

P.3345 | 82

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**



**CHEMIA**

**Z. 102  
GLIWICE  
1982**

P. 3345/82

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 714



DANUTA SĘK

**BADANIA ZALEŻNOŚCI MIĘDZY  
BUDOWĄ A ODPORNOŚCIĄ TERMICZNĄ  
NIEKTÓRYCH AROMATYCZNYCH  
POLIMERÓW LINIOWYCH**

GLIWICE

1982

OPINIODAWCA

Prof. dr hab. inż. Zdzisław Kulicki

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Jan Bandrowski (redaktor naczelny), Genowefa Bienkiewicz (redaktor  
działu), Wojciech Mikołajków (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Roma Łoś

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9494

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej  
ul. Kujawska 2, 44-100 Gliwice

Nakł. 160+85 Ark. wyd. 1,0 Ark. druk. 1,5 Papier drukowy kl. V 70x100, 70 g  
Oddano do druku 8.12.1981 Podpis. do druku 13.01.1982 Druk ukończ. w lutym 1982  
Zamówienie 1510/81 Cena zł 5

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WSTĘP .....	7
2. SPIS OPUBLIKOWANYCH WŁASNYCH PRAC EKSPERYMENTALNYCH WCHODZĄCYCH W ZAKRES NINIEJSZEJ ROZPRAWY .....	8
3. OMÓWIENIE WŁASNYCH BADAŃ NA PODSTAWIE OPUBLIKOWANEGO UPZEDNIO MATERIAŁU .....	9
3.1. Zależność między budową komonomerów a termostabilnością ko- poliestrów aromatycznych .....	9
3.1.1. Sekwencja komonomerów w łańcuchach modelowego kopo- liestru .....	10
3.1.2. Wpływ sekwencji komonomerów w łańcuchach kopolies- trów na ich temperaturę zeszklenia .....	11
3.1.3. Wpływ sekwencji komonomerów w łańcuchach kopolies- trów na dielektryczną relaksację poniżej temperatu- ry zeszklenia ( $\beta$ -relaksacja) .....	12
3.2. Zależność między budową poliketanioli a ich termostabilnoś- cią .....	13
3.3. Zależność między budową aromatycznych poli(azometinoestrów) a ich termostabilnością .....	14
4. WPŁYW BUDOWY CHEMICZNEJ POLIMERÓW NA ICH WŁASNOŚCI TERMICZNE - WNIOSKI OGÓLNE NA TLE WYKONANYCH BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH .....	15
4.1. Wpływ budowy chemicznej polimerów na ich termostabilność .	15
4.2. Wpływ struktury łańcuchów na termiczne własności polimerów w szczególności temperaturę zeszklenia i $\beta$ -relaksację ....	17
5. LITERATURA CYTOWANA .....	19
6. STRESZCZENIA .....	22

Autorka składa serdeczne podziękowanie wszystkim, którzy pomogli jej w wykonaniu niniejszej pracy, a przede wszystkim Kierownikowi Zakładu Polimerów PAN w Zabrze - prof. dr Zbigniewowi Jedlińskiemu oraz wszystkim Kolegom i Współpracownikom, których życzliwe dyskusje ułatwiły jej obracowanie przedstawionego materiału.

## 1. WSTĘP

Badania prowadzone przeze mnie w ramach pracy doktorskiej pod kierunkiem prof. Zbigniewa Jedlińskiego dotyczyły syntezy poliestrów aromatycznych z naftylowymi merami w łańcuchu głównym. Okazało się, że polimery te charakteryzujące się wysoką termostabilnością, mogą znaleźć zastosowanie jako tworzywa termoodporne, a ewentualnie także jako materiały o własnościach ciekłych kryształów. To skłoniło do dalszego zajęcia się tą grupą polimerów. Okazało się, że pewne własności tych poliestrów, jak trudna rozpuszczalność względnie temperatura topnienia bliska temperatury rozkładu, mogą utrudniać ich badania i racjonalne wykorzystanie. Dlatego też w toku badań wchodzących w zakres niniejszej rozprawy podjęto prace mające na celu wyeliminowanie tych niekorzystnych własności. Okazało się, że będzie to możliwe poprzez modyfikowanie tego typu polimerów na drodze kopolikondensacji. W związku z tym wyłonił się problem optymalizacji metod prowadzenia procesu kopolikondensacji i określenie struktury otrzymanych kopoliestrów; a w szczególności dystrybucji poszczególnych merów wzdłuż łańcucha polimeru jak również zbadanie wpływu sekwencji merów na niektóre własności kopoliestrów. Innym aspektem prezentowanych w niniejszej rozprawie badań było określenie zależności między strukturą kopoliestrów aromatycznych z układami naftylowymi w łańcuchach głównych a ich termostabilnością. Badania te zostały rozszerzone na polimery zawierające w łańcuchach głównych ugrupowania azometinowe a mianowicie na poliketaniele i poliazometinoestry.

Opierając się na częściowych wynikach eksperymentalnych zawartych w poprzednich 7 publikacjach [I-VII] podjęto próbę syntezy zależności między budową a termostabilnością wybranych polimerów aromatycznych i określenia istniejących prawidłowości w tym zakresie.

Wiele z opisanych tu polimerów modelowych jest nowymi związkami wielkocząsteczkowymi dotychczas nie wzmiankowanymi w literaturze. Praca niniejsza dostarcza zatem także informacji na temat metody syntezy tych związków oraz ich charakterystycznych własności.

2. SPIS OPUBLIKOWANYCH WŁASNYCH PRAC EKSPERYMENTALNYCH  
WCHODZĄCYCH W ZAKRES NINIEJSZEJ ROZPRAWY

- I. The influence of Structure of Copolyesters with Polynaphthalene Rings in the Chain on their Thermal Properties  
Z. Jedliński, D. Sęk  
Eur. Polymer J., 7, 827 (1971)
- II. NMR Studies of the Structure of the Aromatic Copolyesters  
Z. Jedliński, D. Sęk, B. Dziewięcka  
Eur. Polymer J., 13, 871 (1977)
- III. Influence of Polycondensation Reaction Conditions on the Chain Structure of Aromatic Copolyesters  
D. Sęk  
Eur. Polymer J., 13, 967 (1977)
- IV. Influence of the Chain Structure of Aromatic Copolyesters on their Glass Transition Temperatures  
D. Sęk, Z. Jedliński  
Eur. Polymer J., 15, 103 (1979)
- V. Influence of the Chain Structure of Aromatic Copolyesters on their Dielectric  $\beta$ -relaxation  
D. Sęk, S. Śmigasiewicz  
Eur. Polymer J., 14, 849 (1978)
- VI. Structure - Thermal Properties of New Polyketanils  
D. Sęk  
Polymer J., 13, 13 (1981)
- VII. Synthesis of Polyazomethinesters and Relationship between their Structure and Thermal Stability.  
D. Sęk, Polymer J., (w druku)

Uwaga: Zawarte w powyższym spisie i referowane w tekście prace własne ponumerowano liczbami rzymskimi dla lepszego odróżnienia ich od oznaczonych liczbami arabskimi cytowanych pozycji obcych zamieszczonych w spisie literatury na końcu pracy.

3. OMÓWIENIE WŁASNYCH BADAŃ  
NA PODSTAWIE OPUBLIKOWANEGO UPRIEDNIO MATERIAŁU

3.1. Zależność między budową komonomerów a termostabilnością kopoliestrów aromatycznych [I]

Własności poliestrów aromatycznych, a w szczególności ich termostabilność, determinuje budowa monomerów decydująca o symetrii łańcuchów, ich sztywności i możliwości oddziaływań międzycząsteczkowych [1-21]. W wielu jednak przypadkach struktury chemiczne decydujące o wysokiej termostabilności polimeru powodują, że jest on nierozpuszczalny względnie nie ulega stopieniu poniżej temperatury rozkładu, co utrudnia jego przetwórstwo. Takimi własnościami charakteryzował się otrzymany m.in. we wcześniejszych badaniach poli(tereftalan 4,4'-bi-1-naftolu) [22]. Wysoka termostabilność tego poliestru (420°C w atmosferze powietrze), wynikająca z wbudowania w łańcuch polimeru układu sprzężonych pierścieni naftylowych, spowodowała, że podjęto prace nad jego modyfikacją na drodze kopolikondensacji. Przeprowadzono systematyczne badania tereftalowych kopoliestrów z 4,4'-bi-1-naftolu, będącego elementem strukturalnym wpływającym na termiczną stabilność oraz różnych bisfenoli, których celem było zakłócenie symetrii łańcucha [I]. Otrzymane kopoliestry z wyjątkiem jednego - tereftalowego kopoliestru 4,4'-bi-1-naftolu i hydrochinonu - rozpuszczalne były w konwencjonalnych rozpuszczalnikach, co umożliwiała formowanie z nich folii i włókien. Własności termiczne otrzymanych kopoliestrów badano metodą izotermiczną i dynamiczną. Badania izotermiczne prowadzone w temperaturze 200°C wykazały, że aromatyczne kopoliestry są w większości przypadków stabilne w tej temperaturze w okresie setek godzin, a ubytki masy po 500 godzinach w zależności od budowy komonomeru bisfenolowego wahają się w granicach 1,9% do 9,6%. Najmniejszymi ubytkami masy charakteryzowały się tereftalowe kopoliestry 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2'-dihydroksy 1,1'-dinaftylometanu (1,9%), 2,2 bis(4-hydroksyfenyl)propanu (2,1%), fluoresceiny (2,2%) [I].

Badania prowadzone metodą dynamiczną (wzrost temperatury 10<sup>0</sup>/min w atmosferze powietrza) wykazały, że obniżenie termostabilności otrzymanych kopoliestrów w stosunku do modelowego poli(tereftalanu 4,4'-bi-1-naftolu) związane z zakłóceniem symetrii łańcucha zależne jest od budowy komonomeru bisfenolowego.

Wbudowanie w łańcuch kopoliestru 2,2 bis(4-hydroksyfenyl) propanu - komonomeru symetrycznego, posiadającego możliwie najdalej rozsunięte gru-

py funkcyjne i zawierającego niewielkie objętościowo metylowe grupy boczne, powoduje minimalne obniżenie termostabilności (temperatura początku rozkładu w powietrzu 410°C). Niewielkie obniżenie termostabilności kopoliestru zawierającego alizarynę oraz 2,2'-dihydroksy 1,1'-dinaftylometan może wynikać z wpływu jaki wywiera wbudowanie w łańcuch kopolimerów dodatkowych skondensowanych pierścieni.

Również wysoką termostabilnością charakteryzują się tereftalowe kopoliestry 4,4'-bi-1-naftolu i fenoloftaleiny oraz fluoresceiny (temperatura początku rozkładu w powietrzu 390°C), którą oprócz skondensowanych pierścieni naftylowych zabezpiecza pięciocząonowy pierścień przy wspólnym węglu centralnym w komonomerach bisfenolowych.

W przypadku fluoresceiny dodatkowym czynnikiem stabilizującym pod względem odporności termicznej łańcuch polimeru może być wbudowanie wań drabinkowej struktury wynikającej z budowy tego komonomeru. Zdecydowanie natomiast obniża termostabilność obecność w makrocząsteczkach komonomeru łatwo odszczepiającego chlorowódor, jak to ma miejsce w przypadku 1,1 bis(4-hydroksyfenylo)2,2,2 trójchloroetanu.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano zatem, że kopolikondensacja jest dogodnym sposobem modyfikacji poliestrów wpływającym na ich rozpuszczalność, a termostabilność otrzymanych kopoliestrów związana jest ściśle z budową komonomerów występujących w ich łańcuchach.

Z otrzymanych kopoliestrów najwyższą termostabilność wykazuje tereftalowy kopolieśter 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu, który ponadto charakteryzuje się dobrymi własnościami przetwórczymi. Można z niego otrzymać elastyczne folie i włókna. To zadecydowało o potraktowaniu tego kopoliestru jako modelowego w dalszych badaniach, mających na celu określenie sekwencji komonomerów w łańcuchach, wpływu warunków prowadzenia kopolikondensacji na budowę łańcuchów i opracowanie metod syntezy pozwalających otrzymać kopoliestry o żądanej przemienności merów.

### 3.1.1. Sekwencja komonomerów w łańcuchach modelowego kopoliestru [II, III]

Rozpatrując różne możliwe metody określenia przemienności merów w łańcuchach, wzięto pod uwagę metodę magnetycznego rezonansu jądrowego, którą z pozytywnymi rezultatami stosowano np. do oznaczania przemienności komonomerów w kopoliestrach aromatyczno-alifatycznych [23-31]. Sygnalizowane też są [32] negatywne wyniki uzyskane przy zastosowaniu tej metody do określenia przemienności komonomerów w kopoliestrach aromatycznych.

Wyniki badań [II] oparte na analizie widm magnetycznego rezonansu jądrowego związków modelowych jak również homopoliestrów i kopoliestrów wykazały, że istnieją w widmie różnice w położeniu sygnałów pochodzących od protonów w pierścieniu kwasu tereftalowego w zależności od sekwencji przyłączonych komonomerów, tj. 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)-propanu.

Można zatem z intensywności odpowiednich sygnałów określić udział poszczególnych elementów strukturalnych w łańcuchach (struktury przemiennej i struktur blokowych), a także obliczyć, zgodnie z propozycją Yamadera i Murano [24] tzw. stopień przemienności.

Opracowana metoda oznaczania sekwencji komonomerów [II] skłoniła do podjęcia badań nad określeniem wpływu warunków kopolikondensacji na budowę łańcuchów tereftalowych kopoliestrów 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu, zwłaszcza że w literaturze nie znaleziono takiej informacji na temat kopoliestrów otrzymanych metodą kondensacji akceptorowo-katalitycznej. Wyniki badań [III] wykazały, że istotny wpływ na budowę łańcuchów kopoliestrów wywiera sposób prowadzenia reakcji; w syntezie dwustopniowej udział w makrocząsteczkach struktury przemiennej, a co się z tym wiąże i stopień przemienności jest wyższy aniżeli w syntezie jedno-stopniowej. Stwierdzono też, że udział struktury przemiennej w łańcuchach kopoliestrów rośnie z obniżaniem temperatury prowadzenia procesu. Wpływ na sekwencję komonomerów wywiera również zasadowość trzeciorzędowej aminy, używanej w procesie polikondensacji jako katalizator i akceptor wydzielającego się chlorowodoru. Ze wzrostem  $pK_b$  aminy maleje udział struktury przemiennej w łańcuchach kopoliestrów.

Analizując wpływ rozpuszczalnika stwierdzono, że kopoliestry otrzymane w rozpuszczalnikach, które rozpuszczają lub spęczniają polimer, charakteryzują się wyższym stopniem przemienności aniżeli otrzymane w rozpuszczalnikach wytrącających polimer. Znaleziono zależności [III] pozwalają na wybór odpowiednich warunków syntezy umożliwiających otrzymanie kopoliestrów o takim samym stosunku molowym komonomerów ale różniących się sekwencją merów w łańcuchach.

### 3.1.2. Wpływ sekwencji komonomerów w łańcuchach kopoliestrów na ich temperatury zeszklenia [IV]

Dane literaturowe na temat zależności między temperaturą zeszklenia i sekwencją merów w łańcuchach dotyczą tylko kopolimerów otrzymanych na drodze polimeryzacji [33-36], natomiast brak jest informacji w przypadku kopolimerów kondensacyjnych. Edgar i Hill [37] oraz Yip i Williams [38] zbadali wpływ ogólnego stosunku komonomerów na temperatury zeszklenia kilku kopoliestrów bez uwzględniania różnych możliwych sekwencji komonomerów. Skłoniło to do podjęcia własnych badań [IV] nad wpływem sekwencji komonomerów na temperatury zeszklenia na przykładzie modelowych kopoliestrów tereftalowych 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu, dla których, jak opisano wyżej (p. 3.1.1), opracowano sposób pozwalający na sterowanie, aczkolwiek w pewnym tylko zakresie, budową łańcuchów. W wyniku przeprowadzonych badań [IV] stwierdzono, że jeśli budowa makrocząsteczki jest bardziej regularna, co wyraża się większym udziałem struktury przemiennej, temperatura zeszklenia polimeru jest wyższa w porównaniu z temperaturą zeszklenia kopoliestru o bardziej blokowej budowie, przy takim

samym stosunku molowym komonomerów. W badanym przypadku graniczna temperatura zeszklenia kopoliestru (stosunek molowy - chlorek tereftaloilu: 4,4'-bi-1-naftol: 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propan = 1:0,5:0,5) zawierającego ok. 70% elementów o strukturze przemiennej wynosi 260°C, natomiast kopoliestru o udziale struktury przemiennej ok. 46% jest równa ok. 248°C. Graniczna temperatura zeszklenia badanego kopoliestru o całkowicie przemiennej budowie łańcucha określona metodą graficznej ekstrapolacji jak i z równania podanego przez Bartona [35] wynosi ok. 278°C. Określono również [IV] graniczne temperatury zeszklenia kopoliestrów o różnym stosunku molowym komonomerów. Z badań tych wynika, że większa zawartość w kopoliestrze bardziej sztywnego komonomeru jakim jest 4,4'-bi-1-naftol, powoduje wyższą temperaturę zeszklenia, zgodnie z ogólnymi regułami zależności tych parametrów.

### 3.1.3. Wpływ sekwencji komonomerów w łańcuchach kopoliestrów na dielektryczną relaksację poniżej temperatury zeszklenia ( $\beta$ -relaksacja) [V]

Procesy relaksacyjne w polimerach w temperaturach poniżej temperatury zeszklenia związane są z ruchami niektórych elementów łańcucha [39-47]. Autorzy [48-52] badający poliestry alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne stwierdzili, że  $\beta$ -relaksacja może być spowodowana oscylacją grup estrowych, ruchami grup metylenowych i rotacją końcowych grup karboksylowych. Frosini i inni [53] sugerują, że w poliestrach aromatycznych  $\beta$ -relaksacja jest wynikiem ruchu grup estrowych. Ruchy te związane są z odpowiednimi oscylacjami pierścieni aromatycznych [54].

Sugerowało to, że na  $\beta$ -relaksację w kopoliestrach powinien wpływać nie tylko ogólny stosunek komonomerów, co zostało wykazane [49, 55], ale również sekwencja merów w łańcuchach, na który to temat brak było danych literaturowych i co spowodowało podjęcie takich badań.

Wyniki eksperymentalne [V] wykazały, że proces dielektrycznej  $\beta$ -relaksacji w badanych modelowych kopoliestrach tereftalowych 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu jest głównie wynikiem ruchliwości łańcuchów polimeru zależnym od jego budowy a w szczególności dystrybucji komonomerów. Wykazano, że energia aktywacji procesu  $\beta$ -relaksacji kopoliestru z większym udziałem struktury przemiennej jest wyższa aniżeli w przypadku kopoliestru ze statystycznym rozkładem komonomerów. Kiedy długość bloków homojednostek wzrasta, a co się z tym wiąże maleje zawartość struktury przemiennej, można zaobserwować występowanie dwóch procesów relaksacyjnych: jeden z energią aktywacji 75,3 kJ/mol i drugi z energią aktywacji 44,4  $\pm$  2 kJ/mol. Ostatnia wartość odpowiada energii aktywacji znalezionej [56] dla poli(tereftalanu 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu) i może być przypisana relaksacji bloków tego komonomeru w łańcuchach kopoliestru. Za relaksację z energią aktywacji 75,3 kJ/mol odpowiedzialne są prawdopodobnie bloki tereftalanu 4,4'-bi-1-naftolu wbudowane w łańcuch kopo-

liestru. Również temperatura, w której występuje maksimum kąta stratności dielektrycznej w procesie relaksacji zależy od budowy łańcucha i wynosi ona -58,5°C w przypadku kopoliestru o budowie statystycznej, a -53,5°C dla kopoliestru o największym udziale struktury przemiennej. Tak więc przeprowadzone badania [V] udowodniły istnienie wpływu sekwencji komonomerów w łańcuchach kopoliestrów na proces dielektrycznej  $\beta$ -relaksacji. Wykazały także, że pomiary  $\beta$ -relaksacji mogą dać przydatne informacje dotyczące struktury łańcucha kopoliestrów.

### 3.2. Zależność między budową poliketaniili a ich termostabilnością [VI]

W systematycznych poszukiwaniach struktur chemicznych mających zapewnić wysoką termostabilność polimerów, zwrócono uwagę na ugrupowanie azometinowe, które wbudowane w łańcuch polimeru zawierającego struktury aromatyczne może wytworzyć układ wiązań skoniugowanych wpływający na termiczną stabilność polimeru. Jedną z grup polimerów zawierających wiązania azometinowe są poliketaniile otrzymywane w reakcji dwuketonów i dwuamin. Niewielka ilość danych dotyczących tych polimerów [57-63] skłoniła do podjęcia badań nad syntezą poliketaniili z nowych nie stosowanych dotychczas dwuketonów. Otrzymano kilka nowych dwuketonów, następnie przeprowadzono polikondensację jednego z nich, a mianowicie p-bis(4-metylo-1-naftoilo)benzenu z różnymi dwuaminami [VI], w wyniku czego uzyskano szereg nowych polimerów z tej grupy. Niektóre z nich rozpuszczają się dobrze w polarnych rozpuszczalnikach.

Prowadząc polikondensację w różnych rozpuszczalnikach (dekalina, m-krezol, kwas polifosforowy) i różnych temperaturach (130-180°C) znaleziono, że warunki reakcji w mniejszym stopniu wpływają na termostabilność otrzymanych poliketaniili, natomiast istotny wpływ wywiera budowa dwuaminy. Najwyższą termostabilnością charakteryzował się poliketaniil z wbudowanym w łańcuch główny układem naftylovym, a mianowicie otrzymany z p-bis(4-metylo-1-naftoilo)benzenu i 1,5 naftylenodwuaminy, którego temperatura początku rozkładu w powietrzu wahała się od 400 do 440°C. Również wysoką termostabilność (temperatura początku rozkładu 380-400°C) wykazywał poliketaniil z nowego dwuketonu p-bis(4-metylo-1-naftoilo)benzenu i 1,4 fenyleneodwuaminy. Okazało się zatem, że symetrycznie usytuowane i rozsunięte grupy funkcyjne w monomerze determinują wysoką odporność termiczną otrzymanego polimeru. Zakłócenie symetrii łańcucha polimeru przez wprowadzenie 1,3 fenyleneodwuaminy jak również wprowadzenie mostków (-O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-) między pierścienie fenylowe w stosowanych dwuaminach powoduje obniżenie termostabilności otrzymanych poliketaniili. Wprowadzając badania [59] wykazały, że wolne pary elektronów przy tlenie z bis(4-aminofenylo)eteru wbudowanego w łańcuch polimeru mogą uczestniczyć w koniugacji z  $\pi$  elektronami z pierścieni dając układy pseudoskoniugowane, niemniej jednak poliketani-



le te mają niższą termostabilność w porównaniu z poliketanilami z symetrycznych dwuamin bez mostków [VI].

### 3.3. Zależność między budową aromatycznych poli(azometinoestrów) a ich termostabilnością [VII]

Wysoka odporność termiczna aromatycznych poliestrów jak również polimerów zawierających grupy azometinowe spowodowała podjęcie badań nad syntezą poli(azometinoestrów), zwłaszcza że literatura podaje zaledwie kilka przykładów podobnych polimerów [64-68]. W wyniku badań podanych w [VII] zsyntezowano i scharakteryzowano cztery nowe nie opisane w literaturze związki dwuhydroksylowe zawierające w cząsteczce wiązania azometinowe oraz przeprowadzono ich polikondensację z chlorkami izo i tereftaloilu otrzymując aromatyczne poliestry zawierające w łańcuchu grupy azometinowe. Termostabilność tych poli(azometinoestrów) zależy zarówno od budowy komponentu dwuhydroksylowego, jak i kwasowego. Generalnie tereftalowe poli(azometinoestry) charakteryzują się wyższą termostabilnością niż otrzymane z takich samych komponentów dwuhydroksylowych poliestry izoftalowe. Rozpatrując wpływ budowy związków dwuhydroksylowych stwierdzono, że poli(azometinoestry) zawierające w cząsteczce pierścienie naftylowe wykazują wyższą termostabilność aniżeli ich odpowiedniki zawierające tylko pierścienie fenylowe - różnica temperatur początku rozkładu w powietrzu była znaczna i wynosiła ok. 40°C. Obecność mostków (-O-, -CH<sub>2</sub>-) w cząsteczkach związków dwuhydroksylowych powoduje obniżenie termostabilności uzyskanych z nich polimerów. Otrzymane poli(azometinoestry) rozpuszczają się w stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przy czym polimery izoftalowe rozpuszczalne są ponadto we wrzącym m-krezolu i o-chlorofenolu. Badając związki modelowe powstałe w reakcji nowych dwuhydroksypochoodnych z chlorkiem benzoilu stwierdzono, że niektóre z nich posiadają zdolność tworzenia termotropowych ciekłych kryształów.

## 4. WPŁYW BUDOWY CHEMICZNEJ POLIMERÓW NA ICH WŁASNOŚCI TERMICZNE

### Wnioski ogólne na tle wykonanych badań eksperymentalnych

Zmiany własności polimerów zachodzące pod wpływem działania temperatury mogą mieć charakter odwracalny i nieodwracalny [69-70].

W pierwszym przypadku są to zmiany natury fizycznej wynikające ze wzrostu drgań poszczególnych segmentów łańcucha i wzrostu oscylacji lub rotacji indywidualnych atomów lub grup atomów. Uwidacznia się to przejściami fazowymi (topnienie, przejście ze stanu szklistego do elastycznego) oraz różnymi przejściami relaksacyjnymi, podczas których skłęb chemiczny polimeru nie ulega zmianie. Zmiany odwracalne znajdują jednakże odbicie w mechanicznych, elektrycznych i innych własnościach polimerów.

Drugi mechanizm zmian własności polimeru pod wpływem temperatury charakteryzują procesy nieodwracalne związane z jego destrukcją chemiczną. Przebieg tych procesów zależny jest w dużej mierze nie tylko od temperatury i szybkości jej wzrostu, co wywiera również wpływ na przemiany odwracalne, ale także od czasu jej działania oraz otaczającej atmosfery (destrukcja oksydacyjna, hydrolityczna itp.).

Zachodzące pod wpływem działania temperatury zarówno odwracalne, jak i nieodwracalne zmiany w polimerach pogarszają własności termomechaniczne polimerów. W przypadku procesów nieodwracalnych połączone to jest dodatkowo ze zmianą składu chemicznego i masy cząsteczkowej polimerów. Uwzględniając powyższe Korszak [69] wprowadził pojęcie ciepłostabilności i termostabilności polimerów, przy czym ciepłostabilność określa najwyższą temperaturę stosowania polimeru, w której zachowuje on jeszcze swoje użytkowe własności mechaniczne, natomiast termostabilność określa temperaturę, w której rozpoczyna się destrukcja chemiczna polimeru.

### 4.1. Wpływ budowy chemicznej polimerów na ich termostabilność

Termostabilność polimeru określana jako temperatura, w której następuje jego destrukcja, związana jest z energią wiązań między poszczególnymi atomami w łańcuchu. Wszystkie zatem elementy strukturalne decydujące o wysokiej energii wiązań będą wpływać na wzrost termostabilności zbudowanych z nich polimerów. Wyższa energia wiązań między atomami w układach aromatycznych zarówno homo- jak i heterocyklicznych aniżeli w układach alifatycznych [70] preferuje te struktury w syntezie termostabilnych polime-

rów. Na przykładzie aromatycznych kopoliestrów, zawierających w łańcuchach układ sprzężonych pierścieni naftylowych jak również na przykładzie poliketani i poli(azometinoestrów), wykazano, że nagromadzenie w cząsteczce polimeru większej ilości pierścieni aromatycznych wpływa na podwyższenie jego termostabilności [I, VI, VII]. Najwyższą izotermiczną stabilność w temperaturze 200°C spośród badanych kopoliestrów wykazywał ten, którego obydwa komonomery zawierały pierścienie naftylowe, a mianowicie tereftalowy kopoliester 4,4'-bi-1-naftolu i 2,2'-dihydroksy 1,1'-dinaftylometanu. Kopoliester ten wykazywał również wysoką termostabilność. Podobnie wysoką termostabilność spowodowało wbudowanie w łańcuch kopoliestru trzech skondensowanych pierścieni z alizaryny, jak również pierścieni w układzie drabinkowym z fluoresceiny. W tym ostatnim przypadku, podobnie jak to ma miejsce w kopoliestrze z fenoloftaleiny, na termostabilność wpływa również pięciocząłony pierścień przy węglu centralnym w wyjściowym bisfenolu [17-18]. Także badane poliketani i poli(azometinoestry) zawierające w łańcuchu pierścienie naftylowe charakteryzują się wyższą termostabilnością aniżeli ich analogi zawierające pierścień fenylowy. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na energię wiązania, a więc i na termostabilność polimerów, jest obok energii wiązań między atomami energia rezonansu i możliwość tworzenia układów skoniugowanych wzdłuż segmentów łańcucha. Związane to jest ściśle z geometrią wyjściowych monomerów. Na przykładzie polimerów opisanych w niniejszej pracy wykazano, że monomery o symetrycznej budowie, posiadające możliwie najdalej rozsunięte grupy funkcyjne ułatwiające stabilizację rezonansową i tworzenie się układów skoniugowanych, podwyższają termostabilność, natomiast zakłócenie symetrii łańcucha i wprowadzenie mostków między pierścienie aromatyczne powoduje obniżenie termostabilności polimerów. I tak poli(azometinoestry) z kwasu tereftalowego charakteryzują się wyższą termostabilnością w porównaniu z ich odpowiednikami z kwasu izoftalowego [VII].

Poliketani otrzymane z 1,4-fenylenodwuaminy wykazują wyższą termostabilność aniżeli poliketani otrzymane w analogicznych warunkach z 1,3-fenylenodwuaminy [VI]. Spośród badanych kopoliestrów najwyższą termostabilnością charakteryzował się kopoliester otrzymany z symetrycznego komonomera - 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propanu [I]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono również, że poliketani i poli(azometinoestry) z wbudowanymi w makrocząsteczki mostkami (-O-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-) charakteryzują się niższą termostabilnością w porównaniu z odpowiednimi polimerami bez mostków [VI, VII].

Z symetrią i regularnością budowy łańcucha wiąże się wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych, co również wpływa na termostabilność polimerów.

Reasunując, wykazano na przykładzie trzech grup aromatycznych polimerów, że na ich termostabilność obok czynnika elementarnego jakim jest energia wiązań między atomami duży wpływ wywierają czynniki geometryczne

związane z budową meru, które determinują budowę całej makrocząsteczki, decydują o możliwości tworzenia układów skoniugowanych i stabilizacji rezonansowej.

#### 4.2. Wpływ struktury łańcuchów na termiczne własności polimerów w szczególności temperaturę zeszklenia i $\beta$ -relaksację

Budowa merów oraz całej makrocząsteczki, jak wykazano, decyduje o termostabilności polimeru oraz jego własnościach fizycznych i użytkowych, a zwłaszcza determinuje ich temperatury topnienia i zeszklenia. Temperaturę topnienia polimeru krystalicznego określa zależność

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

gdzie:

$\Delta H_m$  - jest entalpia topnienia,

$\Delta S_m$  - jest entropią topnienia związaną z symetrią łańcucha, jego elastycznością i uporządkowaniem makrocząsteczki.

Wielu autorów [71-74] badało zależność między temperaturą topnienia ( $T_m$ ) i temperaturą zeszklenia ( $T_g$ ) polimerów, znajdując liniową korelację. Sugeruje to, że generalnie odgrywają tu rolę te same elementy strukturalne łańcucha polimeru, a więc jego sztywność i geometria oraz wielkość sił międzycząsteczkowych [75].

Temperatura zeszklenia w przypadku kopolimerów powinna zależeć zarówno od ogólnego stosunku komonomerów, co potwierdzają dane literaturowe [33-38], jak również od sekwencji komonomerów w łańcuchach. Dane literaturowe o prowadzonych w tym aspekcie badaniach dotyczyły tylko kopolimerów winylowych [33-36]. W wyniku badań [IV], prowadzonych na modelowych kopoliestrach wykazano zależność temperatury zeszklenia od sekwencji merów również w kopolimerach kondensacyjnych, co do których brak było danych w literaturze. Stwierdzono, że bardziej regularna budowa wyrażająca się w większym udziale struktury przemiennej w makrocząsteczkach, powoduje ich większą sztywność, co wpływa na podwyższenie temperatury zeszklenia w porównaniu z kopoliestrami o statystycznej czy blokowej sekwencji merów, przy jednakowym we wszystkich przypadkach stosunku molowym komonomerów [IV]. Ponadto wykazano iż większa zawartość w kopoliestrze bardziej sztywnego komonomera powoduje wyższą temperaturę zeszklenia.

Od budowy łańcuchów polimerów zależą również procesy relaksacyjne zachodzące pod wpływem działania np. pola elektrycznego poniżej temperatury zeszklenia. Procesy te związane są bowiem z ruchami niektórych elementów łańcucha [39]. Ponieważ większość polimerów wykazuje więcej niż jeden relaksacyjny region, a ponadto różnorodność budowy makromolekuł jest bardzo

duża, żaden pojedynczy mechanizm nie jest adekwatny do opisu zachowania się polimerów w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości [40].

Wyniki badań modelowych kopoliestrów wykazały, że w polimerach tych proces dielektrycznej  $\beta$ -relaksacji jest wynikiem ruchu grup estrowych połączonych z ruchami pierścieni aromatycznych. W kopoliestrze z większym udziałem struktury przemiennej, a zatem o sztywniejszych łańcuchach,  $\beta$ -relaksacja zachodzi w wyższej temperaturze i charakteryzuje się wyższą energią aktywacji w porównaniu z kopoliestrem o statystycznej sekwencji merów [V].

Reasumując, wykazano na przykładzie modelowych kopoliestrów aromatycznych, że własności kopolimerów, a w szczególności temperatura zeszklenia i dielektryczna relaksacja zależą od regularności budowy i sztywności makrocząsteczki, co wiąże się z sekwencją komonomerów. Zależności te dla kopolimerów kondensacyjnych nie były dotychczas opisane w literaturze.

#### 5. LITERATURA CYTOWANA

1. Eareckson W.M., J. Polymer Sci., 40, 399 (1959).
2. Koršak V.V., Vinogradova S.V., Izv. AN ZSRR, O.Ch.N. 1950, 637.
3. Ang. Pat. 863 704 (1961).
4. Franc. Pat. 1 175 367 (1959).
5. Koršak V.V., Vinogradova S.V., Pankratov V.A., Dokl. AN ZSRR, 156, 880 (1964).
6. Levine M., Tenin S.C., J. Polymer Sci., 28, 179 (1958).
7. Conix A.J., Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
8. USA Pat. 3 160 607 (1964).
9. Koršak V.V., Vinogradova S.V., Vysokomol. Soedin, 1, 834 (1959).
10. Conix A.J., Belg. Chem. Ind. 22, 1457 (1957).
11. Franc. Pat. 1 288 306 (1962).
12. Franc. Pat. 1 287 123 (1962).
13. Hodnett E.M., Hohner D.A., J. Polymer Sci. 58, 1415 (1962).
14. Morgan P.W., "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Intersci. Publ. N.Y. 1965.
15. Koršak V.V., Vinogradova S.V., Salazkin S.N., Sidorov T.A., Izv. AN ZSRR, O.Ch.N., 1962, 1416.
16. Morgan P.W., J. Polymer Sci., A1, 437 (1964).
17. Koršak V.V., Vinogradova S.V., Pankratov V.A., Vysokomol. Soedin, 7, 1689 (1965).
18. Koršak V.V., Manučarova I.F., Vinogradova S.V., Pankratov V.A., Vysokomol. Soedin, 7, 1813 (1965).
19. Jedliński Z., Sęk D., J. Polymer Sci. A1, 7, 2587 (1969).
20. Jedliński Z., Sęk D., Polimery, 14, 105 (1969).
21. Sęk D., Jedliński Z., Polish J. Chem. 52, 1045 (1978).
22. Sęk D., Praca doktorska, Politechnika Śląska, 1967 (niepublikowana).
23. Havada T., Ueda N., Chem. High Polym. 22, 685 (1965).
24. Yamadera R., Murano M., J. Polymer Sci., A1, 5, 2259 (1967).
25. Kramova T.S., Urman Ja.G., Mochalova O.A., Medvedeva F.M., Slonin I. Ja., Vysokomol. Soedin. 10A, 891 (1968).
26. Kagiya T., Izu M., Matsuda T., Matsuda M., Fukui K., J. Polymer Sci. A1, 6, 2059 (1968).
27. Yeagle M.I., J. Paint Technol. 42, 472 (1970).
28. Murano M., Polymer J., 1, 660 (1970).
29. Murano M., Polymer J., 3, 663 (1972).
30. Hamb F.L., J. Polymer Sci., 10, 3217 (1972).
31. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Mitaišvili T.I., Vasilev A.V., J. Polymer Sci., A1, 9, 3321 (1971).

32. Koršak V.V., Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Perfilov Yu.I., Okulevic P.I., J. Polymer Sci. A1, 11, 2209 (1973).
33. Karasz F.E., MacKnight W.J., Macromol. 1, 537 (1968).
34. Wesslen B., Lenz R.W., MacKnight W.J., Karasz F.E., Macromol 4, 24 (1971).
35. Barton J.M., J. Polymer Sci. Part C, No. 30, 573 (1970).
36. Wood L.A., J. Polymer Sci. 28, 319 (1958).
37. Edgar C.B., Hill R., J. Polymer Sci., 8, 1 (1952).
38. Yip M.K., Williams H.L., J. Appl. Polymer Sci., 20, 1217 (1976).
39. Heijboer J., Intern. J. Polymeric Mat. 6, 11 (1977).
40. McCrum N.G., Read B.E., Williams G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", J. Wiley and Sons, London, 1967.
41. Williams G., Chem. Soc. Publ. No. 20, London, 1966.
42. Kajiyama T., MacKnight W.T., Amer. Chem. Soc. Polym. Prep., 10, 65 (1969).
43. Chung C.J., Sauer J.A., J. Polymer Sci., A-2, 9, 1097 (1971).
44. Illers K.H., Breuer H., J. Colloid Sci., 18, 1 (1963).
45. Rigby S.J., Dew-Hughes D., Polymer, 15, 639 (1973).
46. Matsouka S., Ishida Y., J. Polymer Sci. Part C, No. 14, 247 (1966).
47. Reding F.P., Faucher J.A., Whitman R.D., J. Polymer Sci., 54, 556 (1961).
48. Armeniades C.D., J. Polymer Sci., A-2, 9, 1345 (1971).
49. Pochman J.M., Hinman D., J. Polymer Sci., A-2, 13, 1365 (1975).
50. Nemoz G., May J.F., Vallet G., Eur. Polymer J. 9, 739 (1973).
51. Sasabe H., Sawamura K., Saito S., Yoda K., Polymer J., 2, 518 (1971).
52. Ito M., Nakatani S., Gokan A., Tanaka K., J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed. 15, 605 (1977).
53. Frosini V., Levita G., Laudis J., Woodward A.E., J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed. 15, 239 (1977).
54. Hobbs S.Y., Billmeyer F.W., J. Polymer Sci. A-2, 8, 1395 (1970).
55. Yip H.K., Williams H.L., J. Appl. Polymer Sci., 20, 1217 (1976).
56. Michailov G.P., Eidelmant M.P., Vysokomol. Soedin. 2, 287 (1960).
57. Popov Y.A., Davidov B.E., Kubasova H.A., Krentsel B.A., Konstantinov J.J., Polymer Sci. USSR, 7, 921 (1965).
58. D'Aleliò G.F., Crivello J.V., Schoenig R.K., Huemmer T.F., J. Macromol. Sci., A1, 1251 (1967).
59. Volpe A.A., Kaufman L.G., Dondero R.G., J. Macromol. Sci., A3, 1087 (1969).
60. Kaufman L.G., Funke P.T., Volpe A.A., Macromol. 3, 358 (1970).
61. Volpe A.A., Kaufman L.G., Dondero R.G., "Polymers in Space Research" (C.L. Segal, Ed.), M. Dekker Inc. 1970.
62. Prot T., Mendel B., Polimery, 11, 118 (1966).
63. Syromiatnikow W., Prot, T., Polimery, 22, 365 (1977).
64. Rovelio A., Sirigu A., J. Polymer Sci. Polym. Lett. Ed. 13, 455 (1975).
65. Rovelio A., Sirigu A., Eur. Polymer J., 15, 423 (1979).
66. Rovelio A., Sirigu A., Makromol. Chem., 181, 1799 (1980).
67. Clough S.B., Blumstein A., Hsu E.C., Macromol., 9, 125 (1976).

68. Blumstein A., Sivaramakrishnan S.N., Won-Ho-Sohn, Blumstein R.B., Clough S.B., Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 20, No. 2, 638 (1979).
69. Koršak V.V., "Termostojkije Polimery", Nauka 1969.
70. Jedliński Z., "Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers", Polish Sci. Publ. Warszawa 1977.
71. Boyer R.F., J. Appl. Phys., 25, 825 (1954).
72. Beaman R.G., J. Polymer Sci., 9, 472 (1953).
73. Lee W.A., Knight G.J., Brit. Polymer J. 2, 73 (1970).
74. Lee W.A., J. Polymer Sci., A1, 8, 555 (1970).
75. Boyer R.F., Rubber Chem. Technol., 36, 1303 (1963).

BADANIA ZALEŻNOŚCI MIĘDZY BUDOWĄ A ODPORNOŚCIĄ TERMICZNĄ  
NIEKTÓRYCH AROMATYCZNYCH POLIMERÓW LINIOWYCH

S t r e s z c z e n i e

Niniejsza rozprawa składa się z dwóch związanych ze sobą merytorycznie części. Pierwsza z nich obejmuje krótkie omówienie opublikowanych wyników własnych badań, druga zawiera próbę syntezy wyników i wnioski ogólne. Problemem dotyczy wyjaśnienia wpływu budowy chemicznej polimerów, w szczególności przemienności merów w kopolimerach, na własności termiczne wybranych polimerów.

Badania prowadzone były w dwóch aspektach. Pierwszy z nich dotyczył zależności między budową chemiczną polimerów a ich termostabilnością. Jako obiekty badań stosowano aromatyczne polimery kondensacyjne, a mianowicie: kopoliestry zawierające w łańcuchach głównych sprzężone pierścienie naftylowe, poliketaniły z pierścieniami naftylowymi w łańcuchach bocznych oraz poli(azometinoestry). Na przykładzie tych polimerów, z których większość stanowią nowe nie opisane dotychczas w literaturze związki wielko-cząsteczkowe, wykazano, że na termostabilność, obok czynnika elementarnego jakim jest energia wiązań między atomami, ważny wpływ wywierają czynniki geometryczne związane z budową meru i determinujące budowę całej makrocząsteczki, decydujące też o możliwości tworzenia układów skoniugowanych i stabilizacji rezonansowej. Drugi aspekt prowadzonych badań to określenie wpływu sekwencji komonomerów w łańcuchach na przykładzie modelowych kopoliestrów na ich własności. W szczególności przedstawiono wpływ sekwencji merów na temperatury zeszklenia i dielektryczną  $\beta$ -relaksację wspomnianych polimerów.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że zarówno na temperaturę zeszklenia, jak i dielektryczną relaksację poniżej temperatury zeszklenia wpływa sekwencja komonomerów w łańcuchach, które to zależności dla kopolimerów kondensacyjnych nie były dotychczas cytowane w literaturze.

Dodatkowo przedstawiono w materiałach włączonych do rozprawy także metody syntezy modelowych polimerów, w tym także polimerów dotychczas nie opisanych w literaturze oraz metodykę badań ich struktury, co było niezbędnym elementem w osiągnięciu zamierzonego celu rozprawy.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ  
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р е з ю м е

Настоящая диссертация состоит из двух существенно связанных друг с другом глав. Первая из них включает в себе краткое обсуждение опубликованных результатов собственных исследований, вторая содержит попытку синтеза результатов и общие выводы. Проблема касается объяснения влияния химического строения полимеров, в частности, чередования звеньев в сополимерах на термические свойства выбранных полимеров.

Исследования проводились в двух аспектах.

Первый из них касался взаимосвязей между химическим строением полимеров и их термостабильностью. В качестве объектов исследований были применены ароматические конденсационные полимеры, а именно: сложные сополиэфир, содержащие в главных цепях сопряженные нафталиновые кольца, поликетанилы с нафталиновыми кольцами в боковых цепях, а также поли(азометиноэфир).

На примере этих полимеров, среди которых большинство из них представляет собой новые, не описанные до сих пор в литературе высокомолекулярные соединения, доказано, что на термостабильность, кроме элементарного фактора, каким является энергия межатомных связей, существенное влияние оказывают геометрические факторы, связанные со строением элементарного звена и определяющие строение всей макромолекулы, решающие тоже о возможности образования сопряженных систем и резонансной стабилизации.

Второй аспект проведенных исследований - это определение влияния последовательности сомономеров в цепях на примере модельных сложных сополиэфиров на их свойства.

В частности представлено влияние последовательности мер на температуры стеклования и диэлектрическую  $\beta$ -релаксацию вышеупомянутых полимеров. Полученные результаты исследований показывают, что последовательность сомономеров в цепях существенно влияет, как на температуру стеклования, так и на диэлектрическую релаксацию ниже температуры стеклования, причем эти зависимости для конденсационных сополимеров не были до сих пор цитированы в литературе.

Дополнительно представлены в материалах, включенных в диссертацию, также методы синтеза модельных полимеров, в том числе также не описанных раньше в литературе, а также методика исследований их структуры, что являлось необходимым элементом для достижения намеченной диссертацией цели.

INVESTIGATIONS OF RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE  
AND THERMAL STABILITY OF SOME AROMATIC LINEAR POLYMERS

Summary

The present thesis consists of two parts. The first of them contains a short review of author's own papers published earlier, while in the second the analysis of results and general conclusions are presented.

The main problem concerns an explanation of the influence of the chemical structure of polymers and particularly of the distribution of comonomers in the copolymers on thermal properties of chosen polymers.

There were two aspects of these investigations.

The first of them concerned the relationship between the chemical structure of polymers and their thermal stability.

As objects of investigations were used aromatic polymers, namely copolyesters with condensed naphthalene rings in the main chains, polyketanils with naphthalene rings in the side chains and poly(azomethinesters).

Basing on the polymers, many of which are new and not mentioned in the literature, it was found out, that their thermal stability is affected not only by the energy of interatomic bonds but also by steric factors connected with the structure of the mer.

The latter factors determine the structure of macromolecules as well as the possibility of formation of a conjugated system and the occurrence of resonance stabilization effects. The other aspect of investigations was to establish the effect of the sequence distribution of comonomers in the copolyesters on their properties.

In particular, the effect of sequence distribution of the comonomers on glass transition temperature and dielectric  $\beta$ -relaxation were presented.

The results indicate that the glass transition temperature and the dielectric relaxation below  $T_g$  are influenced by the sequence distribution of comonomers. These relationships have not yet been cited in the literature concerning condensation copolymers.

Methods of synthesizing the model polymers, some of which have not been reported in the literature, have been also included in this work along with the techniques of investigating their structure.

P 3345 | 82 | 102

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DIDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ  
MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- 44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b  
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a  
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Zwirki i Wigury 33  
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12  
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10  
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22  
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2  
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1  
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1  
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7  
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288  
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —  
Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.