

Pigmenți termorezistenți de tip polimeric

DELIA ATĂNĂSOAIE^{1*}, LUCIAN ISCRULESCU², ION SEBE¹, LAVINIA OPRI¹AN¹, CRISTINA MĂNDRU²Ă²

¹Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Industrială, Calea Victoriei, Nr. 114, 010092, București, România

²UMF Carol Davila, Facultatea de Farmacie, Traian Vuia, Nr. 4, 020956, Bucharest, Romania

The paper presents experimental data regarding a number of five new polymeric thermo-resistant pigments synthesized by condensation of Perylene 3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride with 2-Cl-p-phenylenediamine in various molar ratio. Reaction products were purified and characterized by elemental analysis, UV-VIS, IR and thermal analysis.

Keywords: perylene 3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride, 2-Cl-p-phenylenediamine, polymeric thermoresistant pigments

Dianhidrida acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic și diimidele acestuia sunt printre cele mai studiate clase de semiconductori organici, cu aplicații în celule fotovoltaice [1], diode care emit lumină [2], xerografie [3] și tranzistori [4]. Derivații perilenici se remarcă prin diversitatea culorilor care pot fi obținute prin modificarea grupelor atașate cromoforului. [5] Se cunosc de asemenea și derivații ai perilenului folosiți în cristale lichide [6-10].

Pigmenții polimerici termorezistenți sunt coloranți polimerici care au puncte de topire sau de descompunere ridicate (200°C) ceea ce face posibilă utilizarea lor în ingineria maselor plastice când se lucrează la temperaturi înalte. De asemenea acestora intră în compoziția unor polimeri cu proprietăți auto-extinctibile sau ignifuge [11]. Compozițiile materialelor folosite pentru transferarea termică a unor imagini de înaltă fidelitate conțin pigmenți polimerizabili termic având grupări nesaturate în stratul donor și inițiatori de polimerizare în stratul receptor [12].

Lucrarea are drept scop extinderea gamei pigmenților polimerizabili termorezistenți derivați de la dianhidrida acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic. În vederea obținerii unor compuși ce pot constitui monomeri într-o reacție de copolicondensare pentru obținerea unor produse colorate având colorantul inclus chiar în structură, s-a efectuat condensarea acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic cu diamine asimetrice în diverse rapoarte molare.

Partea experimentală

În reacția de condensare s-au folosit dianhidrida acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic, 2-Cl-p-phenylenediamina, 1,4,6-C₆H₃, Zn(CH₃COO)₂ anhidru și reactivi anorganici (NaOH, Na₂CO₃, HCl).

Instalația de lucru este formată dintr-un balon de sticlă cu fund rotund (capacitate 250mL), prevăzut cu 3 găuri, termometru, refrigerent ascendent sistem de agitare mecanică. Asigurarea temperaturii de reacție s-a realizat prin încălzire electrică (sistem termostatat).

Se încălzește solventul (1,4,6-C₆H₃, 60 ml) la 100°C după care se adaugă sub agitare 2,3 g (0,0058 moli) dianhidrida acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic, 2-Cl-p-phenylenediamina și deshidratantul Zn(CH₃COO)₂ anhidru. Se menține amestecul de reacție la 190-200°C timp de 16 - 18 h.

Se consideră reacția terminată când o probă încălzită la fierbere cu o soluție de 5% NaOH nu mai prezintă

fluorescență verde caracteristică acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic.

După terminarea reacției se răcește masa la 100°C, se filtrează și se spală pe filtru cu solvent și apoi cu apă.

Pentru purificarea colorantului de urmele de acid 3,4,9,10-perilentetracarboxilic nereacționat se fierbe precipitatul cu o soluție 20% Na₂CO₃, se filtrează la cald și se spală cu o soluție 2% NaOH până la dispariția fluorescenței verzi. Se spală cu apă până la pH neutru.

Îndepărtarea excesului de amină se face prin fierbere cu HCl, când acesta se separă ca clorhidrat solubil.

Randamentele obținute sunt între 64,76 - 75,14%.

Reacțiile de obținere ale pigmenților sunt redată în schema 1.

Spectrele absorbției în UV-Vis s-au înregistrat cu un spectrofotometru Perkin-Elmer 900.

Spectrele IR s-au efectuat pe un aparat Specord 71, utilizându-se pastile de KBr anhidru pentru a verifica structura pigmenților obținuți.

Cromatogramele au fost efectuate în sistem ascendent pe plăcuțe cu suport de silicagel F₂₅₄ iar ca eluent s-a folosit acidul formic.

Rezultate și discuții

Pentru acest studiu se propune un proces de sinteză în regim discontinuu desfășurat în mediul eterogen la nivel de laborator.

Condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul 1.

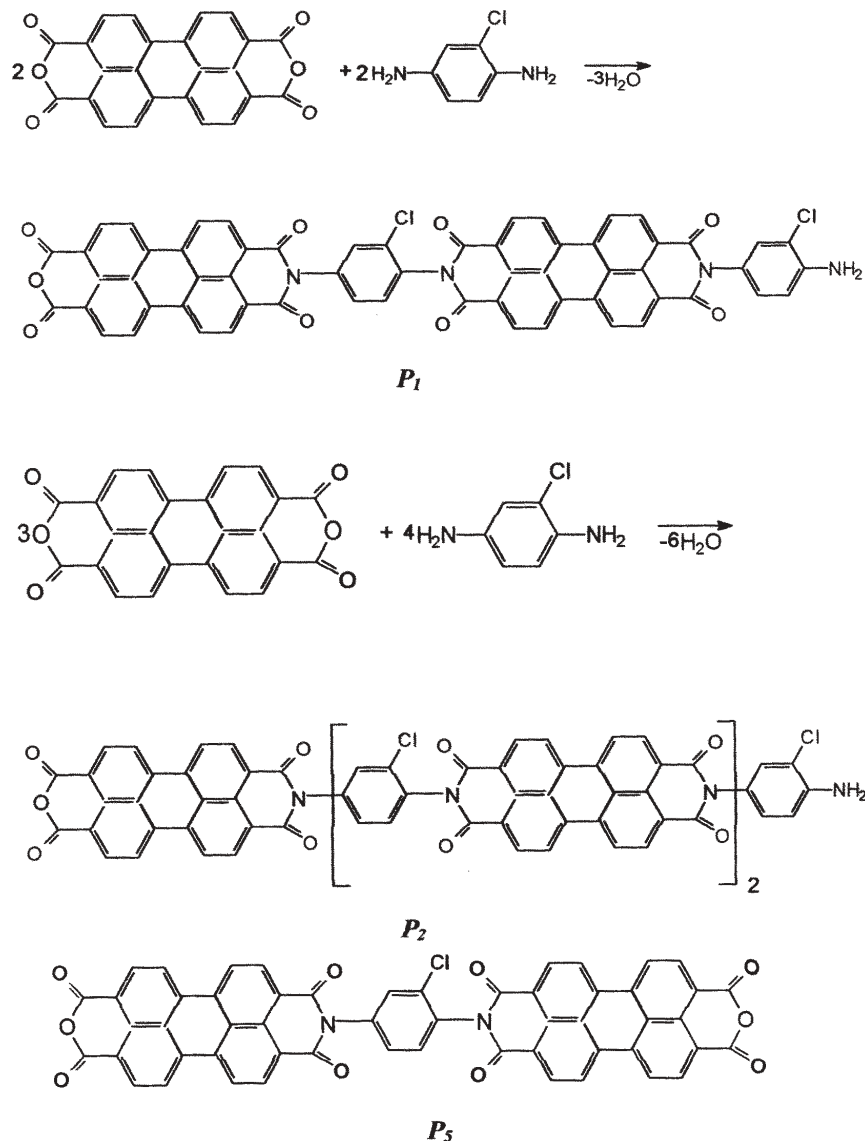
Pentru verificarea purității pigmenților obținuți s-a efectuat cromatografia în strat subțire și spectrele în vizibil ale acestora.

Spectrele electronice în vizibil efectuate în H₂SO₄ conc., indică produși impuri considerând aplatizarea benzilor de absorbție.

Pentru o purificare avansată, precipitatul obținut în urma condensării a fost spălat cu nitrobenzen (2 spalari) și apoi cu acetona în vederea îndepărtării eventualei anhidride 3,4,9,10-perilentetracarboxilice, urmată de introducerea precipitatului în metanol la fierbere și filtrare la cald și spălare pe filtru cu metanol și eter pentru îndepărtarea 2-Cl-phenylenediaminei.

Aceste operații au fost repetate de 3-4 ori până la o puritate avansată.

* Tel.: 0723657808



Schema 1

Tabelul 1
VALORILE PARAMETRIILOR DE REACȚIE

Pigment	Raport molar(anhidridă:amină)	Timp de reacție (h)	Catalizator	Culoare	Randament (%)
P ₁	0,0058 : 0,006	16	Zn(CH ₃ COO) ₂ anhidru	Roșu	64.76
P ₂	0,0102 : 0,008	18	Zn(CH ₃ COO) ₂ anhidru	Roșu-brun	68.23
P ₃	0,0102 : 0,009	18	Zn(CH ₃ COO) ₂ anhidru	Roșu	72.43
P ₄	0,0102 : 0,008	19	Zn(CH ₃ COO) ₂ anhidru	Roșu	75,14
P ₅	0,0102 : 0,025	16	Zn(CH ₃ COO) ₂ anhidru	Roșu-bordo	73.82

Analiza elementală a confirmat structurile propuse. Rezultatele analizei elementale sunt date în tabelul 2.

Analiza spectrometrică în IR, UV-VIS

Din cauza insolubilității pigmenților în solvenții uzuali pentru efectuarea spectrelor, au fost făcute în soluție de H₂SO₄ 98% în care s-au dizolvat.

În tabelul 3 se enumeră lungimile de undă maxime și coeficienții molar de excitație corespunzători acestora.

Pe o sticlă microscopică s-au pus picături din soluția de polimer în m-cresol și s-au lăsat să se usuce. S-au observat 3 maxime de absorbție la 475nm, 508nm și 545nm dintre care absorbția la 508nm este cea mai intensă.

Tabelul 2
REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTALE

Pigment	Formula moleculară	M _{calc/găsit}	C%		H%		N%	
			Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
P ₁	C ₆₀ H ₂₄ O ₉ N ₄ Cl ₂	1015/1009	70.93	70.82	2.36	2.27	5,51	5.44
P ₂	C ₉₆ H ₄₀ O ₁₂ N ₈ Cl ₃	1642/1632	70.15	69.35	2.43	2.40	6.82	6.60
P ₃	C ₁₂₆ H ₅₁ O ₁₆ N ₁₀ Cl ₅	2142.5/2130	70.57	70	2.83	2.33	6.53	6.50
P ₄	C ₆₀ H ₂₉ O ₈ N ₆ Cl ₃	1141.5/1135	63.07	62.47	2.54	2.50	7.35	7.31
P ₅	C ₅₄ H ₁₉ O ₁₀ N ₂ Cl	890.5/880	72.76	72.10	2.13	2.09	3.14	2.84

Tabelul 3
REZULTATELE SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE UV-VIS

Pigment	$\lambda_{max}(nm)$	Concentrație(mol/l)	$\epsilon (mol/l*cm)$	Lg ϵ
P ₁	196	5,3524*10 ⁻⁵	47642,5	4,67
	220		55115,8	4,74
	246		59786,7	4,78
	515		31761,7	4,50
	550		55445	4,70
P ₂	193	1,827*10 ⁻⁶	194303,3	5,29
	220		180620	5,27
	247		202513,3	5,31
	553		134096,7	5,13
	602		131360	5,12
P ₃	220	1,4002*10 ⁻⁵	160687,5	5,21
	247		178541,7	5,25
	559		121408,3	5,03
	606		132120,8	5,12
P ₄	194	2,6281*10 ⁻⁵	148395	5,17
	219		133175	5,12
	248		142687,5	5,15
	555		93222,5	4,97
	601		81807,5	4,91
P ₅	197	3,3689*10 ⁻⁵	84597,5	4,93
	222		94986,7	4,98
	247		103891,7	5,02
	515		48977,5	4,69
	552		83113,3	4,92

Frecvențele în IR ale principalelor grupe funcționale pentru pigmenții obținuți sunt prezentate în tabelul 4.

În spectrele obținute s-a observat apariția unor benzi intense caracteristice grupei -CO-N-CO- la lungimea de undă 1710 cm⁻¹ ceea ce dovedește că a avut loc condensarea dintre dianhidrida acidului 3,4,9,10-perilentetracarboxilic și 2-clor-p-fenilendiamina. Apar benzi caracteristice nucleului aromatic la 700-900 cm⁻¹ precum și benzi caracteristice nucleelor aromatice condensate la 950-1225 cm⁻¹. Legătura -C_{arom}-N- este evidențiată în spectrul IR printr-o bandă caracteristică la 1250-1360cm⁻¹. Benzile având un maxim la 1780 cm⁻¹ (intens) și la 1710 cm⁻¹ (foarte intens) sunt asociate grupării diimidice.

Analiza termogravimetrică a pigmenților

Pigmenții perilenici obținuți sunt stabili până la 450°C și încep să se descompună peste această temperatură. Reziduul rămas la peste 650°C este cuprins între 35 și 49%.

Rezultatele obținute sunt menționate în tabelul 5.

Culorile pigmenților obținuți variază de la roșu la roșu-brun, roșu-bordo, culori foarte intense în soluție de H₂SO₄. Pigmenții nu sunt solubili decât în H₂SO₄ 98%. Acesta este însă un avantaj pentru păstrarea proprietăților tinctoriale. Ei sunt însă solubili în comonomeri de tipul caprolactamei, adipatului de hexaetilamoniu, etc. și sunt ușor dispersabili pentru copolicondensarea interfacială.

Tabelul 4
REZULTATELE SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE IR

Pigment	V _{-CO-N-CO-}		V _{-CO-O-CO-}	V _{NH2} (cm ⁻¹)	
				Asim.	Sim.
P ₁	1780	1710	1800	-	-
P ₂	1780	1710	-	3500	3400
P ₃	1780	1710	-	3500	3400
P ₄	1775	1710	-	3500	3400
P ₅	1775	1710	1800	-	-

Tabelul 5
REZULTATELE ANALIZEI TERMOGRAVIMETRICE

Pigment	T°C	T _{max} °C	Reziduuul la 650°C (%)
P ₁	430	480	45
P ₂	525	570	46
P ₃	540	580	48
P ₄	500	550	50
P ₅	450	500	43

Concluzii

Au fost sintetizați 5 pigmenți proveniți prin condensarea dianhidridei acidului 3,4,9,10-perilnetetracarboxilic cu 2-Cl -p-fenilendiamina, compușii fiind caracterizați prin analiză elementală, spectrometrie de absorbție în vizibil și infraroșu și analiză termogravimetrică.

Studiile privind stabilirea structurii acestor pigmenți sunt dificile datorită insolubilității lor; singura problemă fiindă cont de structura lor este a oți dacă reacția s-a oprit la stadiul de aminoacid sau dacă a avut loc ciclizarea la amidă. Prin spectroscopia IR se pune în evidență banda imidei ciclice obținute la 1710 și 1780 cm⁻¹.

Pigmenții obținuți au puncte de topire de peste 450°C și sunt insolubili în HCl, dar sunt solubili în H₂SO₄ și dau soluții foarte colorate în roșu până la roșu-violet și fluorescente (roșu). Aceștia sunt solubili în diverși polimeri ai căror monomeri conduc la poliamide. Randamentele de reacție au fost cuprinse între 64.76-75,14%.

Bibliografie

1. FERRER S., ZABAN A. and GREGG B. A., J Phys Chem B **101**, 1997, p. 4490

2. RANKE P., BLEYL I., SIMNERER J., HAARER D., BACHER A. and SCHIMDT H.W., Appl Phys Lett **71**, 1997, p. 1332
3. LAW K.Y., Chem Rev **93**, 1993, p. 449
4. HOROWITZ G., KOUKI F., SPEARMAN P., FICHON D., NOGUES C., PAN X. et al., Adv. Mater **8**, 1996, 242.
5. SEBE I., PREOTEASA L., IONESCU I., "Dyes Derivated from 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Acid", Bull. Inst. Politech. Bucharest, **46/47**, 1985, p. 130
6. CORMIER R.A., GREGG B.A., Chem. Mater. **10**, 1998, 1309.
7. GREGG B.A., CORMIER R.A., J. Am. Chem. Soc. **123**, 2001, 7959.
8. STRUIJK C.W., SIEVAL A.B., DAKHORST J.E.J., M. van DIJK, KIMKES P. and KOEHORST R.B.M. et al., J. Am. Chem. Soc. **122**, 2000, p. 11057
9. DIANJUN YAO, ZHI YUAN WANG and PUDUPADI R. SUNDARAJAN, "Time dependent crystal-smectic transformation in perylene-containing polyimides", Polymer Volume **46**, Issue 12, 2005, p. 4390
10. ATANASOAIIE D., SEBE I., "New perylene dyes", Scientific Bulletin, **67**, nr.2, 2005, p. 41
- 11.*** Patent German 283.356 Badische Anilin-und Sodalulsik, cf. Friedl 14.485, p. 1966
- 12.*** Patent german, Kalle&Co, DRP.408513, cf. Friedl 14.496

Intrat în redacție: 20.06.2007

