8 h. Następnie wlać do 600 mL wody. Osad zebrano przez filtrację, dokładnie przemyto wodą, metanolem i wysuszono. Produkt miał jasnożółtą barwę.

Wydajność: 19,90 g (90 %)

M.P.: 186-188°C.

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

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 Synteza 1, 1-bis(3-aminobenzoyloksyfenylu) cyklopentanu (BABPC) (III)

Mieszaninę 13,80 g (0,025 mol) związku bis(ester-nitro) BNPC i 0,284 g 10% Pd/C w 150 ml DMAc mieszano w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem wodoru 4 kg/cm². Postęp reakcji był nadzorowany przez TLC. Czas całkowitej konwersji dinitro do diaminu wynosił ok. 30 h. Roztwór przefiltrowano w celu usunięcia katalizatora, a otrzymany filtrat wlać do 700 mL mieszanej wody w celu uzyskania jasnozielonego produktu, m-BABPC. Ostatecznie bis (estroamina) (m-BABPC) został poddany rekrystalizacji z mieszaniny DMF-metanolu, przefiltrowany przemyty metanolem i wysuszony.

Wydajność: 9,6 g (78 %)

M.P.: 264-266°C.

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

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* = 7,6 Hz, 4H), 7,06 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H), 6,96 (d, *J* = 7,8 Hz, 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 Synteza poli(estroamidów)s z 1, 1-bis(3-aminobenzoyloksyfenylu) Cyklopentanu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml z trzema szyjkami, wyposażonej w mieszadło magnetyczne, wlot gazu azotowego, osłonę z chlorku wapnia i osłonę termiczną, do kolby dodano 0,492 g (0,001mol) 1, 1-bis (3 aminobenzoyloxy fenylu) cyklopentan (m-BABPC) i 3 mL suchego DMAc. Mieszaninę mieszano w atmosferze azotu do całkowitego rozpuszczenia. Mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury -15°C za pomocą mieszanki lodowo-solnej. W dwóch partiach dodawano 0,203 g (0,001mol) chlorku tereftaloilu z ciągłym mieszaniem przez 2 godz. w temperaturze 0°C . Następnie mieszaninę mieszano przez 12 h w temperaturze pokojowej, a następnie neutralizowano 0,075 g (0,00104 mol) węglańku litu i ogrzewano w temperaturze 80°C przez 20 min. Następnie odgazowano go w próżni, a polimer wytrącono, dodając mieszaninę reakcyjną do nadmiaru szybko mieszanego metanolu. Wytrącony polimer był filtrowany, przemywany wodą, a następnie metanolem. Suszono go w temp. 80°C w próżni przez 6 h. Wydajność polimeru (PEA-1) wynosiła 100 %, a lepkość właściwa 0,46 dL/g. Pozostałe poli(estroamidy)s PEA-2 do PEA -5 wytwarzano stosując podobną procedurę, w której w mieszaninie o różnej zawartości mol % (TPC) i (IPC) polikondensowano za pomocą (m-BABPC).

2C.2 Wyniki i dyskusja

Diaminy są cennym budulcem do syntezy wysokosprawnych polimerów, w tym poliamidów i ich kopolimerów. Aby zwiększyć skuteczność tych wysokowydajnych polimerów, od dawna pożądanym celem było zaprojektowanie i przygotowanie diamentów, które produkują rozpuszczalne i przetwarzalne poliamidy bez nadmiernego poświęcania stabilności termicznej. Ponadto, kopolimeryzacja jest efektywnym podejściem do poprawy rozpuszczalności poliamidów [199-201]. Mimo że większość rozpuszczalnych polimerów została przygotowana w wyniku kombinacji modyfikacji

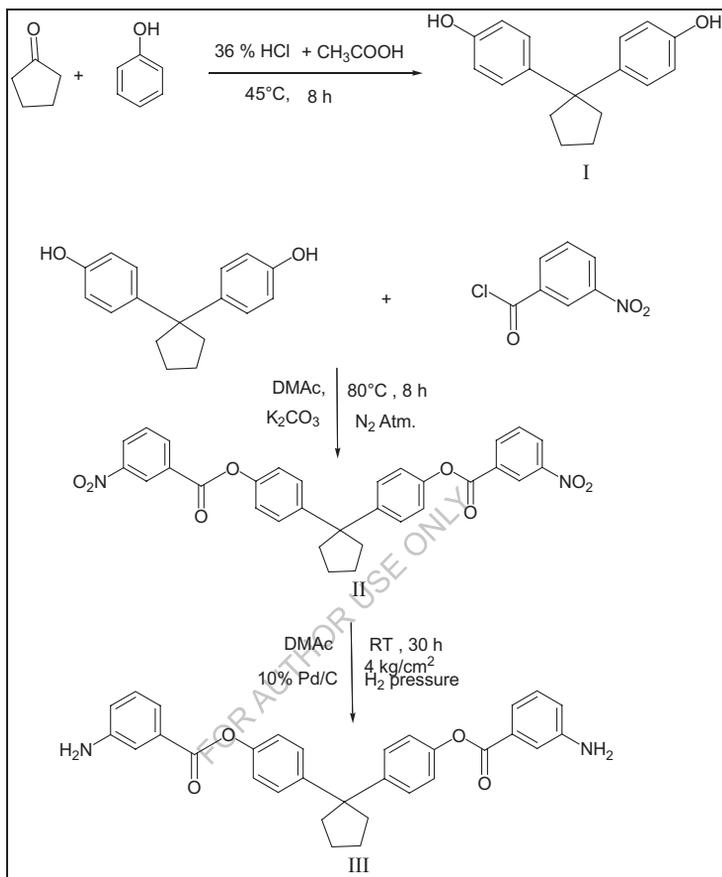
strukturalnych, wydaje się, że warunkiem koniecznym do ich rozpuszczalności jest elastyczne lub zagięte połączenie. Kopolimery posiadające wiązania eterowe i estrowe prowadzą do giętkości poliamidów, nie wykazując przy tym stabilności termicznej.

Głównym celem badań była poprawa rozpuszczalności nowych poliamidów poprzez zaprojektowanie i syntezę nowej diaminy. W związku z tym, w celu przygotowania elastycznej diaminy z wbudowaną grupą estrową, przeprowadzono szereg reakcji.

2C.2.1 Synteza cyklopentanu 1, 1-bis(3 aminobenzoyloxy fenylu)

Nowy diester-diamina, 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy phenyl) cyklopentan (III) (m-BABPC) był syntezowany z fenolu i cyklopentanonu w kilku etapach. (schemat 2C.1)

FOR AUTHOR USE ONLY

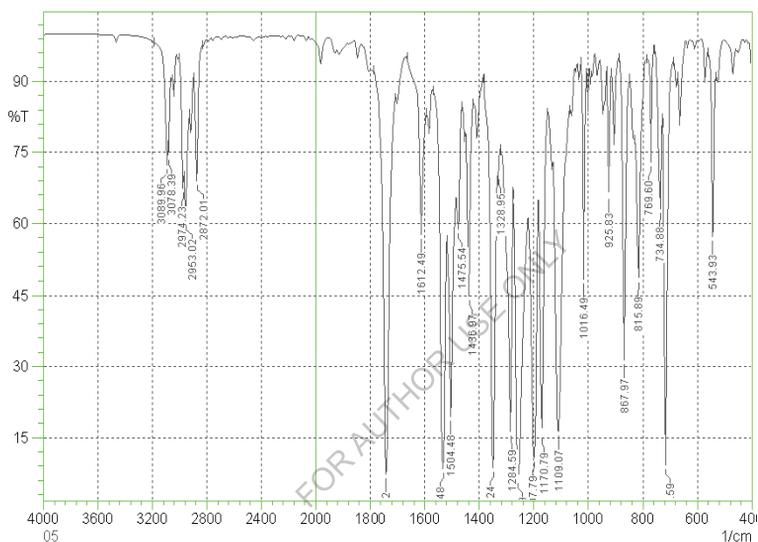


Schemat 2C.1 Synteza 1, 1-bis(3-aminobenzoyloksyfenylu) cyklopentanu (III)

Zsyntetyzowano 1, 1-bis(4-hydroksyfenylu) cyklopentan (I) poprzez reakcję fenolu z cyklopentanonem w obecności katalizatora kwasowego. Z kwasu m-nitrobenzoesowego (MNBC) i chlorku tionyłu zsyntetyzowano chlorek m-nitrobenzoesowy (MNBA).

1, 1-bis(3- nitrobenzoyloxy phenyl) cyklopentan (BNPC) (II) otrzymano w wyniku kondensacji BHPP z dwoma molami chlorku m- nitrobenzoilu. Strukturę nowego BNPC potwierdzono za pomocą widm IR, ¹H NMR.

Widmo podczerwone (II) wykazywało charakterystyczną absorpcję przy rozciąganiu karbonylowym ($>C=O$) 1742; rozciąganiu nitro ($-NO_2$) 1548, 1324 i rozciąganiu eteru ($C-O-C$) 1284, 1170 cm^{-1} (rys. 2C.1). Pasma absorpcji przy rozciąganiu 867 cm^{-1} i 702 cm^{-1} wynika z podstawienia meta-pierścienia aromatycznego.

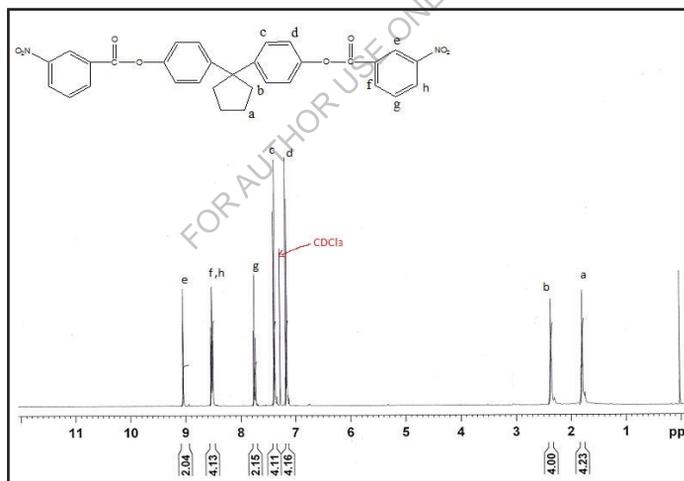


Rys. 2C.1 FT-IR 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloksyfenylo) cyklopentanu (II)

Widmo 1H NMR (rys. 2C.2) z (II) wykazało singlet w godzinach 9.04; 9.02; doublet w godzinach 8.54; 8.52; doublet doublet w godzinach 7.77; 7.75; 7.63 δ odpowiadające aromatycznym protonom pierścieni fenylu dołączonych do grupy nitrowej i w godzinach 7.48; 7.28; 7.18; 7.16 δ dla aromatycznych protonów pierścieni fenylu z cząsteczką cyklopentylidenu. Wartości szczytowe 2,36 i 1,80 δ odpowiadają protonowi alifatycznemu cząsteczki cyklopentylidenu.

Związek Bis (ester-nitro) (II) na uwodornieniu katalitycznym (Pd/C) dał 1, 1-bis (3-aminobenzoyloksyfenylo) cyklopentan (III) (m-BABPC). Strukturę bis (estro-aminy) (III) potwierdzono za pomocą widm IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT-135.

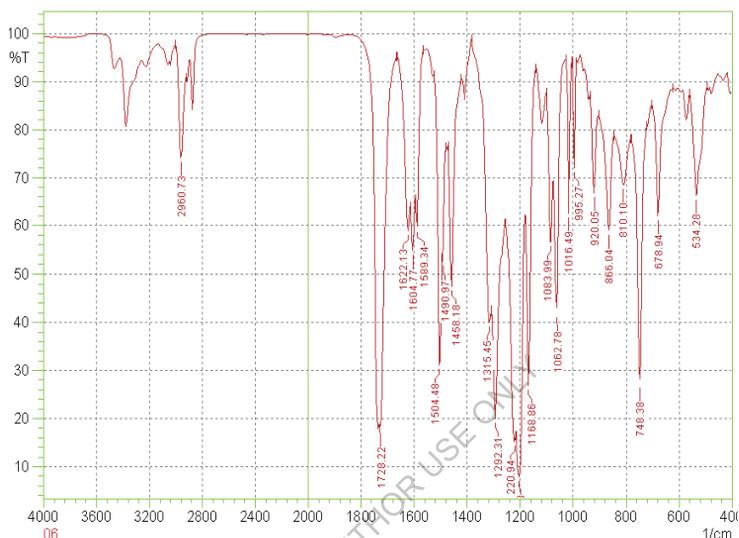
Widmo FT-IR m-bis(estro-aminy) (III) (rys. 2C.3) wykazywało charakterystyczne pasmo absorpcji przy rozciąganiu 1728 cm^{-1} (C=O). Widoczne były pasma absorpcji w zakresie 3440-3360 cm^{-1} (rozciąganie N-H) oraz 1220, 1168 cm^{-1} (rozciąganie C-O-C). Pasma przy 3010 cm^{-1} wynika z aromatycznego rozciągania C-H, a pasmo przy 2939 cm^{-1} z alifatycznego rozciągania C-H cząsteczki cyklopentanu. Pasma absorpcji przy 866 cm^{-1} i 748 cm^{-1} wynika z meta-podstawienia pierścienia aromatycznego.



Rys. 2C.2 ^1H NMR 1, 1-bis (3- nitrobenzoyloksyfenylo) cyklopentanu (II)

Widmo NMR protonu (Rysunek 2C.4) z (III) wykazywało aromatyczny sygnał protonu przy 7,59; 7,49; 7,24; 7,06; 6,86 δ zgodnie z oczekiwaniami z pożądanym wzorem całkowania i rozszczepiania. Sygnał grupy aminowej

pojawił się przy 5,12 δ . Piki o wartościach 2,30 i 1,68 δ odpowiadają protonom metylenowym cząsteczki cyklopentylidenu.

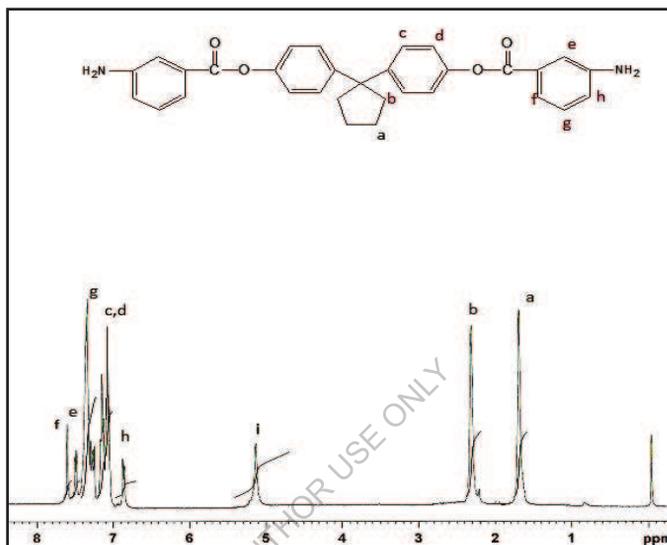


Rys. 2C.3 Widmo FT-IR 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy fenyl) cyklopentanu (III)

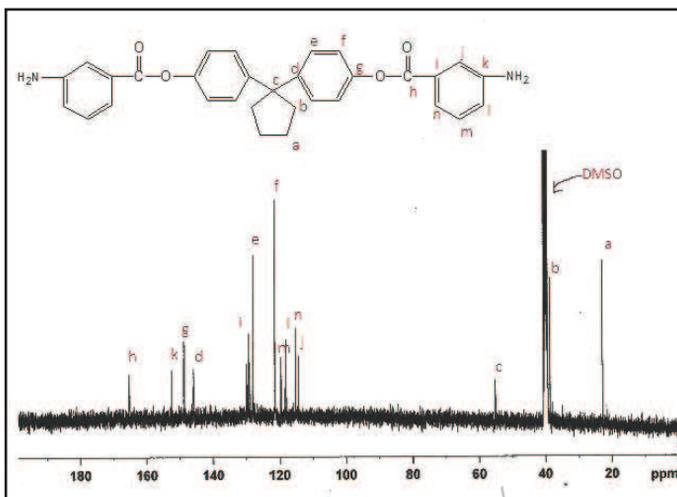
Widmo ^{13}C NMR (rys. 2C.5) z (III) przedstawiało czternaście sygnałów NMR do 14 rodzajów różnych atomów węgla. Sygnały NMR węgla karbonylowego występowały w zakresie 165,47 δ , natomiast węgla trzeciorzędowego w zakresie 152,61 (C-NH₂); 148,88, 146,08, 129,95 i 55,14 δ . Węglowodory CH występowały w zakresie 128,95, 127,99, 121,23, 119,64, 118,05, 115,31 δ , natomiast węgiel CH₂ dawał sygnały NMR w zakresie 38,65 i 22,82 δ potwierdzające tworzenie się związku aminowego.

Widmo DEPT-135 bis (ester - amina) również potwierdza strukturę (III), wszystkie węglowodory czwartorzędowe nie występowały w widmie, a szczyty węgla CH pojawiły się jako odwrócone (sygnały dodatnie) w 129,34, 127,97,

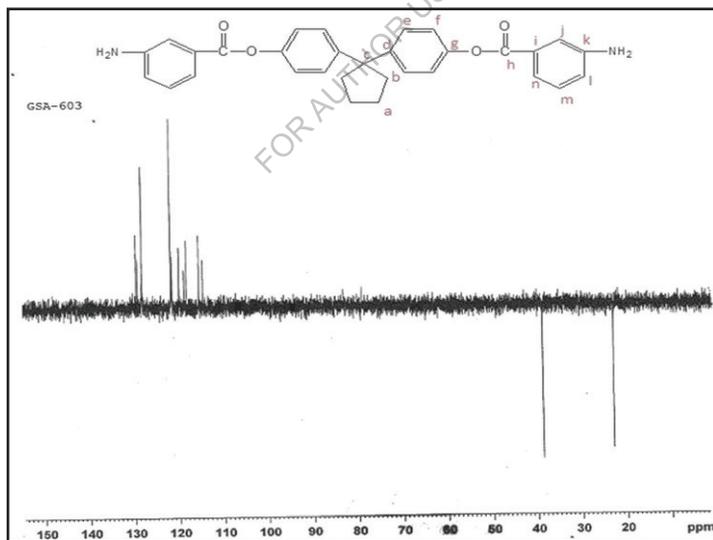
121,47, 114,39 δ i CH2 jako odwrócone (sygnały ujemne) w 38,65 i 22,82 δ .(Rysunek-2C.6)



Rys. 2C.4 ^1H NMR I, I-bis (3 aminobenzoyloksyfenylo) cyklopentanu
(III)



Rysunek 2C.5 ^{13}C NMR 1, 1-bis (3 aminobenzoyloksyfenylo) cyklopentanu (III)



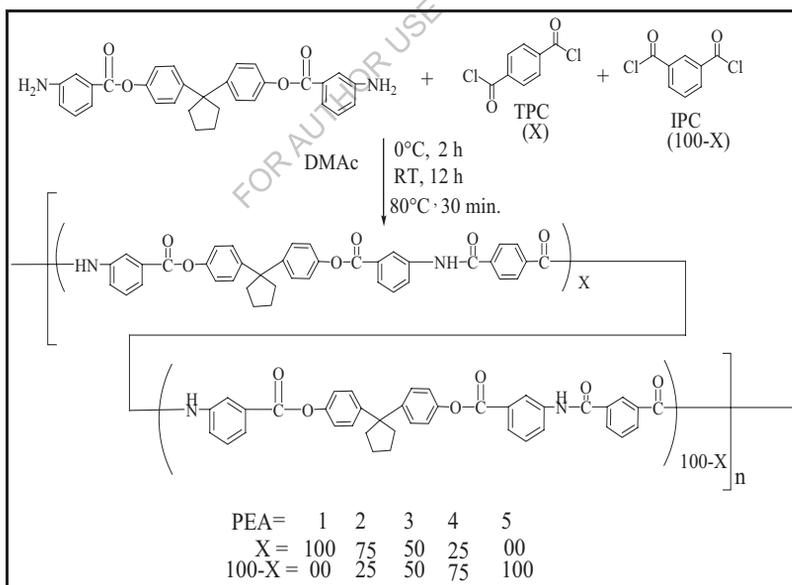
Rys. 2C.6 DEPT-135 cyklopentanu 1, 1-bis (3 aminobenzoyloksyfenylo) (III)

2C.2.2 Synteza poliestroamidów z 1, 1-bis(3-aminobenzoyloksyfenylu) cyklopentanu

Poli(estroamidy) aromatyczne (schemat 2C.2) syntetyzowano metodą kondensacji (m-BABPC), (III) z IPC i/lub TPC w różnych proporcjach molowych poprzez niskotemperaturową polimeryzację roztworu w DMAc. Polimeryzacja poprzedzona była płynnym otrzymaniem lepkiego roztworu. Otrzymane polimery wytrącano przez wlanie lepkich roztworów do metanolu.

2C.2.3 Właściwości poli(estroamidów)

Dane dotyczące mol %, wydajności i lepkości poli (estroamidów) z (m-BABPC), (III) przedstawiono w tabeli 2C.1. Wszystkie polimery otrzymano z dobrą wydajnością (98-100%). Lepkości właściwe polimerów mieściły się w zakresie od 0,30 do 0,46 dL/g, co wskazuje na tworzenie się polimerów o umiarkowanym do dość dużego ciężarze cząsteczkowym (tabela 2C.1).



Schemat 2C.2 Synteza poli(estrów-amidów) (PEA-1 do PEA-5)

Tabela 2C.1 Wydajność i lepkość poli(estroamidów) komuś

Polimer	Monomowie			Wydajność %	Lepkość nieodłączna dL/g ^a
	Diamina 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

^a Lepkość wewnętrzną zmierzono przy stężeniu 0,5% (W/V) w NMP w temperaturze 30°C.

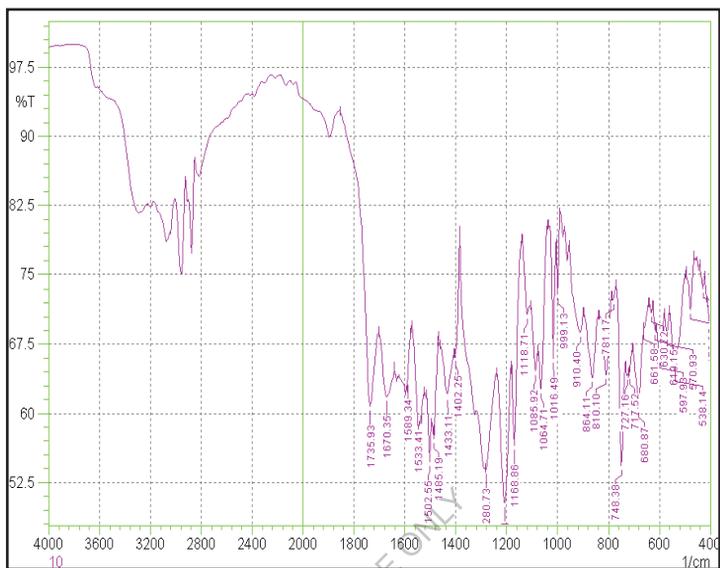
^b Polimeryzację przeprowadzono z użyciem 1 mmol m-BABPC (III) i 1 mmol TPC i/lub IPC.

Charakterystyka strukturalna

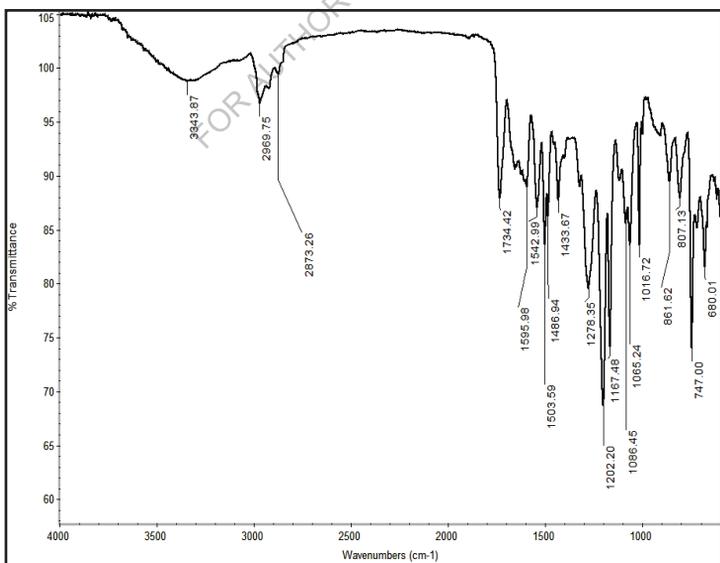
Cechy strukturalne poli (estroamidów) scharakteryzowano za pomocą spektroskopii FT-IR. Widmo podczerwone polimeru PEA-1 wykazywało charakterystykę absorpcji przy 3320 cm⁻¹ (rozciąganie N-H), 1502 cm⁻¹ (zginanie N-H), 1670 cm⁻¹ (rozciąganie amidowe C=O). Pasma absorpcji przy 864 cm⁻¹ i 748 cm⁻¹ wskazuje na meta katenację (rys. 2C.7).

Polimer PEA-2 wykazywał podobne pasma absorpcji, które są nieco przesunięte na stronę niższej częstotliwości, tj. przy 3343 (rozciąganie N-H), 1502 (zginanie N-H), 1650 cm⁻¹ (rozciąganie amidowe C=O). Pasma absorpcji przy 862 cm⁻¹ i 747 cm⁻¹ oznacza meta katenację (rys. 2C.8).

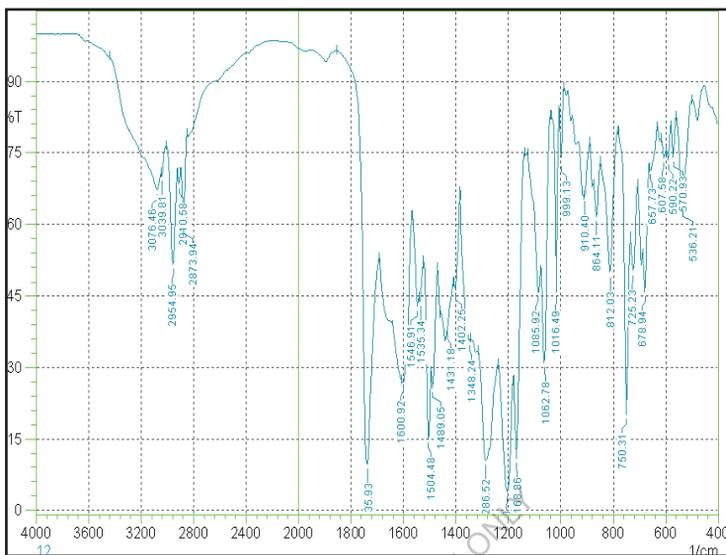
Polimer PEA-5 wykazywał podobne pasma absorpcji, które są nieco przesunięte na stronę niższej częstotliwości, tj. przy 3310 (rozciąganie N-H), 1504 (zginanie N-H), 1660 cm⁻¹ (rozciąganie amidowe C=O). Pasma absorpcji przy 864 cm⁻¹ i 750 cm⁻¹ oznacza meta katenację (rys. 2C.9).



Rysunek 2C.7 Widmo FT-IR PEA-1



Rysunek 2C.8 Widmo FT-IR PEA-2



Rysunek 2C.9 Widmo FT-IR PEA-5

Właściwości rozpuszczalności

Charakterystyki rozpuszczalności poli(estrów-amidów) przedstawiono w tabeli 2C.2. Rozpuszczalność polimerów oznaczono w różnych powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych (tabela 2C.2).

Tabela 2C.2 Zachowanie rozpuszczalności poli(estroamidów)

Polime r	Rozpuszczalność							
	DM F	DMA c	DMS O	NM P	Pirydyn a	CHCl 3	DC M	C.H2SO 4
PEA-1	±	±	±	+	+	-	-	+
PEA-2	±	±	±	+	+	-	-	+
PEA-3	+	+	+	+	+	-	-	+
PEA-4	±	±	±	+	+	-	-	+
PEA-5	±	±	±	+	+	-	-	+

+: Rozpuszczalny ; -: Nierozpuszczalny przy ogrzewaniu; ±:
Słabo rozpuszczalny

Zaobserwowano, że poli(estroamid)s syntetyzowane z (m-BABPC) (III), wykazywały częściową rozpuszczalność w różnych polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak N-metylopirolidon (NMP), pirydyna, sulfotlenek dimetylu (DMSO), N, N-dimetyloacetamid (DMAc), N, N-dimetyloformamid (DMF). Te poli (estroamidy)s również rozpuszczają się w pirydynie, a Conc. H₂SO₄ itp. Polimer PEA-5 charakteryzuje się lepszą rozpuszczalnością we wszystkich powyższych rozpuszczalnikach, podczas gdy PEA-1, PEA-2, PEA-3 i PEA-4 wykazują lepszą rozpuszczalność w NMP i pirydynie, jak również te polimery wykazują częściową rozpuszczalność w sulfotlenku dimetylu (DMSO), N, N-dimetyloacetamidzie (DMAc), N, N-dimetyloformamidzie (DMF). Wśród wszystkich polimerów PEA-3 charakteryzuje się lepszą rozpuszczalnością; może to wynikać z bardziej losowego rozmieszczenia, które występuje przy jednakowym składzie IPC i TPC. Wszystkie polimery były również nierozpuszczalne w DCM, CHCl₃. Lepsza rozpuszczalność tych poli (estroamidów), zgodnie z oczekiwaniami, wynika z wprowadzenia cząsteczki kardo cyklopentylidenu, elastycznych połączeń estrowych w szkielecie polimeru, meta katenacji nowego monomeru i kopolimeryzacji, co spowodowało amorficzny charakter polimerów.

Właściwości termiczne

Zachowanie cieplne polimerów oceniano za pomocą termogravimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Tabela 2C.3 zawiera dane termiczne, takie jak temperatura zeszklenia (T_g), początkowa temperatura rozkładu (T_i), temperatura utraty 10 % Wt (T_d) i masa resztkowa przy 900°C.

Tabela 2C.3 Właściwości termiczne poli(estroamidów)

Polimer	Zachowanie termiczne (Thermal Behaviourb)			
	Ti °C	Td °C	Resztkowa Wt % w temperaturze 900°C	Tg °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

^bTemperatura, w której TG zarejestrował początek rozkładu przy prędkości grzania 10°C/min.

Tg - Temperatura zeszklenia określona przy drugim ogrzewaniu przez DSC przy szybkości ogrzewania 10°C/min.

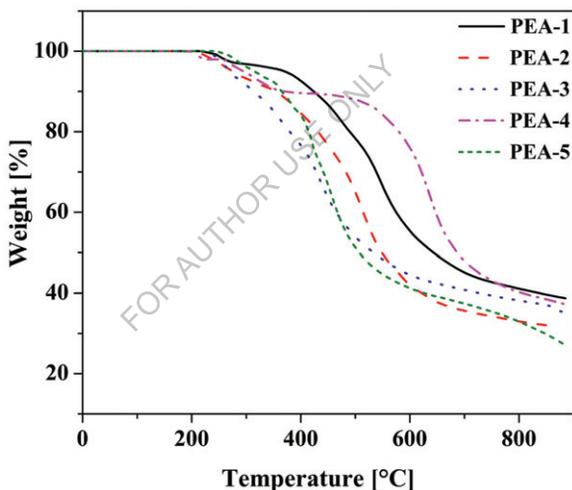
Td - Temperatura rozkładu 10%

Ti - Początkowa temperatura rozkładu.

Stabilność termiczną poliamidów badano metodą analizy termogravimetrycznej przy szybkości grzania 10°C/min w atmosferze azotu. Na podstawie pierwotnych termogramów wyznaczono początkową temperaturę rozkładu (Ti), temperaturę ubytku masy (Td) wynoszącą 10 % oraz wydajność cieplną zwęglenia w temperaturze 900°C (rys. 2C.10). Wartości Ti i Td wynoszą odpowiednio od 205°C do 245°C i 315°C do 425°C. Resztki % ubytku masy w 900°C mieściły się w zakresie od 35 do 47 %. Wpływ meta i para katenizacji był wyraźnie widoczny wzdłuż serii polimerów, ponieważ skład TPC zwiększa stabilność.

Krzywe DSC przedstawione na rys. 2C.11 przedstawiają Tg poliamidów syntetyzowanych z nowej diaminy m-BABPC. Temperatury zeszklenia tych poliamidów mieszczą się w zakresie od 196°C do 222°C (rys. 2C.11).

Temperatura zeszklenia (T_g) polimerów PEA-1 wykazywała wyższą wartość 222°C , ponieważ pochodzi od chlorku tereftaloilu (TPC), który posiada para katenację i ma właściwości tworzenia sztywnego łańcucha, ale polimer PEA-5 wykazywał stosunkowo niższe wartości T_g z powodu meta katenacji chlorku izofaloilu (IPC). Polimery te wykazywały T_g w zakresie $196 - 222^\circ\text{C}$. Spadek wartości T_g można wytłumaczyć zastosowaniem nowego monomeru zawierającego meta katenację, powiązanie estrowe oraz cząsteczkę kardo cyklopentylidenu, która zaburza regularność łańcucha i powoduje jego ścisłe upakowanie.

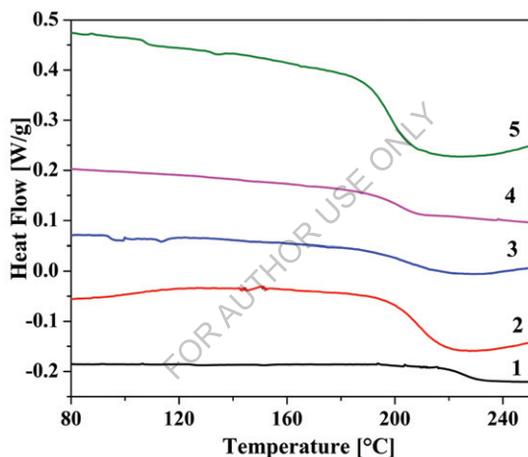


Rysunek 2C.10 TGA poli(estroamidów)s PEA-1 do PEA-5

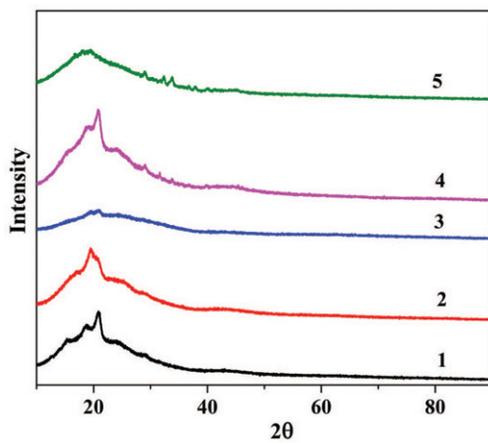
Badania XRD

Wszystkie poli(estroamidy) scharakteryzowano strukturalnie za pomocą badań szerokokątnej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD). Zaobserwowano, że wszystkie polimery mają charakter półkryształiczny do amorficznego. Większą poprawę amorficznego charakteru polimeru PEA-3 można dodatkowo przypisać

przypadkowemu rozmieszczeniu monomerów, wynikającemu z połączenia dwóch monomerów (TPC i IPC) w kopolimeryzacji z nowym monomerem zawierającym meta-powiązania, co zmniejsza uporządkowany układ łańcuchów polimerowych powodujący zmniejszenie krystaliczności i prowadzący do amorficznego charakteru. Zachowanie to jest wspierane przez rozpuszczalność, w której PEA-3 rozpuszcza się we wszystkich polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, a pozostałe polimery słabo rozpuszczalne w DMF, DMAc, DMSO itp.



Rysunek 2C.11 DSC poli(estroamidów)s PEA-1 do PEA-5



Rys. 2C.12 XRD poli(estroamidów)s PEA-1 do PEA-5

FOR AUTHOR USE ONLY

2C. 3 Podsumowanie i wnioski

- Zsyntetyzowano nowy monomer 1, 1-bis (3-aminobenzoyloxy phenyl) cyklopentanu (m-BABPC), który scharakteryzowano za pomocą technik stałej fizycznej, IR, NMR i spektralnej masy.
- Stosując niskotemperaturową polimeryzację roztworu nowatorską bis (ester - amina); m-BABPC był polimeryzowany z IPC i/lub TPC w różnych proporcjach molowych w rozpuszczalniku DMAc.
- Wartości lepkości wewnętrznej mieściły się w zakresie od 0,25 do 0,46 dL/g wskazując na tworzenie się umiarkowanie dużych mas cząsteczkowych.
- Rozpuszczalność poli (estroamidów) badano w różnych rozpuszczalnikach. Wszystkie polimery były rozpuszczalne w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, tj. w NMP i pirydynie. Polimery te rozpuszczały się również częściowo w DMF, DMAc i DMSO. Polimery te charakteryzowały się umiarkowaną rozpuszczalnością ze względu na losowy, nieuporządkowany układ i mniej krystaliczny (tj. bardziej amorficzny) charakter. Lepsza rozpuszczalność tych poli (estroamidów), zgodna z oczekiwaniami, wynika z wprowadzenia cząsteczki kardo cyklopentylidenu, elastycznego połączenia estrowego w szkielecie polimeru, struktury korbowej nowego monomeru i kopolimeryzacji, co spowodowało, że polimer ma charakter półkrystaliczny do amorficznego.
- Temperatura zeszklenia poli (estroamidów) mieściła się w zakresie 196 - 222°C.
- Stabilność termiczną poli(estroamidów) oceniano za pomocą dynamicznej analizy termogravimetrycznej w atmosferze azotu, przy czym wszystkie polimery wykazywały 10% ubytek masy w zakresie od 315°C do 425°C. Ta wysoka stabilność termiczna jest charakterystyczna dla aromatycznych poli(estrów-amidów).

- Wzór dyfrakcji rentgenowskiej polimerów sugerował, że wprowadzenie wiszącej grupy cyklopentylidenów i wiązań estrowych oraz kopolimeryzacja (z udziałem TPC, IPC; katenacja para-para i meta-meta) mogły zaburzyć regularność łańcucha i upakowanie, prowadząc do amorficznego charakteru. Powyższe obserwacje potwierdzają również właściwości rozpuszczalności badanych polimerów.

FOR AUTHOR USE ONLY

Rozdział 2D

Synteza i charakterystyka poli(eteroamidów) na podstawie monomerów kwasowych

FOR AUTHOR USE ONLY

Poliamidy aromatyczne przyciągają wiele uwagi ze względu na ich odporność chemiczną i termiczną, a także wysoką wytrzymałość i wysoki moduł w postaci włókien. Jednakże materiały te charakteryzują się bardzo niską przetwarzalnością ze względu na ich niedostateczną rozpuszczalność, niezwykle wysoką temperaturę zeszklenia i nietrwałość spowodowaną wysoką krystalicznością i sztywnością polimerowych szkieletów, co sprawia, że bardzo trudno jest je przetwarzać metodami wirowania lub termoformowania [202,203]. Dużo wysiłku włożono w produkcję modyfikowanych strukturalnie polimerów aromatycznych o zwiększonej rozpuszczalności i przetwarzalności z zachowaniem ich wysokiej stabilności termicznej. Wiadomo, że rozpuszczalność polimerów jest często zwiększona, gdy wiązania elastyczne, takie jak [-O-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-], duże grupy zawieszono (takie jak t-butyl, adamantyl i naftyl), duże grupy zawieszono lub składniki polarne, takie jak segmenty heterocykliczne, są zintegrowane w szkielecie polimeru, co zmienia krystaliczność i oddziaływania międzycząsteczkowe [204-206]. Starannie dobrana cząsteczka kardio lub wisząca pozwala na zwiększenie rozpuszczalności bez większego wpływu na właściwości mechaniczne i termiczne [207-215]. W badaniach literaturowych zaobserwowano, że synteza różnych poliamidów zawierających cząsteczki zawieszki lub kardio, takich jak cykloheksyліден, t-butyl, adaminacyjnie, naftyl, a także wprowadzanie do łańcucha głównego wiązań elastycznych, takich jak O-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CF₃)₂- o zwiększonej rozpuszczalności i właściwościach termicznych [216-239].

W artykule przedstawiono syntezę i charakterystykę sześciu nowych poliamidów SPA-1 do SPA-6 zawierających w łańcuchu głównym cząsteczki cyklopentylidenu z fosforylatywnej reakcji polikondensacji 1,1-bis[4-(4-karboksy metylenofenoksy)fenilo]cyklopentanu (BCMPP) i 4,4'-diamino difenyloeteru (SPA-1) Yamazakiego; 4,4'-diamino difenylo metan (SPA-2); 4,4'-diamino difenylosulfon (SPA-4); 1,4-diamina fenylenu (SPA-3); 1,1-bis(4(4'-

aminofenoksy)fenylo)cyklopentan (SPA-5) i 1,3-bis(4-amino fenoksy)benzen (SPA-6) przy użyciu N-metylo-2-pirolidonu (NMP), trifenylofosforanu i pirydyny jako czynników skraplających. Polimery te posiadają pierścień cyklopentylidenowy jako cardo moiety oraz -O-, -CH₂- wiązania elastyczne w łańcuchu głównym w celu zwiększenia rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych bez większego uszczerbku dla stabilności termicznej. Dlatego też synteza rozpuszczalnych i przetwarzalnych poliamidów jest głównym przedmiotem zainteresowania badawczego. Bardzo pożądane jest, aby te polimery były rozpuszczalne w niektórych specyficznych rozpuszczalnikach organicznych w celu ułatwienia ich przetwarzania, jednakże powinny one zachować odporność na typowe rozpuszczalniki podczas ich stosowania. Zgłosiliśmy serię nowych poli(eteroamidów) z nowo zsyntetyzowanych diacydów.

2D. 1 Eksperymentalny

2D. 1.1 Materiały

- Wszystkie odczynniki, takie jak 4, 4'-Oksydianilina; 4, 4'-metylenodianilina; 4, 4'-Sulfonylodianilina, fosforan trifenyli zostały zakupione od firmy Sigma Aldrich i wykorzystane w postaci, w jakiej zostały otrzymane.
- Diamina p-fenylenowa została oczyszczona przez rekrytalizację w etanolu.
- Z etanolu rekrytalizowano monomery 1, 3-bis(4-aminofenoksy)benzenu (BAPB) i 1, 1'-bis(4(4-aminofenoksy)fenylo)cyklopentanu (BAPC).
- 4-fluoronitrobenzen został zakupiony od firmy Spectrochem i wykorzystany w postaci otrzymanej.
- N, N'-dimetyloformamid (DMF) refluksowany nad P₂O₅, zdekantowany i oczyszczony w drodze destylacji próżniowej. Dostępna w handlu siarka była również oczyszczana przez refluksowanie tlenkiem wapnia przez 30 min i ponownie strącana za pomocą 1:1 HCl.

2D. 1.2 Synteza monomeru Dieter-Diacid

2D. 1.2.1 Synteza 1, 1-bis(4-hydroksyfenylo)cyklopentanu (I)

Bisfenol (I) został zsyntetyzowany zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2C.1.2.2.

2D. 1.2.2 Synteza 1, 1-bis [4- (4-acetylofenoksy)fenylo]cyklopentanu(II)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 mL z trzema szyjkami, wyposażonej w osłonę z chlorku wapnia, osłonę termiczną, wlot gazu N₂ i mieszadło magnetyczne, umieszczono 12,7 g bisfenolu (I) (0,05 mol) i 13,814 g 4- fluoroacetofenonu (0,1 mol) w 125 mL N,N-dimetyloacetamidu (DMAc), a następnie dodano 13,821 g bezwodnego K₂CO₃. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną refluxowano przez 12 h, następnie pozostawiono do ochłodzenia w temperaturze pokojowej, a następnie dodano wodę do wytrącenia produktu. Produkt wyizolowano przez filtrację, przemyto wodą i ostatecznie wysuszono w próżni. Produkt surowy oczyszczono przez rekrytalizację z metanolu.

Wydajność: 21,7 g (88,97 %)

M.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 Synteza 1, 1-bis[4-(4-tioacetomorfolid fenoksy)fenylo]cyklopentanu (III)

W kolbie z dnem okrągłym o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne umieszczono 9,8 g (0,02 mol) diketonu (II); 1,84 g (0,06 mol) siarki i 5,227 g (0,06 mol) morfoliny (5,2 mL). Otrzymaną mieszaninę reakcyjną mieszano początkowo pod lekkim refluxem, aż do ustąpienia wydzielania siarkowodoru i bardziej energicznie w temperaturze 140°C przez 14 h. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono do ostygnięcia, a następnie dodano 90 mL etanolu w celu otrzymania produktu o barwie

buforkowej, który następnie przefiltrowano, przemyto nadmiarem etanolu i wysuszono.

Wydajność: 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 Synteza 1, 1-bis[4-(4-karboksylenofenoksy)fenylo] cyklopentanu (BCMPP) (IV)

W kolbie z dnem okrągłym o pojemności 500 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszađło magnetyczne umieszczono 10,38 g (0,015 mol) roztworu (III) i 200 mL roztworu etanolowego 10% NaOH, mieszaninę reakcyjną utrzymywano w stanie refluksu pod mieszaniem przez 14 h. Następnie większość etanolu wydestylowano pod obniżonym ciśnieniem. Do pozostałości produktu dodano 200 mL gorącej wody i przefiltrowano. Filtrat zakwaszono w stosunku 1:1 HCl. Wytrącony produkt był filtrowany, dokładnie płukany gorącą wodą i suszony. Następnie produkt rozpuszczono w roztworze wodorowęglanu sodu i ponownie poddano procesowi recyrkulacji z 1:1 HCl. Przeklany produkt został dokładnie wypłukany wodą, osuszony pod próżnią.

Wydajność: 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 Synteza poli(eteroamidów) z 1, 1-bis[4-(4-karboksylofenoksy)fenyl] cyklopentanu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL z trzema szybkami, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, osłonę chlorku wapnia i wlot gazu azotowego, umieszczono 0,522 g (1mmol) 1,1-bis [4- (4-karboksylofenoksy)fenyl] cyklopentanu (BCMPP); (IV), 0.200 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenyleter (ODA), 0,115 g chlorku litu [5 % mas. na bazie rozpuszczalnikowego N-metylopirolidonu (NMP) i mieszaniny pirydyny] oraz 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) fosforanu trifenylu (TPP), 0,5 mL pirydyny i 2 mL NMP. Mieszaninę dobrze wymieszano i powoli podnoszono temperaturę do 100°C w ciągu 30 min. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 100°C przez 3h pod wpływem azotu. Po schłodzeniu otrzymany roztwór lepki polimeru wlać do szybko mieszanego 200 ml metanolu. Wytrącony polimer (SPA-1) został przefiltrowany, przemyty metanolem i wysuszony. Polimer oczyszczono, rozpuszczając go w N, N-dimetyloacetamidzie (DMAc) i ponownie precypitując w metanolu. Przefiltrowano go, przemyto metanolem i osuszono w próżni w temp. 100°C przez 6 h. Wydajność wynosiła 100%, a lepkość właściwa polimeru w DMAc wynosiła 0,20 dL/g.

Poliamidy SPA-2 do SPA-6 zostały wyprodukowane przy użyciu różnych diamentów przy użyciu podobnej procedury.

Widmo IR

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

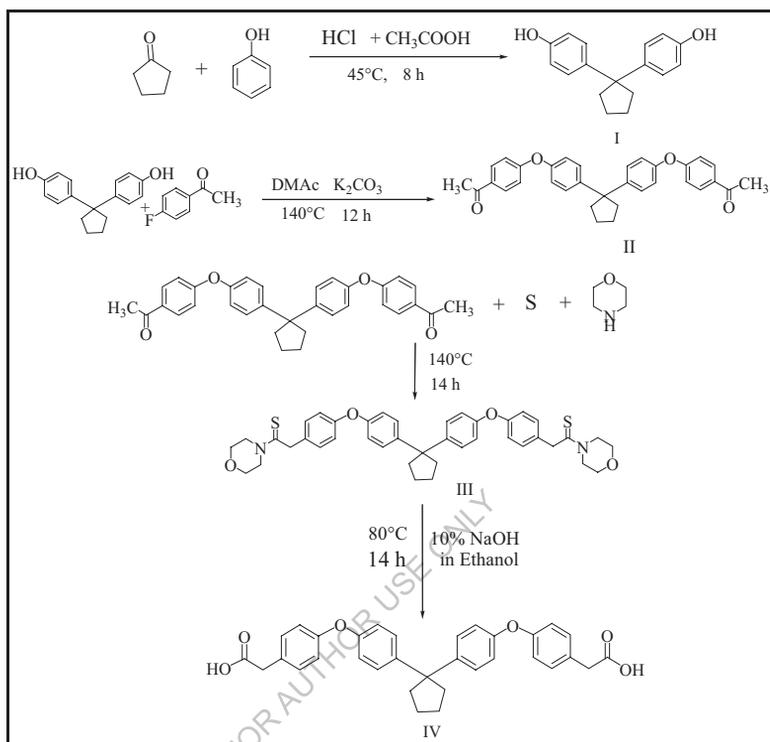
2D.2 Wyniki i dyskusja

Głównym celem badań było zwiększenie rozpuszczalności nowych poliamidów poprzez zaprojektowanie i syntezę nowego monomeru diacydu. W związku z tym w celu przygotowania elastycznego diaku z wbudowanym wiązaniem metylenowym, kardocząsteczką i grupą eteryczną przeprowadzono reakcję Willigerodta-Kindlera. W związku z tym w niniejszej pracy zsyntetyzowano diamenty zawierające cząsteczkę cyklopentylidenu, tj. 1, 1-bis[4-(4-karboksylenofenoksy)fenylo] cyklopentan (IV) i wykorzystano je jako elementy konstrukcyjne do otrzymywania poli(eteroamidów).

2D.2.1 Synteza 1, 1-bis [4-(4-karboksylometylenofenoksy)fenylo] cyklopentanu

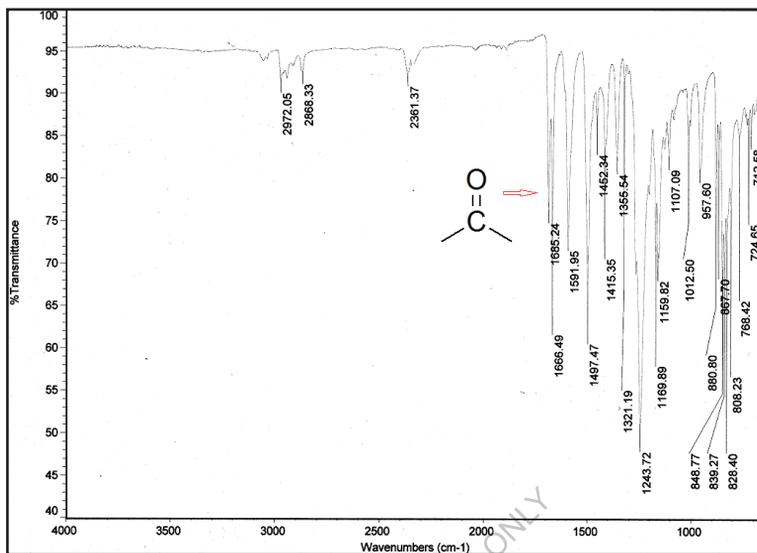
Nowy kwas dikarboksylowy, 1, 1-bis[4-(4-karboksy metylenofenoksy)fenylo] cyklopentan (IV) otrzymano z fenolu i cyklopentanonu w kilku etapach.(schemat. 2D.1)

Cyklopentan 1, 1-bis(4-hydroksyfenylo)fenylo (I) został przygotowany w wyniku reakcji fenolu z cyklopentanonem w obecności katalizatora kwasowego. Cyklopentan (II) 1, 1-bis[4-(4-acetylofenylo)fenylo] cyklopentan (I) otrzymano w wyniku reakcji (I) z 4 fluoroacetofenonem i węglanem potasu w DMAc. Strukturę (II) potwierdzono metodą spektroskopii w podczerwieni.



Schemat 2D.1 Synteza 1, 1-bis [4-(4-karboksylometylenofenoksy) fenylu] cyklopentanu (IV)

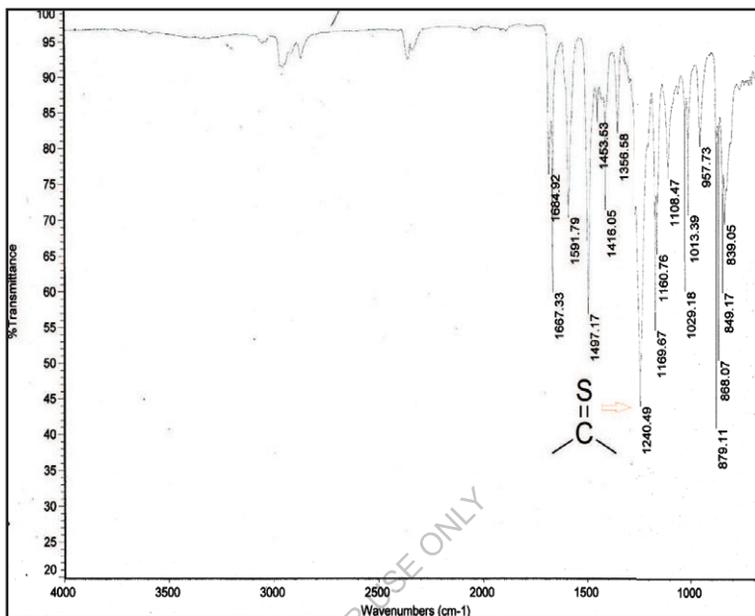
Widmo podczerwone II (**rys. 2D.1**) wykazywało średnio silne pasma absorpcji przy 2972 i 2868 cm^{-1} , wskazując obecność alifatycznego rozciągania C-H odpowiadającego drganiom fazowym pierścienia cyklopentanowego i grup metylenowych. IR wykazuje również absorpcję dla aromatycznego rozciągania C-H w zakresie 3030 cm^{-1} . Spektrum wykazuje również absorpcję bliską 1497 z powodu drgań zginających C-H. Absorpcja przy 1685 cm^{-1} adsorpcji rozciągania karbonyłowego (C=O) wskazuje na cząsteczkę acetylokarbonylową.



Rysunek 2D.1 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4-(4-acetylofenoksy)fenylo]cyklopentanu (II)

W reakcji Conrada Willgerodta z wariacją Kindlera otrzymano 1,1-bis[4-(4-karboksylometylenofenoksy)fenylo]cyklopentan (IV).

Utworzenie pośredniej pochodnej tiomorfolidu (III) zostało potwierdzone w spektroskopii w podczerwieni. Widmo podczerwone III wykazywało średnio silne pasma absorpcji przy 2930 i 2861 cm^{-1} , ze względu na obecność alifatycznego rozciągania C-H odpowiadającego drganiom w fazie i poza fazą jednostki cyklopentanu i grupy metylenowej. Widmo wykazuje również absorpcję bliską 1497 cm^{-1} z powodu drgań zginających C-H. Pojawienie się absorpcji przy 1240 cm^{-1} (C=S) potwierdza powstawanie tiomorfolidu.



Rysunek 2D.2 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolid fenoksy) fenylo] cyklopentanu (III).

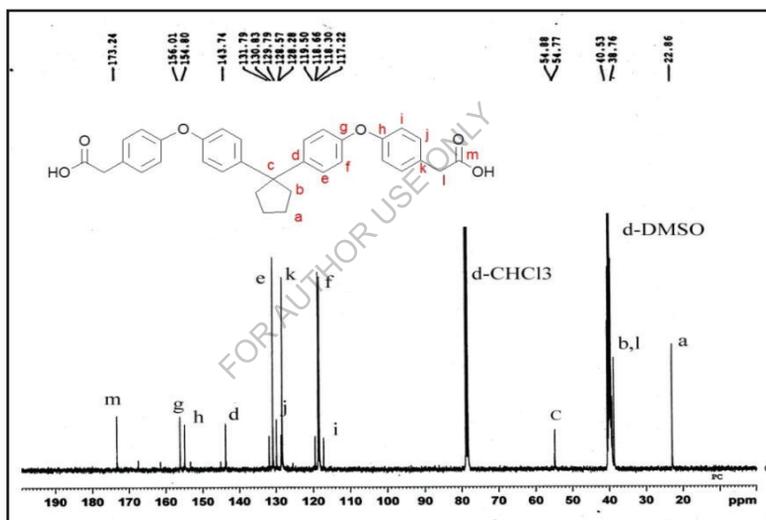
Pochodna tiomorfolidu na hydrolizie alkalicznej wytworzyła 1, 1-bis[4-(4-karboksylometylenofenoksy) fenylo] cyklopentan (IV). Strukturę IV potwierdzono za pomocą IR, NMR (¹H i ¹³C) oraz spektrometrii mas.

Widmo podczerwone IV (**rys. 2D.3**) wykazywało pasma absorpcji w zakresie 3500-3260 cm⁻¹ (rozciąganie -OH) i 1707 cm⁻¹ (C=O) wskazując na obecność grupy karboksylowej. Widmo podczerwieni pokazało również pasma absorpcji w zakresie 2959 i 2873 cm⁻¹ odpowiadające płaskim i pozapłaszczyznowym drganiom rozciągania (-CH₂-) grupy metylenowej i jednostki cyklopentanu.

W widmie NMR protonu (**rys. 2D.4**) IV wykazano singlet NMR przy 3,50 δ odpowiadający grupie metylenowej (2H) -CH₂COOH. Sygnały w zakresie od 7,27 do 6,83 δ (16H) przypisane są aromatycznym protonom pierścieni

Rysunek 2D.4 ^1H NMR 1, 1-bis [4-(4-karboksylometylenofenoksy)fenylo] cyklopentanu (BCMPP) (IV).

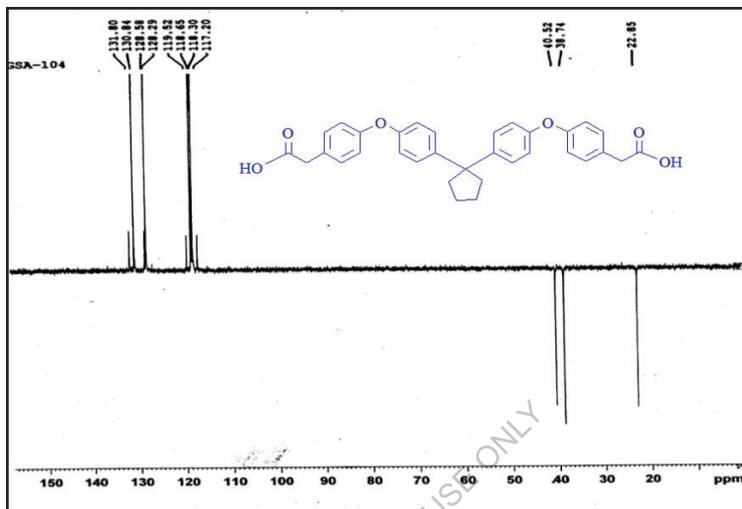
^{13}C widmo NMR (**rys. 2D.5**) z (V) wykazywało trzynaście sygnałów NMR odpowiadających trzynastu rodzajom różnych węgli, z których węgiel karbonylowy pojawiał się przy 173,24 δ dla (C=O); natomiast węgiel trzeciorzędowy wykazywał sygnały przy 156,01; 154,80, 143,74, 128,57 i 54,88 δ . Węglowodory CH pojawiały się przy 131,79, 129,79, 118,30 i 117,22 δ , natomiast węgiel CH₂ dawał sygnały NMR przy 40,53, 38,76, 22,86 δ potwierdzał tworzenie się monomeru diaksu (V).



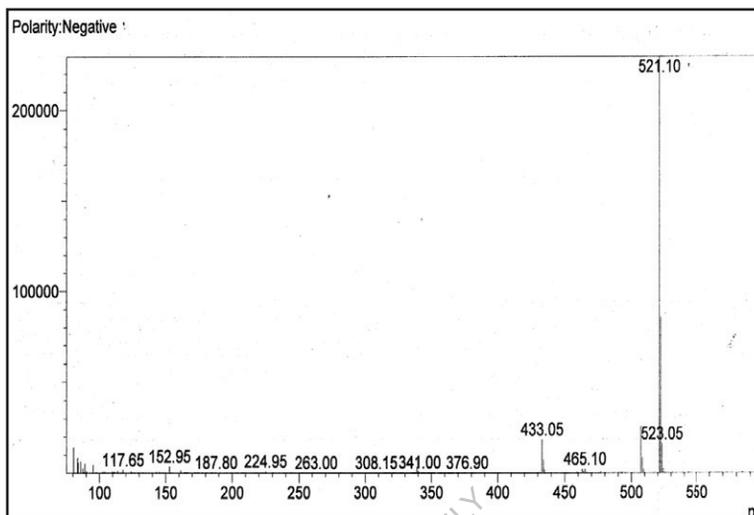
Rysunek 2D.5 ^{13}C NMR 1, 1-bis [4- (4-karboksylometylenofenoksy) fenylu] cyklopentanu (BCMPP) (IV).

Widmo DEPT (**Rysunek 2D.6**) z (IV) również potwierdza monomer diakwasu, w którym wszystkie czwartorzędowe węglowodory są nieobecne w widmie, a szczyty węgla CH są górne przy 131,80, 128,58, 119,52, 118,65, 118,30 δ i CH₂ pojawiły się po stronie dolnej przy 40,52, 38,74, 22,85 δ .

Widmo masowe (rys. 2D.7) (IV) wykazało pik jonów molekularnych w m/e 521 odpowiadający masie cząsteczkowej BAMPC.



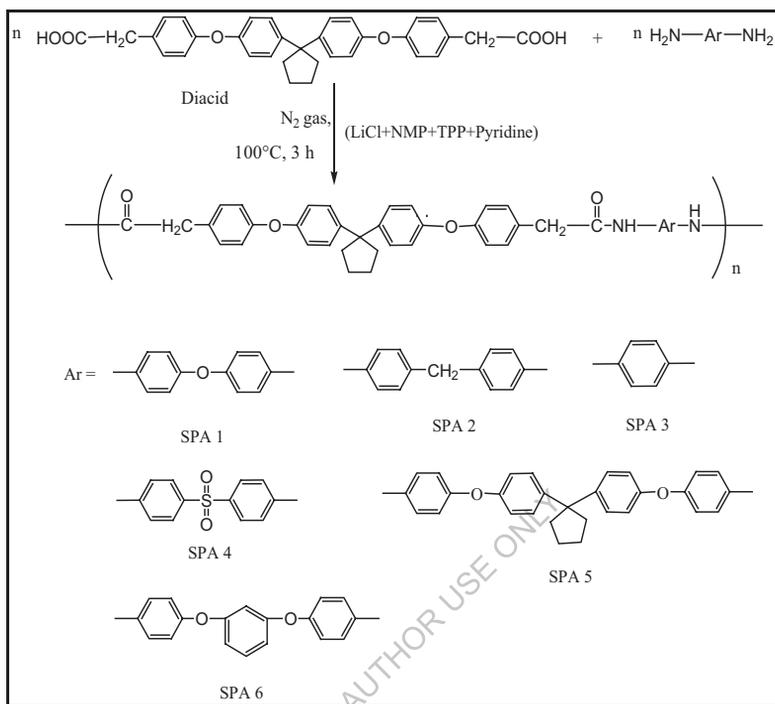
Rysunek 2D.6 DEPT 1, 1-bis [4- (4-karboksylometylenofenoksy) fenylu] cyklopentanu (BCMPP) (IV).



Rysunek 2D.7 Widmo masowe cyklopentanu (BCMP) 1, 1-bis [4- (4- karboksylometylenofenoksy) fenylu] (IV).

2D.2.2 Synteza poli(eteroamidów)

Poli(eteroamidy)s wytwarzano metodą fosforylacji Yamazaki'ego[128]. Serie poli(eteroamidów)s otrzymywano z ilości stechiometrycznych 1, 1-bis[4-(4- karboksylometylenofenoksy)fenylu]cyklopentanu (IV) i licznych diamentów aromatycznych metodą bezpośredniej polikondensacji (schemat **2D.2**). Jako czynnik kondensujący zastosowano fosforyt trifenylu, w którym jako rozpuszczalnik zastosowano mieszaninę NMP i pirydyny (4.1 obj.) zawierającą 8 % mas. bezwodnego chlorku litu. Polimeryzację prowadzono w temp. 100°C przez 3 h. Poniżej przedstawiono różne stosowane diamenty aromatyczne. Polimeryzacja przebiegała płynnie, dając bardzo lepki roztwór. Otrzymane polimery wytrącano poprzez wlanie lepkich roztworów do metanolu.



Schemat 2D.2 Synteza poli(eteroamidów)

Wydajność i lepkość poliamidów otrzymywanych z 1, 1-bis[4-(4-karboksylometylenofenoksy)fenyl]o]cyklopentanu (IV) przedstawiono w **tabeli 2D.1**. Wszystkie polimery otrzymano z dobrą wydajnością (96-100%) jako materiały włókniste o barwie od bladożółtej do białej. Lepkości właściwe tych polimerów mieściły się w zakresie od 0,20 do 0,40 dL/g; wskazuje to na powstawanie polimerów o umiarkowanym do dużego ciężarze cząsteczkowym. Polimeryzację prowadzono z użyciem 1 mmol diaminy i 1 mmol diaksu (BCMPP) (IV).

Tabela 2D.1 Wydajność i lepkość poli(eteroamidów)

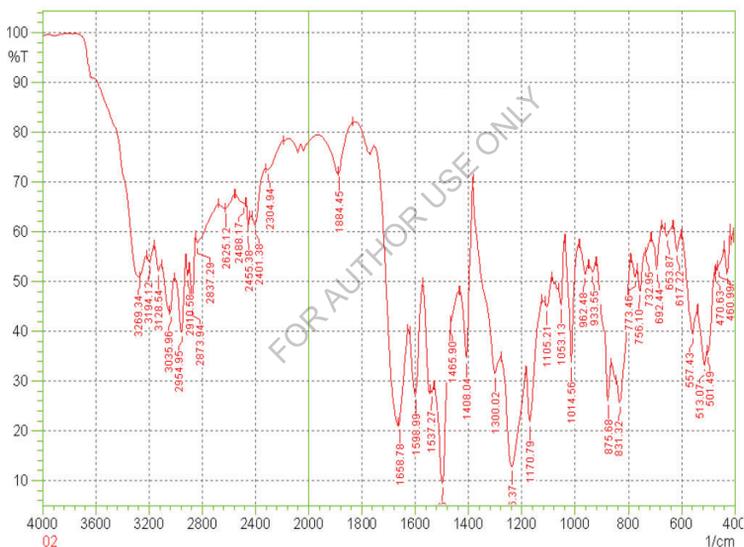
Polimer	Monomowie		Yield %	Lepkość nieodłączna dL/g ^a
	Powieść Diacid	Diamina		
SPA-1	BCMPP	ODA	100	0.20
SPA-2	BCMPP	MDA	99	0.28
SPA-3	BCMPP	p-PDA	100	0.40
SPA-4	BCMPP	SDA	97	0.35
SPA-5	BCMPP	BAPC	96	0.24
SPA-6	BCMPP	BAPB	96	0.21

^a Lepkość wewnętrzną zmierzono przy stężeniu 0,5 % (W/V) w DMF w temp. 30°C.

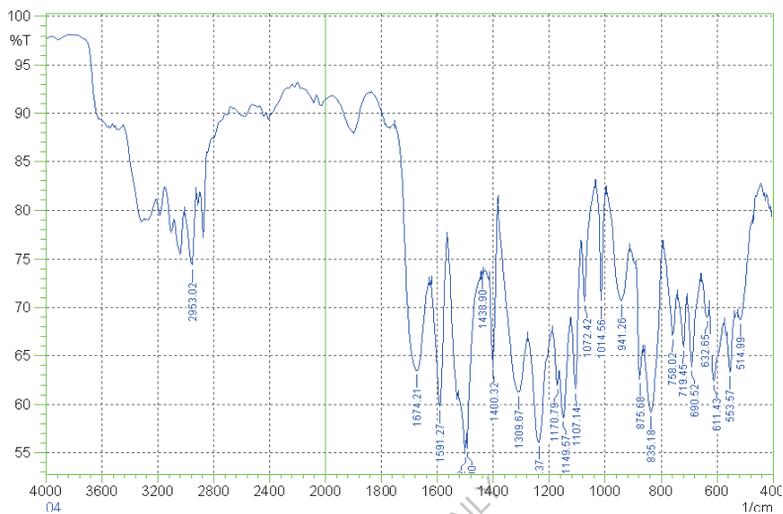
Poliamidy scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Poliamid SPA-1 (rys. 2D.8) wykazywał pasmo absorpcji przy 3269 cm⁻¹ (-NH rozciąganie), ostre pasmo przy 1495 cm⁻¹ (charakterystyczne dla zginania -NH) oraz pasmo absorpcji przy 1658 cm⁻¹ (z powodu >C=O w grupie amidowej). Zaobserwowano pasmo absorpcji przy 3035 cm⁻¹ charakterystycznym dla aromatycznego rozciągania -CH oraz pasmo absorpcji przy 2954 cm⁻¹ odpowiadające alifatycznemu (-CH stretch) związaniu metylenem. Zanik pasm absorpcji przy 3500 i 3340 cm⁻¹ wskazywał, że wszystkie grupy kwasowe i aminowe zareagowały całkowicie, dając poliamid.

Podobnie Poliamid SPA-4 (rys. 2D.9) wykazał pasmo absorpcji przy 3290 cm⁻¹ (rozciąganie -NH), ostre pasmo przy 1500 cm⁻¹ (charakterystyczne dla zginania -NH) oraz pasmo absorpcji przy 1674 cm⁻¹ (ze względu na C=O w grupie amidowej). Zaobserwowano pasmo absorpcji przy 3035 cm⁻¹ charakterystycznym dla aromatycznego rozciągania -CH oraz pasmo absorpcji przy 2953 cm⁻¹ odpowiadające alifatycznemu (-CH stretch) związaniu metylenem. Zanik pasm absorpcji przy 3500 i 3340 cm⁻¹ wskazywał, że wszystkie grupy kwasowe i aminowe zareagowały całkowicie, dając poliamid.

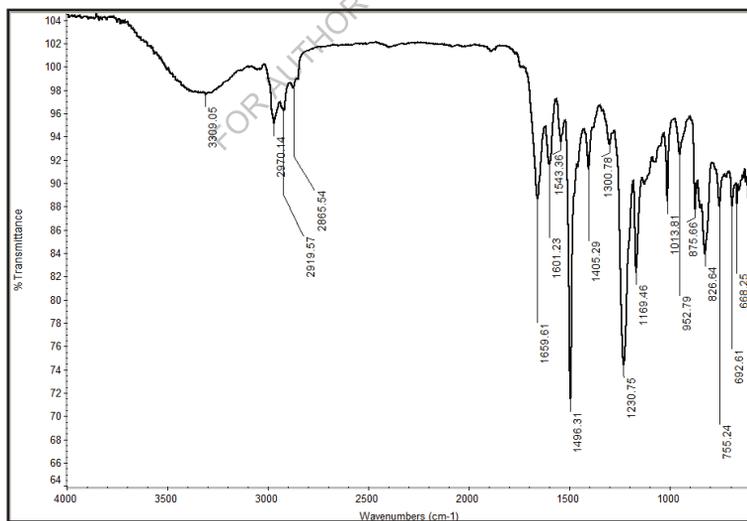
Poliamid SPA-5 (rys. 2D.10) wykazał pasmo absorpcji przy 3309 cm⁻¹ (rozciąganie -NH), ostre pasmo przy 1496 cm⁻¹ (charakterystyczne dla zginania -NH) oraz pasmo absorpcji przy 1669 cm⁻¹ (ze względu na C=O w grupie amidowej). Zaobserwowano pasmo absorpcji przy 2980 cm⁻¹, charakterystycznym dla aromatycznego rozciągania -CH oraz pasmo absorpcji przy 2919 cm⁻¹ odpowiadające alifatycznemu (-CH stretch) związaniu metylenem. Zanik pasm absorpcji przy 3500 i 3340 cm⁻¹ wskazywał, że wszystkie grupy kwasowe i aminowe zareagowały całkowicie, dając poliamid.



Rysunek 2D.8 Widmo FT-IR dla SPA-1



Rysunek 2D.9 Widmo FT-IR dla SPA-4



Rysunek 2D.10 Widmo promieniowania FT-IR dla SPA-5

2D.2.3 Właściwości poli(eteroamidów)

Rozpuszczalność

Charakterystyki rozpuszczalności poliamidów podano w **tabeli 2D.2**. Określono rozpuszczalność polimerów w różnych powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Stwierdzono, że poliamidy zsyntetyzowane z 1, 1-bis[4-(4-karboksylenofenoksy)fenylo] cyklopentanu (IV) wykazują lepszą rozpuszczalność w różnych polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak N-metylopirolidon (NMP), N, N-dimetylosulfotlenek (DMSO), N, N-dimetyloacetamid (DMAc), N, N-dimetyloformamid (DMF). Wszystkie te poli(etero -amidy)s również rozpuszczono w pirydynie, a Conc. H₂SO₄. Wszystkie te poliamidy (SPA-1 do SPA-6) są nierozpuszczalne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach takich jak THF, DCM i chloroform, ale polimery SPA-3 otrzymane z p-PDA są nierozpuszczalne w DMSO. Z drugiej strony poliamidy fenylu (SPA-6) częściowo rozpuszczalne w DMSO. Można to przypisać wpływowi cząsteczki kardo cyklopentylidenu z zespołem przekładki metylenowej i eterowej w strukturze monomeru.

Tak więc lepsza rozpuszczalność tych poliamidów, zgodnie z oczekiwaniami, może być również przypisana połączonemu efektowi wprowadzenia alifatycznej grupy metylenowej, wiązania eterowego w szkielecie polimeru i cząsteczki cyklopentylidenu.

Tabela 2D.2 Zachowanie rozpuszczalności poli(eteroamidów).

Polimer	Rozpuszczalniki								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pirydyna	THF	CHCl ₃	DCM	C.H ₂ SO ₄
SPA-1	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-2	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-3	+	+	-	+	+	-	-	-	+
SPA-4	+	+	+	+	+	-	-	-	+
SPA-5	+	+	+	+	+	-	-	-	+

SPA-6	+	+	±	+	+	-	-	-	+
--------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

+ : Rozpuszczalny;

- : Nierozpuszczalny podczas ogrzewania;

± :

Trudno rozpuszczalny

Właściwości termiczne

Zachowanie cieplne polimerów oceniano za pomocą analizy termogravimetrycznej i skaningowej kalorymetrii różnicowej. **Tabela 2D.3** zawiera dane termiczne, takie jak temperatura zeszklenia (T_g), początkowa temperatura rozkładu (T_i), temperatura utraty 10% Wt (T_d) oraz ciężar resztkowy w temperaturze 900°C.

Stabilność termiczną poliamidów badano metodą analizy termogravimetrycznej (rys. **2D.11**) przy szybkości nagrzewania 10°C/min w atmosferze azotu. Na podstawie oryginalnych termogramów wyznaczono temperaturę rozkładu, przy której ubytek masy (T_d) wyniósł 10 %, a wydajność cieplną gola w temperaturze 900°C. Wartości T_d mieszczą się w zakresie odpowiednio od 425 do 495°C. Strata masy resztkowej w temperaturze 900°C mieściła się w zakresie 38-53 %.

Tabela 2D.3 Właściwości fizyczne poli(eteroamidów)

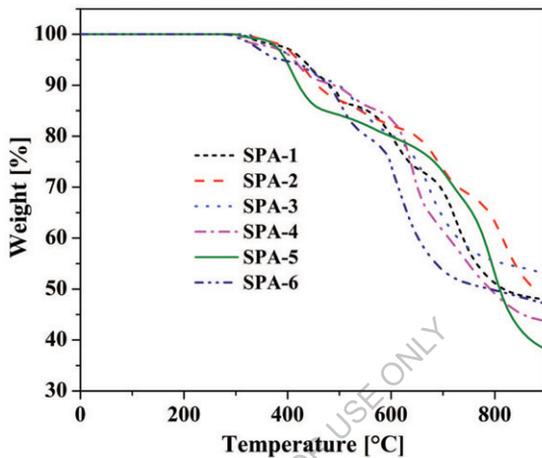
Polimer	Zachowanie termiczne ^b			
	T_i °C	T_d °C	T_g °C	Reszta Wt % przy 900°C
SPA-1	305	475	208	48
SPA-2	295	455	200	47
SPA-3	325	495	220	53
SPA-4	295	475	186	44
SPA-5	285	425	181	38
SPA-6	295	475	177	46

^b Temperatura, w której TG zarejestrował początek rozkładu przy prędkości grzania 10°C/min.

Tg- Temperatura zeszklenia określona przy drugim nagrzewaniu przez DSC przy prędkości nagrzewania 10°C/min.

Td - Temperatura rozkładu 10%

Ti- Początkowa temperatura rozkładu.

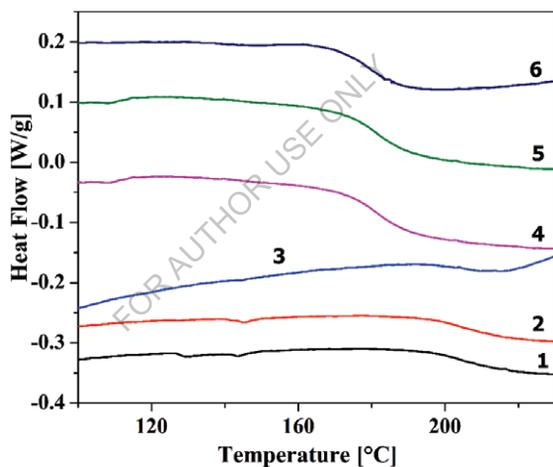


Rysunek 2D.11 Krzywa TGA Poli (eter-amid) SPA-1 do SPA-6.

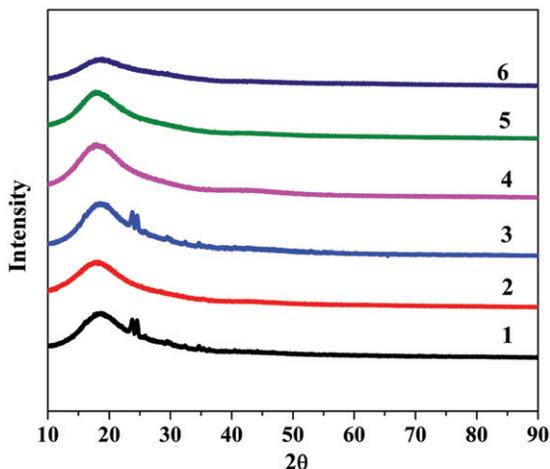
Przedstawione na rysunku 2D.12 krzywe DSC reprezentują Tg poliamidów zsyntetyzowanych z nowego diaksu (IV). Temperatura zeszklenia (Tg) różnych poliamidów mieściła się w zakresie od 177°C do 220°C, co ilustruje tabela 2D.3. Temperatury zeszklenia polimerów SPA-1, SPA-2 i SPA-3 przekraczały wartości Tg, natomiast polimery SPA-4, SPA-5 i SPA-6 wykazywały nieco niższe wartości Tg. Można to wyjaśnić na podstawie nowej diacydy i handlowej diamentu w odpowiednich polimerach. Wyższe wartości Tg dla SPA-3 wynikały ze struktury diamentu p-fenylenowego.

Szerokokątny wzór dyfrakcji rentgenowskiej wszystkich poliamidów pokazano na rys. 2D.13. Zaobserwowano, że wszystkie polimery z wyjątkiem SPA-3 mają charakter amorficzny ze względu na para podstawiona diamina fenylenowa, co można przypisać ścisłemu upakowaniu łańcuchów.

Wprowadzenie cząsteczki cyklopentylidenu i alifatycznych połączeń metylenowych mogło zaburzyć regularność łańcucha i jego upakowanie, prowadząc do powstania amorficznych poliamidów. Podobnie wprowadzenie dieter-diaminy zawierającej cząsteczkę cyklopentylidenu w SPA-5 i fenylu w SPA-6; w dużym stopniu zaburza symetrię i polimery stają się bardziej amorficzne. Polimery z diaminy, takie jak ODA, SDA, p-PDA, są mniej amorficzne, co można przypisać ścisłemu upakowaniu łańcuchów. A zatem amorficzny charakter polimerów zależał od struktury diaksu i diamin wybranych do syntezy polimerów.



Rysunek 2D.12 Krzywa DSC poli(eteroamidu)s SPA-1 do SPA-6



Rysunek 2D.13 Krzywa XRD poli(eteroamidów) SPA-1 do SPA-6

2D.3 Podsumowanie i wnioski

- Seria nowych poliamidów zawierających wiązanie metylenowe i cząsteczkę kardo cyklopentylidenu została zsyntetyzowana w wyniku reakcji fosforylacyjnej polikondensacji 1,1-bis[4-(4-karboksylenofenoksy)fenylo]cyklopentanu (BCMPP) Yamazaki'ego; (IV) i handlowych diamentów.
- Lepkości inherentne poliamidów mieściły się w zakresie 0,20-0,40 dL/g wskazując na tworzenie się polimerów o średnim lub stosunkowo dużym ciężarze cząsteczkowym.
- Poliamidy były rozpuszczalne w DMF, DMAc, DMSO, NMP i pirydynie w temperaturze pokojowej lub po podgrzaniu. Wskazuje to, że włączenie elastycznej grupy metylenowej i cząsteczki kardo cyklopentylidenu prowadzi do znacznej poprawy rozpuszczalności poliamidów.
- Szerokokątne wzory dyfrakcji rentgenowskiej wskazywały na amorficzny charakter poliamidów zawierających wiązania metylenowe i kardo cyklopentylidenu.

- Wartości T_d dla poliamidów mieściły się w zakresie 425°C - 495°C wskazując na dobrą stabilność termiczną poliamidów.
- Wartości T_g poliamidów mieściły się w zakresie 177°C - 220°C . Zmniejszenie wartości T_g poliamidów można przypisać obecności zawieszonych łańcuchów cyklopentylidenowych.
- Duża różnica w T_g i temperaturze rozkładu poliamidów oferuje szerokie okno przetwarzania.
- W celu poprawy rozpuszczalności i przetwarzalności polimerów zsyntetyzowano kilka nowych aromatycznych poli(eteroamidów) zawierających jednostki kardio cyklopentylidenu w szkieletcie polimeru. Lepkość właściwa tych polimerów wynosi od 0,20 do 0,40 dL/g. Większość z tych polimerów jest amorficzna i rozpuszczalna w wielu rozpuszczalnikach organicznych, takich jak DMF, NMP, DMAc i DMSO. T_g 's i T_d 's dla 10% ubytku masy mieściły się odpowiednio w zakresie 177 do 220°C i 425 do 495°C , w zależności od dokładnej struktury polimeru.

Rozdział 2E

Synteza i charakterystyka poli(eteroamidów) na podstawie metylowych substytucyjnych monomerów kwasowych

FOR AUTHOR USE ONLY

Mimo że poliamidy zyskały duże znaczenie handlowe, produkcja niezastąpionych poliamidów aromatycznych zwykle okazuje się trudna, ponieważ wykazują one powinowactwo do rozkładu podczas, a nawet przed topnieniem i są nierozpuszczalne w większości popularnych rozpuszczalników organicznych. Jednak obróbka tych materiałów jest trudna ze względu na ich ograniczoną rozpuszczalność i nierozpuszczalność. Aby przezwyciężyć te ograniczenia, podjęto wiele wysiłków w celu poprawy właściwości przetwórczych tych poliamidów przy jednoczesnym zachowaniu innych korzystnych właściwości. Niektóre z metod, które odniosły sukces, to wprowadzenie dużych grup zawieszek [240-244], elastycznych alkilowych łańcuchów bocznych [245, 246], niesymetrycznych podstawników [247, 248], pierścieni heterocyklicznych [249, 250] oraz grup kardo [251, 252]. Ostatnio Guo, D.D., et.al. podali monomer diaksu i jego polimer z nośnych wiązań eterycznych oraz metylowe podstawniki w szkielecie [253]. Ustalono, że połączenie wzdłuż szkieletu polimeru eteru arylowego, wiązań metylowych, nieporęcznych podstawników metylowych i grup kardo może zwiększyć rozpuszczalność poliamidów bez utraty ich wysokich właściwości termicznych. W związku z tym wzrosło zainteresowanie syntezą poliamidów z podstawnikami metylowymi z udziałem eteru i wiązań metylenowych w szkielecie polimeru w celu zwiększenia ich przetwarzalności.

W niniejszej pracy przedstawiono syntezę i charakterystykę siedmiu nowych poliamidów SPA-7 do SPA-13 zawierających w łańcuchu głównym cząsteczki cyklopentylidenu z fosforylatywnej reakcji polikondensacji 1, 1-bis[4-(4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BCMMP) Yamazakiego, 4'-diamino difenyloeter, 4,4'-diamino difenylo metan, 1,4-dimetan fenylenu, 4,4'-diamino difenylosulfon, 1, 1 bis (4-(4'-aminofenoksy)fenylo) cyklopentan i 1, 3-bis(4-amino fenoksy)benzen przy użyciu N-metylo-2-pirolidonu (NMP), trifenylofosforynu i pirydyny jako

czynników zagęszczających. Polimery te posiadają pierścień cyklopentylidenowy w postaci kardiocząsteczki i eteru; elastyczny związek metylenowy oraz metylowy podstawnik w łańcuchu głównym w celu poprawy rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych bez większego uszczerbku dla stabilności termicznej. Dlatego też przygotowanie rozpuszczalnych i przetwarzalnych poliamidów było głównym przedmiotem zainteresowania badawczego. Bardzo pożądaną jest, aby te polimery były rozpuszczalne w niektórych specyficznych rozpuszczalnikach organicznych w celu ułatwienia ich przetwarzania, jednakże powinny one zachować odporność na typowe rozpuszczalniki podczas ich stosowania.

2E. 1 Eksperymentalny

2E. 1.1 Materiały

- Diamina p-fenylenowa została oczyszczona przez rekrytalizację w etanolu.
- Z etanolu rekrytalizowano monomery 1, 3-bis(4-aminofenoksy)benzenu (BAPB) i 1, 1'-bis(4(4-aminofenoksy)fenylo)cyklopentanu (BAPC).

2E. 1.2 Synteza podstawionego metylem monomeru dietylo-diacydu

2E. 1.2.1 Synteza 1, 1-bis(4-hydrokso-3-metylofenylo) cyklopentanu (BHMPC)(I)

Bisfenol (I) został zsyntetyzowany zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2A.

1.2.1

2E.

1.2.2

Synte

za 1, 1-bis[4-(4-acetylofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (II)

W kolbie okrągłodennej o pojemności 500 mL z trzema szybkami, wyposażonej w osłonę z chlorku wapnia, osłonę termometryczną, wlot gazowy N₂ i mieszadło magnetyczne, umieszczono 14,1 g 1, 1-bis(4-hydrokso 3-metylofenylo)cyklopentan (I) (0,05 mol) i 13,814 g 4- fluoroacetofenonu (0,1 mol) w 125 mL N,N-dimetyloacetamidu (DMAc), następnie dodano 13,82 g

bezwodnego K₂CO₃. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną refluxowano przez 12 h, pozostawiono do ochłodzenia w temperaturze pokojowej i wytrącono z roztworu przez dodanie wody. Produkt izolowano przez filtrację, płukano wodą, następnie metanolem i ostatecznie suszono w próżni.

Wydajność: 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 Synteza 1, 1-bis[4-(4-tioacetomorfolid fenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (III)

W kolbie z dnem okrągłym o pojemności 100 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne umieszczono 10,36 g (0,02 mol) 1, 1-bis[4-(4-acetylofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (II); 1,84 g (0,06 mol) siarki i 5,227 g (0,06 mol) morfoliny (5,2 ml). Otrzymaną mieszaninę reakcyjną mieszano początkowo pod wpływem delikatnego refluxu do momentu ustąpienia wydzielania siarkowodoru i bardziej energicznie przez 14 h w temperaturze 140°C. Mieszaninę pozostawiono do ostygnięcia i dodano 90 mL etanolu w celu otrzymania produktu barwionego w buforze, który następnie przefiltrowano, przemyto nadmiarem etanolu i wysuszono.

Wydajność: 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 Synteza 1, 1-bis[4-(4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BCMMP) (IV)

W kolbie z dnem okrągłym o pojemności 500 mL wyposażonej w chłodnicę zwrotną umieszczono mieszadło magnetyczne o masie 10,80 g (0,015 mol) 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolidofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (III) i 200 mL roztworu etanolowego 10% NaOH, mieszaninę reakcyjną refluxowano mieszając przez 15 h. Następnie większość etanolu wydestylowano pod

obniżonym ciśnieniem. Do pozostałości produktu dodano 200 mL gorącej wody i przefiltrowano. Filtrat zakwaszono w proporcji 1:1 HCl. Wytrącony produkt filtrowano, dokładnie płukano gorącą wodą i suszono. Następnie produkt rozpuszczono w roztworze wodorowęglanu sodu i ponownie poddano procesowi recyrkulacji z 1:1 HCl. Przefiltrowany produkt dokładnie przemyto wodą, osuszono pod próżnią.

Wydajność: 7,45 g (90 %)

M.P.: 90-94°C.

IR: 3324 (-OH stretch), 2989, 2869, 1702(C=O stretch), 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 (czwartorzędowa C); 40.26 (metylen CH₂); 38.93; 23.02; 16.47(-CH₃).

Msza: 549,05 (m-1 Szczyt)

2E. 1.3 Synteza poli(eteroamidów)s z 1, 1-bis[4-(4-karboksylofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL z trzema szyjkami, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszało magnetyczne, osłonę chlorku wapnia i wlot gazu azotowego, umieszczono 0,552 g 1, 1-bis [4-(4-karboksylofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BCMMP), 0.200 g (1 mmol) 4,4'-diaminodifenyloeteru (ODA), 0,115 g chlorku litu [5 % mas. na bazie rozpuszczalnikowego N-metylopirolidonu (NMP) i mieszaniny pirydyny] oraz 0,744 g (0,63 mL, 2,4 mmol) fosforanu trifenylu (TPP), 0,5 mL pirydyny i 2mL NMP. Mieszaninę energicznie mieszano i powoli podnoszono temperaturę do 100°C w ciągu 30 min. Mieszaninę grzewano w temperaturze 100°C przez 3h pod wpływem azotu. Po ochłodzeniu, pod wpływem energicznego mieszania, otrzymany lepki roztwór wlać do 200 ml metanolu. Wytrącony polimer (SPA-7)

został przefiltrowany, przemyty metanolem i wysuszony. Polimer oczyszczono, rozpuszczając go w N, N-dimetyloacetamidzie (DMAc) i ponownie precypitując w metanolu. Przeważało go, przemyto metanolem i osuszono w próżni w temp. 100°C przez 6 h. Wydajność wynosiła 96%, a lepkość właściwa polimeru w DMAc wynosiła 0,30 dL/g.

Poli(eteroamid)s SPA-8 do SPA-13 zsyntetyzowano przy użyciu różnych diamin w podobnym zabiegu.

Widmo IR

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 Wyniki i dyskusja

W niniejszej pracy zsyntetyzowano podstawiony metylowo diacyd zawierający cząsteczkę cyklopentylidenu, tj. 1, 1-bis[4-(4-karboksylenofenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentan (BCMMP); (IV), który został zastosowany jako element konstrukcyjny do otrzymywania podstawionych metylami poli(eteroamidów). Te podstawione metylowo poli(eteroamidy) charakteryzowały się IR, lepkością właściwą, rozpuszczalnością, badaniem termicznym oraz wzorcem XRD.

2E.2.1 Synteza 1, 1-bis [4-(4-karboksyetylenofenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentanu

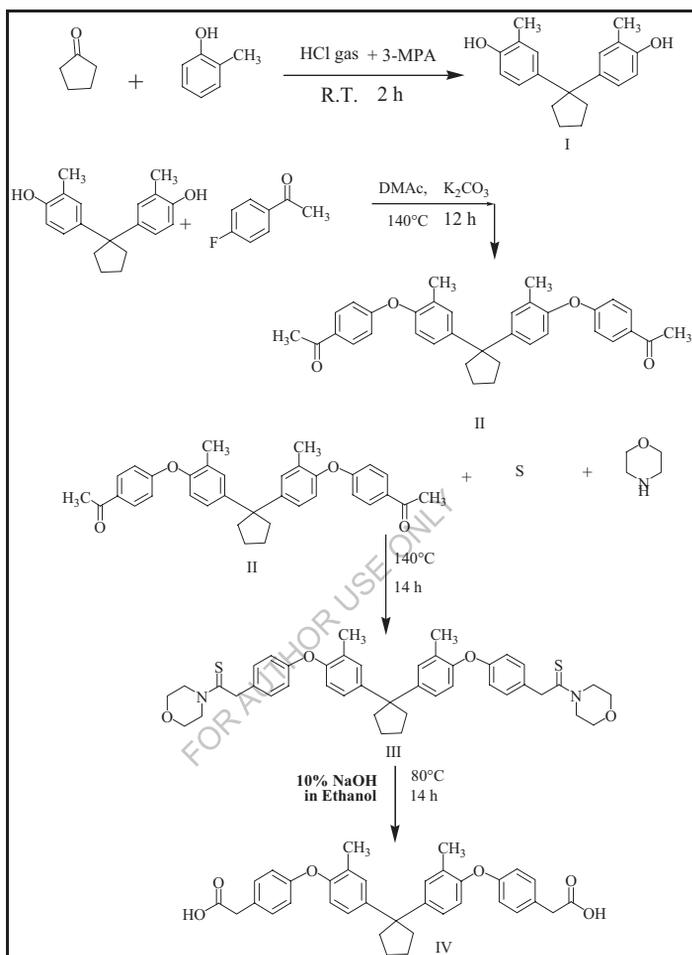
Nowy kwas dikarboksylowy, 1, 1-bis[4-(4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentan (BCMMP); (IV) był syntezowany z fenolu i cyklopentanonu w kilku etapach (**schemat. 2E.1**).

Zsyntetyzowano 1-bis(4-hydroksy-3-metylofenylo) cyklopentan (I) w drodze reakcji o-krezolu z cyklopentanonem w obecności 3-MPA jako katalizatora. Cyklopentan 1, 1-bis[4-(4-acetylofenoksy)-3-metylofenylo] (II) otrzymano w

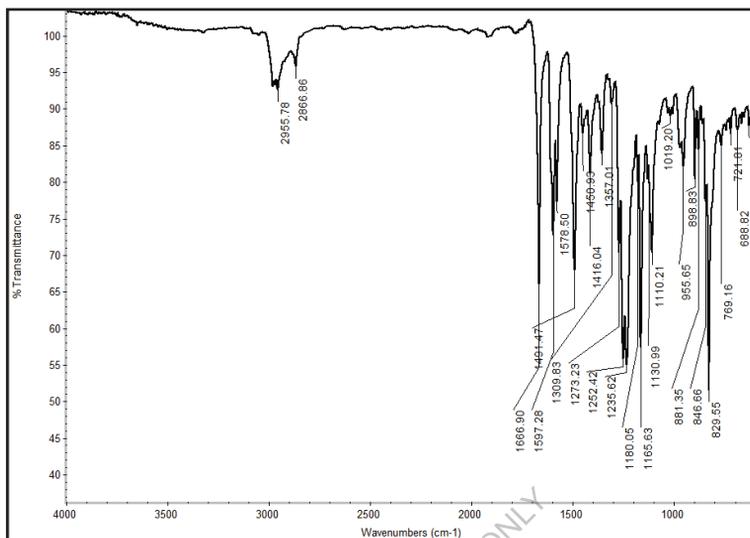
wyniku reakcji BHMPC z 4-fluoroacetofenonem i węglanem potasu w DMAc. Strukturę (II) potwierdzono metodą spektroskopii w podczerwieni.

Widmo podczerwone II (rys. 2E.1) wykazywało średnio silne pasma absorpcji przy 2955 i 2866 cm^{-1} , wykazując obecność alifatycznego rozciągania C-H odpowiadającego drganiom w fazie i poza fazą pierścienia cyklopentanowego i grup metylenowych. Widmo wykazuje również absorpcję bliską 1491 z powodu drgań zginających C-H. Absorpcja przy 1666 cm^{-1} adsorpcji rozciągania karbonylkowego ($>\text{C}=\text{O}$) wskazywała na cząsteczkę acetylokarbonylową. Szczyt przy 1252 i 1019 wskazuje na rozciąganie C-O-C.

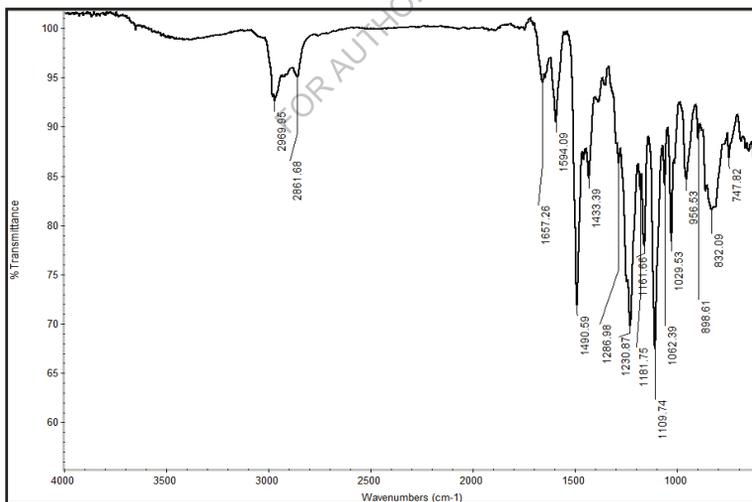
Utworzenie pośredniej pochodnej tiomorfolidu (III) zostało potwierdzone w spektroskopii w podczerwieni. Widmo podczerwone III (rys. 2E.2) wykazywało średnio silne pasma absorpcji przy 2969 i 2861 cm^{-1} , ze względu na obecność alifatycznego rozciągania C-H odpowiadającego drganiom w fazie i poza fazą jednostki cyklopentanu i grupy metylenowej. Widmo wykazuje również absorpcję bliską 1490 cm^{-1} z powodu drgań zginających C-H. Pojawienie się absorpcji na poziomie 1230 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{S}$) potwierdza powstawanie tiomorfolidu.



Schemat 2E.1 Synteza 1, 1-bis [4- (4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BCMMP)



Rysunek 2E.1 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4- (4-acetylofenoksy)-3-metylofenilo] cyklopentanu



Rysunek 2E.2 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4- (4- tioacetomorfolid fenoksy)-3-metylofenilo] cyklopentanu

Cyklopentan 1, 1-bis[4- (4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (IV) otrzymano w reakcji Conrada Willgerodta z wariacją Kindlera.

Pochodna tiomorfolidu na hydrolizie alkalicznej dała 1, 1-bis [4- (4-karboksylometylenofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentan (IV). Strukturę IV potwierdzono za pomocą IR, NMR (^1H i ^{13}C) oraz spektroskopii masowej.

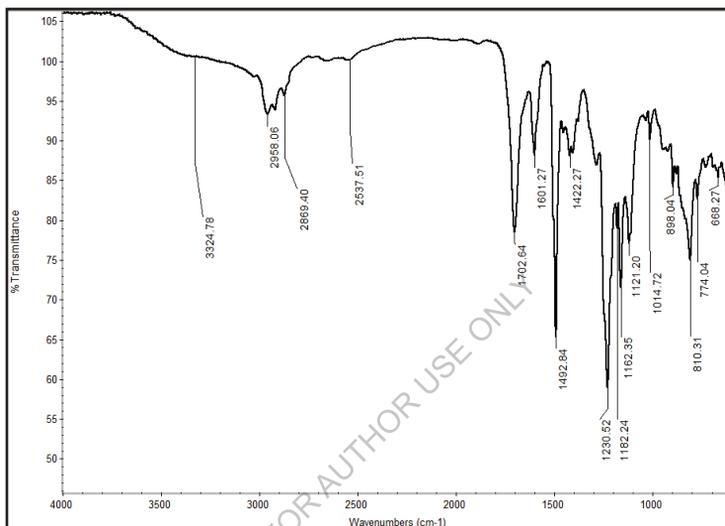
Widmo podczerwone (BCMMP); IV (**rys. 2E.3**) wykazywało pasma absorpcji przy 3324 (-COOH stretching) i 1702 cm^{-1} (C=O) wskazujące na obecność grupy karboksylowej. Widmo podczerwieni pokazało również pasma absorpcji przy 2989 i 2869 cm^{-1} odpowiadające płaskim i pozapłaszczyznowym drganiom rozciągania (-CH₂-) grupy metylowej, grupy metylowej i jednostki cyklopentanu. Spektrum wykazuje również absorpcję na poziomie 1492 cm^{-1} wynikającą z drgań zginających C-H.

Widmo NMR protonu (**rys. 2E.4**) IV wykazało singlet NMR przy 3,62 δ odpowiadający grupie metylenowej (2H) -CH₂COOH. Sygnały w zakresie od 7,28 do 6,80 δ (14H) przypisane są aromatycznym protonom pierścieni fenylenowych, natomiast sygnały w zakresie 2,30 i 1,70 δ przypisane są protonowi cyklopentanowemu. Sygnał pojawia się przy 2,20 singlet przypisany do grupy metylowej dołączonej do pierścienia aromatycznego.

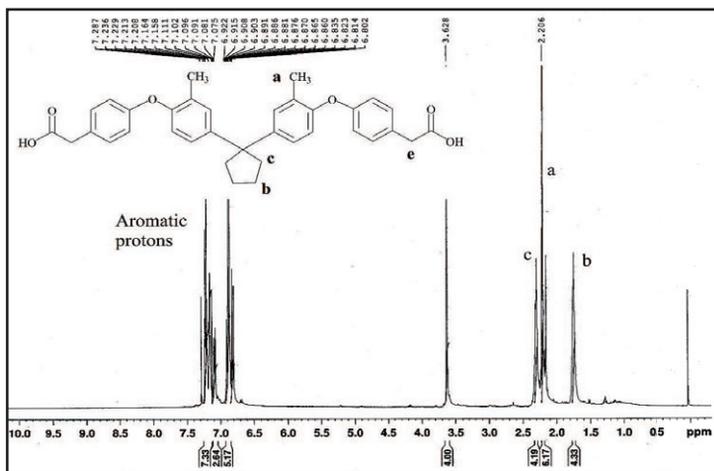
^{13}C widmo NMR (**rys. 2E.5**) (BCMMP); (IV) wskazywało szesnaście sygnałów NMR odpowiadających szesnastu rodzajom różnych węgli, z których węgiel karbonylowy pojawiał się przy 177,86 δ dla (C=O); natomiast węgiel czwartorzędowy wskazywał sygnały przy 157,38; 152,02; 146,68; 132,46 i 54,95 δ . Węglowodory CH pojawiły się o wartości 130,56; 129,96; 125,67; 119,27; 117,35 δ , podczas gdy węgiel CH₂ dawał sygnały NMR o wartości 40,26, 38,93, 23,02 δ , a węgiel metylowy o wartości 16,47 δ potwierdzał tworzenie się monomeru z podstawnikiem metylowym (BCMMP);(IV).

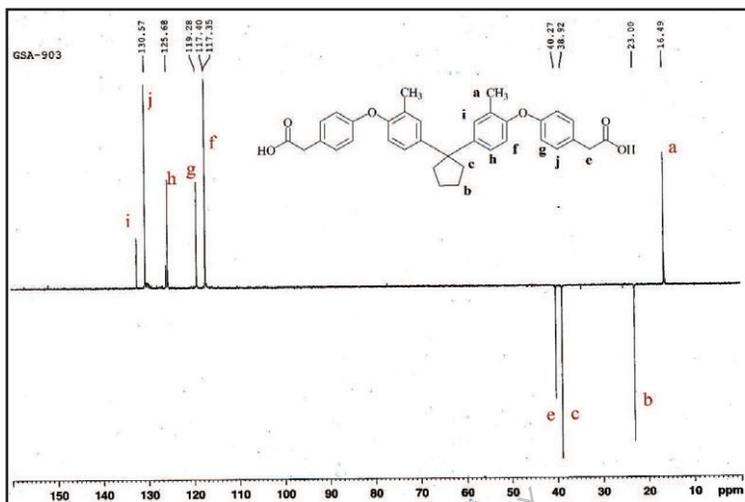
Widmo DEPT (**Rysunek 2E.6**) z (BCMMP);(IV) potwierdza również obecność monomeru kwasowego, w którym w widmie nie występują wszystkie

węglowodory czwartorzędowe, a szczyty węgla CH są górne w 130,57, 130,00, 125,68, 119,28, 117,40, 117,35 δ , a CH₂ pojawiły się po stronie dolnej w 40,27, 38,92, 23,00 δ . Pierwotny węgiel metylowy wykazuje również sygnałną stronę górną w 16,49 δ , co potwierdza obecność podstawnika metylowego do pierścienia aromatycznego.



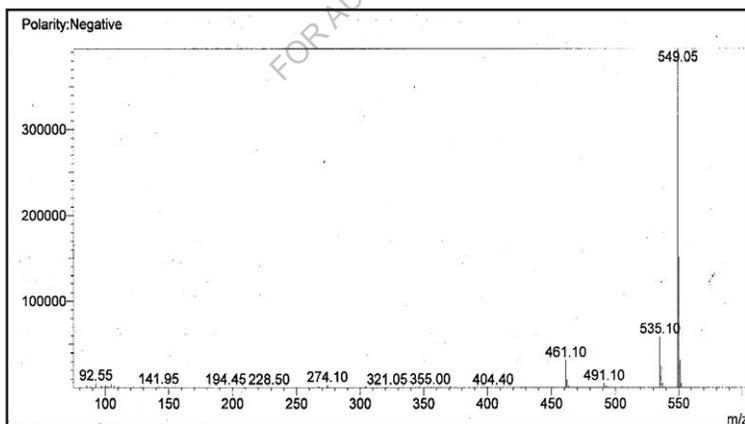
Rysunek 2E. 3 Widmo FT-IR 1, 1-bis [4- (4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BCMMP).





Rysunek 2E. 6 Widmo DEPT 1, 1-bis [4- (4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenilo] cyklopentanu (BCMMP)

Widmo masowe (rys. 2E.7) BCMMP (IV) wykazało pik jonów molekularnych w m/e ($m-1$) 549,05 odpowiadający masie cząsteczkowej BCMMP.



Rysunek 2E. 7 Widmo masowe 1, 1-bis [4- (4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenilo] cyklopentanu (BCMMP)

2E.2.2 Synteza poli(eteroamidów)s z 1, 1-bis[4-(4-karboksylofenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentanu

Poli(eteroamid) z podstawnikiem metylowym syntetyzowano metodą fosforylacyjną Yamazaki'ego [228]. Z ilości 1, 1-bis [4- (4-karboksylofenoksy)-3-metylofenylo] cyklopentanu (BCMMP);(IV) i różnych aromatycznych diamentów metodą bezpośredniej polikondensacji (schemat 2E.2), jako czynnika skraplającego użyto fosforytu trifenylu, a jako rozpuszczalnika użyto mieszaniny NMP i pirydyny (4.1 obj.) zawierającej 8 % mas. bezwodnego chlorku litu. Polimeryzację prowadzono w temp. 100°C przez 3 h. Do polimeryzacji wykorzystano różne diamenty aromatyczne. Polimeryzację poprzedzono płynnym otrzymaniem roztworu o dużej lepkości. Otrzymane polimery wytrącano poprzez wlanie lepkich roztworów do metanolu.

FOR AUTHOR USE ONLY

Polimeryzację prowadzono z użyciem 1 mmol diaksu podstawionego metylem (BCMMP) (IV) i 1 mmol diamentu.

Tabela 2E.1 Wydajność i lepkość poli(eteroamidów)

Polimer	Monomowie		Wydajność %	Lepkość nieodłączna dL/g ^a
	Powieść Diacid	Diamina		
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

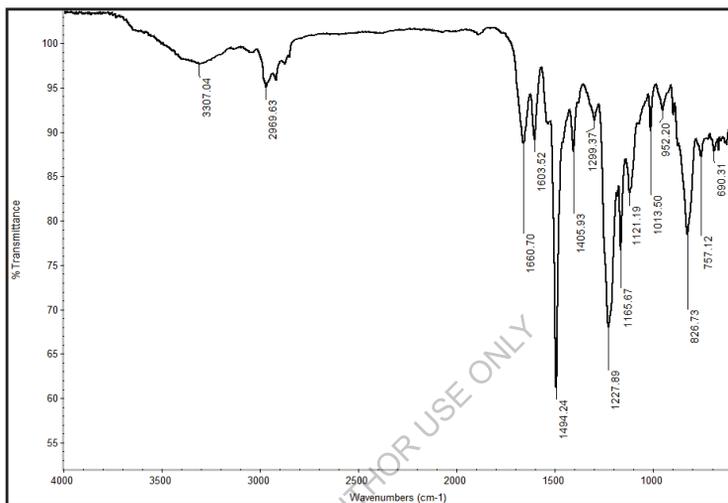
^a Lepkość wewnętrzna zmierzono przy stężeniu 0,5 % (W/V) w DMF w temp. 30°C.

Struktury polimerów scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Poniżej omówiono reprezentatywne widma SPA-7, SPA-10 i SPA-11. Poliamid SPA-7 (rys. 2E.8) wykazywał pasmo absorpcji przy 3307 cm⁻¹ (-NH rozciąganie), ostre pasmo przy 1494 cm⁻¹ (charakterystyczne dla zginania -NH) oraz pasmo absorpcji przy 1660 cm⁻¹ (ze względu na C=O w grupie amidowej). Zaobserwowano pasmo absorpcji przy 3036 cm⁻¹ charakterystycznym dla aromatycznego rozciągania -CH oraz pasmo absorpcji przy 2969 cm⁻¹ odpowiadające alifatycznemu (-CH stretch) związaniu metylenem.

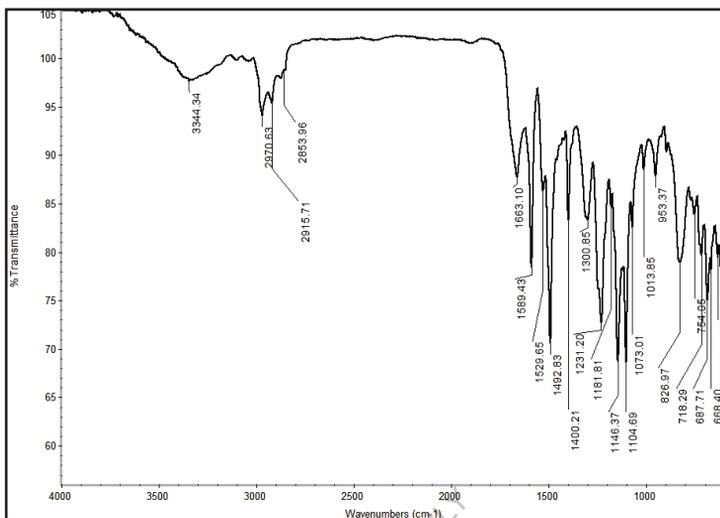
Poliamid SPA-10 (rys. 2E.9) wykazał pasmo absorpcji przy 3344 cm⁻¹ (rozciąganie -NH), ostre pasmo przy 1492 cm⁻¹ (charakterystyczne dla zginania -NH) oraz pasmo absorpcji przy 1663 cm⁻¹ (ze względu na C=O w grupie amidowej). Zaobserwowano pasmo absorpcji przy 2970 i 2853 cm⁻¹ odpowiadające alifatycznemu (-CH stretch) powiązaniu metylenem.

Poliamid SPA-11 (rys. 2E.10) wykazał pasmo absorpcji przy 3306 cm⁻¹

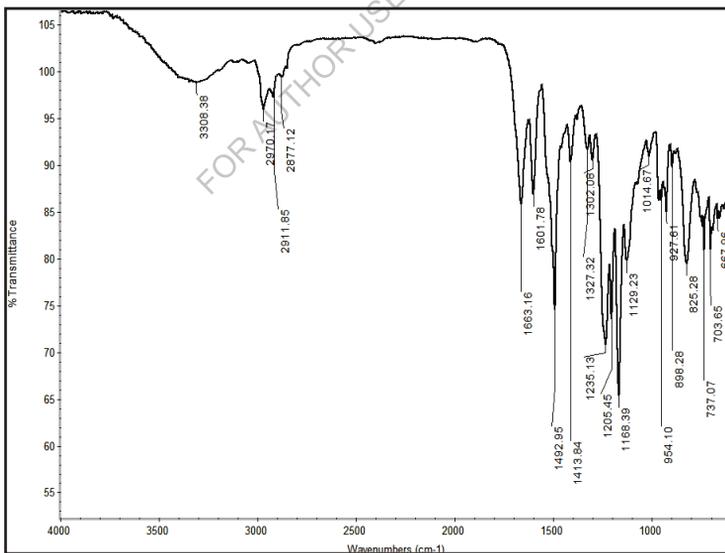
(rozciąganie -NH), ostre pasmo przy 1500 cm^{-1} (charakterystyczne dla zginania -NH) oraz pasmo absorpcji przy 1663 cm^{-1} (ze względu na C=O w grupie amidowej). Zaobserwowano pasmo absorpcji przy 2970 cm^{-1} , charakterystyczne dla alifatycznych (-CH stretch) połączeń metylenowych.



Rysunek 2E.8 Widmo FT-IR dla SPA-7



Rysunek 2E.9 Widmo FT-IR dla SPA-10



Rysunek 2E.10 Widmo promieniowania FT-IR dla SPA-11

2E.2.3 Właściwości poli(eteroamidów) z podstawnikiem metylowym

Rozpuszczalność

Charakterystyki rozpuszczalności poliamidów podano w tabeli 2E.2.

Tabela 2E.2 Zachowanie rozpuszczalności poli(eteroamidów).

Polimer	Rozpuszczalność								
	DMF	DMAc	DMSO	NMP	Pirydyna	C.H ₂ SO ₄	THF	DCM	CHCl ₃
SPA-7	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-8	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-9	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-10	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-11	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-12	+	+	+	+	+	+	-	-	-
SPA-13	+	+	+	+	+	+	-	-	-

+ : Rozpuszczalny; - : nierozpuszczalny podczas ogrzewania; ±

: Trudno rozpuszczalny

Określono rozpuszczalność polimerów w różnych powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Zaobserwowano, że poliamidy syntetyzowane z 1, 1-bis [4- (4-karboksy metylenofenoksy)-3-metylofenilo]cyklopentanu (IV) wykazywały lepszą rozpuszczalność w różnych polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak N-metylopirolidon (NMP), N, N-dimetylosulfotlenek (DMSO), N, N-dimetyloacetamid (DMAc), N, N-dimetyloformamid (DMF), pirydyna. Wszystkie te podstawione metylowo poli (eter -amid) są również rozpuszczone w Conc. H₂SO₄. Wszystkie te poliamidy (SPA-07 do SPA-13) są nierozpuszczalne w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach, takich jak THF, DCM i chloroform. Można to przypisać wpływowi cząsteczki kardo cyklopentylidenu z przekładką metylową i eterową oraz podstawieniu metylowemu na łańcuch aromatyczny w strukturze monomeru. Tak więc lepsza rozpuszczalność tych poliamidów, jak można się spodziewać, może być również przypisana połączonego efektowi wprowadzenia alifatycznej grupy

metylenowej, powiązania eterowego w szkielecie polimeru, podstawienia metylowego i cząsteczki cyklopentylidenu.

Właściwości termiczne

Zachowanie cieplne polimerów oceniano za pomocą termogravimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej. **Tabela 2E.3** zawiera dane termiczne, takie jak temperatura zeszklenia (T_g), 10% Wt. temperatura utraty (T_d), początkowa temperatura rozkładu (T_i) oraz masa resztkowa w temperaturze 900°C.

Stabilność termiczną poliamidów badano metodą analizy termogravimetrycznej przy szybkości grzania 10°C/min w atmosferze azotu. Na podstawie oryginalnych termogramów wyznaczono temperaturę rozkładu, w której w temperaturze 900°C oznaczono ubytek masy (T_d), początkową temperaturę rozkładu (T_i) oraz wydajność cieplną zwęglenia (rys. 2E.11). Wartości T_d mieszczą się w zakresie odpowiednio od 413°C do 464°C. Strata masy resztkowej w temperaturze 900°C mieściła się w zakresie 23-51%.

Tabela 2E.3 Właściwości fizyczne poli(eteroamidów)

Polimer	Zachowanie termiczne ^b			
	Ti °C w N2	Td °C w N2	Tg °C	Reszta Wt % przy 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

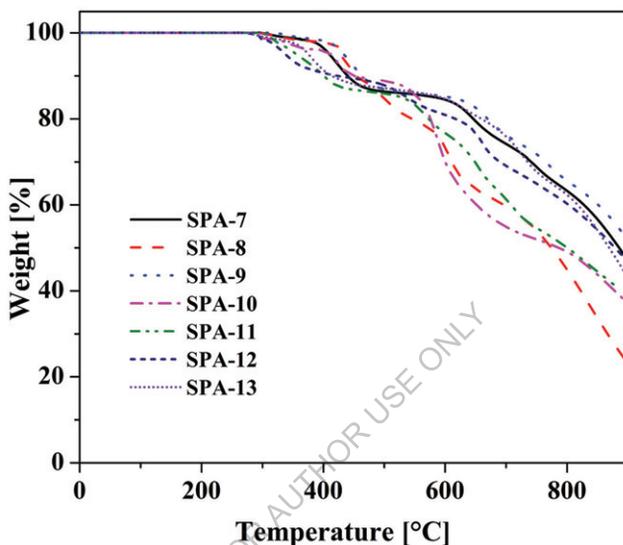
^bTemperatura, w której TG odnotowała początek rozkładu przy prędkości grzania 10°C/min.

Tg- Temperatura zeszklenia określona przy drugim nagrzewaniu przez DSC przy prędkości nagrzewania 10°C/min.

Td - Temperatura rozkładu 10%

Ti - Początkowa temperatura rozkładu.

n.d*- Tg nie wykryte przez DSC.

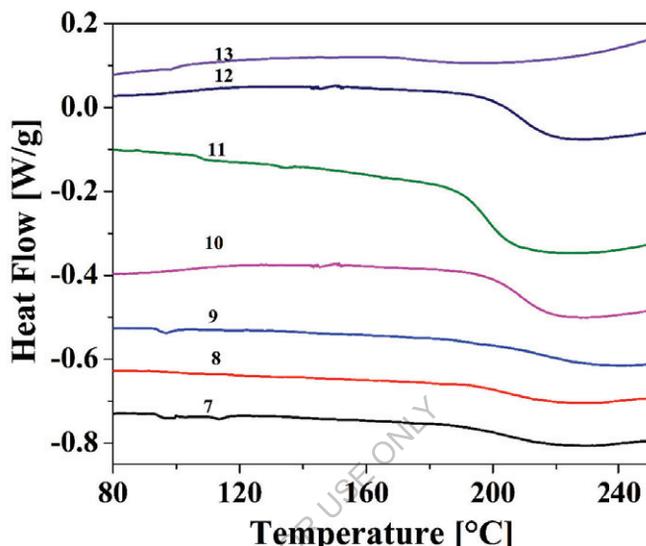


Rys. 2E.11 Krzywa TGA poli(eteroamidów) SPA-17 do SPA-13

Przedstawiona na rys. 2E.12 krzywa DSC przedstawia Tg poliamidów zsyntetyzowanych z nowego diaksu podstawionego metylem (BCMMP); (IV). Temperatury zeszklenia tych poliamidów mieszczą się w przedziale od 195 do 210°C (rys. 2E.12).

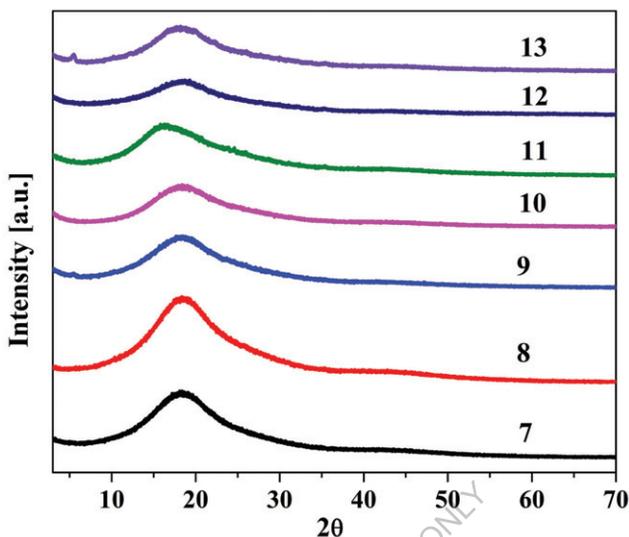
Spśród wszystkich zsyntetyzowanych poliamidów wartość Tg SPA-9 nie została wykryta przez DSC ze względu na największą sztywność, która hamowała ruch molekularny. Wprowadzenie sztywnych jednostek wzdłuż polimerowego szkieletu ogranicza swobodną rotację łańcuchów makrocząsteczkowych i prowadzi do zwiększenia wartości Tg. Natomiast w

przypadku SPA-7, SPA-8, SPA-10, SPA-11, SPA-12 i SPA-13 obecność wiązań elastycznych zmniejsza sztywność kręgosłupa i obniża wartości Tg.



Rys. 2E.12 Krzywa DSC poli(eteroamidów)s SPA-7 do SPA-13

Szerokokątny wzór dyfrakcji rentgenowskiej wszystkich poliamidów pokazano na rys. 2E.13. Zaobserwowano, że wszystkie polimery mają charakter amorficzny. Wprowadzenie cząsteczki cyklopentylidenu, podstawnika metylowego i alifatycznych połączeń metylenowych mogło zaburzyć regularność łańcucha i upakowanie, prowadząc do powstania amorficznych poliamidów. Podobnie wprowadzenie dieter-diaminy zawierającej cząsteczkę cyklopentylidenu w SPA-12 i fenylu w SPA-13; w dużym stopniu zaburza symetrię i polimery stają się bardziej amorficzne. W związku z tym amorficzny charakter polimerów zależał od struktury nowej diacydy i diamentów wybranych do syntezy polimerów.



Rys. 2E.13 Krzywa XRD poli(eteroamidów) SPA-7 do SPA-13

2E.3 Podsumowanie i wnioski

- Zsyntetyzowano serię nowych poli(eteroamidów)s zawierających zawieszoną grupę metylową, przekładkę metylenową, wiązanie eterowe i cząsteczkę kardo cyklopentylidenu poprzez bezpośrednią polikondensację 1, 1-bis[4-(4-karboksylenofenoksy)-3-metylofenylo]cyklopentanu oraz handlowe diaminy aromatyczne.
- Lepkości inherentne poliamidów mieściły się w zakresie 0,25-0,42 dL/g wskazując na tworzenie się polimerów o średnim do stosunkowo dużym ciężarze cząsteczkowym.
- Stwierdzono, że poliamidy rozpuszczają się w DMF, DMAc, DMSO, NMP i pirydynie w temperaturze pokojowej lub po ogrzaniu. Świadczy to o tym, że wprowadzenie elastycznej grupy metylowej zawieszanej, przekładki metylenowej i cząsteczki kardo cyklopentylidenu prowadzi do znacznego zwiększenia rozpuszczalności poliamidów.

- Szerokokątne wzory dyfrakcji rentgenowskiej wskazywały na amorficzny charakter poliamidów zawierających zawieszoną grupę metylową, metylenową przekładkę i kardo cyklopentyliden.
- Wartości Td dla poliamidów mieściły się w zakresie 413°C-464°C wskazując na dobrą stabilność termiczną poliamidów.
- Wartości Tg poliamidów mieściły się w przedziale 195°C-210°C. Zmniejszenie wartości Tg poliamidów można przypisać obecności zawieszonych grup metylowych, przekładki metylenowej oraz cząsteczki kardo cyklopentylidenu.
- Duża różnica w Tg i temperaturze rozkładu poliamidów oferuje szerokie okno przetwarzania.

FOR AUTHOR USE ONLY

Referencje

1. a) Yang, C. J.; Jenekhe, S. A.; Chem. Mater., 3, 878, 1991.
b) Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A.; Makromolekuły, 29, 5313, 1996.
c) Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J. L.; Iribarren, I.; Munoz, G. S.; Makromolekuły, 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. Reakcja. Eng., 5, 22, 2011.
2. a) Morgan, P. W.; w Encyklopedii Nauki i Inżynierii Polimerów, 2nd Edn., Vol.8.
b) Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I. (Eds.); Wiley Interscience. Nowy Jork, s. 21, 1988.
c) Reisch, M. S.; Chem. Engg. News., 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 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edn., Vol.11, Mark, H. F., Kroschwitz, J. I. (Eds.), Wiley-Interscience. Nowy Jork, s. 381, 1988.
5. (a) Cassidy, P.E.; Thermally Stable Polymers, Nowy Jork. Dekker; 1980.
(b) Yang, H.H.; Aromatic High-Strength Fibers, New York. Wiley; 1989.
(c) Fink, J.K.; High Performance Polymers, Nowy Jork. William Andrew Inc.; 2008. (d) Vollbracht, L.; Aromatic Polyamides, In. Allen, G.; Bevington, B.; Eastmond, G.V.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwald, P.; eds. Kompleksowa nauka o polimerach, 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. Poliamidy, Gallini J. Encyklopedia nauki i technologii polimerów, Nowy Jork. John Wiley & Sons, vol. 3, 558, 2005.
8. Preston J. Aromatyczne poliamidy, In. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G. redaktorzy. Encyklopedia nauki o polimerach i inżynierii, Nowy Jork. John Wiley & Sons, Inc., 11, 381, 1988.
9. Yamazaki, N.; Higasi, F.; Kawataba, J.; J. Polym. Sci. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 2149, 1974.
10. a) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; Amino Acids, 37, 665, 2009. b) Mallakpour, S.; Seyedjamali, H.; Eur. Polym. J., 44, 3615, 2008. c) Mallakpour, S.; Rafiee, Z.; React. Funct. 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. Część 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.; Makromolekuły, 20, 703, 1987.
16. Oishi, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; Makromolekuły, 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.; Makromolekuły, 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.; Tarner, 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. Część 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. 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.; *Postępy w polimeryzacji. 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., część 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. Mehdipour-Ataei, S.; Sarrafi, Y.; Hatami, M.; *Eur. Polym. J.*, 41, 2887, 2005.

66. Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H.; *Macromol. Chem. phys.*, 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. Patent brytyjski, a) 710237, 1954; b) 47644, 1955.
75. Hergenrother, P. M.; Klyohaven, D. F.; *Makromolekuły*. 3, 387, 1970.
76. Dulbnora, A.M.; Kotan, M.M. i Nekrasov, F.M. *Wysokomol Soedin Sir B*, 19, 39, 1977.
77. Chimura, K.; Shino, M.; Maeda, Y. *Jpn. Pat.* 75, 79, 495, 1977. (do 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; *Makromolekuły. Sci. Chem.* 22, 1753, 1985.
81. Mahajan, S. S.; Sarwade, B. D.; Maldar, N. N.; *Polym. Byk.* 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.; i 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.; Polymer. 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. Polym. Chem. 34, 517, 1993.
92. Sugawara, S.; Ichikawa, N.; Nippon, K. K.; Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div.) Polym. Chem., 1, 161, 1972.
93. Beasley, J. K. The evolution and selection of polymeric materials for Reverse osmosis membrana, proceedings of International congress on Desalination and water reuse. International Desalination and Environmental Association, 1977.
94. Wilfong, R. E.; Zimmerman, J; J. Appl. Polym. Sci., 31, 1, 1977.
95. Simmons, J. W.; Patent USA nr 5.266.100, 1993.
96. Ekiner, O. M.; Simmons, J. W.; U.S. Patent nr 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.; Makromolekuly., 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, do 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.; Makromoleküly, 29, 5313, 1996.
106. Cerrada, P.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J.L.; Iribarren, I.; Munoz, G.S.; Makromoleküly, 29, 2515, 1996.
107. Yang, H.H.; Aromatic High-Strength Fibers; Wiley. Nowy Jork, 66, 1989.
108. Liaw, D.J.; Liaw, B.Y.; Chen, J.J.; J. Polym. Sci. Część A. Polym. Chem., 38, 797, 2000.
109. Kricheldorf, H.R.; Schwarz, G.; In Handbook of Polymer Synthesis, Part B; Kricheldorf, H.R.; ed. Dekker, New York, 1673, 1992.
110. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Liaw, B.Y.; J. Polym. Sci. Część A. Polym. Chem., 39, 63, 2001.
111. Liou, G.S.; Hsiao, S.H.; Ishida, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Część A. Polym. Chem, 40, 2810, 2002.
112. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Makromoleküly, 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. Część A. Polym. Chem., 40, 3489, 2002.
115. Wu, S.C.; Shu, C.F.; J. Polym. Sci. Part 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. Część A. Polym. Chem., 41, 1160, 2003.
120. Liaw, D.J.; Chang, F.C.; Leung, M.K.; Chou, M.Y.; Muellen, K.; Makromolekuly, 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. Część 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.; Polymer, 42, 839, 2001.
127. Nakata, S.; Brisson, J.; J. Polym. Sci. Część 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 and 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. Bull, 67, 263, 2011.
136. Kung, Y-C.; Hsiao, S.H.; J. Polym. Sci. Część 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.; *Makromolekuły*, 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.; *Makromolekuły*, 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. Część 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.; *Makromolekuły*, 38, 4024, 2005.
148. Liaw, D.J.; Hsu, P.N.; Chen, J.J.; Liaw, B.Y.; Hwang, C.Y.; *J. Polym. Sci. Część 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. Część 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. Nechifornia, M.; *Reakcja. Funkt. Polym.*, 69, 27, 2009.

155. Espeso, J. F.; Ferrero, E.; de la Campa, J. G.; Lozano, A. E.; de Abajo, A.; J. Polym. Sci. Part 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.; Shah, 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.; Makromolekuły, 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. Część 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. Część 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. Phys., 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. Phys.*, 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.; "Aromatic high strength fibers", John Wiley and Sons Publication, New York, 1989.
178. Maglio, G; Paiumbo, R.; Vignola, M. C.; *Macromol. Chem. Phy.*, 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. Gość, S. L.; Hung, Yi. L.; *Makromolekuły*, 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.; *Makromolekuły*, 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 submitted to 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. Polimer. 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.; Thermally Stable Polymers. Dekker, Nowy Jork, 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. Część 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. & Stability, 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. Mehdi pour Ataei, S.; Arabi, H.; Bahri Laleh, N.; Eur. Polym. J., 42, 2343, 2006.
215. Faghi, K. h.; Hajibeygi, M.; Macromol. Res., 13, 14, 2005.
216. St. Clair, T. L.; Wilson, H. D.; Stenzenberger, P. M.; Hergenrother (Eds.); Poliimid, Blackie, New York, rozdział 4, 1990.
217. Yang, C. P.; Chen, Y. P.; Woo, E. M.; J. Polym. Sci. Część A. Polym. Chem. 42, 3116, 2004.
218. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai Y.; J. Polym. Sci. Część A. Polym. Chem. Ed. 23, 1797, 1985.
219. Maldar, N. N.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y.; J. Polym. Sci. Część 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. Część 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. Część A. Polym. Chem. Ed. 45, 4026, 2007.
224. Liou, J. S.; Yen, H. J.; Su, Y. T.; Lin, H. Y.; J. Polym. Sci. Część 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-polimery*, 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. Faghi, 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. of membrane science*, 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.; *Makromolekuły*, 35, 4669, 2002.
242. Ghaemy, M.; Khajeh, S.; *Chiński J. Polym. Sci.*, 30, 82, 2012.
243. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S. M.; *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2311, 2011.
244. Mighani, H.; Ghaemy, M.; *Chiński J. Polym. Sci.*, 28,147, 2010.
245. Wang, W. Z.; Zhang, Y. H.; *Chiński J. Polym. Sci.*, 28, 467, 2010.
246. Ghaemy, M.; Amini Nasab, S.M.; *React. Funkt. Polym.*, 70, 306, 2010.
247. Sava, I.; Bruma, M.; *Macromol. Symp.*, 239, 36, 2006.
248. Jon, S.; Maria, B.; *High. Wykonać. 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., Część 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., część A, 52, 950-959; 2015.

FOR AUTHOR USE ONLY

Spis treści

Rozdział 1: Wprowadzenie	3
Referencje	34
Rozdział 2: Poliamidy	41
Rozdział 2A	55
Rozdział 2B	79
Rozdział 2C	92
Rozdział 2D	116
Rozdział 2E	140
Referencje	164

FOR AUTHOR USE ONLY

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