

GRAŻYNA CYNKOWSKA, PIOTR PENCZEK, ELŻBIETA WARDZIŃSKA

Instytut Chemii Przemysłowej
Warszawa

Badanie składu chemicznego żywic poliestroimidowych metodami spektrofotometrycznymi

Żywice poliestroimidowe o masie cząsteczkowej ($\bar{M}_n$) 1200—1400 stosuje się jako główny składnik bionotwórczy termoodpornych lakierów do przewodów nawojowych [1].

Badania tej grupy żywic — jeżeli pominąć badania ich własności użytkowych — ograniczały się dotychczas głównie do problematyki wpływu składu chemicznego na przebieg sieciowania i rozkładu termicznego w wysokiej temperaturze [2,3].

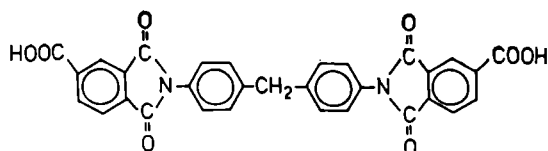
Do identyfikacji elementów budowy żywic poliestroimidowych, których skład był znany tylko na przybliżeniu, Hummel zastosował spektrofotometr w podczerwieni [4].

W niniejszej pracy przedstawiamy szczegółową interpretację widm otrzymanych metodą spektrofotometrii w podczerwieni (IR) i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) kilku żywic poliestroimidowych o różnym składzie chemicznym.

Ocenialiśmy ponadto postępy imidyzacji (zamykanie pierścieni imidowych w toku syntezy żywic) na podstawie zanikania pasm charakterystycznych wiązań amidowych i pojawiania się wiązań charakterystycznych dla pierścieniowych imidów w widmach IR.

Do otrzymywania żywic poliestroimidowych stosowano następujące składniki, które w czasie reakcji ulegają estryfikacji:

- kwas dwukarboksylowy: kwas tereftalowy (KT)
- diol: glikol etylenowy (GE) lub dian (DN)
- alkohol trójwodorotlenowy: gliceryna (GA) lub izocyjanuran trój(2-hydroksyetylowy) (THEIC)
- składnik imidowy: produkt cyklokondensacji 4,4'-dwuaminodwufenyloketanu (DDM) (1 mol) i bezwodnika trójmelitowego (BTM) (2 mole)

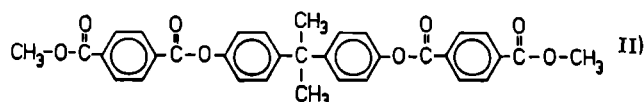


Reszty pochodzące od powyższych składników były między sobą połączone wiązaniami estrowymi. Jako grupy końcowe występowały grupy alkoholowe i karboksylowe w orientacyjnym stosunku 20:1

Przybliżone wzory chemiczne żywic poliestroimidowych przedstawiliśmy w poprzedniej publikacji [3].

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Żywice poliestroimidowe PEI-G syntetyzowano w procesie jednostopniowej polikondensacji w stanie stopionym (stopie) następujących składników: tereftalan dwuetylowy (DMT), GE, DDM, BTM i GA, stosując jako katalizator octan cynku; natomiast w syntezie żywic PEI-T w miejsce GA zastosowano THEIC. Żywicę PEI-D otrzymano z tych samych surowców wyjściowych jak PEI-T z tym, że część DMT zastąpiono przez DN, a syntezę żywicę prowadzono dwuetapowo: w pierwszym etapie otrzymano ester dwumetylowy o wzorze (II) przez transestryfikację dianem tereftalanu dwumetylowego, po czym w drugim etapie przeprowadzono polikondensację tego dwiestru z pozostałymi składnikami żywic.

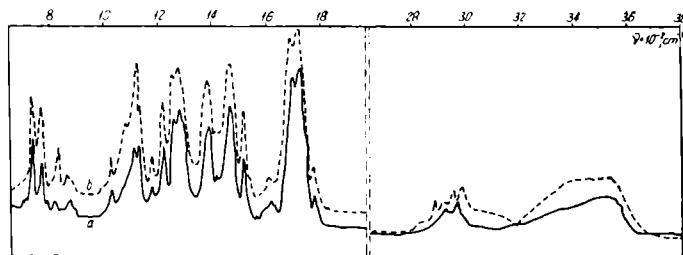


Syntezy żywic o symbolach PEI-G/1, PEI-G/2 i PEI-G/3 prowadzono odpowiednio w temp. 240, 220 i 210°C, natomiast syntezy pozostałych żywic — tylko w temp. 220°C.

Charakterystyka fizykochemiczna badanych żywic znajduje się w tabeli 1.

Tabela 1. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ŻYVIC POLIESTROIMIDOWYCH

Oznaczo- na właś- ciwość	Symbol żywicy	PEI- -G/1	PEI- -G/2	PEI- -G/3	PEI-T	PEI-D
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g		194	200	190	195	205
Liczba kwasowa, mg KOH/g		8,2	7,5	8,7	7,9	11,3
Zawartość azotu, % wag.		2,3	2,3	2,3	7,2	6,8
Temperatura mięknięcia, °C						
— metodą Boëtiusa, T _B		89	88	90	111	125
— metodą „pierścień i kula”		118	118	120	137	152
Masa cząsteczkowa						
— liczbowo średnia, $\bar{M}_n$		1360	1420	1400	1160	1250
— wagowo średnia, $\bar{M}_w$		3200	3350	3300	3400	3820



Rys. 1 Widmo IR żywicy poliestroimidowej PEI-T (a) i PEI-D (b)

Liczbę hydroksylową żywicę oznaczano przez acetylowanie metodą pirydynową, a liczbę kwasową — przez miareczkowanie roztworu żywic w czterowodorofuranie za pomocą 0,1N NaOH wobec błękitu bromotymolowego.

Liczbowo średnią masę cząsteczkową oznaczano za pomocą osmometru bezmembranowego (Vapour Pressure Osmometer).

Temperaturę mięknięcia oznaczano metodą pierścienia i kuli wg PN/C-04021 i za pomocą aparatu Boëtiusa.

Widma IR (rys. 1—2) otrzymano w KBr (pastylki) za pomocą spektrofotometru UR-10 („Zeiss”, Jena), a widma NMR (rys. 3—5) wykonano przy użyciu aparatu o często-

Tabela 2. WIDMA IR ŻYWIC POLIESTROIMIDOWYCH

Maksimum absorpcji cm^{-1}	Wiązanie przypuszczalnie powodujące absorpcję	Intensywność absorpcji *)		
		PEI-G/2	PEI-T	PEI-D
740	C—N w cyklicznym aromatycznym imidzie	vs	vs	vs
760	C—H w DDM	vs	vs	vs
840	C—N w pierścieniu izocyjanurowym	—	—	m
880	C—H w 1,2,4-podstawionym pierścieniu benzenowym	w	w	w
930	C—H w 1,4-podstawionym pierścieniu benzenowym	w	w	w
1070	wiązanie estrowe w reszcie kwasu trójmelitowego	sm	m	sm
1100	cykliczny imid	sm	m	vs
1120	—O—C ₆ H ₄ — z dianu	vs	vs	vs
1180	pierścień aromatyczny	sm	sm	sm
1220	C—N w imidzie	s	s	s
1270	C—O(H) w grupie karboksylowej	vs	vs	vs
1380	nie zidentyfikowane	s	—	s
1420	nie zidentyfikowane	s	—	s
1460	C=O z grupy karboksylowej kwasu tereftalowego	m	vs	vs
1520	p — podstawiony pierścień benzenowy	sm	sm	sm
1650	C=O w wiązaniu amidowym	vs	s	s
1690	C=O w pierścieniu izocyjanurowym	—	vs	vs
1730	C=O w grupie estrowej	vs	vs	vs
1780	C=O w grupie imidowej	w	w	w
2860	—CH ₃	—	—	w
2890	—CH ₂ — między grupami fenylenowymi	m(d)	m(d)	m(d)
2960	—CH ₂ — w glikolu etylenowym i THEIC	m(d)	m(d)	m(d)
3030	C—H w pierścieniu aromatycznym	m(d)	m(d)	m(d)
3530	O—H w grupie alkoholowej i karboksylowej	m(d)	m(d)	m(d)

*) vs — b. silne, s — silne, m — średnie, w — słabe, d — rozmyte

tliwości 100 MHz (Varian) w temp. 25°C, stosując sulfotlenek metylowy (DMSO) jako rozpuszczalnik i czterometylosilan jako wzorzec wewnętrzny.

Tabela 2 przedstawia szczegółową interpretację widm absorpcyjnych IR badanych żywic poliestroimidowych. W widmach żywic poliestroimidowych PEI-T (rys. 1a) i PEI-D (rys. 1b), otrzymanych z użyciem THEIC występuje charakterystyczne pasmo absorpcji przy 1690 cm^{-1} , wywołane przez grupę karbonylową z pierścienia izocyjanurowego; żywice te można łatwo odróżnić na podstawie widm IR od żywic z gliceryny, których widma przy tej długości fali nie wykazują absorpcji.

Natomiast żywica PEI-D z dianu zawiera grupy —CH₂ w mostkach C(CH₃)₂, które dają charakterystyczne, niczym nie zamaskowane pasma przy 840 cm^{-1} . Dodatkowe pasma absorpcji przy 2860 cm^{-1} spowodowane przez drgania C—H (w grupie CH₃ z dianu) nie są charakterystyczne dla żywic z dianu, ponieważ są nieco przesłonięte przez sąsiadujące pasma absorpcji wywołane przez drgania C—H w grupach CH₂ i CH.

Na podstawie widm IR można orientacyjnie ocenić postęp imidyzacji według reakcji (1) podczas syntezy żywic poliestroimidowych.

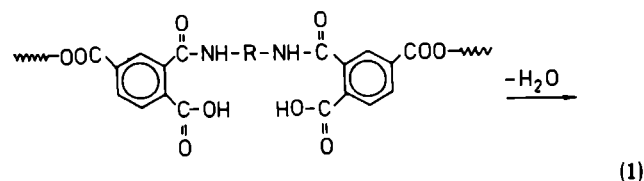
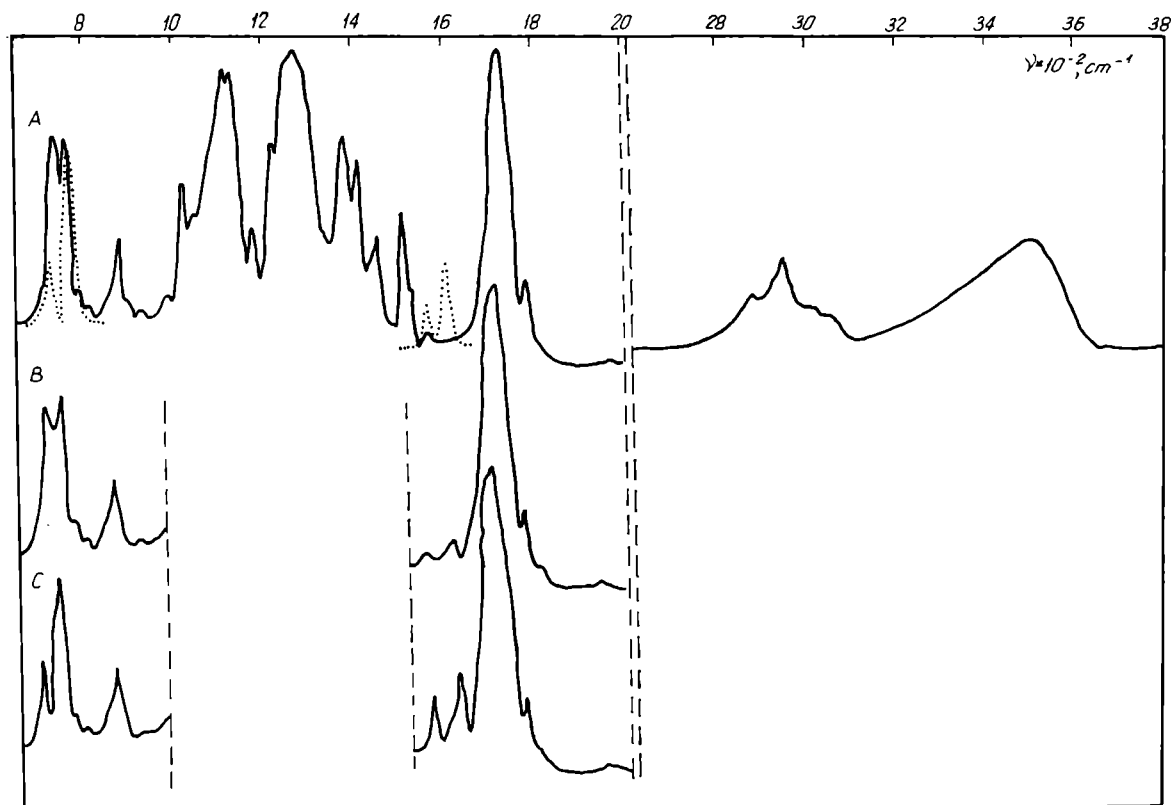


Tabela 4. ANALIZA WIDM NMR ŻYWIC POLIESTROIMIDOWYCH

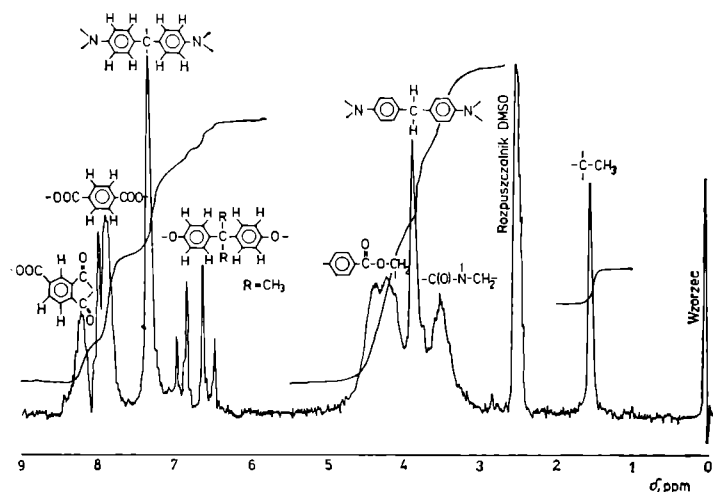
Protony ugrupowań	Przesunięcie chemiczne δ ppm	Integracja, mm		
		PEI-G/2	PEI-T	PEI-D
	8,6—8,2	12,5	17,0	19,5
	8,2—7,8	91,5	38,0	41,5
	7,6—7,3	21,3	40,5	48,0
	7,1—6,4	—	—	30,0
	5,0—4,6	108,0	—	—
	4,5—4,1			
	4,0—3,9	93,0	182,0	166,5
	3,7—3,4			
	4,5—3,4	18,0	—	18,0
	1,7—1,3			



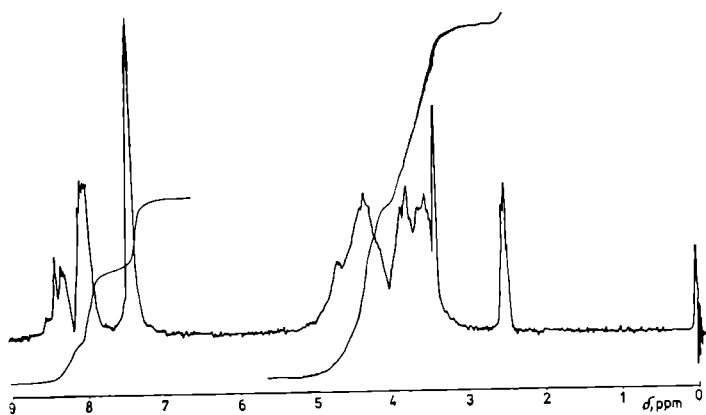
Rys. 2. Widma IR żywic poliestroimidowych: A — PEI-G/1; B — PEI-G/2; C — PEI-G/3

Tabela 3. ODPORNOŚĆ TERMICZNA ŻYWIC POLIESTROIMIDOWYCH PEI-G W ZALEŻNOŚCI OD WARUNKÓW SYNTEZY

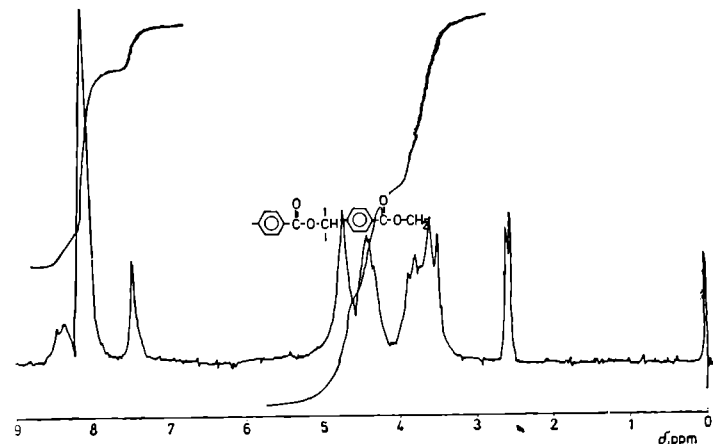
Lp.	Symbol żywicy	Warunki syntezy		Temperatura mięknięcia żywicy wg Boëtiusa, °C	Początek szybkiego rozkładu °C
		Temperatura w końcowym etapie syntezy °C	Czas syntezy od początku destylacji, h		
1.	PEI-G/1	230	3	89	345
2.	PEI-G/2	220	4	90	340
3.	PEI-G/3	210	7	88	300



Rys. 4. Widmo NMR żywicy poliestroimidowej PEI-D



Rys. 3. Widmo NMR żywicy poliestroimidowej PEI-T



Rys. 5. Widmo NMR żywicy poliestroimidowej PEI-G/2

Na rys. 2A krzywa przerywana obrazuje fragmenty widma IR żywicy o małym stopniu polikondensacji ($T_B = 58^\circ\text{C}$), a krzywa ciągła — o większym stopniu polikondensacji ($T_B = 89^\circ\text{C}$), właściwym do przemysłowego zastosowania żywicy jako głównego składnika elektroizolacyjnych lakierów termoodpornych. W miarę wzrostu stopnia polikondensacji żywicy (wzrost T_m i M_n) obserwuje się w widmie IR znikanie pasm charakterystycznych dla wiązań amidowych przy 1650 cm^{-1} i pojawienie się charakterystycznych pasm cyklicznych imidów przy 740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) i przy 1780 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Oceny ilościowej można dokonać jedynie na podstawie pasma 740 cm^{-1} , przyjmując za pasmo odniesienia $1200\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ (wiązania $\text{C}-\text{O}-(\text{C})$ i $\text{C}-\text{O}-(\text{H})$), ponieważ pozostałe dwa pasma (1650 i 1780 cm^{-1}) charakteryzują się zmienną intensywnością i nie ma korelacji między intensywnością absorpcji, a zawartością badanych grup. Pasma te są jednak bardzo przydatne do oceny jakościowej.

Oczekiwane znikanie w widmie IR pasm pochodzących od grup $-\text{COOH}$ przy przejściu amidu w imid jest w badanych żywicach trudne do zauważenia wskutek występowania przy tych samych częstotliwościach pasm pochodzących od końcowych grup karboksylowych poliestroimidów, a także ze względu na maskowanie przez rozmyte pasma pochodzące od grup alkoholowych.

Widma IR posłużyły nam ponadto do oceny wpływu temperatury reakcji na zamykanie się pierścieni imidowych. Podczas syntezy żywicy poliestroimidowych w stopie zachodzi całkowita cyklizacja imidu w temp 230°C i wyższej (w widmie IR całkowicie zanika pasmo charakterystyczne dla wiązań amidowych przy 1650 cm^{-1} — rys. 2A). W niższych temperaturach nawet długotrwałe ogrzewanie masy reakcyjnej prowadzi do otrzymania poliestroimidów o właściwym, pożądanym stopniu polikondensacji, ale zawierających część grup amidowych (rys. 2B,C). Żywice takie mają

mniej odporność termiczną, co ilustrują przykłady 1—3 w tabeli 3.

Przy badaniu składu chemicznego żywicy poliestroimidowych bardzo pomocne okazały się widma NMR. Sygnały pochodzące od protonów aromatycznych są dość dobrze rozdzielone (rys. 3—5), toteż łatwo można obliczyć z integracji ich wzajemny stosunek, a tym samym udział w żywicach fragmentów pochodzących od KT, DN, DDM i BTM. Kolejnym przybliżeniem do określenia budowy żywicy poliestroimidowej jest obliczenie stosunku protonów alkilowych do aromatycznych, co jest łatwe ze względu na duże różnice w przesunięciach chemicznych. Położenie sygnałów protonów grup hydroksylowych w żywicach poliestroimidowych jest zmiennie w zakresie $3,4\text{--}4,5\text{ ppm}$. Aby wyznaczyć to położenie dla określonego rodzaju żywicy, trzeba zarejestrować widma z kwasem trójfluorooctowym lub z D_2O .

Najmniej czytelny w widmach NMR poliestroimidów jest fragment w zakresie $3\text{--}5\text{ ppm}$, w którym poszczególne sygnały są wprawdzie dość dobrze zaznaczone, ale nie są dobrze rozdzielone i zlewają się, utrudniając tym samym interpretację.

Dokładne określenie struktury żywicy poliestroimidowej winno się opierać — poza kombinowaną interpretacją widm IR i NMR — także na analizach podanych w tabeli 1.

LITERATURA

1. Bornhaupt B., Rating W.: *Kunststoffe* 1971, 61, 46.
2. Penczek P., Kosińska W., Drągowska E.: *Farbe und Lack* 1972, 78, 37.
3. Penczek P., Cynkowska G., Wardzińska E.: *Farbe und Lack* 1982, 88, 20.
4. Hummel D.O.: *Farbe und Lack* 1968, 74, 11.