

Influența grupărilor azo asupra comportării termice a unor copolieteri cu diferiți spațiatori

GABRIELA LISA^{1*}, NICOLAE HURDUC¹, CRISTINA DAMIAN², NATALIA HURDUC², ADINA CREANGĂ²

¹ Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Chimie Industrială, Catedra de Chimie Fizică, Bulevardul Mangeron, Nr. 71, 700050, Iași, România

² Universitatea „Al I Cuza” Iași, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Fizică, B-dul Carol I, Nr. 11, 700506, Iași, România

The paper presents the kinetic characteristics in non-isothermal conditions obtained by degradation in argon of some aromatic copolyethers with semi rigid and flexible spacer and by comparing the results obtained for the homopolyethers corresponding to the bisphenols and spacer used. Copolyethers were synthesised by phase transfer catalysis method in liquid/liquid system. Oxetanic, diethyl etheric or hexamethylenic spacers have been used. 4,4'-dihydroxy azobenzene and 4,4' dihydroxy biphenyl were used as bisphenol. Thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetric analysis were applied. The kinetic characteristics suggest the complexity of the thermal degradation mechanism up to 1000°C. The degradation rate is depending on the chemical structure of the main chain. Compensation equations are proposed.

Keywords: kinetic characteristics, aromatic copolyethers, thermal degradation

Polimerii cu grupe azobenzenice în catena principală prezintă interese deosebit având în vedere multiplele aplicații în tehnologia modernă (nanorobotică, microelectronică, aerospațială) și în viața vieții - biologie (membrane pentru filtrări selective) și recent în medicină (diagnoze, filtre optice). Diversele aplicații se explică prin capacitatea grupării azobenzenice de a răspunde stimulilor externi (iradiere UV/VIS) trecând de la configurația trans favorizată termodinamic la una cis, modificarea fiind reversibilă [1].

În prezent numeroși cercetători [2-9] se ocupă cu sinteza și caracterizarea materialelor cu proprietăți de cristale lichide, în vederea stabilirii dependenței structură - cristale lichide, în vederea stabilirii dependenței structură-proprietăți. Solubilitatea redusă a acestor materiale a determinat o largă aplicabilitate în caracterizare a metodelor termice.

Având în vedere că majoritatea polimerilor cu grupe mezogene au temperaturile de tranziții mai mari decât temperatura de descompunere, caracterizarea termică este absolut necesară.

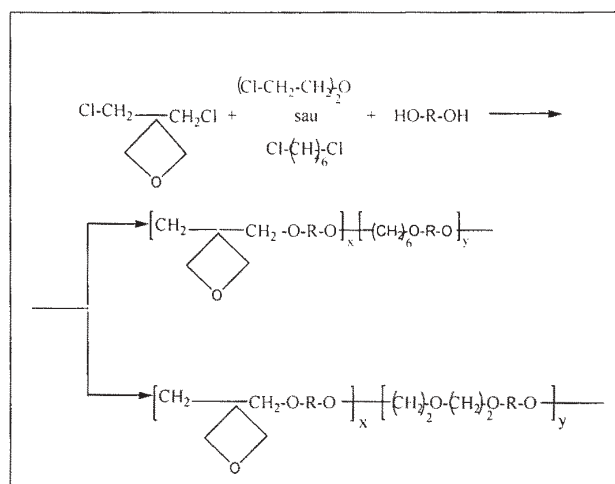
În continuarea studiilor referitoare la comportarea termică în argon a unor polieteri aromatici [10-13] ne-am propus evaluarea unor caracteristici cinetice pentru copolieterii cu spațiator semirigid și flexibil, în vederea completării informațiilor referitoare la degradarea termică.

Partea experimentală

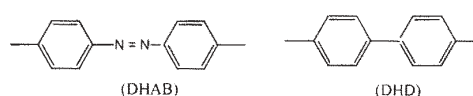
Modul de lucru

Sinteza polieterilor analizați s-a realizat prin metoda catalizei cu transfer interfațial în sistem lichid/lichid utilizând 4,4'-dihidroxi azobenzen sau 4,4'-dihidroxi difenil și ca spațiator 3,3 bis(clorometil)oxetan, bis(2cloretil)eter sau 1,6 diclorhexan. Date privind procedeul de sinteză și caracterizarea produselor de reacție sunt prezentate pe larg în lucrările anterioare [14,15].

Reacția de sinteză poate fi redată schematic (schema 1).



în care R este:



Schema 1

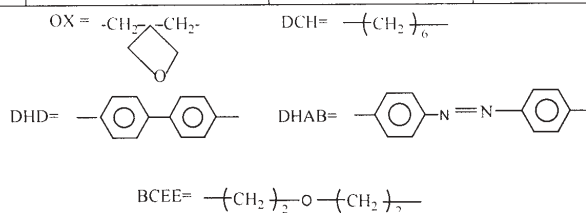
Probele analizate sunt prezentate în tabelul 1, care cuprinde și homopolieterii corespunzători bisfenolilor și spațiatorilor folosiți în sinteza copolieterilor. Menționăm că acești noi compuși cu proprietăți de cristal lichid au fost sintetizați de același grup de autori și sunt caracterizați din punct de vedere cinetic în această lucrare.

Pentru copolieteri s-a păstrat spațiatorul semirigid și s-a modificat cel flexibil, având în vedere constatările unor studii anterioare [11, 16, 17, 18] care indică în cazul spațiatorului de tip oxetanic un proces de reticulare care precede degradarea termică, favorizând termostabilitatea.

* email: gapreot@ch.tuiasi.ro

Tabelul 1
POLIETERI AROMATICI CARACTERIZATI PRIN ANALIZĂ TERMOGRAVIMETRICĂ

Polieteri cu mezogeni de tip DHAB			
Proba	Spațiator	\bar{M}_n	Raport molar de copolimerizare
1	OX	4100	-
2	DCH	3100	-
3	BCEE	4000	-
4	OX+DCH	2100	1/1
5	OX+BCEE	3100	1/3
Polieteri cu mezogeni de tip DHD			
6	OX	5000	-
7	DCH	3000	-
8	BCEE	4000	-
9	OX+DCH	2700	1/1
10	OX+BCEE	2500	1/3



Masa moleculară a fost calculată din date spectrale $^1\text{H-NMR}$.

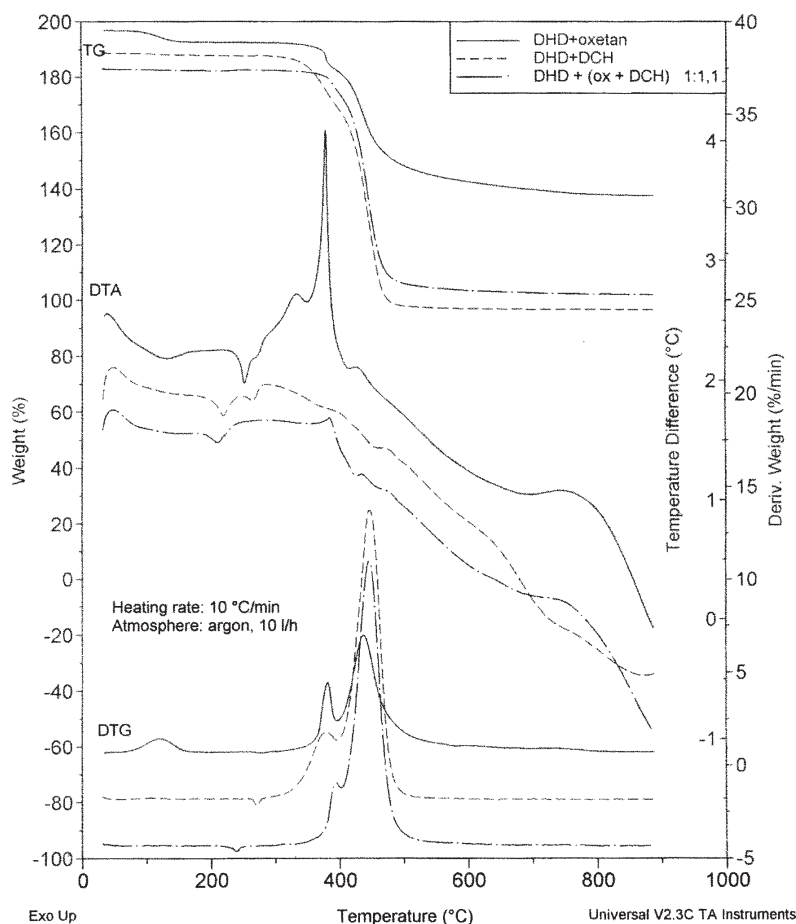


Fig. 1. Influența spațiatorului asupra stabilității termice

Analize termice

S-a lucrat în condiții neizoterme în argon, folosind un sistem TG - MS, prevăzut cu un echipament SDT - 2960 care permite înregistrarea simultană a analizei termogravimetrice, termogravimetrie derivată și termică diferențială. Pentru a putea compara datele cinetice cu cele obținute la degradarea în aer a unor polieteri aromatici [19-25] am aplicat pentru prelucrarea cinetică a datelor

experimentale aceleași metode respectiv Freeman-Carroll [26] pentru evaluarea parametrilor cinetici fundamentali și ecuația Gorbachev [27] pentru calcularea temperaturii critice.

Rezultate și discuții

Influența spațiatorului de tip oxetan asupra temperaturii inițiale de degradare este exemplificată în figura 1.

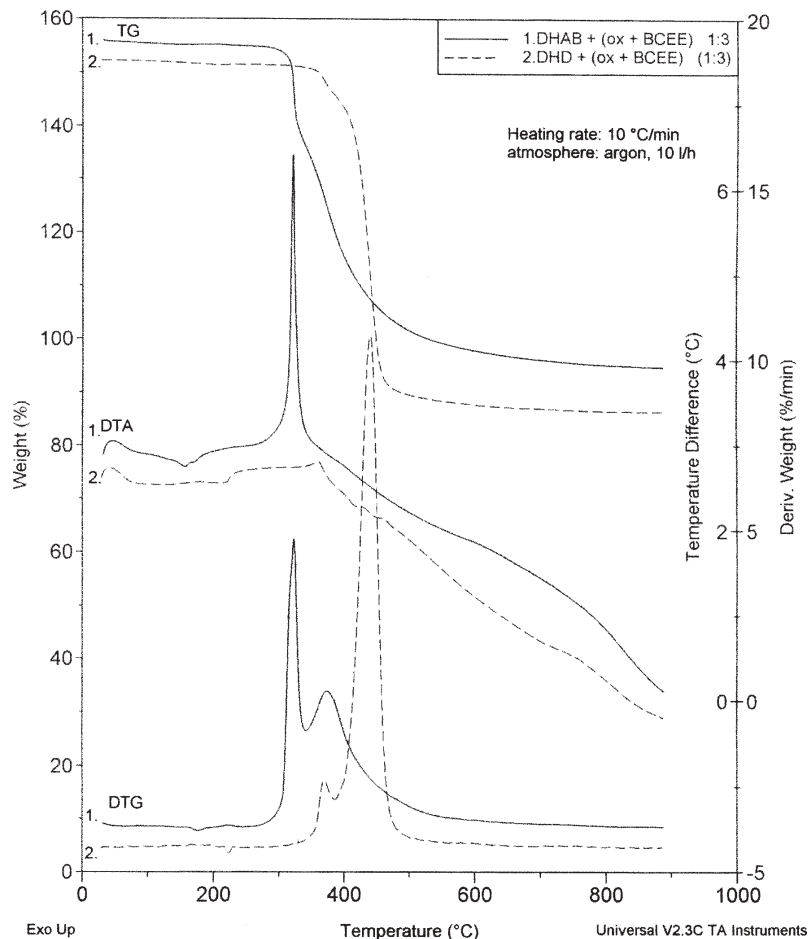


Fig. 2. Influența naturii bisfenolului asupra stabilității

Tabelul 2
CARACTERISTICI CINETICE ȘI TERMOGRAVIMETRICE LA DEGRADAREA TERMICĂ A POLIETERILOR CU MEZOGEN TIP DHAB

Proba	$\Delta T(^{\circ}C)$	W(%)	n	Ea (KJ/mol)	lnA	Sp	$T_M(K)$	$T_{cr}(K)$
1	280-360	12.85	2	340	68.62	4.95	603	611
2	260-330	15.11	0	380	84.84	4.53	563	554
3	255-300	11.42	0.5	255	53.60	4.75	608	610
4	250-380	17.62	0.5	306	64.26	4.76	603	607
5	270-350	18.73	0	304	61.14	4.97	598	598
1	360-850	35.71	3	191	31.54	6.05	698	705
2	330-850	62.85	1	239	43.83	5.45	663	664
3	320-860	68.85	2	197	32.91	5.98	685	685
4	380-850	43.87	1	159	27.91	5.69	675	679
5	350-860	34.54	2	191	31.45	6.07	645	651

(ΔT – interval de temperatură pentru etapa de degradare; W – pierderea de masă corespunzătoare fiecărei etape; n – ordin de reacție; Ea – energia de activare aparentă; A – factor preexponențial; $Sp=Ea/\ln A$ – parametru de compensare; T_M – temperatura corespunzătoare vitezei maxime de degradare; T_{cr} – temperatura critică)

Termogramele au fost înregistrate în condiții experimentale identice la o viteză de încălzire de 10 K/min și un debit al argonului de 10 l/h. Este evidentă diferența temperaturilor inițiale de degradare.

Influența naturii bisfenolului este ilustrată prin termogramele din figura 2.

Prezența grupărilor azo scade termostabilitatea, dar sunt favorabile proprietăților de cristal lichid, încât bisfenolul se va alege funcție de scopul urmărit, îmbunătățirea proprietăților de cristal lichid sau a termostabilității.

Evaluarea parametrilor cinetici s-a efectuat aplicând metoda Freeman-Carroll conform ecuației:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E}{R} \times \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \quad (1)$$

Trasând graficul dependenței $\Delta \ln(d\alpha/dT)/\Delta \ln(1-\alpha)$ în funcție de $\Delta(1/T)/\Delta \ln(1-\alpha)$ din panta drepte se poate calcula energia de activare E și din interceptul la origine se obține ordinul de reacție n. Factorul preexponențial se calculează în baza ecuației:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{a} A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

Prelucrarea cinetică a datelor termogravimetrice pentru polieterii cu mezozen de tip DHAB prin metoda Freeman-Carroll a condus la parametrii cinetici prezentați în tabelul 2, care include și temperatura critică calculată cu ecuația Gorbachev:

$$\frac{1}{T_{cr}} = \frac{1}{T_M} + \frac{R}{E} \ln \frac{E \cdot a}{RT_M^2} \quad (3)$$

în care a este viteza de încălzire.

Tabelul 3
PIERDERI DE MASĂ DIN DATE ATG α I CALCULATE PENTRU POLIETERII
CU MEZOGEN DE TIP DHAB

Proba	ATG (W_1+W_2)%	Calculat W%	R%	
			ATG	Calculat
1	48.56	45.94	51.44	54.06
2	72.96	75.70	22.04	24.30
3	80.27	72.63	19.73	27.37
4	61.42	54.04	38.51	45.95
5	53.32	52.93	46.68	47.07

W = N₂ + spațiator + H₂; R = reziduu, cicluri aromatice dehidrogenate

Valorile ordinului de reacție indică complexitatea mecanismului de degradare sugerând influența difuziei și caracterul radicalic al reacțiilor. Caracterul radicalic al reacției este sugerat și de valorile energiilor de activare aparente a etapei a doua de degradare care sunt mai mici comparativ cu ale primei etape.

Un calcul orientativ în care am admis că în cele două etape pleacă azotul și compuși mic moleculari rezultați din fragmentarea spațiilor a condus la valorile prezentate în tabelul 3 comparativ cu datele ATG.

Diferențele sunt în jur de câteva procente, încât se poate admite că degradarea începe cu fragmentarea grupelor azo, urmată de a spațiatorului.

Pentru a aduce dovezi suplimentare referitoare la respectarea aceluiași tip de mecanism de degradare pentru probele analizate, am verificat respectarea ecuației de compensare [28]:

$$\ln A = aE + b \quad (4)$$

în care a și b sunt parametri de compensare. Din punct de vedere matematic este ecuația unei drepte deoarece la reprezentarea dependenței $\ln A = f(E)$ se calculează a din panta dreptei iar interceptul cu ordonata conduce la valoarea lui b.

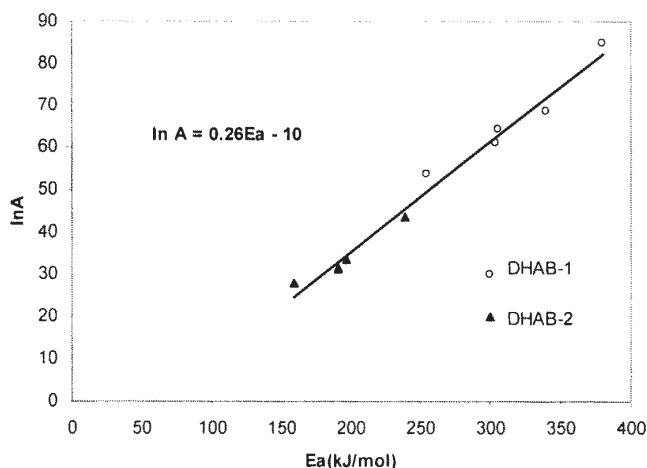


Fig. 3. Efectul de compensare pentru polieterii de tip DHAB

Liniaritatea obținută la reprezentarea grafică $\ln A = f(Ea)$, confirmă că degradarea are loc prin reacții succesive.

Conform parametrilor drepte obținute, ecuația de compensare respectată este: $\ln A = 0.26Ea - 10$. Rezultatele respectării aceluiași mecanism de degradare sunt în concordanță și cu parametrul de compensare $Sp = Ea/\ln A$, care este constant în limita erorilor experimentale pe etape de degradare.

Referitor la viteza de degradare, conform intervalului de temperatură în care are loc degradarea, cât și valorilor T_M și T_{cr} , se poate aprecia că vitezele de degradare sunt apropiate. Pentru o apreciere mai corectă am aplicat o metodă grafică în care am urmărit dependența grad de

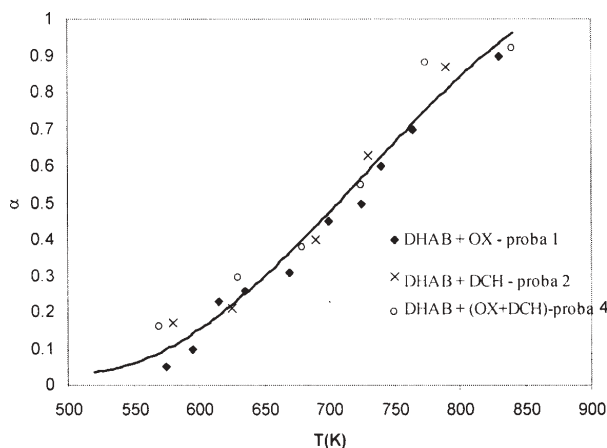


Fig.4. Dependența gradului de transformare de temperatură (α - reprezintă grad de transformare, respectiv $\alpha = W_t/W_\infty$ în care W_t este pierderea de masă la timpul t și W_∞ este pierderea de masă totală)

transformare -temperatură (fig. 4). Se confirmă viteze de degradare apropiate.

Un studiu asemănător efectuat în cazul polieterilor cu mezogen de tip DHD a condus la caracteristicile cinetice prezentate în tabelul 4.

Ordinile de reacție indică un mecanism de reacție complex. Energiile de activare aparente au valori mai mari în ambele etape, excepție face proba 8. Efectuând un calcul asemănător pentru pierderea de masă ca în cazul polieterilor cu mezogen de tip DHAB, conform datelor din tabelul 5, apar diferențe mari, atât în pierderea de masă cât și în reziduu care experimental este mult mai mic.

Corelând aceste rezultate și cu valorile mari ale energiilor de activare aparente se poate presupune că degradarea în cazul polieterilor cu mezogen de tip DHD este mai avansată și poate fi explicată admițând fragmentarea spațiilor și a unor cicluri aromatice.

Verificarea valabilității ecuației de compensare, conform dreptei din figura 5 confirmă respectarea aceluiași tip de mecanism de reacție, conform ecuației: $\ln A = 0.198Ea - 4$.

Din date termice (ΔT , T_M , T_{cr}) se pare că vitezele de degradare sunt apropiate, totuși reprezentarea grafică (fig. 6), indică viteze de degradare apropiate la grade mici de transformare, apoi apar diferențe funcție de structura chimică a catenei.

Sistematizând ecuațiile de compensare funcție de natura spațiatorului la degradarea termică, în aer sau argon (tabelul 6), se constată că parametru de compensare „a” care este o măsură a tăriei legăturilor chimice [29] indiferent de mediul în care are loc degradarea variază funcție de natura spațiatorului flexibil sau rigid. Prezența spațiatorului de tip oxetaninic determină valori apropiate. Diferențe mai mari apar în cazul parametrului de compensare „b” în argon comparativ cu aerul.

Tabelul 4
 CARACTERISTICI KINETICE ^{a1} TERMOGRAVIMETRICE PENTRU POLIETERII CU MEZOGEN DE TIP
 DHD LA DEGRADAREA TERMICĂ ÎN ARGON

Proba	$\Delta T(^{\circ}C)$	W (%)	n	Ea (KJ/mol)	lnA	Sp	T _M (K)	T _{cr} (K)
6	295-400	11.42	0.5	299	57.27	5.22	653	654
7	285-388	17.14	1	306	57.27	5.36	648	649
8	320-800	81.42	0.5	169	31.02	5.45	713	719
9	334-400	7.14	0.4	306	58.15	5.26	667	671
10	330-380	12.24	2	452	86.33	5.23	637	641
6	400-800	42.85	1	319	57.27	6.10	719	720
7	388-850	47.16	2	370	59.49	6.21	721	728
9	400-850	71.72	1.5	300	47.84	6.27	735	735
10	380-875	62.85	1	380	64.99	5.84	713	714

(ΔT – interval de temperatură pentru etapa de degradare; W – pierderea de masă corespunzătoare fiecărei etape; n – ordin de reacție; Ea – energia de activare aparentă; A – factor preexponențial; Sp=Ea/lnA – parametru de compensare; T_M - temperatura corespunzătoare vitezei maxime de degradare; T_{cr} – temperatura critică)

Tabelul 5
 PIERDERILE DE MASĂ DIN DATE ATG ^{a1} CALCULATE PENTRU POLIETERII CU MEZOGEN DE TIP DHD

Proba	ATG (W ₁ +W ₂)%	Calculat (X ₁ +X ₂)%	R%	
			ATG	Calculat
6	52.84	47.57	45.57	54.43
7	64.30	44.74	35.70	55.26
8	81.42	48.26	18.58	51.74
9	78.86	44.84	21.44	55.16
10	75.09	41.97	24.91	58.03

X₁ = spațiatori; X₂ = O₂ + H₂ din dehidrogenarea ciclurilor aromatice

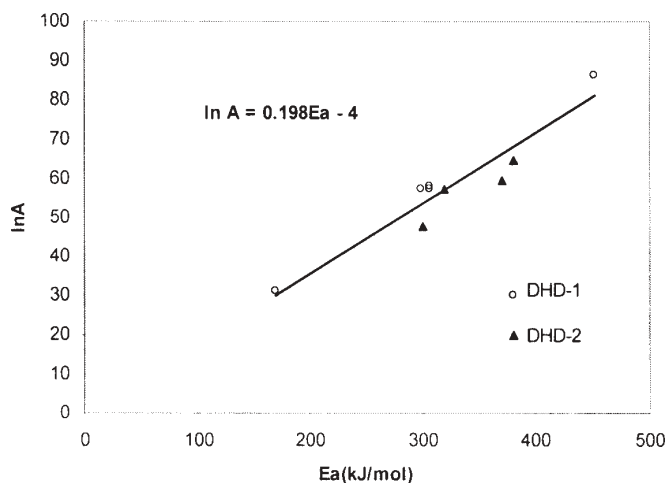


Fig. 5. Efectul de compensare pentru polieterii de tip DHD

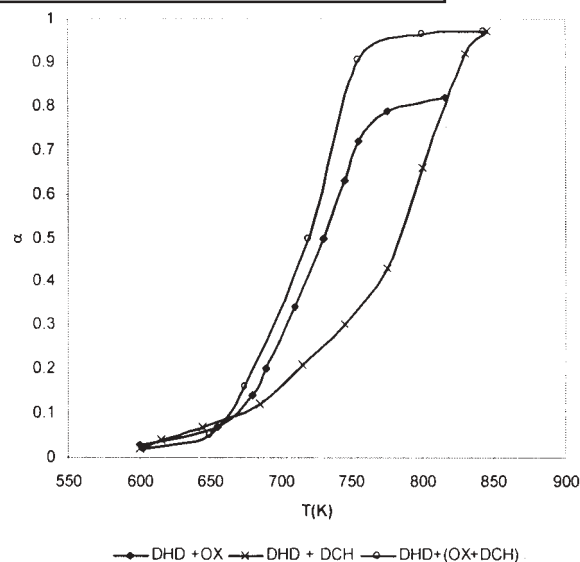


Fig. 6. Dependența gradului de transformare de temperatură

Tabelul 6
 ECUAȚII DE COMPENSARE LA DEGRADAREA TERMICĂ ÎN AER SAU ARGON A UNOR POLIETERII
 AROMATICI ÎN FUNCȚIE DE NATURA SPAȚIATORULUI

Natura spațiatorului	Atmosfera	Ecuția de compensare	Bibliografie
$-(CH_2)_3-$	aer	$\ln A = 0.18Ea - 2$	[24]
$-(CH_2)_5-$	aer	$\ln A = 0.16Ea + 2$	[19]
$-(CH_2)_6-$	aer	$\ln A = 0.16Ea + 4$	[20]
$-(CH_2)_8-$	aer	$\ln A = 0.158Ea - 1$	[22]
Oxetan	aer	$\ln A = 0.2Ea - 1$	[17,18]
Oxetan (DHAB)	argon	$\ln A = 0.26Ea - 10$	Ecuții prezentate în această lucrare
Oxetan(DHD)	argon	$\ln A = 0.198Ea - 4$	
$[OX + -(CH_2)_6] + DHAB$	argon	$\ln A = 0.25Ea - 10$	
$[OX + -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2] + DHAB$	argon		
$[OX + -(CH_2)_6] + DHD$	argon	$\ln A = 0.198Ea - 4$	
$[OX + -(CH_2)_2 - O - (CH_2)_2] + DHD$	argon		

Analizând comparativ degradarea termică în aer sau argon, apar diferențe în ceea ce privește gradul de conversie. În aer degradarea este totală, în timp ce în argon rămâne reziduu a cărui pondere depinde de natura bisfenolilor și a spațiatorilor. Având în vedere că în aer ultima treaptă a degradării respectiv a reziduuului existent în jurul temperaturii de 600°C este însoțită de un efect puternic exoterm, se poate afirma natura carbonică a acestuia. De asemeni până în jur de 600°C, indiferent de mediul în care are loc degradarea termică - aer sau argon - mecanismul este asemănător - eliminarea succesivă a unor micromolecule rezultate din fragmentarea spațiatorului și a unor cicluri aromatice. Dealtfel studiul cinetic neizoterm este în concordanță cu cercetările efectuate în sistem TG-MS în argon, care a evidențiat formarea succesivă a unor compuși mic moleculari la diferite grade de transformare [1-3] ce conțin C, H și O.

Concluzii

Studiul cinetic neizoterm efectuat a condus la următoarele concluzii:

Atmosfera în care are loc degradarea influențează asupra gradului de transformare: în aer este degradare totală, în timp ce în argon rămâne reziduu a cărui procente depind de structura chimică a catenei.

Viteza de degradare depinde de natura bisfenolilor și a spațiatorilor.

Caracteristicile cinetice sugerează un mecanism de degradare asemănător pentru probele analizate: respectiv reacții succesive cu eliminarea unor micromolecule rezultate din fragmentarea spațiatorilor cât și a unor cicluri aromatice.

Reziduu este de natură carbonică.

Se propun ecuațiile de compensare: $\ln A = 0,25 E_a - 10$ pentru polieterii cu mezogen de tip DHAB și $\ln A = 0,198 E_a - 4$ pentru polieterii cu mezogen de tip DHD.

Bibliografie

1. RAV, H., Photocromism, Molecules and Systems, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 55
2. APREUTESEI, D., LISA, G., AKUTSU, H., HURDUC, N., NAKATSUJI, S., SCUTARU, D., A.O.C. (J. of Appl. Org. Chem.), **19**, nr. 9, 2005, p.1022
3. MARIN, L., Mat. Plast., **43**, nr. 2, 2006, p.100
4. APREUTESEI, D., MEHL, G.H., SCUTARU D., Liq. Cryst., **34**, nr. 8, 2007, p.1
5. APREUTESEI, D., MEHL, G.H., Chem. Comm., 2006, p. 609
6. ACHARYA, B.R., BALDWIN, K.W., MACHARRIE, R.A., ROGERS, J.A., Appl. Phys. Lett., **81**, nr. 27, 2002, p.5243.

7. CARTER, S.A., LEGRANGE, J.D., WHITE, W., BOO, J., WILTZIUS, P., J. Appl. Phys., **81**, nr. 2, 1997, p.5992
8. ZHANG, H., XIANYU, H., LIANG, J., BETREMIEUX, Y., CRAWFORD G., P. NOTO, J., KERR, R., Appl. Optics, **46**, nr. 2, 2007, p.162
9. ZHOU, Y., JANG, E-E.A., HUANG, Y., WU, S-T. W., Opt. Express **15**, nr. 6, 2007, p.3470
10. HURDUC, N., CREANGĂ, A., POKOL, G., NORVAK, C., SCUTARU, D., ALĂZĂROAIE, S., HURDUC, N., J. Therm. Anal. Cal., **70**, 2002, p. 877
11. CREANGĂ, A., POKOL, G., HURDUC, N., NORVAK, C., ALĂZĂROAIE, S., HURDUC, N., J. Therm. Anal. Cal., **66**, 2001, p. 859
12. HURDUC, N., CREANGĂ, A., SCUTARU, D., ALĂZĂROAIE, S., HURDUC, N., Revue Roumaine de Chimie, **47**, 7, 2002, p. 623
13. HURDUC, N., PRĂJINARU, M., CREANGĂ, A., HURDUC, N., ALĂZĂROAIE, S., Materiale plastice, **41**, 1, 2004, p.41
14. CĂTĂNESCU, O., HURDUC, N., SCUTARU, DAN, STOLERU, A., SIMIONESCU, C.I., Die Angew. Makromol. Chem., **A35**, 1999, p. 151
15. DAOUDI, A., BUISINE, J.M., HURDUC, N., SIMIONESCU, C.I., J. macromol. Sci. - Pure Appl. Chem., **A35**, 1998, p. 151
16. SCUTARU, D., HURDUC, N., CREANGĂ, A., HURDUC, N., GHIRVU, C., J. Polym. Mat., **43**, 1999, p. 293
17. HURDUC, N., CREANGĂ, A., PAVEL, D., HURDUC, N., Polym. Degrad. Stab., **70**, 2000, p.277
18. IONESCU, D., HURDUC, N., HURDUC, N., Analele Univ. „Al. I. Cuza” Iași, seria chimie, **VI**, 1998, p. 89
19. HURDUC, N., DAMIAN, C., PĂRU, A., TOADER, V., HURDUC, N., Central European Journal of Chemistry, **3**, 1, 2001, p. 1081
20. HURDUC, N., PRĂJINARU, M., DONOSE, B., PAVEL, D., HURDUC, N., Polym. Degrad. Stab., **72**, 2001, p. 441
21. DAMIAN, C., HURDUC, N., HURDUC, N., SHANKS, R., YAROVSKZ, I., PAVEL, D., Computational Materials Science, **27**, 2003, p. 393.
22. PRĂJINARU, M., HURDUC, N., ALĂZĂROAIE, S., CĂTĂNESCU, O., HURDUC, N., Central European Journal of Chemistry, **4**, 2003, p. 387
23. DAMIAN, C., HURDUC, N., ALĂZĂROAIE, S., HURDUC, N., Analele Univ. „Al. I. Cuza” Iași, seria chimie, **X**, 1, 2002, p. 49
24. PĂRU, A., HURDUC, N., CĂTĂNESCU, O., COBZARU, C., HURDUC, N., Polym. Degrad. Stab., **68**, 2000, p.87
25. HURDUC, N., DRĂGOI, N., GHIRVU, C., HURDUC, N., Therm. Anal. Cal., **58**, 1999, p. 525
26. FREEMAN, E., S., CARROLL, B., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 314
27. GORBACHEV, V.M., NICOLAEV A., V., LOGNIENKO, A., J. Thermal Anal., **6**, 1974, p. 473
28. SEGAL, E., FĂTU, D., Introducere în cinetica neizotermă, Editura Academiei Române, București, 1983, p. 201
29. ZSAKO, J., VARHELY, Cs., KEKEDZ, E., J. Thermal Anal., Proc. 4th ICTA, **1** Akademiai Kiado, Budapest, 1975, p. 177

Intrat în redacție: 21.02.2007

