

SEBASTIAN FIRLIK<sup>1),3)</sup>, JAROSŁAW MOLENDĄ<sup>2)</sup>, JERZY BORYCKI<sup>3)</sup>

## Otrzymywanie fotoczułych powłok poli(amidoestroimidowych) zawierających ugrupowanie cynamonowe oraz kształtowanie ich właściwości powierzchniowych w wyniku napromieniania UV

**Streszczenie** — W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano poli(amidoester) zawierający fotoczułe ugrupowanie cynamonowe; budowę produktu potwierdzono metodami FT-IR. Po naniesieniu zsyntezowanego polimeru na szklane podłoże, poddano go imidyzacji termicznej, a następnie napromieniano promieniowaniem UV z zakresu 250–380 nm. Określano przydatność wytworzonych powłok w procesie orientowania nematycznych warstw ciekłokrystalicznych. W tym celu oceniano ich właściwości powierzchniowe na podstawie wartości kąta zwilżania uzyskanego polimeru cieczą o znanej wartości swobodnej energii powierzchniowej. Następnie, w odniesieniu do badanych powłok poliimidowych, obliczano wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i jej składowych (polarnej i dyspersyjnej) (rys. 6). Stwierdzono, że napromienianie wytworzonej powłoki promieniowaniem UV powoduje wzrost wartości SEP. Przedłużanie czasu napromieniania poli(amidoestroimidu) powodowało zwiększenie liofilowego charakteru powłoki, co skutkowało wzrostem wartości składowej polarnej i zmniejszeniem wartości składowej dyspersyjnej.

**Słowa kluczowe:** polimery fotoczułe, poli(amidoestroimidy), swobodna energia powierzchniowa, promieniowanie ultrafioletowe, ciekłe kryształy.

### SYNTHESIS OF PHOTSENSITIVE POLY(AMIDE-ESTER-IMIDE) COATINGS CONTAINING CINNAMATE GROUPS AND THE MODIFICATION OF THEIR SURFACE PROPERTIES WITH UV RADIATION

**Summary** — The synthesis of poly(amide-ester-imide) containing photosensitive cinnamate groups whose structure was confirmed by FTIR spectroscopy (Fig. 1.) has been presented. After deposition of the synthesized polymer on a glass support, it was subjected to thermal imidization (Fig. 2.) and then to UV irradiation in the 250–380 nm range. In order to evaluate the applicability of the obtained polymer coatings in the orientation of nematic liquid crystals, their surface properties were determined on the basis of the contact angle measurements of a standard liquid (Figs 3, 4, 5). The value of the surface free energy (SFE) and its polar and dispersion components were then calculated on the basis of the contact angle measurements obtained earlier for the polyimide coatings. It was confirmed that UV radiation of the coating leads to an increase in the SFE value. A prolongation of the duration of UV radiation caused an increase in the liophilic character of the coating leading to an increase in the polar, but a decrease in its dispersion components.

**Key words:** photosensitive polymers, poly(amide-ester-imide), surface free energy, UV radiation, liquid crystals.

Poliimidy stanowią szczególną klasę polimerów o wysokim przemysłowym potencjale aplikacyjnym. Ich specyficzne właściwości (zwłaszcza poliimidów aromatycznych), takie jak duża stabilność termiczna, odpor-

ność na działanie wielu substancji chemicznych lub znaczna adhezja do szkła sprawiają, że poliimidy stosuje się w wielu gałęziach przemysłu, w szczególności zaś w optoelektronice, gdzie są wykorzystywane do orientowania nematycznych warstw ciekłokrystalicznych [1–4].

Polimerowe powłoki używane w technologiach produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD), muszą charakteryzować się określonymi właściwościami powierzchniowymi, pozwalającymi na odpowiednie zakotwiczenie molekuł ciekłokrystalicznych. Cechy takie uzyskuje się m.in. w wyniku ekspozycji polimeru na pro-

<sup>1)</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

<sup>2)</sup> Instytut Technologii Eksploatacji-PIB, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

<sup>3)</sup> Politechnika Radomska, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Katedra Technologii Materiałów Organicznych, Zakład Chemii i Technologii Polimerów, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom, e-mail: j.borycki@pr.radom.pl

mieniowanie UV [5, 6], umożliwiające kształtowanie wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) fotoczułych powłok polimerowych.

Możliwość modyfikacji wartości SEP fotoczułej powłoki poli(amidoestromidowej) promieniami ultrafioletowymi stanowi ważny czynnik determinujący wykorzystanie tych polimerów w technologii wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Różna struktura chemiczna, a więc i swobodna energia powierzchniowa aplikowanych dotychczas warstw ciekłych kryształów, wymaga zastosowania odpowiednich (pod względem hydrofobowych i hydrofilowych oddziaływań powierzchniowych) warstw orientujących. Nieodpowiedni dobór powłoki orientującej do warstwy LC negatywnie wpływa na cechy eksploatacyjne wyświetlacza, przyczyniając się, m.in. do jego złej rozdzielczości, możliwości występowania przebiegów elektrycznych itp. Kształtowanie wartości swobodnej energii powierzchniowej powłoki orientującej, zmiana jej charakteru chemicznego na mniej lub bardziej polarny bądź niepolarny (w zależności od struktury chemicznej ciekłego kryształu), wydaje się być zatem perspektywiczną metodą w technologii LC.

Opublikowane już przez nas wyniki badań dotyczyły oceny powłok poli(amidoestromidowych) zawierających struktury metakrylowe. Wbudowanie do polimerowego łańcucha związku metakrylowego, zawierającego sprzężone grupy chromoforowe, tj. wiązanie podwójne oraz grupę karbonylową, pozwoliło na nadanie poli(amidoestromidom) właściwości fotoczułych [7]. Na podstawie przeglądu literaturowego wytypowano alkohol cynamonowy jako związek chemiczny, potencjalnie charakteryzujący się większą fotoczułością niż ugrupowanie metakrylowe, spowodowane sprzężeniem chromoforów w strukturze cynamonowej (wiązanie podwójne i pierścień aromatyczny).

Wiadomo, że pod wpływem napromieniania UV fotoczułe grupy alkoholu cynamonowego biorą udział w reakcjach fotosieciovania, a to może wpływać na wartość swobodnej energii powierzchniowej powłoki poli(amidoestromidowej) [8–10].

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie powłok z nowego, zsyntezowanego poli(amidoestromidu) zawierającego ugrupowanie cynamonowe oraz ocena możliwości kształtowania wartości swobodnej energii powierzchniowej uzyskanych powłok pod wpływem napromieniania promieniowaniem z zakresu bliskiego ultrafioletu.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

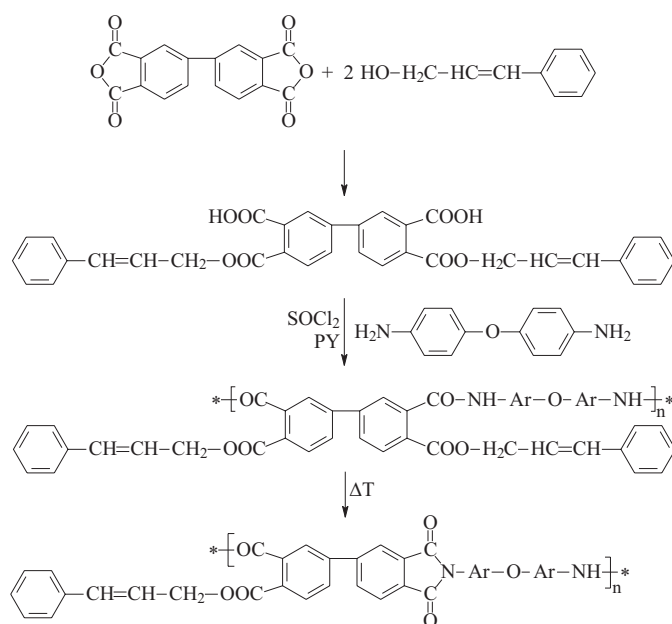
### Materiały

- Dibezwodnik 3,3',4,4'-bifenylotetrakarboksylowy (prod. Aldrich) i 4,4'-oksydianilinę (prod. Fluka) sublimowano uprzednio pod zmniejszonym ciśnieniem;
- alkohol cynamonowy (prod. Aldrich) destylowano pod ciśnieniem atmosferycznym;

- chlorek tionylu (prod. POCh) destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem;
- pirydynę (prod. Fluka) destylowano z nad pięciotlenku fosforu;
- *N,N'*-dimetyloformamid (prod. Fluka) destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, z nad pięciotlenku fosforu;
- sulfolan (prod. Merck) destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem;
- metanol (prod. POCh), diiodometan (prod. Aldrich), wodę destylowaną i glikol etylenowy (prod. Aldrich), stosowano bez wstępnego oczyszczenia.

### Synteza polimeru

Syntezę poli(amidoestru) prowadzono według schematu A, w zestawie składającym się z trójzszyjnej kolby okrągłodennej, mieszadła magnetycznego z grzaniem, układu doprowadzającego gaz obojętny, termometru, chłodnicy zwrotnej i łaźni wodnej. Do mieszania sulfo-



Schemat A. Schemat syntezy i konwersji poli(amidoestru) w poli(amidoestromid)

Scheme A. Synthesis and conversion of poly(amide-ester) into poly(amide-ester-imide)

lanu i dimetyloformamidu w stosunku 2:1, wprowadzono 0,012 mola dibezwodnika 3,3',4,4'-bifenylotetrakarboksylowego i 0,024 mola alkoholu cynamonowego. Reakcję kontynuowano w ciągu 12 h w temp. 55–60 °C. Następnie, w temperaturze pokojowej do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,025 mola chlorku tionylu i mieszano przez 3,5 h, po czym wymieniono chłodnicę zwrotną na destylacyjną i oddestylowano pod próżnią nieprzereagowany chlorek tionylu oraz powstały chlorowódór i ditle-

nek siarki. Pozostałość schłodzono do temp.  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  i do zestalonej mieszaniny wprowadzono roztwór 0,012 mola 4,4'-oksydianiliny w mieszaninie dimetyloformamidu i pirydyny. Zawartość mieszało w temp.  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 3 h, a następnie wylano otrzymany roztwór do metanolu w celu wytrącenia osadu. Odsączony osad przemyto metanolem oraz zdejonizowaną wodą i suszono w temp.  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pod próżnią, w ciągu 12 h.

### Sporządzanie i napromienianie światłoczułych powłok

Fotoczule powłoki sporządzono z nawirowanego na szklane podłoże 2-proc. roztworu zsyntezowanego poli(amidoestru) w rozpuszczalniku polarnym (dimetyloformamidzie). W celu odparowania rozpuszczalnika uzyskane powłoki wygrzewano przez 1 h w temp.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dalsze wygrzewanie powłok polimerowych prowadzące do częściowej imidyzacji poli(amidoestru) prowadzono w temp.  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  w ciągu 1 h, oraz w  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez kolejną godzinę.

W wyniku obróbki termicznej otrzymano warstwy częściowo zimidyzowanego poli(amidoestromidu) o grubości  $17,3\text{ }\mu\text{m}$ , oznaczanej za pomocą nowoczesnego przyrządu do pomiaru topografii powłok Form Tallysurf PGI 830 firmy Taylor Hobson Precision. Proces imidyzacji termicznej poli(amidoestru) przeprowadzono na płycie grzejnej HOT PLATE model KW-4AH firmy Chemat Technology, Inc. Efektywność imidyzacji kontrolowano spektrofotometrycznie (FT-IR).

Następnie przeprowadzono serie napromieniowań powłok polimerowych promieniowaniem UV, z zakresu  $250\text{--}380\text{ nm}$ , w ciągu 1 oraz 5 min stosując zestaw firmy Oriol składający się z lampy  $1000\text{ W Hg(Xe) OF}$  i filtra wodnego eliminującego promieniowanie IR.

### Metodyka badań

#### Badania struktury otrzymanego poli(amidoestru)

Strukturę chemiczną syntetyzowanego polimeru oraz efektywność procesu jego termicznej imidyzacji badano na podstawie widm FT-IR rejestrowanych spektrofotometrem Spectrum RX FT-IR firmy Perkin-Elmer w zakresie  $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością  $4\text{ cm}^{-1}$ , wykorzystując technikę tabletkowania rozdrobionego polimeru.

#### Ocena wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) fotoczułych powłok polimerowych

Wartość SEP powłok poli(amidoestromidowych) obliczano na podstawie kątów zwilżania określonych na granicy trzech faz: ciecz pomiarowa/powłoka polimerowa/powietrze. Do obliczeń zastosowano metodę Owensa-Wendta (OW), według której swobodna energia powierzchniowa ciała stałego jest sumą składowej polarnej ( $\gamma_s^p$ ) i dyspersyjnej ( $\gamma_s^d$ ). Składowa polarna jest sumą od-

działywań wodorowych, sił kwasowo-zasadowych oraz oddziaływań indukcyjnych, natomiast składową dyspersyjną definiuje wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych, tzw. sił Londona.

Zgodnie z założeniami metody OW, serie pomiarów kąta zwilżania wykonano przy użyciu wody i jodometanu, cieczy pomiarowych o znanych wartościach SEP, przy czym jedna ciecz charakteryzuje się dużą składową polarną ( $\gamma_L^p$ ) i małą dyspersyjną ( $\gamma_L^d$ ), druga zaś odwrotnie [11–13]. W celu pełniejszego scharakteryzowania swobodnej energii powierzchniowej badanych powłok wykorzystano dodatkową ciecz pomiarową – glikol etylenowy. Kąty zwilżania ( $\theta$ ) poli(amidoestromidu) wyznaczano metodą bezpośredniego pomiaru za pomocą aparatu G10 firmy Kruss. Do obliczeń wykorzystano średnią arytmetyczną dziesięciu pomiarów.

SEP i jej składowe obliczano z równania (1):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

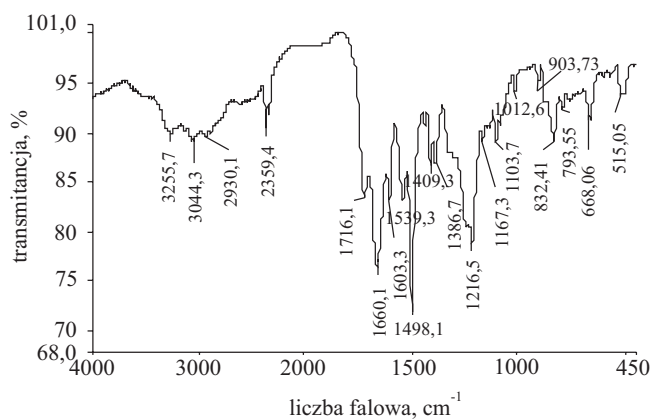
oraz równania (2) [11–13]:

$$\gamma_L (1 + \cos\theta)/2 = (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{0,5} - 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{0,5} \quad (2)$$

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

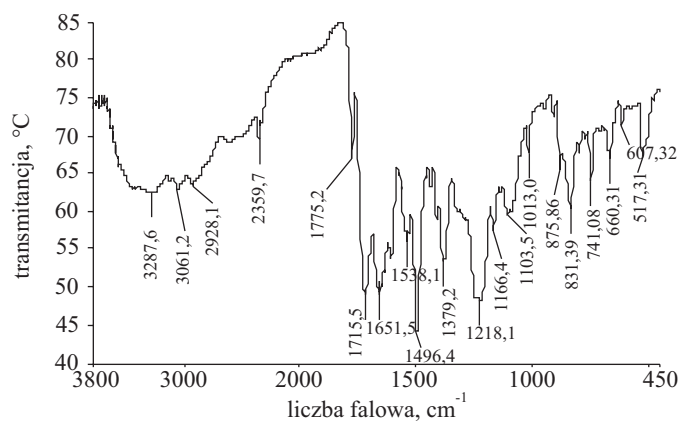
#### Budowa chemiczna zsyntezowanego polimeru

Widmo FT-IR otrzymanego poli(amidoestru) niepoddanego imidyzacji oraz napromienianiu przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Widmo IR otrzymanego poli(amidoestru)  
Fig. 1. IR spectrum of poly(amide-ester) obtained

Zaobserwowane pasma absorpcyjne potwierdzają budowę otrzymanego produktu. Pasma przy liczbie falowej  $3255,7\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania N-H. Intensywne pasma w zakresie liczb falowych  $1716,1\text{ cm}^{-1}$  i  $1660,1\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla drgań wiązania C=O występującego, odpowiednio, w grupie estrowej i amidowej (I), natomiast pasmo przy  $1539,3\text{ cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom wiązania C-NH w grupie amidowej II. Intensywne pasma absorpcyjne



Rys. 2. Widmo IR poli(amidoestroimidu) otrzymanego podczas termicznej (temp. 150 °C, 1 h) imidyzacji zsyntezowanego poli(amidoestru)

Fig. 2. IR spectrum of poly(amide-ester-imide) obtained after thermal (temp. 150 °C, 1 h) imidization of synthesized poly(amide-ester)

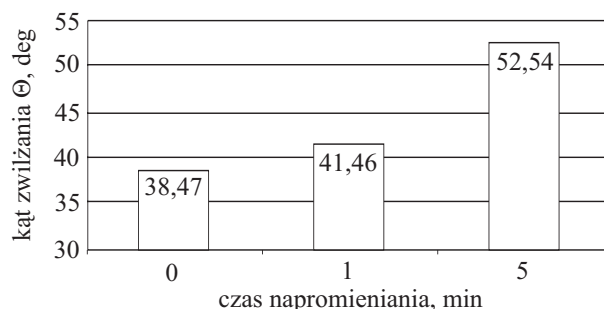
przy liczbie falowej 1498,1 cm<sup>-1</sup> odpowiadające drganiom wiązania C-C w związkach aromatycznych oraz pasmo 1169,3 cm<sup>-1</sup>, pochodzą od drgań wiązania podwójnego dodatkowo potwierdzają strukturę zsyntetyzowanego poli(amidoestru).

W widmie produktu termicznej cyklizacji poli(amidoestru) (rys. 2) zaobserwowano pasma absorpcyjne charakterystyczne dla związków poliimidowych, tj. pasmo 1775,2 i 1716,1 cm<sup>-1</sup>, odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom wiązania C=O w grupie imidowej oraz pasmo w zakresie 1379,2 cm<sup>-1</sup> przypisywane drganiom wiązania C-N. Obecność w widmie pasm w zakresie 1651,5 cm<sup>-1</sup> i 1538 cm<sup>-1</sup> świadczy o niecałkowitym przebiegu reakcji imidyzacji. W widmach produktu dalszej cyklizacji obserwowano wzrost intensywności sygnału pochodzącego od drgań wiązań C=O w ugrupowaniu imidowym.

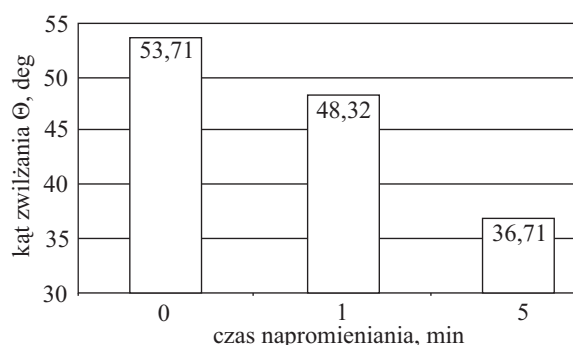
### Swobodna energia powierzchniowa napromienianych powłok

Zmianę wartości kąta zwilżania diiodometanem powłoki poliimidowej, w zależności od czasu napromieniania polimeru promieniowaniem ultrafioletowym ilustruje rys. 3.

Zaobserwowano, że ekspozycja powłoki poli(amidoestroimidowej) na promieniowanie ultrafioletowe przyczynia się do wzrostu wartości kąta zwilżania powierzchni polimeru niepolarnym diiodometanem. Wydłużenie czasu napromieniania UV powoduje zmniejszenie liofobowego charakteru powłoki – najprawdopodobniej zachodzą w niej reakcje zmieniające strukturę powierzchni poli(amidoestroimidu). W szczególności mogą to być reakcje sieciowania wiązań podwójnych sąsiednich grup cynamonowych, w wyniku których następuje przestrzenne uporządkowanie fragmentów łańcucha polimerowego.



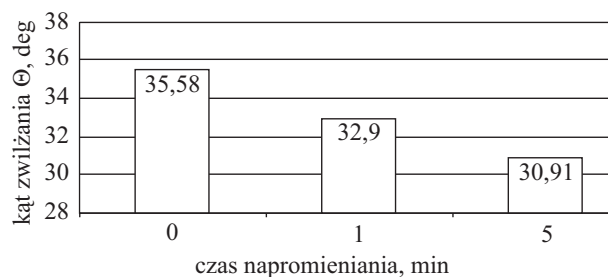
Rys. 3. Wpływ czasu napromieniania powłoki poli(amidoestroimidowej) promieniami UV na jej zwilżalność diiodometanem  
Fig. 3. Influence of IR radiation duration on the wettability of poly(amide-ester-imide) coating by diiodomethane



Rys. 4. Wpływ czasu napromieniania powłoki poli(amidoestroimidowej) promieniami UV na jej zwilżalność wodą  
Fig. 4. Influence of IR radiation duration on the wettability of poly(amide-ester-imide) coating by water

rowego. Jednorodne ukierunkowanie tych łańcuchów jest przyczyną zmniejszenia wartości dyspersyjnych oddziaływań powierzchniowych poli(amidoestroimidu). Obserwacje te potwierdzają także wartości kąta zwilżania zsyntetyzowanej powłoki wodą (rys. 4).

Pod wpływem promieni UV w poli(amidoestroimidowej) powłoce następuje sferyczne uprzywilejowanie grup karboksylowych oraz aminowych łańcucha polimerowego, ułatwiające międzycząsteczkowe oddziaływa-

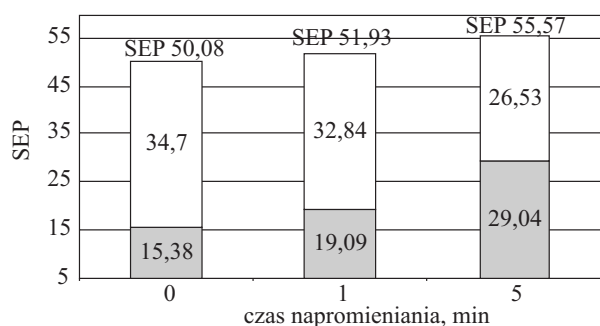


Rys. 5. Wpływ czasu napromieniania powłoki poli(amidoestroimidowej) promieniami UV na jej zwilżalność glikolem etylenowym  
Fig. 5. Influence of IR radiation duration on the wettability of poly(amide-ester-imide) coating by ethylene glycol

nie powierzchni poli(amidoestroimidu) z wodą, a efektem jest zmniejszenie wartości kąta zwilżania powłoki polarną cieczą pomiarową.

Podobne zależności zaobserwowano w odniesieniu do kąta zwilżania powłoki poli(amidoestroimidu) glikolem etylenowym (rys. 5).

Uzyskane wartości kąta zwilżania poli(amidoestroimidu) są mniejsze w przypadku glikolu etylenowego niż wody. Wyraźną różnicę można tłumaczyć tym, że glikol etylenowy (w przeciwieństwie do wody) charakteryzuje się większą wartością składowej dyspersyjnej w stosunku do wartości składowej polarnej. Ponadto, oddziaływania dyspersyjne pomiędzy łańcuchami poli(amidoestroimidu) wpływają ujemnie na polarne oddziaływania grup funkcyjnych warstwy wierzchniej badanego polimeru z cieczą pomiarową.



Rys. 6. Wpływ czasu napromieniania uzyskanej powłoki poli(amidoestroimidowej) na jej swobodną energię powierzchniową oraz składowe: ■ — składową polarną, □ — składową dyspersyjną

Fig. 6. Influence of IR radiation duration of the obtained poly(amide-ester-imide) coating on the surface free energy and the components: ■ — polar, □ — dispersion

Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru kąta zwilżania trzema cieczami pomiarowymi obliczono swobodną energię powierzchniową oraz jej składowe w odniesieniu do badanej powłoki poli(amidoestroimidowej) (rys. 6).

Powłoki przed napromienianiem charakteryzowały się właściwościami hydrofobowymi, o czym świadczy duża wartość składowej dyspersyjnej. Napromienianie promieniami UV powodowało wzrost wartości SEP a także wzrost polarnych oddziaływań powłok poli(amidoestroimidowych). Po 5 minutach napromieniania UV wartość SEP zwiększyła się o ponad 10 % (z 50,08 mN/m do 55,57 mN/m), a wartość składowej polarnej wzrosła niemal dwukrotnie (z 15,38 mN/m do 29,04 mN/m).

## PODSUMOWANIE

Po imidyzacji termicznej poli(amidoestru) zawierającego grupy cynamonowe uzyskano powłoki poli(amidoestroimidowe), których budowę potwierdzono na podstawie widm FT-IR.

Zbadano wpływ promieniowania UV na wartość swobodnej energii powierzchniowej tak otrzymanej fotoczułej powłoki stwierdzając, że istnieje możliwość kształtowania specyficznych właściwości powierzchniowych tego typu powłok poliimidowych.

Wraz ze wzrostem czasu napromieniania zmienił się liofobowy charakter powłoki poli(amidoestroimidowej), czemu towarzyszyła zmiana wartości składowych SEP, składowej dyspersyjnej zmniejszenie z 34,70 mJ/m<sup>2</sup> do 26,53 mJ/m<sup>2</sup>, składowej polarnej zwiększenie z 15,38 mJ/m<sup>2</sup> do 29,04 mJ/m<sup>2</sup>.

Umiejętność wpływania na wartość SEP powłok wykorzystywanych do budowy wyświetlaczy ciekłokrystalicznych ma istotne znaczenie technologiczne. Bezkontaktowa metoda orientacji powierzchni powłok poliimidowych może ułatwić otrzymanie jednorodnych powłok orientujących warstwy ciekłokrystaliczne, a ponadto, daje możliwość kształtowania wartości SEP powłoki orientującej LC, w zależności od wartości SEP zastosowanego ciekłego kryształu.

## LITERATURA

- Borycki J., Wilczek M., Kolendo A.: *Polimery* 2006, **51**, 257.
- Hałasa E.: *Polimery* 2003, **48**, 171.
- Blach-Watson J. A., Watson G. S., Brown C. L., Myhra S.: *Appl. Surf. Sci.* 2004, **235**, 164.
- Jiang X., Li H., Wang H., Shi Z., Yin J.: *Polymer* 2006, **47**, 2942.
- Oo T. N., Iwata T., Kimura M., Akahane T.: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2005, **6**, 149.
- Lee J.-W., Kim H.-T., Sung S.-J., Park J.-K.: *Synth. Met.* 2001, **117**, 267.
- Borycki J., Firlik S., Molenda J.: *Problemy Eksploatacji* 2008, **4**, 17.
- Sung S.-J., Cho K.-Y., Hah H., Lee J., Shim H.-K., Park J.-J.: *Polymer* 2006, **47**, 2314.
- „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie” (red. Pączkowski J.), Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 2003.
- Chae B., Lee S. W., Ree M., Kim S. B.: *Vib. Spec.* 2002, **29**, 69.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 760.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- Zielecka M.: *Polimery* 2004, **49**, 327.

Otrzymano 3 IX 2009 r.