

JERZY BORYCKI¹⁾, MARIA WILCZEK¹⁾, ALEKSIEJ YU. KOLENDO²⁾

Nowe optycznie czynne poli(estroimidy) i poli(amidoimidy)

Cz. II. SYNTEZA OPTYCZNIE CZYNNYCH POLIMERÓW^{*)}

Streszczenie — W reakcji wybranych chlorków dikwasów zawierających ugrupowania imidowe z glikolami lub w reakcji takich dikwasów z octanami glikoli otrzymano poli(estroimidy) (PESI), a z dikwasów i diamin — poli(amidoimidy) (PAMI). Szczegółowo omówiono warunki poszczególnych typów syntez. Dobierając rozmaite substraty uzyskano polimery bardzo różnorodne pod względem budowy chemicznej. PAMI, w przeciwieństwie do PESI, charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w polarnych rozpuszczalnikach (DMF, DMSO) w przedziale małych stężeń (do 1 % mas.). Pomiar lepkości właściwej roztworów PAMI w DMF wskazują na małe ciężary cząsteczkowe. Założoną budowę chemiczną otrzymanych PESI i PAMI potwierdzają ich widma IR. Metodą derywatograficzną ustalono, że PAMI odznaczają się dobrą termostabilnością. Pomiar skręcalności właściwej PAMI świadczą o ich czynności optycznej. Na podstawie pomiarów wartości kąta kontaktu szeregu powłok otrzymanych z PAMI, przeprowadzonych z zastosowaniem czterech różnych cieczy pomiarowych, określono metodami Owensa—Wendta lub van Ossa swobodną energię powierzchniową (SEP) tych PAMI oraz odpowiednie składowe SEP.

Słowa kluczowe: poli(estroimidy), poli(amidoimidy), synteza, skręcalność optyczna, termostabilność, swobodna energia powierzchniowa.

NEW OPTICALLY ACTIVE POLYESTERIMIDES AND POLYAMIDOIMIDES. PART II. SYNTHESSES OF OPTICALLY ACTIVE POLYMERS

Summary — Polyesterimides (PESI — Table 1 and 2) were obtained in the reaction of selected chlorides of diacids, containing imide groups, with glycols or in the reaction of diacids with glycols' acetates. Polyamidoimides (PAMI — Table 3 and 4) were prepared in the reaction of selected chlorides of diacids with diamines. The conditions of the particular types of syntheses were presented in detail. The selection of various substrates let to obtain a diverse range of polymers differing in chemical structure. In contrast to PESI, PAMI polymers show good solubility in polar solvents (DMF, DMSO) in low concentrations (up to 1 wt. %). Specific viscosity of PAMI solutions in DMF suggests low molecular weight. IR spectra (Fig. 1 and 2) confirm the presupposed chemical structure of PESI and PAMI obtained (Scheme A—D). It was found by derivatography that PAMI showed good thermal stability (Fig. 3). The measurements of specific optical rotation of PAMI show that they are optically active. On the basis of measurements of contact angle with four various measurement liquids (Table 5) the surface free energy (SEP) and SEP components of PAMI (Table 6) were calculated using the method of Owens- Wendt or van Oss's one.

Key words: polyesterimides, polyamidoimides, synthesis, optical rotation, thermal stability, surface free energy.

W publikacji [1] opisaliśmy syntezę nowych optycznie czynnych monomerów; na ich podstawie otrzymaliśmy obecnie optycznie czynne kopolimery z grupy poli(estroimidów) (PESI) i poli(amidoimidów) (PAMI), określiliśmy ich budowę i zbadaliśmy niektóre właściwości tych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W syntezach PESI stosowano wybrane, opisane w [1] kwasy dikarboksylowe z ugrupowaniami imidowymi

(dikarboksydiimidy, por. tabela 1 w [1]) lub ich chlorki (por. tabela 2 w [1]) oraz glikole bądź ich octany (por. tabele 1 i 2 w dalszym tekście). PAMI otrzymywano również z dikarboksydiimidów lub dikarboksyimidów, a jako drugi substrat służyła wybrana diamina (por. tabele 3 i 4 w dalszym tekście).

Wszystkie diaminy przed zastosowaniem do syntez PAMI były oczyszczane metodą sublimacji próżniowej.

¹⁾ Politechnika Radomska, Katedra Tworzyw Sztucznych, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

²⁾ Uniwersytet Kijowski, Katedra Związków Wielkocząsteczkowych, ul. Władymirskaja 61, Kijów.

^{*)} Część I — por. [1].

Jako katalizatory stosowano: tetrabutoksytytan (cz. 97 %, prod. Aldrich), oraz układ fosforan trifenylowy (cz. 97 %, prod. Aldrich)/pirydyna (oczyszczana w wyniku destylacji z nad KOH, prod. Analar BDH).

Rozpuszczalnikami były *N,N*-dimetyloformamid (destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem z nad P_2O_5 , prod. POCh Gliwice) oraz *N*-metylo-2-pirolidon (cz. 99 %, prod. Fluka).

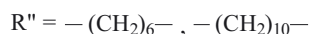
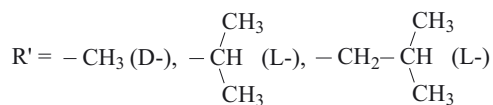
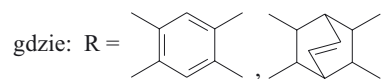
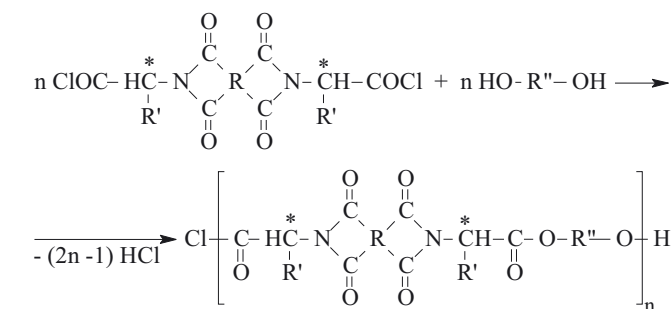
W charakterze substancji odwadniającej używano $CaCl_2$ (cz., POCh Gliwice).

Otrzymywanie optycznie czynnych poli(estroimidów)

Metoda pierwsza (I PESI) otrzymywania poliestroimidów opracowana na podstawie literatury [2, 3] polegała na przebiegającej wg schematu A reakcji dichlorków wybranych dikarboksydiimidów z diolami.

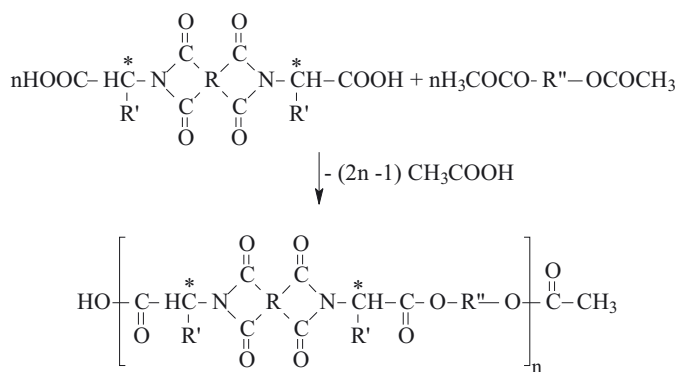
Do kolby wprowadzano stechiometryczne ilości odpowiedniego dichlorku kwasowego i diolu (por. tabela 1). Mieszaninę ogrzewano w temp. 60 °C w ciągu 4 h, po czym dodawano 5 cm³ dimetyloformamidu (DMF) i całość ogrzewano aż do całkowitego rozpuszczenia się składników układu. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby wylewano do zlewki zawierającej 300 cm³ wody destylowanej o temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w suszarce próżniowej w temp. 50 °C przez 2 h. W dalszym tekście („Wyniki i ich omówienie”) w tabeli 1 zestawiono ilościowe dane dotyczące poszczególnych syntez oraz temperatury topnienia otrzymanych produktów.

Drugą metodę (II PESI) otrzymywania poli(estroimidów) stanowiła modyfikacja sposobu przedstawi-

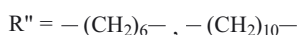
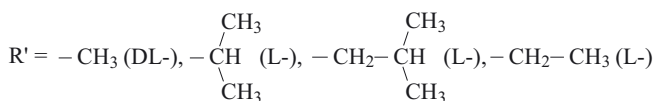
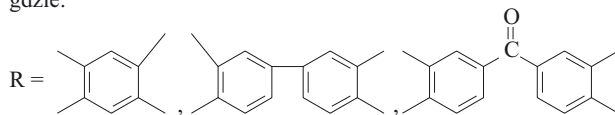


Schemat A. Polikondensacja dichlorków dikarboksyimidów z diolami

Scheme A. Polycondensation of dicarboxyimide chlorides with diols



gdzie:



Schemat B. Reakcja dikarboksyimidów z dioctanami dioli
Scheme B. Reaction of dicarboxyimides with diol diacetates

nego w literaturze [10–12]. Polegała ona na reakcji wymiany estrowej wybranych dikarboksydiimidów z octanami wybranych dioli w obecności tetrabutoksytytanu jako katalizatora (schemat B).

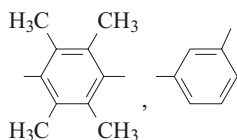
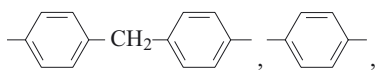
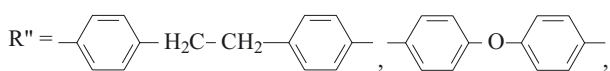
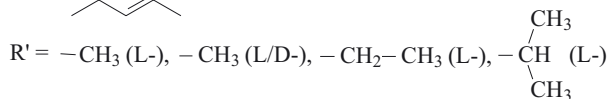
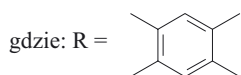
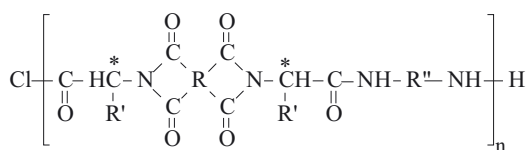
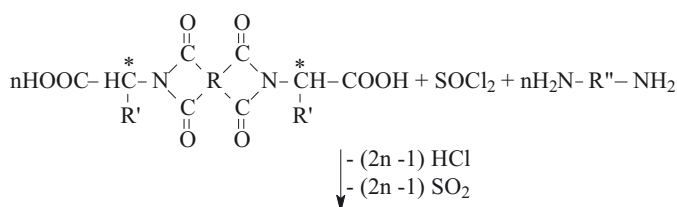
Dioctany dioli otrzymywano umieszczając w kolbie 0,4 mola świeżo przedestylowanego bezwodnika octowego, 0,2 mola odpowiedniego diolu i 4 krople stężonego kwasu siarkowego. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji mieszaninę ogrzewano w ciągu 2 h we wrzącej łaźni wodnej, następnie chłodzono i wylewano do ok. 300 ml wody z lodem. Osad dioctanu odsączano i suszono w suszarce próżniowej w temp. 50 °C.

Następnie do przedmuchiwanego azotem reaktora wprowadzano po 0,0025 mola odpowiedniego kwasu dikarboksylowego i dioctanu oraz 0,05 cm³ tetrabutoksytytanu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 2 h w łaźni ze stopem Wooda w temp. 190–200 °C oddestylowując utworzony w reakcji kwas octowy. Po jego oddestylowaniu temperaturę podnoszono do 250 °C i obniżano ciśnienie w celu usunięcia ewentualnych resztek CH_3COOH . Następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzono, rozpuszczano w 25 cm³ DMF, a otrzymany roztwór wlewano do wody wytrącając polimer. Zestawienie danych dotyczących tych reakcji zawiera tabela 2 przytoczona w dalszym tekście.

Otrzymywanie optycznie czynnych poli(amidoimidów) (PAMI)

PAMI otrzymywano, podobnie jak w przypadku PESI, dwiema metodami opracowanymi na podstawie doniesień literaturowych [13, 14]. Pierwsza z nich

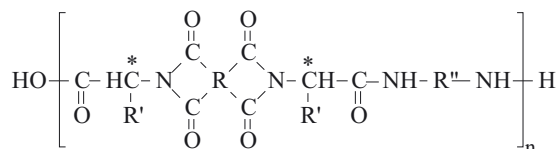
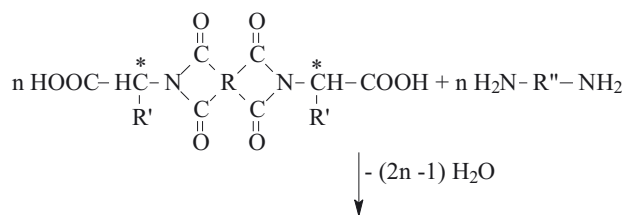
(I PAMI) polegała na reakcji dikarboksyimidów lub dikarboksydiimidów z chlorkiem tionylu i diaminami. Syntezy prowadzono bez wydzielania i oczyszczania chlorków odpowiednich dikwasów. Do 3 milimoli wybranego dikwasu dodawano 6,2 milimola chlorku tionylu (SOCl_2). Zawartość kolby mieszano w temperaturze pokojowej w ciągu 3,5 h, po czym pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowywano nadmiar chlorku tionylu. Do pozostałości dodawano 3 milimole odpowiedniej diaminę rozpuszczonej w 10 cm^3 DMF i $0,5 \text{ cm}^3$ pirydyny i prowadzono reakcję w temp. -5°C przez 3 h. Następnie zawartość kolby wlewno do metanolu w celu wytrącenia polimeru. Odsączony osad suszono w suszarce próżniowej w temp. 50°C przez 4 h. Syntezę opisuje schemat C, a dane ilościowe dotyczące przeprowadzonych reakcji zestawiono w dalszej części tekstu, w tabeli 3.



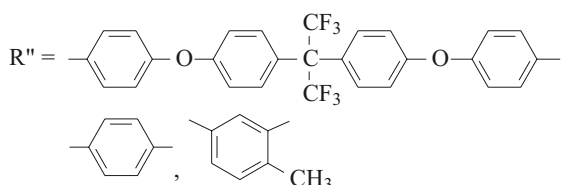
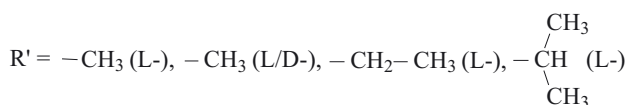
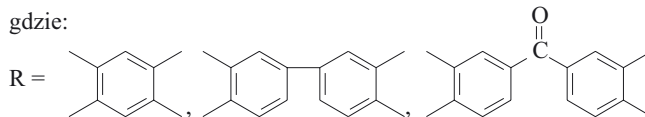
Schemat C. Polikondensacja dichlorków dikarboksyimidów z diaminami

Scheme C. Polycondensation of dicarboxyimide chlorides with diamines

Metoda druga (II PAMI) polegała na reakcji dikarboksydiimidów z wybranymi diaminami, w obecności fosforynu tryfenylowego i pirydyny. Mianowicie, do przedmuchanej azotem kolby wprowadzano 0,8 milimola odpowiedniego kwasu dikarboksylogowego z ugru-



gdzie:



Schemat D. Polikondensacja dikarboksyimidów z diaminami
Scheme D. Polycondensation of dicarboxyimides with diamines

powaniem imidowym, 0,8 milimola wybranej diaminę, 0,25 g CaCl_2 (środek wiążący wodę), $0,8 \text{ cm}^3$ fosforynu tryfenylowego + $0,7 \text{ cm}^3$ pirydyny (układ katalityczny) oraz $2,5 \text{ cm}^3$ *N*-metylopirolidonu jako rozpuszczalnika. Zawartość kolby ogrzewano w temp. 100°C w ciągu 1 h, po czym dodawano jeszcze 1 cm^3 *N*-metylopirolidonu i ogrzewano w tej samej temperaturze przez kolejną godzinę. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną wlewno do 500 cm^3 metanolu. Wytrącony osad odsączano i suszono w suszarce próżniowej w temp. 50°C przez 3 h. Założony przebieg reakcji przedstawia schemat D. Zestawienie ilości substratów oraz wybrane właściwości produktów uzyskanych w poszczególnych syntezach zawiera przytoczona w dalszym tekście tabela 4.

Charakterystyka produktów

Oceniano następujące właściwości otrzymanych kopolimerów:

— Temperaturę topnienia określano aparatem B-540 firmy Büchi.

— Lepkość właściwą oznaczano za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a w temp. 25°C . Badano 0,5-proc. roztwory polimerów w DMF, przy czym pomiary lepkości prowadzono oczywiście jedynie w odniesieniu do polimerów całkowicie rozpuszczalnych w DMF.

— Termostabilność badano metodą analizy termicznej za pomocą derywatografu MOM (Węgry), w warunkach ciągłego wzrostu temperatury w przedziale 20—1000 °C z prędkością 10 deg/min.

— Zwilżalność (przez diiodometan, formamid, glikol etylenowy i wodę) wybranych powłok PAMI oraz PESI naniesionych w wyniku nawierzenia na specjalnie przygotowane płytki szklane określano mierząc aparatem G 10 firmy Krüss kąty kontaktu użytych cieczy z powłoką polimerową. Na tej podstawie metodami Owens—Wendta i van Ossa oznaczano składowe polarne i dyspersyjne swobodnej energii powierzchniowej (SEP) otrzymanych kopolimerów, parametry elektronodonorowe (składowa zasadowa) i elektronoakceptorowe (składowa kwasowa) składowych kwasowo-zasadowych SEP, składowe kwasowo-zasadowe (AB) oraz składowe Lifshitz—van der Waals (LW) SEP a także odpowiadające im wartości SEP.

— Skręcalność właściwą wybranych PAMI badano w sposób opisany w [1].

— Budowę chemiczną PESI bądź PAMI potwierdzano na podstawie analizy ich widm IR oraz ¹H NMR rejestrowanych za pomocą aparatów scharakteryzowanych w [1].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabelach 1—4 zebrano dane charakteryzujące warunki syntezy oraz niektóre fizykochemiczne właści-

wości otrzymanych przez nas PESI (tabele 1 i 2) oraz PAMI (tabele 3 i 4). Produkty te uzyskano stosując do reakcji optycznie czynne dikarboksydiimidy lub dikarboksyimidy (otrzymane wg [1]), drugim reagentem w przypadku PESI były glikole [Hex 1,6-heksanodiol, Dec 1,10-dekanodiol i glikol polioksytetrametylenowy (PTMG 1000)], natomiast w przypadku PAMI wybrane diaminy [DAB — 4,4'-diaminobibenzyl, ODA — eter 4,4'-diaminodifenyloowy, MDA — 4,4'-diaminodifenylo-metan, PPD — 1,4-diaminobenzen, DAD — 2,3,5,6-tetrametylo-1,4-diaminobenzen, MPD — 1,3-diaminobenzen, MMPD — 4-metylo-1,3-fenylendiamina, EDT — 4,4'-dietyleno-*m*-toluidyna i BDAF — 4',4''-(heksafluoroizopropylideno)-bis(4-fenoksyanilina)].

Charakterystyka PESI

Produkty stałe — PESI wydzielone w reakcji chlorków kwasowych z glikolami (1,6-heksanodiolem — Hex, bądź 1,10-dekanodiolem — Dec) (tabela 1) — na ogół charakteryzowały się temperaturą topnienia niższą od temperatury topnienia wyjściowych chlorków kwasowych (por. tabela 2 w [1]) oraz niższą o 70—170 °C od temperatury topnienia odpowiednich dikwasów (tabela 1 w [1]). Temperatura ta różniła się też znacznie od temperatury topnienia glikoli (odpowiednio o 39—42 °C w przypadku Hex i o 70—73 °C w przypadku Dec). Spostrzeżenia te wstępnie potwierdzają pożądaną przebieg reakcji estryfikacji.

T a b e l a 1. Syntezy poli(estroimidów) metodą I PESI

T a b l e 1. Syntheses of polyesterimides PESI by method I

Symbol syntezy	Dichlorek kwasowy			Związek dihydroksylowy ^{*)}			Wydajność %	T _{top.} , °C	Lepkość właściwa ^{**)}
	nazwa	g	mol	nazwa	g	mol			
PESI-1	CDKI-6	0,2	0,0004	Dec	0,696	0,0004	37,8	250—253	—
PESI-2	CDKI-14	1,0	0,002	Dec	0,348	0,002	54,9	146—150	0,190
PESI-3	CDKI-19	1,0	0,002	Dec	0,348	0,002	4,9	154—157	—
PESI-4	CDKI-19	0,6	0,0012	Hex	0,145	0,0012	28,0	188—192	0,220
PESI-5	CDKI-14	1,0	0,0023	Hex	0,271	0,0023	70,0	162—166	0,140

^{*)} Dec = 1,10-dekanodiol (cz., prod. Aldrich), Hex = 1,6-heksanodiol (cz., prod. Fluka).

^{**)} Wartości lepkości dotyczą PESI rozpuszczalnych w DMF.

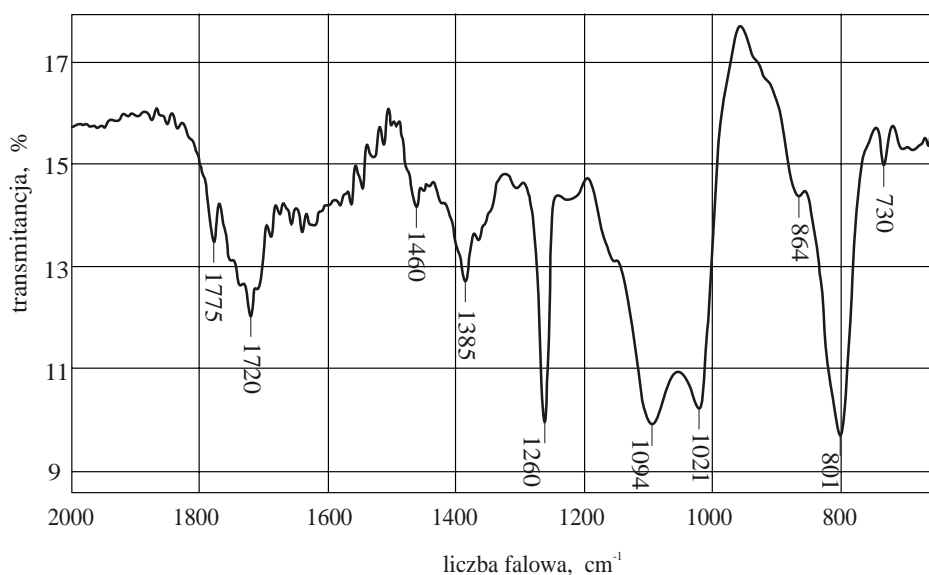
T a b e l a 2. Syntezy poli(estroimidów) metodą II PESI

T a b l e 2. Syntheses of polyesterimides PESI by method II

Symbol syntezy	Dikwas z ugrupowaniem imidowym			Diocetan ^{*)}			Wydajność %	T _{top.} , °C	Rozpuszczalność ^{**)}
	nazwa	g	mol	nazwa	g	mol			
PESI-6	DKI-35	1,23	0,0025	DHex	0,505	0,0025	15,57	>300	+/-
PESI-7	DKI-35	1,23	0,0025	DDec	0,645	0,0025	2,78	220—265	+/-
PESI-8	DKI-3	0,89	0,0025	DHex	0,505	0,0025	10,95	>300	+/-
PESI-9	DKI-30	0,277	0,001	DHex	0,202	0,001	22,67	>300	+/-
PESI-10	DKI-11	0,548	0,001	DHex	0,202	0,001	9,55	>300	+/-
PESI-11	DKI-8	0,21	0,0005	DHex	0,101	0,0005	29,44	>300	—
PESI-12	DKI-3	0,356	0,001	DDec	0,258	0,001	30,60	>300	—
PESI-13	DKI-11	0,411	0,00075	DDec	0,1935	0,00075	23,52	>300	—
PESI-14	DKI-30	0,1108	0,0004	DDec	0,1032	0,0004	67,00	>300	—

^{*)} DHex = 1,6-diacetyloheksan, DDec = 1,10-diacetylodekan.

^{**)} +/- = rozpuszczalność częściowa, +/- = rozpuszczalność minimalna, — = nie rozpuszcza się.



Rys. 1. Widmo IR poli(estroimidu) PESI-8
Fig. 1. IR spectrum of polyesterimide PESI-8

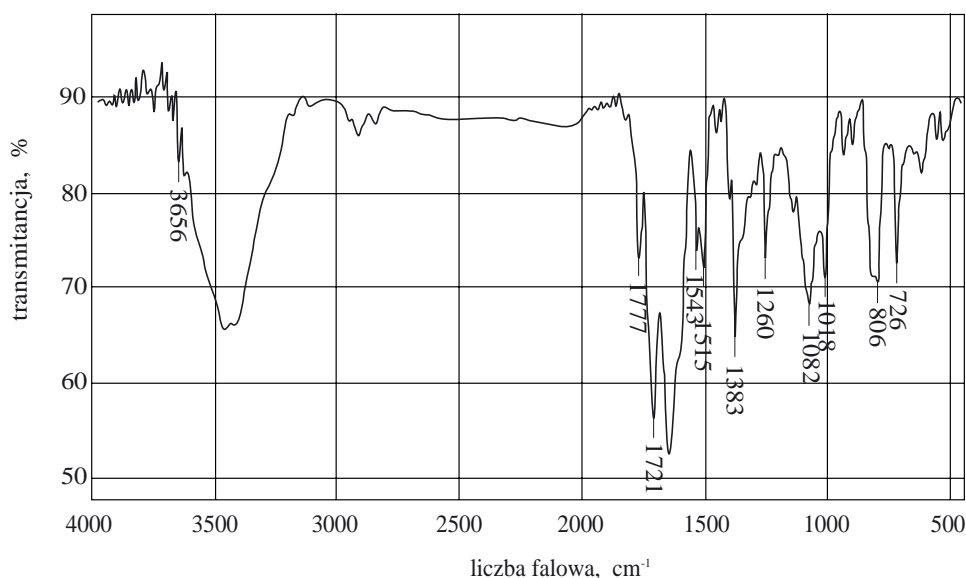
Większość otrzymanych poli(estroimidów) nie rozpuszcza się lub tylko częściowo ulega rozpuszczeniu w rozpuszczalnikach polarnych [w DMF bądź w sulfo-tlenku dimetylowym (DMSO)]. Produkty rozpuszczalne (PESI-2, PESI-4 oraz PESI-5) udało się uzyskać jedynie metodą I — PESI; PESI otrzymane tą metodą charakteryzowały się też na ogół niższą temperaturą topnienia niż polimery z metody II — PESI.

Zarejestrowane widma IR produktów syntez (PESI-8, PESI-10, PESI-11, PESI-12, PESI-13) potwierdzają założoną strukturę otrzymanych polimerów. Jako przykład może służyć widmo IR PESI-8 przedstawione na rys. 1.

Występują tu wyszczególnione poniżej pasma absorpcji odpowiadające następującym drganiom:

- 1775, 1720 cm^{-1} — rozciągającym C=O w grupie karbonylowej i ugrupowaniu imidowym;
- 1460 cm^{-1} — szkieletowym w pierścieniu aromaticznym oraz O-H deformacyjnym w płaszczyźnie i C-O rozciągającym;
- 1385 cm^{-1} — deformacyjnym wiązań C-H w grupie metylenowej;
- 1260 cm^{-1} — deformacyjnym C-O-C w grupie estrowej;
- 1094, 1021 cm^{-1} — sprzężonym, walencyjnym C-O i C-C we fragmencie alkoholowym;
- 801, 864 cm^{-1} — deformacyjnym Ar-H w płaszczyźnie i poza płaszczyzną.

Warto też zauważyć, że częściowo rozpuszczalne poli(estroimidy) (por. tabela 2) wykazywały zdolność do



Rys. 2. Widmo IR poli(amidoimidu) PAMI-4
Fig. 2. IR spectrum of polyamidoimide PAMI-4

Tabela 3. Syntezy poli(amidoimidów) metodą I PAMI
Table 3. Syntheses of polyamidoimides PAMI by method I

Symbol syntezy	Dikwas z ugrupowaniem imidowym			Chlorek tionylu		Diamina ^{*)}			$T_{top.}, ^\circ\text{C}$	Lepkość właściwa	
	nazwa	g	mol	cm ³	mol	nazwa	g	mol			
PAMI-1	DKI-1	1,12	0,0031	0,47	0,0065	MDA	0,62	0,0031	220	0,0294	
PAMI-2	DKI-1	1,02	0,0028	0,43	0,0059	PPD	0,30	0,0028		0,0338	
PAMI-3	DKI-1	0,84	0,0023	0,35	0,0049	DAD	0,38	0,0023		0,0760	
PAMI-4	DKI-3	0,468	0,003	0,40	0,006	DAB	0,636	0,003	>315	0,1521	
PAMI-5	DKI-4	2,20	0,0056	0,85	0,0117	MDA	1,10	0,0056			0,0481
PAMI-6	DKI-4	2,20	0,0056	0,85	0,0117	MPD	0,60	0,0056	0,0243	>315	0,0184
PAMI-7	DKI-4	1,15	0,0029	0,45	0,0062	PPD	0,32	0,0029	0,0353		
PAMI-8	DKI-4	1,164	0,003	1,21	0,0167	ODA	0,60	0,003	0,0436	>315	0,0258
PAMI-9	DKI-8	0,79	0,0019	0,28	0,0038	MPD	0,20	0,0019	0,0257		
PAMI-10	DKI-8	0,76	0,018	0,28	0,0038	MDA	0,36	0,0018	0,0626	>315	0,0257
PAMI-11	DKI-27	0,789	0,003	0,40	0,006	ODA	0,600	0,003	0,0626		
PAMI-12	DKI-27	0,789	0,003	0,40	0,006	DAB	0,636	0,003	0,0626	>315	0,0626
PAMI-13	DKI-30	1,50	0,0054	0,82	0,0113	PPD	0,58	0,054	0,0626		
PAMI-14	DKI-30	1,49	0,0053	0,81	0,0112	ODA	1,07	0,0053	0,0626	>315	0,0626
PAMI-15	DKI-30	0,85	0,0030	0,46	0,0064	MDA	0,61	0,0030	0,0626		
PAMI-16	DKI-30	1,17	0,0042	0,64	0,0088	DAD	0,69	0,0042	0,0626	>315	0,0626

^{*)} DAB — 4,4'-diaminobenzyl (cz. 97 %, prod. Aldrich), ODA — eter 4,4'-diaminodifenyloxy (cz. 98 %, prod. POCh Gliwice), MDA — 4,4'-diaminodifenyloxy (cz. 97 %, prod. Fluka), PPD — 1,4-diaminobenzen (cz. 98 %, prod. POCh Gliwice), DAD — 2,3,5,6-tetrametylo-1,4-diaminobenzen (cz., prod. Aldrich), MPD — 1,3-diaminobenzen (cz. 98 %, prod. POCh Gliwice).

Tabela 4. Syntezy poli(amidoimidów) metodą II PAMI
Table 4. Syntheses of polyamidoimides PAMI by method II

Symbol syntezy	Dikwas z ugrupowaniem imidowym			Diamina ^{*)}			Wydajność %	$T_{top.}, ^\circ\text{C}$	Lepkość właściwa
	nazwa	g	mol	nazwa	g	mol			
PAMI-17	DKI-35	0,3936	0,0008	MMPD	0,0977	0,0008	34,33	267,1—309	0,090
PAMI-18	DKI-35	0,3936	0,0008	PPD	0,0865	0,0008	43,86	270—320	0,093
PAMI-19	DKI-35	0,03936	0,0008	BDAF	0,415	0,0008	45,92	230—281	0,133
PAMI-20	DKI-30	0,2216	0,0008	BDAF	0,415	0,0008	29,42	231—310	0,150
PAMI-21	DKI-11	0,4384	0,0008	BDAF	0,415	0,0008	50,29	>300	0,125
PAMI-22	DKI-3	0,2848	0,0008	BDAF	0,415	0,0008	53,18	255—290	0,210

^{*)} MMPD — 4-metylo-1,3-fenylenodiamina (cz., prod. Merck-Schuchardt), PPD — 1,4-diaminobenzen (cz. 98 %, prod. POCh Gliwice), BDAF — 4',4''-(heksafluoroizopropylideno)-bis(4-fenoksyanilina) (cz., prod. Aldrich).

tworzenia na płytkach szklanych dobrych jakościowo powłok polimerowych.

W reakcji chlorków kwasów dikarboksylowych (CDKI-4, CDKI-13, CDKI-14, CDKI-18, CDKI-19) z glikolem polioksytetrametylenowym nie udało się nam wydzielić produktów z powodu tworzącej się trwałej emulsji. Stosowany do syntez glikol był produktem technicznym i zawierał do 5 % zanieczyszczeń, co mogło być przyczyną szeregu reakcji ubocznych (np. hydrolizy chlorków kwasowych) uniemożliwiających otrzymanie pożądanego PESI.

Charakterystyka PAMI

Jak wynika z danych zawartych w tabelach 3 i 4, lepkość właściwa 0,5-proc. roztworów zsyntetyzowanych PAMI (z wyjątkiem PAMI-22) nie przekraczała 0,15, co wskazuje na ich mały ciężar cząsteczkowy (zgodnie z niektórymi publikacjami, lepkość właściwa może stano-

wić kryterium wstępnego oszacowania ciężaru cząsteczkowego poliimidów oraz kopoliimidów [15, 16]).

Widma IR PAMI-12 oraz PAMI-4 potwierdzają założoną budowę chemiczną otrzymanych poli(amidoimidów). Tak więc, na przykład, przedstawione na rys. 2 widmo IR zawiera pasma absorpcji odpowiadające następującym drganiom:

- 3656 cm⁻¹ — rozciągającym N-H;
- 1721, 1776 cm⁻¹ — rozciągającym C=O w amidach i imidach;
- 1515—1543 cm⁻¹ — deformacyjnym N-H i C-N;
- 1260—1383 cm⁻¹ — sprzężonym, deformacyjnym N-H, rozciągającym C-N i rozciągającym C-C=O;
- 806 cm⁻¹ — deformacyjnym C-H w 1,2,4- lub 1,4-podstawionych związkach aromatycznych.

Wartości skręcalności właściwej PAMI-5 ($[\alpha]_D^{20} = -3,33^\circ$) oraz PAMI-16 ($[\alpha]_D^{20} = -1,86^\circ$) (odpowiednia wartość charakteryzująca dioksan wynosi 3,00) potwierdziły ich czynność optyczną.

Warto ponadto podkreślić, że PAMI charakteryzują się niższą temperaturą topnienia od otrzymanych z takich samych dikarboksyimidów lub dikarboksydiimidów od PESI.

W tabeli 3 nie uwzględniliśmy produktu reakcji dikarboksydiimidu (na podstawie bezwodnika piromelitolowego i L-alaniny) z 1,3-diaminobenzenem) ponieważ nie udało się go wydzielić z tworzącej się emulsji.

Zespół realizujący pracę zainteresowany jest głównie otrzymywaniem cienkich powłok dobrej jakości; do ich uzyskania stosuje się rozcieńczone roztwory polimerów o stężeniu w przedziale 0,1–1 %; ocena rozpuszczalności produktów dotyczyła zatem małych stężeń. Uwzględniając powyższe kryterium oceniliśmy, że poli(amidoimidy) otrzymane metodą II PAMI rozpuszczają się bardzo dobrze w rozpuszczalnikach polarnych (DMF, DMSO), w przeciwieństwie do gorzej rozpuszczalnych produktów uzyskanych metodą I PAMI.

Budowę chemiczną PAMI potwierdzono metodą ^1H NMR na przykładzie PAMI-17 i PAMI-22. Poniżej podano charakterystykę widm tych polimerów:

PAMI-17

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 0,81–0,91 i 1,01–1,14 (12H, 2d, protony grup metylowych), 2,08 (3H, s, protony grupy metylowej połączonej z pierścieniem aromatycznym), 4,53–4,64 (4H, dwa dublety, protony grup metinowych), 7,05–7,15 i 7,35–7,5 (3H, protony aromatyczne z fragmentu pochodzącego z diamininy), 7,95–8,15 i 8,2–8,4 (6H, protony aromatyczne z fragmentu bezwodnikowego).

PAMI-22

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 1,60–1,72 (d, protony grup metylowych), 1,42–2,86 (protony grup amidowych), 4,96–5,06 (q, protony grup metinowych sprzężone z protonami grup metylowych — stała sprzężenia 7,15 Hz), 6,96–7,10, 7,24–7,36 i 7,54–7,62 (m, protony pochodzące od diamininy), 7,05–7,15 i 7,35–7,5 (3H, protony aromatyczne z fragmentu pochodzącego z diami-

ny), 8,32 (s, protony aromatyczne z fragmentu bezwodnikowego).

Wyniki badań derywatograficznych świadczą o dobrej odporności cieplnej otrzymanych PAMI. Widoczny na przykładowym derywatogramie PAMI-22 (rys. 3) nieznaczny ubytek masy (ok. 2 %) do temp. 200 °C jest prawdopodobnie spowodowany odparowaniem resztkowych ilości rozpuszczalnika i innych lotnych zanieczyszczeń. W temperaturze 350 °C rozpoczyna się proces topnienia polimeru. Do temperatury 570 °C łączny ubytek masy wynosi ok. 10 %. Koniec rozkładu próbki następuje w temp. 1000 °C; przy czym nierozłożona pozostałość wynosi 80 % wyjściowej masy.

Tabela 5. Średnie wartości kąta kontaktu (θ) powłok poli(amidoimidowych)

Table 5. Average values of contact angle (θ) of polyamidoimide layers

PAMI (wg tabel 3 i 4)	Kąt θ (deg) w odniesieniu do:			
	dijodometanu	formamidu	glikolu etylenowego	wody
PAMI-4	44,50	48,60	77,60	67,00
PAMI-11	45,65	52,50	80,10	70,30
PAMI-12	36,54	48,07	65,30	63,93
PAMI-17	40,45	56,92	55,25	75,53
PAMI-18	36,06	57,04	54,16	— ^{*)}
PAMI-20	54,30	71,28	64,17	— ^{*)}
PAMI-21	46,90	65,84	56,27	— ^{*)}
PAMI-22	50,07	65,94	61,42	82,01

^{*)} Krople rozplywały się.

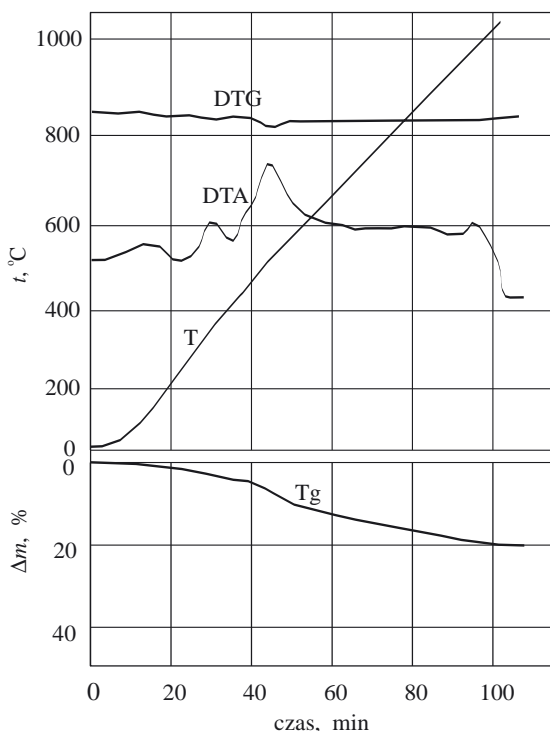
Tabele 5 i 6 zawierają wyniki pomiarów średnich wartości kąta kontaktu powłok wybranych PAMI (tabela 5) oraz obliczone na ich podstawie metodami Owensa—Wendta lub van Ossa wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) a także ich odpowiednie składowe (tabela 6).

Jak więc wynika z tej ostatniej tabeli, wartości SEP wyznaczone obydwoma zastosowanymi przez nas metodami w większości przypadków są zbliżone. Najmniejsza różnica między tymi wartościami wynosi

Tabela 6. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i jej składowych (w mN/m) powłok poli(amidoimidowych)

Table 6. Values of surface free energy (SEP) and its components (in mN/m) of polyamidoimide layers

Symbol PAMI wg tabel 3 i 4	Metoda							
	Owensa-Wendta			van Ossa				
	SEP	składowa dyspersyjna	składowa polarna	SEP	składowa LW	składowa AB	składowa kwasowa	składowa zasadowa
PAMI-4	44,60	34,88	9,72	42,38	37,28	5,10	0,48	13,59
PAMI-11	42,46	34,17	8,29	40,54	36,66	3,98	0,33	12,02
PAMI-12	47,41	37,37	10,04	43,91	41,31	2,60	0,10	16,90
PAMI-17	39,15	34,06	5,09	39,64	39,60	0,03	0,00	10,27
PAMI-18	42,47	41,72	0,75	50,07	41,53	8,54	0,51	35,53
PAMI-20	32,43	31,71	0,73	38,04	31,85	6,19	1,30	7,36
PAMI-21	36,78	35,74	1,04	52,96	35,98	16,97	2,98	24,17
PAMI-22	33,74	29,83	3,92	34,30	34,23	0,07	0,00	7,77



Rys. 3. Derywatogram poli(amidoimidu) PAMI-20
Fig. 3. Derivatogram of polyamidoimide PAMI-20

0,49 mN/m (PAMI-17), a największa — 16,18 mN/m — odnosi się do PAMI-21. Najmniejsza wartość SEP wyznaczona metodą Owensa—Wendta dotyczy PAMI-20, natomiast metodą van Ossa — PAMI-22. Największa zaś wartość SEP uzyskana przez nas metodą Owensa—Wendta cechuje PAMI-12, a uzyskana metodą van Ossa — PAMI-21.

W oddziaływaniach pomiędzy badanymi powłokami poli(amidoimidowymi) a cieczami zwilżającymi decydujące znaczenie mają oddziaływania dyspersyjne, które są wielokrotnie silniejsze od oddziaływań polarnych. Mianowicie wyznaczone wartości składowych dyspersyjnych mieściły się w przedziale 29,83—41,72 mN/m, a wartości składowych polarnych w przedziale 0,73—10,04 mN/m. Jednocześnie składowa polarna większości PAMI przybiera większe wartości niż w przypadku powłok poliimidowych (PI) [17], co potwierdza spodziewany, wynikający z ich budowy chemicznej, większy udział oddziaływań polarnych w powłokach PAMI niż w klasycznych powłokach PI.

Oddziaływania LW są znacznie silniejsze od oddziaływań kwasowo-zasadowych (AB). Najmniejsza wartość składowej LW, równa 31,85 mN/m, dotyczy PAMI-20, a największa — 41,53 mN/m — PAMI-18. Charakteryzujące te polimery wartości składowej kwasowo-zasadowej wynoszą odpowiednio 6,19 i 8,54 mN/m.

Ponadto, poli(amidoimidy) charakteryzują się silniejszym charakterem elektronodonorowym niż elektronakceptorowym, na co wskazują większe wartości składowej zasadowej w porównaniu ze składową kwasową SEP.

WNIOSKI

— W wyniku reakcji optycznie czynnych dikarboksyimidów lub dikarboksydiimidów z glikolami lub diaminami uzyskaliśmy optycznie czynne, odpowiednio, poli(estroimidy) lub poli(amidoimidy) o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej.

— Otrzymane w pracy PESI, są zgodnie z przyjętym w pracy kryterium, nierozpuszczalne lub rozpuszczają się jedynie częściowo, natomiast PAMI na ogół dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych (DMF, DMSO).

— Wszystkie zbadane PESI i PAMI, pomimo małej lepkości właściwej (<0,3), mogą tworzyć cienkie błony.

— PESI charakteryzują się wyższą temperaturą topnienia niż PAMI otrzymane z takich samych dikarboksydiimidów.

— Badania derywatograficzne wskazują dobrą termostabilność PAMI.

— Wartości swobodnej energii powierzchniowej PAMI zawierają się w przedziale 32,43—52,96 mN/m.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004—2006 jako projekt badawczy nr 3 T08E 025 26.

LITERATURA

1. Borycki J., Wilczek M., Kalendo A. Yu.: *Polimery* 2006, **51**, nr 4.
2. Amin N. E., Badie M. F., Ahmed F. S., El-Batal A. I.: *Polish J. Chem. (Roczniki Chemii)* 1991, **65**, 2211.
3. Hałas E.: *Polimery* 2003, **48**, 171.
4. Jańczuk B., Zdzeniecka A., Wójcik W.: *Wiad. chem.* 1995, **49**, 301.
5. Jańczuk B., Zdzeniecka A., Wójcik W.: *Wiad. chem.* 1995, **49**, 429.
6. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2004, **49**, 94.
7. Zielecka M.: *Polimery* 2004, **49**, 327.
8. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365.
9. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 429.
10. Kricheldorf H. R., Pakull R.: *Macromolecules* 1988, **21**, 551.
11. Kricheldorf H. R., Pakull R., Buchner S.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1929.
12. Kricheldorf H. R., Domschke A., Schwartz G.: *Macromolecules* 1991, **24**, 1011.
13. *Pat. ang.* 1 032 649 (1966).
14. Hong Y. T., Suh D. H., Kim S. Y., Choi K. Y.: *Angew. Makromol. Chem.* 1998, **259**, 39.
15. Seo K. B., Jeong J. K., Choi S. J., Hong Y. T., Suh D. H.: *Angew. Makromol. Chem.* 1999, **264**, 30.
16. Mehdipour-Ataei S., Hatami M.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 2010.
17. Borycki J., Okulska-Bożek M., Wilczek M., Legočka L.: *Prace Naukowe ITO i TS Politechniki Wrocławskiej, Wrocław* 2003, **52**, nr 25, 224.

Otrzymano 22 III 2005 r.