

Sinteza și studiul unor azopoliimide aromatice

ION SAVA*

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, Aleea Gr. Ghica Vodă 41 A, 700487, Iași, România

Aromatic polyimides containing side azobenzene groups has been synthesized by low-temperature solution polycondensation of certain aromatic dianhydrides with aromatic diamines containing preformed side azobenzene groups followed by chemical imidization at 100 °C in the presence of pyridine and acetic anhydride. The glass transition temperature of these polyimides is in the range of 185-230°C and the average weight molecular weight is in the range of 16000-129000.

Keywords: polyimides, side azobenzene groups, glass transition

Poliimidele sunt o clasă de polimeri heterociclici înalt performanți reprezentativi care conțin cicluri imidice și unități aromatice în lanțul principal [1-4]. Cea mai cunoscută poliimidă este denumită Kapton sau film H și a fost produsă și comercializată de firma Du Pont din SUA începând din 1964. După comercializarea acestei poliimide, multe alte poliimide cu structuri modificate au apărut pe piață. În prezent poliimidele sunt folosite extensiv în microelectronică, fonică, optică și în industria aerospațială atât datorită excelenței lor stabilități termice cât și proprietăților mecanice bune, constante dielectrice joase, coeficientului de expansiune termică redus și înaltei rezistențe la radiații. Proprietățile lor utile au fost extinse și mai mult prin modificarea chimică a lanțului principal, precum și prin realizarea unor structuri înalt ordonate. Introducerea unor grupe funcționale pe lanțul principal a dus la apariția poliimidelor fotosensibile cu aplicații în domeniul materialelor foto- și optoactive de înaltă performanță.

Studiul exhaustiv al poliimidelor a fost motivat la început de stabilitatea lor termică înaltă, mult superioară polimerilor tradiționali. Ulterior s-au descoperit proprietăți noi ale acestor polimeri ca de exemplu proprietăți de cristal lichid, foto- și electroluminiscență, capacitatea de reticulare sub acțiunea luminii UV și a altor radiații (poliimide fotosensibile), proprietăți optic neliniare, care au revigorat imens cercetarea și dezvoltarea în domeniul poliimidelor cu structuri foarte variate și sofisticate [5-19]. Eforturi intense au fost concentrate pe dezvoltarea poliimidelor fotoreactive, deoarece sunt mult mai rezistente termic decât compușii azo sau derivații de vinilcinamat [20-23]. Poliimidele fotosensibile prezintă un interes special datorită posibilității de aliniere fotoindusă în cristalele lichide [24]. Alinierea macroscopică a cristalelor lichide este determinată de acțiunea interacțiunilor suprafeței anizotropice dintre cristalele lichide și suprafața filmelor polimere. Este posibilă fotomodelarea alinierii cristalelor lichide prin iradiere cu lumină polarizată ce poate regla direcția de aliniere și unghiul de înclinare a cristalelor lichide nematice [25]. Pe lângă fotosensibilitate, polimerii care se pretează a fi utilizați ca noi materiale de aliniere trebuie să prezinte o bună stabilitate termică, în special o temperatură de tranziție sticloasă înaltă, o bună abilitate de a forma filme și stabilitate la solvenți. Aceste cerințe sunt îndeplinite de către poliimide care sunt una dintre cele mai promițătoare materiale polimerice pentru diverse aplicații ca: optice

neliniare, medii de stocare optică, prelucrarea informațiilor optice sau ca straturi de aliniere pentru cristale lichide [26-29].

Lucrarea de față își propune sinteza și studiul unor noi poliimide care conțin grupe azobenzen pendante în scopul testării și utilizării în diverse materiale cu proprietăți optic active. Introducerea grupelor azobenzen substituie în poziția *orto* cu grupa metil și respectiv *para* cu grupe metil sau clor, este de așteptat că va conduce la caracteristici deosebite ale acestor noi polimeri.

Partea experimentală

Materiale

N-metilpirolidona (NMP) de la Merck a fost uscată pe pentoxid de fosfor și distilată la presiune redusă. *orto*, *para*-Toluidina, *clor*-anilina, *meta*-fenilendiamina, anhidrida acetică, și piridina au fost procurate din diferite surse comerciale (Aldrich, Merck) și utilizate ca atare.

Monomerii și purificarea lor

Dianhidrida benzofenontetracarboxilică (BTDA) (**Ia**) de la Firma Merck și dianhidrida hexafluorizopropilidendiitalică (6FDA) (**Ib**) de la Firma Hoechst - Celanese au fost purificate în laborator prin recristalizare din anhidridă acetică. Punctul de topire al dianhidridei benzofenontetracarboxilice este 224-226°C și punctul de topire al dianhidridei hexafluorizopropilidendiitalice este 245-247°C. Produsele purificate s-au păstrat în borcane de sticlă bine închise pentru a evita hidroliza cu umiditatea din atmosferă.

Diaminele aromatice care conțin grupe azobenzen pendante s-au sintetizat conform unei metode descrise în literatură [30,31] adaptată și prezentată în cele ce urmează: La o soluție răcită de 6,9 g (0,1 moli) azotit de sodiu în 15 ml apă se adaugă cu picătura, sub agitare, o soluție răcită de 10,7 g (0,1 moli) *orto*-toluidină dizolvată în 100 mL apă și 27 mL acid clorhidric concentrat 37% la o temperatură cuprinsă între 0-5°C pentru 20 min. Sarea de diazoniu obținută s-a cuplat cu *meta*-fenilendiamina, 10,8 g (0,1 moli) dizolvată în 80 mL metanol. Temperatura amestecului de reacție s-a menținut în intervalul 0-5°C timp de 30 min și apoi s-a neutralizat cu acetat de sodiu și s-a lăsat să atingă temperatura camerei, după care s-a adăugat o soluție de hidroxid de sodiu până la obținerea pH = 6. Diamina rezultată și anume **2,4-diamino-2'-metil-azobenzen**, **Ia**, s-a filtrat și apoi s-a spălat cu apă de trei ori. După uscare s-a recristalizat din etanol. Punct de topire 107-109 °C. Răndament: 84,5%.

* Tel.: +40 (021) 232 217454; email: isava@icmpp.ro

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 2,4 ppm (CH_3), 5.89-5.92 ppm (NH_2), 6,04-6,07 ppm (Ar-H); 7,16-7,59 ppm (Ar-H); IR (KBr): 3480 - 3380 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$), 2920 cm^{-1} (CH_3); UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 425$ nm. Analiza elementală **Ia**: formula brută $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (226); Calculat: C 69%; H 6,24; N 24,76%; Găsit: C 68,76%; H 6,14; N 24,53%.

În mod similar s-au sintetizat și celelalte două diamine utilizate în prezentul studiu: **2,4-diamino-4'-clorazobenzen**, **Ib**: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 5.86-5.87 ppm (NH_2), 6,00-6,035 ppm (Ar-H); 7,36-7,71 ppm (Ar-H); IR (KBr): 3400-3300 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$), UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm.

Analiza elementală **Ib**: formula brută $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}$ (246,7); Calculat: C 58,42%; H 4,49; N 22,71%; Găsit: C 57,57%; H 4,15; N 22,4%; Punct de topire: 162-165°C, Randament: 91,5%

2,4-Diamino-4'-metilazobenzen, **Ic**: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 2,34 ppm (CH_3), 5.84-5.90 ppm (NH_2), 6,00-6,036 ppm (Ar-H); 7,23-7,61 ppm (Ar-H); IR (KBr): 3470-3380 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$), 2900 cm^{-1} (CH_3); UV-Vis (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 445$ nm.

Analiza elementală **Ic**: formula brută: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (226); Calculat: C 69%; H 6,24; N 24,76%; Găsit: C 68,86%; H 6,04; N 24,33%; Punct de topire: 145-146°C, Randament: 94,2%.

Sinteza poliimidelor, IIIa-f

Poliimidele ce sunt prezentate în această lucrare s-au obținut conform următorului mod de lucru: într-un balon de sticlă cu trei găuri, având capacitatea de 100 mL, se introduc 0,678 g (0,03 mol) 2,4-diamino-2'-metilazobenzen și 10 mL NMP. Prin balonul de reacție se trece un curent slab de gaz inert (azot). Se agită până la dizolvarea completă. Se adaugă apoi 0,966 g (0,03 mol) BTDA cristalizată, sub agitare. După dizolvarea completă a dianhidridei se observă o ușoară creștere a vâscozității amestecului de reacție și o slabă încălzire. Soluția rezultată se menține sub agitare și curent de azot timp de 4 h. Se adaugă apoi la amestecul de reacție 8 mL anhidridă acetică și 4 mL piridină și se agită la temperatura camerei timp de 2 h după care se încălzește la 100°C timp de 3 h. După răcire soluția se precipită în metanol, se filtrează și apoi se spală din nou de trei ori cu metanol. Produsul rezultat se usucă la etuvă la 105°C până se realizează o greutate constantă. Același procedeu de lucru s-a folosit pentru sinteza tuturor polimerilor descriși în această lucrare.

Măsurători

Spectrele în infraroșu au fost înregistrate cu un spectrometru FT-IR VERTEX 70 (Bruker Optics Company), cu o rezoluție de 0,5 cm^{-1} .

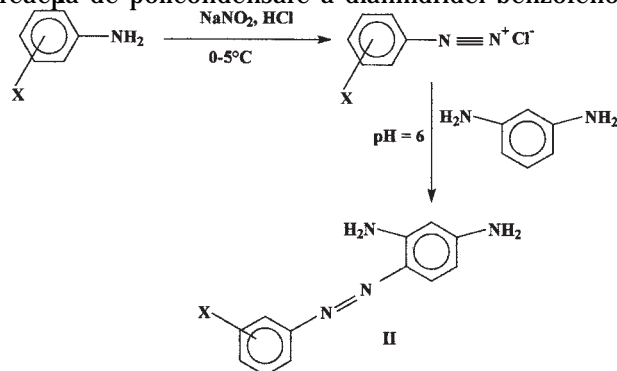
Temperatura de tranziție sticloasă (T_g) a polimerilor precipitați a fost determinată cu un calorimetru DSC 12E. Probele au fost încălzite de la temperatura camerei până la 350°C, cu o viteză de încălzire de 20°C/min, în atmosferă de azot. Temperatura de tranziție sticloasă a fost determinată din scanările flux termic - temperatură, în al doilea ciclu de încălzire. Punctul de mijloc al curbei de inflexiune rezultată în al doilea ciclu de încălzire a fost considerat ca fiind temperatura de tranziție sticloasă a polimerului respectiv.

Masele moleculare ale poliimidelor s-au determinat prin cromatografie pe gel permeabil (GPC) folosind un aparat de tip Waters GPC. Măsurătorile s-au efectuat pe soluții de poliimide în dimetilformamidă (DMF) având concentrația de 0,2% și utilizând ca eluent DMF. Pentru calibrare s-au folosit standarde de polistiren de mase moleculare cunoscute.

Rezultate și discuții

Diaminele aromatice (II) utilizate în această lucrare sunt: 2,4-diamino-2'-metilazobenzen, 2,4-diamino-4'-clorazobenzen și 2,4-diamino-4'-metilazobenzen. Aceste diamine au fost sintetizate în laboratorul nostru prin reacția de cuplare într-o singură treaptă a sărurilor de diazoniu a orto, para-toluidinei sau clor-anilinei cu meta-fenilen/diamina [30, 31], așa cum este prezentat în schema 1.

Poliimidele prezentate în această lucrare se bazează pe reacția de policondensare a dianhidridei benzofenon-

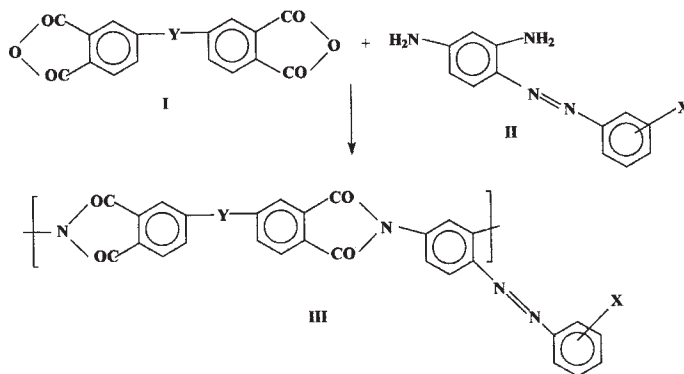


Ia: X = o-CH₃; Ib: X = p-Cl; Ic: X = p-CH₃

Schema 1. Sinteza diaminelor aromatice ce conțin grupe azobenzen

tetracarboxilice sau a dianhidridei hexafluorizopropilideneditalice cu diamine aromatice având unități laterale azobenzen. Această reacție este arătată în schema 2. Reacția de policondensare s-a efectuat cu cantități echimoleculare ale celor doi reactanți, BTDA sau 6FDA și o diamină, II, în solvent N-metilpirolidonă (NMP), la o concentrație totală a solidelor de 10-14%, la temperatura camerei și sub atmosferă inertă. Dianhidrida solidă cristalizată se adaugă treptat, sub agitare la soluția de diamină în NMP. Reacția are loc cu o slabă degajare de căldură, observându-se o foarte ușoară schimbare a temperaturii amestecului de reacție care devine slab vâscos. Se formează astfel acidul poliamidic, care este solubil în NMP. În continuare la soluția acidului poliamidic rezultat, în același balon de reacție se adaugă un amestec de anhidridă acetică și piridină în vederea realizării procesului de imidizare. Această reacție are loc la temperatura camerei timp de două ore și apoi la 100°C timp de 3 h. Produsul final se separă prin precipitare și spălare cu metanol urmat apoi de uscare în etuva de vid.

Poliimidele obținute s-au caracterizat prin: spectre de absorbție în infraroșu, determinarea temperaturii de



a: X = o-CH₃ ; Y = CO ; d: X = o-CH₃ ; Y = C(CF₃)₂
 b: X = p-Cl ; Y = CO ; e: X = p-Cl ; Y = C(CF₃)₂
 c: X = p-CH₃ ; Y = CO ; f: X = p-CH₃ ; Y = C(CF₃)₂

Schema 2. Sinteza poliimidelor III

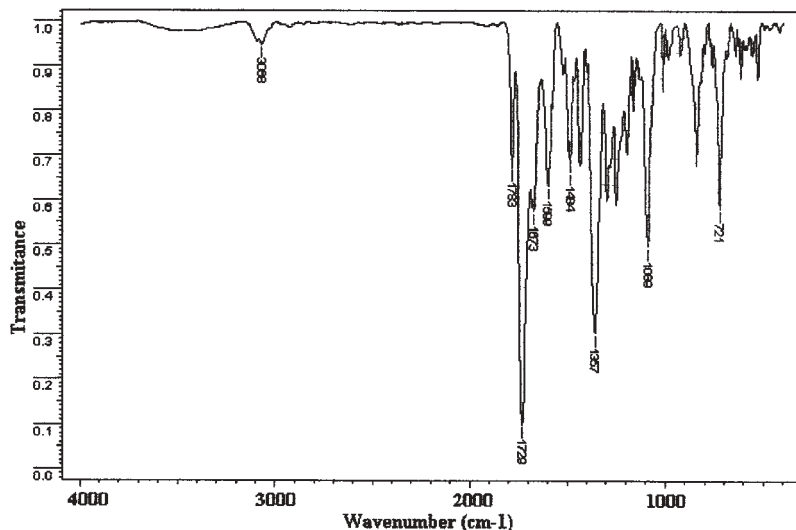


Fig. 1. Spectrul IR al polymerului **IIIb**.

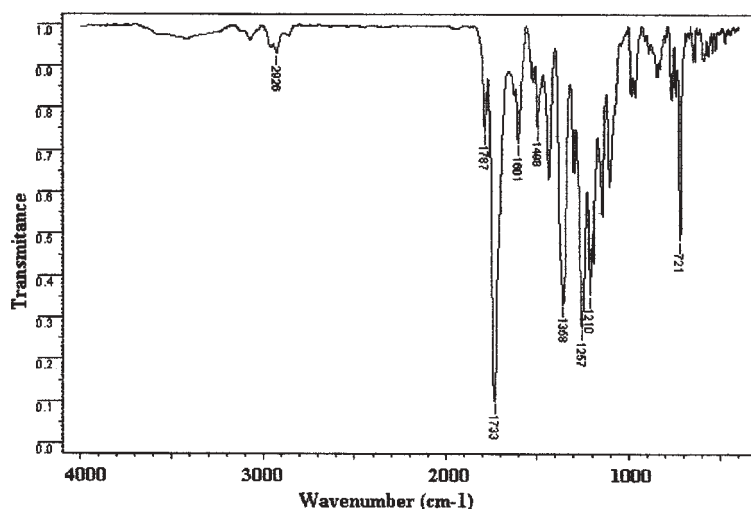


Fig. 2. Spectrul IR al polymerului **IIIc**.

tranziiie sticloasã, determinarea maselor moleculare medii gravimetrice și numerice precum și a polidispersității. În spectrele în infraroșu ale poliimididelor **III** se observã dispariția aproape completã a benzii de la 3350-3450 cm^{-1} (caracteristicã grupãrii NH amidice) și diminuarea semnificativã a benzii de la 1660-1670 cm^{-1} (C=O amidic) caracteristicã pentru acizii poliamidici, precum și apariția unor benzi noi la 1770-1780 cm^{-1} , 1710-1720 cm^{-1} (vibrațiile simetrice și asimetrice ale grupãrii C=O din ciclul imidic), 1360-1375 cm^{-1} (vibrațiile grupãrii C-N) și 720-730 cm^{-1} caracteristice ciclului imidic. În polimerii **IIIa-c** este prezentã absorbiția caracteristicã grupãrii C=O din benzofenonã la 1670 cm^{-1} . Toate poliimidele obținute din 6FDA prezintã o bandã de absorbiție la 1260 cm^{-1}

caracteristicã grupei hexafluorizopropilidenice. Spectre IR caracteristice ale polymerilor sunt prezentate în figurile 1 și 2.

Masele moleculare medii numerice ale polymerilor sintetizați sunt cuprinse între 12500-105000 iar masele moleculare medii gravimetrice au valorile cuprinse între 16000-129000 cu indici de polidispersitate între 1,15-3,55. Valorile obținute pentru masele moleculare, indicele de polidispersitate și temperatura de tranziție sticloasã sunt prezentate în tabelul 1.

Toate poliimidele sunt solubile în NMP și alți solvenți amidici polari ca dimetilformamida, dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfoxid (DMSO). Faptul cã aceste poliimide sunt solubile se explicã prin prezența grupelor azobenzen care introduc un plus de flexibilitate în lanțul macro-

Tabelul 1
CARACTERIZAREA AZOPOLIIMIDELOR

Polimer	Mw g/mol	Mn g/mol	Mw/Mn	Tg °C	* λ_{max} nm
IIIa	17000	13000	1.27	223	348
IIIb	129000	105000	1.23	195	350
IIIc	16000	12500	1.26	224	352
IIIc	122000	105000	1.15	191	348
IIIe	105000	91000	1.15	185	344
IIIf	44000	12500	3.55	228	348

*Maximul absorbiției în spectrele UV-Vis.

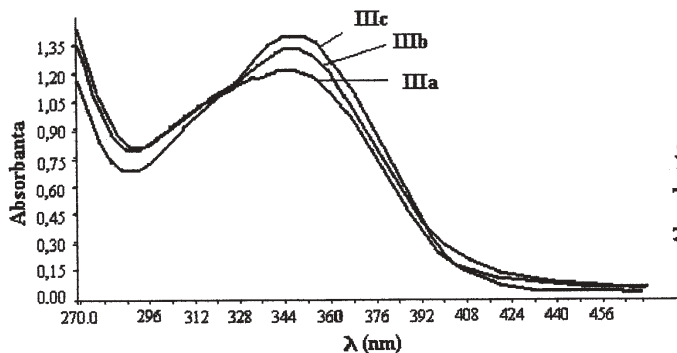


Fig. 3. Spectrele UV-Vis ale polimerilor IIIa-c în DMF

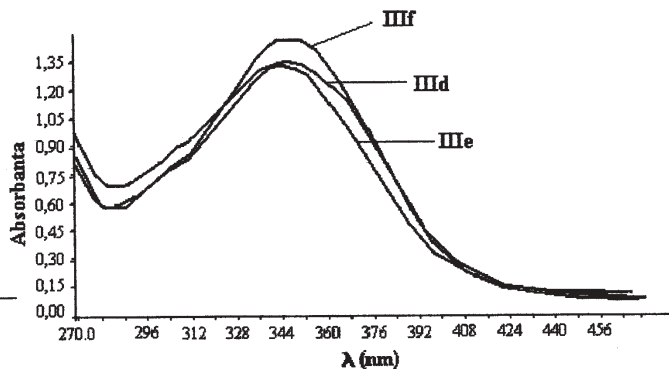


Fig. 4. Spectrele UV-Vis ale polimerilor IIId-f în DMF

molecular și totodată datorită volumului relativ mare al acestei grupe, astfel că este împiedicată împachetarea strânsă a lanțurilor macromoleculare facilitând difuzia moleculelor mici de solvent. Prezența grupei hexafluorizopropilidendiftalice în polimerii III d-f conduce la polimeri ușor solubili și în tetrahidrofuran și cloroform, fiind bine cunoscut faptul că gruparea 6FDA îmbunătățește caracteristicile de solubilitate ale compușilor care o conțin.

În figurile 3 și 4 sunt prezentate spectrele de absorbție în UV-Vis ale polimerilor. După cum este arătat în tabelul 1, valorile maxime ale absorbției sunt cuprinse în intervalul 344-352 nm.

În analiza calorimetrică diferențială (DSC) efectuată în azot cu o viteză de încălzire de 20°C/min, aceste poliimide prezintă tranziție sticloasă în domeniul valorilor de temperatură de 185 - 230°C. Valorile temperaturii de tranziție sticloasă sunt comparative cu ale unor poliimide similare prezentate în literatura de specialitate [31].

Solubilitatea bună a acestor poliimide facilitează prelucrarea lor din soluție sub formă de filme și acoperiri. Toate poliimidele prezente au capacitatea de a forma filme subțiri cu grosimea de ordinul zecilor de microni prin turnarea soluțiilor lor din NMP pe plăci de sticlă urmată de uscare pentru îndepărtarea solventului. De asemenea s-au realizat acoperiri foarte subțiri de ordinul zecilor de nanometri pe plăci de siliciu special fabricate pentru uz electronic și microelectronic.

Concluzii

Au fost sintetizate poliimide conținând grupe azobenzen în lanțul lateral prin reacția de policondensare a dianhidridei benzofenontetracarboxilice sau a dianhidridei hexafluorizopropilidendiftalice cu diamine aromatice conținând grupe azobenzen în lanțul lateral. Reacția de policondensare s-a desfășurat în două faze: în prima fază s-a obținut acidul poliamidic liniar ușor solubil urmată apoi de ciclizarea chimică efectuată în prezența piridinei și a anhidridei acetice la temperatura de 100°C. Aceste poliimide prezintă o solubilitate bună într-o mare varietate de solvenți, au temperaturi de tranziție sticloasă în domeniul 185-230°C și mase moleculare medii numerice în domeniul 12500-105000, prezentând indici de polidispersitate în domeniul 1,15-3,55.

Mulumiri: Autorul adresează mulțumiri programului CEEX, Contract nr. 107/2006 pentru sprijinul financiar acordat.

Bibliografie

- BRUMĂ, M., GHERASIM, G., SAVA, I., Mat. Plastice, **17**, 1980, p. 213
- BRUMĂ, M., NEAMȚU, G., SAVA, I., Mat. Plastice, **19**, 1982, p. 69

- SILLION, B., în Comprehensive Polymer Science (eds. Sir G. Allen, J.C. Bevington), Pergamon Press, Oxford, vol 5, p. 499 (1989)
- SROOG, C. E., Prog. Polym. Sci., **16**, 1991, p. 561
- HUANG, S. J., HOYT, A. E., Trends Polym. Sci., **3**, 1995, p. 262
- ABAJO, J. DE, DE LA CAMPA, J. G., Adv. Polym. Sci., **140**, 1999, p.23
- HERGENROTHER, P. M., High Perform. Polym., **15**, 2003, p. 15
- KRICHELDORF, H. R., Adv. Polym. Sci., **141**, 1999, p. 83
- THOMSON, D. S., THOMSON, D. W., SOUTHWARD, R. E., Chem. Mater. **14**, 2002, p.30
- WANG, C., ZHANG, C., WANG, P., ZHU, P., WU, W., YE, C., DALTON, L., Polymer, **41**, 2000, p.2583
- SAADDEH, H., WANG, L., YU, L., Macromolecules, **33**, 2000, p.1570
- LEE, J., PARK, E., J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., **40**, 2002, p.1742
- GUBBELMANS, E., VERBIEST, T., BEYLEN, M.V., PERSOONS, A., SAMYN, C., Polymer, **43**, 2002, p.1581
- MC GRATH, J. E., DUNSON, D. L., MECHAM, S. J., HEDRICK, J. L., Adv. Polym. Sci., **140**, 1999, p.61
- MAIER, G., Prog. Polym. Sci., **26**, 2001, p. 3
- HASEGAWA, M., HORIE, K., Prog. Polym. Sci., **26**, 2001, p. 259
- ZHOU, Y., LENG, W., LIU, X., XU, Q., FENG, J., LIU, J., J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., **40**, 2002, p. 2478
- KATO, M., SHIRAGA, T., KIMARA, T., FUKUDA, T., MATSUDA, H., NAKANISHI, H., Polym. Adv. Technol., **13**, 2002, p. 120
- SAVA, I., Mat. Plast., **43**, 2006, p. 15
- HASEGAWA, M., TAIRA, Y., J. Photochem. Sci., Tech., **8**, 1995, p.703
- KIM, J. H., SHI, Y., KUMAR, S., LEE, S.D., Appl. Phys. Lett., **71**, 1997, p. 3162
- NISHIKAWA, M., WEST, J. L., REZNIKOV, YU., Liquid crystals, **26**, 1999, p. 575
- LU, J., YIN, J., J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., **41**, 2003, p. 303
- H.T.Kim, J.W. Lee, S. J. Sung, J.K.Park, Liq. Cryst., **27**, 1343 (2000)
- MATSUNAGA, D., TAMAKI, T., AKIYAMA, H., IKIMURA, K., Adv. Mater., **20**, 2002, p. 14
- VISWANATHAN, N.K., KIM, D.Y., BIAN, S., WILLIAMS, J., LIU, W., LI, L., SAMUELSON, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S.K., J. Mater. Chem., **9**, 1999, p. 1941
- SAKAMOTO, K., USAMI, K., KIKEGAWA, M., USHIODA, S., J. Appl.Phys., **39**, 2003, p.1039
- HAMCIUC, E., SAVA, I., BRUMA, M., KÖPNI CK, T., SCHULZ, B., SAPICH, B., WAGNER, J., STUMPE, J., Polym. Adv. Technol., **17**, 2006, p. 641.
- SAVA, I., Mater. Plast., 2007, in press
- TSUTSUMI, N., MORISHIMA, M., SAKAI, W., Macromolecules, **31**, 1998, p.7764
- BALCERZAK, E.S., SAPICH, B., STUMPE, J., Polymer, **46**, 2005, p. 49

Intrat în redacție: 2.07.2007

