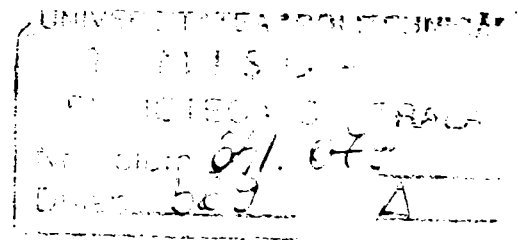


**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI**

SISTEME DE FOTOINIȚIERE CONTINÂND COMPUȘI AI FOSFORULUI

Conducător științific

Prof.dr.ing. IONEL MANOVICIU



Doctorand

Ing. LAVINIA MACARIE

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

2003

CUPRINS

INTRODUCERE	1
1. PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE FOTOCHIMIEI	4
1.1. Energia emisă.....	4
1.2. Radiația absorbită.....	5
1.3. Stări electronice excitate.....	5
1.4. Caracteristicile tranzițiilor electronice	8
1.5. Tipuri specifice de tranziții	9
1.6. Procesul de dezactivare a stărilor excitate	10
1.7. Disociere și predisociere	11
1.8. Randament cuantic	13
2. DATE DE LITERATURA PRIVIND SINTEZA ȘI APLICAȚIILE COMPUȘILOR FOSFORULUI UTILIZAȚI CA FOTOINIȚIATORI DE POLIMERIZARE RADICALICĂ	15
2.1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND OBȚINEREA FOTOINIȚIATORILOR CE CONȚIN FOSFOR ÎN MOLECULĂ	15
2.2. TEORIA ȘI MECANISMUL FOTOINIȚIERII.....	30
2.2.1. Introducere	30
2.2.2. Mecanismul fotoinițierii	31
2.2.3. Fotoliza flash	33
2.2.3.1. Principiul metodei	33
2.2.3.2. Fotoliza flash aplicată fotoinițiatorilor cu fosfor	33
2.2.3.3. Fotoliza fotoinițiatorilor ce conțin fosfor în moleculă	39
2.2.4. Mecanismul reacției de polimerizare radicalică fotoinițiată	41
2.3. METODE DE DETERMINARE A EFICIENȚEI FOTOINIȚIATORILOR	44
2.3.1. Introducere	44
2.3.2. Metode discontinue	44
2.3.3. Metode continue	46
2.4. UTILIZĂRI	48
3. CONTRIBUȚII LA SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA ACILFOSFONAȚILOR ȘI ACILFOSFINOXIZILOR	51
3.1. SINTEZA ACILFOSFONAȚILOR	51
3.1.1. Reactivi	52

3.1.2. Sinteza de cloruri ale acizilor mono- și dicarboxilici	52
3.1.3. Modul de lucru la sinteza acildialchilfosfonaților și acilbis(dialchilfosfonaților)	55
3.1.3.1. Modul de lucru la sinteza acildimetilfosfonaților	55
3.1.3.2. Modul de lucru la sinteza acidietilfosfonaților	55
3.1.3.3. Modul de lucru la sinteza acilbis(dimetilfosfonaților)	55
3.1.3.4. Modul de lucru la sinteza acilbis(dietilfosfonaților)	56
3.1.3.5. Acildialchilfosfonați și acilbis(dialchilfosfonați). Rezultate și caracterizări	56
3.2. CARACTERIZAREA ACILFOSFONAȚILOR	58
3.2.1. Cromatografia de lichid de înaltă performanță aplicată acildialchilfosfonaților	59
3.2.2. Spectroscopia în infraroșu aplicată acilfosfonaților	68
3.2.3. Spectre UV	72
3.2.4. Studiul comportării gaz-cromatografice a acildialchilfosfonaților ...	76
3.2.5. Determinarea conținutului de fosfor	78
3.2.6. Spectre RMN	80
3.3. SINTEZA ACILFOSFINOXIZILOR	80
3.3.1. Reactivi	81
3.3.2. Sinteza esterului metilic al acidului difenilfosfinos	81
3.3.3. Modul de lucru la sinteza acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor)	82
3.3.3.1. Modul de lucru la sinteza acilfosfinoxizilor	82
3.3.3.2. Modul de lucru la sinteza acilbis(fosfinoxizilor)	82
3.3.3.3. Acilfosfinoxizi și acilbis(fosfinoxizi). Rezultate și caracterizări ...	82
3.4. CARACTERIZAREA ACILFOSFINOXIZILOR	84
3.4.1. Determinarea calitativă a acilfosfinoxizilor și a acilbis(fosfinoxizilor) prin HPLC.....	83
3.4.2. Spectroscopia în infraroșu aplicată acilfosfinoxizilor	85
3.4.3. Spectre UV	87
3.4.4. Conținut de fosfor	87
3.5. STABILITATEA ACILFOSFONAȚILOR ȘI ACILFOSFINOXIZILOR ...	87

4. APLICAȚII ALE COMPUȘILOR FOSFORULUI CA FOTOINIȚIATORI DE POLIMERIZARE RADICALICĂ	89
4.1. INTRODUCERE	89
4.2. ALEGEREA SISTEMULUI DE FOTOINIȚIERE	90

4.3. SURSE DE RADIAȚIE UTILIZATE LA FOTOINIȚIERE	92
4.4. FOTOINIȚIATORI CLASICI	94
4.5. DETERMINAREA DURITĂȚII PELICULELOR	96
4.5.1. Principiul metodei de determinare a durității. Pendulul de duritate	96
4.5.2. Mod de lucru	97
4.5.3. Determinarea durității peliculelor întărite cu fotoinițiatori sintetizați	97
4.5.4. Interpretarea rezultatelor	100
4.6. FOTOCALORIMETRIA DIFERENȚIALĂ APLICATĂ LA STUDIUL EFICIENȚEI FOTOINIȚIATORILOR	107
4.6.1. Principiul metodei	107
4.6.2. Pregătirea probelor și a referinței	110
4.6.3. Interpretarea termogramelor DPC în polimerizarea fotoinițiată.....	111
4.6.3.1. Reactivitatea fotoinițiatorilor	111
4.6.3.2. Eficiența fotoinițierii	121
4.6.4. Determinarea energiilor de activare la polimerizarea fotoinițiată a HDDA.....	130
4.6.5. Spectroscopia IR în timp real (RTIR) aplicată la studiul eficienței fotoinițiatorilor.....	132
4.7. INFLUENȚA DIFERIȚILOR PARAMETRI ASUPRA DURITĂȚII PELICULELOR.....	134
4.7.1. Concentrația fotoinițiatorului	134
4.7.2. Temperatura de lucru	137
4.7.3. Adăugarea de amină	139
4.7.4. Adăugarea de compuși de tip benzoină/benzilcetal	149
4.8. REZISTENȚA LA SOLVENȚI	154
4.9. ADĂUGAREA DE PIGMENȚI	156
4.9.1. Determinări de duritate ale peliculelor pigmentate	158
4.9.2. Măsurători colorimetrice	165
4.10. ÎNTĂRIREA LA UV A POLIESTERILOR NESATURAȚI	176
CONCLUZII GENERALE.....	182
BIBLIOGRAFIE.....	188

INTRODUCERE

Utilizarea luminii ultraviolete este un mod eficient și elegant de producere a reacțiilor de polimerizare. Interesul, din ultimele două decenii, pentru sistemele polimerizabile cu ajutorul luminii ultraviolete, se bazează pe reducerea consumului de energie, pe scăderea timpului de reacție și pe reducerea poluării atmosferei cu solvenți organici.

Una dintre preocupările de mare actualitate constă în intensificarea eforturilor privind obținerea de noi fotoinițiatori și aplicarea unor noi sisteme de fotoinițiere, cât mai eficiente, prin adăugarea unor aditivi cu efect sinergic, la polimerizarea unui număr cât mai mare de monomeri.

Prima perioadă de dezvoltare a polimerizării fotoinițiate poate fi considerată perioada utilizării fotoinițiatorilor radicalici pentru monomerii acrilici. A doua perioadă este legată de fotoinițiatorii cationici, compuși săruri de diariliodoni și triarilsulfoni, care prin iradiere cu lumină UV, pot genera specii capabile să inițieze polimerizarea prin mecanism cationic. Polimerizarea fotoinițiată prin mecanism radicalic a monomerilor și oligomerilor acrilici rămâne încă cea mai utilizată pe plan industrial, în particular pentru obținerea de pelicule, adezivi și cerneluri. Totodată, la nivel industrial sunt utilizate și sisteme polimerizabile prin iradiere cu lumină UV pe bază de poliesteri nesaturați, în soluție de stiren sau mai recent, sisteme pe bază de vinileteri sau rășini epoxidice.

O nouă extensie în domeniul polimerizării fotoinițiate constă în copolimerizarea prin iradiere cu radiație ultravioletă a unor monomeri care nu prezintă capacitate de homopolimerizare. Astfel se pot obține copolimeri cu proprietăți apreciable.

Există un număr mare de compuși organici, care prin absorbție de radiație ultravioletă se descompun și pot genera specii active capabile să inițieze polimerizarea. Fotoinițiatorii ce conțin fosfor în moleculă se numără printre fotoinițiatorii foarte eficienți și care s-au dezvoltat în ultimii 20 de ani ca o nouă clasă de fotoinițiatori.

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării, examinarea unor aspecte teoretice privind, pe de o parte, principiile de bază ale fotochimiei și pe de altă parte sinteza și aplicațiile unor compuși ai fosforului utilizați ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică.

În partea a doua sunt prezentate cercetările proprii, structurate pe două direcții principale, privind:

- sinteza și caracterizarea unor fotoinițiatori ce conțin fosfor în moleculă, monofuncționali de tip acilfosfonat și acilfosfinoxid și bifuncționali de tip acilbis(fosfonați) și acilbis(fosfinoxid);
- aplicarea compușilor sintetizați la polimerizarea fotoinițiată a acrilatilor pentru pelicule transparente și pigmentate și la reticularea fotoinițiată a poliesterilor nesaturați.

Polimerizarea fotoinițiată depinde de mai multi factori. Studiile ce privesc fotoinițierea se referă la:

- reactivitatea amestecului fotopolimerizabil și a diferiților săi componenți (monomer, fotoinițiator, aditivi, pigmenți);
- influența diferiților parametri (concentrația fotoinițiatorului, temperatura de lucru, adăugarea de aditivi: amine, pigmenți) asupra întăririi unor pelicule;
- definirea formulării *performante* prin optimizarea compoziției sistemului de fotoinițiere prin serii de teste.

Reactivitatea fotoinițiatorilor sintetizați s-a determinat prin fotocalorimetrie diferențială (DPC), metodă cu largă aplicație în domeniul fotoinițierii, ce furnizează date privind parametrii de fotoinițiere, în funcție de care s-a stabilit eficiența fotoinițiatorilor sintetizați.

În determinări practice, testarea compușilor sintetizați s-a efectuat prin întărirea la iradiere cu radiație ultravioletă a unor pelicule, urmărindu-se timpul de întărire și proprietățile mecanice ale acestora. Compușii sintetizați s-au dovedit eficienți atât la întărirea peliculelor pe bază de monomeri acrilici, cât și în cazul peliculelor pe bază de rășini poliesterice nesaturate. De asemenea, s-au obținut sisteme de fotoinițiere pe bază de amestecuri de fotoinițiatori, cu efect sinergic asupra proprietăților peliculelor.

Extinzând aria preocupărilor legate de obținerea unor sisteme de fotoinițiere eficiente, care să conțină fotoinițiatori compuși ai fosforului, o preocupare actuală constă în obținerea unor pelicule pigmentate, la a căror întărire la UV are loc o modificare a eficienței fotoinițiatorului. În această lucrare, cercetările s-au efectuat cu scopul de a găsi o corelare între natura pigmentului, conținutul acestuia în amestecul fotopolimerizabil și proprietățile mecanice și cromatice cerute peliculei. Astfel, s-au determinat condițiile experimentale optime, pentru corelarea proprietăților mecanice cerute peliculelor cu proprietățile cromatice ale acestora, cu consecințe avantajoase de ordin economic (consum de reactivi și energie, timp de lucru).

Pregătirea și finalizarea acestei teze de doctorat este rezultatul îndrumărilor competente și a sprijinului primite din partea conducătorului meu științific prof. dr. ing. Ionel Manoviciu, personalitate binecunoscută în domeniul chimiei macromoleculare, căruia îi exprim profunda mea recunoștință și prețuire.

Mulțumesc în mod deosebit doamnei prof. dr. ing. Virginia Manoviciu pentru sprijinul generos și competent pe care mi l-a acordat pe tot parcursul elaborării tezei de doctorat.

Lucrarea nu ar fi fost finalizată fără sprijinul direct și competent al dr. ing. Avram Petrean, prin determinările și experimentele efectuate la Universitatea Montpellier.

Mulțumesc doamnei dr. Nergis Arsu de la Universitatea Tehnică Istanbul pentru ajutorul acordat.

Adresez sincere mulțumiri d-lui dr. ing. Dorin Jurcău și colectivului de cercetare de la S.C. Azur S.A. pentru îndrumare și ajutor.

Mulțumiri pentru sprijin și înțelegere și recunoștința mea le adresez colegilor mei apropiați de la Institutul de Chimie Timișoara, care m-au ajutat la cercetările efectuate.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei, în mod deosebit soțului meu, pentru înțelegerea de care a dat dovadă și pentru încurajare.

1. PRINCIPIILE FUNDAMENTALE ALE FOTOCHIMIEI

Fotochimia constă în studiul reacțiilor chimice induse într-un sistem prin intermediul radiației electromagnetice. Absorbția unei radiații electromagnetice de anumită lungime de undă de către o moleculă poate conduce la o reacție fotochimică. Nu toate moleculele care absorb radiație electromagnetică vor suferi o reacție fotochimică, ci numai acele molecule care prin absorbție de radiație trec într-o stare electronică excitată de energie mai mare. [1,2]

1.1. Energia emisă

Când un sistem este iradiat, lumina poate fi transmisă, împrăștiată, refractată sau absorbită. Când un foton lovește o moleculă, el suferă fie o difuzie (adică un șoc elastic fără pierdere de energie), fie absorbție (adică mărește energia internă a moleculei). Numai lumina care este absorbită de o moleculă este eficientă pentru producerea unei reacții care schimbă molecula.

Energia transportată de un foton (cuanta de radiație) se calculează prin relația lui Planck (relația 1.1.): [3]

$$E = h\nu = hc / \lambda = hc\nu' \quad (1.1.)$$

în care: E = energia transportată de foton (kJ mol^{-1});

h = constanta lui Planck ($6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$);

ν = frecvența radiației (s^{-1});

c = viteza luminii ($2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$);

λ = lungimea de undă a radiației (m);

ν' = numărul de undă corespunzător $1/\lambda$ (m^{-1}).

Astfel, energia de excitație absorbită de o moleculă de reactant (în kJ mol^{-1}) este calculată cu ajutorul relației 1.2.: [4]

$$E = Nhc / \lambda = 1,197 \cdot 10^4 / \lambda \quad (\text{kJ mol}^{-1}) \quad (1.2.)$$

în care: N = numărul lui Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$);

Energia absorbită în unitatea de timp și de volum depinde de energia luminii incidente, energie care este legată de lungimea de undă λ (relația 1.1.) Astfel, intensitatea luminii absorbite de fotoinițiator este funcție de intensitatea luminii incidente și energia obținută rezultă din acțiunea unui mol de foton. Un mol de foton reprezintă un einstein. Relația 1.2. permite calculul energiei luminii incidente funcție de λ . [5] În general, o utilizare eficientă și uniformă a energiei luminoase în tot sistemul fotopolimerizabil, permite obținerea unei viteze de inițiere mari.

1.2. Radiația absorbită

Când lumina străbate o substanță sau o soluție a ei, radiațiile de lungimi de undă diferite sunt absorbite în proporție diferită. Determinarea spectrului de absorbție al unei substanțe constă în măsurarea micșorării intensității luminii ce o străbate, pentru toate lungimile de undă ale regiunii considerate.

Intensitatea I_a a radiației absorbite este guvernată de legea Lambert- Beer (relația 1.3.):

$$I_a = I_0 (1 - e^{-\epsilon lc}) \quad (1.3.)$$

în care:

I_0 = intensitatea inițială a luminii, înainte de a străbate soluția;

l = grosimea stratului de soluție străbătut;

c = concentrația soluției;

ϵ = coeficient molar de extincție (sau absorbivitate molară)

Mărimea ϵ este o măsură a absorbției luminii de o anumită lungime de undă, într-un strat cu grosimea de 1 cm, al unei soluții 1 M a substanței absorbante. [3]

1.3. Stări electronice excitate

În starea sa obișnuită (stare inițială fără excitație) o moleculă se găsește pe nivelul său de energie minimă, care corespunde stării sale fundamentale. Electronii sunt distribuiți în orbitalii moleculari (OM) de cea mai joasă energie, fiecare orbital conținând doi electroni de spin opus, adică de spin $1/2$ și $-1/2$ (principiul excluderii lui Pauli). [4] Energia necesară pentru a schimba distribuția electronilor în moleculă este de ordinul a câtorva electronvolți (1 eV este echivalent cu circa 100 kJ mol^{-1}). Ca urmare, lumina cu lungime de

undă mai mică de 700 nm (începutul domeniului infraroșu apropiat) ar putea conduce la realizarea unei reacții fotochimice. Domeniul lungimilor de undă utilizat în fotochimie se situează între 250 și 500 nm (ultraviolet și vizibil) corespunzând energiilor cuprinse între 480 și 240 kJ/mol. [6, 7]

În Tabelul 1.1. sunt prezentate valorile energiei asociate diferitelor tipuri de radiații electromagnetice.

Tabelul 1.1. Energii asociate diferitelor tipuri de radiații electromagnetice.

Undă electromagnetice	Lungime de undă	Energie kcal mol ⁻¹	
Raze X	0,1 - 400 Å	2,85 10 ⁶ - 712	
UV	- extrem	40 - 100 nm	712,0 - 284,8
	- depărtat	100 - 200 nm	284,8 - 142,4
	- mediu	200 - 300 nm	142,4 - 94,9
	- apropiat	300 - 400 nm	94,9 - 71,2
Vizibil	- violet	400 - 450 nm	71,2 - 63,3
	- albastru	450 - 560 nm	63,3 - 50,8
	- verde	560 - 575 nm	50,8 - 49,5
	- galben	575 - 590 nm	49,5 - 48,3
	- orange	590 - 625 nm	48,3 - 45,6
	- roșu	625 - 760 nm	45,6 - 37,5
IR	- apropiat	0,76 - 2,5 m	37,5 - 11,4
	- fundamental	2,5 - 25 m	11,4 - 1,14
	- îndepărtat	25 - 500 m	1,14 - 0,06

Din Tabelul 1.1. rezultă că radiațiile din domeniul IR apropiat au energie prea mică pentru a crea stări electronice excitate, iar radiațiile din domeniul UV au energie mare și pot realiza aceste stări.

Se numește stare fundamentală configurația electronică rezultată prin completarea orbitalilor moleculari stabili. O stare excitată corespunde unei configurații electronice în care au fost folosiți parțial și orbitalii de antilegătură (nestabili) ai sistemului.

La absorbția unei cuante de radiație de către o moleculă, se transferă un electron de pe orbitalul molecular ocupat de energia cea mai mare, HOMO (highest occupied molecular orbital) pe orbitalul molecular vacant de cea mai mică energie LUMO (lowest unoccupied

molecular orbital). Diferența de energie trebuie să fie cel puțin egală cu diferența de energie ΔE dintre LUMO și HOMO (relația 1.4.):

$$\Delta E = h\nu = \Delta E_{\text{LUMO}} - \Delta E_{\text{HOMO}} = E_2^* - E_1^* \quad (1.4.)$$

Prin absorbția unei cuante de lumină, un electron trece pe un nivel de energie superior, molecula fiind excitată electronic. Se numește multiplicitate a unui sistem electronic mărimea $M_s = 2s+1$, în care s =spinul total al moleculei. Într-o moleculă în care orbitalii moleculari sunt dublu ocupați conform principiului excluderii lui Pauli (electroni antiparaleli), spinul total este zero iar multiplicitatea este 1. În starea excitată, configurația electronică rezultată prin completarea a doi orbitali moleculari diferiți cu câte un singur electron poate avea multiplicitatea 1, dacă cei doi electroni au spin opus și configurația poartă denumirea de *singlet* sau multiplicitatea 3, dacă cei doi electroni au spin paralel, caz în care configurația poartă denumirea de *triplet*. [8] (Figura 1.1.).

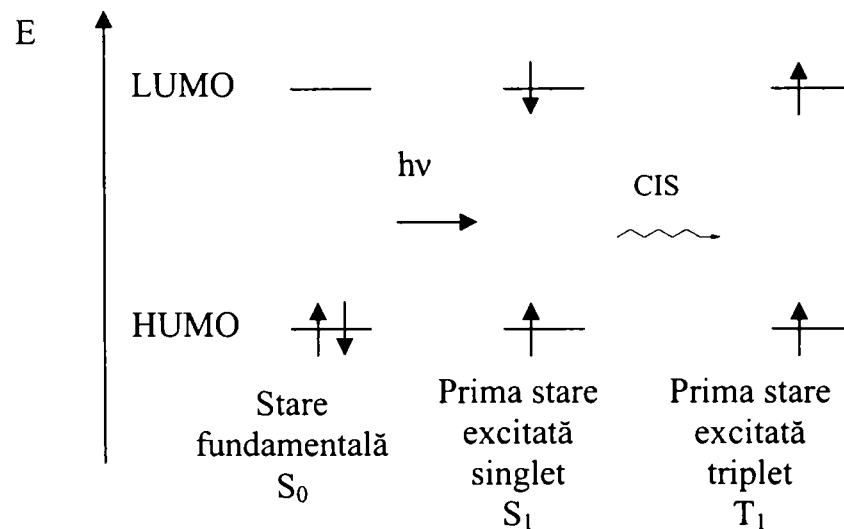


Figura 1.1. Configurația de spin a stărilor singlet S_0 și S_1 și a stărilor triplet T_1 .

În Figura 1.1. s-a notat cu 0 starea de bază și cele două stări excitate posibile denumite *singlet* S, respectiv *triplet* T.

Sub efectul cuplajului spin-orbită, care rezultă din interacțiunea dintre câmpul magnetic produs prin mișcarea orbitală de electron și momentul său magnetic de spin, orientarea spinului electronului de pe orbitalul LUMO poate fi modificat. Astfel are loc o tranziție neradiantă $S_1 \rightarrow T_1$ denumită încrucișare intersistem (CIS) sau schimb intersistemic. Deși starea de triplet este de energie mai joasă, tranziția prioritară este $S_0 \rightarrow S_1$. [9, 10]

1.4. Caracteristicile tranzițiilor electronice

Dacă substanțele sunt supuse iradierii cu radiație UV, au loc tranziții electronice, iar nucleele din moleculă sunt supuse unor forțe diferite și molecula poate răspunde printr-o vibrație.

Distribuția intensităților relative ale structurii vibraționale a unei tranziții poate fi explicată cu ajutorul principiului Franck- Condon. Acest principiu stabilește că timpul necesar pentru absorbția unei cuante de lumină și pentru tranziția rezultantă a unui electron care trece în stare excitată este mai mic (aprox 10^{-5} s) în comparație cu timpul de vibrație a moleculei (aprox 10^{-3} s), deoarece în timpul absorbției și excitației nucleele nu își modifică apreciabil pozițiile relative (distanța internucleară r) sau energiile lor cinetice. [11, 12]

Tranziția electronică este schimbarea configurației electronice produsă prin trecerea unui electron dintr-un orbital al configurației inițiale pe un orbital vacant sau parțial ocupat de nivel energetic diferit.

Ca urmare a tranziției, densitatea electronică se redistribuie rapid în regiuni noi ale moleculei și se îndepărtează din altele, iar nucleele inițial fixe sunt supuse brusc unui nou câmp de forțe. Ele răspund noii forțe începând să vibreze în jurul distanței lor inițiale, menținută în timpul excitației electronice rapide. Distanța de echilibru staționar al nucleelor din starea electronică inițială devine prin urmare o distanță staționară de revenire (adică punctele unei vibrații în care nucleele se află în pozițiile extreme ale oscilației lor) în starea electronică finală [13] Variația energiei potențiale cu distanța internucleară pentru doi atomi sau pentru molecule poate fi ilustrată prin curbe Morse, un exemplu tipic având forma prezentată în Figura 1.2. Întrucât cadrul nuclear rămâne constant în timpul acestei excitații se poate imagina tranziția ca o linie verticală, aceasta fiind originea expresiei de *tranziție verticală*, folosită pentru a desemna o tranziție electronică ce are loc fără schimbarea geometriei nucleare.

Înainte de absorbție, molecula se află în starea de vibrație minimă a celei mai joase stări electronice de vibrație. [13] Forma funcției de undă arată că poziția cea mai probabilă a nucleelor este la distanța lor de echilibru R_e . Tranziția electronică are loc cel mai probabil când nucleele au aceeași distanță. Când are loc tranziția, molecula este excitată în starea

reprezentată de curba superioară, care seamănă cel mai mult cu funcția de undă vibrațională a stării fundamentale de vibrație din starea inferioară.

Tranziția superioară străpunge mai multe nivele de vibrație ale stării electronice excitate. Nivelul marcat cu * este unul în care nucleele se situează cel mai probabil la aceeași distanță de R_e și aceasta este starea cea mai probabilă pentru finalizarea tranziției [14, 15]

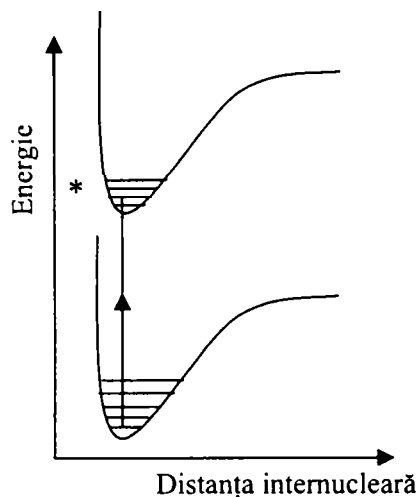


Figura 1.2. Tranziție electronică verticală.

1.5. Tipuri specifice de tranziții

Absorbția unui foton poate fi urmărită la excitarea anumitor electroni sau a electronilor aparținând unei grupe mici de atomi, de exemplu $C = O$, $-NO$, $-N = N-$. Grupările cu absorbții optice caracteristice se numesc cromofori, iar prezența lor explică de multe ori culoarea substanțelor. [16]

Tipurile de tranziții posibile: tranziții $d - d$, tranziții cu transfer de sarcină, tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$.

În domeniul fotochimiei, în particular în cazul reacțiilor de fotoinițiere a polimerizării, se iau în considerare tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$.

Absorbția de către o dublă legătură $C = C$, prezentă într-un monomer, excită un electron π într-un orbital de antilegătură π^* , adică are loc o tranziție $\pi \rightarrow \pi^*$. Energia sa este de cca. 7 eV pentru o legătură dublă neconjugată, ceea ce corespunde unei absorbții la 180 nm în domeniul UV. Dacă dubla legătură face parte dintr-un lanț conjugat, energiile orbitalilor moleculari sunt mai apropiate, iar tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ se deplasează spre lungimi de undă mai mari.

Tranziția răspunzătoare de absorbția compușilor carbonilici poate fi atribuită perechii de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen din grupa carbonil $>C = O$. Unul din acești electroni poate fi excitat într-un orbital π^* vacant al grupei carbonil care conduce la o tranziție $n \rightarrow \pi^*$. Energiile de absorbție tipice sunt de cca. 4 eV (290 nm). Deoarece tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ din grupele carbonil sunt interzise de simetrie, absorbțiile corespunzătoare lor sunt slabe. [17]

Ca o aproximare, energiile orbitalilor de legătură și de antilegătură cresc în ordinea următoare (relația 1.5.): [18]

$$\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^* \quad (1.5.)$$

Această ordine arată că cele mai obișnuite tranziții electronice sunt $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$. În general tranziția de energie cea mai joasă este tranziția $n \rightarrow \pi^*$ față de tipul $\pi \rightarrow \pi^*$. Pozițiile pot fi inversate în funcție de gradul de substituție și de natura substituienților.

1.6. Procesul de dezactivare a stărilor excitate

Energia dobândită de o moleculă excitată electronic poate fi disipată pe căi diferite:

- a) procese de dezactivare neradiantă înapoi la starea fundamentală de singlet S_0 ;
- b) procese de dezactivare radiante- fluorescență și fosforescență;
- c) încrucișare intersistem CIS, de la starea excitată de singlet S_1 la starea excitată de triplet T_1 ;
- d) procese de dezactivare ce constau în interacțiunea cu alți constituenți ai sistemului [19]

Absorbția unui foton de către o moleculă conduce printr-o tranziție verticală [3] la starea de singlet S_1 , S_2 . (Molecula trece printr-o suită de tranziții neradiante de conversie internă foarte rapide (10^{-13} - 10^{-12} s)).

Dacă diferența de energie între S_2 și S_1 este de ordin de mărime comparabil cu cel al diferenței de energie între S_1 și S_0 dezactivarea radiantă (emisă de fluorescență) poate intra în competiție cu încrucișarea intersistem. Același lucru este valabil și pentru starea de triplet din care stare se poate observa emisă de fosforescență.

Tranzițiile posibile singlet-singlet și singlet-triplet sunt însumate în diagrama Jablonski [20] (Figura 1.3.).

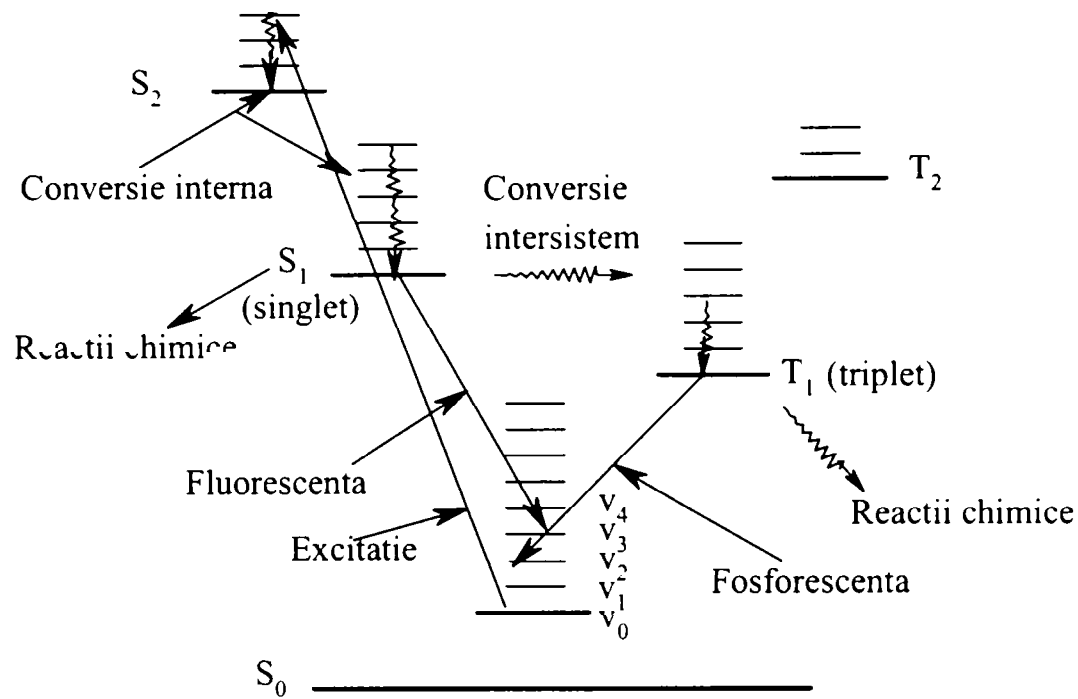
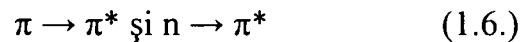


Figura 1.3. Diagrama Jablonski.

Electronii π care sunt delocalizați (cazul compușilor etilenici, carbonilici aromatici) și electronii neparticipanți n (cazul aminelor, ale căror heteroatomi au electroni nelegați) sunt ușor de excitați și dau tranziții de tipul:



1.7. Disociere și predisociere

O cale alternativă pentru evoluția unei molecule excitate este disocierea. La această disociere sau fotodisociere se disting patru cazuri, care pot fi descrise prin curbe Morse. Acestea curbe, prezentate în Figurile 1.4.-1.7., exprimă rezultatele absorbției unei cuante de radiație suficient de mare pentru a produce excitație electronică într-o moleculă și pot fi reprezentate ca și curbe de energie potențială pentru stările respective. [21, 22]

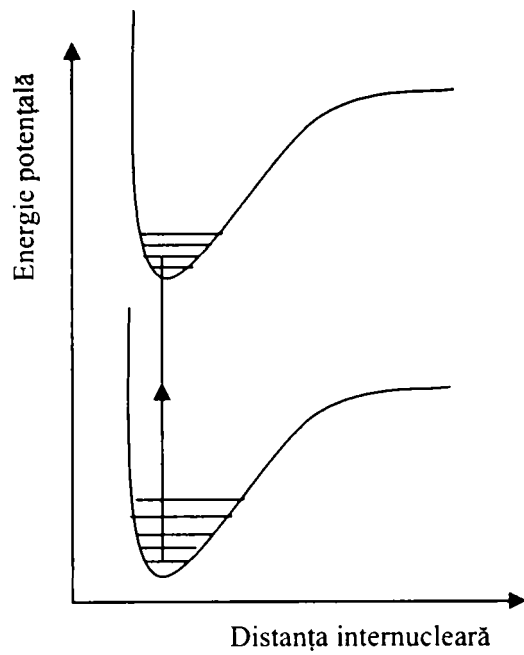


Figura 1.4. Tranziția din starea de bază stabilă într-o stare excitată stabilă.

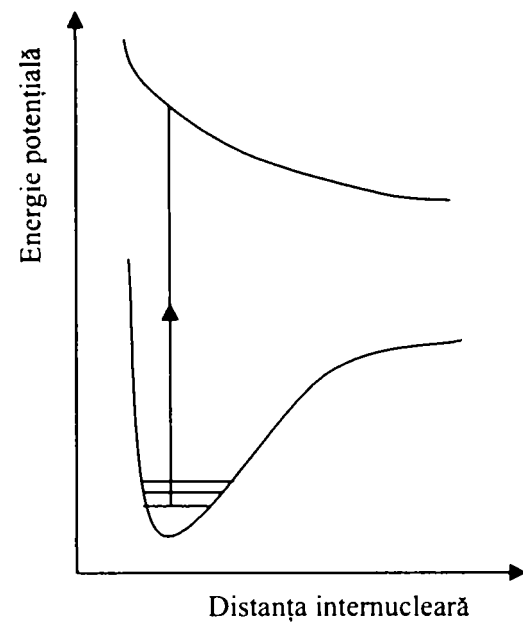


Figura 1.5. Tranziția din starea de bază stabilă într-o stare instabilă (orbital de antilegătură).

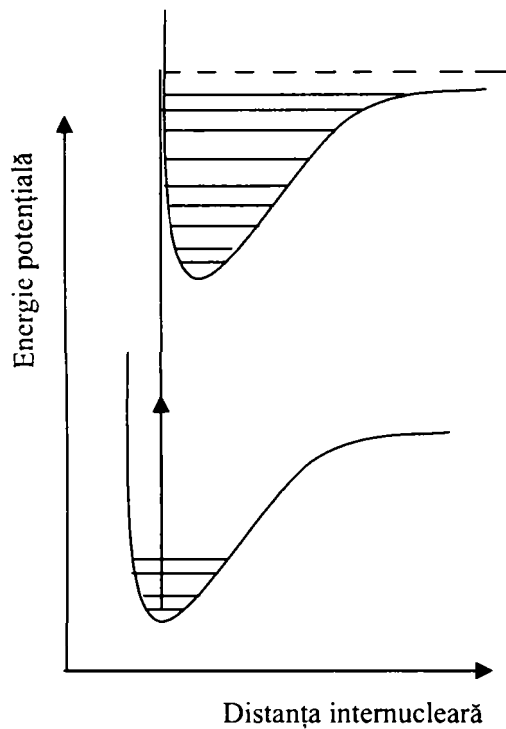


Figura 1.6. Tranziția electronică deasupra energiei de legătură a stării excitate ce conduce la disociere.

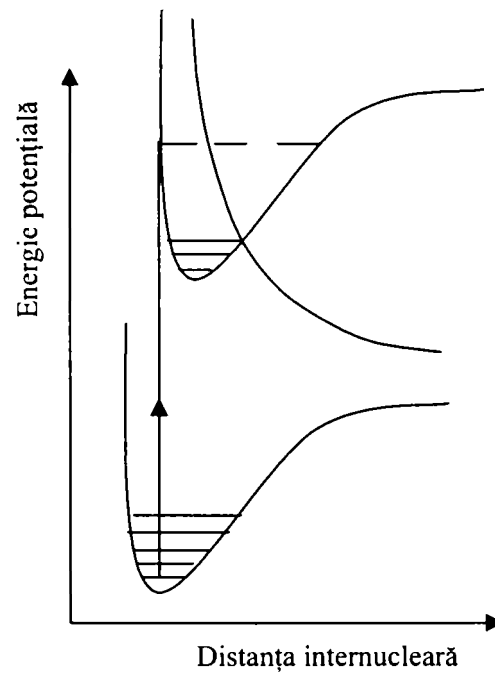


Figura 1.7. Predisociere.

Figura 1.4. prezintă o tranziție electronică din starea de bază stabilă la o stare excitată stabilă. Nivelele de energie vibrațională sunt reprezentate prin linii paralele orizontale în interiorul unei curbe Morse. Rezultă un spectru format din benzi discontinue. Figura 1.5. arată

o tranziție electronică din starea de bază stabilă la o stare excitată instabilă (orbital de antilegătură), caz în care molecula suferă o disociere. Disocierea are loc, de asemenea, la tranziția reprezentată în Figura 1.6., deoarece nivelul de energie atins este deasupra energiei de legătură a stării excitate. Figura 1.7. prezintă fenomenul de predisociere, când tranziția inițială din starea stabilă la altă stare stabilă este intersectată de curba de energie potențială a unei stări instabile (de antilegătură). Molecula excitată poate trece peste punctul de intersecție (convergență), caz în care disociază. Dacă stimularea luminoasă conduce la un nivel energetic situat sub punctul de intersecție, molecula excitată poate pierde energia printr-un proces de dezactivare concurent, de obicei prin fluorescență.

1.8. Randament cuantic

O cantă luminoasă absorbită de o moleculă dă naștere unei singure reacții chimice elementare. (legea lui Einstein 1905). Randamentul cuantic Φ al unui proces fotochimic egal cu raportul dintre numărul de molecule care suferă un anumit proces fotochimic și numărul de cuante absorbite de sistem [23], este dat de ecuația 1.7.:

$$\Phi = \frac{\text{numarul de molecule care suferă un anumit proces}}{\text{numarul de cuante absorbite de sistem}} \quad (1.7.)$$

Experimental, randamentul cuantic al unei reacții de fotoinițiere este exprimat ca număr de funcțiuni (grupe funcționale) reacționate prin fotonul absorbit la o lungime de undă dată și se calculează cu relația 1.8. [23]

$$\Phi = N \cdot h \cdot c \cdot [C] \cdot f \alpha_{ig} \cdot V / \lambda \cdot I \cdot s \cdot t_g \left(1 - e^{-2.3 \varepsilon \cdot l \cdot [A]}\right) \quad (1.8.)$$

în care:

[C]- concentrația monomerului (mol l^{-1});

f- funcționalitatea monomerului;

α_{ig} - factor (coeficient) de conversie la timpul de gel;

V- volumul monomerului considerat (l);

s- suprafața eșantionului (mW cm^{-2});

t_g - timpul de gel (s);

ϵ – coeficient de extincție molară al fotoinițiatorului;

l- grosimea materialului expus (cm);

[A]- concentrația fotoinițiatorului în soluție (mol l^{-1}).

Cunoașterea valorii randamentului cuantic este foarte importantă pentru a înțelege mecanismul reacțiilor fotochimice. Dacă fiecare foton absorbit ar produce o transformare, randamentul cuantic ar fi egal cu 1. Pentru cele mai multe procese fotochimice valoarea lui Φ este subunitară, deoarece alte procese de dezactivare sau alte reacții intră în competiție cu transformarea chimică studiată. [24]

În cazul unei polimerizări fotoinițiate, randamentul cuantic este mai mare decât 1 deoarece există o reacție în lanț pornind de la un produs primar (radical sau ion); un foton poate excita doar o singură moleculă. Urmărirea consumării grupărilor funcționale reactive se poate efectua fie prin analiză termică, fie prin analiză spectroscopică IR și FTIR. Aceasta din urmă este mai precisă pentru că ea permite evaluarea grupelor funcționale reziduale ale sistemului; prin analiză termică rezultatele sunt date prin diferență.

2. DATE DE LITERATURĂ PRIVIND SINTEZA ȘI APLICAȚIILE COMPUȘILOR FOSFORULUI UTILIZAȚI CA FOTOINIȚIATORI DE POLIMERIZARE RADICALICĂ

2.1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND OBȚINEREA FOTOINIȚIATORILOR CE CONȚIN FOSFOR ÎN MOLECULĂ

În decurs de 30-40 ani a apărut pe piață un număr mare de monomeri care polimerizează prin expunere la radiație UV (în special acriilați reactivi multifuncționali), datorită atât dezvoltării tehnicilor industriale de fotopolimerizare cât și caracteristicilor superioare ale materialelor astfel obținute. Fotoinițierea procesului de întărire la UV a materialelor utilizate s-a realizat cu compuși de tip benzofenonă, acetofenonă, tioxantonă, benzoin eteri, benzil cetali etc.

În ultimele două decade, s-a dezvoltat o nouă clasă de fotoinițiatori ce conțin unu, doi sau trei atomi de fosfor în moleculă. Din această clasă de fotoinițiatori fac parte compuși de tip triarilfosfină și derivații ei, acilfosfonați, acilfosfinați, acilfosfinoxizi, acilfosfinsulfuri și săruri de fosfoniu. Utilizarea acestora prezintă o serie de avantaje față de fotoinițiatorii convenționali (clasici) cum ar fi:

- eficiența îmbunătățită a fotoinițierii datorită reactivității lor mai mari, ceea ce duce la reducerea consumului de energie;
- obținerea unor materiale transparente sau albe care nu prezintă fenomenul de îngălbenire în timp;
- rezistența la depozitare, atât la întuneric cât și la lumină.

De asemenea, s-au obținut fotoinițiatori polimerici, care sunt polimeri ce au atașate în catena laterală grupări reactive de tip acilfosfinoxid.

Fotoinițiatorii ce conțin fosfor în moleculă prezintă reactivitate mare față de sisteme nesaturate, utilizate pentru straturi de acoperire transparente sau pigmentate. Aceste sisteme nesaturate pot conține unul sau mai mulți compuși olefinici cu moleculă mică- monomeri, sau cu moleculă mare – oligomeri; cu una sau mai multe legături duble C=C. Monomerii utilizați sunt: alchil sau hidroxialchil acriilați sau metacriilați, de exemplu: metil-, etil- butil-, 2-etilhexil- sau 2-hidroxietil acrilat, metil- sau etilmetacrilat; de asemenea, acrilonitril, acrilamidă, metacrilamidă, N-substituit (met)acrilamidă; vinilesteri ca acetat de vinil, vinileter

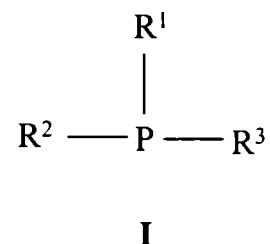
ca izobutileter; stiren, alchil- și halogenstiren, N- vinilpirolidonă, clorură de vinil sau clorură de viniliden. Dintre compușii cu mai multe legături duble C=C sunt di- și triacriilații cum ar fi: etilenglicol-, propilenglicol-, neopentilglicol- sau bisfenol A diacrilat, 4,4'- bis(2-acriloiloxietoxi)-difenilpropan, trimetilolpropantriacrilat, pentaeritritoltriacrilat sau tetraacrilat, pentaeritritoldivinileter, vinilacrilat, divinilbenzen, divinileter.

Compușii nesaturați cu moleculă mare – oligomeri - având M= 500- 3000 sunt rășini epoxidice acrilate, polieteri acriilați, poliuretani acriilați, poliesteri acriilați, rășini poliesterice nesaturate obținute din acid maleic, ftalic și unu sau mai mulți dioli.

În continuare sunt prezentate principalele categorii de compuși cu fosfor, fotoinițiatori de polimerizare.

1. Triaroilfosfine

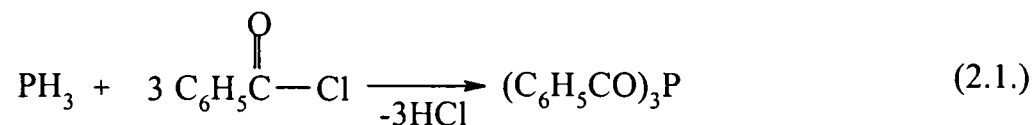
Compușii de tip triaroilfosfine sau acilfosfine [25] au formula generală (I):



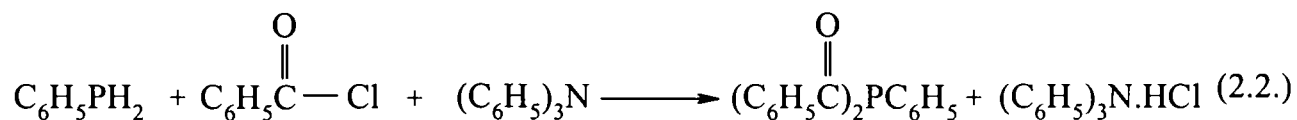
în care: R¹, R², R³ = benzoil, benzoil mono-, di- sau tri substituit cu halogen, alchil, alcoxi și pot fi identici sau diferiți.

Acilfosfinele s-au obținut prin reacția dintre fosfine și cloruri acide în prezență de piridină sau trifenilamină (reacțiile 2.1.-2.5.):

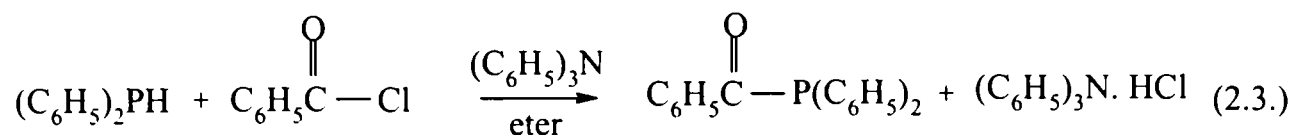
Tribenzoilfosfină



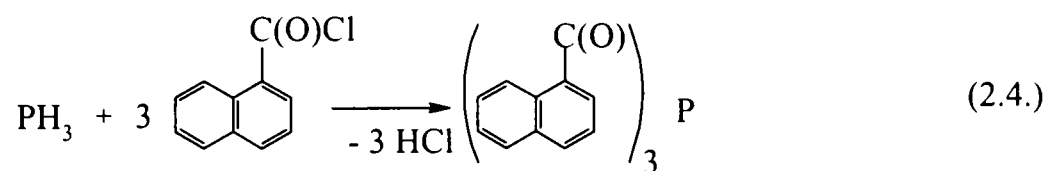
Dibenzoilfenilfosfină



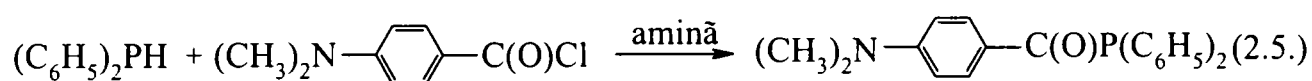
Difenilbenzoilfosfină



Tri-1-naftoilfosfină [26]



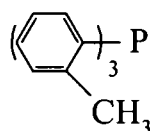
p-Dimetilaminobenzoildifenilfosfină



Halogenurile acide utilizate pot fi fluoruri, cloruri, bromuri sau ioduri acide, dar în general clorurile sunt preferate deoarece sunt mai accesibile din punct de vedere economic.

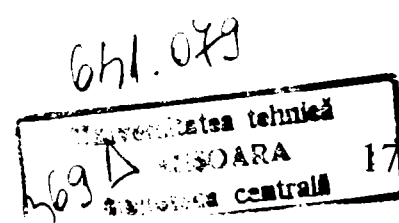
2. Trifenilfosfine

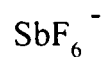
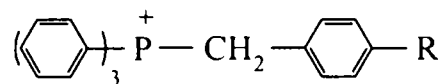
Trifenilfosfinele, cum ar fi tri-*o*-tolilfosfina, a fost utilizată ca fotoinițiator de polimerizare radicalică, dar rezultatele nu au fost satisfăcătoare. [27]



3. Săruri de fosfoniu

Sărurile de fosfoniu, având formula generală (II) se obțin prin reacția dintre fosfine și clorură de benzil nesubstituită sau substituită, urmată de schimbarea ionului de clor cu ionul de SbF_6^- [28]. Aceste săruri sunt utilizate drept catalizatori fotolatenți pentru polimerizarea monomerilor ciclici (epoxizi, biciclo ortoesteri, spiro ortocarbonați) sau monomerilor vinilici, ei fiind catalizatori care în condiții normale nu prezintă activitate, dar devin activi prin stimulare externă și anume prin iradiere UV. [29]

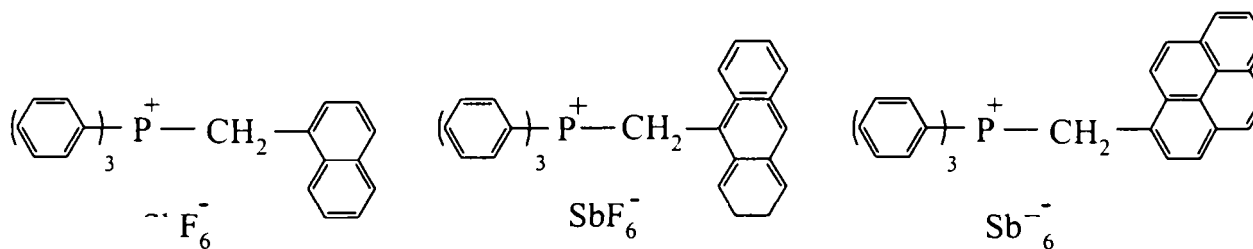




II

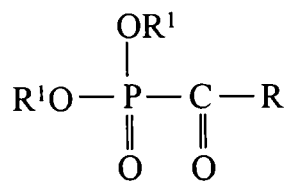
în care: R = NO₂, Cl, H, CH₃, CH₃O.

Ulterior, sărurile de fosfoniu, având substituenți poliaromatici, cum ar fi naftalina [30], antracenu [31] sau pirenul [32] în locul substituentului fenil, au fost selectați ca fotoinițiatori promițători cu absorbție în UV mai puternică decât cei menționați anterior.



4. Acilfosfonații

Acilfosfonații, având formula generală III,

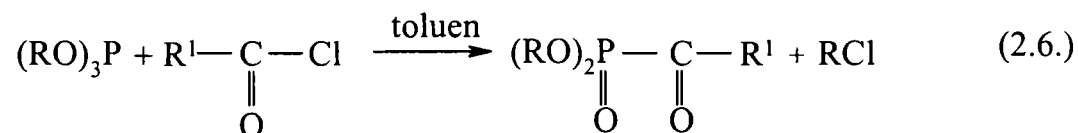


în care: R = fenil, fenil mono-, di- sau trisubstituit cu clor, metil, metoxi, *t*-butil, naftil;

R¹ = metil, etil.

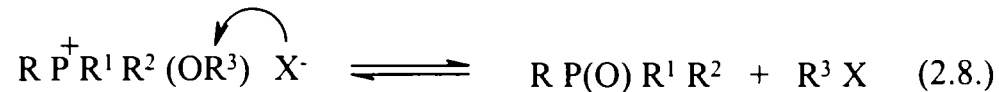
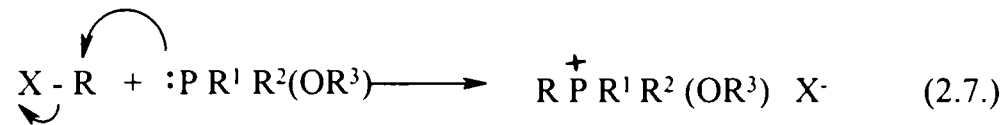
III

se obțin prin reacția dintre trialchilfosfiți și cloruri acide aromatice. [33-36] (reacția 2.6.):



Reacția decurge după un mecanism Michaelis – Arbuzov. [37-39], printr-un atac nucleofil al fosfitului la atomul de carbon al clorurii de acil, cu formarea unui intermediar de alcoxifosfoniu (reacția 2.7.) [40], urmată de atacul nucleofil al anionului X⁻ la atomul de

carbon α al grupei alcoxi, având loc schimbarea grupelor alchil, conversia P(III) la P(V) și eliminarea halogenurii de alchil (reacția 2.8.):



în care: R = alchil, aril, acil;

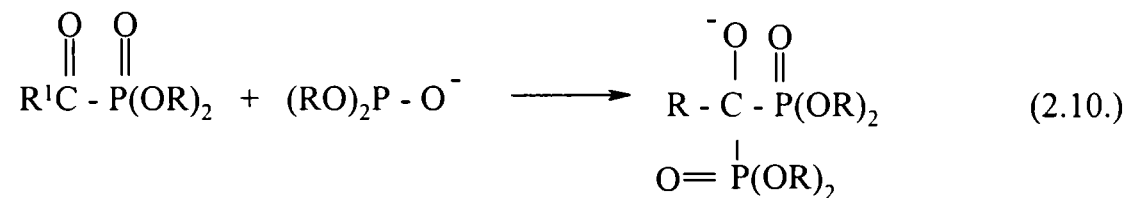
R^1, R^2 = alchil, aril, alcoxi, ariloxi;

R^3 = alchil.

Nu se utilizează ca agenți de acilare anhidridele, deoarece prin reacția dintre trialchilfosfiți și anhidride se formează un amestec de acilfosfonați și esteri ai acizilor carboxilici (reacția 2.9.) [41]

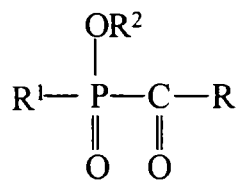


Acilfosfonații se pot obține și prin reacția dintre dialchilfosfiți și cloruri acide, dar acilfosfonații obținuți pot reacționa mai departe formând bisfosfonați (reacția 2.10.) [42]



5. Acilfosfinații

Acilfosfinații, având formula generală (IV) se obțin prin reacția dintre dimetil esterul acidului fenilfosfonos și o clorură acidă aromatică [33-36] (reacția 2.11.), care este de asemenea o reacție Michaelis- Arbuzov.

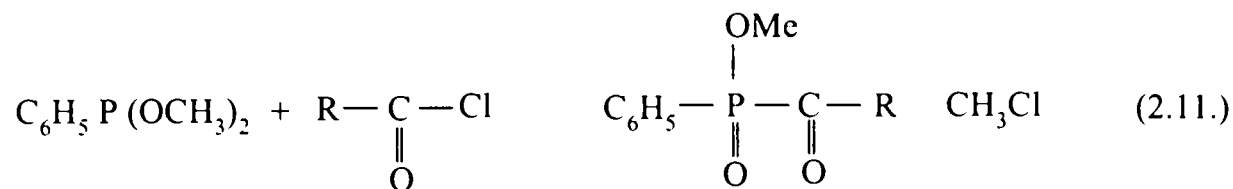


(IV)

în care: R = fenil, fenil mono-, di sau trisubstituit cu clor, metil, metoxi;

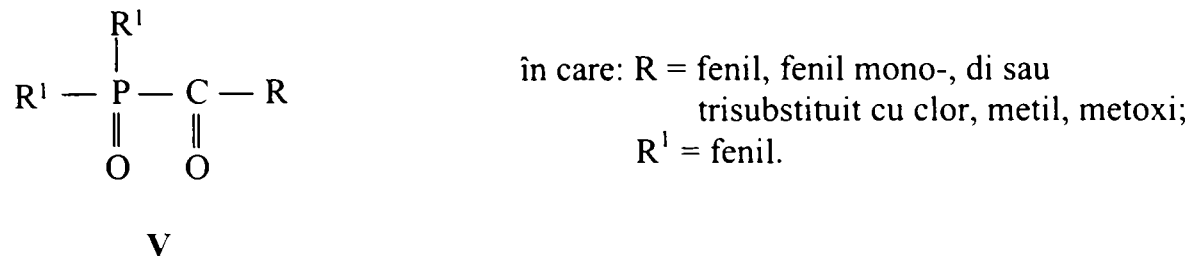
R^1 = fenil

R^2 = metil, etil, 2- etilhexil.

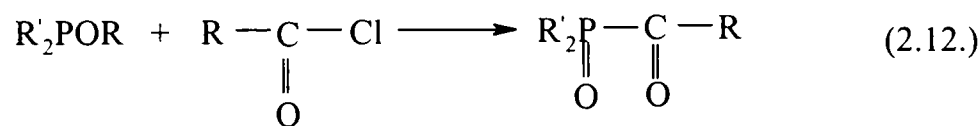


6. Acilfosfinoxizii

Acilfosfinoxizii, având formula generală (V) [33-36, 43]



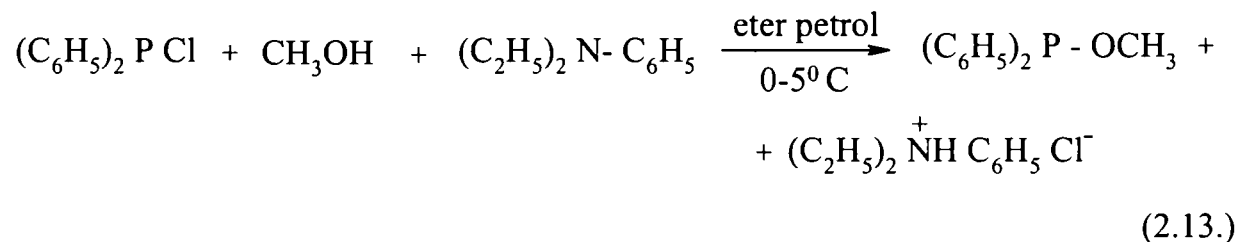
se obțin prin reacția dintre esterul alchilic al unui acid diaril fosfinos (fosfinit) și o clorură acidă aromatică, reacție care decurge, de asemenea, printr-un mecanism Michaelis- Arbuzov. (reacția 2.12.):



în care: R = alchil;

R' = aril.

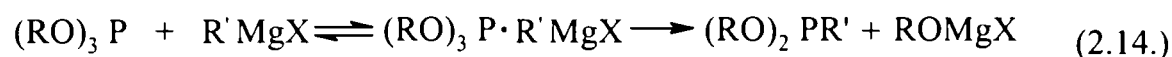
Difenilmetilfosfinitul este un intermediar utilizat în mod curent la obținerea acilfosfinoxizilor. Acesta nu este un compus stabil și se obține pornind de la difenilclorfosfină și metanol, în prezența unei baze amină terțiară (piridină, trietilamină, N,N- dialchilanilină, amoniac anhidru) pentru captarea HCl format [44, 45] (reacția 2.13.):



Diferite reacții secundare, în special oxidarea la esterii acidului fosfinic sau izomerizarea la fosfinoxizi terțiar, care de multe ori au loc la distilare, reduc mai mult sau mai puțin randamentul, în unele cazuri acesta fiind de 50%. Pentru a împiedica oxidarea, se recomandă să se lucreze în atmosferă de CO₂ și pentru a evita izomerizarea temperatura de

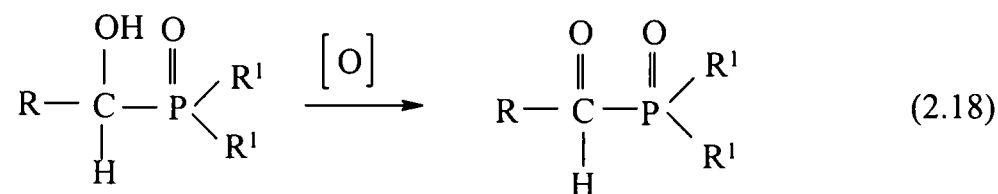
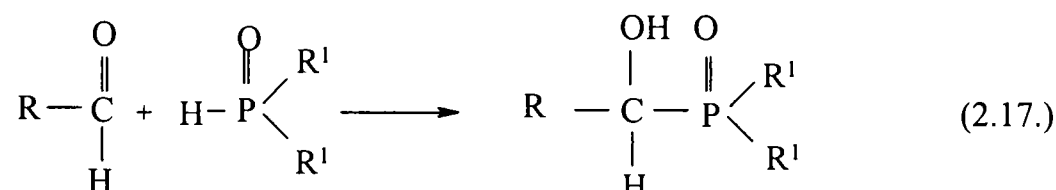
distilare nu trebuie să depășească 150⁰C. [46] Reacția dintre halogenofosfine și alcoolați duce direct la fosfinoxizi terțiari. [47]

O altă metodă de obținere a fosfinitilor se bazează pe utilizarea reactivilor Grignard pentru înlocuirea grupării alcoxi din trialchilfosfiți (reacțiile 2.14-2.16.):



Reacția dintre trialchilfosfit și reactivul Grignard se desfășoară în trepte și poate fi întreruptă în momentul în care produsul de reacție este fosfonitul, fosfinitul sau fosfina. Proporția celor trei compuși trivalenți ai fosforului depinde de concentrația reactanților, de natura grupării care este eliminată, de solvent și de timp. Pentru optimizarea formării fosfinitului, se folosesc doi moli de reactiv Grignard, iar reacția trebuie să se desfășoare în eter, la o temperatură cuprinsă în intervalul 0- 20⁰C. [48]

O altă metodă de obținere a acilfosfinoxizilor se bazează pe reacția dintre un fosfinoxid secundar și o aldehydă [49] (reacția (2.17) cu formarea unui α- hidroxialchil fosfinoxid, care trece prin oxidare la acilfosfinoxid (reacția 2.18.):



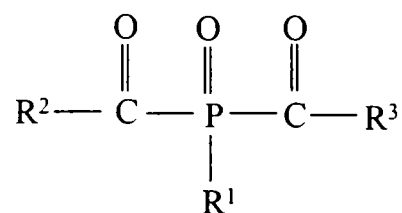
în care: R = fenil, fenil mono-, di- sau trisubstituit cu Cl, CH₃, CH₃O, naftil;

R¹ = C₁- C₁₀ alchil, cicloalchil, benzil, fenil, fenil mono-, di- sau trisubstituit cu Cl, CH₃, CH₃O.

α -Hidroxiialchilfosfinoxidul format în reacția 2.18. este oxidat cu H_2O_2 , hidroperoxizi organici sau peroxiacizi organici, în prezența unor compuși organici ai metalelor tranziționale (Ti, Va, Cr, Mn) ca și catalizatori, de exemplu sistemul t- butanol-vanadil(IV)- bis-acetilacetonat. [50] Reacția se poate desfășura în mediu de acid acetic, acetonitril, clorură de metilen, metil-*terț*- butil e ter, benzen, toluen, clorbenzen.

7. Bisacilfosfinoxizii

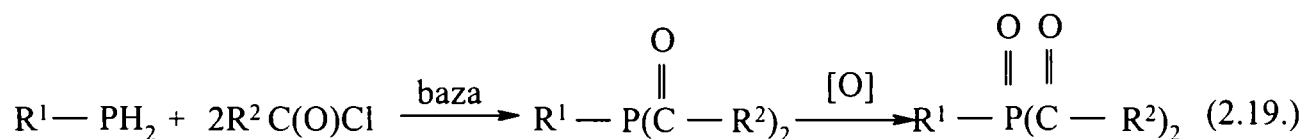
Bisacilfosfinoxizii au formula generală (VI)



în care: $R^1 = C_1 - C_8$ alchil, ciclopentil sau ciclohexil, fenil, fenil mono-, di- sau trisubstituit cu halogen, alchil, alcoxi;

VI

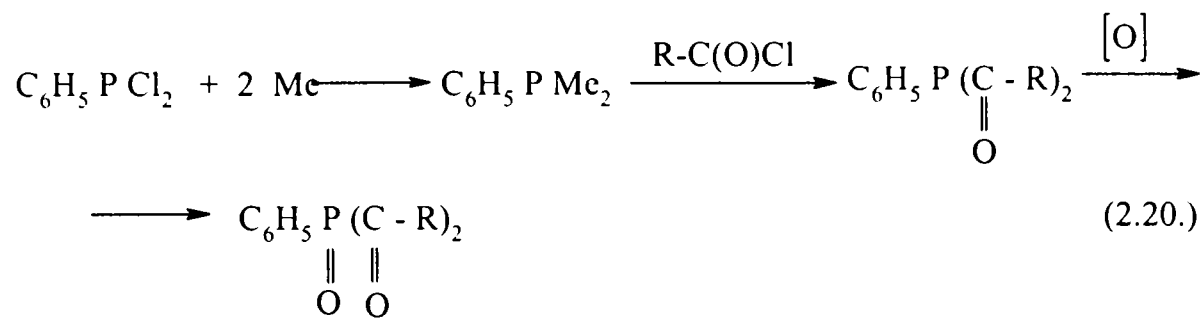
și se obțin prin dubla acilare a unei fosfine primare R^1PH_2 cu clorură acidă în prezența unei baze [51], urmată de oxidarea bisacilfosfinei rezultate la bisacilfosfinoxid conform schemei 2.19.: [52-55]



Bazele utilizate pot fi: amine terțiare, litiu di-*izo*-propilamidă, alcoolați alcalini, butillitiu, hidruri alcaline. Prima etapă a reacției, respectiv obținerea bis(acil)fosfinei, se desfășoară în mediu de benzen, toluen sau xilen. După separarea acilfosfinei se trece la a doua etapă și anume oxidarea acesteia. Ca oxidant se poate folosi: apa oxigenată, peroxizi organici (acid peroxiacetic) sau aer.

Un compus asimetric, având formula generală VI în care $R^2 \neq R^3$, se obține dacă se utilizează cantități echimolare de cloruri acide $R^2C(O)Cl$ și $R^3C(O)Cl$. [56-58]

Pentru obținerea bisacilfosfinoxizilor, literatura menționează și o altă metodă și anume tratarea fenildiclorfosfinei cu metale alcaline (litiu, sodiu sau potasiu) sau magneziu în mediu de tetrahidrofuran, urmată de tratarea cu o clorură acidă cu obținerea unei bisacilfosfine, care prin oxidare trece în bisacilfosfinoxid (reacția 2.20.): [59, 60]

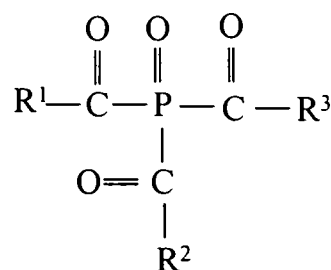


în care: Me = Li, Na, K, Mg;

R = aril.

8. Trisacilfosfinoxizi

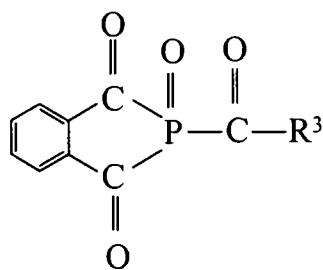
Trisacilfosfinoxizii au formula generală VII: [61]



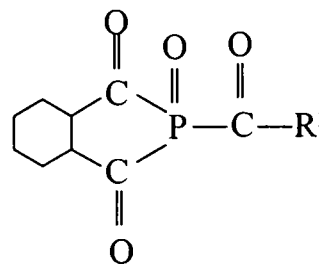
în care: R¹, R², R³ = fenil, fenil mono-, di- sau trisubstituit cu clor, metil, etil, *n*-propil, *izo*-propil, *n*-butil, C₁-C₄ alcoxi, identici sau diferiți.

VII

Dacă R¹ și R² sunt legați într-un ciclu de 4 - 10 atomi de carbon, acest ciclu poate include atomul de fosfor și cei doi atomi de carbon ai grupărilor carbonilice (formula VIII și IX):



VIII

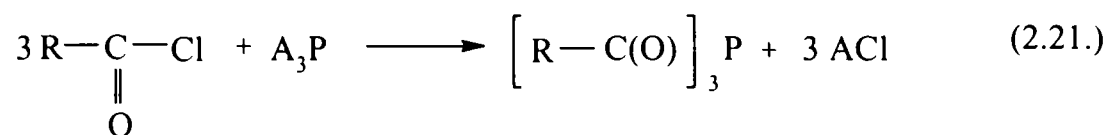


IX

Trisacilfosfinoxizii se obțin în două etape:

1. obținerea trisacilfosfinei
2. oxidarea trisacilfosfinei la trisacilfosfioxid.

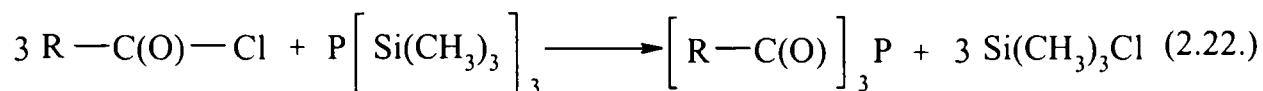
În prima etapă trisacilfosfina se obține prin reacția dintre o clorură acidă și fosfură de litiu, sodiu sau sodiu/potasiu (reacția 2.21.):



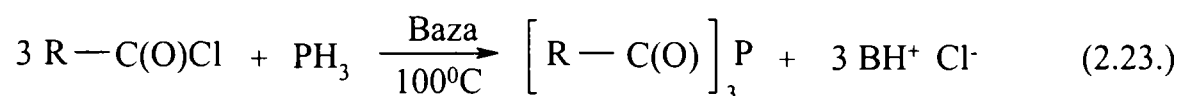
în care: $\text{R} = \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ definiți mai sus;

$\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ sau Na/K .

O altă metodă de obținere a trisacilfosfinei se bazează pe reacția dintre o clorură acidă și tris(trimetil)sililfosfină (reacția 2.22.):



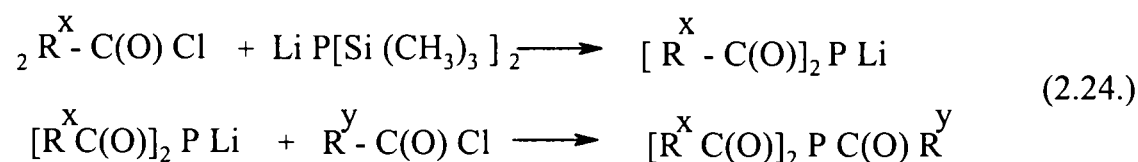
Trisacilfosfinele se pot obține și prin reacția dintre cloruri acide și fosfine (reacția 2.23.):



Exemple de baze potrivite sunt: amine terțiare, metale alcaline, litiu di-*izo*-propilamidă, alcoolați ai metalelor alcaline. Reacția are loc în soluție, în solvenți cum ar fi: alcani, benzen, toluen, xilen.

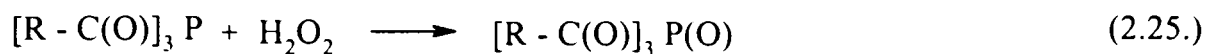
Pentru prepararea fosfinelor mixte se utilizează un amestec stoichiometric de cloruri acide $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ și $\text{R}^3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

Este posibil, de asemenea, ca reacția de acilare pentru obținerea fosfinelor mixte să se desfășoare în 2 etape (schema 2.24.), caz în care litiu bistrimetilsililfosfura reacționează cu clorura acidă:



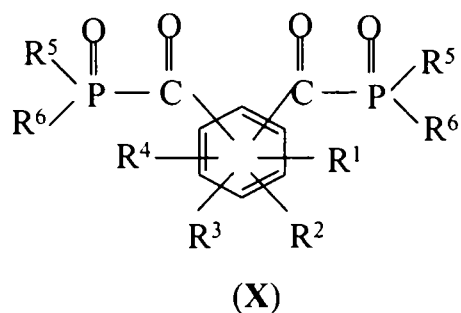
în care: $\text{R}^x, \text{R}^y =$ diferiți radicali $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$.

În etapa a doua are loc oxidarea trisacilfosfinei la trisacilfosfinoxid. Agenții de oxidare folosiți sunt: H_2O_2 , compuși peroxiorganici, de exemplu acidul peracetic, oxigen. Această etapă se desfășoară conform reacțiilor 2.25. și 2.26.:



9. Arilbisfosfinoxizi

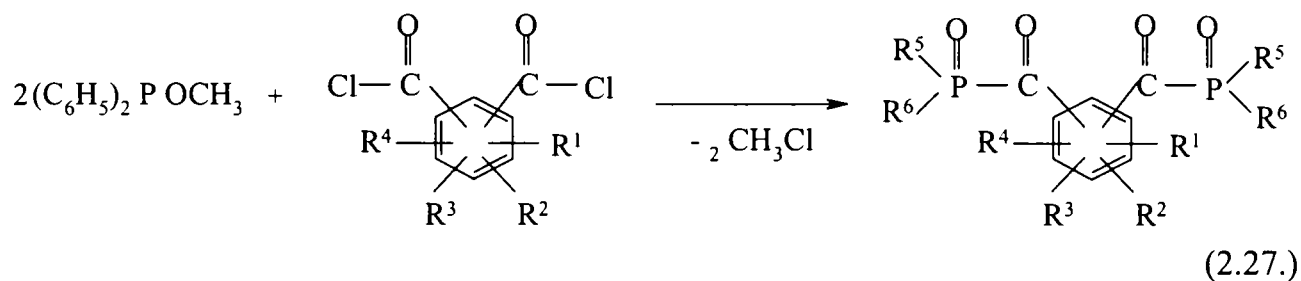
Arilbisfosfinoxizii au formula generală (X): [62]



în care: $R^1 - R^4 = H, C_1 - C_4$ alchil, $C_1 - C_4$, identici sau diferiți;

$R^5, R^6 = C_1 - C_6$ alchil, fenil, $C_5 - C_6$ cicloalchil.

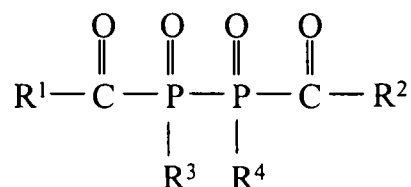
Arilbisfosfinoxizii se obțin prin reacția dintre clorura unui acid dicarboxilic aromatic și difenilmetilfosfinit (reacția 2.27.):



Reacția are loc în solvent (eter de petrol, toluen, ciclohexan).

10. Acilfosfinoxizi dimeri

Acilfosfinoxizii dimeri [63] au formula generală (XI):

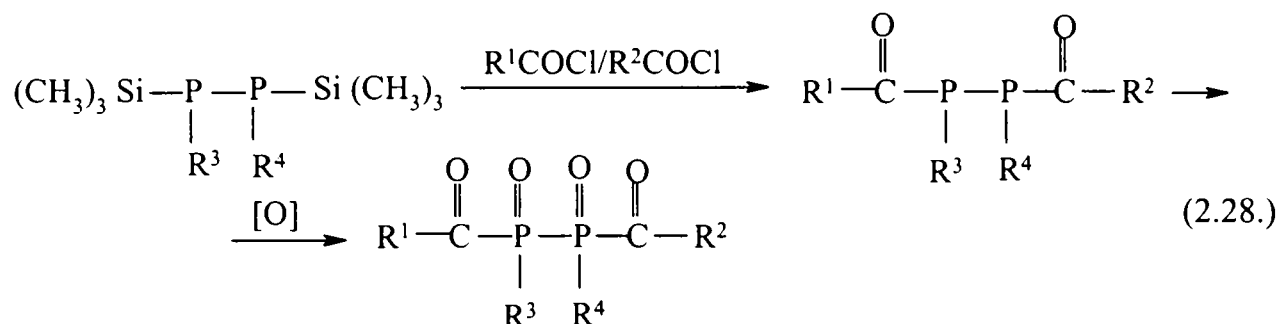


XI

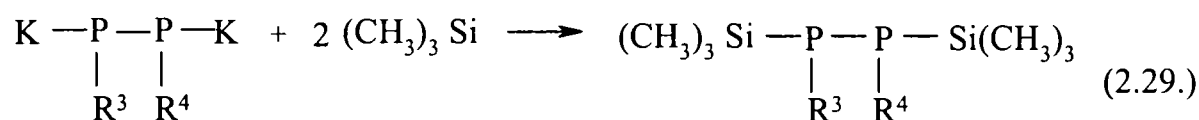
în care: $R^1, R^2 = C_4 - C_8$ alchil terțiar, ciclohexil, fenil, fenil substituit cu halogen, metil sau metoxi, naftil, bifenil, pot fi identici sau diferiți;

$R^3, R^4 = C_1 - C_{12}$ alchil, ciclohexil, fenil, fenil substituit cu clor, alchil, alcoxi.

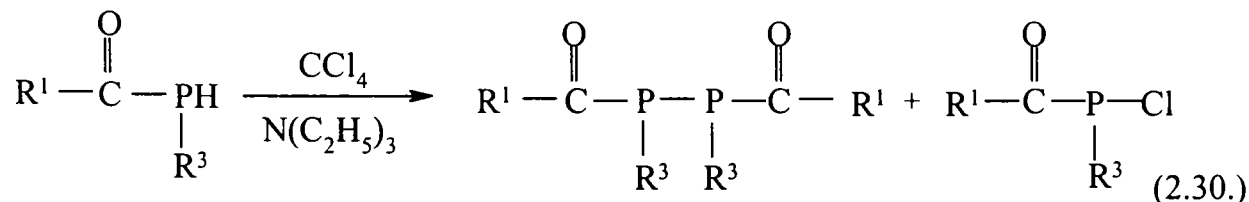
Acești compuși se obțin în două etape [64]: obținerea acilfosfinei pornind de la 1,2-bis(trimetilsilil)difosfină și o clorură acidă și oxidarea acilfosfinei la acilfosfinoxid (reacția 2.28.):



1,2- Bis(trimetilsilil)difosfina se poate obține prin reacția dintre dipotasiu-diaril(alchil) difosfină și clorură acidă (reacția 2.29.) [65]:

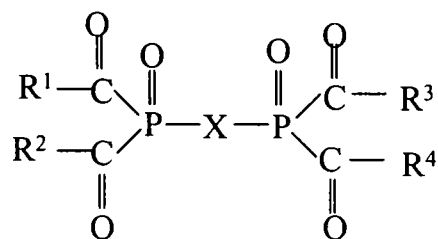


Bis(acil)difosfina se poate obține din monoacilfosfină și CCl_4 în prezența trietilaminei (reacția 2.30.) [66]



11. Bisacilfosfinoxizi dimeri

Bisacilfosfinoxizii dimeri au formula generală XII: [67, 68]

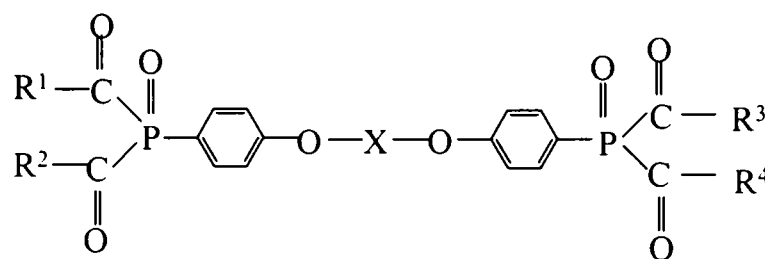


XII

în care: $R^1, R^2, R^3, R^4 = C_1 - C_{10}$ alchil, cicloalchil, fenil, fenil substituit cu alchil, alcoxi, clor, naftil;

$X = C_1 - C_{18}$ alchiliden liniar sau ramificat, fenil, naftil, $C_1 - C_4$ - alchilfenil, $C_1 - C_4$ -alchilnaftil, fenil- $C_1 - C_4$ - alcoxi, $C_1 - C_4$ alcoxi-fenil- $C_1 - C_4$ alcoxi.

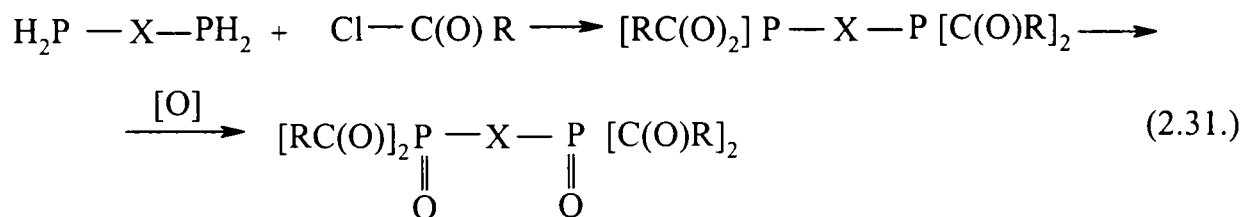
În cazul în care formula generală **XII** prezintă o punte de oxigen se obține formula **XIII**. [69, 70]



XIII

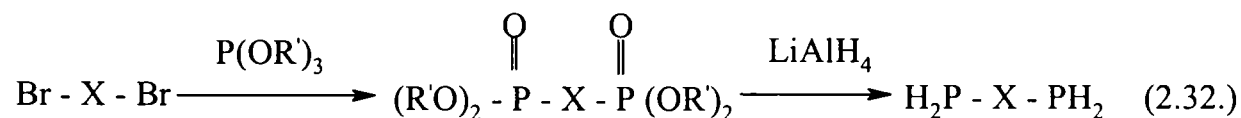
în care: $X = C_1 - C_{18}$ alchilen întrerupt cu atomi de oxigen.

Compușii având formula generală **XII** se obțin prin dubla acilare a unei bisfosfine cu până la patru echivalenți de clorură, în prezența unei baze, urmată de oxidarea bisacilfosfinei dimere obținute la bisacilfosfinoxidul dimer (reacția 2.31.):



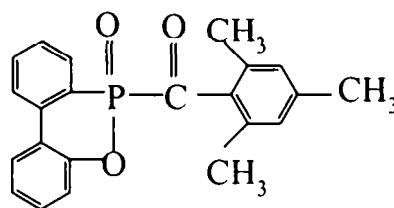
în care: $R = R^1, R^2, R^3, R^4$

Bazele utilizate sunt: amine terțiare (temperatura de reacție 20- 80⁰C), piridină, litiudi-*izo*-propilamidă (temperatura de reacție -40- 0⁰C), butillitiu. Prima etapă decurge în mediu deciclohexan, benzen, xilen. Oxidarea se realizează cu H₂O₂, peroxizi organici (acid peracetic), aer. Bisfosfina, H₂P-X-PH₂, se obține prin reacția dintre dibromură și trialchilfosfit, cu formarea unui ester dimer, care prin reacție cu hidrură de litiu și aluminiu duce la fosfina dimeră (reacția 2.32.). [71, 72]



12. Acilfosfani

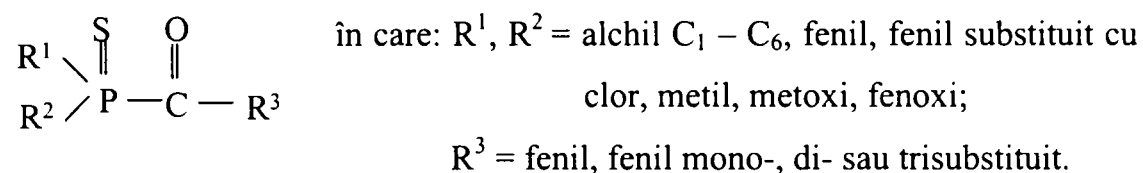
Compușii de tip fosfan au formula **XIV**: [73]



XIV

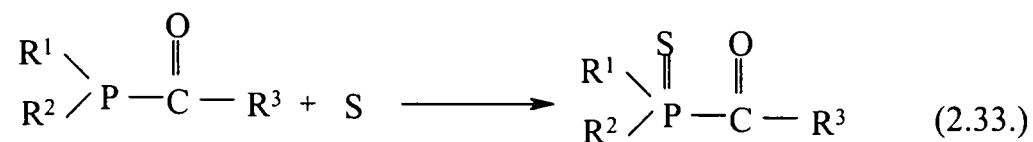
13. Acilfosfinsulfuri

Compușii de tip acilfosfinsulfură, având formula generală **XV** [74] se utilizează ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică a unor compuși nesaturați:



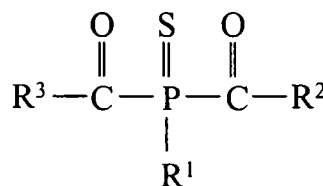
XV

Acilfosfinsulfurile se obțin prin tratarea cu sulf a acilfosfinelor corespunzătoare (reacția 2.33.) [74, 75] la o temperatură de 60- 120°C, în soluție și în mediu de gaz inert:



14. Bisacilfosfinsulfuri

Bisacilfosfinsulfurile au formula generală **XVI** și se obțin prin tratarea cu sulf a bisacilfosfinelor corespunzătoare. [76, 77]

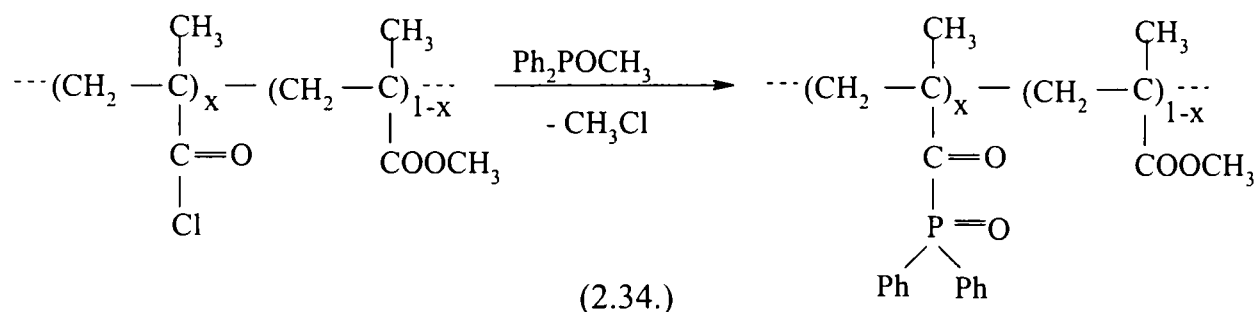


XVI

15. Fotoinițiatori polimeri

Fotoinițiatorii polimeri sunt sisteme macromoleculare ce conțin în catena laterală sau în lanțul principal grupe fotosensibile, care prin acțiunea radiațiilor UV produc radicali primari capabili să inițieze polimerizarea monomerilor mono- sau multifuncționali sau reticularea oligomerilor. Fotoinițiatorii polimeri reprezintă un subiect de cercetare interesant, datorită rezultatelor bune obținute în comparație cu analogii lor cu moleculă mică, în special pentru că nu îngălbenesc pelicula, nu au miros și sunt mai stabili la depozitare. [78, 79]

În particular, homopolimerul clorurii de metacriloil, [poli(MAC)] și copolimerul lui cu metilmetacrilatul, [poli(MAC-co-MMA)], au fost funcționalizați cu difenilmetilfosfinit pentru a obține polimetacriloil fosfinoxid, [poli(MAPO)] și copolimerul cu MMA, [poli(MAPO-co-MMA)], conform reacției 2.34. [80]



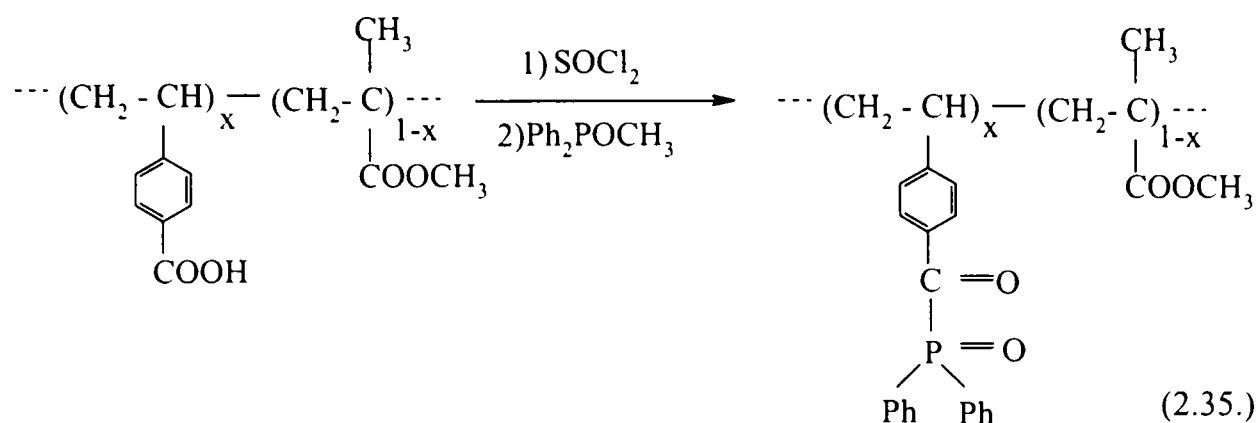
poli(MAC) (x=1)

[poli(MAC-co-MMA) (0<x<1)

poli(MAPO) (x=1)

poli(MAPO-co-MMA) (0<x<1)

În literatură [81] este prezentat un fotoinițiator polimer în care grupa funcțională acil este legată de un nucleu benzenic, acest compus având în catena laterală gruparea benzoildifenilfosfinoxidică. Astfel, homopolimerul acidului 4-vinilbenzoic, [poli(VBA)] și copolimerul său cu MMA la diferite compoziții, [poli(VBA-co-MMA)], au fost transformați în fosfinoxizi, [poli(VBPO)], respectiv [poli(VBPO-co-MMA)], prin tratare cu clorură de tionil urmată de funcționalizarea cu difenilmetilfosfinit (reacția 2.35.):



2.2. TEORIA ȘI MECANISMUL FOTOINIȚIERII

2.2.1. Introducere

Reacțiile de polimerizare induse fotochimic fac parte integrantă din procesele fotochimice a căror caracteristică generală constă în faptul că folosesc energia radiațiilor din domeniul ultraviolet și vizibil pentru labilizarea sau chiar desfacerea legăturilor chimice din moleculele substanțelor care trebuie să reacționeze. Polimerizarea monomerilor olefinici poate fi inițiată prin radicali precum și prin specii de ioni, dar aproape toate reacțiile de fotopolimerizare au un caracter radicalic. [82] Fotoinițiatorii radicalici nu participă decât la reacții care se desfășoară după un mecanism radicalic, iar fotoinițiatorii cationici (săruri de sulfoniu și de iodoniu) [83] pot da în același timp reacții cationice și radicalice.

La formarea unei legături chimice se scindează alte legături, astfel încât energia de legătură (energia de disociere) este transferată către noua legătură. [84]

Anumite substanțe, care posedă o energie de disociere a legăturilor de ordinul de mărime 25- 40 kcal mol⁻¹ (105 · 10³ – 168 · 10³ J mol⁻¹) pot fi folosite ca inițiatori de polimerizare prin formarea de radicali, fie prin disociere termică, fie prin disociere fotochimică. Numărul acestor combinații este destul de limitat. Combinațiile cu valori ale energiei de disociere mai mari sau mai mici se descompun fie prea încet , fie prea repede. [85]

Un radical liber este definit drept o moleculă sau o parte dintr-o moleculă în care starea chimică normală suferă o asemenea transformare încât în sistem apare un electron neîmperecheat. În funcție de numărul electronilor neîmperecheați se poate vorbi de mono-, bi- sau poliradicali. [86]

Radicalii liberi, ale căror proprietăți sunt deja în mare măsură determinate prin electronul neîmperecheat, sunt de obicei specii înalt reactive, ei apărând deseori ca intermediari de reacție care nu pot fi izolați.

Obținerea acestor particule active se face prin două căi principale: desfacerea legăturii covalente sub acțiuni energetice și prin procese de transfer. Desfacerea legăturii covalente se poate realiza pe cale termică, fotochimică, sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie (α , β , γ , X) sau prin procese de prelucrare mecanică. [86]

2.2.2. Mecanismul fotoinițierii

După cum s-a menționat, polimerizarea fotoindusă se bazează pe absorbția de radiație ultravioletă de către anumite substanțe chimice, care se transformă în specii excitate labile și prin rearanjare structurală, fragmentare sau transfer de energie, furnizează radicali liberi, al căror atac ulterior asupra monomerului realizează polimerizarea.

În principiu există mai multe mecanisme diferite prin care o moleculă excitată poate iniția polimerizarea, cele mai întâlnite fiind:

1. Fotoinițierea prin radicali obținuți prin reacții de descompunere

2. Fotoinițierea prin transfer de energie.

1. Fotoinițierea prin radicali obținuți prin reacții de descompunere se referă la:

a) monomeri care, prin absorbția unei cuante de lumină trec în stare excitată (reacția 2.36.) [87]

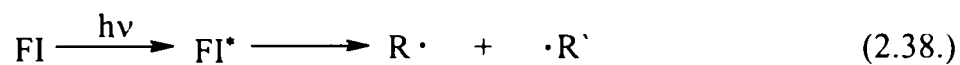


Particulele excitate M^* suferă homoliza, descompunându-se în radicali (reacția 2.37.) capabili să inițieze polimerizarea:

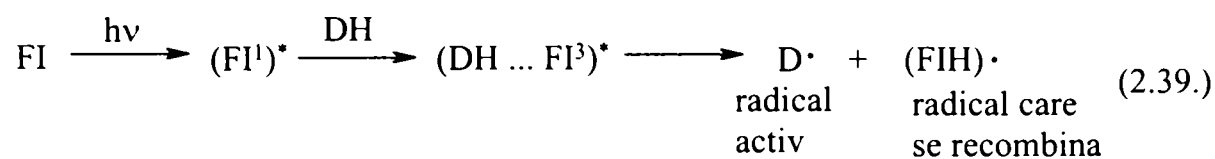


b) radicalii formați la scindarea fotochimică a inițiatorilor astfel:

- scindarea homolitică a moleculei de fotoinițiator (reacția 2.38.):

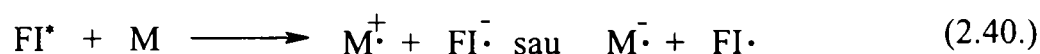


- formarea radicalilor prin eliminare de hidrogen (reacția 2.39.):

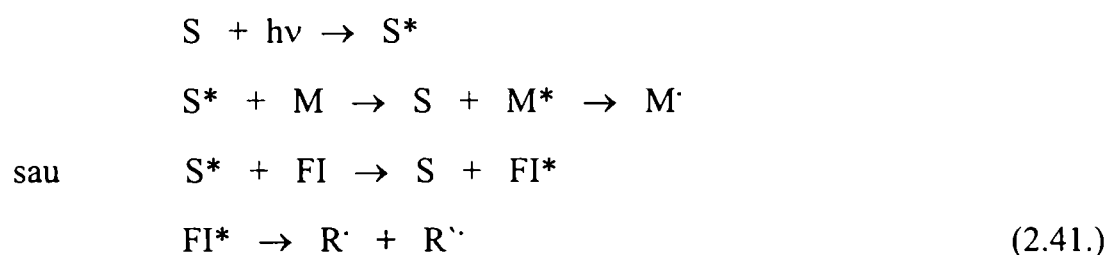


în care: DH = compus donator de hidrogen

- transferul de electron între molecula fotoexcitată și monomer, pentru a produce o pereche radical- ion (reacția 2.40.):



2. Fotoinițierea prin transfer de energie se întâlnește în cazul utilizării fotosensibilizatorilor și decurge după schema 2.41.:



S = fotosensibilizator

FI = fotoinițiator

M = monomer

M' = radical care inițiază

Prin excitare cu lumină UV, molecula de fotosensibilizator înmagazinează o cantitate suplimentară de energie comparativ cu starea sa normală, pe care o poate transfera unei alte substanțe, cum ar fi monomerul sau inițiatorul. Acesta, astfel atacat, suferă scindarea dublei legături furnizând specii active radicalice. După transfer, S* se dezactivează, revine la nivelul energetic al stării de bază și devine incapabil să mai genereze specii active. Dacă starea excitată a fotosensibilizatorului are o viață suficient de lungă, energia sa va putea fi utilizată în scopul inițierii polimerizării. Compușii carbonilici alifatici (acetona) și aromatici (benzofenona) sunt utilizați drept fotosensibilizatori. [88]

2.2.3. Fotoliza flash

2.2.3.1. Principiul metodei

Fotoliza flash este o metodă spectroscopică ce constă în iradierea foarte intensă și de scurtă durată a moleculelor, urmată de înregistrarea spectrelor de absorbție și de emisie a produșilor rezultați, la anumite intervale de timp după iradiere. Această metodă oferă posibilitatea determinării naturii proceselor primare. Tehnica flash fotolizei a fost dezvoltată de Norrish și Porter [89, 90], Davidson [91] și Herzberg și Ramsay [92]. În condițiile iradierii cu lumină de intensitate foarte mare se formează diferiți intermediari, care pot fi identificați prin metode spectroscopice și se pot urmări reacțiile lor. Folosind acest sistem s-au studiat spectrele de absorbție ale radicalilor și ale moleculelor excitate în stare de singlet sau de triplet. Identificarea produșilor primari de fotodisociere se realizează prin spectroscopie de masă, în particular inițiată și dezvoltată de studiile lui Lossing și colaboratorii [93, 94] și prin rezonanță electronică de spin, studiată inițial de D.J.E. Ingram [95] și L.H. Piette și colaboratorii [96].

Pentru iradierea cu lumină de intensitate foarte mare se utilizează surse speciale. Există patru tipuri de bază ale sistemelor flash:

1. descărcare electrică între electrozi de metal într-un gaz la presiune joasă [89, 97, 98]
2. descărcare de înaltă energie prin scânteie între electrozi de magneziu sau alți electrozi de metal relativ volatili; [99]
3. descărcare de energie printr-un fir metalic de rezistență mare; [100]
4. laser cu rubin (construit de Theodore Maiman în 1960).

Aceste lămpi se diferențiază prin valoarea energiei radiației (10.000- 40.000 J) și prin durata iradierii flash care poate fi de ordinul milisecundelor până la nanosecunde în cazul laserului cu rubin (20 ns). În prezent, pentru studiile de fotoliză se utilizează laserul cu rubin.

2.2.3.2. Fotoliza flash aplicată fotoinițiatorilor cu fosfor

Pentru a aprecia eficiența fotoinițiatorilor cu privire la inițierea reacției de polimerizare a compușilor olefinici, studiile de fotoliză flash au ca obiectiv identificarea speciilor intermediare (radicali, biradicali) care se formează, a reacțiilor care au loc și determinarea cineticii acestor reacții.

Procesele importante implicate în polimerizarea fotoinițiată prin radicali liberi sunt prezentate în Schema 2.1.:

1. procese majore

1.1. procese fotofizice

- absorbție $S_0 \rightarrow S_n$
- conversie internă $S_n \rightarrow S_1$
- încrucișare intersistem $S_1 \rightarrow T_1$

1.2. procese fotochimice

- formare de radicali $\left\{ \begin{array}{l} - \text{unimoleculari} \\ - \text{bimoleculari} \end{array} \right.$

1.3. procese radicalice

- inițierea
- propagarea

2. procese competitive

2.1. procese fotofizice

- descompunere din starea excitată $\left\{ \begin{array}{l} - \text{neradiante} \\ - \text{radiante} \end{array} \right.$

2.2. procese fotochimice

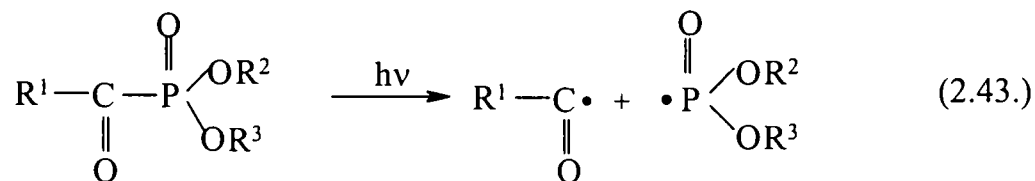
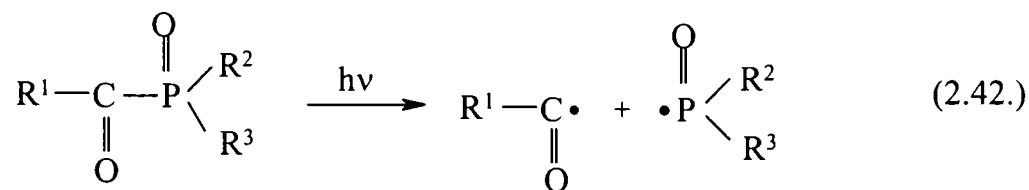
- descompunere din starea T $\left\{ \begin{array}{l} - \text{neradiantă} \\ - \text{radiantă} \end{array} \right.$
- captare în starea T cu $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxigen} \\ \text{monomer} \end{array} \right.$

2.3. procese radicalice

- inhibiție cu oxigen
- întrerupere

Schema 2.1. Procese care au loc la polimerizarea radicalică fotoinițiată.

Capacitatea de fotoinițiere pronunțată a acilfosfinoxizilor și acilfosfonaților se bazează pe faptul că la iradiere cu lumină ultravioletă, aceștia suferă o α -scindare (reacțiile 2.42. și 2.43.) [101], cu formarea de radicali carbonil și fosfonil:

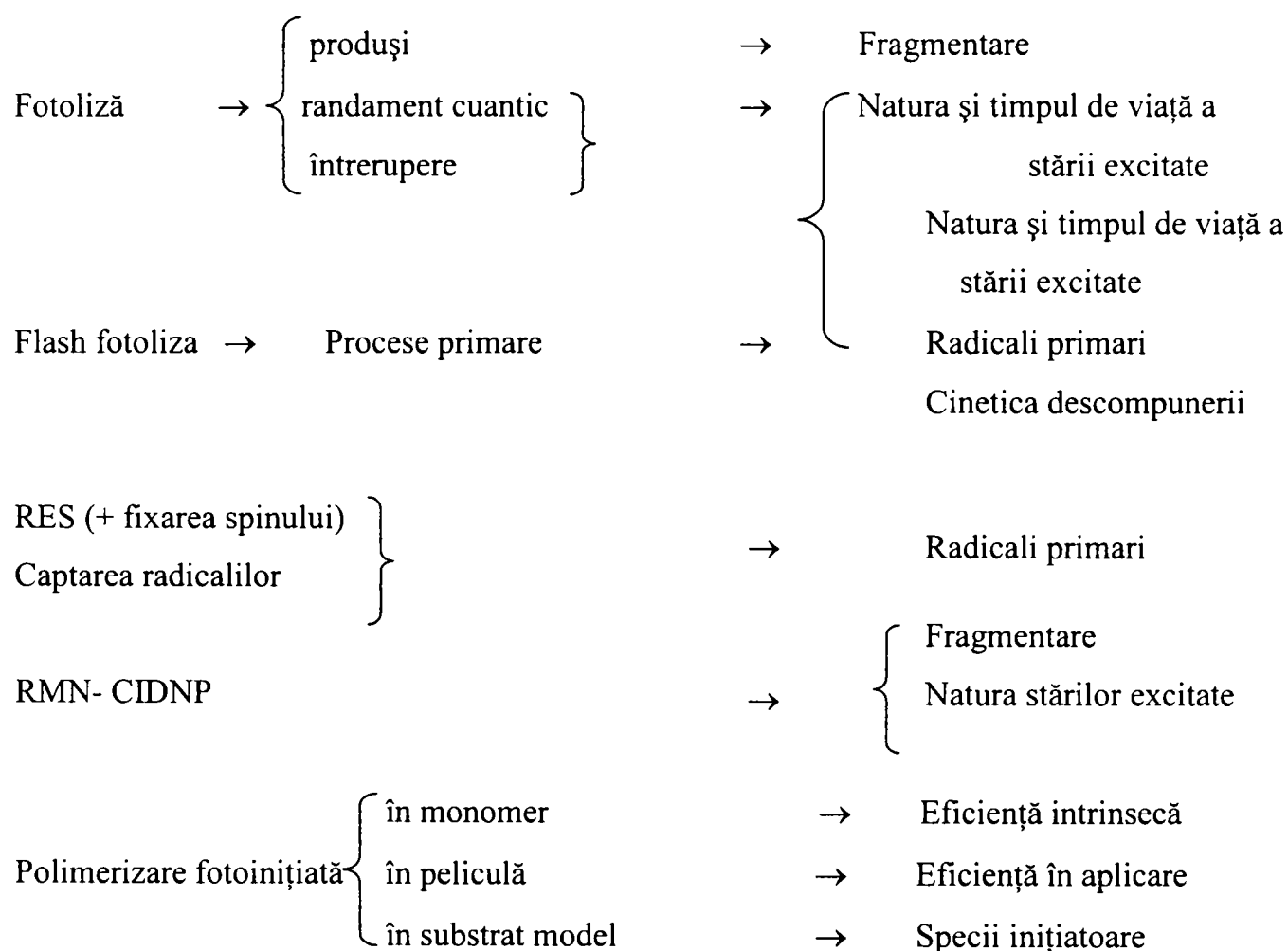


în care: R^1 = fenil mono-, di- sau trisubstituit cu CH_3 , CH_3O , halogen;

R^2, R^3 = metil, etil, ciclohexil fenil, fenil substituit.

Flash fotoliza se realizează prin iradierea cu lumină UV produsă de un laser de rubin, a unor soluții diluate ale acestor compuși, din care s-a îndepărtat oxigenul prin barbotare de argon purificat. Solvenții utilizați sunt ciclohexan, clorură de metilen sau metanol. Timpul de expunere este de 9-20 ns. S-au înregistrat spectrele de absorbție și de emisie ale produșilor care se formează, după diferite intervale de timp (50- 600 ns). De asemenea, s-a determinat randamentul cuantic al reacției de fotoliză, randamentul cuantic al formării tripletului și al α -scindării, timpul de viață a intermediarilor. Natura radicalilor formați s-a determinat prin metode spectroscopice- RES și spectroscopie de masă- sau prin gaz cromatografie. Se poate determina reactivitatea radicalilor carbonil și fosfonil față de monomerii olefinici precum și reactivitatea radicalilor fosfonil în funcție de natura substituenților.

În Schema 2.2. sunt prezentate metodele de studiu a mecanismului fotoinițierii.



Schema 2.2. Metode de studiu a polimerizării fotoinițiate.

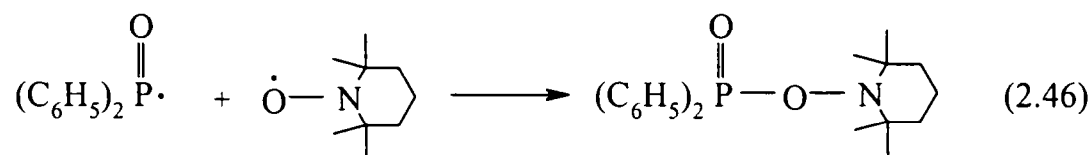
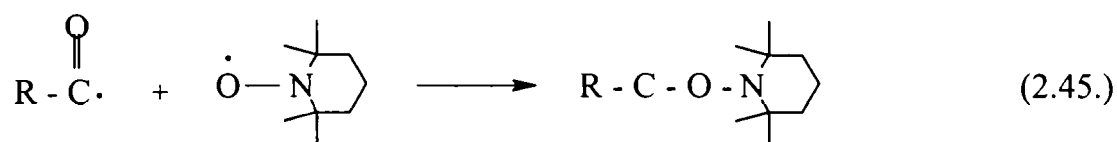
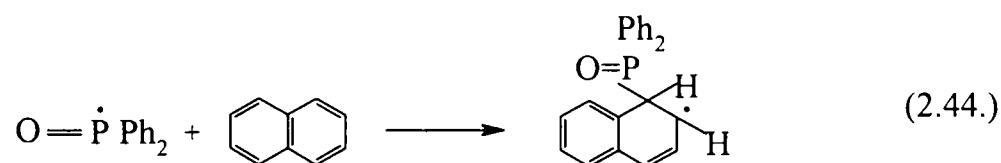
Astfel, în urma studiilor de fotoliză efectuate de W. Schnabel și colaboratorii [102-113], H.G. Hageman și colaboratorii [114- 123] și N.J.Turro și colaboratorii [124-132] s-a stabilit că în urma iradierii, acești compuși trec într-o stare excitată de singlet. Din această

stare, în funcție de natura substituenților la atomul de fosfor, se pot urma două căi de dezactivare:

- dezactivarea din starea de singlet prin scindarea legăturii P-C cu formarea de radicali carbonil și fosfonil;
- trecerea din starea de singlet în starea de triplet prin încrucișare intersistem, urmată de scindarea legăturii P-C.

Formarea radicalilor carbonil și fosfonil a fost pusă în evidență prin:

- *metode spectroscopice*: prin rezonanță electronică de spin (RES) [132] sau RES împreună cu metoda polarizării dinamice chimic indusă a electronului (CIDEP) [115, 126, 128, 133];
- *metode chimice*: prin captarea radicalilor cu naftalină (reacția 2.44.), [108, 109] sau prin captarea cu un radical stabil de nitroxil și anume cu 2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-oxil (reacțiile 2.45. și 2.46.) [115, 122, 123], urmată de identificarea produșilor obținuți:

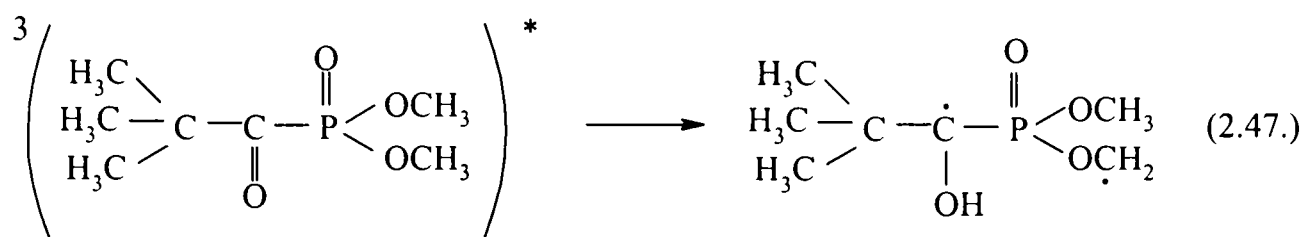


S-a stabilit, de exemplu, că în cazul pivaloildifenilfosfinoxidului calea predominantă de dezactivare este α -scindarea din starea de singlet, cu un randament cuantic $\Phi = 1$. [107] Benzoildialchilfosfonații nesubstituiți nu suferă α -scindare, deci nu prezintă activitate de fotoinițiere. [111]

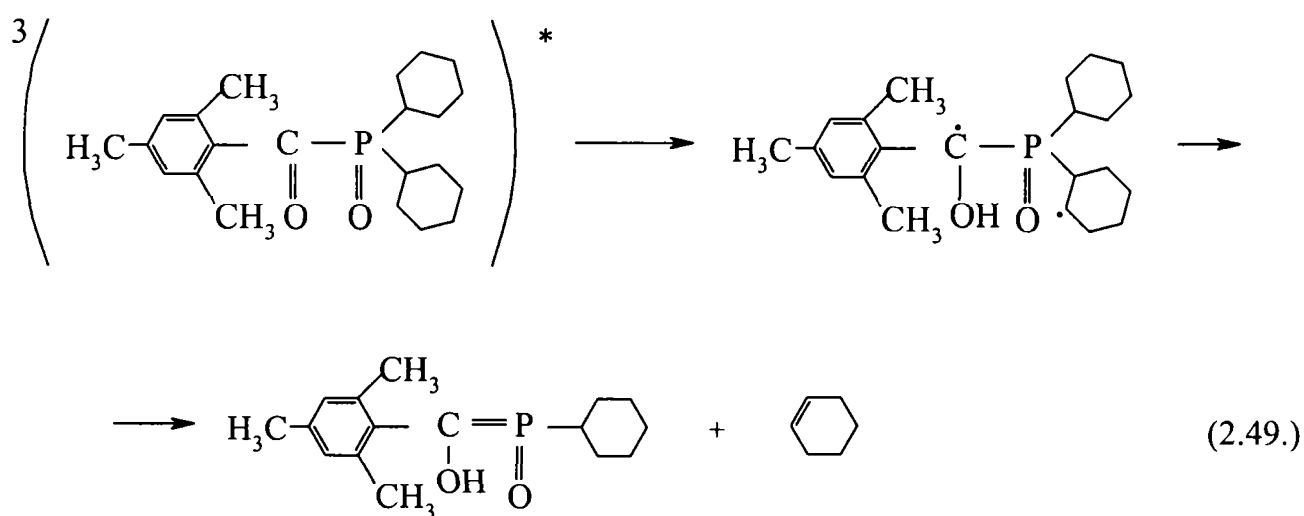
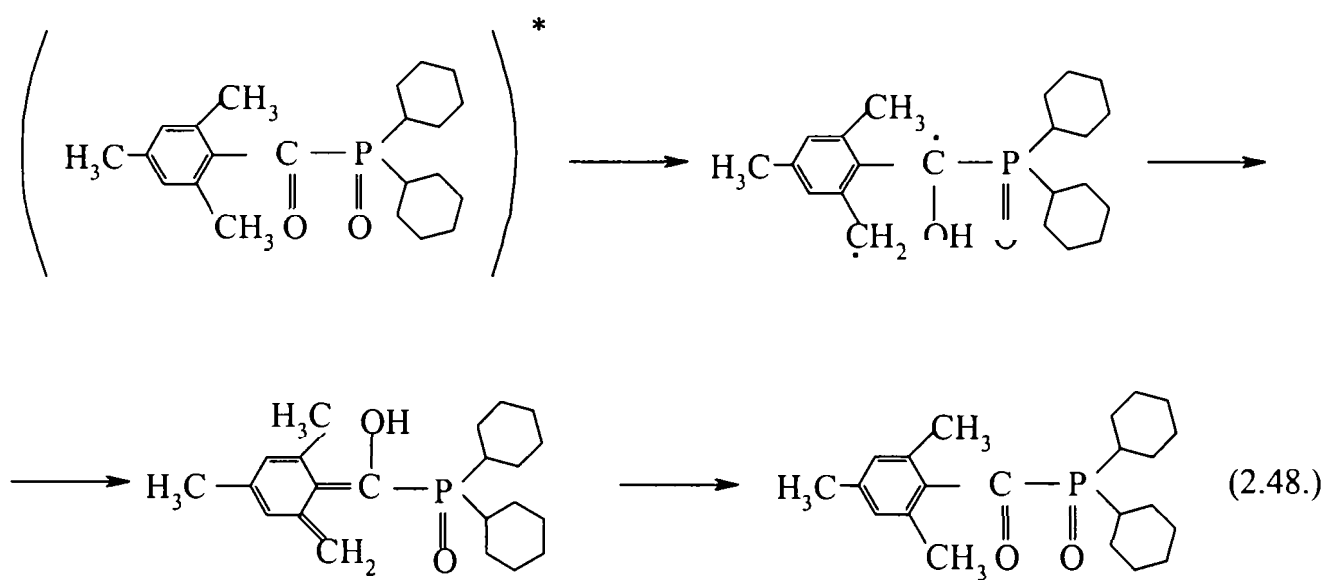
În cazul acilbenzoilfosfinoxidilor în care radicalul benzoil are o grupare metil în poziția *para* randamentul cuantic Φ este, de asemenea, egal cu 1. Dacă radicalul benzoil este nesubstituit sau are o grupare metil în poziția *orto*, randamentul cuantic este mai mic decât 1. [104]

În cazul unor acilfosfonați, ca de exemplu pivaloildimetilfosfonat și pivaloildietilfosfonatul, calea predominantă de dezactivare este din starea excitată de triplet,

stare din care are loc α -scindarea. De asemenea, s-au observat și reacții secundare și anume o eliminare intramoleculară de hidrogen, cu formarea unui biradical (reacția 2.47.):



În cazul 2,4,6- trimetibenzoildiclohexil fosfinoxidului, pe lângă reacția de formare a unui biradical, din starea excitată de triplet are loc și o reacție de enolizare, cu formarea unor compuși secundari instabili care, fie trec în forma inițială (reacția 2.48.), fie formează o ilidă (reacția 2.49.) [113,122]



Radicalii fosfonil generați prin α -scindarea acilfosfonaților și acilfosfinoxizilor sunt de aproximativ 100 ori mai reactivi decât radicalii carbonil generați prin această reacție [112, 118, 120, 121] La rândul lor radicalii fosfonil au reactivitate diferită față de monomeri, respectiv față de legătura C=C.

Radicalii fosfonil au o structură piramidală (Figura 2.1.) [129, 134], astfel încât electronul neîmperecheat este ușor accesibil reacțiilor. Diferența de reactivitate între radicalii fosfonil se poate explica prin volumul substituenților la atomul de fosfor. Astfel, în cazul substituenților dimetoxi- și dietoxi-, (radicali dialcoxifosfonil), structura tetraedrică este mai pronunțată. electronul neîmperecheat este mai ușor accesibil, în timp ce în cazul substituenților fenil (radicalul difenilfosfonil), mai voluminoși, structura tetraedrică este mai aplanată. [107, 128, 130]

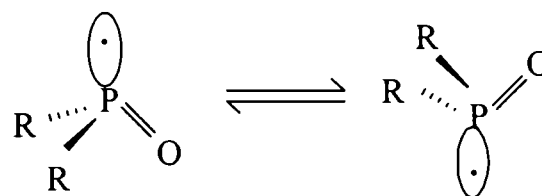


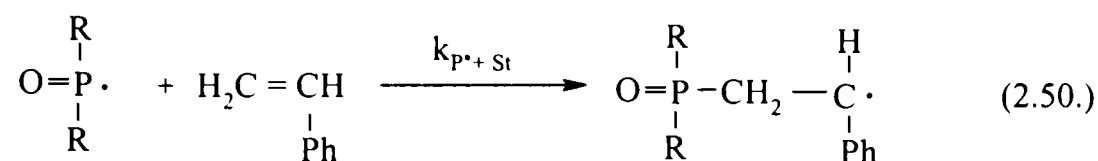
Figura 2.1. Radicalul fosfonil.

În legătură cu reactivitatea radicalilor fosfonil sunt interesante studiile RES efectuate de Kerr și colaboratorii [131] și Geoffroy și Lucken [134] care au determinat că raportul densităților de spin în orbitalii 3p și 3s ai fosforului în radicalii dialcoxifosfonil este $\rho_{3p}/\rho_{3s} \approx 3$ și în radicalii difenilfosfonil $\rho_{3p}/\rho_{3s} \approx 5,5$. Valoarea mai mică în primul caz indică o delocalizare pronunțată a electronului neîmperecheat în orbitalii sp^3 , în contrast cu cazul radicalilor difenilfosfonil, unde valoarea mai mare a raportului indică o delocalizare mică sau neglijabilă. Creșterea de la valoarea 3 la 5,5 s-a considerat că indică o structură tetraedrică mai aplanată a radicalului difenilfosfonil față de radicalul dialcoxifosfonil și reactivitatea mai mare a radicalilor dialcoxifosfonil poate fi explicată în termenii acestor diferențe structurale. Radicalii dialcoxifosfonil cu o pronunțată delocalizare a electronului neîmperecheat sunt mai reactivi decât radicalii difenilfosfonil cu o delocalizare neglijabilă.

S-a determinat că în cazul radicalilor dialcoxifosfonil, reactivitatea este de 3- 4 ori mai mare decât în cazul radicalilor difenilfosfonil față de monomerii stiren și metacrilonitril. [103]

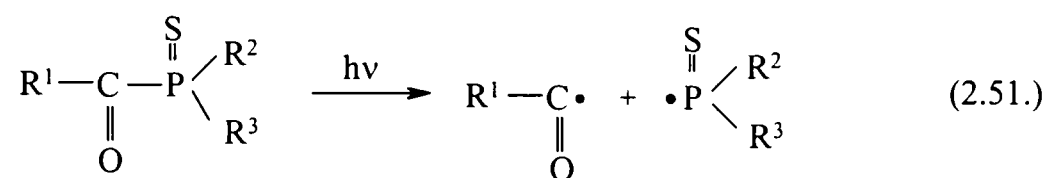
Totuși în practică acilfosfonații sunt mai puțin reactivi decât acilfosfinoxizii corespunzători. În studii comparative, acilfosfinoxizii au fost mai reactivi atât la polimerizarea în masă cât și la polimerizarea în pelicule. [135]

Radicalii fosfonil și carbonil pot reacționa cu stirenul formând radicali aduct de stiril (reacția 2.50.) detectabili printr-o bandă de absorbție destul de intensă cu $\lambda_{\max} = 322$ nm.



Constanta de viteză a reacției 2.50. este de 100 ori mai mare decât constanta de viteză a reacției radicalului carbonil cu stirenul. Prin urmare, reacțiile radicalilor carbonil cu stirenul pot fi neglijate. [107]

În cazul acilfosfinsulfurilor, prin iradierea acestora cu lumină UV, are loc o α -scindare cu formarea de radicali tiofosfonil și carbonil (reacția 2.51.): [113]



Radicalii tiofosfonil sunt mai puțin reactivi decât radicalii fosfonil de 10 până la 30 de ori, față de diferiți compuși olefinici. În principal, diferențele de reactivitate se pot datora atât factorilor geometrici, cât și diferențelor de distribuire a densității electronice în cei doi radicali. [112] Cu privire la efectele sterice, s-ar putea nota faptul că reactivitatea mare a radicalilor fosfonil s-a explicat prin structura sa tetraedrică mai pronunțată decât a radicalului tiofosfonil, astfel fiind favorizată accesibilitatea reactantului care se apropie. [102]

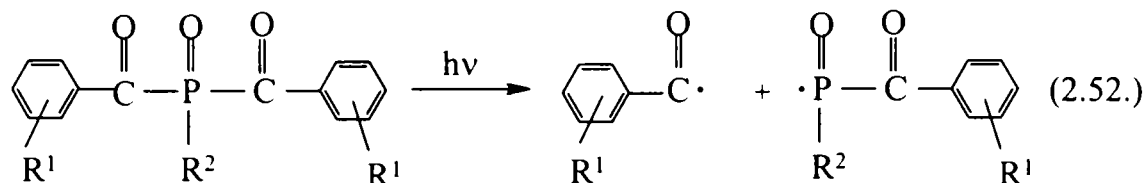
2.2.3.3. Fotoliza fotoinițiatorilor ce conțin fosfor în moleculă

1. Compuși de tip acilfosfonil (acilfosfinoxizi și acilfosfonați).

După cum s-a arătat anterior, la iradiere cu radiație ultravioletă, compușii de tip acilfosfonil suferă o scindare homolitică a legăturii P-C (reacțiile 2.42., 2.43., 2.51.).

2. Compuși de tip acilbisfosfonil

La iradierea cu UV, bisacilfosfinoxizii suferă o reacție de α -scindare (reacția 2.52.) cu formarea de radicali carbonil și acilfosfonil [126, 127, 136-139] Fotoliza compușilor de tip bisacilfosfinoxizi a fost subiectul a numeroase studii efectuate de N.J. Turro și colaboratorii.

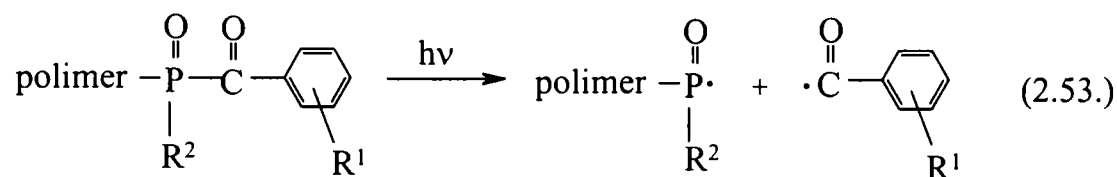


în care: R¹ = fenil mono-, di- sau trisubstituit cu clor, C₁-C₄ alchil, C₁-C₄ alcoxi;

R² = C₁- C₈ alchil, ciclopentil sau ciclohexil, fenil, fenil mono-, di- sau trisubstituit cu halogen, alchil, alcoxi.

Reacția de α-scindare are loc din starea excitată de triplet. [140]

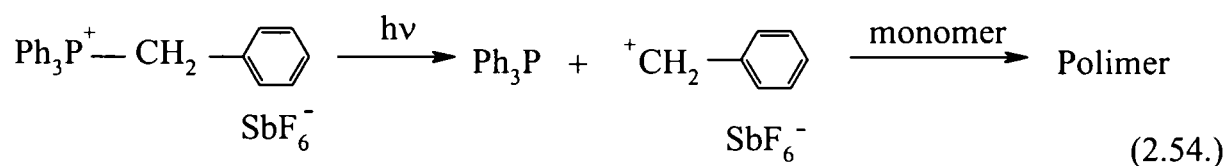
Bisacilfosfinoxizii sunt fotoinițiatori foarte eficienți deoarece ei pot produce patru radicali, fiecare dintre ei fiind un inițiator eficient. De exemplu, după adăugarea radicalului acilfosfonil la dubla legătură C=C din monomer se formează o unitate de monoacilfosfinoxid, situată la capătul unui lanț polimeric în creștere. Această grupare poate suferi o a doua reacție de α-scindare cu formarea altor radicali carbonil și fosfonil (reacția 2.53.) [141] Diferența de reactivitate dintre radicalul fosfonil și acilfosfonil este de circa 2-6 ori în favoarea radicalului fosfonil. [128]

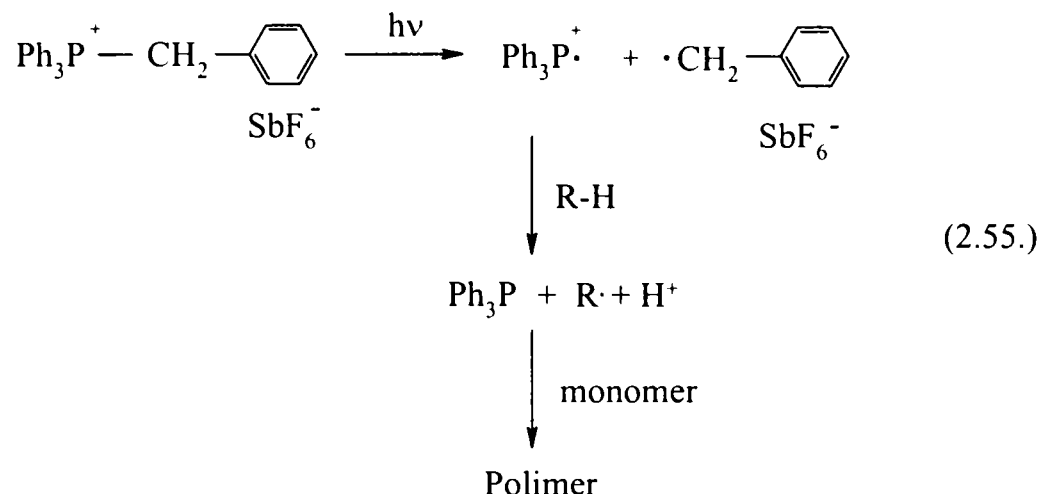


3. Săruri de fosfoniu

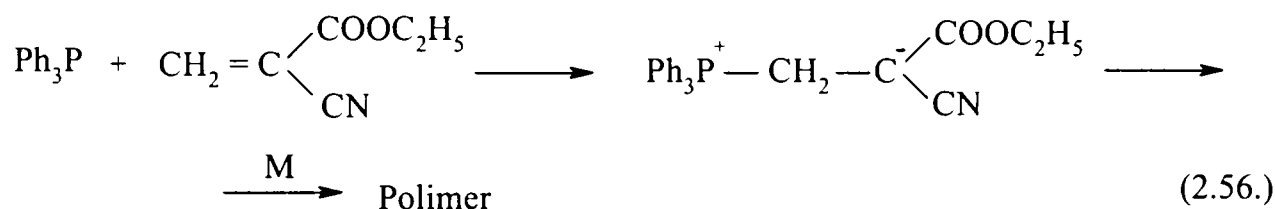
La iradiere UV, legătura P –C din sărurile de fosfoniu se poate scinda atât heterolitic [142] cât și homolitic. [143] Scindarea heterolitică generează un cation benzil și trifenilfosfină. (reacția 2.54.), iar cea homolitică generează un radical benzil și un radical cation de trifenilfosfoniu. (reacția 2.55.):

Scindare heterolitică





Într-un caz particular, trifenilfosfina rezultată în reacția 2.55. se presupune că este cea care inițiază fotopolimerizarea cianacrilatului de etil (reacția 2.56.) [144]:

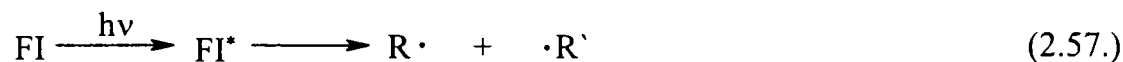


2.2.4. Mecanismul reacției de polimerizare radicalică fotoinițiată

Un radical liber produs fotochimic va iniția polimerizarea monomerilor olefinici cum ar produce un radical liber obținut pe alte căi, de exemplu prin inițiere termică sau printr-un sistem de cataliză redox.

Polimerizarea radicalică inițiată fotochimic reprezintă o suită de reacții având trei etape distincte și anume: inițierea, propagarea (creșterea lanțului) și întreruperea. [145]

1. Inițiere (reacția 2.57.)



Viteza de inițiere v_a poate fi exprimată ca viteza de formare a părții de fotoinițiator în stare excitată FI^* care participă la inițiere și care inițiază reacția. Această viteză este dată de numărul de fotoni absorbiți de fotoinițiator pe unitatea de timp și pe unitatea de volum (relația 2.1.).

$$v_a = 2 \phi I_a \quad (2.1.)$$

în care: v_a = viteza reacției de fotoinițiere;

ϕ = randamentul cuantic al reacției de inițiere;

I_a = intensitatea luminii incidente, $I_a = I_0(1 - e^{-\epsilon lc})$

Relația arată că viteza de inițiere crește proporțional cu intensitatea luminii incidente I_0 , dar nu crește proporțional cu concentrația de fotoinițiator, c . Când concentrația crește, intensitatea absorbită descrește exponențial pe unitatea de grosime și de suprafața expusă inițial și, deci, când densitatea optică crește putem constata că, există o relație de proporționalitate inversă între concentrația de fotoinițiator și grosimea filmului care trebuie polimerizat. Astfel pentru un film de 50 μm intensitatea absorbită este de 10 ori mai mică decât pentru un film de 5 μm ; viteza de inițiere este de 10 ori mai mică. Se poate crește viteza de inițiere crescând concentrația de fotoinițiator din sistem, dar aceasta se va face în detrimentul penetrării luminii. [146]

O soluție satisfăcătoare poate fi utilizarea unui fotoinițiator care dă fotoproduși ce au o absorbție mai puțin importantă decât fotoinițiatorul, la lungimea de undă utilizată. În acest caz, absorbția se va diminua în timpul perioadei de expunere. Pentru filme subțiri este de preferat să se folosească fotoinițiatori cu absorbție mai mare.

Necesitatea de a lucra cu concentrații mici de fotoinițiatori conduce la folosirea unor surse de intensitate luminoasă ridicată. Acest tip de sursă este de asemenea indicată din punctul de vedere al uniformității procesului de reticulare.

Reacția 2.57. constă în formarea de radicali liberi prin scindarea homolitică a moleculei de fotoinițiator în doi radicali identici sau diferiți. Faza secundă a etapei de inițiere, adică inițierea propriu-zisă, constă în adăugarea radicalului format la prima moleculă de monomer, cu formarea particulei ce inițiază creșterea lanțului (reacția 2.58.):



Viteza de inițiere v_i este dată de relația 2.2. :

$$v_i = k_i [R\cdot][M] \quad (2.2.)$$

2. Propagare

Procesul de creștere a lanțului sau propagarea constă în adăugarea succesivă la $R - M\cdot$ a unui mare număr de molecule de monomer. La fiecare adăugare se formează un nou radical de aceeași natură ca și cel precedent, însă mai lung cu o unitate monomeră. În mod schematic reacțiile succesive de adăugare se pot reprezenta prin reacțiile 2.59.-2.61.:



sau în formă generală:



Viteza reacției de propagare, v_p , este dată de relația 2.3.:

$$v_p = k_p [R \cdot][M] \quad (2.3.)$$

În care: k_p = constanta de viteză a reacției de propagare;

$[R \cdot]$ = concentrația tuturor radicalilor din sistem;

$[M]$ = concentrația monomerilor.

3. Întrerupere

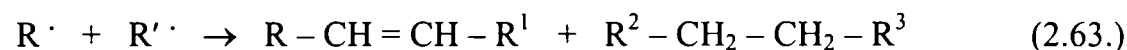
Într-un anumit moment al reacției se produce întreruperea creșterii lanțului. Această întrerupere, însoțită de distrugerea centrilor activi de tip radical, se realizează printr-o reacție bimoleculară între radicali.

Întreruperea se poate face prin: (reacțiile 2.62.-2.63.)

- recombinare



- disproporționare (reacția 28):



Reacția de întrerupere se poate reprezenta, în general prin reacția 2.64.:



Viteza reacției de întrerupere v_i este dată de relația 2.4.:

$$v_i = 2k_i [M \cdot]^2 = v_i \quad (2.4.)$$

în care: k_i = constanta reacției de întrerupere este dată de relația 2.5.:

$$k_i = k_{i,r} + k_{i,d} \quad (2.5.)$$

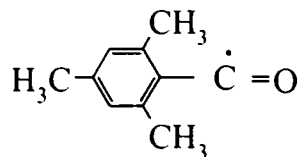
în care: $k_{i,r}$ și $k_{i,d}$ sunt constantele de viteză ale reacțiilor de întrerupere prin recombinare, respectiv prin disproporționare.

În teoria polimerizării de mare importanță este timpul de viață al radicalilor și al macroradicalului care crește. Timpul de viață al radicalilor reprezintă timpul mediu între inițierea lanțurilor de radicali și anihilarea lor ulterioară prin reacții de întrerupere.

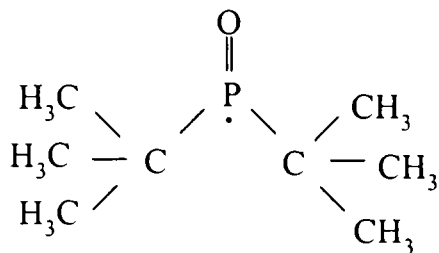
Reactivitatea radicalilor depinde de proprietățile de stabilizare datorate grupelor funcționale din vecinătatea atomului căruia îi aparține electronul neîmperecheat sau datorate împiedicării sterice.

Exemple de radicali împiedicați steric sunt:

- radicalul 2,4,6-trimetilbenzoil:



- radicalul di-*tert*-butilfosfonil:



2.3. METODE DE DETERMINARE A EFICIENȚEI FOTOINIȚIATORILOR

2.3.1. Introducere

Un avantaj al polimerizării fotoinițiate este rapiditatea sa. Dezvoltarea actuală a tehnologiei de întărire la UV a peliculelor a determinat dezvoltarea metodelor experimentale care să permită monitorizarea *in situ* a reacțiilor rapide de polimerizare fotoinițiată în timp real. Pentru a avea un control bun al proceselor de polimerizare fotoinițiată este foarte important de a cunoaște parametrii cinetici cum ar fi: viteza de polimerizare, randamentul cuantic, energia de activare etc. Mai multe metode au fost folosite pentru a determina gradul de avansare al reacției. Metodele analitice utilizate în mod curent în studiul reacțiilor de polimerizare fotoinițiată pot fi clasificate în două categorii: metode discontinue și metode continue.

2.3.2. Metode discontinue

Metodele discontinue de măsurare a modificărilor chimice care au loc la expunerea la radiație UV de intensitate mare a formulărilor polimerizabile sunt spectroscopia IR, spectroscopia fotoacustică, gravimetria, analiza mecanică dinamică, senzormetria. Primele trei metode pot fi utilizate la determinarea vitezei de polimerizare și se bazează pe determinarea cantității de monomer nereacționat, dar ele, deși sunt precise, durează mult în raport cu timpul de măsurare impus de reacții.

- Spectroscopia IR este o metodă care se aplică unui mare număr de monomeri fotosensibili și urmărește dispariția funcțiilor reactive din monomerul studiat. [147- 150]

Conversia realizată după un anumit timp de expunere se poate calcula direct cu relația 2.5.:

$$x = 1 - (A_\lambda)_t / (A_\lambda)_0 \quad (2.5.)$$

în care: $(A_\lambda)_0$ și $(A_\lambda)_t$ sunt valorile absorbanelor probei la timpul zero și după un anumit timp de iradiere, la o anumită lungime de undă, caracteristică grupării funcționale, în spectrul IR. Variația conversiei în funcție de timpul de iradiere se obține prin reprezentarea grafică $x = f(t)$. Limitările acestei metode sunt: necesitatea efectuării măsurătorilor la IR după fiecare timp de expunere la UV, nu există întotdeauna concordanță în procesul de polimerizare între momentul încetării expunerii la UV și măsurătorile la IR, deoarece poate apărea procesul de postpolimerizare (polimerizarea odată inițiată poate continua și după încetarea expunerii la UV), există problema suportului utilizat pentru expunerea probei la IR a unui sistem care reticulează.

- Spectroscopia fotoacustică se bazează pe faptul că atunci când raza de lumină lovește un eșantion, este generat un semnal fotoacustic proporțional cu absorbanta eșantionului. Procesul de relaxare neradiativ dă naștere unei unde termice având aceeași frecvență cu a radiației incidente. Variația periodică a temperaturii la suprafața eșantionului generează o undă acustică care este detectată prin intermediul unui microfon. Intensitatea este direct legată de absorbanta, spectrele UV și IR putând fi înregistrate. Această tehnică poate fi utilizată la analiza peliculelor acrilice obținute prin întărire la UV, urmărind fie dispariția monomerului fie dispariția fotoinițiatorului. [151, 152]

- Gravimetria (fracția de gel) este o metodă de evaluare a gradului de avansare a reticulării și constă în măsurarea cantității de produs insolubil format după expunerea la UV. Aceasta se poate realiza prin măsurarea fracțiunii sol/gel. Este o metodă calitativă. Ea poate fi folosită împreună cu spectroscopia IR; astfel măsurarea fracției de gel permite corelarea insolubilității cu gradul de avansare al reacției. Se poate determina cantitatea de monomer nereacționat. [153]

- Analiza mecanică dinamică este o metodă calitativă și constă în măsurarea modificărilor proprietăților mecanice ale unei pelicule depuse pe un suport mobil și iradiată. [154] Metoda va prezentată mai amplu și aplicată în partea experimentală a acestei lucrări.

- Senzorimetria este o metodă calitativă care constă în expunerea la UV a unei microcapsule ce conține monomerul, fotoinițiatorul și un pigment incolor. Apoi capsula este strivită pe o hârtie specială fotosensibilă (hârtie fotografică). Densitatea de culoare a imaginii obținute este direct legată de cantitatea de monomer care nu a reacționat. Este o metodă calitativă. [155, 156]

2.3.3. Metode continue

Metodele continue, în timp real, de determinare a modificărilor fizice și chimice induse prin iradiere cu lumină UV. Metodele care permit urmărirea modificărilor fizice sunt: dilatometria, interferometria, fotocalorimetria diferențială și spectroscopia IR în timp real (real time infrared spectroscopy RTIR).

- Dilatometria se bazează pe măsurarea și înregistrare continuă a contracției de volum a unei formulări fotosensibile supuse iradierii, în funcție de timp. Se presupune că contracția de volum este direct proporțională cu conversia, iar viteza de polimerizare poate fi determinată din curba contracției de volum în funcție de timp. Se consideră că la încetarea iradierii conversia este de 100% (condiție care nu este respectată în cazul monomerilor multifuncționali) [157]

- Interferometria se bazează pe faptul că reticularea formulării iradiată la UV provoacă o contracție și aceasta duce la creșterea indicelui de refracție. [158]

Pentru investigarea reacțiilor de polimerizare fotoinițiată se utilizează în mod curent fotocalorimetria diferențială (DPC) și spectroscopia în infraroșu în timp real (RTIR).

- Metoda DPC va fi prezentată în partea experimentală a acestei lucrări și aplicată compușilor sintetizați.

- Metoda RTIR este prezentată în cele ce urmează ca o metodă alternativă la DPC.

Metoda RTIR oferă o rezoluție adecvată și are capacitate analitică pentru observarea și analizarea reacțiilor de întărire fotoinițiate. După studiile inițiale efectuate de Decker și colaboratorii [159, 160] care a utilizat un spectrometru IR dispersiv modificat, metoda a devenit uzuală și larg utilizată.

RTIR este o metodă unanim acceptată ca o tehnică multilaterală și puternică pentru urmărirea cantitativă a proceselor de întărire fotoinițiate care au loc în timp de milisecunde. Datorită rezoluției înalte a acestei metode, experimentele de întărire pot fi proiectate și realizate în condiții experimentale care sunt foarte aproape de cele ce se realizează în condiții tehnice. Astfel, simularea unor procese de întărire reale în laborator devine posibilă și RTIR poate fi utilizată ca un instrument ușor și eficient pentru optimizarea acestora. Simularea poate acoperi și domenii cum ar fi găsirea unor noi formulări pentru întărire la UV, proiectarea condițiilor de iradiere potrivite, găsirea dozei de iradiere cerută sau efectul altor parametri în timpul întăririi la UV, cum ar fi temperatura, caracterizarea profilului de întărire și anume întărirea în adâncime.

În studiul reacțiilor de polimerizare fotoinițiată prin metoda RTIR, se urmărește banda vibrației de deformare a legăturii $\text{CH}_2=\text{CH}-$ din monomer la 810 cm^{-1} . În urma polimerizării, această grupare se consumă, iar banda de absorbție a acestei legături din spectrul IR se diminuează în timp până la dispariție. Rezultatele arată că această grupare reacționează în decursul a câtorva secunde.

În ceea ce privește studiul reacției de polimerizare fotoinițiată la pelicule, există dezavantajul că proba este ținută vertical față de raza spectrometrului. Prin urmare, formularea reactivă trebuie să aibă o vâscozitate suficient de mare sau să fie acoperită cu o folie de polimer transparentă, cu scopul de a asigura constantă grosimea peliculei în timpul experimentului. De aceea, metoda devine restrictivă în cazul investigațiilor la temperaturi mari sau la formulări cu vâscozitate mică.

Aceste limitări pot fi evitate prin înregistrarea spectrelor prin metoda reflexiei totale atenuate (ATR – attenuated total reflection). Tehnicile ATR permit depunerea formulării ca un film subțire, de grosime cunoscută, pe o unitate - un cristal - de diamant, germaniu sau seleniură de zinc, având dimensiunile de $2 \times 2\text{ mm}$. Astfel, filmul este studiat orizontal și iradiat omogen, adică în direcția de orientare utilizată în mod curent la întărirea la UV. După întărire pelicula poate fi detașată ușor de pe cristal. Măsurătorile se pot realiza și la temperaturi ridicate.

În mod uzual, întărirea la UV a peliculelor se realizează în mediul ambiant. Dacă proba este depusă pe cristal (metoda ATR), doar oxigenul dizolvat în probă este relevant pentru inhibiția reacției.

Prin metoda fotocalorimetriei diferențiale și prin spectroscopia IR în timp real, cercetările au fost axate pe studiul cineticii și mecanismului reacției de fotopolimerizare [161-167]. RTIR s-a utilizat pentru caracterizarea din punct de vedere al reactivității, a unor monomeri și oligomeri [168, 169] și al eficienței unor fotoinițiatori [170]. S-a studiat influența temperaturii asupra reacției de fotoinițiere [171-173], influența iradierii [174-178], profilul întăririi în adâncime [179].

2.4. UTILIZĂRI

Acilfosfinoxizii, acilfosfonații și derivații lor, bisacilfosfinoxizii și bisacilfosfonații sunt fotoinițiatori eficienți pentru polimerizarea monomerilor olefinici. Acești compuși pot fi utilizați la întărirea materialelor fotopolimerizabile, în particular pentru straturi de acoperire transparente sau de culoare albă, fără ca acestea să se îngălbenească în timp.

Un sistem fotopolimerizabil este compus din monomer/ oligomer, fotoinițiator și aditivi cum ar fi: pigmenți, coloranți, antioxidanți, acceleratori, agenți de dispersie, agenți de uscare, stabilizatori. Materialele fotopolimerizabile conțin fotoinițiatorul în concentrație de 1- 5% în greutate față de monomer, concentrație care variază în funcție de natura materialului polimerizabil. În particular s-au obținut efecte sinergice prin includerea în sistemul de fotopolimerizare, alături de fotoinițiatorul cu fosfor, a unor fotoinițiatori de tip cetone sau cetali aromatici: benzofenonă, α -hidroxiiizobutirofenonă, benzildimetilcetal sau tioxantonă.

Pe plan internațional, producția la scară industrială a fotoinițiatorilor ce conțin fosfor în moleculă, este reprezentată în special de firmele BASF și Ciba- Geigy.

Astfel, acilfosfinoxizii, cum ar fi 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfinoxidul (Lucirin TPO) și 2,4,6-trimetilbenzoil dietilfosfinatul (TPEO) sunt produse comerciale ale firmei BASF de largă utilizare. De asemenea, firma Ciba- Geigy produce și bisacilfosfinoxizi și anume bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfinoxid și bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil fosfinoxid, care sunt fotoinițiatori eficienți mai ales cu adaos de 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-onă (HK).

Tehnicile fotochimice s-au dezvoltat mult în ultimii 15- 20 ani, cu aplicare în domeniul industrial. În particular, fotopolimerizarea se aplică straturilor de acoperire subțiri (grosimi 10-50 μm), cum ar fi cele utilizate în industria microelectronică, în domeniul

cernelurilor tipografice sau în domeniul etichetelor autocolante. De asemenea, fotopolimerizarea se aplică și straturilor de grosimi mai mari (50- 200 μm), deoarece tehnologia fotochimică prin stratificare permite utilizarea lor în industria mobilei, în stomatologie sau în construcții.

În literatura de specialitate este prezentată o gamă largă de sisteme de polimerizare cu întărire la UV, cu ajutorul fotoinițiatorilor cu fosfor, cu diferite utilizări. Astfel, produsul Lucirin TPO (2,4,6-trimetilbenzoildifenil fosfinoxid) se utilizează la întărirea la UV a poliesterilor nesaturați pentru straturi de acoperire pentru lemn [180, 181], în industria microelectronică pentru plăci de circuite imprimate [182], la straturi de acoperire protectoare pe bază de polietilenă pentru tuburi de oțel [183], la straturi de acoperire pe bază de acrilat rezistente la intemperii [184, 185], în compoziția cernelurilor tipografice [186] la straturi de acoperire pe bază de poliuretan- polimetacrilat pentru fibre optice [187, 188], la straturi de acoperire rezistente la solvenți și abraziune (vopsele de automobile, marcaje rutiere) [189-191], ca adeziv pentru discuri optice (TPO cu adaus de amine) [192], la întărirea lianților utilizați la producerea hârtiei abrazive [193], în domeniul imaginilor colorate cauciucate [194], la straturi de acoperire pentru plăci conductoare [195], în industria mobilei [196].

Un sistem de fotoinițiere format din TPO în combinație cu o α - hidroxipropil- sau α -hidroxibutirofenonă se utilizează la întărirea straturilor de acoperire pe bază de compozite termoplastice rezistente la abraziune [197], la cerneluri tipografice și lăcui [198], la vopsele acrilice pentru plăci aglomerate de rumeguș, în care sistemul de fotoinițiere TPO și cetonă este sub formă de complex molecular [199].

Din categoria bisacilfosfinoxidilor, bis(2,4,6- trimetilbenzoil)fenilfosfinoxidul (BAPO) sau bis(2,4,6-trimetilbenzoil)(2-metil-prop-1-il) sunt produși comerciali (BASF) utilizați la întărirea straturilor de acoperire cu grosimi de până la 2 mm cu ajutorul luminii albe ($\lambda > 400 \text{ nm}$) [200], la lacuri transparente pentru lemn [201], la sisteme nesaturate etilenice apoase utilizate la cerneluri [202, 203], la straturi de acoperire pentru metal [204], la acoperirea fibrelor optice (cu adaus de amine) [205, 206], în domeniul stomatologic [207-210], la substraturi pe bază de metacrilat-izocianat [211], la obținerea de bloccoplimeri. [212]. Bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfinoxidul se utilizează de exemplu la obținerea de co-oligomeri acrilici cu $M_w=1000- 20000$. [213] Rezultate bune la întărirea la UV a straturilor de acoperire s-au obținut cu amestecuri de acilfosfinoxizi și bisacilfosfinoxizi (de exemplu TPO și BAPO). [214, 215]

În literatură este menționată utilizarea acilfosfonaților domeniul medicinei, având proprietăți biologice. Acești compuși pot influența metabolismul osos și calcifierea țesuturilor, sunt activi în sistemul nervos central. [216, 217] Este menționată inhibiția *in vivo* și *in vitro* a formării și dizolvării hidroxiapatitei de către biacilfosfonați și bishidroiminofosfonați. [218, 219] De asemenea, ei prezintă activitate antivirală [220]. S-au sintetizat noi tipuri de bisacilfosfonați cu posibilități de aplicare ca inhibitori a matricilor de metaloproteaze implicate în tumori sau ca și chemosensibilizatori în bolile hematologice. [221]

CONCLUZII

Studiul de literatură arată că polimerizarea fotoinițiată este o metodă modernă de polimerizare cu largi aplicații industriale și cu posibilități de dezvoltare în viitor. De asemenea, sistemele de fotoinițiere ce conțin compuși ai fosforului au câștigat un loc binemeritat în aplicarea lor industrială.

Sinteza fotoinițiatorilor ce conțin unul sau doi atomi de fosfor, de tip acil- și acilbisfosfonat sau fosfinoxid, se bazează pe o reacție cunoscută în chimia fosforului și anume reacția Michaelis-Arbuzov, o reacție accesibilă atât din punct de vedere al reactanților cât și al metodei de lucru.

Reacțiile de polimerizare fotoinițiată sunt reacții foarte rapide. Ele se pot desfășura în câteva fracțiuni de secundă la temperatura ambiantă. Acest lucru este avantajos, dar presupune dezvoltarea unor metode adecvate de urmărire a acestor procese rapide. Metodele moderne utilizate pentru urmărirea desfășurării proceselor de polimerizare fotoinițiată (RTIR și DPC) sunt metode continue, în timp real ce permit determinarea modificărilor fizice și chimice ale sistemelor în timpul iradierii și influența diferiților parametri asupra procesului de polimerizare.

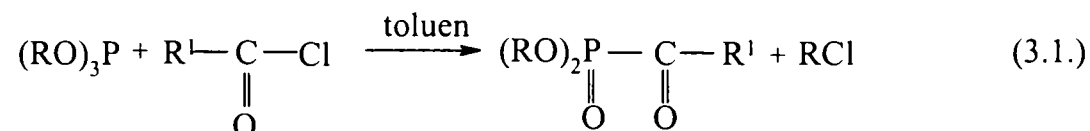
3. CONTRIBUȚII LA SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA ACILFOSFONAȚILOR ȘI ACILFOSFINOXIZILOR

Justificarea alegerii compușilor cu fosfor ce pot fi utilizați ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică se bazează pe faptul că acești compuși s-au dovedit a fi fotoinițiatori eficienți de polimerizare a unui număr mare de monomeri olefinici. Obținerea lor nu implică condiții de reacție deosebite, sunt compuși stabili în timp, au solubilitate bună în sistemele fotopolimerizabile și sunt utilizați cu succes la scară industrială.

În această lucrare este prezentată sinteza unor compuși cu fosfor din clasa acilfosfonaților, acilbis(dialchilfosfonaților), acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor) și aplicarea lor ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică a unor acilați și polieșteri nesaturați nemenționați în literatură.

3.1. SINTEZA ACILFOSFONAȚILOR

Au fost sintetizați acilfosfonați prin reacții de tip Michaelis-Arbuzov, ca parteneri de reacție folosindu-se compuși ai fosforului trivalent, trialchilfosfiți, și diferite cloruri ale acizilor mono- și dicarboxilici aromatici, conform reacției 3.1.:



în care: R = alchil;

R¹ = aril, aril substituit.

Aproape toți fosfiții alifatici sunt susceptibili să participe la o reacție Michaelis-Arbuzov. Reactivitatea lor descrește cu R în următoarea ordine (relația 3.1): [222]



3.1.1. Reactivi

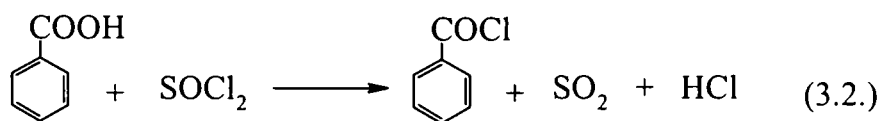
În studiul experimental, pentru obținerea acilfosfonaților au fost utilizate următoarele substanțe:

- cloruri ale acizilor mono- și dicarboxilici aromatici, obținute în laborator, prin reacția dintre acizi carboxilici aromatici mono- sau disubstituiți și clorură de tionil;
- trialchilfosfiți.

Deoarece în cazul acilfosfonaților și acilfosfinoxizilor în care nucleul benzenic legat de gruparea carbonil nu este substituit, nu are loc α -scindarea [105], s-au utilizat cloruri acide substituie.

3.1.2. Sinteza de cloruri ale acizilor mono- și dicarboxilici

Clorurile acide ale acizilor carboxilici aromatici se pot obține cu randamente convenabile utilizând fie penta- fie tricolorura de fosfor sau clorura de tionil. Varianta cu pentaclorură este de evitat atunci când există alte posibilități datorită formării oxiclurii de fosfor (toxică și inflamabilă) și e recomandabilă atunci când punctele de fierbere ale clorurii acide rezultate și a oxiclurii de fosfor (p.f.=105.3⁰C) sunt suficient de diferite. Utilizarea tricolorurii de fosfor este limitată la obținerea clorurilor acide ale acizilor alifatici, în cazul celor aromatici obținându-se o serie de anhidride mixte (între acidul carboxilic și acidul fosforos) [223, 224] Cea mai avantajoasă metodă în cazul obținerii clorurilor acide este cea cu clorură de tionil (reacția 3.2.), deoarece produșii secundari de reacție sunt gazoși și se pot elimina continuu, iar excesul de clorură se poate îndepărta prin distilare la o ușoară depresiune (p.f.=78,8 °C/746mm Hg) [225]. Folosirea unui mic exces de clorură elimină posibilitatea formării de anhidride. În general, se lucrează la raport molar acid: clorură de tionil 1 : 1,5 pentru fiecare grupare carboxilică. [226].



Mod de lucru (general): Într-un balon de 250 ml cu trei găuri prevăzut cu agitator magnetic, termometru și refrigerent ascendent (nota 1) se încarcă 0.5 mol de acid carboxilic aromatic și 0.75 moli de clorură de tionil, raport molar 1:1,5 (nota 2). Se pornește agitarea urcându-se treptat temperatura până când amestecul de reacție refluxează ușor. Se menține agitarea și încălzirea până când degajarea de HCl și SO₂ devine foarte slabă. Se răcește masa de reacție la aproximativ 30 °C după care se montează refrigerentul descendent și se racordează la trompa de vid (30 – 50 mm Hg.). Se ridică ușor temperatura (la început se degazează la temperatura de 30 °C resturile de HCl și SO₂) pentru îndepărtarea excesului de clorură de tionil nereacționată colectându-se lichidul într-un balon gradat în prealabil. Când picurarea clorurii nereacționate devine sporadică se adaugă cca 50 ml de tetraclorură de carbon (nota 3) și apoi se continuă distilarea până când 80% din tetraclorura adăugată a fost îndepărtată. Conținutul balonului de reacție se toarnă într-un vas Erlenmeyer și se închide etanș. Clorurile acide precipită după 1 oră la rece. Se filtrează rapid (nota 4) iar precipitatul este spălat cu o cantitate minimă de tetraclorură de carbon (răcită la 0 °C), iar apoi urmele de tetraclorură sunt antrenate prin spălare cu eter de petrol (răcit la 0 °C). Precipitatul ușor "umed" este apoi uscat în exicator peste hidroxid de potasiu. Clorurile acide sintetizate au fost caracterizate prin punct de topire iar rezultatele, randamentul și cantitățile sintetizate sunt prezentate în Tabelul 3.1.

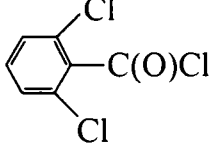
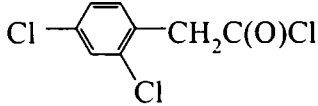
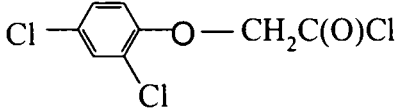
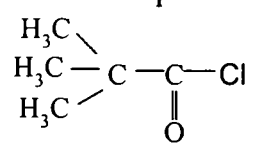
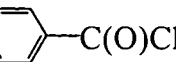
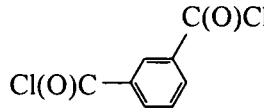
Note: 1. Refrigerentul se închide hidraulic prin intermediul a două vase tampon la un absorber prevăzut cu o soluție bazică.

2. Clorura de tionil, indiferent de proveniență se distilă proaspăt înaintea folosirii (dacă se folosește clorură tehnică, atunci e recomandabil să se facă în prealabil o distilare de pe chinolină și apoi încă o distilare).

3. Purificarea avansată a clorurilor acide lichide se face de regulă prin distilare în vid, mai ales atunci când sunt folosite în reacții de acilare. Deoarece clorura de tionil fierbe la 79 °C iar tetraclorura de carbon la 77 °C, aceasta din urmă antrenează aproape complet urmele de clorură de tionil.

4. În cazul clorurilor acide al căror punct de topire este apropiat ca valoare de temperatura camerei (de exemplu clorura acidului 2,6-diclor benzoic p.t. 15- 17⁰C), filtrarea are loc într-o pâlnie cu manta, ce permite răcirea pâlniei la 0 °C. (clorura acidului topește la 18-20 °C).

Tabelul 3.1. Sinteza clorurilor acide, rezultate și caracterizări.

Nr. crt.	Denumire clorură	Caracterizare p.f./p.t.		Randament %
		experimental	literatură	
1.	Clorură de <i>o</i> -clorbenzoil <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)Cl	p.f. 110 ⁰ C/15mmHg	p.f. 110 ⁰ C/22mmHg [226]	76
2.	Clorură de <i>p</i> -clorbenzoil <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)Cl	p.f. 120-122 ⁰ C/ 35mmHg	p.f. 102-104 ⁰ C/ 11mmHg p.t. 16 ⁰ C [226]	80
3.	Clorură de 2,6-diclorbenzoil 	p.t. 15-17 ⁰ C	p.f. 142-143 ⁰ C/ 21mmHg (Beilstein 9,343)	51
4.	Clorură de 2,4-diclorfenilacetic 	p.f. 130/131 ⁰ C/57mmHg	-	88
5.	Clorură de 2,4-diclorfenoxiacetil 	p.f. 164- 166 ⁰ C/35mmHg	-	70
6.	Clorură de <i>o</i> -metilbenzoil <i>o</i> -CH ₃ - C ₆ H ₄ -C(O)Cl	p.f. 105 ⁰ C/75mmHg	p.f. 88- 90 ⁰ C/12mmHg [226]	84 91 lit.
7.	Clorură de <i>p</i> -metoxibenzoil <i>p</i> -CH ₃ O - C ₆ H ₄ C(O)Cl	p.f. 139 ⁰ C/12mmHg	p.f. 140 ⁰ C/14mm Hg [226]	80
8.	Clorură de pivaloil 	-	p.f. 105-106 ⁰ C (Beilstein 2,320)	*
9.	Clorură de tereftaloil Cl(O)C-  -C(O)Cl	p.t. 80-81 ⁰ C	p.t. 80-81 ⁰ C[227]	89
10.	Clorură de izoftaloil 	p.t. 42-43 ⁰ C	p.t. 43-44 ⁰ C [227]	78

*Clorura de pivaloil a fost furnizată de firma Aldrich. Clorurile acide obținute în laborator au fost caracterizate prin spectroscopie IR sau/și punct de topire.

Trialkilfosfitii s-au utilizat așa cum au fost furnizați de firma Aldrich.

Trimetilfosfit: p.f. 110-112⁰C, $d^{20} = 1,052$.

Trietilfosfit: p.f. 153⁰C, $d^{20} = 0,96$

3.1.3. Modul de lucru la sinteza acildialkilfosfonaților și acilbis(dialkilfosfonaților)

Modul de lucru la sinteza acildialkilfosfonaților și acilbis(dialkilfosfonaților) este asemănător, atât la utilizarea trimetilfosfitului, cât și la utilizarea trietilfosfitului, cu deosebirea că în cazul trietilfosfitului temperatura de lucru este mai mare. [228, 229]

3.1.3.1. Modul de lucru la sinteza acildimetilfosfonaților

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pâlnie de picurare, se încarcă 0,05 moli clorură acidă în toluen (cca.50 ml). Se picură 0,05 mol trimetilfosfit, în decurs de 20-25 min., la temperatura camerei. Amestecul de reacție este încălzit la 40⁰C, timp de două ore. Solventul se elimină prin distilare la vid (90⁰C/ 20mm Hg).

3.1.3.2. Modul de lucru la sinteza acildietilfosfonaților

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pâlnie de picurare, se încarcă 0,05 moli clorură acidă în toluen (cca.50 ml) și se încălzește la 60⁰C. Se picură 0,05 mol trietilfosfit, în decurs de 20-25 min. Amestecul de reacție este încălzit la 80⁰C, timp de 8 ore. Solventul se elimină prin distilare la vid (90⁰C/ 20mm Hg).

3.1.3.3. Modul de lucrul la sinteza acilbis(dimetilfosfonaților)

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pâlnie de picurare, se încarcă 0,05 moli clorură acidă în toluen (cca.50 ml). Se picură 0,1 mol trimetilfosfit,

în decurs de 15 min., la temperatura camerei. Amestecul de reacție este încălzit la 40°C, timp de două ore. Solventul se elimină prin distilare la vid (90°C/ 20mm Hg).

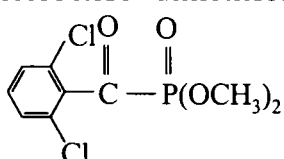
3.1.3.4. Modul de lucru la sinteza acilbis(dietilfosfonaților)

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pâlnie de picurare, se încarcă 0,05 moli clorură acidă în toluen (cca.50 ml) și se încălzește la 50°C. Se picură 0,1 mol trietilfosfit, în decurs de 15 min. Timp de reacție 8 ore. Solventul se elimină prin distilare la vid (90°C/ 20mm Hg).

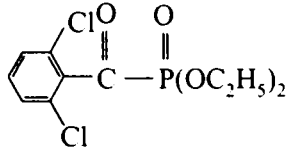
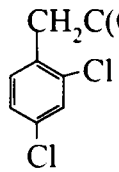
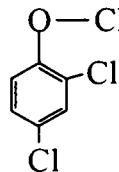
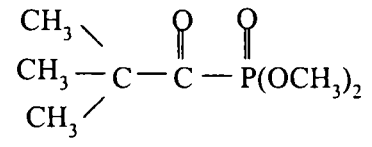
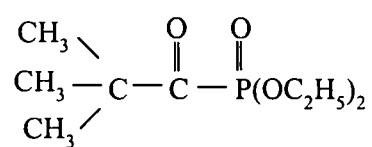
3.1.3.5. Acildialchilfosfonați și acilbis(dialchilfosfonați). Rezultate și caracterizări

În Tabelul 3.2. sunt prezentate rezultatele sintezei acildialchilfosfonaților, în care alchil=metil, etil și caracterizarea lor din punct de vedere fizic și al conținutului de fosfor.

Tabelul 3.2. Sinteza acilfosfonaților, rezultate și caracterizări.

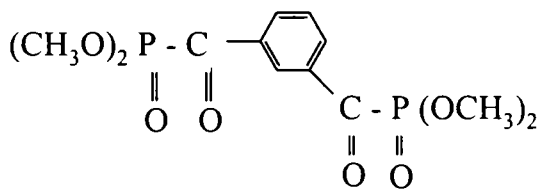
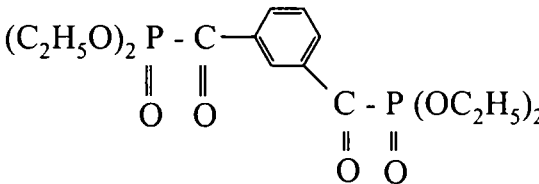
Nr. crt.	Produs	Aspect	Randament %	%P	
				teor.	exp.
0	1	2	3	4	
1.	<i>o</i> -clorbenzoildimetilfosfonat $o\text{-Cl} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{O})\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	lichid	72	12,4	11,81
2.	<i>o</i> -clorbenzoildietilfosfonat $o\text{-Cl} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{O})\text{-P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	lichid	74	11,21	10,64
3.	<i>p</i> -clorbenzoildimetilfosfonat $p\text{-Cl} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{O})\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	lichid	75	12,4	11,92
4.	<i>p</i> -clorbenzoildietilfosfonat $p\text{-Cl} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{O})\text{-P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	lichid	74	11,2	10,75
5.	2,6-diclorbenzoildimetilfosfonat 	lichid uleios	80	10,95	10,40

Continuare Tabel 3.2.

0	1	2	3	4
6.	2,6-diclorbenzoildietilfosfonat 	lichid uleios	79	9,96 9,60
7.	2,4-diclorfenilacetil dietilfosfonat $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 	lichid uleios	78	9,53 9,30
8.	2,4-diclorfenoxiacetil dietilfosfonat $\text{O}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 	lichid uleios	82	9,09 8,87
9.	<i>o</i> -metilbenzoildimetilfosfonat $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	lichid	84	13,60 12,9
10.	<i>o</i> -metilbenzoildietilfosfonat $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	lichid	86	12,10 11,50
11.	<i>p</i> -metoxibenzoildimetilfosfonat $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	lichid uleios	83	12,70 12,12
12.	<i>p</i> -metoxibenzoildietilfosfonat $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	lichid uleios	71	11,4 10,91
13.	pivaloildimetilfosfonat 	lichid	85	15,97 15,8
14.	pivaloildietilfosfonat 	lichid	87	13,96 13,82

În Tabelul 3.3. sunt prezentate date privind sinteza acilbis(dialchilfosfonaților), în care alchil=metil, etil și caracterizarea lor din punct de vedere fizic și al conținutului de fosfor.

Tabelul 3.3. Sinteza acilbis(dialchilfosfonaților), rezultate și caracterizări. [230]

Nr. crt. *	Produs	Caracteristici	Randament %	Conținut P %	
				teor	exp
15.	Tereftaloilbis(dimetilfosfonat) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	lichid vâscos galben	84	17,71	17,22
16.	Tereftaloilbis(dietilfosfonat) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	lichid vâscos galben	80	15,27	14,89
17.	Izofitaloil bis(dimetilfosfonat) 	lichid vâscos galben	85	17,71	17,20
18.	Izofitaloil bis(dietilfosfonat) 	lichid vâscos galben	87	15,27	14,95

*Numerotarea este în continuarea Tabelului 3.2.

Din tabelele 3.2. și 3.3. se observă că, în general, compușii sintetizați se obțin cu randamente bune.

3.2. CARACTERIZAREA ACILFOSFONAȚILOR

Acilfosfonații sintetizați au fost caracterizați prin cromatografie de lichid de înaltă performanță, prin spectroscopie IR, prin spectroscopie UV, prin gaz-cromatografie, prin conținut de fosfor și prin RMN.

3.2.1. Cromatografia de lichid de înaltă performanță aplicată acildialchilfosfonaților (HPLC)

Cromatografia de lichid de înaltă performanță s-a aplicat compușilor sintetizați, acildialchilfosfonați și acilbis(dialchilfosfonați), ca o metodă calitativă de analiză, cu scopul de a dovedi obținerea acestora și puritatea lor.

La baza separării stă reținerea diferențiată a componentelor probei de către faza staționară prin forțe fizico-chimice specifice. Cromatografia de lichide poate fi clasică sau modernă; această clasificare s-a făcut în principal prin modul în care este alimentată coloana cu solvent. În varianta clasică, alimentarea cu solvent se face dintr-o pâlnie, iar circulația solventului prin coloană se face sub acțiunea gravitației; de aceea se numește și cromatografie de lichide gravitațională. În varianta modernă, cromatografia de lichid se caracterizează prin circulația solventului în coloană sub presiune, creată de o pompă, fie la presiune înaltă, fie la presiune medie. Cromatografia la presiune înaltă se mai numește și de înaltă performanță (HPLC), deoarece se obține o creștere substanțială a eficienței separării. [231] După condițiile de lucru, cromatografia de lichid poate fi cu parametri constanți și cromatografie cu parametri variabili, denumită și cromatografie cu gradienti (de fază mobilă, de presiune, de temperatură). [232, 233]

Fazele staționare folosite în cromatografia de adsorbție sunt:

- silicagelul: este unul dintre adsorbantii cei mai folosiți în cromatografia de adsorbție pe coloană;
- alumina;
- silicatul de magneziu;
- cărbune polar sau nepolar.

Solvenții cei mai utilizați în practică sunt: hexanul, isooctanul, cloroformul, diclormetanul, acetonitrilul, metanolul și apa.

Determinarea calitativă a acildialchilfosfonaților și a acilbis(dialchilfosfonaților)

prin HPLC

Cromatogramele au fost realizate pe un cromatograf, produs al firmei JASCO, dotat cu pompă model PU-1580, degazor și detector de adsorbție optică UV-VIS „Diode Array” model MD 1510. Tipul coloanei utilizate este NUCLEOSIL 100 C18, care este o coloană cu fază inversă, având lungimea de 250 mm și un diametru interior de 4 mm, umplutura de silicagel pe care sunt grefate resturi octadecil.

Determinările s-au efectuat în următoarele condiții:

- temperatura camerei;
- faza mobilă: la alegerea fazei mobile s-au încercat mai multe tipuri de solvenți și amestecuri de solvenți (acetonitril, metanol, metanol+acetonitril); rezultatele cele mai bune au fost obținute utilizând ca fază mobilă metanolul.;
- datele au fost prelucrate cu programul BORWIN PDA versiunea 1.50.

Analiza HPLC a condus la următoarele rezultate, redate în cromatogramele următoare.

În Figura 3.1. este redată cromatograma *p*-metoxibenzoildimetilfosfonatului (în metanol). Faptul că în cromatogramă apare un pic majoritar, dovedește faptul că în urma reacției 3.1. s-a format un compus nou, în acest caz *p*-metoxibenzoildimetilfosfonatul.

În Figura 3.2. este redată cromatograma *p*-metoxibenzoildietilfosfonatului (în metanol). Se observă că apare un pic majoritar, care indică prezența *p*-metoxibenzoildietilfosfonatului, dar apare și un pic minoritar, care a fost identificat cu toluenul, suprapunerea celor două picuri ale toluenului, din cromatograma toluenului și a picului din cromatograma produsului, fiind de 995,9.

În Figurile 3.3. și 3.4. sunt prezentate cromatogramele tereftaloilbis(dimetilfosfonatului) respectiv a tereftaloilbis(dietilfosfonatului). Picul minoritar din cromatograma 3.3. a fost identificat cu toluenul, gradul de suprapunere fiind 997,2. Figura 3.5. reprezintă cromatograma *izo*-ftaloilbis(dietilfosfonatului), acest compus prezentând un pic majoritar.

proba: produsul de sinteza 16 in MeOH; mai diluat decat 001
eluent: MeOH 100%
debit: 1 mL/min
coloana: NUCLEOSIL 100 C18, 5 um, 25*0.4
Obs: toluenul a fost mediu de reactie la sinteza 11, respectiv 12

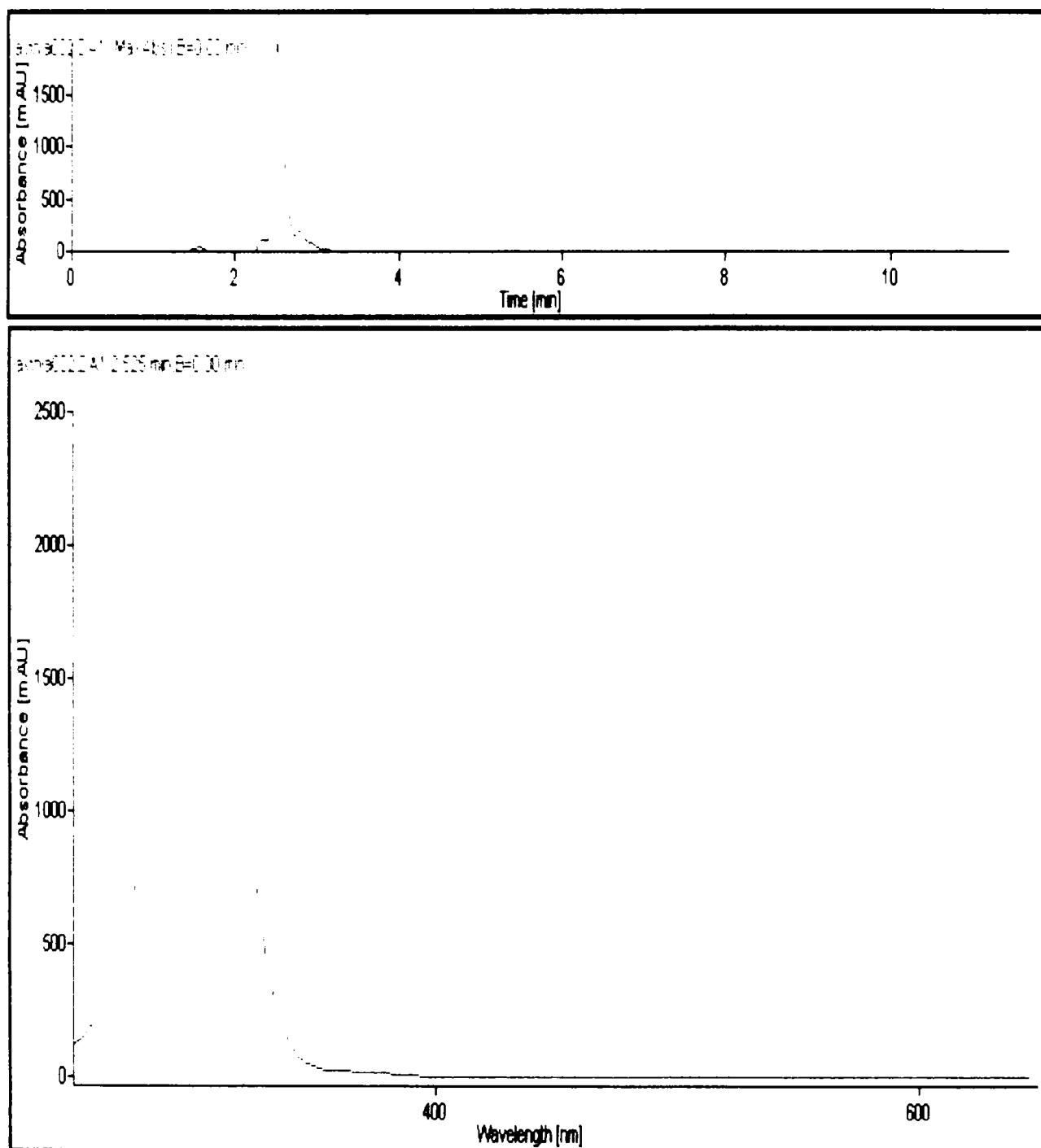


Figura 3.1. Cromatograma și spectrul UV al *p*-metoxibenzoildimetilfosfonatului, în metanol.

proba: produsul de sinteza 24 in MeOH; mai diluata decat 003
eluent: MeOH 100%
debit: 1 mL/min
coloana: NUCLEOSIL 100 C18, 5 μ m, 25 $^{\circ}$ 0.4
Obs: toluenul a fost mediu de reactie la sinteza 11, respectiv 12

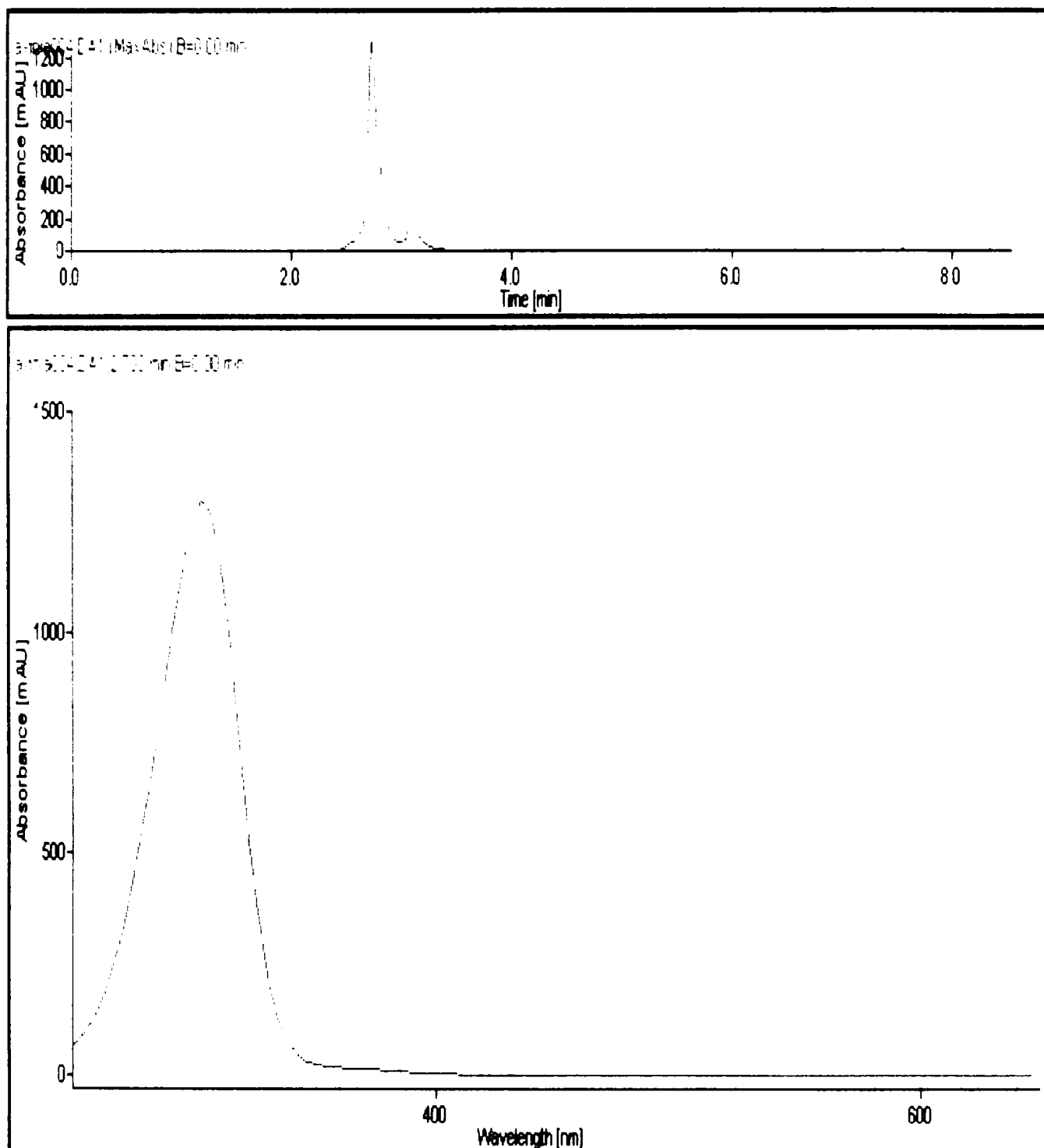


Figura 3.2. Cromatograma și spectrul UV al *p*-metoxibenzoildietilfosfonatului, în metanol.

proba: produsul de sinteza 35 (11) in MeOH; mai diluat decat 010
eluent: MeOH 100%
debit: 1 mL/min
coloana: NUCLEOSIL 100 C18, 5 um, 25*0.4

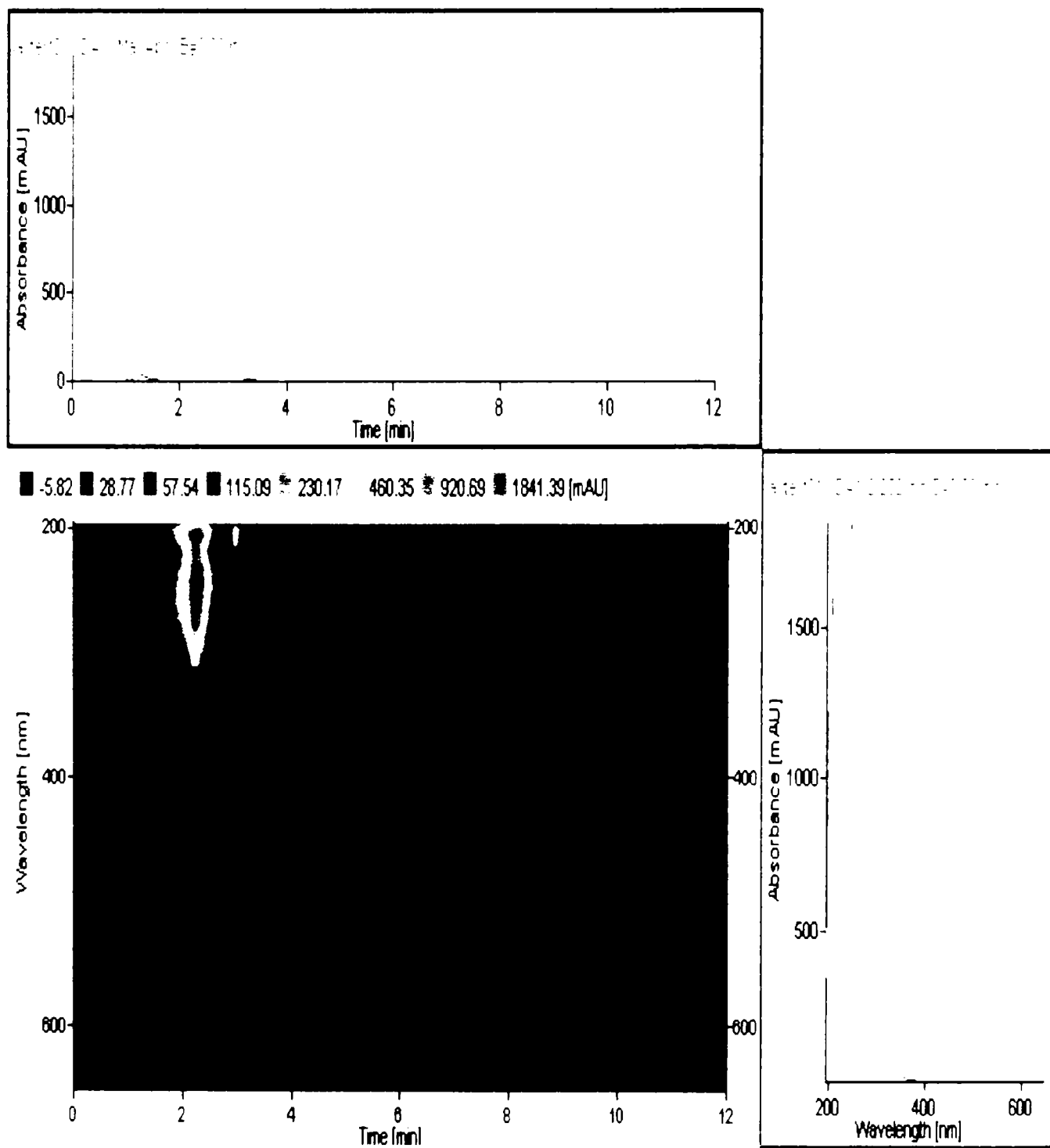


Figura 3.3. Cromatograma și spectrul UV al tereftaloilbis(dimetilfosfonatului), în metanol.

proba: produs 36 in MeOH
eluent: MeOH
debit: 1 mL/min
monitorizare la Abs_Max
coloana: NUCLEOSIL 100 C18

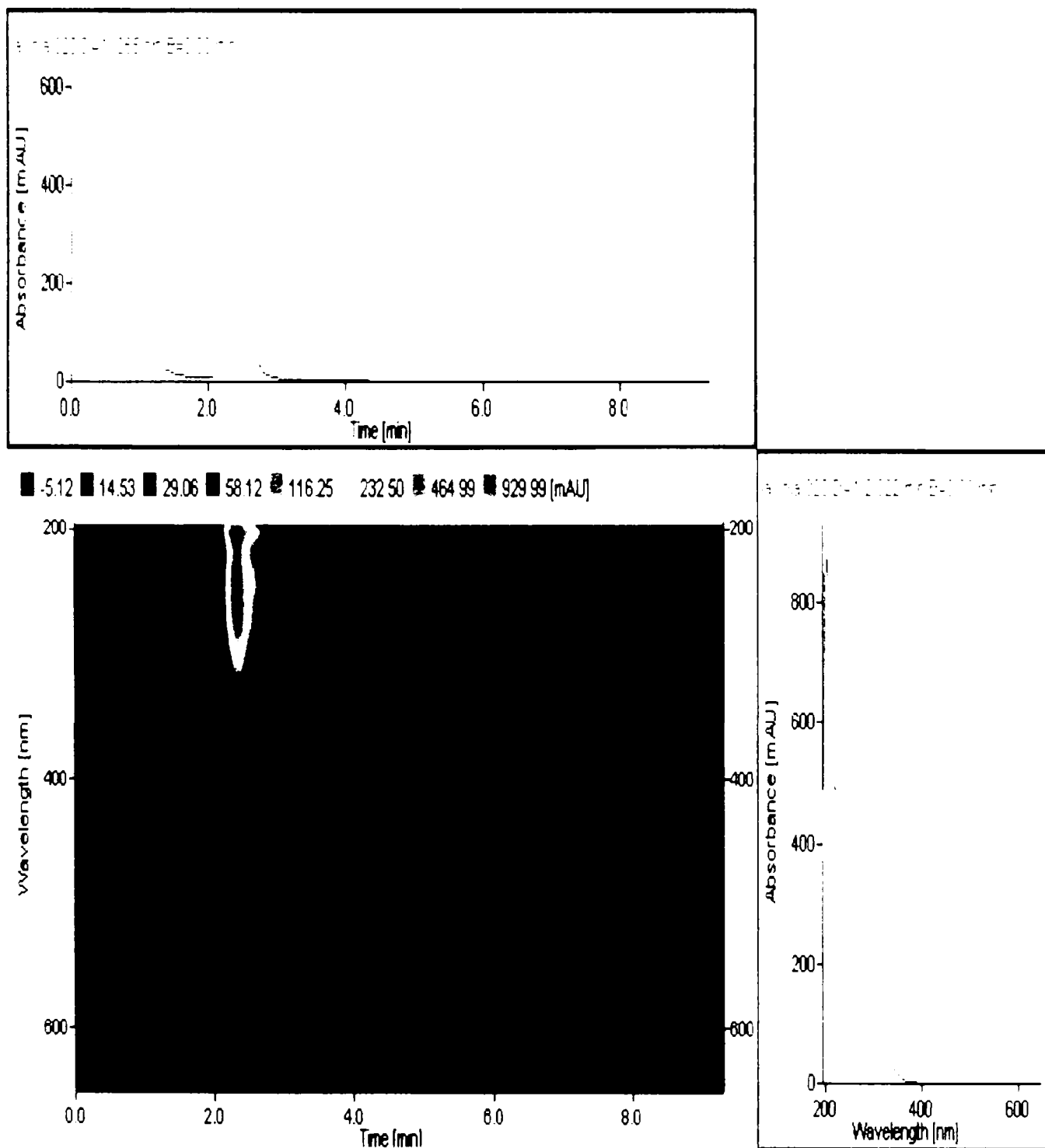


Figura 3.4. Cromatograma și spectrul UV al tereftaloilbis(dietilfosfonatului), în metanol.

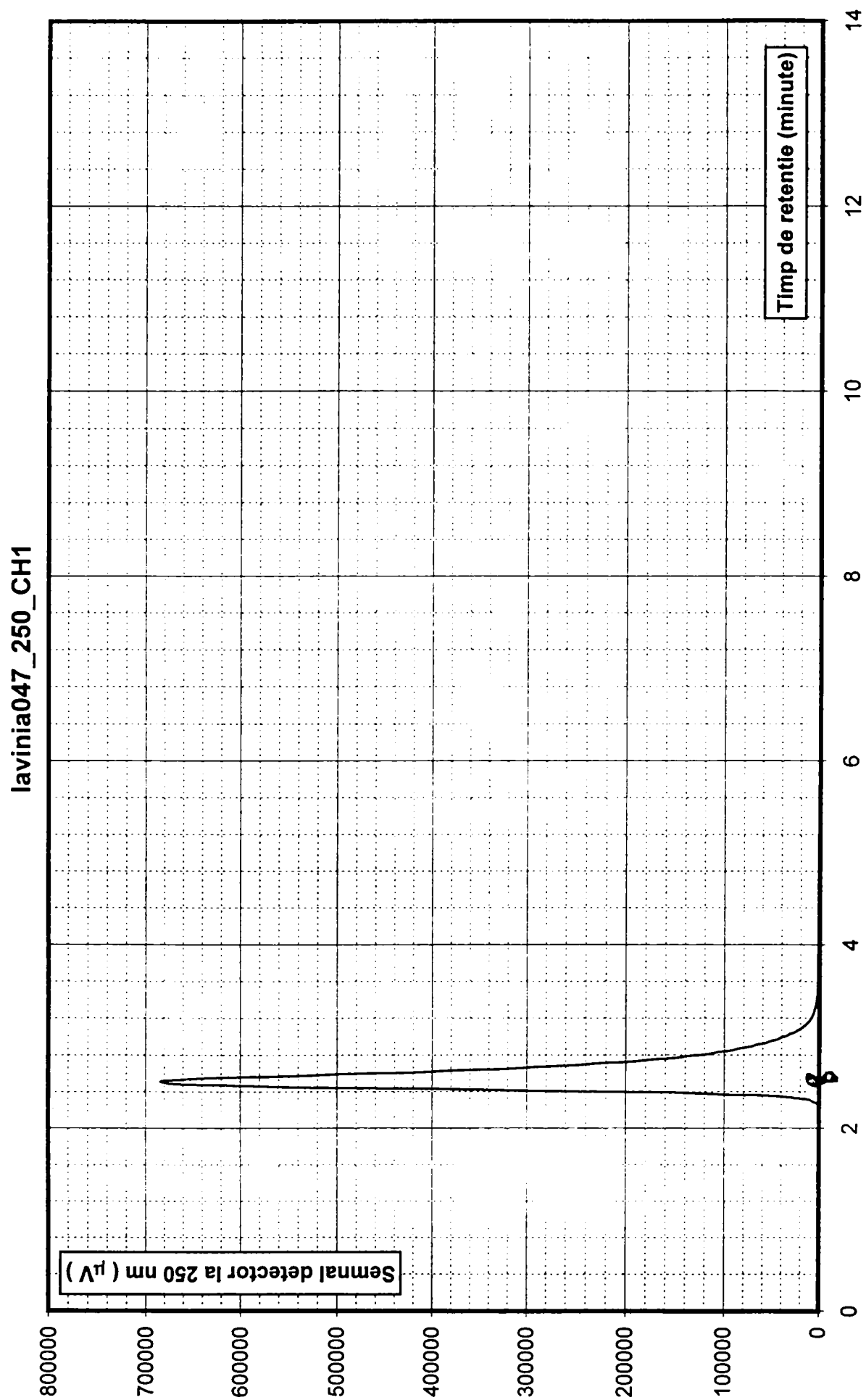


Figura 3.5. Cromatograma *izo*-ftaloilbis(dietilfosfonatului), în metanol.

În Figurile 3.6.-3.8. sunt reprezentate cromatogramele, *p*-clordimetilfosfonatului, 2,4-diclorfenilacetildimetilfosfonatului și *o*-metilbenzoildimetilfosfonatului înregistrate la lungimea de undă la care acești compuși prezintă un maxim de absorbție în spectrul UV.

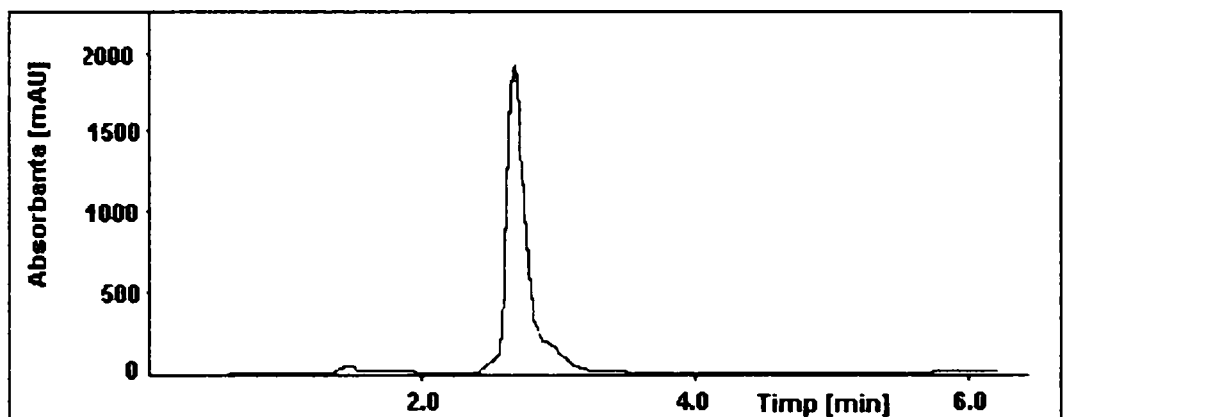


Figura 3.6. Cromatograma *p*-clordimetilfosfonatului, înregistrată la 273 nm.

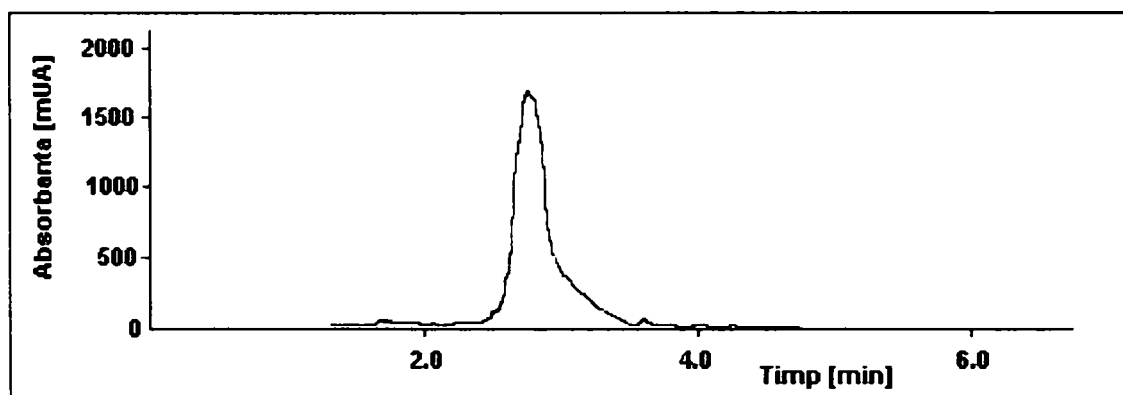


Figura 3.7. Cromatograma 2,4-diclorfenilacetildimetilfosfonatului, înregistrată la 227 nm.

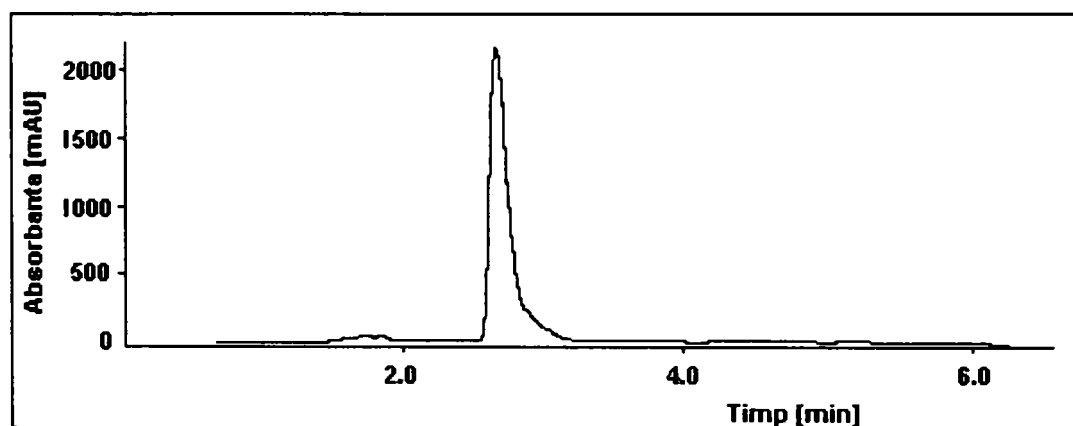


Figura 3.8. Cromatograma *o*-metilbenzoildimetilfosfonatului, înregistrată la 264 nm.

În Tabelul 3.4. sunt cuprinse date cromatografice: timpul de retenție (specific fiecărui produs), puritatea frontului și puritatea cozii. Puritatea frontului și puritatea cozii exprimă rezultatul purității procesării pentru fiecare pic. În general se consideră că o corelare mai mare de 990 semnifică [233] că produsul procesat este unitar.

Tabelul 3.4. Timpii de retenție și puritatea procesării.

Nr.crt.	Produs	Timp de retenție min	Puritatea frontului	Puritatea cozii
1.	<i>o</i> -clorbenzoildimetilfosfonat	2,278	990,533	986,255
2.	<i>o</i> -clorbenzoildietilfosfonat	2,467	999,652	999,019
3.	<i>p</i> -clorbenzoildimetilfosfonat	2,456	986,543	978,879
4.	<i>p</i> -clorbenzoildietilfosfonat	2,667	947,876	990,436
5.	2,6-diclorbenzoildimetilfosfonat	2,453	944,743	945,638
6.	2,6-diclorbenzoildietilfosfonat	2,643	897,345	899,672
7.	2,4-diclorfenilacetildietilfosfonat	2,760	973,677	970,382
8.	2,4diclorfenoxiacetildietilfosfonat	2,933	977,314	994,175
9.	<i>o</i> -metilbenzoildimetilfosfonat	2,680	876,074	837,128
10.	<i>o</i> -metilbenzoildietilfosfonat	2,627	880,012	844,951
11.	<i>p</i> -metoxibenzoildimetilfosfonat	2,520	934,734	909,959
12.	<i>p</i> -metoxibenzoildietilfosfonat	2,733	971,558	978,231
13.	pivaloildimetilfosfonat	2,493	974,267	960,182
14.	pivaloildietilfosfonat	2,680	905,495	928,838
15.	tereftaloilbis(dimetilfosfonat)	2,267	938,394	930,936
16.	tereftaloilbis(dietilfosfonat)	2,573	982,659	973,529
17.	<i>izo</i> -ftaloilbis(dimetilfosfonat)	2,467	960,559	977,332
18.	<i>izo</i> -ftaloilbis(dietilfosfonat)	2,387	945,921	966,623

3.2.2. Spectroscopia în infraroșu aplicată acilfosfonaților

Spectrele s-au înregistrat pe un aparat SPECORD M40 Carl Zeiss Jena la Institutul de Chimie Timișoara și pe un aparat FTIR Nicolet 710 (Franța).

A fost studiat un număr mare de spectre IR ale compușilor fosforului și s-a determinat faptul că există o corelație între frecvența de vibrație (și constanta de forță) și electronegativitatea substituenților legați de atomul de fosfor [234] După cum s-a menționat anterior (paragraful 2.1.2.) acilfosfonații se obțin printr-o reacție ce urmează un mecanism Michaelis-Arbuzov. Se formează legături noi și anume o legătură P=O și o legătură P-C, care se pot identifica cu ușurință prin interpretarea spectrelor. De asemenea, se poate identifica prezența legăturii P-O-C(alifatic) caracteristică fosfonaților.

Identificarea legăturii P=O

Prezența grupării P=O într-o moleculă se recunoaște prin prezența unei benzi de absorbție în spectrul IR de intensitate medie până la puternică, având o frecvență în domeniul 1415-1087 cm^{-1} [235], în domeniul 1320-1200 cm^{-1} [236] sau în domeniul 1420-1080 cm^{-1} [237]. Deși aceste limite sunt largi și există posibilitatea ca alte grupări funcționale, cum ar fi P-O-C, să aibă benzi în acest domeniu, forma benzii corespunzătoare legăturii P=O este ușor de recunoscut.

În limitele largi ale domeniului de frecvență al vibrației de valență pentru legătura P=O, pentru o familie particulară de compuși – esterii acizilor fosfinic, fosfonic și fosforic și fosfinoxizi – domeniul frecvențelor de vibrație are limite mult mai restrânse.

Frecvența vibrației legăturii P=O poate fi calculată cu acuratețe dacă se cunoaște cărei familii de compuși aparține molecula. În spectroscopia IR, rolul frecvenței de vibrație a legăturii P=O din compușii fosforului este similar cu cel al legăturii carbonil în compușii organici. S-a observat că frecvența vibrației de valență a legăturii P=O este influențată de electronegativitatea substituenților la atomul de fosfor și anume crește cu creșterea electronegativității substituentului. Acest efect a fost observat prima dată de Bell și colaboratorii (1954), care au propus o relație liniară între lungimea de undă a benzii de absorbție a legăturii P=O și suma electronegativităților Pauling ale substituenților. Thomas și Chittenden (1964) au adaptat această relație la o bază de date de frecvențe. Ei au propus relația 3.2.:

$$\nu_{\text{P(O)}} = 930 + 40\Sigma\pi \quad (3.2.)$$

în care π reprezintă o constantă ce are valori apropiate de electronegativitățile Pauling și este derivată din datele a peste 900 frecvențe de vibrație a grupării P=O. Valorile constantei π sunt prezentate în tabele. Această relație permite determinare frecvențelor de vibrație printr-un calcul aritmetic accesibil.

În cazul acilfosfonaților, identificarea legăturii P=O se poate realiza atât din spectru, cât și prin calcul, aplicând relația 3.2.

De exemplu în cazul compușilor *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat, alchil=metil, etil s-a calculat frecvența vibrației legăturii P=O ținând cont de valorile tabelate [235] ale constantelor π , care s-au comparat cu valorile frecvenței dată de spectrul IR (Tabelul 3.5.):

Tabelul 3.5. Constante π pentru diferiți substituenți ai fosforului din acildialchilfosfonați.

Grupare funcțională	π
OCH ₃	2,9
OC ₂ H ₅	2,85
C=O	2,5

În cazul *p*-metoxidimetilfosfonatului ν calculat este 1262 cm⁻¹ față de 1262,72 cm⁻¹ din spectrul IR (Figura 3.9.), iar la *p*-metoxidietilfosfonat ν calculat este 1258 cm⁻¹ față de 1257,17 cm⁻¹ din spectru (Figura 3.10.). Valorile calculate ale frecvenței de vibrație sunt foarte apropiate de cele obținute din spectrul IR.

Frecvența benzilor în IR (exprimată ca număr de undă ν în cm⁻¹) poate fi calculată și cu ajutorul relației 3.3: [238].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.3.)$$

în care: c = viteza luminii (cm · s⁻¹);

k = constanta de forță (tăria legăturii) (N · m⁻¹);

μ = masa redusă (kg). Se calculează cu relația 3.4.:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.4)$$

în care: m_1, m_2 = masele absolute ale atomilor ce formează legătura respectiv (kg).

Valorile constantei de forță sunt de două și trei ori mai mari pentru legătura dublă respectiv triplă decât pentru legătura simplă.

Valorile constantei de forță sunt tabelate; pentru legătura P=O, $k = 9,53 \pm 0,16 \text{ Nm}^{-1}$. [239].

Identificarea legăturii P-O-C(alifatic)

Această grupare funcțională este ușor de identificat în spectrul IR, având o bandă de absorbție intensă în domeniul $1088\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$.

Pentru esterii alifatici ai acizilor fosforului, natura grupării alchil și starea de oxidare a atomului de fosfor influențează pozițiile benzilor. Astfel, în cazul esterilor acidului fosfonic, în care atomul de fosfor se află în starea de oxidare V, benzile de frecvență se află în domeniul $1088\text{-}1010 \text{ cm}^{-1}$ pentru P-O-CH₃ și în domeniul $1042\text{-}1008 \text{ cm}^{-1}$ pentru P-O-C₂H₅ [240] sau $1060\text{-}1015 \text{ cm}^{-1}$ pentru P-O-CH₃ și $1042\text{-}987 \text{ cm}^{-1}$ pentru P-O-C₂H₅ [241]. În spectrul dietilfosfonaților, apare întotdeauna o bandă de absorbție secundară, ușor de identificat, în domeniul $982\text{-}939 \text{ cm}^{-1}$ de intensitate la fel de mare ca și banda grupării P-O-C₂H₅; benzile vibrației de deformare pentru legătura C-H, cu frecvențe cuprinse în domeniul $1500\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$, au în mod uzual aspect caracteristic de pereche de dubleți, cu frecvențele picurilor în regiunile 1370, 1390, 1440 și 1480 cm. [242]

Identificarea legăturii P-C

Există mai multe valori stabilite pentru frecvența vibrației de întindere a legăturii P-C în jurul valorii de 700 cm^{-1} , în general în domeniul $785\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$.

Deși toți compușii ce conțin legături P-C prezintă în mod cert o bandă de absorbție în acest domeniu, este destul de dificil de stabilit o bandă particulară pentru această vibrație. Această situație este ilustrată prin variația largă a limitelor domeniului de frecvență atribuit vibrației de întindere a legăturii P-C de diferiți autori. Astfel, Corbridge și Lowe [243] atribuie legăturii P-C domeniul $750\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$, în timp ce Larsson [244] atribuie domeniul $910\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$. Pentru cei mai mulți compuși ce conțin legătura P-C, Corbridge [245] stabilește domeniul $780\text{-}620 \text{ cm}^{-1}$. Alți autori arată că frecvența vibrației de alungire pentru legătura P-C se află în

domeniul 800-600 cm^{-1} [236] sau în domeniul 900- 620 cm^{-1} [237], este relativ slabă și în general mai anevoios de identificat. În moleculele complicate variază la intens.

Este posibilă totuși identificarea legăturii P-C prin corelații indirecte. Aceste corelații rezultă atât din efectul legăturii P-C asupra frecvenței de vibrație a altor legături ce pot fi identificate, cât și din perturbația direct observabilă a frecvențelor de vibrație normale ale altor atomi atașați de atomul de carbon, ca rezultat al legării de atomul de fosfor.[235] Influența grupării P-C asupra frecvențelor de vibrație a altor legături este prezentată în tabele de corelare pentru alte legături, cum ar fi de exemplu legăturile P=O și P-OH, pentru care a fost stabilită o relație liniară ce conține termenul $\Sigma\pi$. [246] În cazul acilfosfonaților, legătura P-C se poate identifica în domeniul 780-660 cm^{-1} .

În Tabelul 3.6. sunt prezentate frecvențele de vibrație atribuite legăturilor P=O, P-C și P-O-C(fosfonat), care se formează în sinteza acilfosfonaților.

Tabelul 3.6. Benzi IR caracteristice pentru acildialchifosfonați.

Nr. crt.	Compus	P=O cm^{-1}	P-C (alifatic) cm^{-1}	P-O-C (fosfonat) cm^{-1}	C=O
1.	<i>o</i> -clorbenzoildimetilfosfonat	1275	653	1032	1682
2.	<i>o</i> -clorbenzoildietilfosfonat	1274	658	1042	1690
3.	<i>p</i> -clorbenzoildimetilfosfonat	1260	695	1031	1654
4.	<i>p</i> -clorbenzoildietilfosfonat	1258	696	1024	1658
5.	2,6-diclorbenzoildimetilfosfonat	1272	695	1046	1690
6.	2,6-diclorbenzoildietilfosfonat	1270	692	1026	1687
7.	2,4-diclorfenilacetil dietilfosfonat	1259	685	1030	1762
8.	2,4-diclorfenoxiacetil dietilfosfonat	1264	672	1032	1659
9.	<i>o</i> -metilbenzoildimetilfosfonat	1260	688	1040	1656
10.	<i>o</i> -metilbenzoildietilfosfonat	1280	690	1042	1658
11.	<i>p</i> -metoxibenzoildimetilfosfonat	1262	697	1028	1644
12.	<i>p</i> -metoxibenzoildietilfosfonat	1257	696	1023	1644
13.	pivaloildimetilfosfonat	1276	696	1072	1678
14.	pivaloildietilfosfonat	1254	696	1036	1682

În Tabelul 3.7. sunt prezentate benzile caracteristice frecvenței de vibrație pentru legăturile P=O, P-C și P-O-C (fosfonat) din acilbis(fosfonați).

Tabelul 3.7. Benzi IR caracteristice pentru acilbis(fosfonați)

Nr.crt.	Compus	P=O cm ⁻¹	P-C cm ⁻¹	P-O-C (fosfonat) cm ⁻¹	C=O
15.	Tereftaloilbis(dimetilfosfonat)	1265	767	1043	1720
16.	Tereftaloilbis(dietilfosfonat)	1255	753	1032	1716
17.	Izofaltoil bis(dimetilfosfonat)	1251	652	1039	1720
18.	Izofaltoil bis(dietilfosfonat)	1264	648	1033	1722

În Figurile 3.9.-3.11. sunt prezentate în calitate de exemplu câteva spectre IR ale compușilor sintetizați.

3.2.3. Spectre UV

S-au înregistrat spectrele UV ale acildialchilfosfonaților și acilbis(dialchilfosfonaților), determinându-se maximele de absorbție. Spectrele s-au realizat cu ajutorul unui aparat SPECORD 40 Carl Zeiss Jena. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 3.8. și 3.9, în care s-a păstrat numerotarea din tabelele 3.2. și 3.3. și ca exemplu în Figurile 3.1.-3.4.

În figurile 3.1.-3.6., care reprezintă cromatogramele, sunt prezentate și spectrele UV.

Tabelul 3.8. Valorile maximelor de absorbție în UV a acildialchilfosfonaților

Nr. crt.	Compus	Maxim nm
1.	<i>o</i> -clorbenzoildimetilfosfonat	228
2.	<i>o</i> -clorbenzoildietilfosfonat	227
3.	<i>p</i> -clorbenzoildimetilfosfonat	273
4.	<i>p</i> -clorbenzoildietilfosfonat	271
5.	2,6-diclorbenzoildimetilfosfonat	253
6.	2,6-diclorbenzoildietilfosfonat	256
7.	2,4-diclorfenilacetil dietilfosfonat	227
8.	2,4-diclorfenoxiacetil dietilfosfonat	230
9.	<i>o</i> -metilbenzoildimetilfosfonat	275
10.	<i>o</i> -metilbenzoildietilfosfonat	266
11.	<i>p</i> -metoxibenzoildimetilfosfonat	303
12.	<i>p</i> -metoxibenzoildietilfosfonat	304
13.	pivaloildimetilfosfonat	340
14.	pivaloildietilfosfonat	340

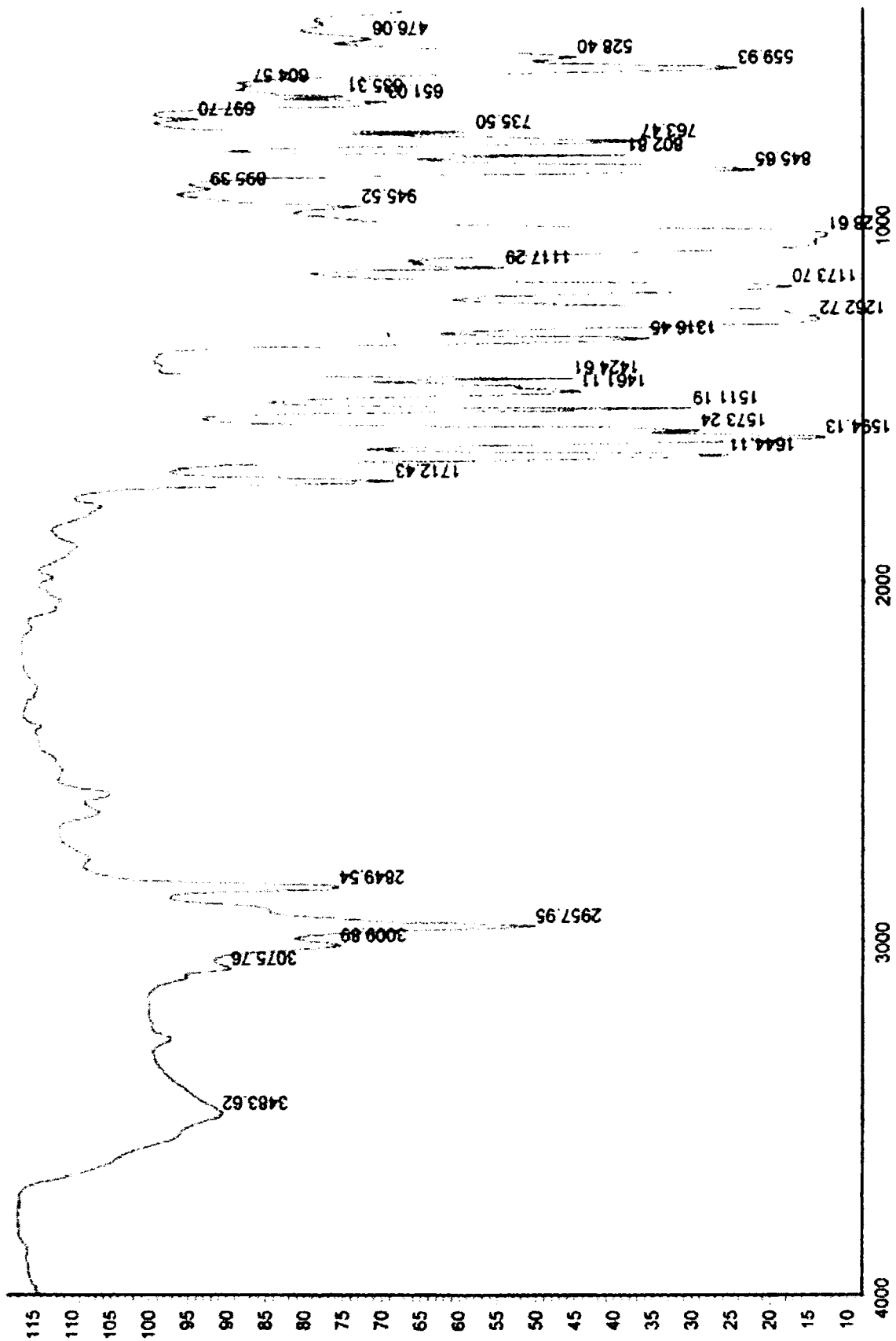


Figura 3.9. Spectrul IR al *p*-metoxibenzoilfosfonatului in ferestre de NaCl.

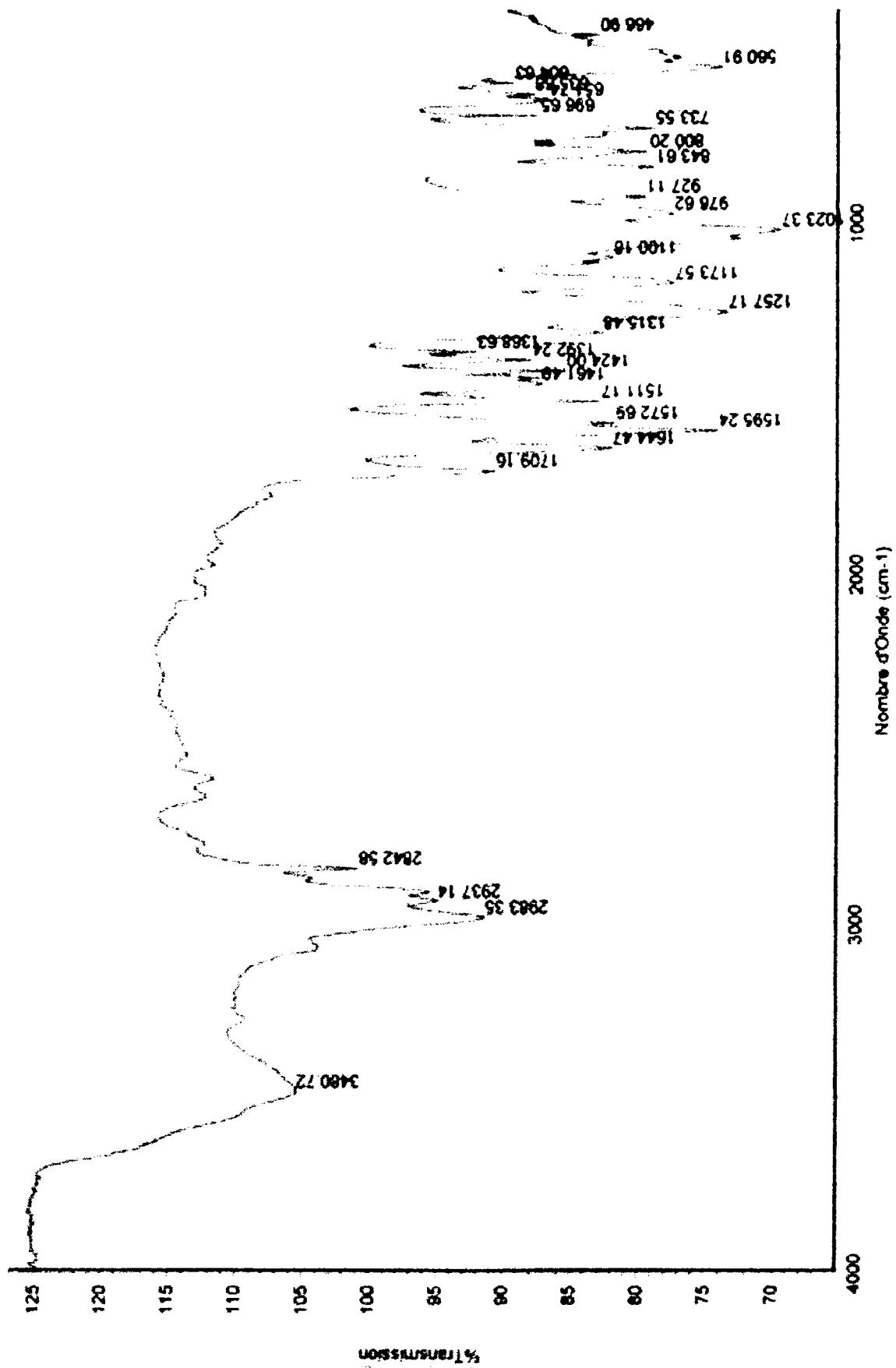


Figura 3.10. Spectrul IR al *p*-metoxibenzoilidietilfosfonatului în ferestre de NaCl.

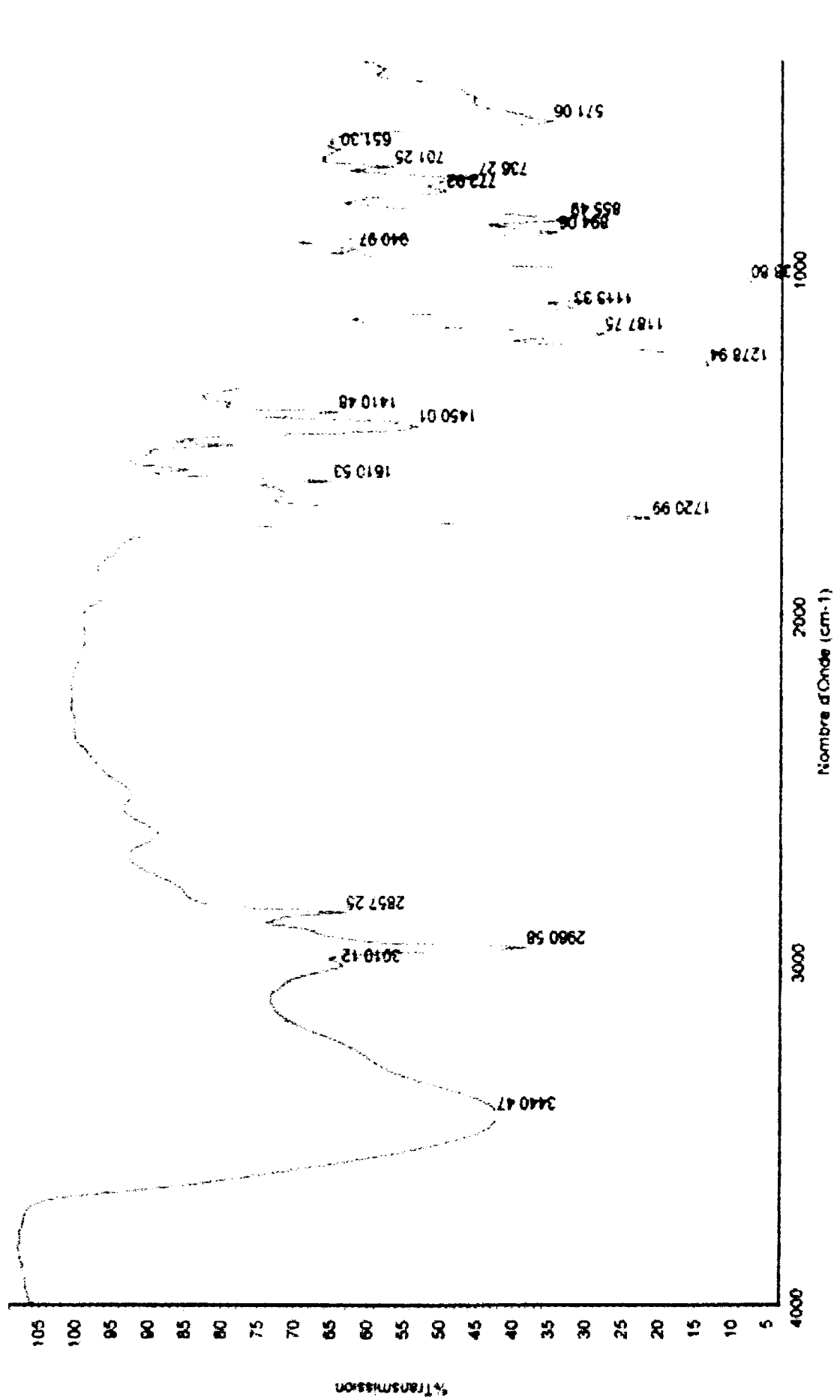


Figura 3.11. Spectrul IR al tereftaloilbis(dimetilfosfonatului) în fereștre de NaCl

Tabelul 3.9. Valorile maximelor de absorbție în UV a acilbis(dialchilfosfonaților).

Nr.crt.	Compus	Maxim nm
15.	Tereftaloilbis(dimetilfosfonat)	251
16.	Tereftaloilbis(dietilfosfonat)	264
17.	Izoftaloil bis(dimetilfosfonat)	265
18.	Izoftaloil bis(dietilfosfonat)	260

3.2.4. Studiul comportării gaz-cromatografice a acildialchilfosfonaților

Gaz-cromatografia este o metodă adesea utilizată pentru a stabili prezența unor compuși în amestecuri complexe. Indicele de retenție este o caracteristică a fiecărui compus chimic în anumite condiții gaz-cromatografice și poate fi mai precis decât multe date fizico-chimice. [247] Folosirea valorilor indicilor de retenție a unei substanțe obținute pe mai multe faze staționare de polarități diferite este o posibilitate de identificare prin gaz-cromatografie.[248] Valorile indicilor de retenție ai dimetil și dietil arildialchilfosfonaților (alchil= metil, etil) au fost determinate pe fazele staționare OV-1 nepolară, OV-17 semipolară și OV-225 polară. Fazele staționare au fost depuse în proporții de 3-5% pe suportul solid inert Gaz Chrom Q 80-100 mesh și introduse în coloane de sticlă având lungimi de 2 și 3 m. Înainte de folosire coloanele s-au condiționat cel puțin 8 ore la 250⁰C. Hidrogenul s-a folosit drept gaz purtător la un debit de 80ml/min. Gaz-cromatograful utilizat a fost un aparat de tipul Fracto-Vap GT-200 produs de firma Carlo-Erba, cu detector de termoconductibilitate și cu dublă coloană, cuplat cu un instrument DP-700 Data Processor Fisons. În toate cazurile condițiile experimentale au fost: temperatură injector-270⁰C, temperatură detector-250⁰C; curent în punte 150mA. Compușii au fost injectați sub forma unor soluții de 0,5-1% în toluen, în cantități de 0,5-1 μl, cu ajutorul unei microsiringi Hamilton.

Valorile indicilor de retenție pentru dimetil și dietilesteri ai acizilor aroilfosfonici studiați au fost calculate cu ajutorul formulei cunoscute a lui Kovats. [249], folosind timpii de retenție corecți corespunzători esterilor și cei ai *n*-alcanilor standard C₁₅-C₃₀ achiziționați de la Applied Science Laboratories Inc. P.O. Box 440/State College, Penna 16801.

Datele obținute pentru compușii analizați pe cele trei faze staționare, la două temperaturi diferite, sunt prezentate în Tabelul 3.10. În același tabel sunt prezentate și contribuțiile grupei metilen din radicalul alchil R¹ la indicii de retenție, date obținute ca diferențe între indicii de retenție ai dietil și dimetil esterilor acizilor aroilfosfonici analizați. Observând aceste date se constată că valorile obținute sunt mult mai mici decât 100 unități de indice (u.i.), valoare atribuită acestei grupe în cazul *n*-alcanilor.[250] Ele sunt sub 50 u.i. chiar pe faza staționară nepolară OV-1 și scad cu creșterea polarității fazei staționare atingând valori în jur de 20 u.i. pe faza staționară polară OV-225. Acest fenomen a fost observat și în cazul altor serii de esteri ai acizilor fosforului și s-a demonstrat, în cazul esterilor dialchil ai acidului 2-cloroetilfosfonic, că primul membru al seriei suferă o creștere a momentului dipol cu creșterea temperaturii mult mai mare decât restul membrilor [251], de aici și un indice de retenție mult mai mare, mai ales pe faza polară.

Tabelul 3.10. Indicii de retenție (I) ai aroilfosfonaților studiați și contribuția la indicele de retenție (ΔI) al grupei metilen din radicalul alchil R¹.

R ¹	R	OV - 1				OV - 17				OV - 225			
		200 ⁰ C		220 ⁰ C		200 ⁰ C		220 ⁰ C		200 ⁰ C		220 ⁰ C	
		I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI	I	ΔI
CH ₃	-	1572		1580		1919		1938		2372		2412	
C ₂ H ₅	-	1667	47,5	1674	47	2001	41	2018	41	2424	26	2455	21,5
CH ₃		1625		1637		1967		1981		2406		2441	
C ₂ H ₅	<i>o</i> -CH ₃	1711	42,5	1724	43,5	2043	38	2054	36,5	2445	19,5	2478	18,5
CH ₃		1716		1729		2060		2083		2517		2560	
C ₂ H ₅	<i>p</i> -Cl	1811	47,5	1821	46	2142	41	2158	37,5	2562	22,5	2600	20
CH ₃		1859		1871		2281		2305		2819		2868	
C ₂ H ₅	<i>p</i> -OCH ₃	1952	46,5	1964	46,5	2359	39	2372	33,5	2866	23,5	2906	19

Atomul de clor situat în poziția *para* pe nucleul benzenic are o contribuție relativ constantă la valoarea indicelui de retenție. Nici temperatura și nici polaritatea fazei staționare nu influențează această valoare după cum se poate vedea în Tabelul 3.11., valorile sunt însă cu câteva zeci de unități mai mici decât cele raportate pentru atomul de clor în cazul clorobenzenului [252]. O grupă metoxi situată în poziția *para* pe nucleul benzenic din structura esterilor acizilor

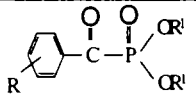
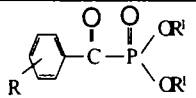
aroilfosfonici are o contribuție la valoarea indicelui de retenție puternic influențată de polaritatea fazei staționare.

Valorile cresc semnificativ cu creșterea polarității fazei staționare de la aproximativ 290 u.i./OV-1 la aproximativ 450 u.i./OV-225. Temperatura nu are o influență semnificativă în acest caz (Tabelul 3.10.).

Grupa metil prezentă în poziția *orto* pe nucleul benzenic al compușilor analizați prezintă o contribuție foarte scăzută la valorile indicilor de retenție și este puternic influențată de polaritatea fazei staționare. Astfel, valorile obținute pe faza staționară polară OV-225 ajung să fie aproximativ jumătate din cele obținute pe faza staționară nepolară OV-1, care și ele de fapt oscilează doar în jurul valorii de 50 u.i. (Tabelul 3.11.). Această comportare a grupei metil în poziția *orto* trebuie corelată cert cu împiedicarea sterică puternică realizarea de gruparea polară carbonil asupra grupei metil respective, fenomen observat și în cazul altor compuși asemănători. Influența temperaturii coloanei gaz-cromatografice este și în acest caz nesemnificativă.

În toate cazurile se observă o creștere a valorilor indicilor de retenție cu creșterea polarității fazei staționare.

Tabelul 3.11. Influența temperaturii coloanei și a polarității fazei staționare asupra contribuției substituenților pe nucleul benzenic la indicele de retenție.

Compusul	OV - 1				OV - 17				OV - 225			
	t_{col}	ΔI			t_{col}	ΔI			t_{col}	ΔI		
	$^{\circ}C$	<i>o</i> CH ₃	<i>p</i> Cl	<i>p</i> OCH ₃	$^{\circ}C$	<i>o</i> CH ₃	<i>p</i> Cl	<i>p</i> OCH ₃	$^{\circ}C$	<i>o</i> CH ₃	<i>p</i> Cl	<i>p</i> OCH ₃
	200	54	144	287	200	48	141	362	200	34	148	456
	220	57	149	291	220	44	147	369	220	29	145	447
	200	44	144	285	200	36	141	358	200	21	145	451
	220	50	147	290	220	42	140	354	220	23	138	442

Indicii de retenție stabiliți pentru esterii dimetil și dietil ai acizilor aroilfosfonici analizați pot fi folosiți pentru identificarea acestora. [253, 254, 255].

3.2.5. Determinarea conținutului de fosfor

Pentru determinarea conținutului de fosfor din produsele de sinteză, s-a folosit metoda Schöniger [256].

Principiul determinării

Metoda constă în arderea în atmosferă de oxigen a unei probe din produs, absorbția P_2O_5 format în apă și titrarea volumetrică în prezență de Eriocrom negru T cu soluție de Ce(III) 0,005M.

Modul de lucru

Într-un flacon Erlenmayer cu dop rotat, de care este sudată o spirală de platină, se introduc 10 ml apă distilată după care se barbotează oxigen timp de 5 minute. Cantitatea de 6-10 mg produs, cântărit la balanța semimicro analitică, se împachetează în hârtia de filtru și se fixează în sârma de platină. Se arde proba în atmosfera de oxigen, balonul fiind închis etanș. După ardere se lasă în repaus circa 30 minute pentru absorbția gazelor rezultate (P_2O_5). Apoi se spală cu 20 ml apă distilată, se adaugă 1 gram hexametilentetramină, se fierbe aproximativ 10 minute. Se adaugă indicator Eriocrom negru T și hexametilentetramină și se titrează la cald cu soluție de azotat de ceriu și amoniu, $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6, 0,005M]$. Virajul are loc de la albastru la mov.

Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor

Se calculează concentrația fosforului din probă cu relația 3.5.:

$$\%P = \frac{V_{Ce^{III}} \cdot F \cdot 15,49}{m_p} \quad (3.5.)$$

în care: $V_{Ce^{III}}$ – volumul soluției de azotat de ceriu și amoniu folosit la titrare(ml);

F – factorul soluției de Ce^{III} (1,0309);

m_p – masa de probă cântărită (mg).

In Tabelul 3.2. sunt prezentate valorile pentru conținutul de fosfor din compușii sintetizați și conținutul de fosfor teoretic.

3.2.6. Spectre RMN

Dintre metodele fizice, rezonanța magnetică nucleară – RMN – este cea care oferă cea mai completă informație structurală asupra compușilor organici.

În cazul acilfosfonaților spectrele ^{13}C -RMN oferă informațiile necesare privind structura acestor compuși prin punerea în evidență a prezenței grupei carbonil (din clorura acidă) și a grupelor CH_3 și C_2H_5 (din fosfit), prin urmare punerea în evidență a formării acilfosfonatului.

Spectrul ^{13}C -RMN s-a înregistrat pe un aparat Bruker Avance DRX 400 în acetonă deuterată. Pentru compusul tereftaloilbis(dietilfosfonat) s-au identificat următoarele deplasări chimice:

^{13}C -RMN (100MHz, CD_3COCD_3 , δppm):

208.08 (2C, C=O),

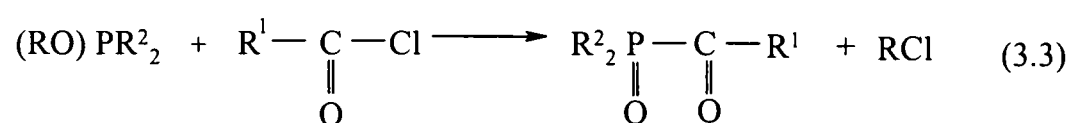
128.91, 129.18, 129.61, 130.13 (4 C, C_{arom});

64.83, 64.44, 64.28, 64.23 (4 C, $\text{CH}_2\text{-O}$);

29.45, 29.64, 30.08, 30.22 (4 C, CH_3CH_2).

3.3. SINTEZA ACILFOSFINOXIZILOR

Au fost sintetizați acilfosfinoxizi prin reacții de tip Michaelis-Arbuzov, ca reactanți folosindu-se compuși ai fosforului trivalent, în principal difenilmetilfosfinit și diferite cloruri ale acizilor mono- și dicarboxilici aromatici, conform reacției 3.3.: [34, 35]



în care: R = alchil;

R^1 = aril, aril substituit;

R^2 = aril, aril substituit.

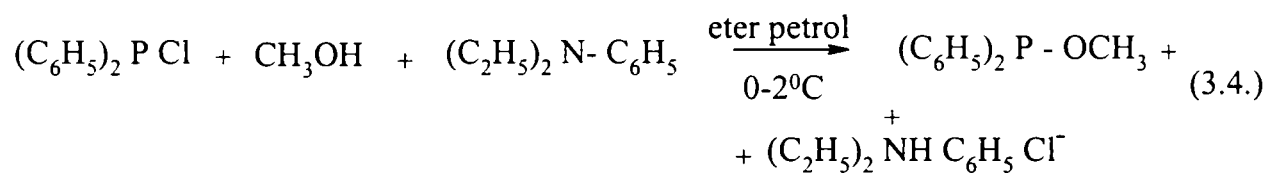
3.3.1. Reactivi

În studiul experimental, pentru obținerea acifosfinoxizilor s-au utilizat următorii reactivi:

- cloruri ale acizilor mono- și dicarboxilici, obținute în laborator, prin reacția dintre acizi carboxilici aromatici și clorură de tionil; (paragraf 3.1.2.)
- esterul metilic al acidului difenilfosfinos, difenilmetilfosfinit, obținut în laborator prin reacția dintre difenilclorfosfină și alcool metilic în prezență de dietilanilină.

3.3.2. Sinteza esterului metilic al acidului difenilfosfinos

Esterul metilic al acidului difenilfosfinos, difenilmetilfosfinitul, denumit în literatură și metoxidifenilfosfină [34, 35], este un intermediar important în sinteza acilfosfinoxizilor. Difenilmetilfosfinitul se poate obține prin reacția dintre clordifenilfosfină și metanol, în prezență de amine (reacția 3.4.):



Mod de lucru

Într-un balon cu patru găuri, prevăzut cu agitator, pâlnie de picurare, refrigerent și termometru, se încarcă 3,2 g metanol (0,1 mol), 14,9g dietilanilină (0,1 mol) și 100ml eter de petrol (p.f. 40-70°C). Acest amestec se răcește la o temperatură de 0°C, într-o baie de gheață. Se adaugă, sub agitare, în picături 22g (0,1 mol) clordifenilfosfina. Deoarece reacția este exotermă, adăugarea fosfinei se face în așa fel încât temperatura amestecului de reacție să nu depășească 2°C. Când adăugarea fosfinei s-a încheiat, amestecul de reacție se aduce la temperatura camerei, la care se menține timp de o oră. Pentru precipitarea clorhidratului de anilină rezultat din reacție, masa de reacție se răcește la temperatura de 0-5°C. Clorhidratul se filtrează, iar filtratul se distilă pentru îndepărtarea eterului de petrol la vid. Difenilmetilfosfinitul se obține prin distilare la 105°C/ 10mmHg. Randament cca. 50-60%.

Difenilmetilfosfinitul obținut a fost caracterizat prin spectroscopie IR [237]

3.3.3. Mod de lucru pentru sinteza acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor)

3.3.3.1. Modul de lucru la sinteza acilfosfinoxizilor

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pâlnie de picurare, se încarcă 0,05 moli clorură acidă în toluen (cca.50 ml). Se picură 0,05 mol difenilmetilfosfinitul, în decurs de 20 min., la temperatura camerei. Amestecul de reacție este încălzit la 40°C, timp de o ora. Solventul se elimină prin distilare la vid (90°C/ 20mm Hg). Se recristalizează din toluen sau ciclohexan.

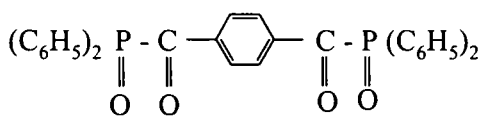
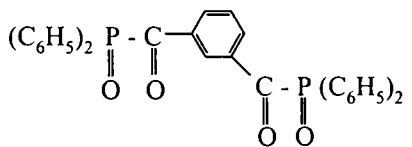
3.3.3.2. Modul de lucru la sinteza acilbis(fosfinoxizilor)

Într-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pâlnie de picurare, se încarcă 0,05 moli clorură acidă în toluen (cca.50 ml). Se picură 0,05 mol difenilmetilfosfinitul, în decurs de 20 min., la temperatura camerei. Amestecul de reacție este încălzit la 60°C, timp de doua ore. Solventul se elimină prin distilare la vid (90°C/ 20mm Hg). Se recristalizează din toluen sau ciclohexan.

3.3.3.3. Acilfosfinoxizi și acilbis(fosfinoxizi). Rezultate și caracterizări

Rezultatele sintezelor acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor) sunt cuprinse în Tabelul 3.12.

Tabelul 3.12. Sinteza acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor), rezultate și caracterizări.

Nr.crt.	Produs	Caracteristici	Randament %	%P exp. teor.
1.	<i>p</i> -metoxibenzoil fosfinoxid $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$	cristale albe p.t. 180-182°C	77	8,98 9,22
2.	pivaloildifenilfosfinoxid $(\text{CH}_3)_3\text{C-C(O)P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$	cristale albe p.t. 117°C	68	10,75 10,83
3.	tereftaloilbis(difenilfosfinoxid) 	cristale gălbui p.t. 201-204°C	77	11,31 11,61
4.	izo-ftaloilbis(difenilfosfinoxid) 	lichid foarte viscos	75	11,35 11,61

3.4. CARACTERIZAREA ACILFOSFINOXIZILOR

3.4.1. Determinarea calitativă a acilfosfinoxizilor și a acilbis(fosfinoxizilor) prin HPLC

S-au înregistrat cromatogramele pentru acilfosfinoxizii și acilbis(fosfinoxizii) sintetizați. Cromatogramele indică formarea produșilor, obținându-se picuri unice. În Figura 3.12. este prezentată cromatograma pivaloildifenilfosfinoxidului, care prezintă un pic majoritar, iar în Figura 3.13. este prezentată cromatograma *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidului.

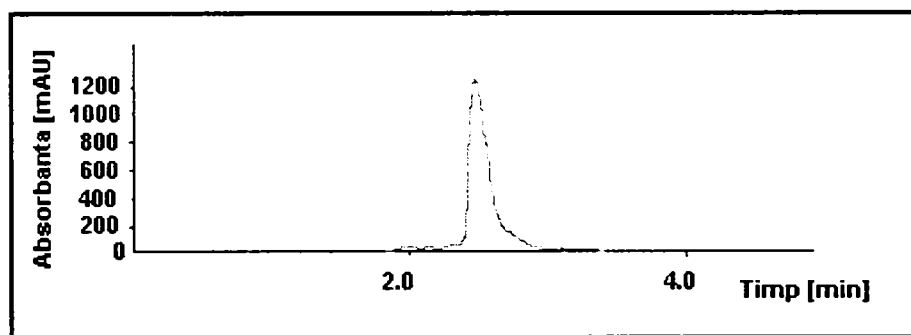


Figura 3.12. Cromatograma pivaloildifenilfosfinoxidului, în metanol.

În Tabelul 3.13. sunt prezentați timpii de retenție, puritatea frontului și puritatea cozii pentru acilfosfinoxizii sintetizați.

Tabelul 3.13. Timpii de retenție și puritatea produselor.

Nr.crt.	Produs	Timp de retenție min	Puritatea frontului	Puritatea cozii
1.	<i>p</i> -metoxibenzoildifenilfosfinoxid	2,493	907,436	901,661
2.	pivaloildifenilfosfonoxid	2,480	971,174	963,101
3.	tereftaloildifenilfosfinoxid	2,522	947,833	962,432
4.	izo-ftaloildifenilfosfinoxid	2,560	945,921	966 ,623

proba: produs 45 alb(strat superior) in MeOH mai diluat decat 014
eluent: MeOH
debit: 1 mL/min
monitorizare la Abs_Max
coloana: NUCLEOSIL 100 C18

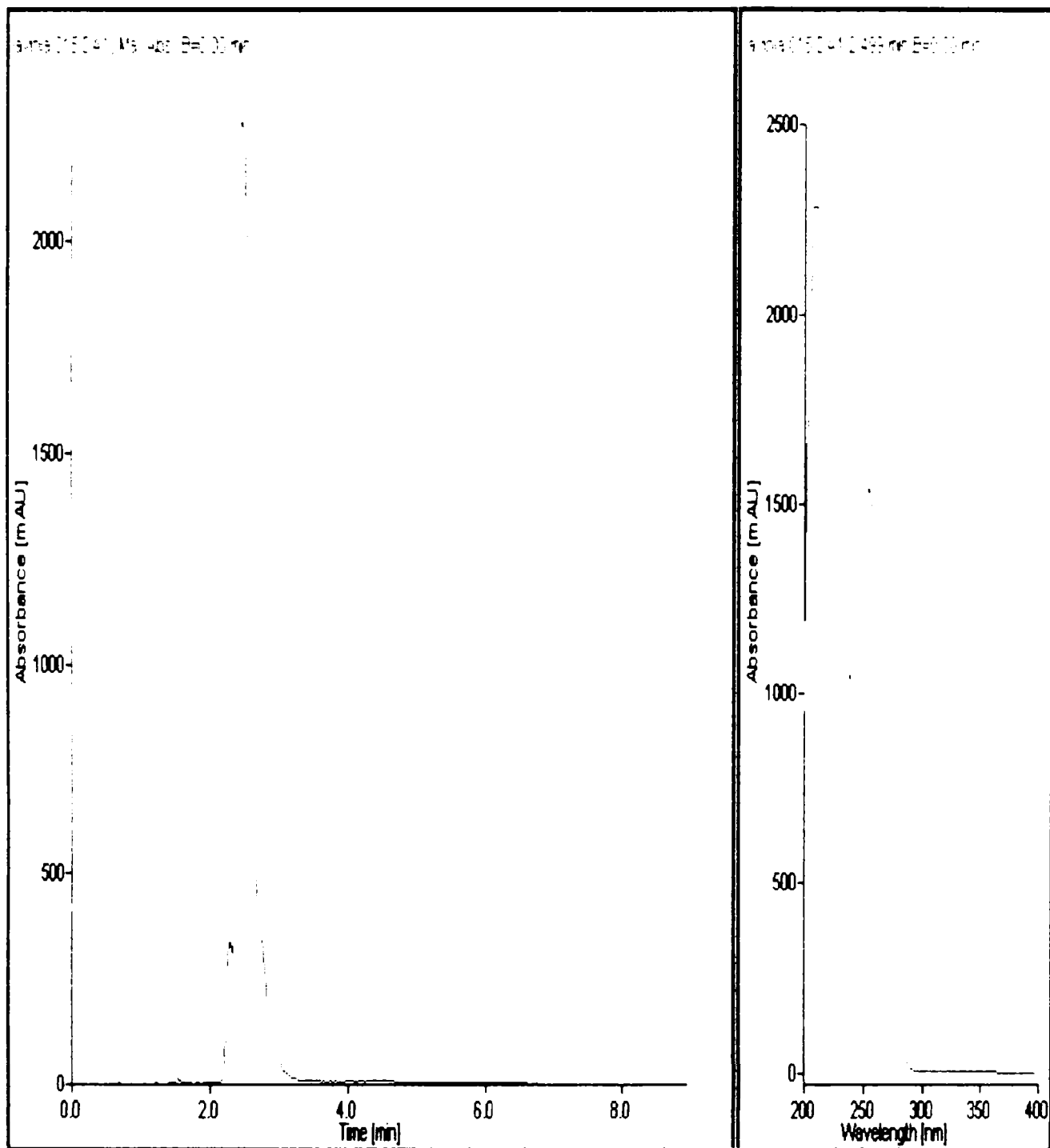


Figura 3.13. Cromatograma *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidului, în metanol.

3.4.2. Spectroscopia în infraroșu aplicată acilfosfinoxizilor

Identificarea legăturii P=O

Identificarea legăturii P=O din acilfosfinoxizi se poate face după cum s-a menționat în cazul acilfosfonaților.[234-240] Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.14.

Identificarea legăturii P-C(aromatic)

Compușii conținând legături P-Ph au benzi de absorbție caracteristice în spectrul IR. Aceste benzi corespund vibrațiilor grupărilor aromatice care sunt perturbate de atomul de fosfor adiacent mai mult decât de vibrațiile legăturii P-C. Fiind o corelare mai ales indirectă decât directă, totuși utilitatea acestei benzi pentru determinarea grupării P-Ph nu se diminuează.

Corbridge [257], care a examinat un număr mare de compuși ce conțin legături P-C(aromatic), a atribuit acestei legături două benzi în domeniul de frecvență 1450-1425 cm^{-1} și 1010-990 cm^{-1} și le-a identificat în spectrul tuturor compușilor ce conțin P-C (aromatic). Aceste benzi au intensitate slabă până la medie. [258].

Fosfinoxizii sintetizați prezintă o bandă de absorbție în jurul valorii de 1440 cm^{-1} (Tabelul 3.14.).

Tabelul 3.14. Benzi în IR caracteristice compușilor sintetizați.

Nr.crt.	Compus	P=O cm^{-1}	P-C cm^{-1}	P-C (aromatic) cm^{-1}	C=O
1.	<i>p</i> -metoxibenzoildifenilfosfinoxid	1252	650	1440	1710
2.	pivaloildifenilfosfonoxid	1282	696	1440	1726
3.	tereftaloildifenilfosfinoxid	1288	696	1440	1710
4.	izo-ftaloildifenilfosfinoxid	1282	689	1438	1728

Ca exemplu este prezentat spectrul IR al *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidului în Figura 3.14.

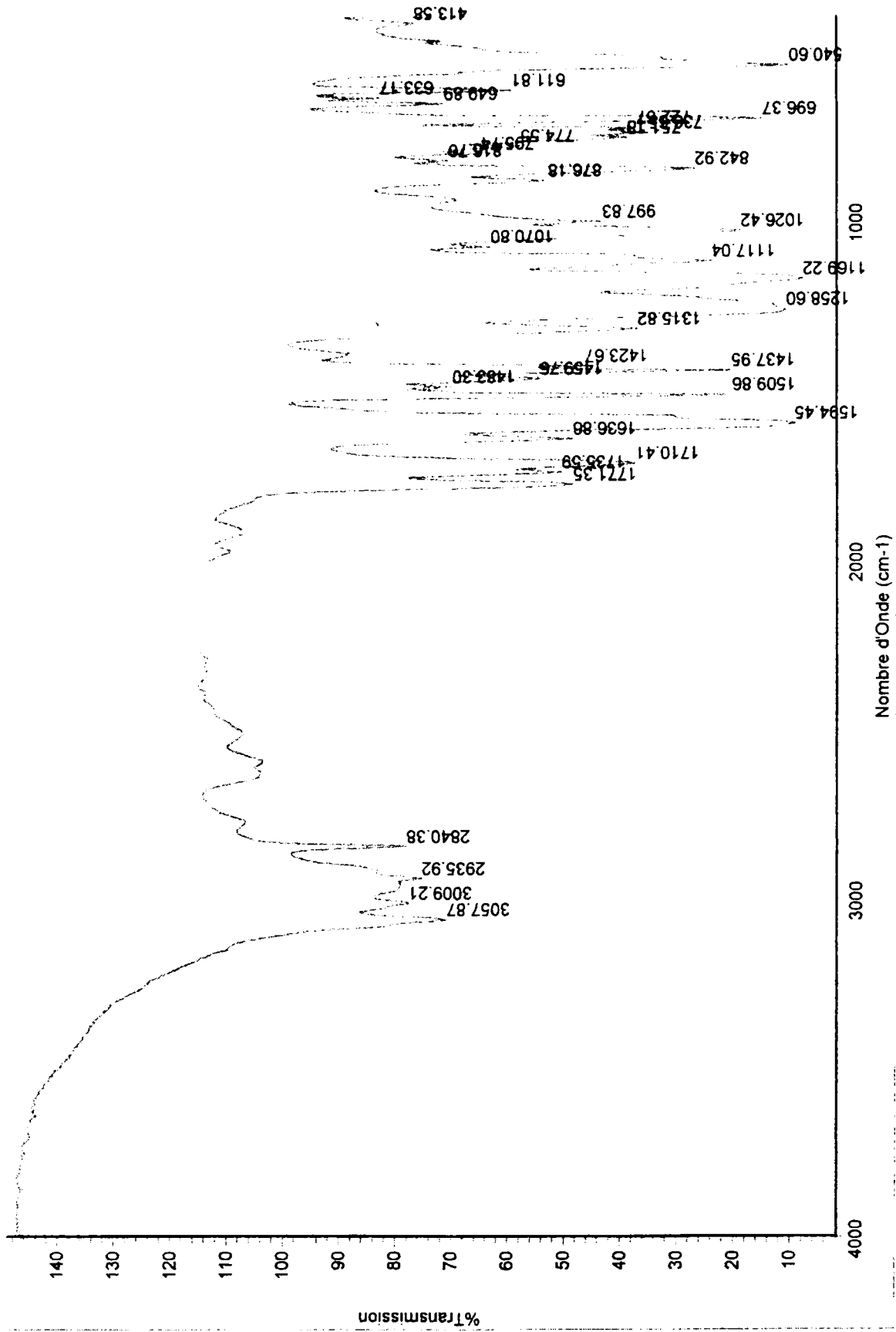


Figura 3.14. Spectrul IR al *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidului în fereștre de NaCl.

3.4.3. Spectre UV

S-au înregistrat spectrele UV ale acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor), determinându-se maximele de absorbție.

Spectrele s-au realizat cu ajutorul unui aparat SPECORD 40 Carl Zeiss Jena. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.15.

Tabelul 3.15. Valorile maximelor de absorbție în UV a acilfosfinoxizilor și acilbis(fosfinoxizilor).

Nr.crt.	Compus	Maxim nm
17.	<i>p</i> -metoxibenzoildifenilfosfinoxid	256
18.	pivaloildifenilfosfonoxid	223
19.	tereftaloildifenilfosfinoxid	256
20.	<i>izo</i> -ftaloildifenilfosfinoxid	260

3.4.4. Conținut de fosfor

Determinarea conținutului de fosfor se realizează conform metodei Schöniger, după cum s-a arătat în paragraful 3.1.8. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.12.

3.5. STABILITATEA ACILFOSFONAȚILOR ȘI ACILFOSFINOXIZILOR

Acilfosfonații și acilfosfinoxizii sunt compuși termic stabili și nu se descompun la temperaturi mai mici de 180⁰C. În prezența compușilor nucleofili, cum ar fi apa, alcoolul sau aminele, ei suferă o solvoliza legăturii P-C. Stabilitatea solvolică a acestor compuși este mai mare prin prezența unor substituenți în pozițiile *orto*. [136]

În cazul tereftaloilbis(dietilfosfonatului), s-a urmărit stabilitatea în timp la aer și la temperatura camerei, prin metoda HPLC. Comparând cromatogramele produsului după obținere (Figura 3.4.) și după ce timp de 3 luni a fost menținut în atmosfera ambiantă (Figura 3.16.), se observă că ele sunt aproape identice, timpii de retenție având aceeași valoare, ceea ce arată că în

structura substanței nu au apărut modificări. Se observă că picul minoritar, identificat a fi toluenul, nu mai apare în cromatograma din Figura 3.16. Stabilitatea în timp la menținere în mediul ambiant a fosfonatului analizat poate fi corelată cu stabilitatea acestuia la depozitare. Dacă fosfonatul analizat nu s-a modificat în timp prin expunere la aer, cu atât mai mult el va fi stabil la depozitare la întuneric într-un recipient închis.

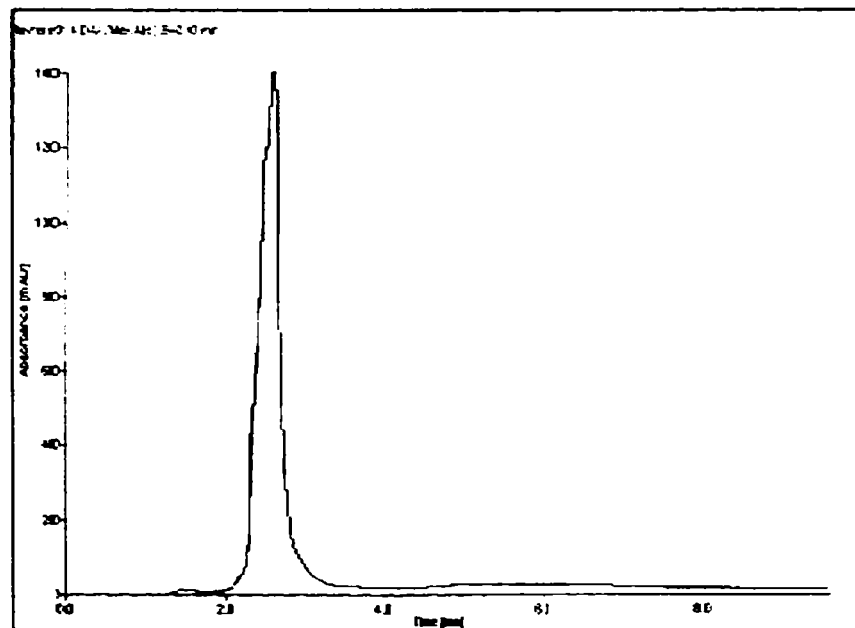


Figura 3.15. Cromatograma tereftaloilbis(dietilfosfonatului) după trei luni.

CONCLUZII

S-au obținut compuși de tip acilfosfonați și acilfosfinoxizi prin reacții de tip Michaelis-Arbuzov cu randamente bune. Acești compuși au fost caracterizați prin punct de topire, cromatografie de lichid de înaltă performanță, gaz-cromatografie, IR, UV și RMN. Compușii *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat, alchil=metil, etil, *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid, 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonat, tereftaloilbis(dialchilfosfonat), alchil=metil, etil, tereftaloilbis(difenilfosfinoxid), *izo*-ftaloilbis-(dialchilfosfonat) și *izo*-ftaloilbis(difenilfosfinoxid) nu sunt menționați în literatură ca fiind utilizați drept fotoinițiatori de polimerizare.

4. APLICAȚII ALE COMPUȘILOR FOSFORULUI CA FOTOINIȚIATORI DE POLIMERIZARE RADICALICĂ

4.1. INTRODUCERE

Polimerizarea fotoinițiată a monomerilor multifuncționali și a oligomerilor este una dintre cele mai eficiente metode de a produce pelicule pe bază de materiale polimerice. Aceasta permite transformarea aproape instantanee a monomerului lichid într-un polimer solid reticulat prin simpla expunere la radiație UV în prezența unui fotoinițiator. Avantajele polimerizării fotoinițiate, care au impus această metodă în plan industrial, sunt:

- viteza de inițiere foarte mare (câteva secunde);
- sistemele de polimerizare nu conțin solvent;
- accesibilitate pentru realizarea tehnică a instalațiilor industriale;
- consum redus de energie, operare la temperatura mediului ambiant;
- calitatea deosebită a produselor finale.

În procesul de întărire la UV, fotoinițiatorul acționează ca un „catalizator” al întăririi.

Rolul fotoinițiatorului este de a absorbi radiație și de a produce specii reactive (radicali sau ioni) capabile să inițieze reacția de polimerizare a monomerului.

Inițial, întărirea la UV a peliculelor a fost motivată prin dorința de a reduce consumul de energie și poluarea atmosferei prin eliminarea solvenților din sistemul de polimerizare. În plus, producătorii industriali de fotoinițiatori, dar și cei de materiale polimerizabile au avut ca scop obținerea unor produse cu care să se realizeze pelicule cu proprietăți superioare la un timp de întărire cât mai mic, pelicule variat pigmentate sau utilizate la aplicații exterioare, cu rezistență bună la intemperii.

Un amestec fotopolimerizabil numit în practică și formulare fotopolimerizabilă sau simplu formulare, conține:

- monomer
- fotoinițiator
- aditivi

În Figura 4.1. este reprezentată schematic întărirea unei pelicule prin iradiere cu radiație UV și întărirea unei pelicule prin uscare, respectiv prin evaporarea solventului. Se observă că formularea fotopolimerizabilă nu conține solvent. Eliminarea solventului din formulare este ateuul utilizării întăririi la UV a peliculelor față de întărirea termică.

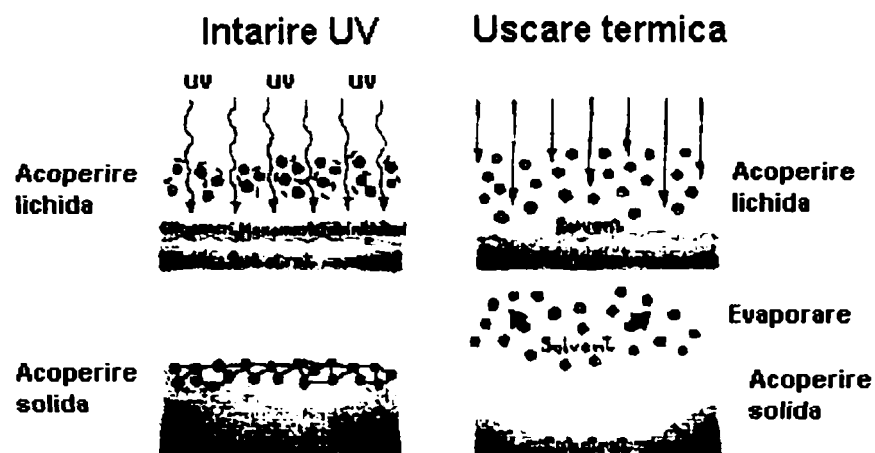


Figura 4.1. Reprezentarea comparativă a întăririi la UV și a uscării termice a unei pelicule.

Există mai multe domenii industriale care aplică polimerizarea fotoinițiată pentru obținerea unor produse reticulate de foarte bună calitate: obținerea de peliculogene [259-262], adezivi [259], stereolitografie [263, 264], microlitografie pentru realizarea de circuite imprimate sau integrate sau la sisteme optice de înregistrare a informațiilor [265, 266], lentile optice sferice [267], materiale dentare pentru restaurare [268], cerneluri tipografice [269].

4.2. ALEGEREA SISTEMULUI DE FOTOINIȚIERE

Există mai multe considerente pe baza cărora se pot alege sistemele de fotoinițiere cu scopul de a obține o eficiență maximă a întăririi la UV a peliculelor. Activitatea în domeniul polimerizării fotoinițiate constă în a cunoaște și stăpâni reacțiile care au loc, calea convenabilă în ce privesc eficiența și costul. În studiile de polimerizare fotoinițiată se iau în considerare următoarele :

- reactivitatea amestecului fotopolimerizabil, respectiv al componentilor săi: monomer , fotoinițiator, fotosensibilizator, donor de H, aditivi, pigmenti;
- alegerea sursei de radiație UV corespunzător cu domeniul de absorbție al fotoinițiatorului ;
- cunoașterea reacțiilor care au loc în sistem.

În Figura 4.2. este prezentată schematic o formulare polimerizabilă prin expunere la radiație UV.

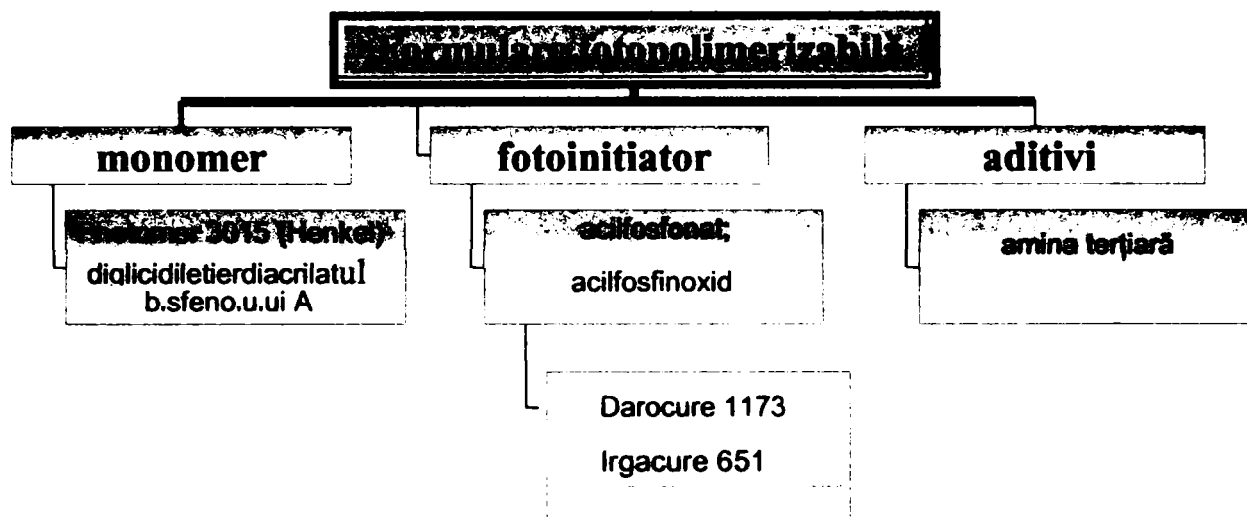


Figura 4.2. Prezentarea schematică a conținutului unei formulări fotopolimerizabile

Reactivitatea fotoinițiatorului se referă la capacitatea acestuia de a forma radicali liberi cu un înalt coeficient de difuzie; radicalii voluminoși difuzează mai greu ceea ce poate duce la o conversie incompletă a monomerului la polimer. Un fotoinițiator eficient este solubil în monomer și nu suferă reacții secundare care să ducă la inactivarea radicalilor. În ceea ce privește reactivitatea monomerului, se evită utilizarea acelor care ar putea duce la dezactivarea radicalilor, cum ar fi stirenul sau a celor cu duble legături conjugate. În sistemele pigmentate se alege un fotoinițiator care absoarbe la o lungime de undă la care nu absoarbe pigmentul (de exemplu: TiO_2 absoarbe în același domeniu ca și benzofenona). În multe cazuri se utilizează un amestec de fotoinițiatori pentru a asigura peliculei proprietățile dorite.

O reacție secundară nedorită în polimerizarea fotoinițiată este inhibiția cu oxigenul atmosferic. Aceasta prezintă două efecte: poate dezactiva fotoinițiatorul aflat în starea excitată și poate întârzia polimerizarea radicalică. De aceea, unele aplicații se desfășoară în atmosferă

inertă (N₂, Ar), dar din punct de vedere economic, pentru aplicații industriale, acest lucru nu se poate practica. Pentru a diminua efectul negativ al inhibiției cu oxigen în sistem se adaugă aditivi, în general amine.

Însumând toate aceste elemente, se poate spune că proprietățile cerute unui fotoinițiator sunt:

- ⇒ reactivitatea la iradiere UV
- ⇒ solubilitate în monomer
- ⇒ stabilitate în timp în lipsa iradierii
- ⇒ preț accesibil, mai ales la aplicațiile industriale
- ⇒ să nu producă îngălbenirea peliculei.

4.3. SURSE DE RADIAȚIE UTILIZATE LA FOTOINIȚIERE

Sursele care furnizează radiații cu lungimi de undă cuprinse în domeniul 250-700 nm, capabile la realizeze transformări chimice sunt numeroase și din acest motiv este indicat a se lua în considerare pe lângă parametrii tehnici, aspectul economic.

În general, la alegerea sursei se ține cont de spectrul de absorbție al fotoinițiatorilor. Zona de absorbție a fotoinițiatorului trebuie să corespundă radiațiilor principale de emisie a sursei luminoase utilizate - pentru o lampă cu vapori de mercur de presiune medie este vorba de lungimi de undă având valori de 313, 334, 366, 405 și 456 nm. Se ține cont și de aspectul privind reducerea la maxim a eventualelor reacții secundare nedorite. Se alege o lampă cu intensitate maximă necesară, pentru a obține în final randamente de transformare suficient de ridicate.

În literatură este citată folosirea în majoritatea cazurilor, a lămpilor cu vapori de mercur, produse de firma Philips, Osram, care au un randament mare în producerea radiațiilor UV. Acestea impun la o funcționare corectă un voltaj minim și din acest motiv intensitatea de iluminare nu se poate ajusta prin schimbări de tensiune. Pentru obținerea unei radiații având lungimea de undă în anumit domeniu, se pot folosi o serie de filtre, care să rețină o parte din radiații. Lămpile moderne sunt astfel construite încât pot emite radiație monocromatică de lungime de undă cunoscută.

Fotoinițierea se poate realiza și prin iradiere cu laser [270] sau cu fascicul electronic (electron beam), atât în cazul fotoinițierii radicalice [271] cât și în cazul fotoinițierii cationice [272] Radiațiile cu lungimi de undă scurte (mai mici de 220 nm) duc la reacții secundare

nedorite, în special reacții de distrugere, fiind periculoase și pentru cei care lucrează în apropierea lor fără echipament de protecție. Ozonul care ia naștere în cantități apreciabile când se utilizează surse puternice de radiație UV, deranjează realizarea lucrărilor respective.

Compușii cu fosfor utilizați ca fotoinițiatori se descompun în radicali liberi la lungimi de undă ale radiației mai mari de 300 nm, deci se impune folosirea unor surse care emit astfel de radiații. Legat de aceste motivări tehnice și aplicative, fotoinițiatorii trebuie să se descompună la absorbția radiației în radicali liberi în proporție suficientă pentru inițierea polimerizării.

Din considerentele tehnice prezentate mai sus și a posibilității de procurare a lămpii s-a adoptat o lampă cu vapori de mercur cu o intensitate constantă pe toată lungimea tubului.

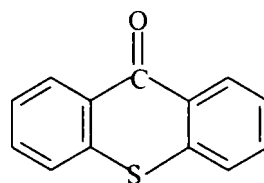
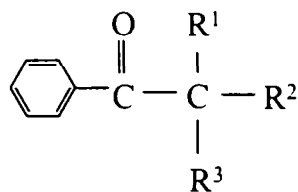
Tipul lămpii utilizate este SOLIMED QUARTZLAMPE B/H. Spectrul de emisie a lămpii a fost determinat la S.C. Elba S.A., pe un spectrofotometru SPECORD VSU-2p seria 61083, produs de CARL ZEISS JENA. Valorile energiei spectrale relative, respectiv iluminarea relativă, sunt prezentate în Tabelul 4.9., funcție de lungimea de undă la care au fost măsurate.

Tabelul 4.1. Energiile spectrale relative.

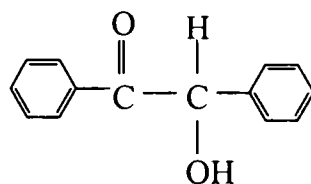
Lungimea de undă λ , nm	Energia spectrală relativă E_{λ} , %	Lungimea de undă λ , nm	Energia spectrală relativă E_{λ} , %
220	0	290	0,23
230	0,15	297,2	37
240	0,95	300	0
248,3	8,15	302,6	53,8
250	0	310	0
253,7	17,5	313	77,7
255	1,18	320	0,15
260	0,11	330	0,23
265,2	23,8	335	23
267,5	0	340	0,31
270	3,38	350	0,23
271	0	360	0,23
280,7	15	365	100
285	0	370	0

4.4. FOTOINIȚIATORI CLASICI

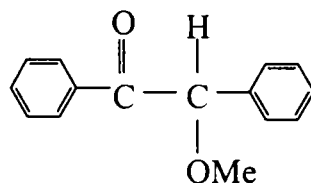
Sistemele de fotoinițiere conținând compuși sensibili la lumină UV sunt predominant realizate cu compuși carbonilici aromatici de tipul benzoina/acetofenonă și derivații acestora, (formula generală **I**) și tioxantone (**II**):



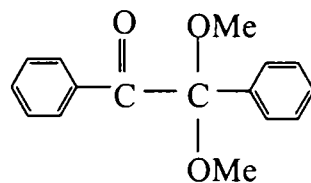
în care: la *benzoina*: $R^1 = H$, $R^2 = OH$, $R^3 = \text{fenil}$



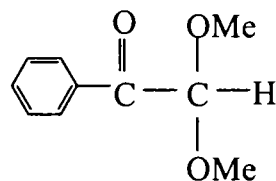
la *benzoinalchileteri*: $R^1 = H$, $R^2 = \text{alcoxi (OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5)$; $R^3 = \text{fenil}$



la *benzil cetali*: $R^1 = R^2 = \text{alcoxi (OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5)$; $R^3 = \text{fenil}$



la *acetofenone*: - *dialcoxiacetofenone*: $R^1 = R^2 = \text{alcoxi(OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5)$; $R^3 = H$

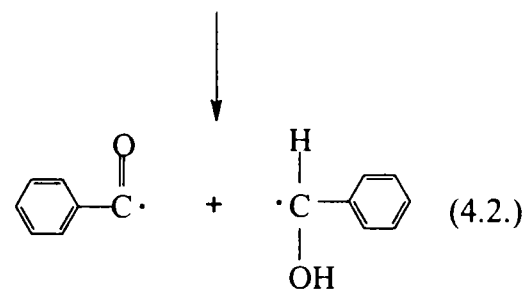
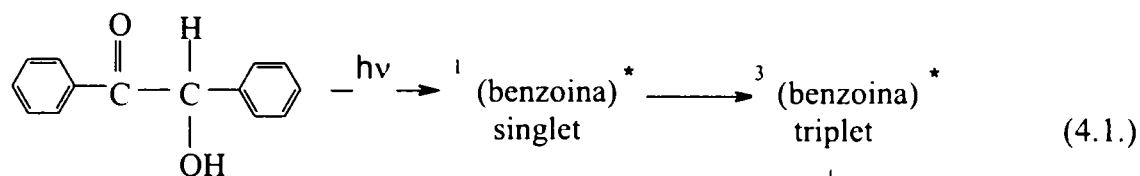


Fiecare dintre aceste clase au cu siguranță caracteristici performante care au contribuit la acceptarea lor ca produse comerciale. [273] S-a stabilit că, prin iradiere fotoinițiatorii derivați ai

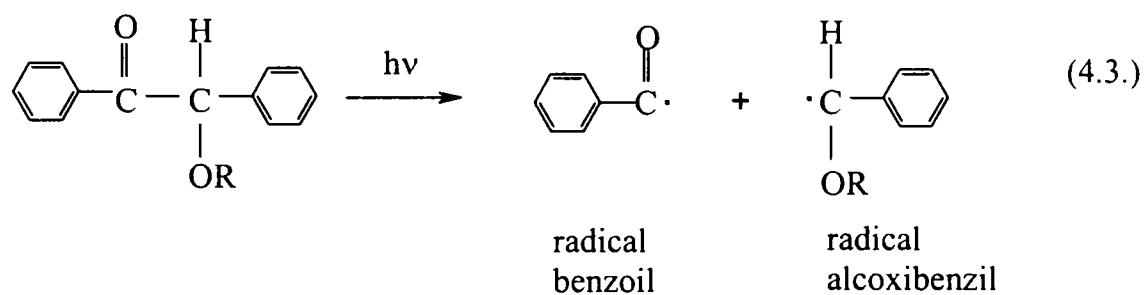
cetonelor aromatice se află în general în starea excitată de triplet. [274] Din starea excitată de triplet, fotoinițiatorii se pot scinda cu formare de radicali, urmând două mecanisme:

- scindare Norrish I – scindare homolitică a legăturii C-C cu formare de doi radicali (se produce la benzoina, benzoinalchileteri, benzil cetali) [275, 276] (reacțiile 4.1.- 4.6.):

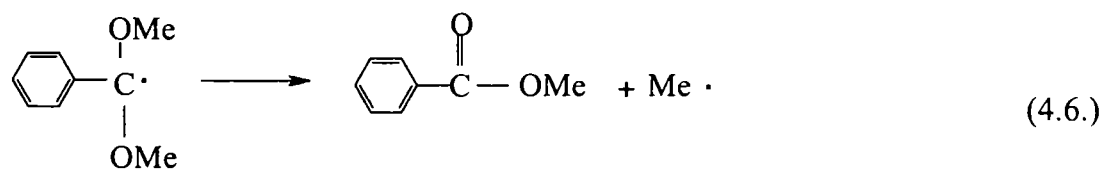
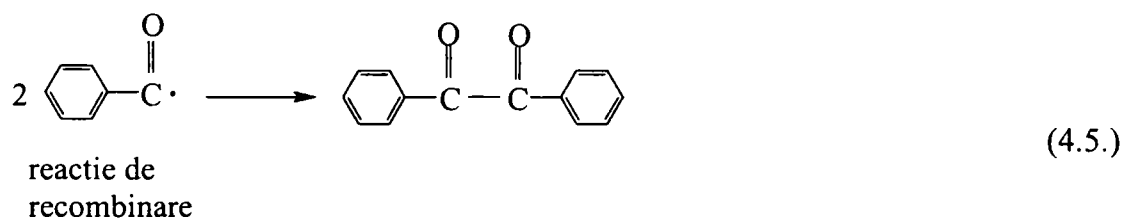
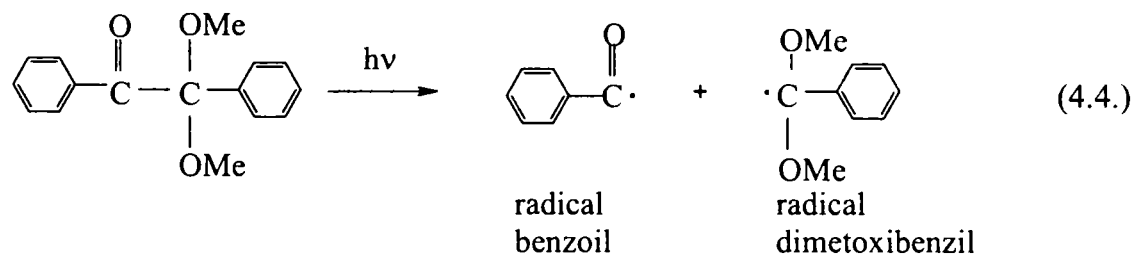
la benzoina:



la benzoinalchileteri:

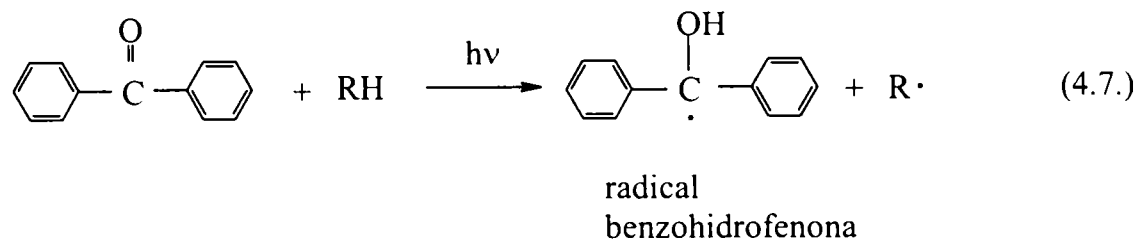


la benzil cetali:



Prin scindarea Norrish tip I a benzoinei, benzoinalchileterilor și a benzil cetalilor (reacțiile 4.1.-4.6.) se formează radicali benzoil, care vor fi entitățile cele mai reactive în inițierea reacției de polimerizare. [275]

- scindare Norrish II – formarea radicalilor prin eliminare de hidrogen dintr-o moleculă donor prezentă în sistem (se produce la benzofenone, tioxantone) [275] (reacția 2):



Pentru a evalua eficiența fotoinițiatorilor sintetizați, în această lucrare au fost utilizați la diferite formulări și compuși din categoria fotoinițiatorilor clasici.

4.5. DETERMINAREA DURITĂȚII PELICULELOR

Duritatea este una dintre proprietățile mecanice cerute peliculelor. În general, ea se referă la rezistența peliculei la abraziune. O duritate superioară se poate obține prin creșterea densității de nuclee aromatice sau prin creșterea gradului de reticulare.

Fotoinițiatorii sintetizați au fost utilizați la întărirea la UV a unor monomeri acrilici și a unor rășini poliesterice nesaturate. Sistemul fotopolimerizabil compus din monomer/oligomer, fotoinițiator, aditivi și pigment a fost supus iradierii sub formă de peliculă de diferite grosimi. Determinarea durității acestor pelicule constituie o primă etapă în evaluarea fotoinițiatorilor. Este o metodă rapidă și practică, prin care se testează capacitatea fotoinițiatorilor de a conduce la polimerizarea monomerilor.

4.5.1. Principiul metodei de determinare a durității. Pendulul de duritate

Duritatea peliculei se determină și se exprimă în mai multe moduri.

Unul din aceste moduri îl reprezintă raportul dintre timpul de amortizare a oscilațiilor

unui pendul, de la amplitudinea de 5° la 2°, când acesta se sprijină pe pelicula de analizat și timpul de amortizare a oscilațiilor aceluiași pendul când el se sprijină pe o placă de sticlă.

Această metodă se bazează pe proporționalitatea dintre duritate și timpul de amortizare a oscilațiilor unui pendul al cărui punct de sprijin se află pe suprafața peliculei de analizat. Cu cât pelicula este mai dură, cu atât timpul de amortizare este mai lung. Pelicula trebuie să fie întărită și lipsită de urme de corpuri străine (praf, pete).

4.5.2. Mod de lucru

Pentru o bună interpretare a rezultatelor s-a adoptat modul de lucru din SR ISO 1522-1995. [277] Formularea s-a depus sub formă de peliculă pe o placă de sticlă având dimensiunile 120 x 80 mm, cu ajutorul unui aplicator de film tip BYK- Gardner. Acest aplicator de film este în așa fel construit încât permite realizarea unor pelicule de diferite grosimi.

Determinarea durității peliculelor se face în trei locuri diferite de pe suprafața peliculei, având grijă ca acestea să fie la o distanță de cel puțin 15 mm de marginea peliculei. Ca rezultat final se ia media a trei determinări care nu trebuie să difere între ele cu mai mult de 3%.

4.5.3. Determinarea durității peliculelor întărite cu fotoinițiatori sintetizați

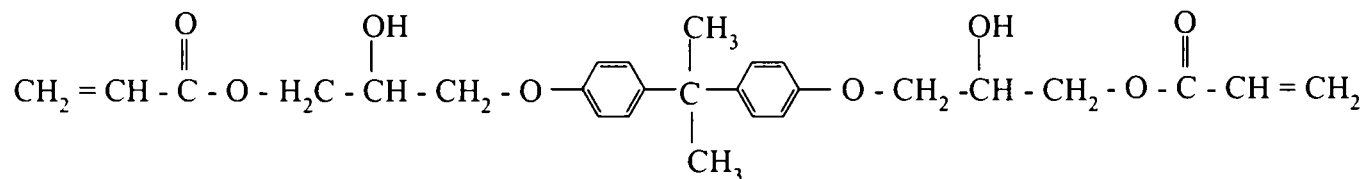
Formularea supusă testului de duritate conține:

- substrat polimerizabil (monomer, oligomer): s-au utilizat următorii produși comerciali:
 - Photomer 3015 (diacrilatul diglicidileterului bisfenolului A) produs comercial al firmei Henkel;
 - Photomer 3016 40T (diacrilatul diglicidileterului bisfenolului A + trimetilolpropantriacrilat) produs comercial al firmei Henkel;
 - Azastral 60 (poliester nesaturat maleic-ortoftalic + stiren) produs comercial al firmei S.C. Azur S.A.
 - Azastral 10 (poliester nesaturat maleic-ortoftalic + stiren, cu conținut mai mare de acid maleic decât Azastral 60) produs comercial al firmei S.C. Azur S.A.

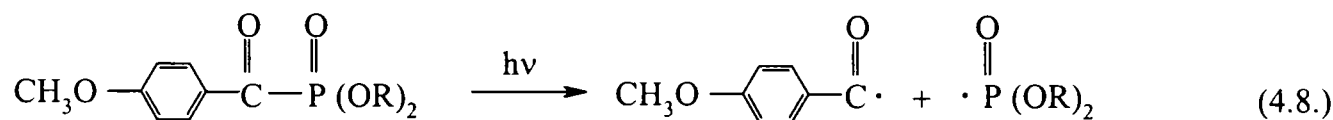
- fotoinițiator: compuși ai fosforului sintetizați: acilfosfonați și acilfosfinoxizi și compuși comerciali;
- aditivi: amine terțiare
- pigmenți.

Testele de determinare a durității peliculelor s-au realizat la S.C. AZUR S.A. Timișoara, în cadrul laboratorului de cercetare pe un aparat de tip pendul König (DIN 5317), produs de firma Braive Instruments. Mecanismul realizării unei pelicule reticulate se poate ilustra pe exemplul sistemului Photomer 3015 + *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat.

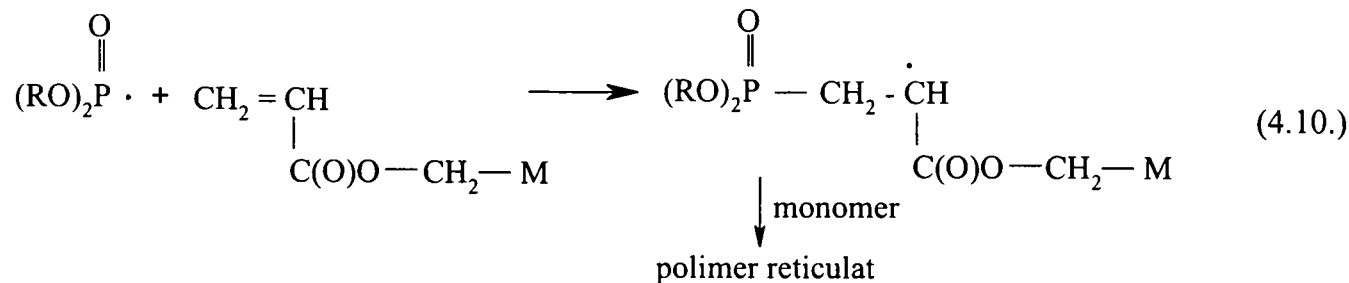
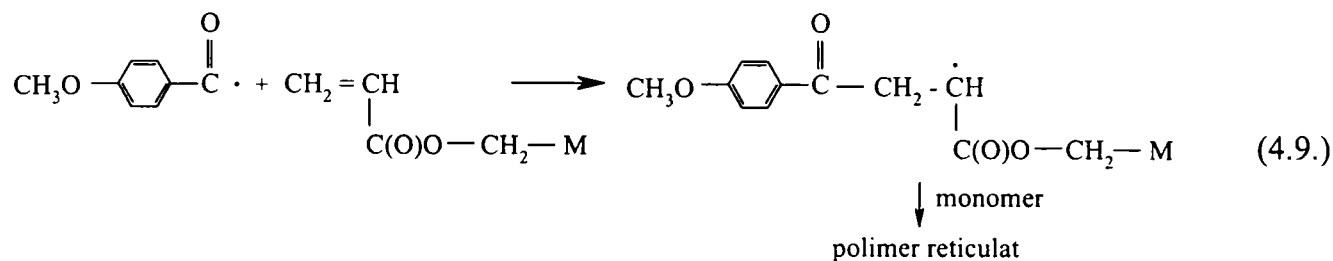
Structura monomerului utilizat, de fapt un oligomer diglicidil diacrilat este:



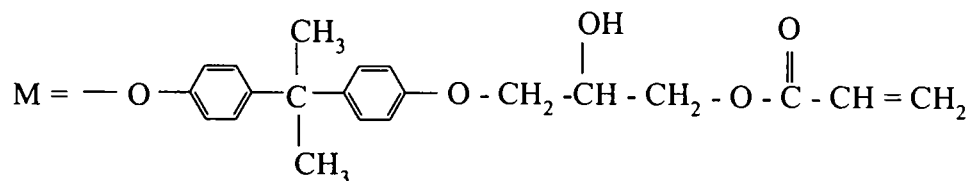
La iradiere UV molecula de fotoinițiator se scindează conform reacției 4.8. cu formarea de radicali carbonil și fosfonil.



Monomerul reacționează cu radicalii formați conform reacțiilor 4.9- 4.10.:

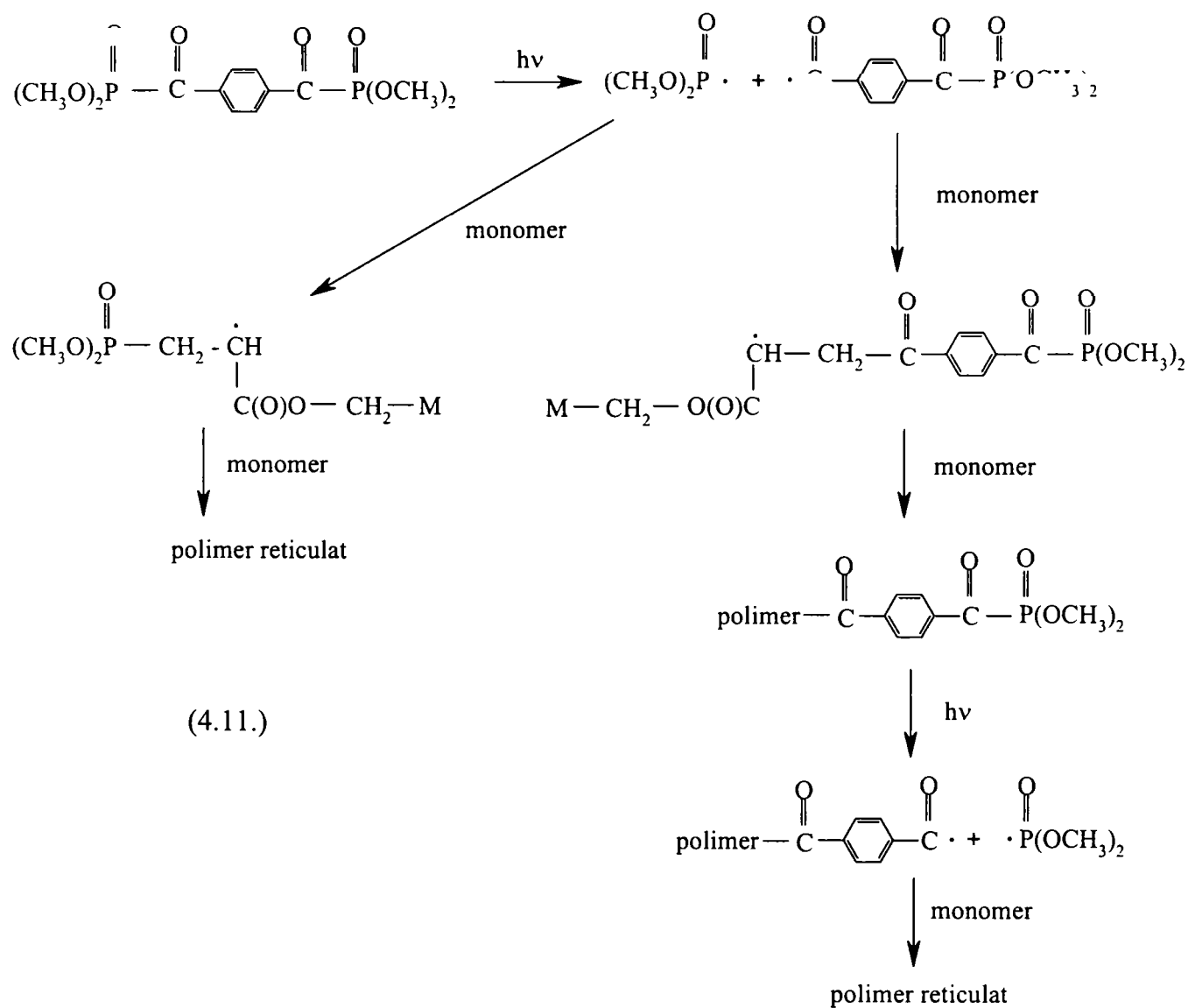


în care:



În mod analog, participă la proces și cea de a doua dublă legătură, rezultatul fiind reticularea polimerului.

În cazul în care fotoinițiatorul este un compus bifuncțional, de exemplu, tereftaloilbis(dialchilfosfonat), reacția de inițiere decurge conform reacțiilor 4.11. În cazul bisacilfosfinoxizilor, mai întâi are loc scindarea unei legături P – C, cu formarea unui radical dialchilfosfonil și a unui radical acil, urmată de reacția de inițiere propriu-zisă și apoi scindarea celeilalte legături P – C.



4.5.4. Interpretarea rezultatelor

Testele de duritate a peliculei s-au realizat pentru formulări în care concentrația de fotoinițiator a fost de 3% greutate față de monomer, concentrație a cărei valoare este cea mai întâlnită în formulările supuse întăririi la UV. În cazurile în care fotoinițiatorul nu a fost suficient de reactiv sau timpul de întărire nu a fost corespunzător, s-a adăugat amină terțiară, 3% greutate față de monomer. Influența aminei asupra întăririi la UV a peliculelor va fi prezentată într-un paragraf ulterior. Trebuie menționat că la utilizarea lămpii UV aceasta se încălzește, iar căldura degajată poate influența polimerizarea fotoinițiată. Pentru a obține rezultate comparabile s-a ținut cont de anumiți parametri care influențează fotoinițierea și întărirea la UV a monomerilor astfel:

- iradierea s-a realizat cu aceeași lampă;
- s-a utilizat același monomer;
- concentrația fotoinițiatorului 3% în greutate față de monomer;
- distanța între lampă și peliculă s-a menținut constantă, 15 cm;
- temperatura de lucru 70-80°C;
- duritatea s-a determinat după minim 24 ore.

Timpul de întărire depinde de eficiența fotoinițiatorului utilizat. Înainte de a măsura duritatea peliculelor s-a determinat gradul de uscare conform STAS. [278] S-a considerat că pelicula este suficient de întărită atunci când, prin apăsare cu o greutate de 2 kg, hârtia (de încercare) nu se lipește de peliculă, iar pe porțiunea de suprafață pe care s-a acționat nu se observă nici o schimbare a suprafeței peliculei. În literatură [121, 122] se menționează că gradul de întărire pentru fiecare film se măsoară arbitrar printr-un test de frecare. Dacă suprafața filmului nu se deformează vizibil, se consideră că filmul este întărit.

Testele de întărire la UV a unor pelicule [279, 280, 281], utilizând ca fotoinițiatori produșii sintetizați, a permis determinarea activității acestora. Pentru acildialchilfosfonați rezultatele sunt prezentate în tabelele 4.2.- 4.6.

Tabelul 4.2. Valori ale durității peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer) la timp de expunere de 1 minut.

Nr. crt. *	Fotoinițiator	Grosime Peliculă, μm	Timp expunere, min		Duritate, s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină 3%	Fără amină	Cu amină 3%	
11	<i>p</i> -metoxi benzoildi-metilfosfonat	120	1	1	254	149	Transparentă
		300	1	1	265	153	
12	<i>p</i> -metoxi-benzoildi-etilfosfonat	120	1	1	231	143	Transparentă
		300	1	1	239	148	
13.	pivaloil dimetil fosfonat	120	1	-	243	-	Transparentă
		300	1	-	298	-	
14.	pivaloil dietil fosfonat	120	1	-	240	-	Transparentă
		300	1	-	294	-	

* Numerotarea corespunde Tabelului 3.2. (pagina 56).

Tabelul 4.3. Valori ale durității peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer), la timp de expunere 2 minute (fără amină).

Nr. crt. *	Fotoinițiator	Grosime peliculă μm	Timp expunere min		Duritate s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină 3%	Fără amină	Cu amină 3%	
5.	2,6-diclorbenzoil dimetil fosfonat	120	2	1	229	112	Transparentă
		300	2	1	252	175	
6.	2,6-diclorbenzoil dietil fosfonat	120	2	1	225	111	Transparentă
		300	2	1	247	158	

* Numerotarea corespunde Tabelului 3.2. (pagina 56)

Tabelul 4.4. Valori ale durității peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer), la timp de expunere 3 minute (fără amină).

Nr. crt. *	Fotoinițiator	Grosime Peliculă, μm	Timp expunere, min		Duritate, s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină 3%	Fără amină	Cu amină 3%	
3.	<i>p</i> -clorbenzoil dimetil fosfonat	120	3	1,5	252	171	Transparentă
		300	3	1,5	256	181	
4.	<i>p</i> -clorbenzoil dietil fosfonat	120	3	1,5	250	173	Transparentă
		300	3	1,5	254	178	

* Numerotarea corespunde Tabelului 3.2. (pagina 56)

Tabelul 4.5. Valori ale durității peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer) la timp de expunere 6 minute (fără amină).

Nr. crt. *	Fotoinițiator	Grosime Peliculă, μm	Timp expunere, min		Duritate, s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină 3%	Fără amină	Cu amină 3%	
1.	<i>o</i> -clorbenzoil dimetil fosfonat	120	6	2,5	54	50	Ușor opacă
		300	6	2,5	61	52	
2.	<i>o</i> -clorbenzoil dietil fosfonat	120	6	2,5	55	45	Ușor opacă
		300	6	2,5	60	45	
7.	2,4-diclorfenil acetil dietilfosfonat	120	6	2	90	85	La întărirea fără amină pelicula este opacă
		300	6	2	96	92	

* Numerotarea corespunde Tabelului 3.2. (pagina 56)

Tabelul 4.6. Valori ale durtății peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer) la timp de expunere 9 minute.

Nr. crt *	Fotoinițiator	Grosime Peliculă, μm	Timp expunere, min		Durtate, s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină 3%	Fără amină	Cu amină 3%	
8.	2,4-diclorfenoxi acetil dietilfosfonat	120	9	5	-	59	**
		300	9	5		62	
9.	<i>o</i> -metilbenzoil dimetil fosfonat	120	9	8	-	80	**
		300	9	8		76	
10	<i>o</i> -metilbenzoil dietilfosfonat	120	9	8	-	79	**
		300	9	8		75	

* Numerotarea corespunde Tabelului 3.2. (pagina 56)

** La întărirea fără adăugare de amină pelicula rămâne lipicioasă și nu se poate determina durtatea

Pentru acilbis(dialchilfosfonați) rezultatele măsurătorilor de durtate sunt prezentate în Tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Valori ale durtății peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator de tip acilbis(dialchilfosfonat) 3% (față de monomer).

Nr. crt. *	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min		Durtate, s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină	Fără amină	Cu amină	
15.	Tereftaloilbis (dimetilfosfonat)	120	2	1	211	192	transparentă
		300	2	1	214	194	
16.	Tereftaloilbis (dietilfosfonat)	120	2	1	210	190	transparentă
		300	2	1	212	191	
17.	<i>izoftaloil bis</i> (dimetilfosfonat)	120	2	1	238	231	transparentă
		300	2	1	240	233	
18.	<i>izoftaloil bis</i> (dietilfosfonat)	120	2	1	240	235	transparentă
		300	2	1	242	229	

* numerotarea corespunde Tabelului 3.3. (pagina 58)

Pentru acilfosfinoxizi rezultatele măsurătorilor de duritate sunt prezentate în Tabelul 4.8.

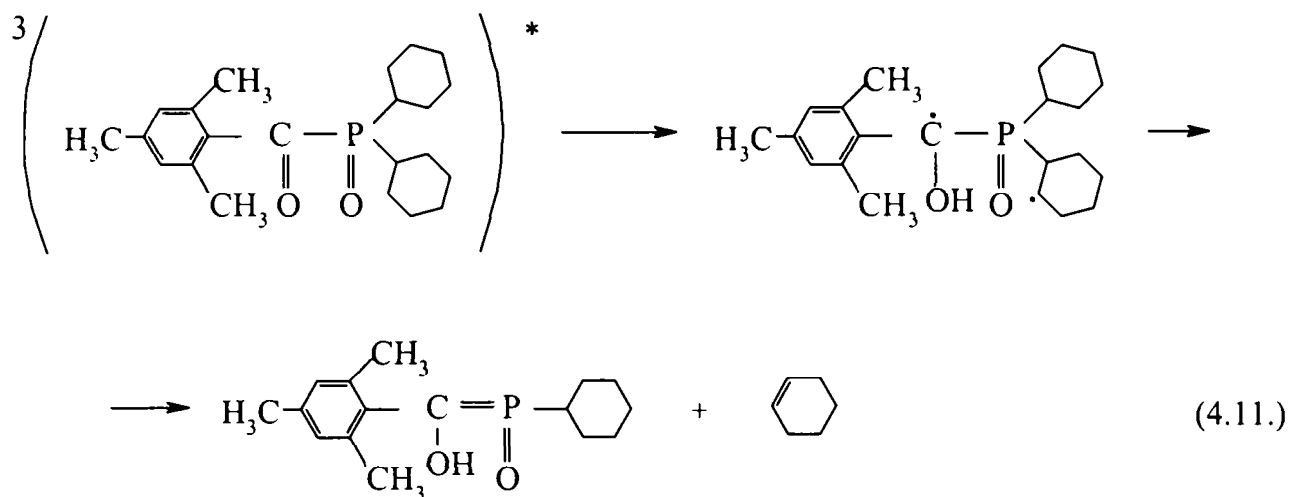
Tabelul 4.8. Valori ale durității peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a monomerului Photomer 3015, pentru o concentrație de fotoinițiator de tip acilfosfinoxid 3% (față de monomer).

Nr. crt.	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min		Duritate, s		Aspect
			Fără amină	Cu amină	Fără amină	Cu amină	
1.	<i>p</i> -metoxibenzoil fosfinoxid	120	1	0,5	242	235	transparentă
		300	1	0,5	264	259	
2.	pivaloildifenil fosfinoxid	120	1	0,5	278	265	transparentă
		300	1	0,5	281	273	
3.	tereftaloilbis (difenilfosfinoxid)	120	1	0,5	200	195	transparentă
		300	1	0,5	205	199	
4.	izo-ftaloilbis(difenil fosfinoxid)	120	1	0,5	220	210	transparentă
		300	1	0,5	228	214	

CONCLUZII

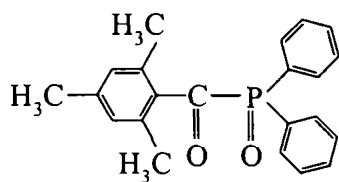
Toți compușii sintetizați prezintă activitate de fotoinițiere. Ei prezintă o bună solubilitate în monomer și au stabilitate în timp la depozitare. Analizând rezultatele măsurătorilor de duritate a peliculelor, se observă că nu toți fotoinițiatorii sintetizați prezintă aceeași activitate, atât în ce privește timpul necesar întăririi cât și în ce privește duritatea peliculelor. Ceea ce îi diferențiază are în primul rând motive structurale: substituenții la atomul de fosfor și substituenții nucleului benzenic legat de gruparea carbonil, prin efectul lor inductiv.

Compușii în care nucleul benzenic legat de gruparea carbonil este substituit numai în poziția *orto* cu metil sau cu clor prezintă activitate de fotoinițiere mai redusă. Prin analogie cu acetofenonele *orto*-metil substituie, care suferă o reacție de fotoenolizare prin interacțiunea grupării carbonil în stare excitată cu hidrogenul grupării *orto*-metil [282], reacția de α -scindare a acilfosfonaților și acilfosfinoxizilor la iradiere UV este concurată de reacția de enolizare (reacția 4.11.) cu formarea unui biradical. Acesta prin dezactivare poate forma o ilidă. Randamentul cuantic al α -scindării scade pronunțat; se formează un număr insuficient de radicali activi capabili să inițieze polimerizarea.



Acest lucru se reflectă în timpul de expunere mai mare necesar întăririi peliculei și în valorile relativ mai scăzute ale durității. Prezența atomului de clor în poziția *orto* la benzoil duce la obținerea unui produs cu activitate de inițiere prin iradiere UV mai bună decât produsul *orto* metil substituit, dar mai mică decât a celorlalți compuși.

Absența fotoenolizării în cazul 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfinoxidului (produs comercial Lucirin TPO) se poate explica prin referire la conformația stării de bază care este nefavorabilă interacțiunii grupării carbonil cu gruparea *orto* metil, datorită conformației torsionate prin analogie cu 2,4,6-trimetilfenilachilcetona. [283]



Lucirin TPO

În literatură se menționează că derivații *para*-metil benzoil prezintă un randament cuantic $\Phi=1$, deci mult mai mare decât în cazul derivaților *orto*-metil benzoil. [105]

La compușii 2,6-dimetilsubstituiți la gruparea benzoil, absorbția UV nu este influențată de lipsa grupării metil în poziția *para*, iar activitatea de fotoinițiere este egală cu cea a compușilor 2,4,6-trimetilsubstituiți. Derivații 2,6-diclor- și 2,6-dimetoxibenzoil sunt mai puțin reactivi decât compușii 2,6-dimetilsubstituiți. [106] Pentru aplicații industriale obținerea și utilizarea compușilor 2,6-dimetoxibenzoil este mai potrivită decât a compușilor 2,6-diclorbenzoil. [284] În cazul compusului 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonat, se obțin valori mici de duritate a peliculelor, la un timp de expunere mai mare fără amină. Prezența celor doi atomi de clor ar trebui să

influențe favorabil ruperea homolitică a legăturii P-C, dar prezența grupării CH₂ între nucleul benzenic și gruparea carbonil duce la diminuarea efectului inductiv atrăgător de electroni al celor doi atomi de clor.

Având în vedere influența substituenților la nucleul benzenic legat de gruparea carbonil, în această lucrare s-au sintetizat compuși *p*-metoxibenzoildialchilfosfonați (alchil = metil, etil) și *p*-metoxibenzoilfosfinoxid nemenționați în literatură ca fiind utilizați ca fotoinițiatori, dar care în testele de duritate au avut o comportare foarte bună. De asemenea, ținând seama de reactivitatea mai mare a radicalilor fosfonil față de radicalii carbonil s-au obținut compuși bifuncționali, pornind de la diclorurile acizilor dicarboxilici (tereftalic și izoftalic). Utilizarea lor ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică, de asemenea, nu este menționată în literatură.

Totodată, ținând seama de reactivitatea mare a radicalilor dialcoxilfosfonil s-au sintetizat și s-au aplicat ca fotoinițiatori de polimerizare compușii acildialchilfosfonați. În Figura 4.3. sunt prezentați radicalii dimetoxifosfonil (a), dietoxifosfonil (b) și difenilfosfonil (c), la care substituenții la atomul de fosfor au volume diferite. Structurile au fost realizate utilizând programul HyperChem 5.11. Pentru a obține structurile cu energia cea mai joasă, radicalii au fost optimizați utilizând câmpul de forțe MM+ și aproximația semiempirică PM3.

Se observă că în cazurile radicalilor a și b electronul neîmperecheat este mai accesibil reacției datorită structurii tetraedrice mai pronunțate decât în cazul radicalului c la care structura tetraedrică este mai aplanată datorită volumului mai mare al substituenților fenil.

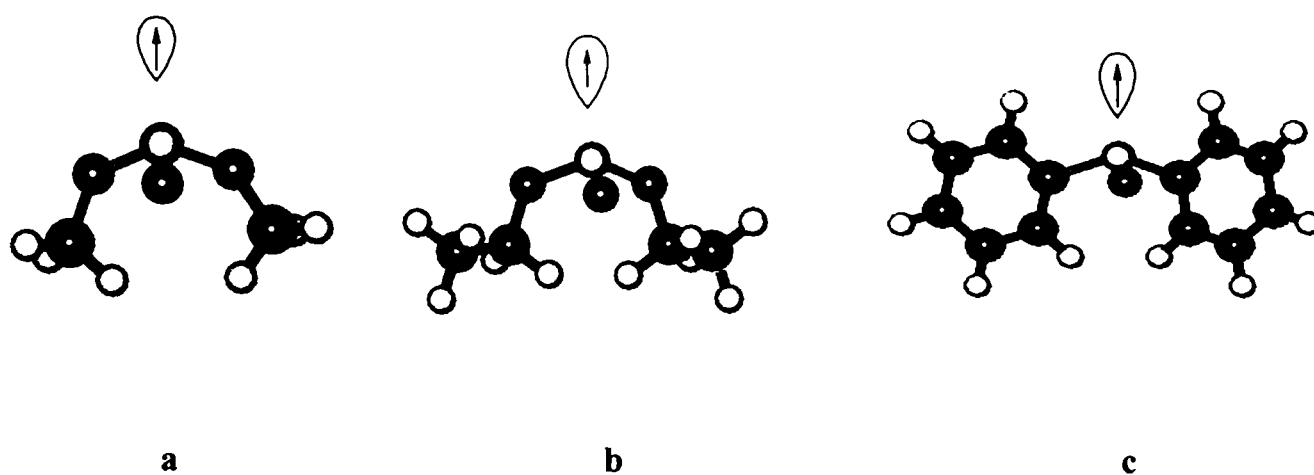


Figura 4.3. Radicali fosfonil: a – dimetoxifosfonil; b – dietoxifosfonil; c – difenilfosfonil.

4.6. FOTOCALORIMETRIA DIFERENȚIALĂ ȘI SPECTROSCOPIA IR ÎN TIMP REAL (RTIR) APLICATE LA STUDIUL EFICIENȚEI FOTOINIȚIATORILOR

4.6.1. Principiul fotocalorimetriei diferențiale

Materialele polimerizabile cu întărire la UV cum ar fi pelicule, adezivi, cerneluri etc sunt larg utilizate în domeniul industrial. Nivelul actual înalt al activității industriale a stimulat cercetarea fenomenelor de bază ale polimerizării inclusiv polimerizarea fotoinițiată. [285] Metodele anterioare de studiu a cineticii polimerizării, cum ar fi determinarea monomerului nereacționat, nu pot furniza o măsurare continuă a conversiei monomerului și în plus sunt greu de adaptat la pelicule. În ultimii ani, metoda calorimetriei diferențiale modificată prin includerea unui dispozitiv optic care permite expunerea în mod controlat a unor eșantioane la lumină UV, a fost larg utilizată pentru a investiga polimerizarea fotoinițiată, deoarece permite un bun control asupra temperaturii, măsurarea directă a vitezei de reacție, studiul polimerului format la conversii mai mici sau mai mari.

Reacția de polimerizare este o reacție exotermă, ea poate fi urmărită prin măsurarea și înregistrarea în timp real a cantității de căldură degajată la o temperatură constantă în cursul reacției. Fotocalorimetria diferențială (DPC) permite realizarea *in situ* a studiului reacției de polimerizare și de reticulare fotoinițiată, astfel că determinarea parametrilor cinetici, mai greu accesibili prin alte tehnici, se face ținând cont de rapiditatea reacțiilor. Utilizarea acestei tehnici permite, de asemenea, punerea la punct a formulărilor fotosensibile.

La sfârșitul anilor '70, datorită interesului pentru dezvoltarea formulărilor fotosensibile cu utilizare la scară industrială și datorită îmbunătățirilor aduse calorimetrelor, DPC apare ca o metodă foarte bine adaptată la studiul peliculelor.

În acest context, Moore și colaboratorii [286] au utilizat această metodă pentru calculul entalpiei de polimerizare și a energiei de activare a mai multor monomeri acrilici. Metoda a fost aplicată și de J.V. Crivello și colaboratorii pentru studiul polimerizării fotoinițiate cu fotoinițiatori cationici, săruri de sulfoniu [287] și săruri de iodoniu [288]. M. Abadie și colaboratorii au utilizat DPC la studiul polimerizării fotoinițiate pentru rășini fotorezistente în domeniul microelectronicii sau la materiale dentare.

Fotocalorimetria diferențială aplică același principiu cunoscut al calorimetriei diferențiale și anume măsurarea căldurii reacției chimice inițiate de lumina UV ($\lambda = 200-400$ nm) sau vizibilă ($\lambda = 400-700$ nm). Măsurătorile prin DPC se fac în regim izoterm. Metoda constă în măsurarea căldurii eliberate sau înmagazinate de un eșantion ce conține monomerul și fotoinițiatorul atunci când acesta și un eșantion de referință, ce conține numai monomer, sunt expuse în același timp la lumină UV de intensitate și spectru cunoscut, în interiorul unei incinte, la temperatură constantă și mediu controlat.

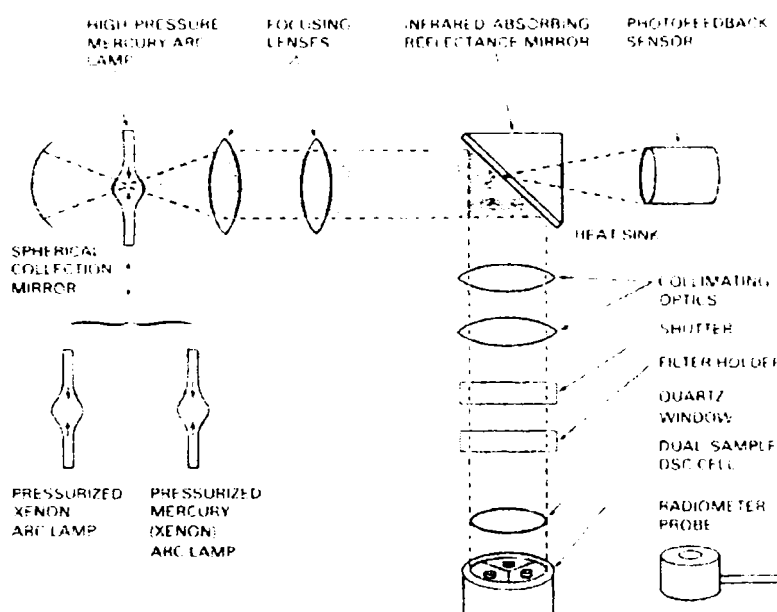


Figura 4.4. Reprezentarea schematică a aparatului de fotocalorimetrie diferențială.

Figura 4.4. ilustrează principalele elemente ale aparatului de analiză, fotocalorimetru DuPont 930, care este coordonat de computer. El este format din 2 module principale:

1. modul de expunere;
2. celula calorimetrică diferențială de măsurare în care se depun etalonul și proba.

Modulul de expunere constituie piesa de bază a sistemului fotocalorimetric și este formată din patru componente de bază:

- locașul lămpii dotat cu: lampă, oglinzi lentile și obturator;
- sistem de răcire a lămpii;
- lampă cu vapori de mercur de înaltă presiune;

- generator pentru stabilizarea și reglarea puterii lămpii.

Sursa luminoasă utilizată în studiu este o lampă cu vapori de mercur de înaltă presiune, OSRAM, model HBO 200 W/2, cu o intensitate de 8 mW/cm².

Se obține variația fluxului termic (W/g) în funcție de timpul de expunere pentru fiecare probă. Curbele sunt analizate de computer cu ajutorul cărora se determină parametrii de fotoreactivitate: entalpia de polimerizare, timpul de obținere al maximumului, conversia la picul maxim, timpul de inducție (timpul la care se atinge 1% conversie) și constanta de viteză. Valoarea acestor parametri variază cu concentrația de fotoinițiator.

Interpretarea termogramelor DPC

Pe termogramele înregistrate prin DPC sunt menționate la stânga și la dreapta curbelor două tipuri de informații:

- la stânga: - constanta de viteză, k (l/min);
 - ordinele parțiale de reacție, m și n.
- la dreapta: - temperatura de lucru (°C);
 - entalpia reacției, ΔH (J/g);
 - picul maxim (s);
 - conversia la picul maxim (%);
 - timpul de inducție (s).

Entalpia teoretică reprezintă căldura degajată în timpul reacției de polimerizare și corespunde unei transformări totale a monomerului în polimer. Entalpia teoretică se calculează cu relația 4.1. și se exprimă în J/g:

$$\Delta H_T = f \cdot \Delta H_{Tf} / M \quad (\text{J/g}) \quad (4.1.)$$

în care: f = funcționalitatea monomerului utilizat, numărul de funcțiuni pe mol de monomer (de exemplu: pentru hexandioldiacrilat f = 2);

ΔH_{Tf} = entalpia teoretică a funcției (căldura de polimerizare), (J/mol);

M = masa molară a monomerului, (g/mol).

Valorile entalpiei teoretice pentru diferite grupări funcționale sunt determinate experimental și publicate.[289] (Tabelul 4.9.)

Tabelul 4.9. Entalpia teoretică a diferitelor grupări funcționale.

Grupări funcționale	Căldura de polimerizare kcal/mol
Acrilat	19,2
Epoxid	22,6
Metacrilat	13,6
Vinileter	14,3
Vinilacetat	21,0

Conversia finală a reacției de polimerizare și/sau de reticulare este exprimată de raportul (relația 4.2.):

$$\alpha = \Delta H_{\text{exp}} / \Delta H_{\text{T}} \quad (4.2.)$$

în care: ΔH_{exp} = entalpia reacției determinată experimental;

ΔH_{T} = entalpia teoretică.

Este important să putem calcula sau evalua entalpia teoretică, deoarece ea condiționează cinetica, în particular gradul de conversie a monomerului.

Picul maxim indică timpul necesar pentru a ajunge la maximumul curbei DPC și este exprimat în secunde.

Timpul de inducție se definește ca timpul necesar pentru a obține o conversie de 1% a monomerului și este exprimat în secunde. Acest parametru reprezintă o bună măsură a fotoreactivității sistemului. *Timpul de inducție este mai scurt când fotoinițiatorul este mai reactiv.*

Conversia la picul maxim reprezintă procentajul de monomer deja reacționat, la picul maxim și se exprimă în %.

4.6.2. Pregătirea probelor și a referinței

Într-o capsulă de aluminiu cu diametrul de 6 mm se depune o picătură de probă. Capsula este cântărită la o microbalanță. Capsula cu probă este acoperită cu o folie de polietilentereftalat pentru a izola de aer produsul de analizat. Referința utilizată este expusă în prealabil la UV pentru

a se asigura că este complet inertă la iradiere. Trei capsule, două ce conțin formularea de analizat și una ce conține referința, sunt introduse în incinta calorimetrului și supuse unui program de iradiere stabilit. Cantitatea de căldură rezultată în urma polimerizării este transferată calculatorului printr-un modul de interfață.

Referința utilizată în acest studiu este 1,6-hexandioldiacrilat.

4.6.3. Interpretarea termogramelor DPC în polimerizarea fotoinițiată

4.6.3.1. Reactivitatea fotoinițiatorilor

Scopul studiilor efectuate asupra reacțiilor de polimerizare fotoinițiată cu ajutorul fotocalorimetriei diferențiale au fost:

- ⇒ determinarea eficienței fotoinițiatorilor la polimerizarea acrilatilor;
- ⇒ compararea reactivității fotoinițiatorilor sintetizați;
- ⇒ compararea reactivității fotoinițiatorilor sintetizați față de fotoinițiatori - produși comerciali;
- ⇒ determinarea influenței aminei asupra parametrilor fotoinițierii.

Rapiditatea obținerii rezultatelor prin metoda DPC face ca această metodă să fie o tehnică atractivă de analiză atât teoretic cât și practic.

S-a urmărit reacția de polimerizare fotoinițiată a 1,6-hexandioldiacrilatului (HDDA), furnizat de firma Aldrich, cu fotoinițiatorii sintetizați, la o concentrație de 3% în greutate față de monomer.

Dintre compușii sintetizați s-au selectat cei prezentați în Tabelul 4.10., pentru că utilizarea lor ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică, nu este menționată în literatură. Totodată, testele de întărire la UV a peliculelor acrilice utilizând acești compuși drept fotoinițiatori au prezentat rezultate promițătoare raportat la timpul de expunere și la duritatea peliculelor obținute cu excepția 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonatului, la utilizarea căruia timpul de expunere a fost mai mare, reactivitatea fiind mai mică.

Ordinea fotoinițiatorilor în tabel a fost stabilită în funcție de natura radicalului acil, din fiecare clasă, atât fosfonați cât și fosfinoxizi.

Tabelul 4.10. Fotoinițiatorii testați prin metoda DPC.

Nr.crt.	Fotoinițiator	Simbol
1.	2,4-diclorfenilacetildietil fosfonat	DCFAF
2.	<i>p</i> -metoxibenzoildimetil fosfonat	MBDMF
3.	<i>p</i> -metoxibenzoildietil fosfonat	MBDEF
4.	<i>p</i> -metoxibenzoildifenil fosfinoxid	MBDFFO
5.	tereftaliolbis(dimetilfosfonat)	TBDMF
6.	tereftaliolbis(dietilfosfonat)	TBDEF
7.	tereftaliolbis(difenilfosfinoxid)	TBDFFO
8.	<i>izo</i> -ftaliolbis(dimetilfosfonat)	<i>i</i> - FtBDMF
9.	<i>izo</i> -ftaliolbis(dietilfosfonat)	<i>i</i> - FtBDEF
10.	<i>izo</i> -ftaliolbis(difenilfosfinoxid)	<i>i</i> - FtBDFFO

În studiile efectuate prin metoda DPC s-a ales valoarea concentrației de 3% fotoinițiator, deoarece este cea mai utilizată în practică. Reacțiile de fotoinițiere s-au efectuat în absența și în prezența unor amine secundare și terțiare și anume: dietilamină (DEA), trietilamină (TEA) și N,N-dimetilbenzilamină (BDMA) furnizate de firma Aldrich, la o concentrație de 3% în greutate față de monomer. De asemenea, în cazul adăugării aminei, concentrația de 3% este o concentrație uzuală, în cazul fotoinițierii cu compuși ai fosforului [121, 122].

Figura 4.5. reprezintă termograma polimerizării HDDA în absența fotoinițiatorului și se observă că HDDA nu polimerizează fără adăugare de fotoinițiator.

Figurile 4.6.-4.11. reprezintă, ca exemplu, termogramele DPC ale polimerizării fotoinițiate a HDDA în prezența fotoinițiatorilor sintetizați.

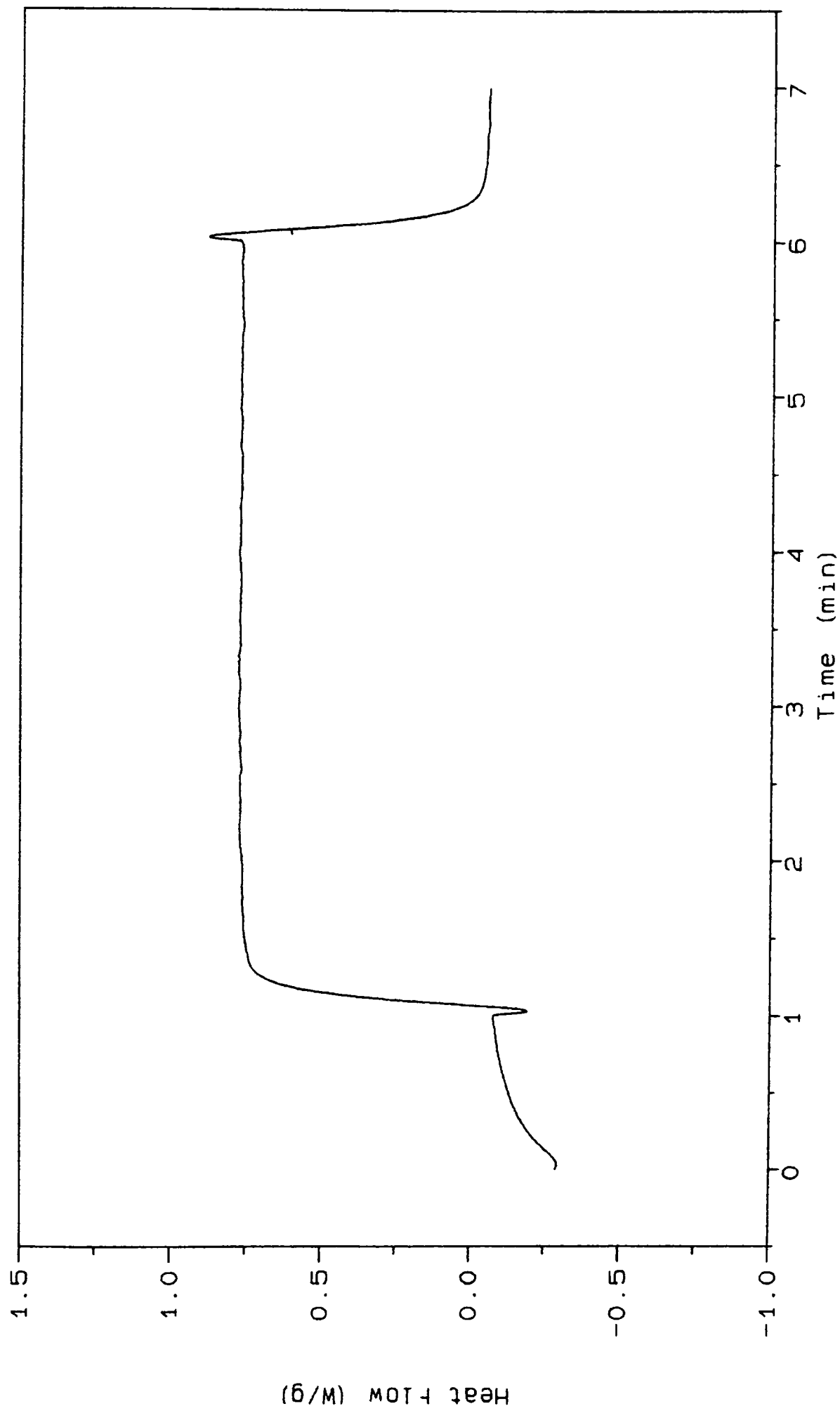


Figura 4.5. Termograma polimerizării HDDA în absența fotoinițiatorului.

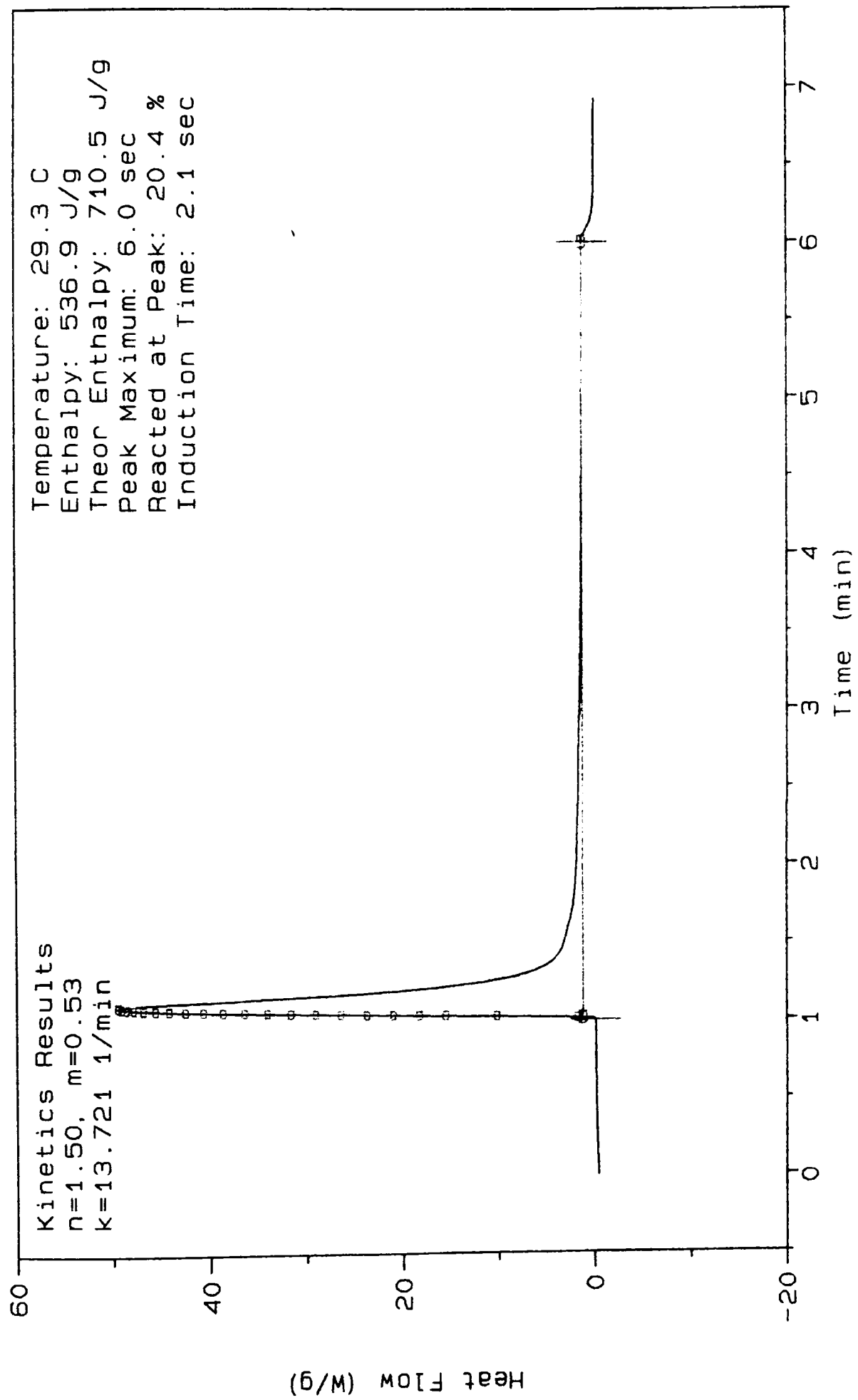


Figura 4.6. Termograma polymerizării fotoinițiate a HDDA în prezența *p*-metoxibenzoildimetilfosfonatului (cu trietilamină).

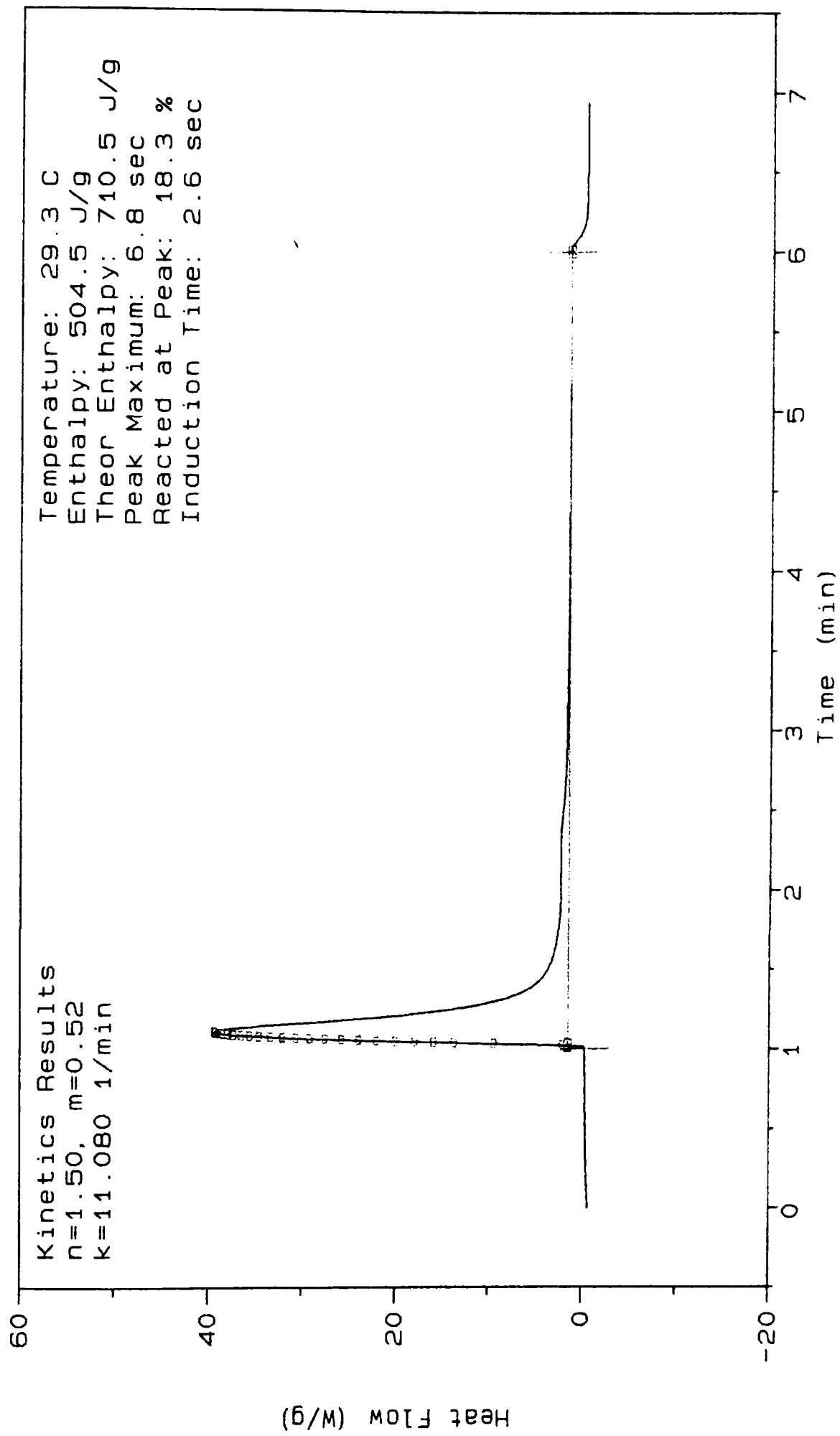


Figura 4.7. Termograma polymerizării fotoinițiate a HDDA în prezența *p*-metoxibenzoildietilfosfonatului (cu trietilamină).

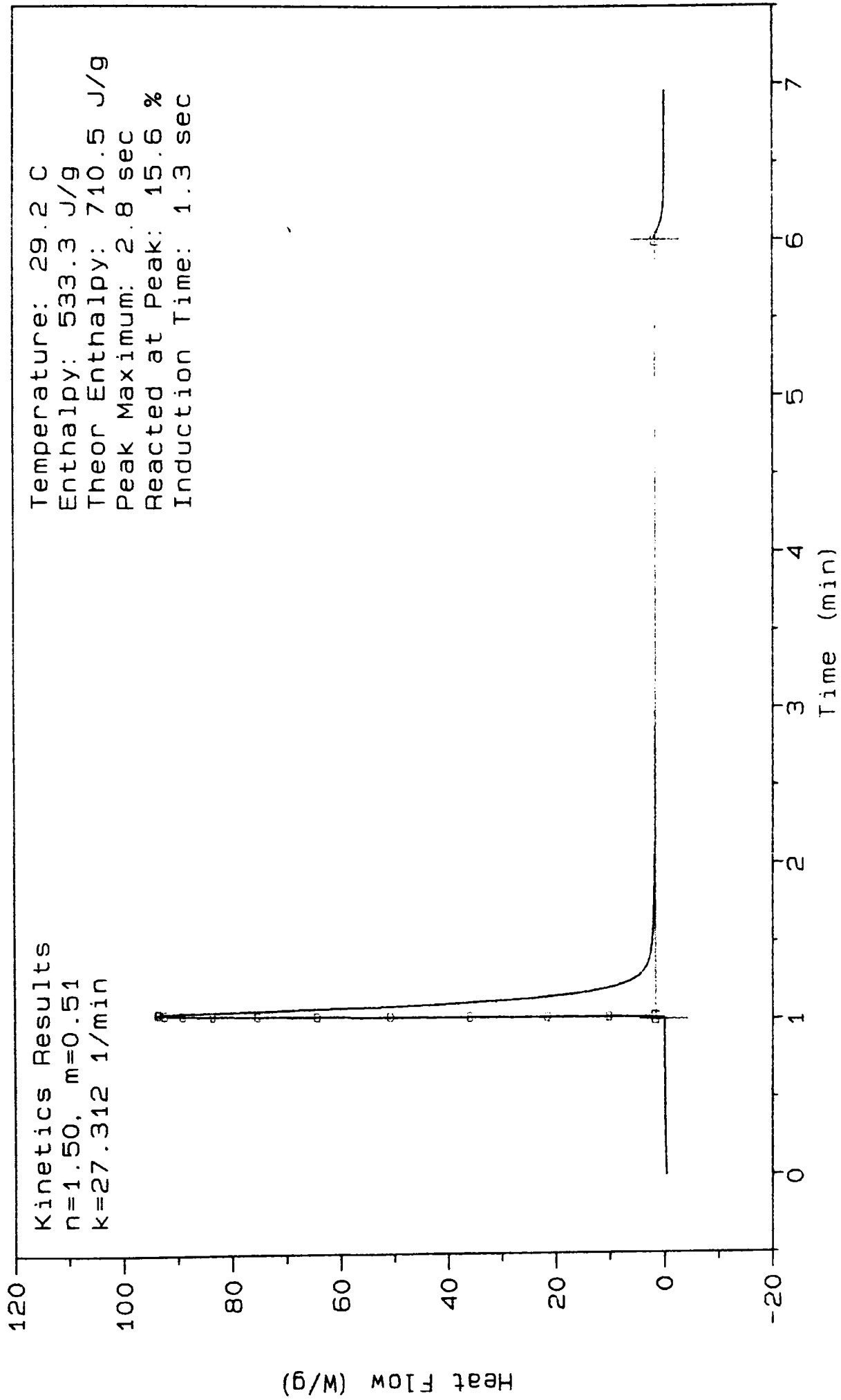


Figura 4.8. Termograma polymerizării fotoinițiate a HDDA în prezența *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidului (cu trietilamină).

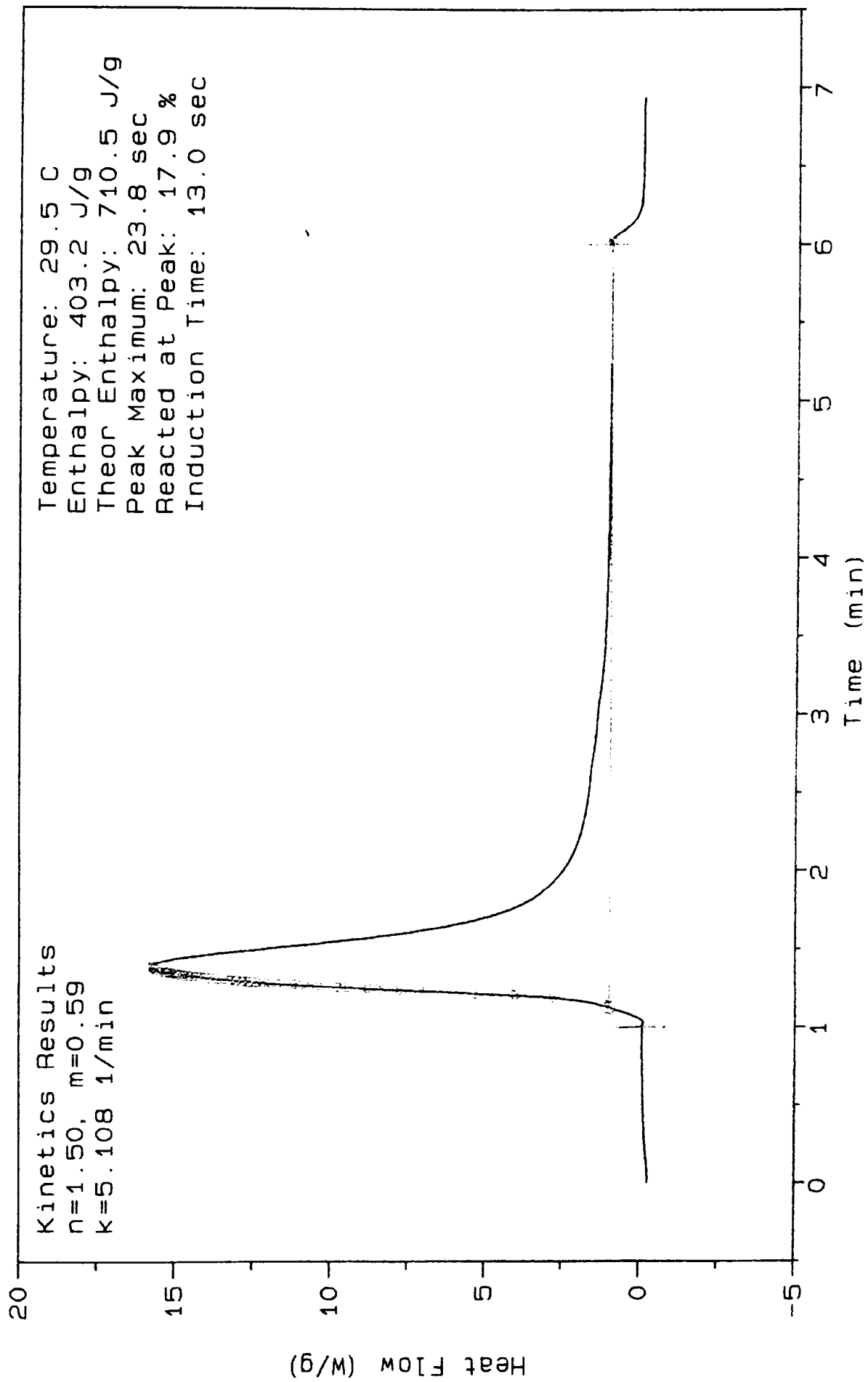


Figura 4.9. Termograma polymerizării fotoinițiate a HDDA în prezența tereftaloilbis(dimetilfosfonatului) (cu trietilamină).

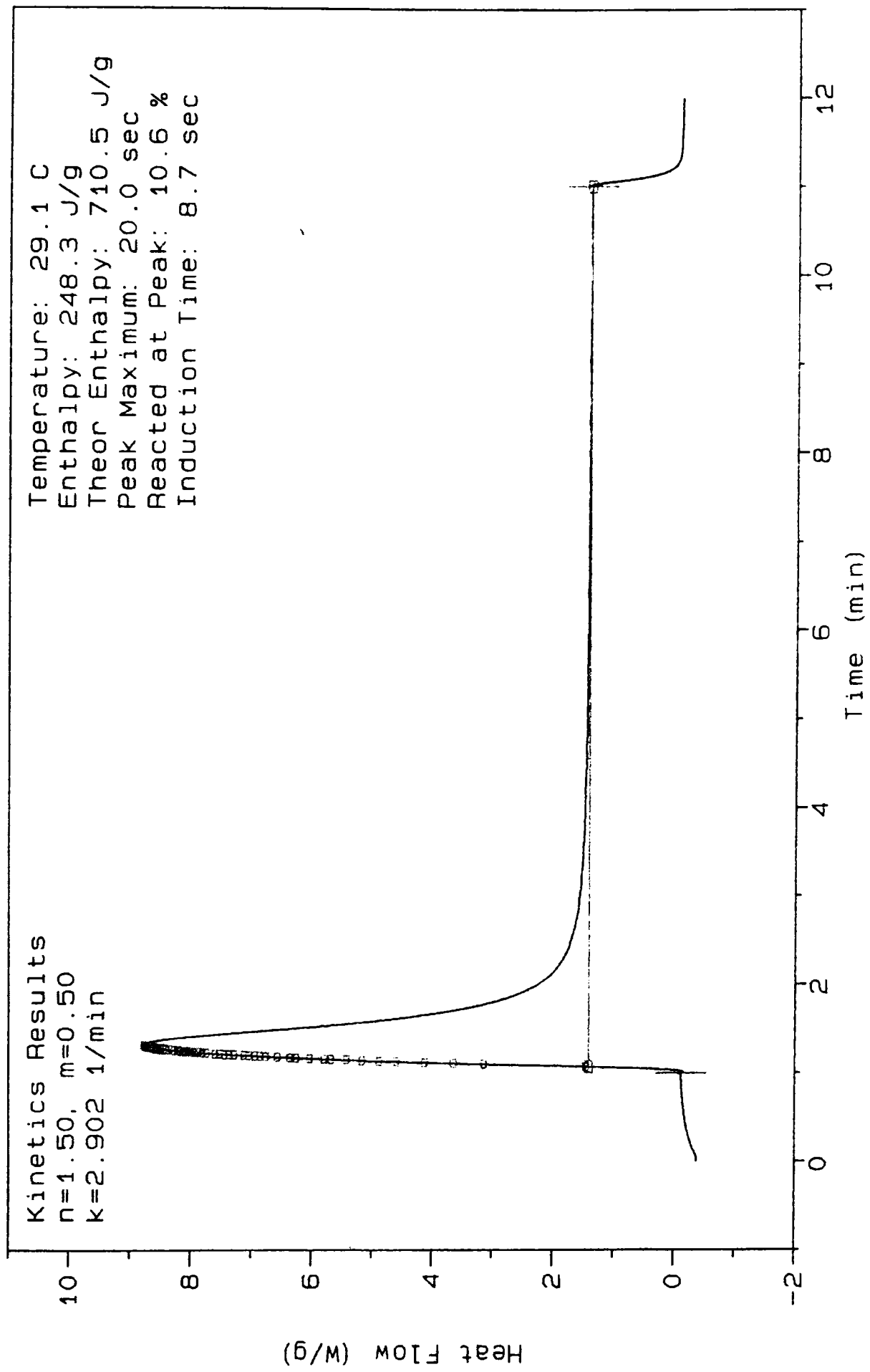


Figura 4.10. Termograma polymerizării fotoinițiate a HDDA în prezența tereftaloilbis(dietilfosfonatului) (cu trietilamină).

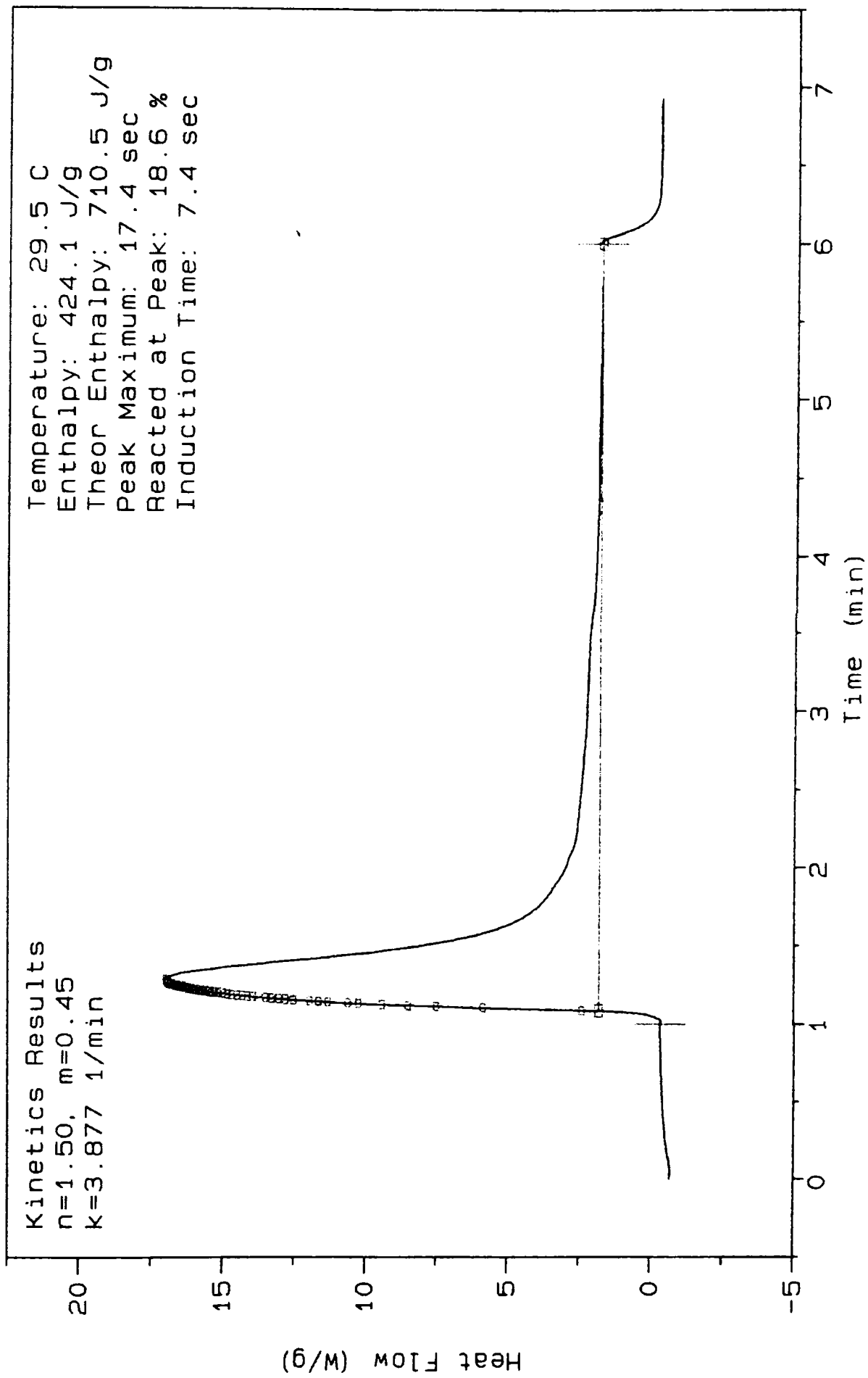


Figura 4.11. Termograma polymerizării fotoinițiate a HDDA în prezența *izo-ftaloiibis*(dimetilfosfonatului) (cu trietilamină).

În Tabelul 4.11. sunt prezentate valorile parametrilor de fotoreactivitate. Se menționează că valoarea entalpiei teoretice la polimerizarea HDDA este 710,5 J/g [289], care reprezintă entalpia reacției de polimerizare a HDDA la o conversie de 100%.

Tabelul 4.11. Date DPC pentru polimerizarea fotoinițiată a HDDA.

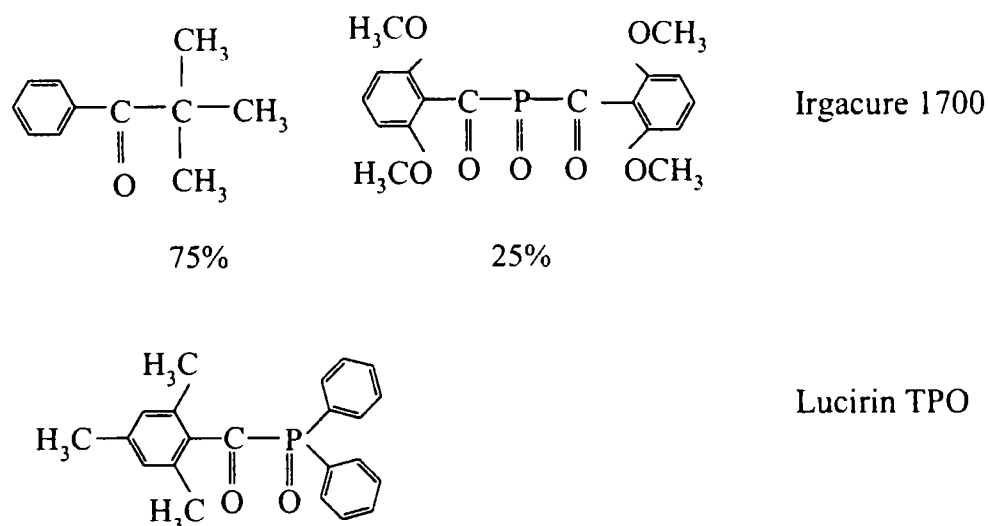
Fotoinițiator	Amină 3%	Entalpie de polimerizare J/g	Pic maxim s	Conversia la picul maxim %	Timp inducție s	k min ⁻¹
0	1	2	3	4	5	6
DCFAF	TEA	167,65	126,4	7,0	83,5	0,502
	DEA	228,0	109,0	11,4	76,8	0,98
	BDMA	267,1	115,6	11,3	79,3	0,911
	Fără amină	-	-	-	-	-
MBDMF	TEA	536,9	6,0	20,4	2,1	13,721
	DEA	472,0	6,4	19,5	2,4	13,283
	BDMA	480,2	8,0	21,0	2,6	10,066
	Fără amină	527,2	21,2	24,0	6,9	3,572
MBDEF	TEA	504,5	6,8	18,3	2,6	11,08
	DEA	467,1	7,0	20,7	2,4	12,175
	BDMA	491,8	9	23,9	2,9	9,877
	Fără amină	-	-	-	-	-
MBDFFO	TEA	533,3	2,8	15,6	1,3	27,312
	DEA	504,0	3,4	16,8	1,5	22,618
	BDMA	416,0	5,2	15,8	2,5	16,644
	Fără amină	-	-	-	-	-
TBDMF	TEA	403,20	23,8	17,9	13,0	5,108
	DEA	432,0	21,2	18,3	12,1	6,847
	BDMA	215,6	39,4	6,5	25,1	1,335
	Fără amină	-	-	-	-	-
TBDEF	TEA	248,3	20,0	10,6	8,7	2,902
	DEA	464,0	18,6	22,7	8,0	5,134
	BDMA	405,5	26,4	17,9	11,5	2,646
	Fără amină	-	-	-	-	-
TBDFFO	TEA	455,3	19,6	22,4	8,1	6,044
	DEA	499,0	18,1	23,1	7,8	6,298
	BDMA	394,1	25,2	18,7	10,7	3,073
	Fără amină	-	-	-	-	-
<i>i</i> - FtBDMF	TEA	424,1	24,2	18,6	7,4	3,877
	DEA	420,4	17,8	18,2	7,5	6,23
	BDMA	381,9	17,4	15,4	8,6	3,863
	Fără amină	299,2	15,2	12	14,8	3,382

0	1	2	3	4	5	6
Irgacure 1700	Fără amină	581,63	3,0	18,9	1,4	-
Lucirin TPO	Fără amină	517,37	2,8	16,3	1,3	-

Cu cât valoarea entalpiei reacției de polimerizare, obținută prin DPC, este mai mare, cu atât conversia monomerului la polimer este mai mare, deci fotoinițiatorul este mai eficient.

Din datele furnizate de DPC se pot stabili: conversia monomerului în polimer în funcție de timp, viteza de polimerizare în funcție de timp și eficiența fotoinițierii ca variație a vitezei de polimerizare în funcție de conversie și care reprezintă eficiența fotoinițiatorului.

Pentru a evalua eficiența fotoinițierii polimerizării utilizând produșii sintetizați, rezultatele furnizate de DPC pentru acești compuși au fost comparate cu cele obținute la polimerizarea fotoinițiată a HDDA în prezență de compuși comerciali Irgacure 1700 și Lucirin TPO. Irgacure 1700 este un fotoinițiator ce conține 75% 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanonă și 25% bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfinoxid, iar Lucirin TPO este 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfinoxid.



În Figurile 4.12.și 4.13. este redată variația conversiei, respectiv a vitezei de polimerizare a HDDA în prezența fotoinițiatorilor sintetizați MBDMF, MBDEP și MBDFFP în comparație cu Irgacure 1700.

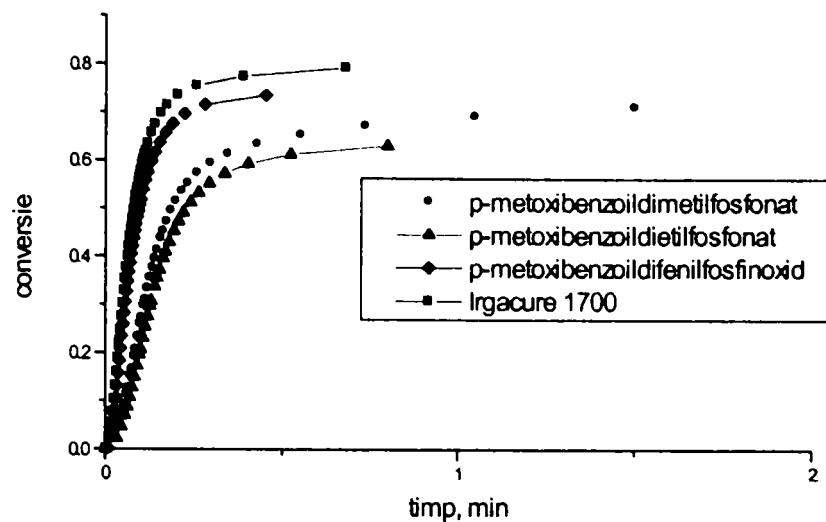


Figura 4.12. Variația conversiei HDDA la fotoinițierea cu *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat (alchil= metil, etil) și *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid în prezență de trietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Irgacure 1700.

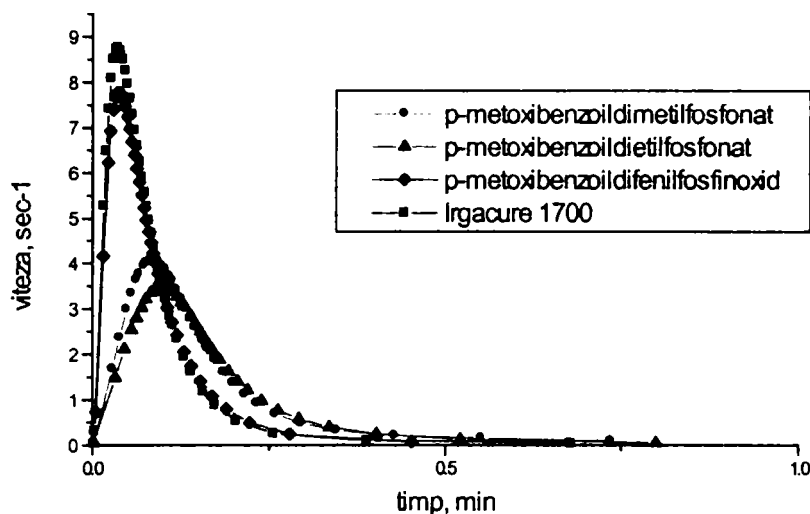


Figura 4.13. Variația vitezei de polimerizare a HDDA la fotoinițierea cu *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat (alchil= metil, etil) și *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid în prezență de trietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Irgacure 1700.

Din Figurile 4.12. și 4.13. se observă că pentru produsul MBDFFO se obțin curbe foarte apropiate de cele obținute pentru produsul comercial Irgacure 1700. Pe de altă parte, timpul de inducție pentru Irgacure 1700 este de 1,4 s, iar pentru produsul sintetizat, MBDFFO este de 1,3s. (Tabelul 4.11.)

În Figurile 4.14. și 4.15. este prezentată comparativ variația conversiei și a vitezei de polimerizare fotoinițiată a HDDA cu MBDMF, MBDEF și MBDFFO și Lucirin TPO.

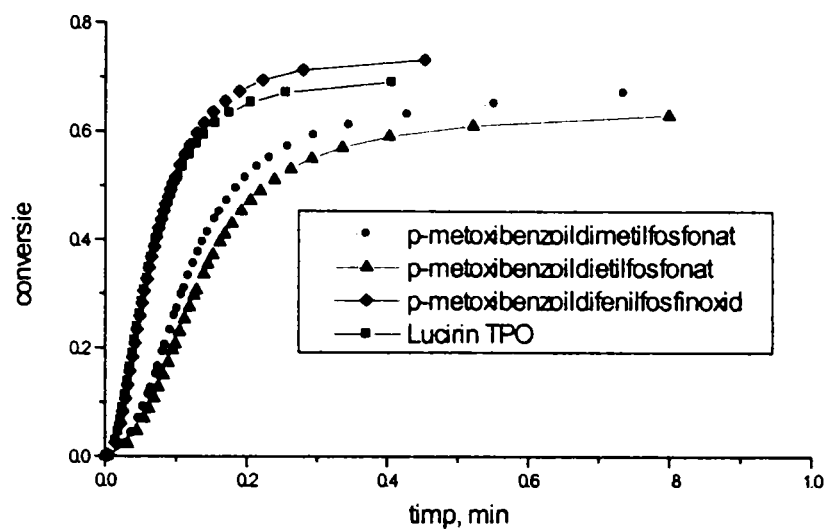


Figura 4.14. Variația conversiei HDDA la fotoinițierea cu *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat (alchil= metil, etil) și *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid în prezență de trietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Lucirin TPO.

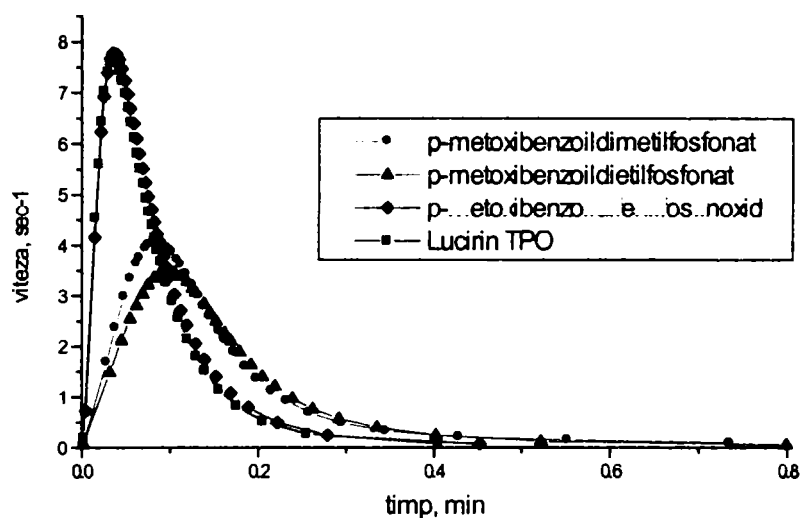


Figura 4.15. Variația vitezei de polimerizare a HDDA la fotoinițierea cu *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat (alchil= metil, etil) și *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid în prezență de trietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Lucirin TPO.

Din Figurile 4.14. și 4.15. se observă că la polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu MBDFFO se obțin valori ale conversiei mai mari decât în cazul produsului Lucirin TPO, curba conversiei arată că la același timp de polimerizare se obține un grad de conversie mai

mare utilizând produsul sintetizat. Fotoinițiatorii sintetizați sunt foarte eficienți la polimerizarea fotoinițiată a HDDA. Această reactivitate mare se explică prin prezența grupării metoxi în poziția *para*, care, prin efectul inductiv atrăgător de electroni duce la favorizarea ruperii homolitice a legăturii P-C din fosfonat și formarea rapidă a radicalilor.

În Figurile 4.16. și 4.17. sunt reprezentate variația conversiei și a vitezei de polimerizare a HDDA în prezență de TBDMF, TBDEF și TBDFFO.

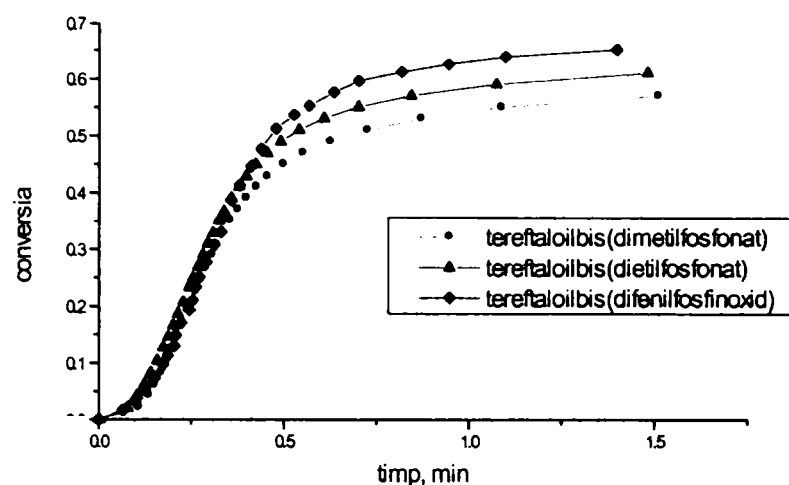


Figura 4.16. Variația conversiei HDDA la fotoinițierea cu tereftaloilbis(dialchilfosfonat), alchil=metil, etil și terftaloilbis(difenilfosfinoxid) în prezență de dietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%).

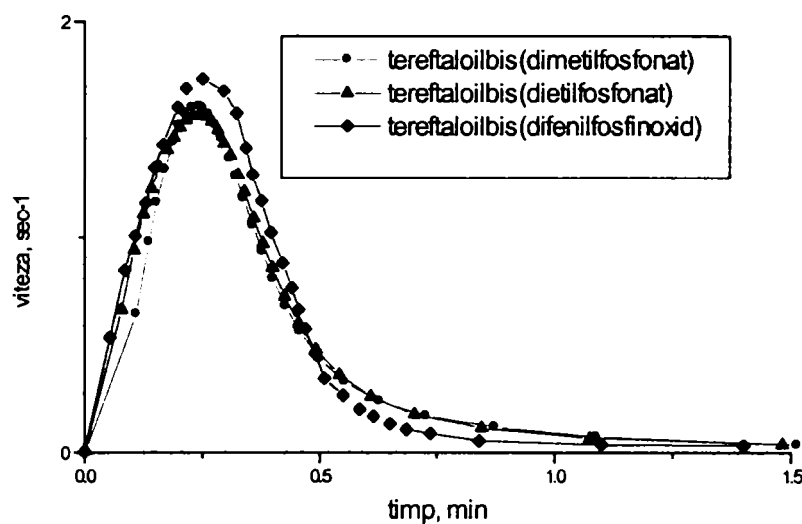


Figura 4.17. Variația vitezei de polimerizare a HDDA la fotoinițierea cu tereftaloilbis(dialchilfosfonat), alchil=metil, etil și terftaloilbis(difenilfosfinoxid) în prezență de dietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%).

Din Figurile 4.16. și 4.17. se observă că s-au obținut valori mai mici pentru conversie și pentru viteza de polimerizare în funcție de timp decât în cazul produșilor precedenți. Totuși,

compușii tereftaloilbis(dialchilfosfonat) și tereftaloilbis(difenilfosfinoxid) prezintă o activitate de fotoinițiere demnă de luat în seamă.

În Figurile 4.18. și 4.19. sunt reprezentate curbele de variație a conversiei și vitezei de polimerizare a HDDA cu fotoinițiatorul *i*-FtBDMF în prezență de DEA.

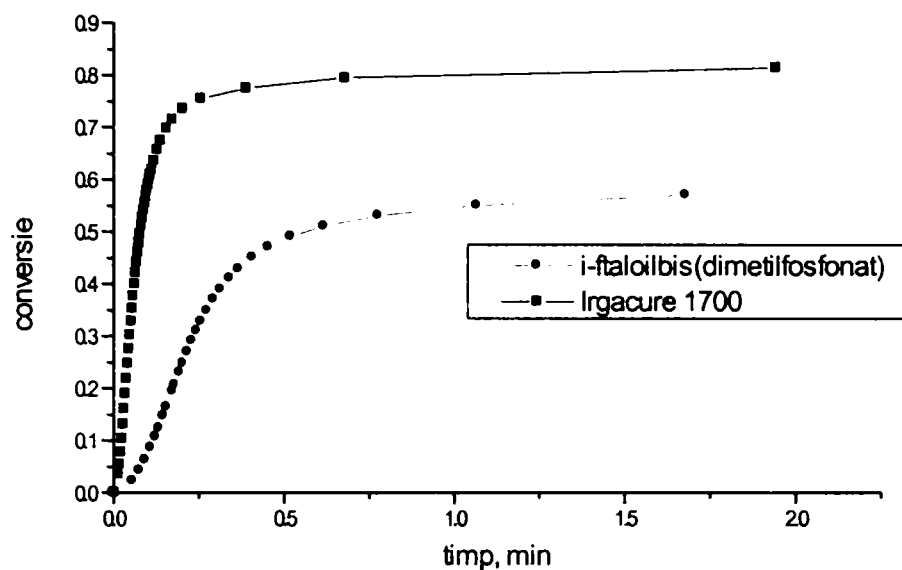


Figura 4.18. Variația conversiei HDDA la fotoinițierea cu *izo*-ftaloilbis(dimetilfosfonat), în prezență de dietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Irgacure 1700.

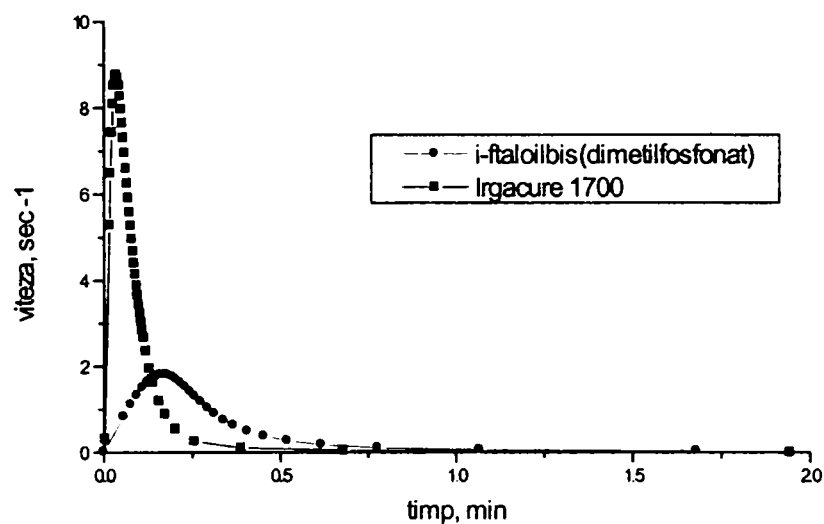
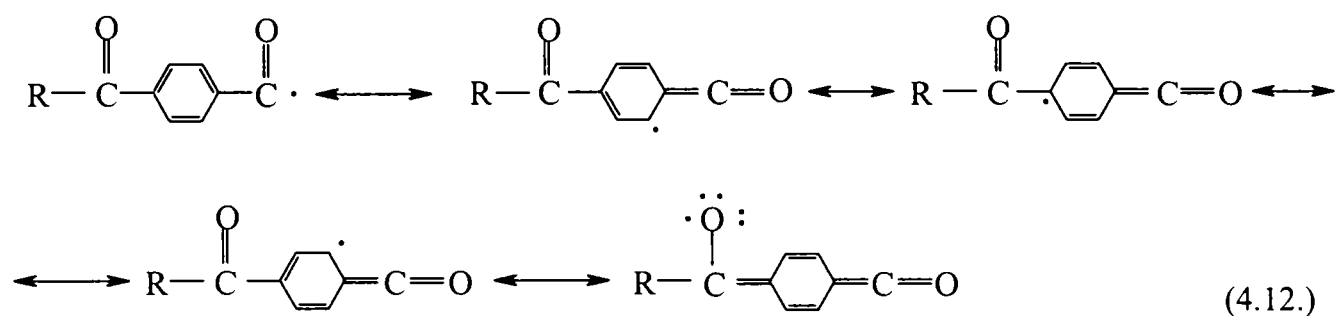
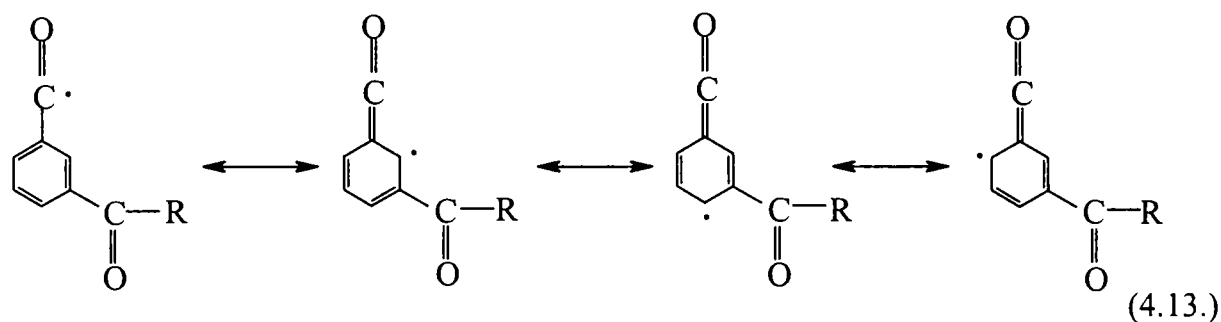


Figura 4.19. Variația vitezei de polimerizare a HDDA la fotoinițierea cu *izo*-ftaloilbis(dimetilfosfonat), în prezență de dietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Irgacure 1700.

Din Tabelul 4.11. se observă că fotoinițiatorul *i*-FtBDMF este mai reactiv decât TBDMF. Aceasta se poate explica prin efectele de conjugare care pot apărea datorită structurii. În cazul TBDMF, în urma scindării homolitice datorate iradierii se formează radicalul carbonil și fosfonil. Datorită structurii simetrice s-ar putea să aibă loc o conjugare care să se extindă și la gruparea carbonilică din poziția *para* (reacția 4.12.) Această conjugare are ca și consecință obținerea unui timp de inducție mai mare. În cazul *i*-FtBDMF conjugarea se limitează doar la una dintre legăturile carbonilice, respectiv la gruparea carbonilică la care are loc scindarea (reacția 4.13.)



în care: $\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$



în care: $\text{R} = \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$

În Figura 4.20. a, b este reprezentată variația conversiei și a vitezei de polymerizare a HDDA în prezență de DCFAF. Alura curbei conversiei este ușor mai aplanată decât a curbelor din cazurile precedente, datorită timpului de inducție mai mare (Tabelul 4.11.). Variația vitezei de polymerizare precum și timpul necesar atingerii picului maxim (din termograma DPC) mai lung arată că produsul DCFAF are activitate de fotoinițiere, dar nu este la fel de reactiv ca fotoinițiatorii precedenți studiați.

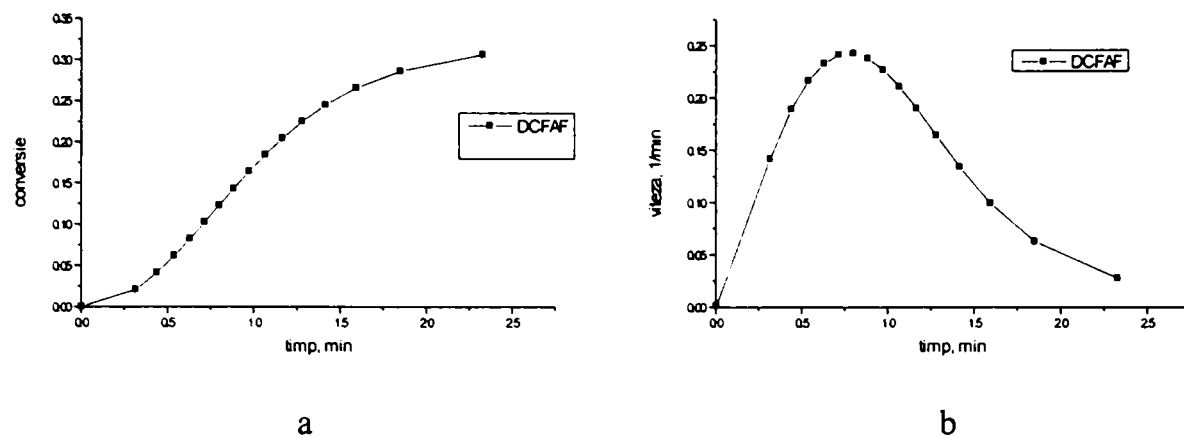


Figura 4.20. Variația conversiei (a) și a vitezei de polimerizare (b) fotoinițiată a HDDA în prezență de DCFAF.

4.6.3.2. Eficiența fotoinițierii

Unul dintre scopurile studiilor DPC constă în determinarea eficienței fotoinițierii. Aceasta se exprimă prin curbe viteză de polimerizare în funcție de conversie.

În Figura 4.21. este reprezentată eficiența comparativă a fotoinițierii polimerizării HDDA cu MBDMF, MBDEF, MBDFFO și produsul comercial Lucirin TPO.

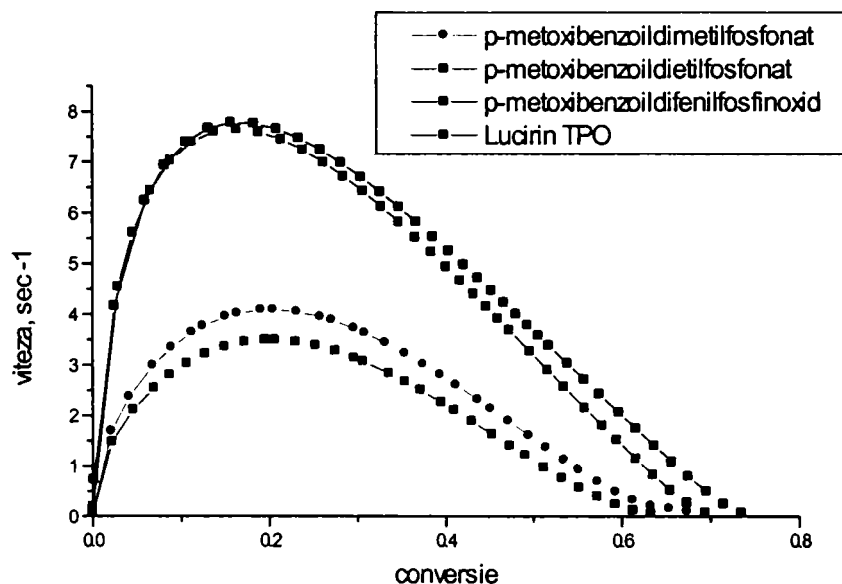


Figura 4.21. Eficiența polimerizării HDDA cu *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat (alchil= metil, etil) și *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid în prezență de trietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%), comparativ cu fotoinițierea cu Lucirin TPO.

Din Figura 4.21. se observă o eficiență foarte bună a produsului sintetizat *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid, comparabilă cu a produsului comercial Lucirin TPO.

În Figura 4.22. este reprezentată comparativ eficiența fotoinițiatorilor sintetizați TBDMF, TBDEF și TBDFFO.

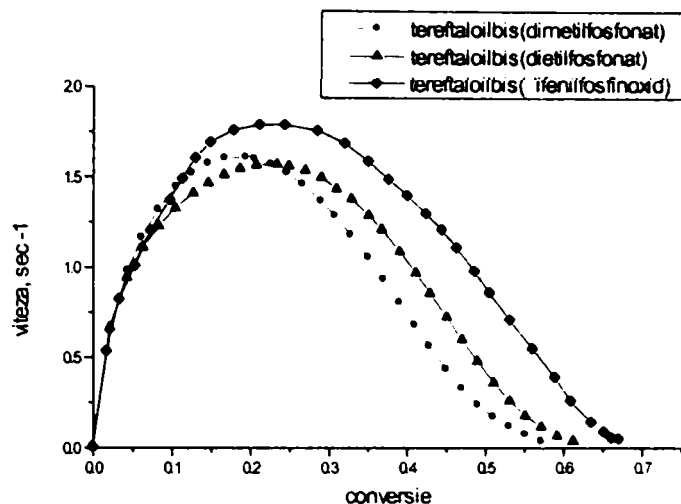


Figura 4.22. Eficiența polimerizării HDDA cu tereftaloilbis(dialchilfosfonat), alchil=metil, etil și tereftaloilbis(difenilfosfinoxid) în prezență de dietilamină.(conc. fotoinițiator 3%, amină 3%).

Se observă că fotoinițiatorul TBDFFO este mai eficient decât TBDMF și TBDEF.

În Figura 4.23. este prezentată eficiența comparativă a tuturor fotoinițiatorilor sintetizați. Cel mai eficient este, după cum s-a arătat anterior, fotoinițiatorul *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidul (MBDFFO), iar cel mai puțin reactiv este 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonatul (DCFAF). În concluzie, compușii sintetizați și analizați prin metoda fotocalorimetriei diferențiale prezintă activitate de fotoinițiere.

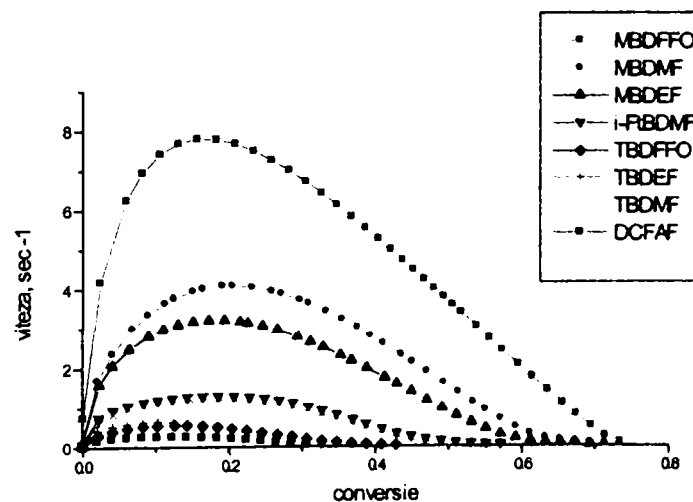


Figura 4.23. Eficiența comparativă a fotoinițiatorilor sintetizați, determinată prin metoda DPC.

Comparând ordinea reactivităților fotoinițiatorilor, determinată practic, prin măsurarea durității și cea determinată prin metoda DPC, se observă că doar în cazul compușilor MBDMF, MBDEF și MBDFFO putem spune că sunt cei mai reactivi. În celelalte cazuri, valorile apropiate ale durităților și a timpului necesar întăririi nu ne permit o ordonare exactă, este necesar un studiu mai aprofundat, ceea ce se poate realiza prin fotocalorimetrie diferențială sau spectroscopie IR în timp real. Dacă se analizează datele obținute prin determinările practice de duritate a peliculelor întărite prin expunerea la UV a unei formulări fotopolimerizabile (Tabelele 4.2-4.8.), se observă că rezultate bune pentru duritatea peliculelor se obțin și pentru derivații *i*-ftaloil și tereftaloil, cu diferențe destul de mici ale valorilor durității.

Chiar dacă metoda determinării durității este o metodă calitativă, ea poate furniza date preliminare în ce privește activitatea de fotoinițiere. Astfel, în cazul DCFAF, atât prin măsurarea durității peliculelor, cât și prin metoda DPC se observă că acesta este mai puțin reactiv decât ceilalți fotoinițiatori studiați.

Eficiența fotoinițierii polimerizării unor monomeri acrilici în prezența compușilor sintetizați, poate fi determinată exact numai prin metoda fotocalorimetriei diferențiale, atunci când diferențele dintre măsurătorile practice sunt prea mici.

4.6.4. Determinarea energiilor de activare la polimerizarea fotoinițiată a HDDA

Cinetica unei reacții chimice reprezintă un aspect important al desfășurării sale. În cazul proceselor de polimerizare determinarea cineticii are o semnificație deosebită, deoarece pe lângă stabilirea vitezei și a ordinului de reacție, permite alegerea condițiilor optime în vederea obținerii unor produse cu calități dorite (mase molare medii, distribuția acestora) [290]. Mecanismul înlănțuit al polimerizării radicalice impune necesitatea studiului reacțiilor elementare ale acestui proces și urmărirea diferiților parametri cinetici ai reacției în stadiul inițial al polimerizării, adică la conversii mici, când determinarea constantelor reacțiilor elementare este mai comodă. Este importantă cunoașterea vitezei cu care un monomer polimerizează și modul în care această viteză se modifică, de exemplu, cu temperatura.

Literatura menționează că din punct de vedere al mecanismului de reacție, cinetica polimerizării fotoinițiate poate fi descrisă printr-un model autocatalitic pentru calculul parametrilor cinetici (relația 4.3.). [291]

$$dC/dt = k C^m (1 - C)^n \quad (4.3.)$$

în care: dC/dt = viteza de reacție (sec^{-1});

C = conversia după timpul t ;

m, n = ordine parțiale de reacție, pentru reacția de inițiere, respectiv de propagare.

Polimerizarea nu se limitează la o singură reacție chimică și cinetica polimerizării rezultă dintr-un proces complex unde reacțiile chimice se derulează în același timp sau consecutiv. Procesele autocatalitice sunt procese autoaccelerate, deoarece în aceste sisteme se formează mai întâi specii capabile să inițieze procesul de polimerizare și apoi, în etapa de propagare se formează alți radicali, prin mecanism înlănțuit. Utilizarea unui model autocatalitic în acest caz se justifică prin faptul că exprimă efectul creșterii concentrației speciilor inițiatore în sistem și deci, a fenomenului de autoacclerație. Constanta de reacție $k(T)$ se presupune că este dată de ecuația lui Arrhenius (relația 4.4.):

$$k(T) = A e^{-E/RT} \quad (4.4.)$$

în care: $k(T)$ = constanta de viteză (min^{-1});

A = factor preexponențial;

E = energia de activare (J/mol);

R = constanta gazului perfect ($8,314 \text{ J/mol K}$);

T = temperatura (K).

Metoda DPC permite determinarea parametrilor de fotoreactivitate (paragraful 4.6.1.) și a constantei de viteză la diferite temperaturi. Prin logaritizarea ecuației lui Arrhenius se obține relația 4.5.:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (4.5.)$$

Ecuația obținută este ecuația unei drepte cu panta $-E/RT$ și ordonata la origine $\ln A$ din care se poate calcula energia de activare și A prin metoda grafică.

S-a determinat energia de activare a HDDA la polimerizarea fotoinițiată cu compusul sintetizat *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid, prin metoda DPC, la diferite temperaturi. S-a obținut dreapta $\ln k - 1/T$ (Figura 4.24.)

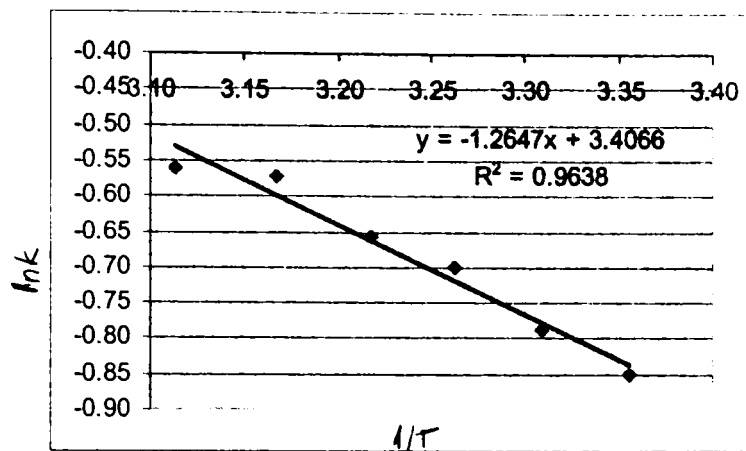


Figura 4.24. $\ln k$ în funcție de $1/T$ pentru polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu MBDFFO.

Se obține energia de activare $E = 9,97$ kJ/mol.

S-a determinat energia de activare pentru polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu un fotoinițiator mai puțin reactiv (Tabelul 4.11.) și anume tereftaloilbis(dimetilfosfonat). S-a obținut dreapta $\ln k - 1/T$ (Figura 4.25.) și energia de activare $E = 19,2$ kJ/mol.

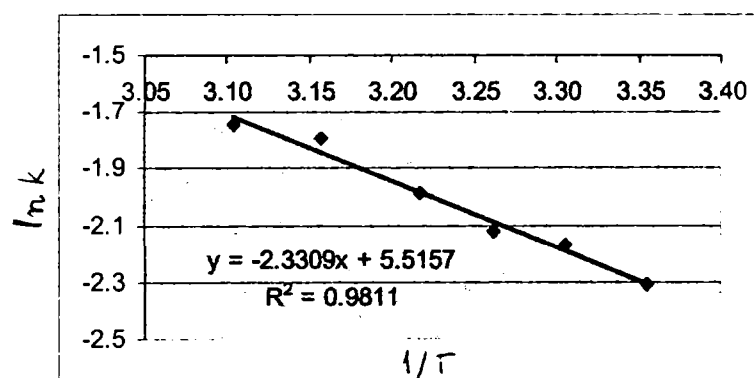


Figura 4.25. $\ln k$ în funcție de $1/T$ pentru polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu TBDMF.

Diferența dintre energiile de activare ale monomerului, arată că monomerul este mai reactiv în prezența MBDFFO decât în prezența TBDMF. Amândoi fotoinițiatorii inițiază polimerizarea HDDA.

4.6.5. Spectroscopia IR în timp real (RTIR) aplicată la studiul eficienței fotoinițiatorilor

Spectroscopia IR în timp real (RTIR) a fost aplicată la studiul activității de fotoinițiere a compușilor sintetizați *izo*-ftaloilbis(dietilfosfonat) (*i*-FtBDEF) și *izo*-ftaloilbis(difenilfosfinoxid) (*i*-FtBDFFO). Principiul metodei a fost prezentat în capitolul 2, subcapitolul 2.3.

Determinările s-au efectuat cu un spectrometru IR Mattson, prevăzut cu o sursă de radiație UV, lampă cu vapori de mercur de presiune medie tip Flexicure UV, de intensitate $4,37 \text{ mW/cm}^2$. Spectrometrul IR monitorizează dispariția dublei legături, la numărul de undă 810 cm^{-1} .

Ca și în cazul metodei DPC s-a utilizat ca monomer 1,6-hexandioldiacrilat (HDDA), cu și fără adăugare de amină terțiară (trietilamină). Se obține variația conversiei monomerului în funcție de timp. Rezultatele sunt prezentate în Figurile 4.26. și 4.27.

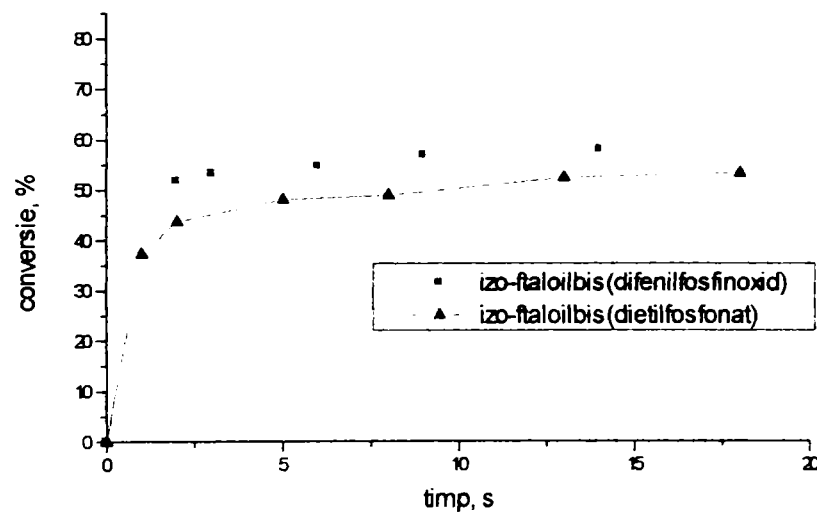


Figura 4.26. Variația conversiei HDDA la polimerizarea fotoinițiată cu *i*-FtBDEF și *i*-FtBDFFO în absența aminei. (concentrație fotoinițiator 3%).

Din Figura 4.26. se observă că fosfinoxidul este mai reactiv decât fosfonatul, ceea ce este în concordanță cu rezultatele obținute prin metoda DPC aplicată compușilor sintetizați derivați de *p*-metoxibenzoil și tereftaloil.

Dacă se compară activitatea de fotoinițiere a *i*-FtBDEF în absența și în prezența trietilaminei se observă că, în prezența aminei, se obțin valori ușor mai mari ale conversiei dacă în sistem este prezentă amina (Figura 4.27.).

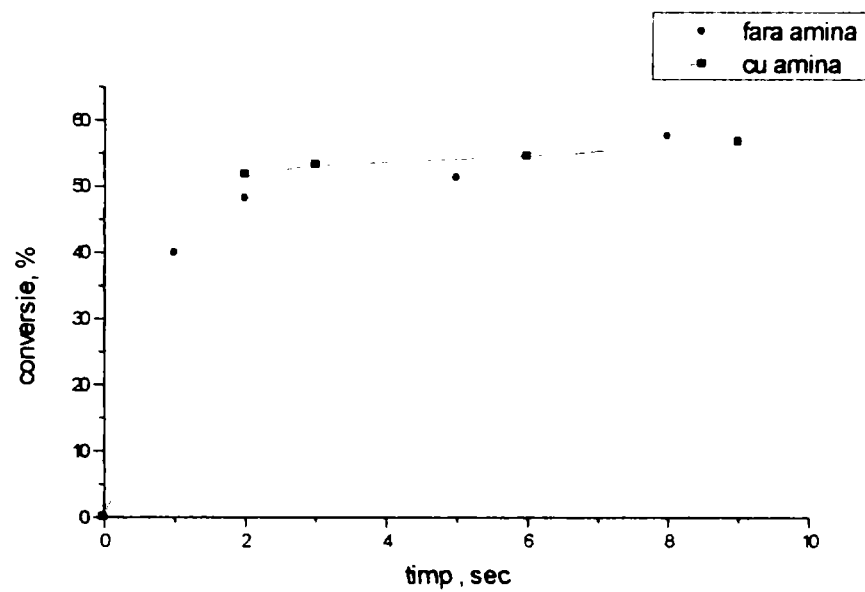


Figura 4.27. Variația conversiei HDDA la polimerizarea fotoinițiată cu *i*-FtBDEF în absența și în prezența trietilaminei (conc. fotoinițiator 3%, conc. amină 3%).

4.7. INFLUENȚA DIFERIȚILOR PARAMETRI ASUPRA DURITĂȚII PELICULELOR

4.7.1. Concentrația fotoinițiatorului

Influența concentrației fotoinițiatorului asupra vitezei de întărire a fost demonstrată atât teoretic, cât și practic. O concentrație prea mică de fotoinițiator în formulările de peliculogene determină o viteză de întărire mică. Utilizarea unei concentrații prea mari de fotoinițiator duce la formarea unui număr prea mare de radicali ce are drept consecință obținerea unor polimeri cu mase molare mici, deci a unor pelicule cu calități necorespunzătoare. Pigmenții sau alți aditivi care absorb radiație, duc, de asemenea, la scăderea eficienței iradierii.

Ca măsură a influenței concentrației în formulările pentru peliculogene s-a determinat influența acesteia asupra durității peliculelor în cazul utilizării unui fotoinițiator foarte reactiv, *p*-metoxibenzoildimetilfosfonat (MBDMF), și a unui fotoinițiator mai puțin reactiv decât acesta, tereftaloilbis(dimetilfosfonat)(TBDMF). Rezultatele experimentale în cazul MBDMF sunt prezentate în Tabelul 4.12. și în Figura 4.28.

Tabelul 4.12. Variația durității peliculelor cu concentrația, obținute la polimerizarea produsului Photomer 3015 în prezența fotoinițiatorului MBDMF.

Nr. crt.	Concentrație fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min	Duritate, s	Aspect peliculă
1.	1,0	120 300	1	94 99	opacă, suprafață încrețită
2.	1,5	120 300	1	216 223	opacă, suprafață ușor încrețită
3.	2,0	120 300	1	218 226	ușor opacă
4.	2,5	120 300	1	225 231	transparentă
5.	3,0	120 300	1	254 263	transparentă
6.	3,5	120 300	1	252 259	transparentă
7.	4,0	120 300	1	245 251	transparentă

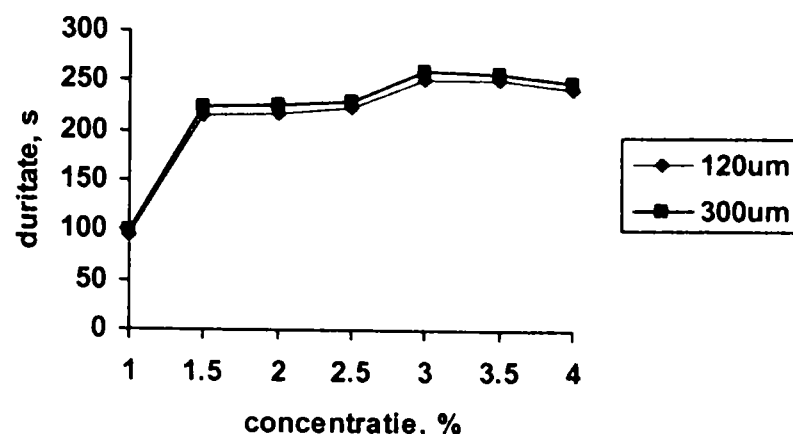


Figura 4.28. Variația durtății peliculelor cu concentrația de fotoinițiator MBDMF.

În cazul fotoinițiatorului *p*-metoxibenzoildimetilfosfonat, durtatea atinge o valoare mare chiar la o concentrație de 1,5%.

Rezultatele experimentale în cazul utilizării fotoinițiatorului TMDMF la diferite concentrații sunt prezentate în Tabelul 4.13. și Figurile 4.27. și 4.28. Gradul de întărire pentru fiecare film s-a măsurat arbitrar printr-un test de frecare. Dacă suprafața filmului nu se deformează vizibil, se consideră că filmul este întărit.

Tabelul 4.13. Variația durtății peliculei de Photomer 3015 cu concentrația fotoinițiatorului TBDMF cu și fără adaos de amină.

Nr. crt.	Concentrație fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Durtate, s		Aspect peliculă
			Fără amină	Cu amină	
1.	1,0	120	-	45	opacă, suprafață încrețită
		300		49	
2.	1,5	120	91	86	opacă, suprafață ușor încrețită
		300	96	89	
3.	2,0	120	99	90	ușor opacă
		300	102	94	
4.	2,5	120	135	126	transparentă lucioasă
		300	130	128	
5.	3,0	120	211	192	transparentă lucioasă
		300	214	194	
6.	3,5	120	186	181	transparentă lucioasă
		300	188	182	
7.	4,0	120	185	182	transparentă lucioasă
		300	187	185	

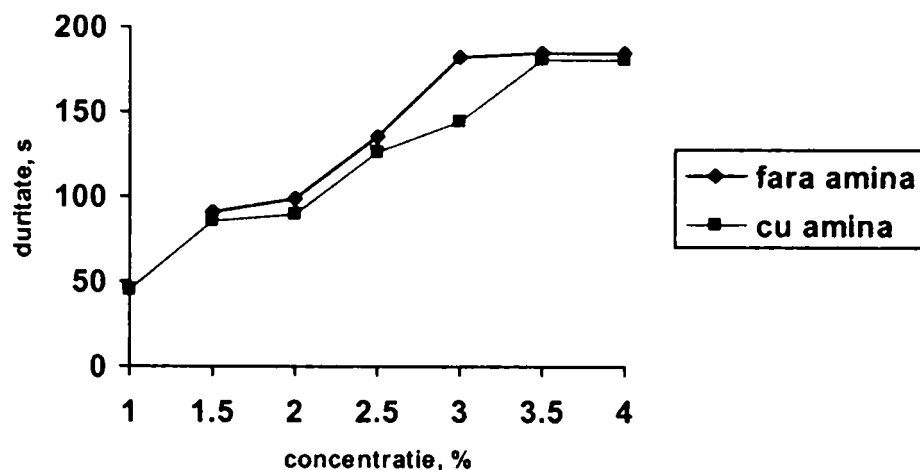


Figura 4.29. Variația durității peliculei (grosime 120 µm) cu concentrația de fotoinițiator.

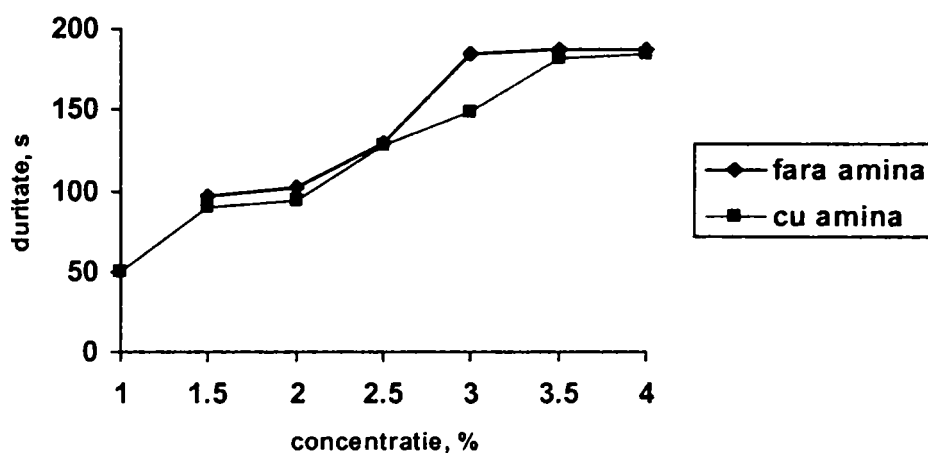


Figura 4.30. Variația durității peliculei (grosime 300 µm) cu concentrația de fotoinițiator.

Se observă că creșterea concentrației de fotoinițiator peste valoarea de 3% nu duce la creșterea durității peliculei, deci nu se justifică adăugarea unei cantități mai mari de fotoinițiator. Variația durității peliculelor de grosimi diferite, în acest caz 120 și 300 µm, are aceeași alură.

4.7.2. Temperatura de lucru

Temperatura poate influența viteza de întărire și în consecință gradul final al conversiei monomerului în polimer sub formă de peliculă. Sursele de UV – lămpi cu vapori de mercur de

presiune medie sau înaltă – utilizate la întărirea la UV a peliculelor, emit atât radiație ultravioletă cât și radiație din domeniul infraroșu, amândouă determinând polimerizarea. Stările excitate de triplet care rezultă din procesul de fotoinițiere au un timp de viață de 10^{-3} – 10^{-6} s și astfel viteza de inițiere este mare. Reacția de propagare care urmează inițierii este o reacție exotermă și la căldura degajată în această reacție se adaugă căldura emisă de lampă prin radiația IR, căldura totală fiind absorbită de peliculă. Temperaturile ridicate accelerează reacțiile radicalice și efectul temperaturii se manifestă atât prin rapiditatea întăririi peliculei, cât și prin creșterea gradului de întărire. Obținerea peliculei, care este de fapt trecerea de la o stare lichidă la o stare solidă, este probabil dependentă de capacitatea fotoinițiatorului de a difuza prin monomer la centrele active. O temperatură ridicată ar putea fi necesară pentru a reduce viscozitatea formulării și pentru a crește gradul de întărire și implicit îmbunătățirea proprietăților finale ale peliculei, de exemplu pentru a evita migrarea monomerului rezidual sau îmbătrânirea accelerată datorată grupărilor reactive nereacționate. Creșterea temperaturii are un efect notabil asupra cineticii reacțiilor de fotopolimerizare. Propagarea și întreruperea pot fi sensibile la efectele difuziei asociate cu punctul de gel sau punctul de trecere la starea sticloasă. Reacția de propagare depinde substanțial de mobilitatea segmentelor reactive terminale ale lanțului polimer, iar reacția de întrerupere este afectată de reducerea mobilității centrelor radicalice legate de polimerul în creștere. [170-172] Dacă la o conversie înaltă difuzia monomerului devine împiedicată, are loc o scădere a vitezei de reacție. [292] Dacă temperatura de tranziție la starea sticloasă a sistemului care reacționează este apropiată de temperatura de întărire, mobilitatea segmentelor și astfel propagarea este sever restrânsă; radicalii pot fi blocați în poziții inaccesibile. După vitrifiere, reacția poate înceta și grupări funcționale să rămână nereacționate. Este evident că toate aceste procese ar trebui să fie influențate de variația temperaturii datorită dependenței difuziei de aceasta. Întreruperea

reacției se poate modifica cu temperatura deoarece procesele de transfer sunt favorizate la temperaturi mari.

Influența temperaturii asupra polimerizării se studiază prin fotocalorimetrie diferențială (DPC) sau prin spectroscopie de infraroșu în timp real (RTIR).

În aplicațiile practice privind întărirea la UV a peliculelor pe bază de Photomer 3015, întărirea s-a realizat la o temperatură de 70-80⁰C, la care viscozitatea sistemului este mult mai mică decât la temperatura mediului ambiant, ceea ce conform celor prezentate, permite o mai bună mobilitate a radicalilor la centrele active ale monomerului.

Determinările de viscozitate s-au realizat cu ajutorul unui viscozimetru Brookfield tip RV (S.C. Azur Timișoara), la o viteză de 5 rot/min.

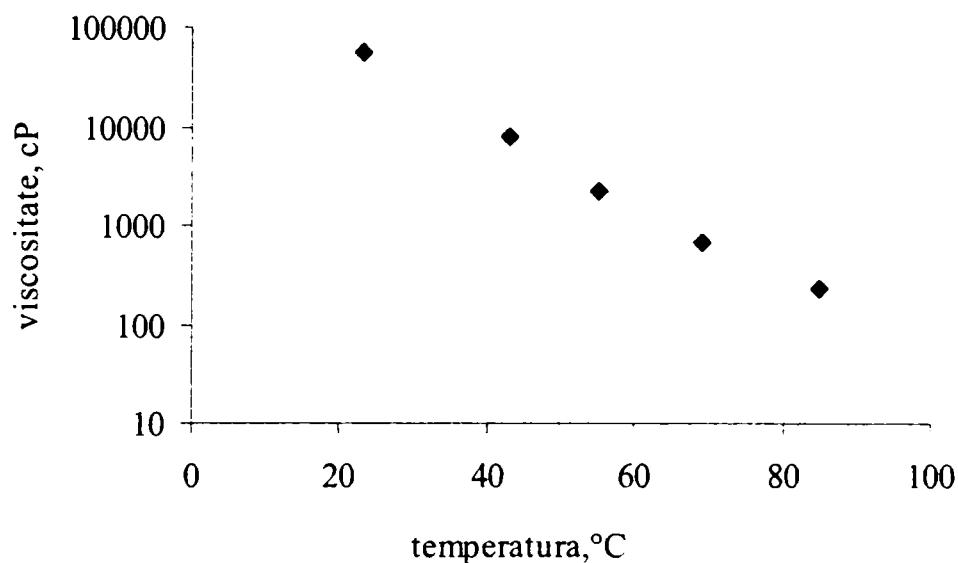


Figura 4.31. Variația viscozității diacrilatului Photomer 3015 cu temperatura.

Din Figura 4.31. se observă o scădere a viscozității monomerului cu creșterea temperaturii, ceea ce permite o mai bună mobilitate a radicalilor în monomer și posibilitatea de a reacționa mai ușor cu monomerul. Pe de altă parte, faptul că la o temperatură mai mare de 80⁰C viscozitatea monomerului a scăzut, este o dovadă că polimerizarea termică nu are loc.

După cum s-a menționat, întărirea la UV a peliculelor de monomer (Photomer 3015) s-a realizat la o temperatură de 70-80⁰C, la care viscozitatea monomerului este mică. Pentru a verifica dacă la această temperatură este posibil să aibă loc, pe lângă polimerizarea fotoinițiată, și polimerizarea termică, prin metoda calorimetriei diferențiale s-a urmărit polimerizarea termică a monomerului utilizat, în lipsa fotoinițiatorului. S-a înregistrat curba DSC cu ajutorul aparatului TG 209, firma Netzsch, în atmosferă de azot. Monomerul s-a menținut la temperatură constantă de 95⁰C timp de 12 ore. Din Figura 4.32., care reprezintă

termograma polimerizării termice a monomerului, se observă că polimerizarea nu a avut loc. Înseamnă că polimerizarea termică nu intervine la polimerizarea fotoinițiată atunci când aceasta se realizează la temperatura de 70-80°C.

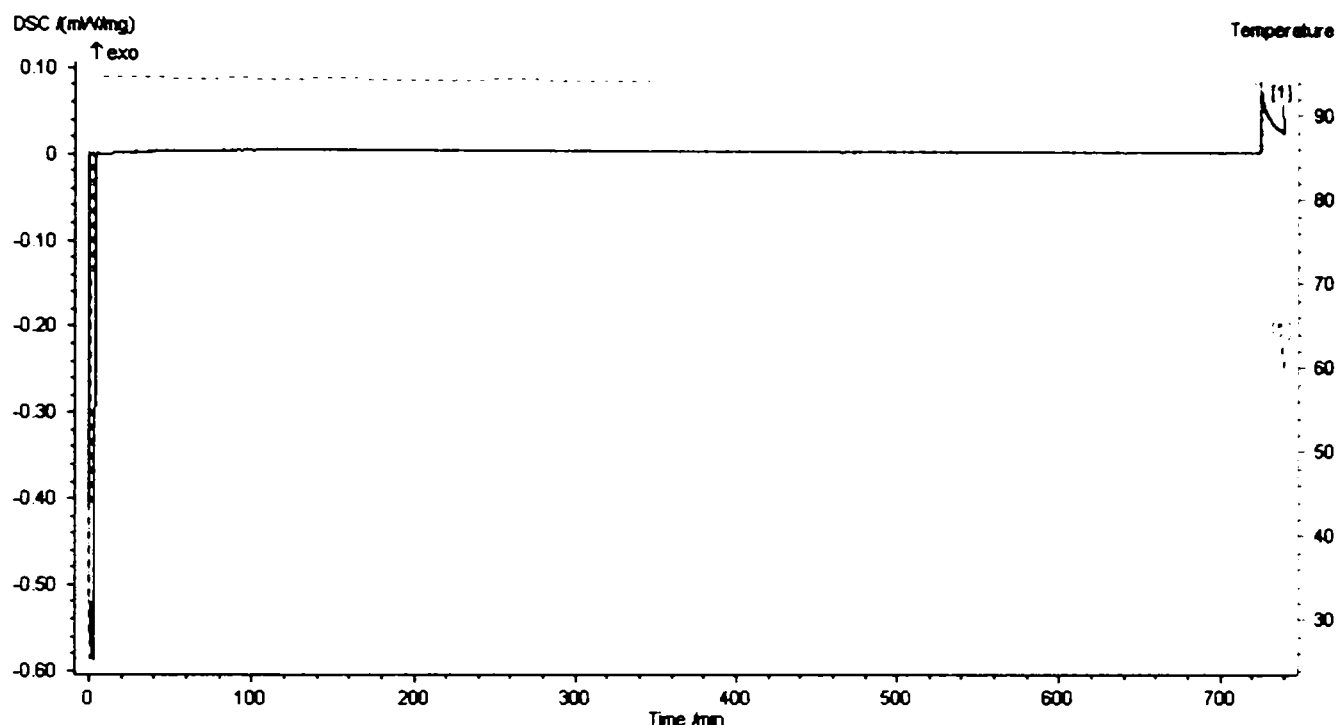


Figura 4.32. Termograma polimerizării termice a monomerului Photomer 3015.

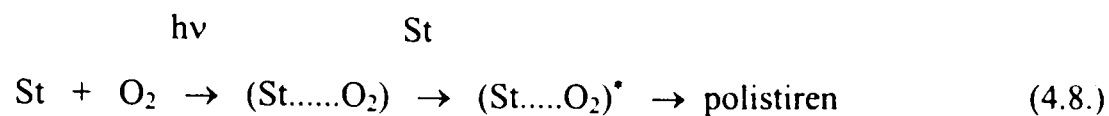
4.7.3. Adăugarea de amină

Majoritatea reacțiilor de polimerizare se realizează în mediu ambiant, adică în aer și aceasta poate fi în detrimentul calității peliculelor. Competiția poate avea loc între radicalii de fotoinițiator și oxigen față de monomerul reactiv. Viteza reacțiilor competitive este în mare măsură determinată de concentrațiile componentelor. La un nivel ridicat de oxigen (10^{-3} M) reacția radicalilor de fotoinițiator cu oxigen predomină față de reacția acestora cu monomerul.

Molecula de oxigen poate interacționa în sistemul de polimerizare fotoinițiat astfel:

- a) se formează complecși de transfer de sarcină în starea de bază, care la iradiere cu lumină UV creează complecși în stare excitată și care sunt capabili să inițieze polimerizarea. În acest mod este fotopolimerizat, de exemplu, stirenul (reacția.4.8.):

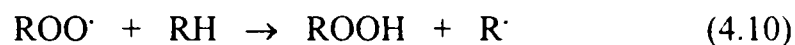
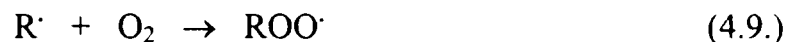
[293]



b) formarea de „oxiplex”. Aceștia sunt complecși formați între oxigen și un sensibilizator sau cromofor în stare excitată prezent în sistem. În intervalul de viață a complexului, procesele care au loc au ca rezultat dezactivarea stării excitate a monomerului și suprimarea polimerizării. [294]

c) dezactivarea stării electronice excitate a sensibilizatorului S, uneori conducând la producerea de oxigen singlet 1O_2 .

d) Eliminarea speciilor radicalice în polimerizarea radicalică și modificarea mecanismului de polimerizare, astfel (reacțiile 4.9.-4.10.):

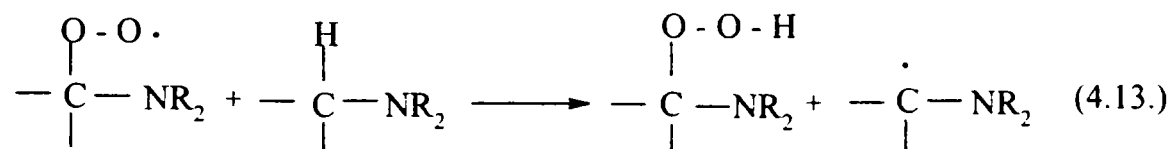
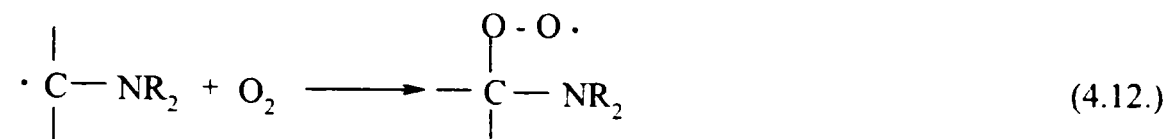
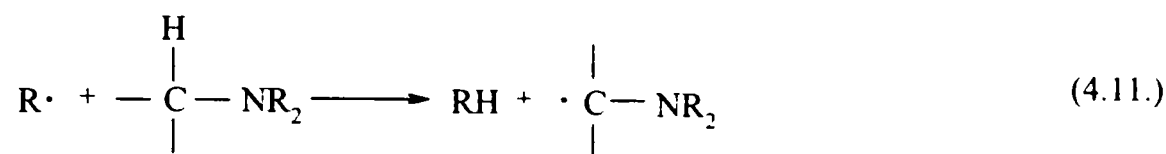


Există câteva metode pentru a realiza reducerea inhibiției cu oxigen a polimerizării:

1. desfășurarea polimerizării fotoinițiate în atmosferă inertă (azot, argon etc).
2. aplicarea unui strat barieră între suprafața peliculei și aer (parafină, film de polietilenă).
3. utilizarea monomerilor care posedă grupări alchil. Acestea pot reacționa rapid cu oxigenul, care la rândul său are probabilitate mai mică de a reacționa cu fotoinițiatorul.
4. utilizarea de lămpi de intensitate mare.
5. încorporarea de monomeri reactivi.
6. îmbunătățirea gradului de întărire a suprafeței prin:
 - încorporarea unei cantități mai mari de fotoinițiator pentru a modifica echilibrul întărire de suprafață/întărire completă;
 - adăugarea de co-inițiatori sau amine terțiare.

În general, pentru a elimina efectul negativ al oxigenului, concentrația de fotoinițiator și, prin urmare, densitatea de radicali ar putea fi mărită în așa fel încât să nu se piardă avantajul vitezei de întărire, caracteristică polimerizării fotoinițiate. În practică, pentru întărirea peliculelor la UV prin utilizarea fotoinițiatorilor ce conțin fosfor sau a fotoinițiatorilor clasici de tip cetone aromatice, în sistemul de polimerizare se adaugă amină terțiară.[295] Aceasta permite o întărire bună a suprafeței, dar și întărirea în masă. Aminele alifatică au tendința de a scădea duritatea filmului, probabil datorită faptului că ele acționează

ca agenți de transfer de lanț, provocând o scădere, în medie, a lungimii lanțului și prin urmare o scădere a durității. Un mecanism posibil de acțiune a aminelor, pentru a atenua efectul inhibiției cu oxigen este dat de Berner și colaboratorii: (reacțiile 4.11.- 4.13.) [296]



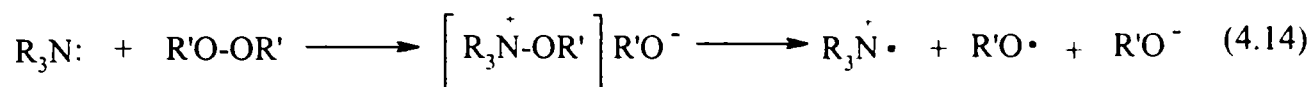
Viteza reacției de adiție a radicalilor la legătura dublă C=C a fost determinată în absența oxigenului, ceea ce nu se realizează în aplicațiile practice de întărire la UV a peliculelor. Radicalul fosfonil reacționează repede cu oxigenul și probabil se consumă parțial în această reacție. Astfel, în timp ce acilfosfinoxizii și acilfosfonații suferă o fotoscindare sub acțiunea radiației UV, probabil că nu toți radicalii generați vor participa la reacția de polimerizare. Pe de altă parte, rezultatele obținute pe modele de alchene au indicat o influență puternică a oxigenului și asupra radicalului 2,4,6-trimetilbenzoil. [106] Astfel, rolul radicalilor fosfonil ca specii inițiatoare în condiții practice rămâne discutabilă și demonstrează că rezultatele obținute în condiții fotochimice „ideale” nu se corelează neapărat cu cele obținute în condiții „reale”.

Eficiența întăririi la UV a monomerilor cu compuși acilfosfonați și acilfosfinoxizi în aer poate fi îmbunătățită prin adăugare de amină. [124] S-a arătat că adăugarea de amină are efect sinergic [297], ea nu este implicată în fotochimia inițiatorilor și nici nu reacționează cu radicalii formați prin scindarea fotoinițiatorilor. [120] Adăugarea unor amine aromatice, cum ar fi hidroxibenzotriazolul sau hidroxifeniltriiazina (HALS – hindered amines light stabilizer), are ca efect creșterea stabilității la lumină și la îmbătrânire a polimerului. [298- 301] Totuși, adăugarea de amină la utilizarea fotoinițiatorilor cetonici (clasici) poate avea ca efect o ușoară îngălbenire a peliculelor. [302, 303]

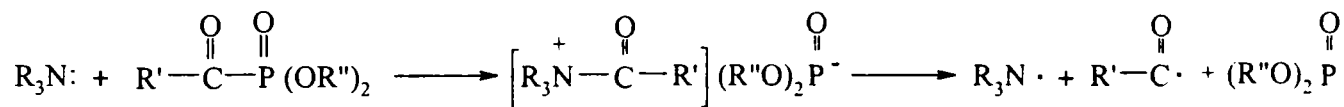
În experimentele de captare a radicalilor cu compuși specifici de identificare, s-a stabilit că radicalii α -aminoalchil nu participă la inițiere. [120] În concluzie rolul predominant al aminelor este de a capta oxigenul dizolvat, printr-un proces radicalic. (reacțiile 4.11.- 4.13).

Prin analogie cu mecanismul de reacție al aminei cu peroxidul [304], utilizat ca inițiator termic (reacțiile 4.14.-4.15.), se poate propune și un alt mecanism prin care amina favorizează reacția de formare a radicalilor liberi din inițiator (reacțiile 4.16.-4.17.):

La peroxizi

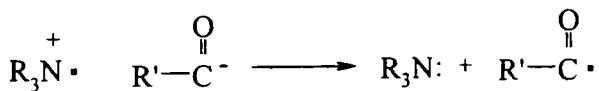
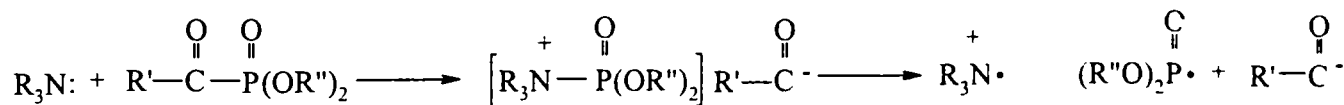


La acilfosfonați



(4.16.)

sau



(4.17.)

Studiile DPC au arătat că la utilizarea fotoinițiatorilor de tip acilfosfonați și acilfosfinoxizi și natura aminei poate influența eficiența polimerizării. După cum s-a menționat, s-au utilizat trei amine: trietilamina, dietilamina și N,N-dimetilbenzilamina. Cele mai bune rezultate s-au obținut la utilizarea trietilaminei (Figurile

4.33.- 4.38., 4.44) și la utilizarea dietilaminei pentru acilbis(fosfonați) și acilbis(fosfinoxizi) (Figurile 4.39.- 4.43.).

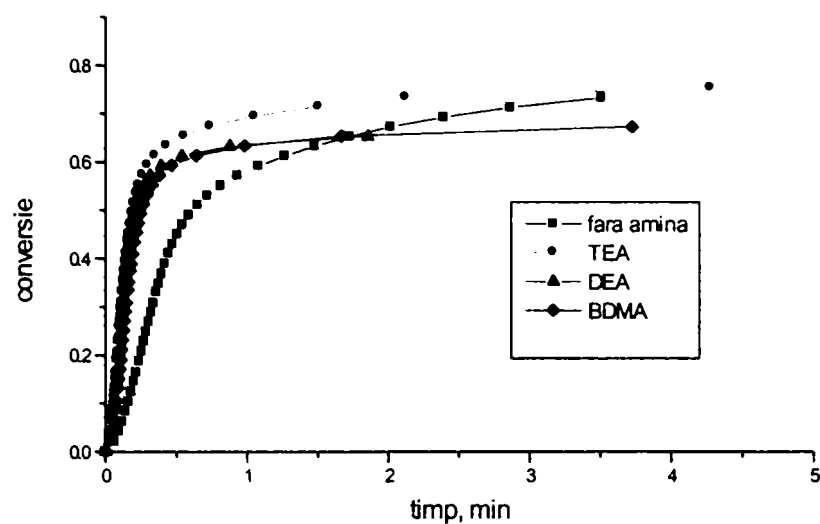


Figura 4.33. Variația conversiei HDDA la polimerizarea fotoinițiată cu MBDMF, în funcție de amină (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

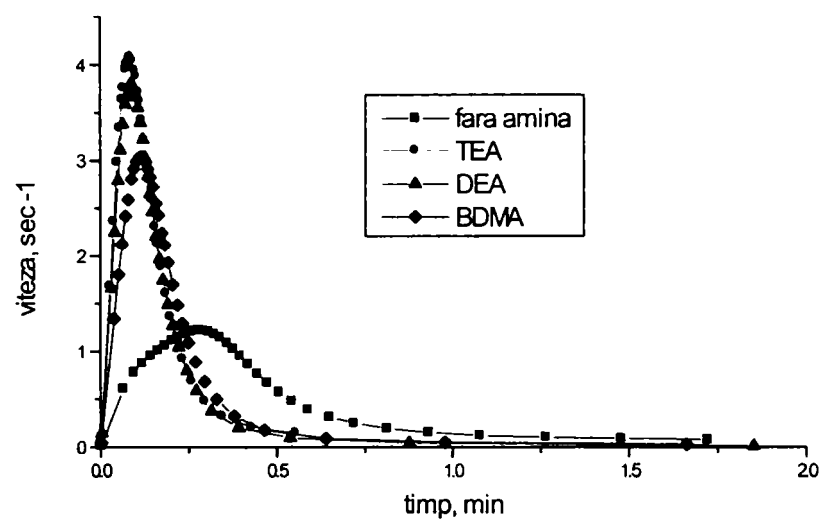


Figura 4.34. Variația vitezei de polimerizare inițiată cu MBDMF, în funcție de amină (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

Din Figurile 4.33.- 4.34. se observă că diferențele între parametrii fotoinițierii (conversie, viteza de polimerizare), la adăugarea în sistemul fotopolimerizabil de TEA, DEA sau BDMA, nu sunt semnificative. Dacă în sistemul fotopolimerizabil nu se adaugă amină valorile conversiei și mai ales ale vitezei sunt mult mai mici. [305, 305a]

Figurile 4.35.- 4.36. reprezintă variația parametrilor fotoinițierii unui sistem polimerizabil care conține fotoinițiatorul MBDEF.

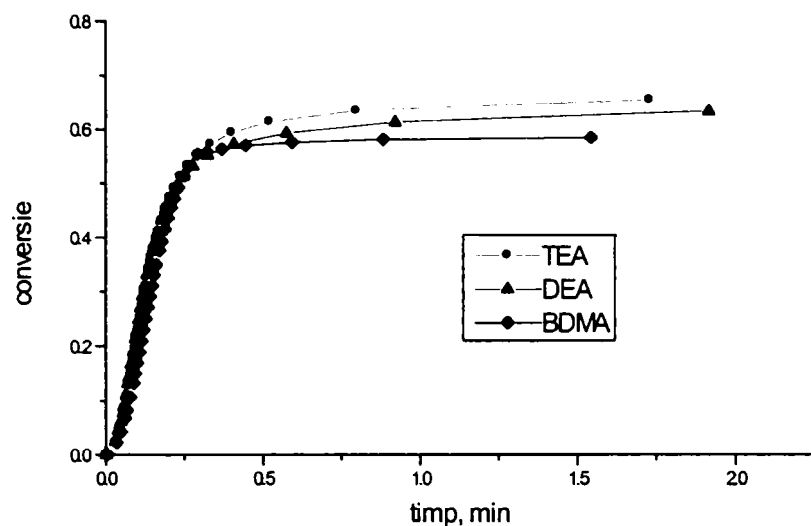


Figura 4.35. Variația conversiei HDDA la polimerizarea fotoinițiată cu MBDEF, (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%).

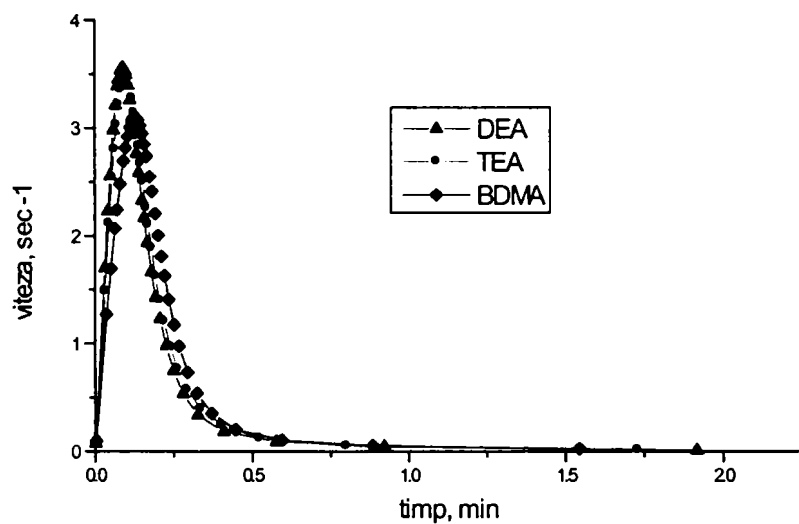


Figura 4.36. Variația vitezei de polimerizare inițiată cu MBDEF, (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%).

Din Figurile 4.35.- 4.36. se observă, ca și în cazul precedent, că nu există diferențe semnificative ale valorilor conversiei și vitezei, prin adăugarea de TEA, DEA sau BDMA.

Din Figurile 4.37.- 4.38., în care este reprezentată variația conversiei și vitezei de polimerizare în funcție de amină, la utilizarea fotoinițiatorului MBDFFO, se observă o ușoară scădere a acestora în cazul utilizării BDMA.

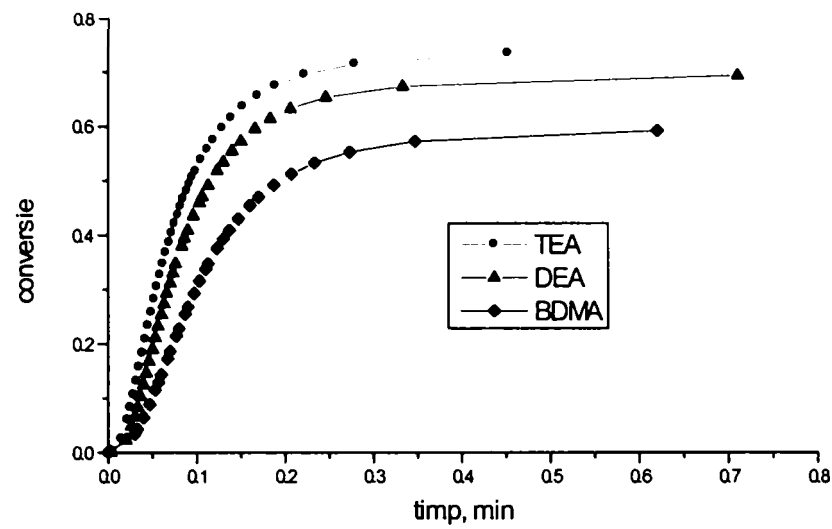


Figura 4.37. Variația conversiei HDDA la polimerizarea fotoinițiată cu MBDFFO, (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

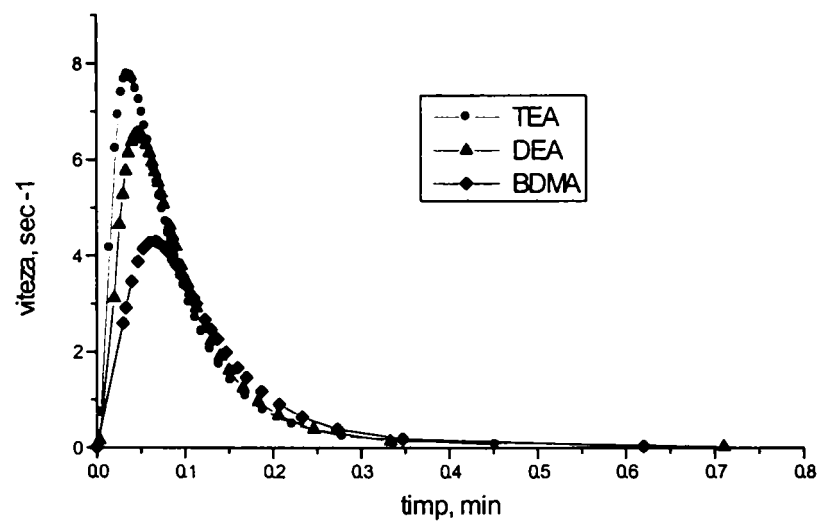


Figura 4.38. Variația vitezei de polimerizare inițiată cu MBDFFO, (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

În cazul fotoinițiatorului TBDMF se observă că utilizarea TEA și DEA conduce la obținerea unor valori semnificativ mai mari pentru conversie și pentru viteza de polymerizare decât la utilizarea BDMA. (Figurile 4.39. - 4.40.) În aceste cazuri sistemul este mai reactiv în prezență de DEA, dar diferențele față de sistemul cu TEA sunt mici.

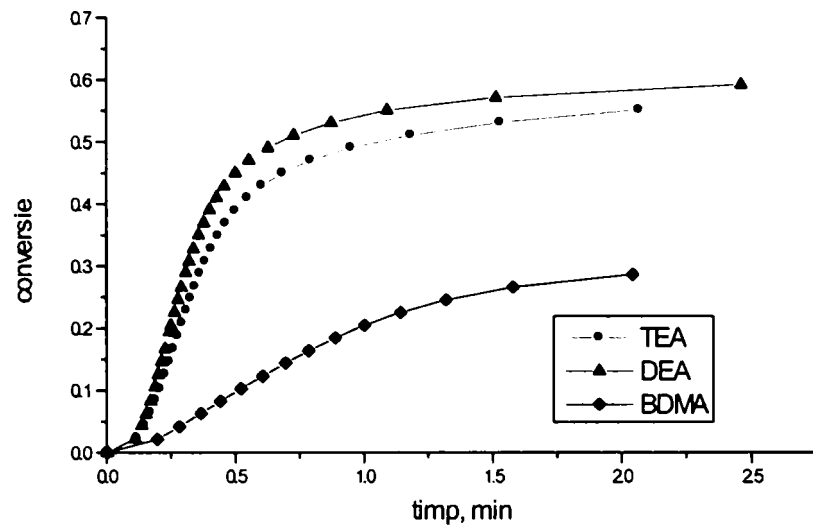


Figura 4.39. Variația conversiei la polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu TBDMF, (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%).

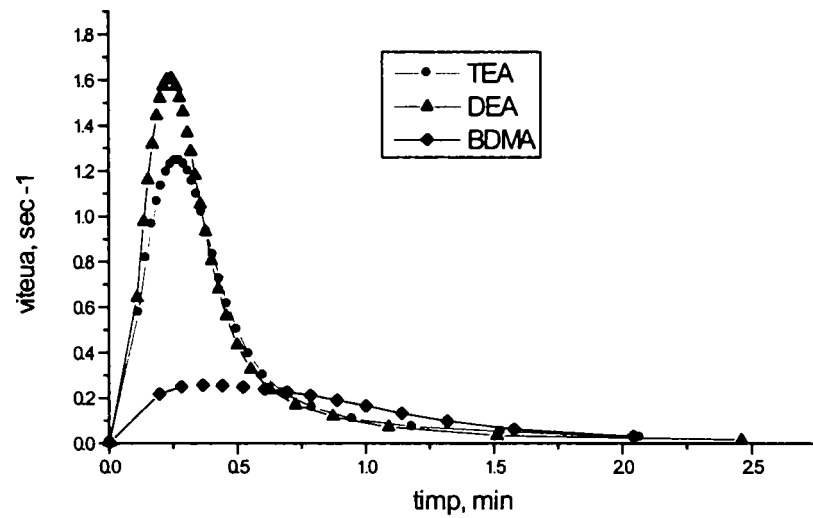


Figura 4.40. Variația vitezei la polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu TBDMF, (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%).

În sistemul de fotoinițiere TBDFFO și amină, se obțin valori mai mari ale conversiei și vitezei de polimerizare utilizând TEA și DEA, decât în prezența BDMA. (Figurile 4.41.- 4.42).

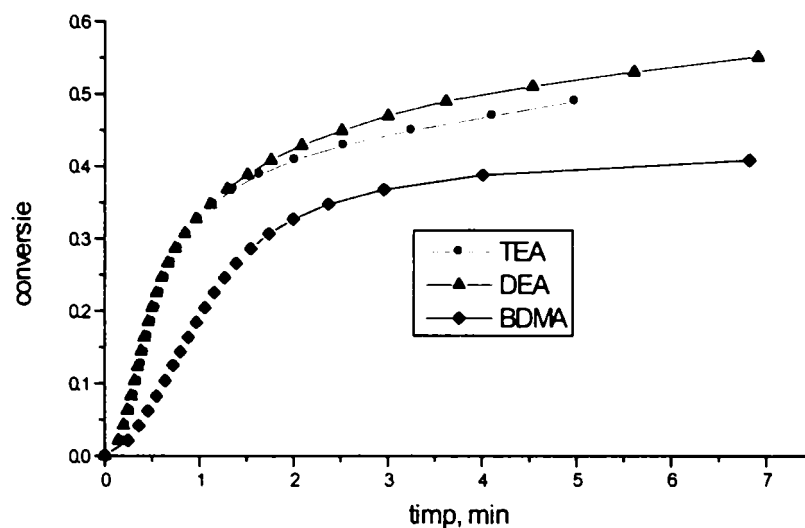


Figura 4.41. Variația conversiei la polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu TBDFFO (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

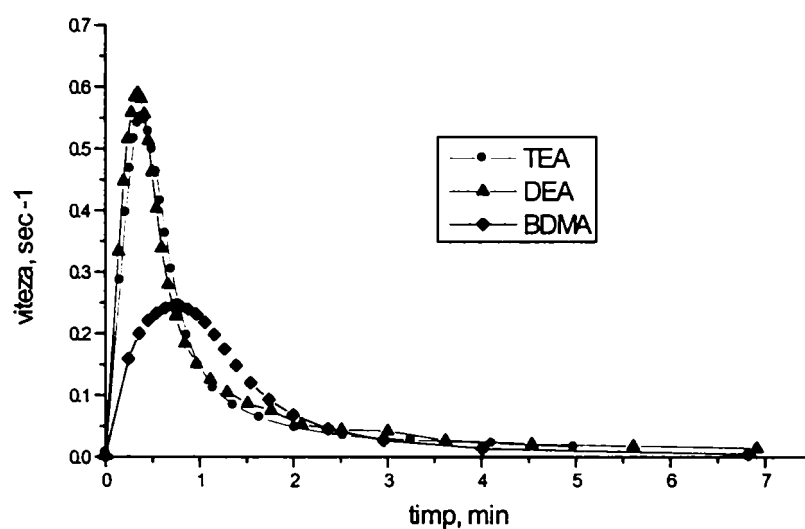


Figura 4.42. Variația vitezei la polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu TBDFFO (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

În Figura 4.43.a, b este reprezentată variația conversiei și a vitezei de polimerizare fotoinițiată de i-FtBDMF, atât în prezența de amine cât și fără amină. Se observă că în absența aminei parametrii de fotoinițiere sunt semnificativ mai mici.

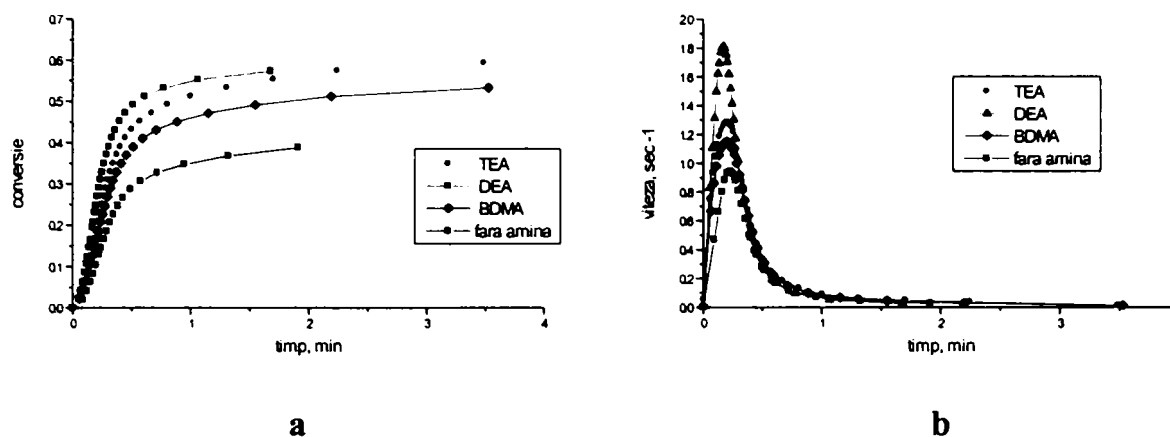


Figura 4.43. Variația conversiei (a) și a vitezei (b) la polimerizarea fotoinițiată a HDDA cu *i*-FtBDMF (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%)

Din Figura 4.43. se observă, ca și în cazul TBDMF, că în prezența DEA se obțin valori mai mari ale parametrilor de polimerizare fotoinițiată, decât în prezența TEA, iar în prezența BDMA valorile sunt mai mici.

În cazul utilizării 2,4-diclorfenilacetilfosfonatului se observă că prezența în sistem a TEA și a DEA duc la obținerea unor valori apropiate ale conversiei și vitezei de polimerizare, spre deosebire de utilizarea BDMA, caz în care valorile sunt semnificativ mai mici. (Figura 4.44. a, b)

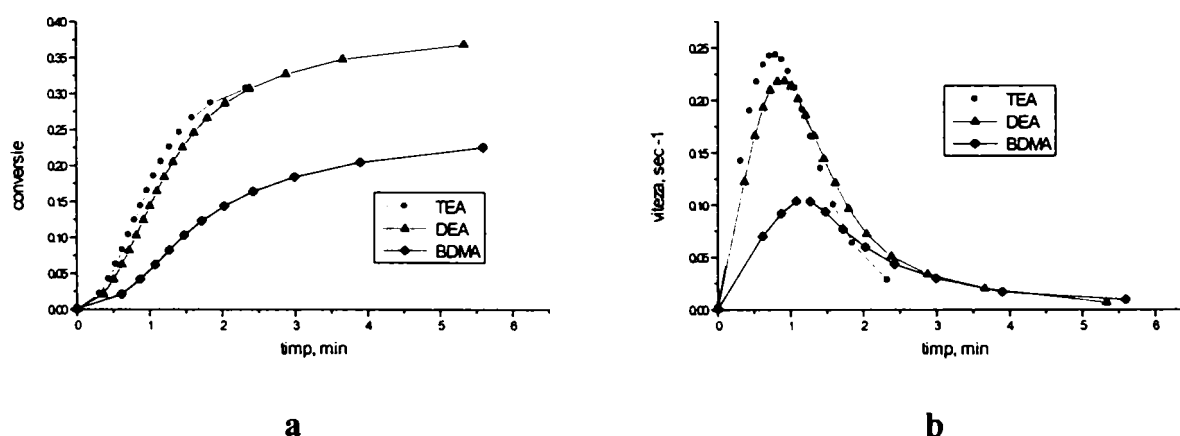


Figura 4.44. Variația conversiei (a) HDDA și a vitezei (b) la polimerizarea fotoinițiată cu 2,4-diclorfenilacetilfosfonat (concentrație fotoinițiator 3%, amină 3%).

În concluzie, având în vedere cele prezentate, se poate spune că amina influențează în mod favorabil fotoinițierea polimerizării cu compușii de tip acilfosfonat și acilfosfinoxid. În prezență de TEA și DEA, valorile conversiei și vitezei de polimerizare sunt superioare celor obținute în prezență de BDMA, aceasta din urmă fiind mai puțin reactivă față de oxigenul din

sistem, prin împiedicarea sterică datorată fenilului. De aceea, în determinările practice ale durității peliculelor s-a utilizat trietilamina ca fiind cea mai avantajoasă.

4.7.4. Adăugarea de compuși de tip benzoina/benzilcetal

Optimizarea sistemelor de fotoinițiere utilizate pentru întărirea la UV a peliculelor se referă atât la utilizarea unor monomeri sau amestecuri de monomeri reactivi cât și utilizarea unor fotoinițiatori sau amestecuri de fotoinițiatori, cu scopul de crește viteza de întărire și de a îmbunătăți proprietățile mecanice și chimice ale peliculelor. Având în vedere numărul mare de fotoinițiatori și de monomeri comerciali, există o multitudine de posibilități în ce privește obținerea de formulări cât mai performante. În literatură sunt prezentate diferite sisteme de fotoinițiere, bazate pe amestecuri de fotoinițiatori, cu aplicații în domeniul cernelurilor tipografice [306], în stomatologie [307, 308], în industria mobilei [309], adezivi [310], la pelicule care nu prezintă fenomenul de îngălbenire [311-313]

În acest scop, în această lucrare sunt prezentate și sisteme de fotoinițiere pe bază de amestecuri de fotoinițiatori, ce conțin fotoinițiatori sintetizați - compuși ai fosforului și produse comerciale de tip benzoineter sau benzilcetal. Aceștia din urmă acționează ca agenți de întărire la suprafață. [284] S-a studiat activitatea de fotoinițiere a unui sistem compus din tereftaloilbis(dialchil fosfonat) alchil= metil, etil și un fotoinițiator convențional, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-onă (Darocure 1173, produs Ciba Geigy), la diferite proporții, față de un diacrilat, produsul Photomer 3015 (Henkel). Pentru a evalua activitatea de fotoinițiere s-a măsurat duritatea peliculelor, la diferite grosimi, pentru diferite combinații.

În tabelul 4.14. sunt prezentate valorile durității peliculelor obținute prin expunere la UV la o concentrație de 3% fotoinițiator față de monomer, cu și fără adaos de amină.

Tabelul 4.14. Duritatea peliculelor obținute prin fotoinițiere cu TBDMF, TBDEF și Darocure 1173 (D 1173).

Fotoinițiator	Conc., %	Grosime peliculă, μm	Fără amină		Cu amină	
			Timp expunere, min	Duritate, s	Timp expunere, min	Duritate, s
Darocure 1173	3	120	2	300	1	291
		300	2	304	1	295
TBDMF	3	120	2	211	1	192
		300	2	214	1	194
TBDEF	3	120	2	210	1	190
		300	2	212	1	191

Din tabelul 4.14. se observă că se obțin valori mai mari ale durității peliculelor în cazul fotoinițierii polimerizării cu Darocure 1173 decât în cazul fotoinițierii polimerizării cu TBDMF și TBDEF.

Pentru a îmbunătăți activitatea de fotoinițiere a acestor tereftaloilbis(dialchilfosfonați) alchil=metil, etil, în sistemul de fotoinițiere pe bază de Photomer 3015 s-a adăugat și fotoinițiatorul Darocure 1173 (D 1173), cu mențiunea că prezența acestuia poate avea *efect sinergic* asupra valorilor durității peliculelor.[314, 315] Astfel, pentru amestecuri de diferite proporții de fotoinițiatori, astfel încât concentrația totală să fie de 3%, cu și fără adaos de amină, s-au obținut rezultatele cuprinse în tabelele 4.15. și 4.16.

Tabelul 4.15. Timpul de expunere și duritatea peliculei pentru un sistem de fotoinițiere format din TBDMF și Darocure 1173.

R	Sistem de fotoinițiere		Grosime 120μm		Grosime 300μm		Grosime 120μm*		Grosime 300μm*	
	TBDMF %	D 1173 %	T _e min	PH s	T _e min	PH s	T _e min	PH s	T _e min	PH s
-	3	0	2	211	2	214	1	192	1	194
5	2,5	0,5	2	219	2	258	1	199	1	230
2	2	1	2	345	2	316	1	320	1	308
1	1,5	1,5	2	327	2	296	1	292	1	288
0,5	1	2	2	301	2	289	1	300	1	274
0,2	0,5	2,5	2	293	2	260	1	290	1	255
-	0	3	2	300	2	304	1	291	1	295

R = raportul dintre concentrațiile celor doi fotoinițiatori TBDMF:D 1173; T_i = timp de expunere; PH = duritate(pendulum hardness); * cu adaos de 3% trietilamină

Cele mai mari valori ale durității peliculei se obțin pentru un sistem de fotoinițiere compus din 2% TBDMF și 1% D 1173 (Tabelul 4.15.). De asemenea, prin adăugarea de amină se micșorează timpul de întărire, amina acționând ca un accelerator al procesului de întărire. Adăugarea de amină duce la o ușoară micșorare a durității peliculei.

În Figurile 4.45. și 4.46. este reprezentată variația durității peliculei în funcție de proporția celor doi fotoinițiatori, TBDMF și D 1173; se observă că la un amestec de fotoinițiatori TBDMF : D 1173 = 2% : 1% se obțin cele mai mari valori ale durității peliculelor, atât la grosimi de 120, respectiv 300μm, cât și în cazul formulărilor care conțin sau nu amină.

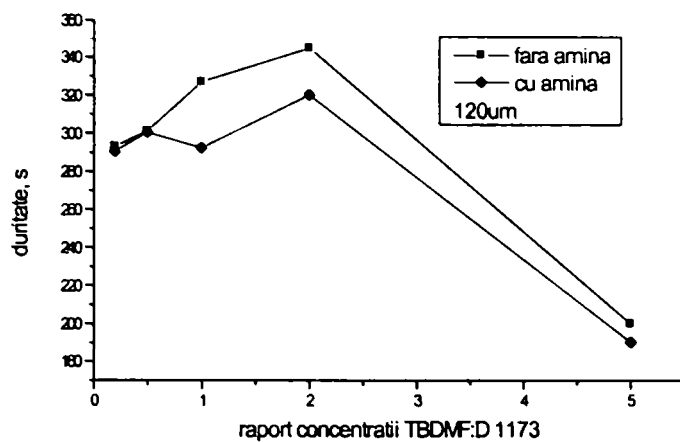


Figura 4.45. Variația durității peliculei (grosime 120 μm) cu proporția de fotoinițiatori TBDMF: D 1173, cu și fără amină.

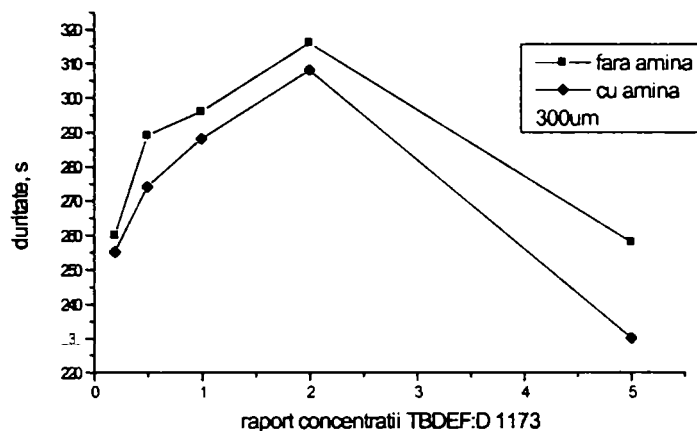


Figura 4.46. Variația durității peliculei (grosime 300 μm) cu proporția de fotoinițiatori TBDEF: D 1173, cu și fără amină.

S-a studiat influența adăugării fotoinițiatorului Darocure 1173 asupra durității peliculelor într-un sistem care conține Photomer 3015 și tereftaloilbis(dietilfosfonat), la grosimi de 120 și 300 μm, cu și fără adaos de amină terțiară. Rezultatele sunt cuprinse în tabelul 4.16.

Tabelul 4.16. Timpul de expunere și duritatea peliculei pentru un sistem de fotoinițiere format din TBDEF și Darocure 1173.

R	Sistem de fotoinițiere TBDEF D 1173		Grosime 120μm		Grosime 300μm		Grosime 120μm*		Grosime 300μm*	
	%	%	T _e min	PH s	T _e min	PH s	T _e min	PH s	T _e min	PH s
-	3	0	2	210	2	212	1	190	1	191
5	2,5	0,5	2	220	2	220	1	195	1	200
2	2	1	2	345	2	318	1	324	1	311
1	1,5	1,5	2	300	2	300	1	297	1	274
0,5	1	2	2	295	2	265	1	290	1	255
0,2	0,5	2,5	2	288	2	255	1	244	1	180
-	0	3	2	300	2	304	1	291	1	295

R = raportul dintre concentrațiile celor doi fotoinițiatori; T_i = timp de expunere; PH = duritate (pendulum hardness); *cu adaos de 3% trietilamină

În Figurile 4.47. și 4.48. este reprezentată variația durității peliculei în funcție de sistemul de polimerizare.

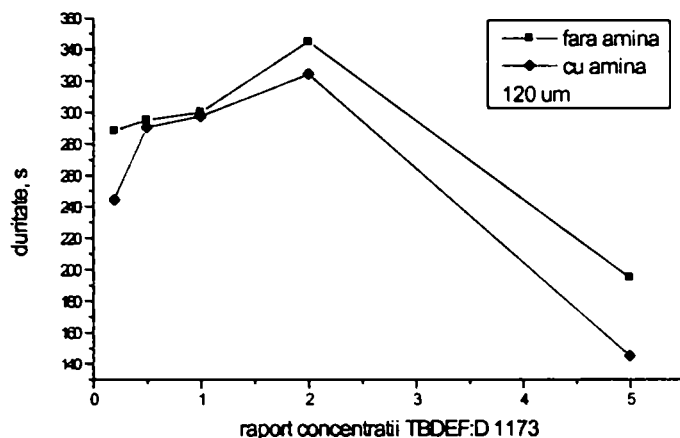


Figura 4.47. Variația durității peliculei (grosime 120 μm) cu proporția de inițiatori din formularea TBDEF: D 1173, cu și fără amină.

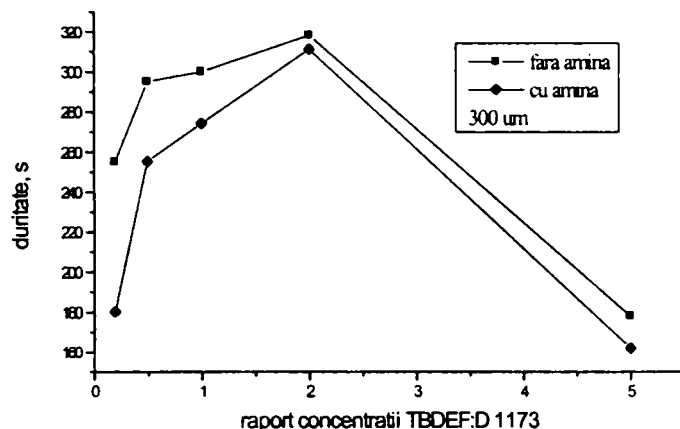


Figura 4.48. Variația durității peliculei (grosime 300 μm) cu proporția de inițiatori TBDEF: D 1173, cu și fără amină.

Din Figurile 4.47. și 4.48. se observă că la un raport al concentrațiilor de fotoinițiatori TBDEF: D 1173 = 2 : 1 se obține și în acest caz, cea mai mare valoare a durității peliculei, atât la grosimi de 120, respectiv 300 μm, cât și în cazul formulărilor care conțin sau nu amină.

Tot în scopul de a obține un sistem de fotoinițiere cât mai eficient, s-a utilizat un sistem ce conține compușii sintetizați *izo*-ftaloilbis(dialchilfosfonat), alchil=metil, etil și un fotoinițiator convențional 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă, cunoscut ca produs comercial sub denumirea de Irgacure 651 (I 651). În ce privește monomerul, proporția de fotoinițiatori și modul de lucru s-a procedat similar cu exemplul precedent. Rezultatele sunt prezentate în figurile 4.49. - 4.52. Se observă că un sistem de fotoinițiere cu efect sinergic se obține la o proporție de fotoinițiatori de 1:1, adică la concentrațiile de 1,5% *i*-FtBDMF și 1,5% Irgacure 651, respectiv 1,5% *i*-FtBDEF și 1,5% Irgacure 651.

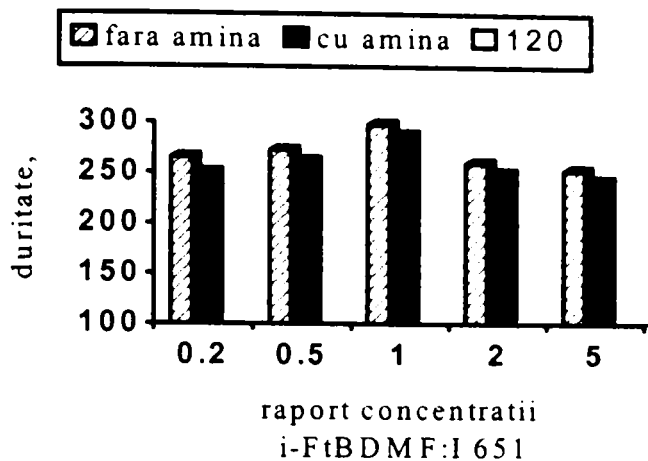


Figura. 4.49. Variația durității peliculei (grosime 120 μm) cu proporția de inițiatori din formularea i-FtBDMF: I 651, cu și fără amina.

Figura. 4.50. Variația durității peliculei (grosime 300 μm) cu proporția de inițiatori din formularea i-FtBDMF: I 651, cu și fără amină.

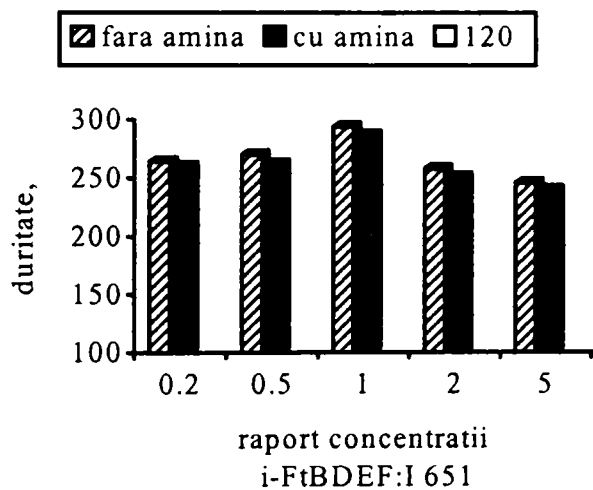
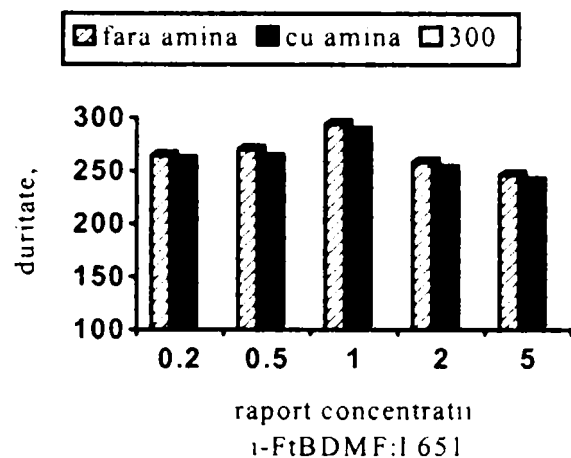
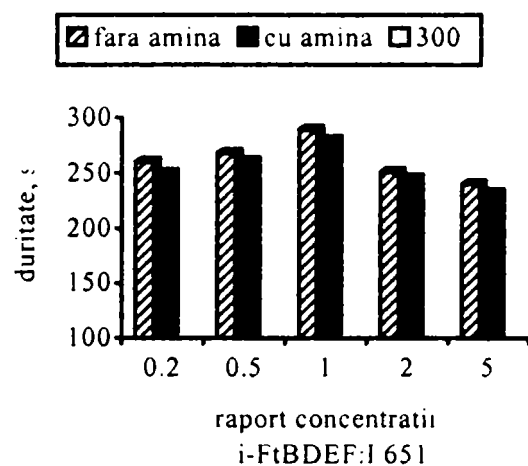


Figura. 4.51. Variația durității peliculei (grosime 120 μm) cu proporția de inițiatori din formularea i-FtBDEF: I 651, cu și fără amină.

Figura. 4.52. Variația durității peliculei (grosime 300 μm) cu proporția de inițiatori din formularea i-FtBDEF: I 651, cu și fără amină.



În concluzie se poate spune că s-au obținut sisteme de fotoinițiere eficiente prin combinarea fotoinițiatorilor sintetizați cu fotoinițiatori clasici, în proporții determinate experimental, ceea ce a avut ca efect creșterea sinergică a valorilor durității peliculelor.

4.8. REZISTENȚA LA UNII SOLVENȚI ȘI AGENȚI CHIMICI

Proprietățile peliculelor întărite la UV sunt mult superioare celor întărite prin alte sisteme. Peliculele sunt dure și foarte rezistente la agenți chimici, iar faptul că întărirea are loc în câteva minute, uneori mai puțin de un minut, face ca întărirea la UV să fie, în particular, o tehnică economică.

Sistemele acrilice trebuie astfel alese încât să fie rezistente la compuși hidroxilici și carboxilici. Pe de altă parte, sistemele poliester nesaturat/ stiren sunt rezistente atât la solvenți polari cât și la soluții apoase. O creștere a reticulării sau a timpului de expunere poate îmbunătăți rezistența la medii polare, dar este dificil de a înlătura sensibilitatea la solvenți în special atunci când pelicula conține specii hidrofile.

În funcție de gradul de reticulare și de natura chimică a monomerului, rețelele de polimer se gonflează în solvenți, acest lucru fiind o măsură a reticulării. În cazul acrilaților, gradul de gonflare este foarte mic și se poate spune că se obțin polimeri înalt reticulați. [316]

Peliculele întărite la UV rezistă foarte bine la intemperii datorită gradului înalt de reticulare. Experimentele de îmbătrânire accelerată efectuate în laborator în condiții de umiditate, temperatură ridicată și agenți poluanți permit testarea rapidă a rezistenței peliculelor. Nu s-au observat modificări semnificative în ce privește transparența, luciul sau proprietățile mecanice. [300, 306] Pentru a determina rezistența la peliculele obținute prin întărire la UV, utilizând fotoinițiatorii sintetizați, acestea au fost tratate cu diferiți solvenți. S-au urmărit modificările ce apar, conform STAS.[317] Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.17.

Tabelul 4.17. Rezistența la solvenți a peliculelor (grosime 120 μm) obținute prin polimerizarea fotoinițiată a diacrilatului Photomer 3015 cu fotoinițiatorii sintetizați.

Fotoinițiator	Duritate						
	Fără amină	Cu amină	Ac	T	AcB	HCl	NaOH
<i>p</i> -metoxibenzoildimetilfosfonat	254	-	A	A	A	A	A
	-	149	B	A	B	A	A
<i>p</i> -metoxibenzoildietilfosfonat	231	-	A	A	A	A	A
	-	143	B	A	B	A	A
<i>p</i> -metoxibenzoildifenilfosfinoxid	242	-	A	A	A	A	A
	-	235	A	A	A	A	A
tereftaloilbis(dimetilfosfonat)	211	-	A	A	A	A	A
	-	192	A	A	B	A	A
tereftaloilbis(dietilfosfonat)	210	-	A	A	A	A	A
	-	190	A	A	B	A	A
tereftaloilbis(difenilfosfinoxid)	253	-	A	A	A	A	A
	-	243	A	A	A	A	A
izo-ftaloilbis(dimetilfosfonat)	238	-	A	A	A	A	A
	-	231	A	A	A	A	A
izo-ftaloilbis(dietilfosfonat)	240	-	A	A	A	A	A
	-	235	A	A	A	A	A
izo-ftaloilbis(difenilfosfinoxid)	220	-	A	A	A	A	A
	-	210	A	A	A	A	A
2,4-diclorfenilacetildieilfosfonat	90	-	B	B	B, C	A	A
	-	85	B	B	B, C	A	A

Solvenți: Ac – acetonă, T = toluen, AcB = acetat de butil.

A = suprafața peliculei nu se modifică; B = pierderea luciului; C = înmuierea peliculei; D = umflare; E = bășicare; F = dizolvare.

Se observă că peliculele au o foarte bună rezistență la solvenți. În cazul 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonatului, care prezintă o duritate mai mică a peliculei, rezistența la solvenți este mai mică.

Se poate spune că dacă fotoinițiatorul este eficient, se obține o reticulare înaltă a monomerului ceea ce conferă rezistență la agenți chimici.

4.9. ADĂUGAREA DE PIGMENȚI

Pentru întărirea la UV a peliculelor există tehnologii pentru diverse aplicații. Deși există o gamă variată de fotoinițiatori pentru obținerea de pelicule transparente, problema o constituie obținerea de pelicule pigmentate.

În domeniul materialelor colorate se utilizează coloranții și pigmenții. Pigmenții se disting de coloranții solubili prin faptul că sunt insolubili în monomeri sau în solvenți și astfel omogenitatea sistemului este perturbată. De aceea, la pigmenți, proprietățile optice și tehnice sunt asociate cu structura lor cristalină și proprietățile texturale, în timp ce la coloranți proprietățile sunt legate de structura lor moleculară. Proprietățile optice au un rol important în ce privește eficiența întăririi la UV a peliculelor. Principalul parametru în cazul utilizării coloranților este absorbția (figura 4.53.a), în timp ce la pigmenți este atât absorbția selectivă (simplă, dublă, triplă etc), cât și fenomenele secundare cum ar fi difuzia sau reflexia luminii incidente (figura 4.53.b).

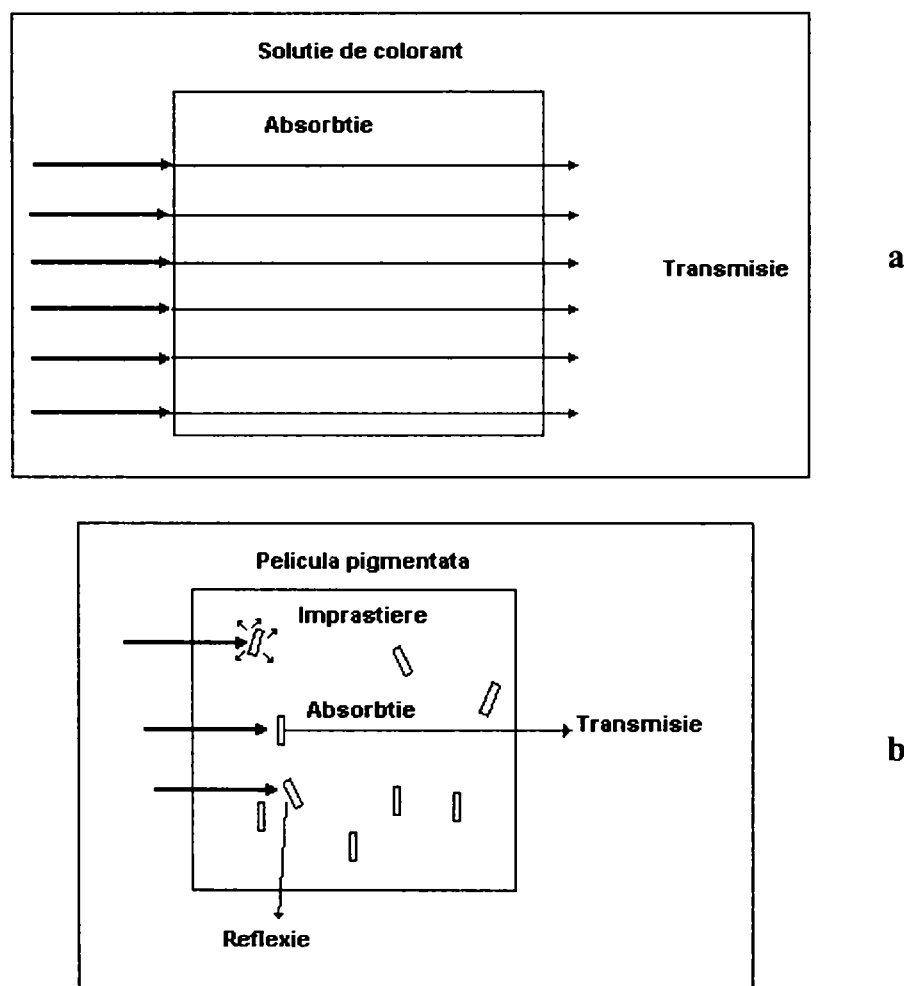


Figura 4.53. Comparare între parametrii optici la colorant (a) și pigment (b).

Dintre proprietățile specifice de bază pe care trebuie să le întrunească pigmenții folosiți la colorarea materialelor plastice menționăm culoarea și intensitatea ei, puterea de

acoperire, structura cristalină și dimensiunea particulelor, dispersarea, termorezistența, rezistența la agenți chimici, lumina și intemperii, lipsa efectului de migrare.

Prezența pigmentului într-o formulare fotopolimerizabilă poate influența întărirea la UV în mai multe direcții. Prezența pigmentului, prin proprietățile sale fizice, poate afecta caracteristicile de absorbție ale fotoinițiatorului prin competiția cu acesta față de radiația incidentă. Aceasta se poate explica prin efectele de difuzie a radiației, după cum s-a menționat (figura 4.51.b), grosimea filmului, tipul de substrat, concentrația de fotoinițiator, culoarea, conținutul și distribuția granulometrică a pigmentului. [318, 319] Competiția cu radiația incidentă, care străbate pelicula este cauzată de efectele de absorbție cumulate și poate fi descrisă prin ecuația 4.5.: [320]

$$I_A = I_0 (1 - \exp[- (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3 + \dots + \varepsilon_n c_n) l] \quad (4.5.)$$

în care: n = numărul componentelor care absorb;

l = grosimea filmului;

I₀ = radiația incidentă;

I_A = radiația totală absorbită.

Pentru componentul x, fracțiunea de radiație absorbită este (relația 4.6.):

$$I_{A_x} = I_A \left(\frac{\varepsilon_x c_x}{\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3 + \dots + \varepsilon_x c_x} \right) \quad (4.6)$$

Semnificația acestor formule constă în aceea că arată că speciile care absorb vor determina deseori o absorbție diminuată la baza peliculei, care va fi urmată de o întărire și o aderență parțială. Încrêțirea suprafeței peliculei se poate produce dacă se absoarbe mai multă radiație la suprafața peliculei și se produce o contracție de volum în timpul polimerizării.

Difuzia radiației într-un sistem se datorează diferenței dintre indicii de refracție dintre pigment și mediu (monomerul), de mărimea particulelor de pigment, conținutul de pigment din formulare și natura lungimii de undă a radiației. Difuzia radiației duce la creșterea drumului radiației efective prin peliculă și de asemenea la creșterea reflexiei interne și a difuziei. Reflexia internă este mai pronunțată în sistemele pigmentate depuse pe un suport reflectant, până la un anumit nivel al conținutului de pigment, procentul radiației transmise este mai mic comparativ cu sistemele clare sau non-reflective. [321]

Peliculele obținute utilizând fotoinițiatorii convenționali (clasici), cum sunt cetonele aromatice (paragraful 4.4.) au dezavantajul că pot prezenta o îngălbenire nedorită, care nu permite folosirea lor la pelicule albe.

Sistemele de fotoinițiere pe bază de compuși ai fosforului sunt utilizate cu succes la întărirea la UV a peliculelor pigmentate cu rutil (TiO_2), [322] spre deosebire de sistemele de fotoinițiere clasice (pe bază de cetone) pentru care întărirea la UV a peliculelor pigmentate cu rutil creează neajunsuri. De asemenea, utilizarea compușilor fosforului la întărirea la UV a peliculelor pigmentate cu TiO_2 are avantajul unei eficiențe superioare. Explicația se bazează pe faptul că TiO_2 și fotoinițiatorii clasici absorb în aceeași regiune a spectrului UV, ceea ce duce la scăderea eficienței fotoinițierii, în timp ce compușii fosforului absorb radiație de lungime de undă mai mare.

În cazul utilizării pigmentilor cromatici în sistemele de fotoinițiere ce conțin compuși ai fosforului, apare posibilitatea reducerii accesului radiației luminoase la fotoinițiator, astfel împiedicând oarecum, formarea radicalilor. În literatură sunt prezentate doar câteva evaluări ale întăririi la UV a peliculelor colorate, fără a fi precizată o corelare între eficiența întăririi și proprietățile optice ale pigmentului.[323, 324]

În plus față de proprietățile optice, forma, mărimea și distribuția mărimii particulelor de pigment poate influența eficiența întăririi peliculelor și unele efecte de pigmentare: nuanța și intensitatea culorii sau luciul.

În această lucrare s-a determinat eficiența întăririi peliculelor pigmentate cu pigment alb TiO_2 (rutil), cu pigment verde în sistemul: $\text{TiO}_2\text{-NiO-ZnO}$, cu pigment albastru în sistemul: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ și cu pigmentul roșu - sulfoseleniura de cadmiu, la fracții diferite ale mărimii particulelor și la diferite adausuri de pigment (procente de masă raportat la cantitatea de monomer), prin măsurarea durității peliculelor. S-a utilizat *p*-metoxibenzoildimetilfosfonat, unul dintre cei mai eficienți fotoinițiatori sintetizați, la o concentrație de 3%(față de monomer), iar ca monomer s-a utilizat produsul Photomer 3016 40T (Henkel).

În cadrul determinărilor de duritate, fracțiile de particule selecționate au fost în intervalele dimensionale: $d < 5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} < d < 50\mu\text{m}$ și $50\mu\text{m} < d < 90\mu\text{m}$, pentru pelicule de grosime $120\mu\text{m}$.

4.9.1. Determinări de duritate ale peliculelor pigmentate

În Tabelele 4.18.-4.21. sunt prezentate valorile durității peliculelor, măsurate cu pendulul de duritate König.

Calitativ, duritățile în ordine crescătoare ale pulberilor de pigmenți utilizați pot fi ordonate astfel: alb, roșu, verde și albastru.[325]

La utilizarea de pigment alb s-au obținut rezultatele din Tabelul 4.18.

Tabelul 4.18. Duritatea peliculelor pigmentate cu TiO₂, cu conținut și fracții granulometrice diferite de pigment.

Dimensiune particule	Cantitate pigment, %	Duritate, s	Observații
< 5 μm	5	74	peliculă uniformă, lucioasă
	8	90	peliculă uniformă, lucioasă
	12	92	peliculă uniformă, lucioasă
	15	74	peliculă uniformă, lucioasă
5 μm < d < 50μm	5	172	peliculă uniformă, lucioasă
	8	162	peliculă uniformă, lucioasă
	12	154	peliculă uniformă, lucioasă
	15	95	peliculă uniformă, lucioasă
50μm < d < 90μm	5	188	peliculă ușor mată
	8	175	peliculă ușor mată
	12	101	peliculă ușor mată
	15	89	peliculă neuniformă ușor mată

În figura 4.54. este prezentată variația durității peliculei în funcție de dimensiunea particulei de pigment și în funcție de conținutul de pigment. Funcțiile de dependență duritate-mărimea particulelor apar diferite depinzând de conținutul de pigment. Se observă, în general, o creștere a durității peliculei pigmentate cu creșterea mărimii particulei.

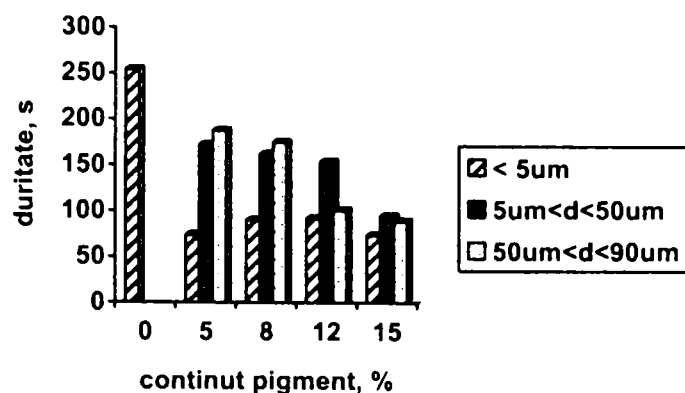


Figura 4.54. Variația durității peliculei cu conținutul de pigment și mărimea particulei în comparație cu pelicula nepigmentată.

Duritatea peliculei, la un conținut de 5% și 8% pigment, crește mai pronunțat cu mărimea particulei. În intervalul 50-90 μm , la un conținut de 12%, precum și în intervalul 5-50 μm la un conținut de 15%, se observă cele mai semnificative scăderi ale durității peliculelor. Acest fenomen se poate explica printr-o scădere a eficienței absorbției de radiație, de către fotoinițiator datorită efectelor de reflexie și împrăștiere induse de neomogenitatea mediului de propagare a radiației. În cazul pigmentului alb (15% TiO_2), se observă o comportare similară pentru toate fracțiile dimensionale, valorile durității peliculelor fiind și mai scăzute; rezultă că eficiența fotoinițiatorului a fost afectată.

La utilizarea de pigment roșu s-au obținut rezultatele din Tabelul 4.19.

Tabelul 4.19. Duritatea peliculelor pigmentate cu pigment roșu, la conținut și fracții granulometrice diferite de pigment.

Dimensiune particule	Cantitate pigment, %	Duritate, s	Observații
0	1	2	3
< 5 μm	5	145	peliculă transparentă lucioasă
	8	200	peliculă semitransparentă lucioasă
	12	198	peliculă lucioasă
	15	190	peliculă lucioasă
5 μm < d < 50 μm	5	170	peliculă semitransparentă lucioasă
	8	210	peliculă semitransparentă lucioasă
	12	205	peliculă lucioasă
	15	152	peliculă lucioasă

Continuare Tabel 4.19.

0	1	2	3
50 μm < d < 90 μm	5	238	peliculă semitransparentă lucioasă
	8	186	peliculă semitransparentă lucioasă
	12	150	peliculă lucioasă
	15	100	peliculă lucioasă ușor neuniformă

În Figura 4.55. este reprezentată variația durității peliculelor în funcție de mărimea particulei și conținutul de pigment.

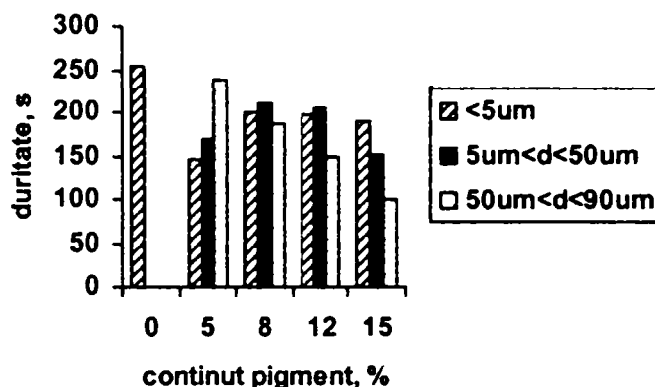


Figura 4.55. Variația durității peliculei cu conținutul de pigment și mărimea particulei.

Din figura 4.55. se observă că la un conținut de 5% pigment duritatea peliculei crește cu creșterea mărimii particulei. La un conținut de 8 și 12% pigment se obțin valori apropiate pentru duritatea peliculei la fracții granulometrice diferite. La un conținut de 15% cele mai bune rezultate se obțin pentru particule mai mici de 5 μm , pentru care pelicula are un aspect uniform și duritate mai mare. La dimensiuni ale particulelor 50 μm < d < 90 μm duritatea peliculei scade pronunțat cu creșterea conținutului de pigment.

În general, valorile de duritate sunt mai mari decât în cazul TiO_2 datorită durității mai mari a pulberii de pigment.

La utilizarea de pigment verde s-au obținut rezultatele din Tabelul 4.20.

Din Tabelul 4.20. se observă că se obțin valori mai mari pentru duritatea peliculei decât în cazurile precedente, comparabile cu cele ale peliculelor nepigmentate. Fotoinițiatorul utilizat este eficient în prezența acestui pigment.

Tabelul 4.20. Duritatea peliculelor pigmentate verde, cu conținut și fracții granulometrice diferite de pigment.

Dimensiune particule	Conținut pigment, %	Duritate s	Observații
< 5 μm	5	171	peliculă transparentă
	8	180	peliculă semitransparentă
	12	200	peliculă lucioasă
	15	178	peliculă lucioasă
5 μm < d < 50μm	5	251	peliculă semitransparentă
	8	237	peliculă semitransparentă
	12	225	peliculă lucioasă
	15	170	peliculă lucioasă
50μm < d < 90μm	5	258	peliculă semitransparentă
	8	239	peliculă semitransparentă
	12	181	peliculă lucioasă
	15	168	peliculă lucioasă

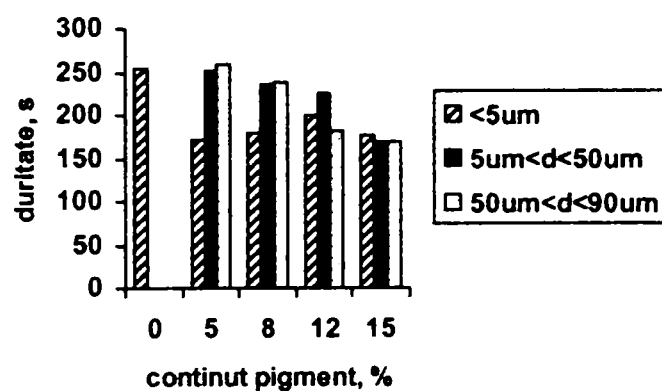


Figura 4.56. Variația durității peliculei cu conținutul de pigment și mărimea particulei.

Din Figura 4.56. se constată că duritatea crește cu creșterea dimensiunii particulei. Pentru o dimensiune a particulei mai mică de 5 μm duritatea peliculei crește până la un conținut de 12% pigment și scade la un conținut de 15%. La 15% pigment fotoinițiatorul este mai eficient la cea mai mică mărime a particulei.

La dimensiuni intermediare ale particulelor, 5 μm < d < 50μm și 50μm < d < 90μm, se observă aceeași comportare a durității la peliculele pigmentate alb și verde, respectiv o scădere a durității peliculei cu creșterea conținutului de pigment, cu deosebirea că peliculele pigmentate verde sunt mai dure. Atât pigmentul alb cât și cel verde sunt pe bază de TiO₂.

Pigmentul verde conține și NiO- ZnO ceea ce conferă duritate mai mare atât pulberii de pigment cât și peliculei.

La utilizarea de pigment albastru s-au obținut rezultatele prezentate în Tabelul 4.21.

Tabelul 4.21. Duritatea peliculelor pigmentate albastru, pentru conținut și fracții granulometrice diferite de pigment.

Dimensiuni particule	Conținut pigment, %	Duritate s	Observații
< 5 μm	5	207	peliculă transparentă
	8	278	peliculă semitransparentă
	12	276	peliculă lucioasă
	15	275	peliculă lucioasă
5 μm < d < 50μm	5	245	peliculă transparentă
	8	220	peliculă semitransparentă
	12	200	peliculă lucioasă
	15	200	peliculă lucioasă
50μm < d < 90μm	5	250	peliculă transparentă
	8	236	peliculă semitransparentă
	12	203	peliculă lucioasă
	15	195	peliculă lucioasă

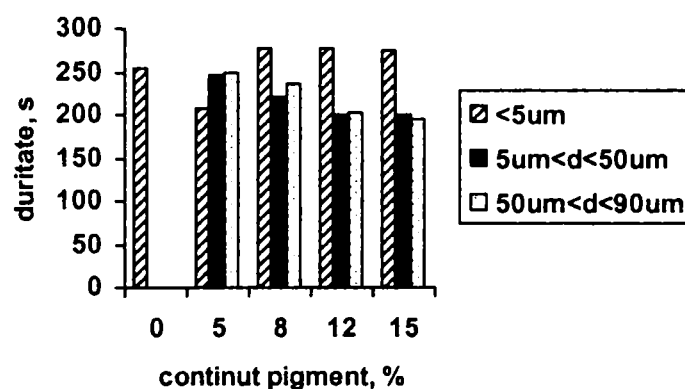


Figura 4.57. Variația durității peliculei cu conținutul de pigment și mărimea particulei.

În cazul pigmentului albastru se obțin valori foarte bune pentru duritate (Figura 4.57.), mai ales pentru particule mai mici de 5 μm; la această granulație și la un conținut de 8-15% pigment, duritatea peliculelor depășește duritatea peliculei nepigmentate. Trebuie menționat ca acest pigment albastru are el însuși o duritate foarte mare, comparabilă cu duritatea corindonului, ceea ce conferă peliculelor o duritate ridicată.

O comparație între duritățile peliculelor pigmentate cu diferiți pigmenți, la granulația de 5 μm și la un conținut moderat de pigment (ținând cont și de eficiența opacizării peliculei), ne conduce la concluzia că aceasta evoluează în concordanță cu duritățile pigmentilor.

Se observă că, în general, granulația mai mică 5 μm, indiferent de pigment și de conținutul de pigment în peliculă, induce o comportare spre durități mai mici ale peliculei colorate față de pelicula transparentă. La această dimensiune omogenitatea sistemului este cea mai bună, se poate spune că pigmentul are tendința de a întrerupe creșterea lanțului polimer, micșorarea masei molare a polimerului și implicit scăderea durității peliculei.

Dependența durităților peliculelor de conținutul de pigment, la o granulație a acestuia mai mică de 5 μm, pe domeniul investigat, poate fi aproximată prin funcții de gradul 2, cu un coeficient de regresie $R^2 = 0,9941$ (ecuația 4.7.) în cazul pigmentului alb și $R^2 = 0,9141$ (ecuația 4.8.) în cazul pigmentului roșu. În cazul pigmentilor albastru și verde, dependența durităților se poate aproxima prin funcții de gradul 3, pentru care, în ambele cazuri, coeficientul de regresie $R^2 = 1$. (ecuațiile 4.9.-4.10.) În Figura 4.58. este reprezentată variația durității peliculelor cu conținutul de pigment din formulare fotopolimerizabilă, pentru cei patru pigmenți utilizați, la o granulație de 5 μm.

alb: $y = -0.8095x^2 + 16.259x + 12.596$ $R^2 = 0.9941$ (4.7.)

roșu: $y = -1.5x^2 + 33.81x + 16.897$ $R^2 = 0.9141$ (4.8.)

albastru: $y = 0.3476x^3 - 12.143x^2 + 136.68x - 216.29$ $R^2 = 1$ (4.9.)

verde: $y = -0.2048x^3 + 5.4048x^2 - 40.848x + 265.71$ $R^2 = 1$ (4.10.)

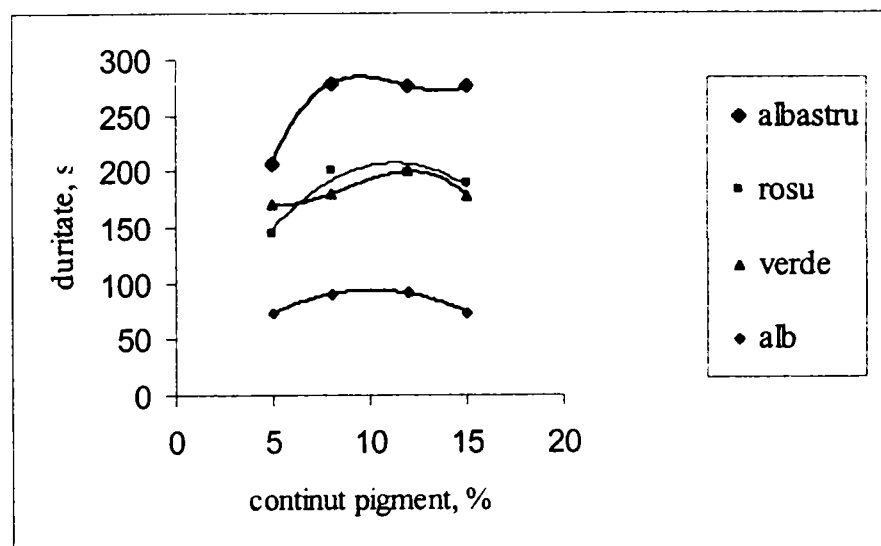


Figura 4.58. Variația durității peliculelor cu conținutul de pigment, la o granulație de 5 μm.

După cum era de așteptat, contribuția adausului de pigment în procesul de polimerizare fotoinițiată este evidențiată în Figura 4.58. astfel:

- valorile relative maxime ale durității sunt obținute în cazul peliculei colorate cu cel mai dur pigment – albastru;

- celelalte curbe sunt expresia durității relative ale pigmentilor.

Pentru granulații mai mari decât 5 μm , dispersia extinsă a punctelor reprezentative a dependenței experimentale duritate-conținut de pigment nu permite o corelare corespunzătoare. Explicația ar putea consta în efectele texturale necorespunzătoare induse de granulații prea mari (comparabile cu grosimea peliculei). Ca perspectivă ne propunem să investigăm efectele asupra durității a colorării peliculelor cu pigmenți anorganici cu dimensiuni sub micronice, pentru a optimiza puterea de colorare, consumul specific de pigment, duritatea sau alte caracteristici ale peliculelor.

4.9.2. Măsurători colorimetrice

Evoluția proprietăților cromatice ale peliculelor colorate cu cei patru pigmenți anorganici menționați a fost monitorizată utilizând metoda de colorimetrie tricromatică.

Colorimetria se ocupă cu măsurarea culorii, care constă în exprimarea numerică a senzației de culoare. Pentru măsurarea culorii se folosesc mai multe sisteme de măsură: tricromatic CIE, tricromatic RVI, tricromatic RGB, tricromatic XYZ, Hunter-LAB. În cele ce urmează se vor utiliza sistemele tricromatic CIE și Hunter-LAB.

În această lucrare măsurătorile s-au realizat prin metoda colorimetrică tricromatică cu ajutorul unui colorimetru MOMCOLOR – (Budapesta), la care culoarea se obține prin amestecul aditiv a trei culori fundamentale. La aparat se citesc componentele tricromatice ale culorii X, Y, Z din care se calculează coordonatele tricromatice x, y, z și mărimile colorimetrice din scala Hunter-LAB.

Măsurarea culorii s-a realizat asupra celor patru probe de pulbere de pigment compactate, prin utilizarea unui piston metalic sablat pentru asigurarea suprafeței difuze a pastilei. S-au determinat, de asemenea, caracteristicile tricromatice ale peliculelor pigmentate cu conținut de pigment: 5, 8, 12 și 15%, utilizând pentru fiecare conținut în pigment trei fracții granulometrice separate cu ajutorul unor site calibrate.

Reprezentarea grafică a culorilor

În sistemul CIE, nuanțele se pot reprezenta în sisteme de coordonate plane x, y.

Formulele de calcul ale coordonatelor tricromatice sunt:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (4.7.)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (4.8.)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (4.9.)$$

unde: X, Y, Z sunt componentele tricromatice, valori experimentale măsurate cu colorimetrul tricromatic.

Întrucât $x+y+z=1$, rezultă clar posibilitatea reprezentării plane în diagrama cromaticității.(Figura 4.59.b)

Lungimea de undă dominantă se calculează cu ajutorul pantei, t , respectiv $1/t$, a segmentului de dreaptă care unește, în diagrama cromaticității, punctele reprezentative: al culorii (x,y) cu punctul de egală energie $C(x_w=0,3101$ și $y_w=0,3162)$.

$$t = \frac{y - y_w}{x - x_w} \quad (4.10.)$$

$$\frac{1}{t} = \frac{x - x_w}{y - y_w} \quad (4.11.)$$

Din tabele se calculează prin interpolare valoarea lungimii de undă dominantă, λ_d , a culorii măsurate. [326]

Sistemul Hunter-LAB de măsurare a culorii

Acest sistem de măsurare a culorii are la bază principiile colorimetriei tricromatice în condițiile stipulate de CIE. Mărimile caracteristice în scala Hunter, pot fi calculate prin utilizarea aceluiași mărimi experimentale, X, Y, Z. Parametrii selectați pentru a caracteriza însușirile acromatice și cromatice ale obiectelor măsurate sunt explicitați:

L - luminozitatea culorii; variază de la 100 pentru albul standard la zero pentru negru, într-o manieră asemănătoare cu modul de evaluare a luminozității cu ochiul liber și se calculează cu formula:

$$L = 10\sqrt{Y} \quad (4.12.)$$

a - măsoară gradul de roșu când valoarea calculată are semnul „+”, este zero pentru gri și măsoară gradul de verde al culorii când este precedat de semnul „-”;

$$a = \frac{17,5(X/0,98041) - Y}{\sqrt{Y}} \quad (4.13.)$$

b - măsoară gradul de galben când are o valoare pozitivă, exprimă culoarea gri pentru valoarea zero și măsoară gradul de albastru când are valoare negativă:

$$b = \frac{7,0Y - (Z/1,18103)}{\sqrt{Y}} \quad (4.14.)$$

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelele 4.22.-4.25. În cazul peliculelor de polimer nepigmentate și pigmentate prin utilizarea unor adausuri relativ mici de pigment s-a observat că acestea prezintă un anumit grad de transparență. Din acest motiv măsurătorile s-au realizat prin utilizarea unui fond opac, etalon alb sau etalon colorat, adecvat nuanței peliculei. Etaloanele utilizate ca fond au fost definite prin valorile corespunzătoare ale componentelor tricromatice standardizate (tabelul 4.22.).

Tabelul 4.22. Componentele tricromatice standard ale etaloanelor utilizate.

CULOARE ETALON	X1	X2	Y	Z	x	y	z	t
Roșu 79-05-02 45/0 C	9,41	0,16	4,79	0,94	0,4404	0,3990	0,1607	0,6354
Albastru 79-05-13 45/0 C	1,89	3,46	6,13	21,01	0,3350	0,2844	0,3806	-0,783
Verde 79-39-12 45/0 C	41,84	9,53	58,46	59,16	0,3619	0,3994	0,2387	0,6225
Alb 79-05-00 45/0 C	62,35	15,50	79,95	93,11	0,3103	0,3186	0,3711	0,0699

În urma determinărilor cu ajutorul aparatului Momcolor s-au obținut caracteristicile tricromatice ale peliculelor, prezentate în Tabelele 4.23.- 4.25.

Tabelul 4.23. Caracteristicile tricromatice ale peliculelor pigmentate roșu la diferite adausuri și fracții granulometrice.

Mărime particulă	Conținut pigment, %	X1	X2	Y	Z	x	y	z	t	1/t	λd nm
roșu < 5 μm	5	10,3	1	8,3	5,8	0,4449	0,3268	0,2283	0,0784	12,749	603
	8	9,8	0,8	7,8	4,7	0,4589	0,3377	0,2035	0,1443	6,9319	599
	12	12,5	0,8	8,9	4,7	0,4944	0,3309	0,1747	0,0795	12,578	604
	15	13,3	0,75	9,1	4,5	0,5081	0,3291	0,1627	0,0652	15,335	604
5 μm < d < 50 μm	5	11,1	0,78	8,3	3,64	0,4987	0,3484	0,1528	0,1709	5,8499	598
	8	11,9	0,8	8,7	3,57	0,4947	0,3662	0,1391	0,2707	3,6938	593
	12	15,2	1,47	12,4	6,8	0,4647	0,3457	0,1896	0,1907	5,2431	597
	15	16,7	1,34	12,8	6,26	0,4863	0,3450	0,1687	0,1636	6,1136	598
50 μm < d < 90 μm	5	10,8	0,79	8,2	3,6	0,4955	0,3506	0,1539	0,1854	5,3934	597
	8	10,4	0,81	8,1	3,7	0,4872	0,3520	0,1608	0,2023	4,9435	596
	12	15,7	0,8	10,6	3,72	0,5354	0,3439	0,1207	0,1231	8,1228	601
	15	16,3	0,81	10,8	3,75	0,5404	0,3411	0,1184	0,1082	9,2411	602

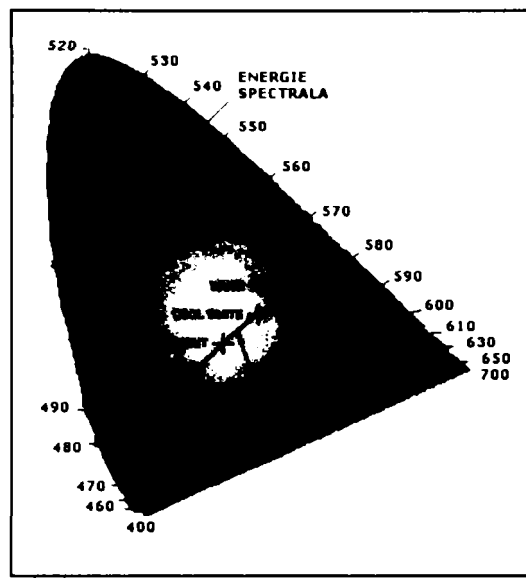
Tabelul 4.24. Caracteristicile tricromatice ale peliculelor pigmentate albastru la diferite adausuri și fracții granulometrice

Mărime particulă	Conținut pigment, %	X1	X2	Y	Z	x	y	z	t	l/t	λ nm
albastru < 5 μm	5	4,9	2,2	7,8	13,4	0,2509	0,2756	0,4735	0,6853	1,4592	482
	8	4,0	1,9	7,1	12,3	0,2332	0,2806	0,4862	0,4625	2,162	486
	12	3,9	1,9	6,5	11,8	0,2407	0,2697	0,4896	0,6695	1,4936	483
	15	3,8	1,9	6,3	11,6	0,2415	0,2669	0,4915	0,7182	1,3924	482
5μm < d< 50μm	5	3,9	1,87	6,38	8,78	0,2757	0,3048	0,4195	0,3305	3,026	487
	8	3,97	1,89	6,49	8,88	0,2760	0,3057	0,4183	0,3082	3,2451	488
	12	3,8	1,82	6,23	8,34	0,2784	0,3086	0,4131	0,2404	4,1597	489
	15	4,32	2,1	7,08	10	0,2732	0,3013	0,4255	0,4043	2,4732	486
50μm < d < 90μm	5	4,15	2,11	6,96	10,1	0,2684	0,2985	0,4331	0,4259	2,3479	486
	8	4,26	2,09	6,85	9,9	0,2749	0,2965	0,4286	0,5585	1,7906	484
	12	4,37	2,28	7,37	10,88	0,2671	0,2960	0,4369	0,4698	2,1286	485
	15	4,48	2,27	7,5	11,07	0,2666	0,2962	0,4372	0,4594	2,1765	486

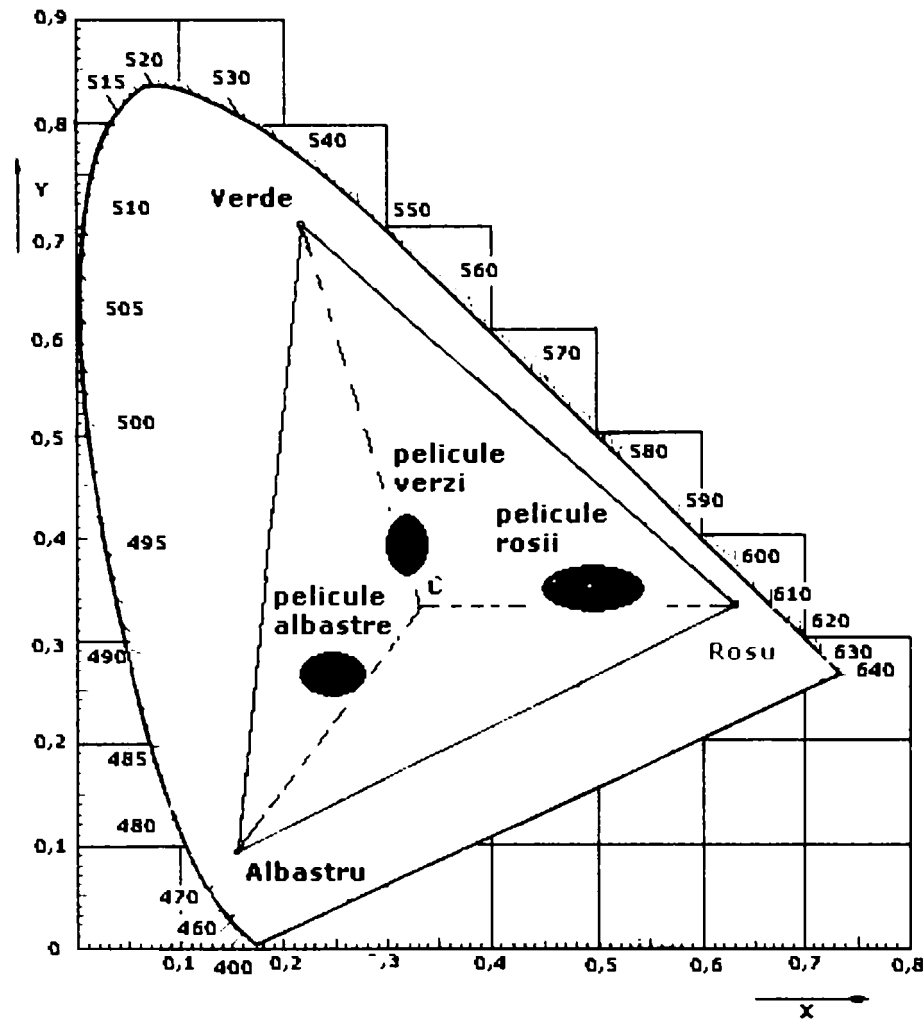
Tabelul 4.25. Caracteristicile tricromatice ale peliculelor pigmentate verde la diferite adausuri cu granulația < 5μm.

Mărime particula	Conținut pigment, %	X1	X2	Y	Z	x	y	z	t	l/t	λ nm
Verde < 5 μm	5	17	2,9	23,9	18,6	0,3189	0,3830	0,2981	7,5835	0,1319	490
	8	16,6	2,3	24,1	15,8	0,3214	0,4099	0,2687	8,2679	0,1209	490
	12	17,3	2,2	24,9	15,2	0,3267	0,4181	0,2552	6,1257	0,1632	490
	15	18	2,2	26,1	15,2	0,3285	0,4244	0,2472	5,8942	0,1697	490

Valorile numerice ale coordonatelor tricromatice. (x, y) obținute s-au utilizat pentru a reprezenta în diagrama cromaticității domeniile în care se situează, în funcție de nuanță peliculele colorate corespunzătoare, Figurile 4.59 a și b.



a



b

Figura 4.59. Poziția domeniilor cromatice asociate peliculelor în diagrama cromaticității.

Se observă, de asemenea, pozițiile relative ale domeniilor determinate față de culoarea pură respectiv de punctul de egală energie C (alb). Cu cât puterea de colorare a pigmentului este mai bună cu atât apropierea de culoarea pură este mai mare.

În tabelul 4.26. sunt prezentați parametrii cromatici, a, b, ai peliculelor de culoare roșie, precum și luminozitatea L, în scala Hunter.

Tabelul 4.26. Parametrii L, a, b pentru peliculele de culoare roșie și pentru peliculele nepigmentate.

Mărime particulă	Conținut pigment, %	a	b	L
roșu < 5 μm	5	67,13	18,46	28,81
	8	64,95	18,13	27,93
	12	76,59	19,55	29,83
	15	80,12	19,85	30,17
5 μm < d < 50 μm	5	70,72	19,10	28,81
	8	70,87	20,48	30,66
	12	80,98	23,01	35,21
	15	86,43	23,56	35,78
< 90 μm	5	69,38	18,98	28,64
	8	67,46	18,82	28,46
	12	87,21	21,82	32,56
	15	89,65	22,04	32,86
Pelicula nepigmentată	0	117,32	43,58	72,25

Se reprezintă grafic luminozitatea L, parametru complementar intensității culorii, în funcție de conținutul de pigment pentru cele trei granulații ale pigmentului roșu, cu scopul de a determina dependența intensitate - granulație (Figura 4.60.).

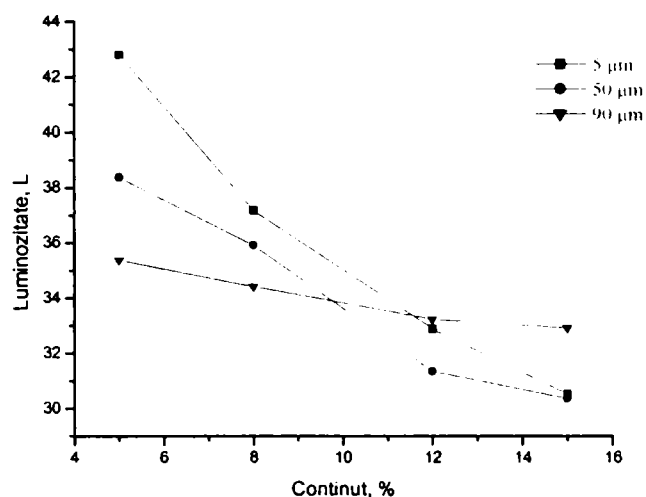


Figura 4.60. Luminozitatea L pentru peliculele pigmentate roșu.

Se observă o scădere a luminozității culorii peliculelor cu creșterea conținutului de pigment. Influența granulației asupra evoluției luminozității poate fi observată din panta graficelor. La granulații mai mici de 5 μm se observă o scădere aproape liniară, cu panta cea mai mare, datorită omogenității amestecului monomer-pigment. La granulația cea mai mare,

datorită dimensiunii particulelor (~20 ori mai mare) comparativ cu primul caz, la același conținut, dispersia conduce la neomogenitatea amestecului polimerizat, în consecință, lumina interacționează cu o fracțiune de suprafață necolorată a peliculei relativ mare. Întrucât fracțiunea de suprafață ocupată de granulele de pigment este mult mai mică, contribuția la luminozitatea totală a suprafeței este mai mică, fapt observabil din panta graficului. Din aceste considerente s-a stabilit că o granulație a pigmentului mai mică de 5 μm este optimă a fi utilizată la pigmentarea peliculelor, în condițiile date.

Tabelul 4.27. Parametrii L, a, b pentru peliculele de culoare albastră.

Mărime particulă	Conținut pigment, %	Y	a	b	L
albastru < 5 μm	5	7,8	42,58	15,49	27,93
	8	7,1	36,86	14,74	26,65
	12	6,5	38,06	13,93	25,50
	15	6,3	38,03	13,66	25,10
5 μm < d < 50 μm	5	6,38	38,25	14,74	25,26
	8	6,49	38,51	14,88	25,48
	12	6,23	37,69	14,64	24,96
	15	7,08	40,41	15,44	26,61
< 90 μm	5	6,96	39,72	15,23	26,38
	8	6,85	40,69	15,12	26,17
	12	7,37	41,01	15,61	27,15
	15	7,5	41,26	15,75	27,39

Tabelul 4.28. Parametrii L, a, b pentru peliculele de culoare verde și luminozitatea, Lalb al peliculelor pigmentate cu TiO_2 .

Mărime particulă	Conținut pigment, %	Y	a	b	L	Lalb
< 5 μm	5	23,9	67,77	31,00	48,89	82,92
	8	24,1	63,81	31,64	49,09	85,78
	12	24,9	64,62	32,35	49,90	88,54
	15	26,1	65,47	33,24	51,09	90,96

În Tabelele 4.27. și 4.28. sunt prezentați parametrii cromatici, a, b, ai peliculelor de culoare albastră și respectiv verde și albă, precum și luminozitatea L, în scala Hunter.

Prin reprezentarea grafică a luminozităților L a peliculelor colorate în funcție de conținutul de pigment se remarcă nivelul scăzut al luminozității pentru pigmenții albastru și roșu, culoarea verde situându-se la un nivel intermediar, între alb și culorile menționate (Figura 4.61.) Tendința de creștere a luminozității în cazul peliculelor albe, cu creșterea conținutului de pigment, la granulație de 5 μm este observabilă dar nu foarte evidentă din cauza scalei. Distribuția valorilor experimentale ale luminozităților peliculelor colorate nu respectă tendința prevăzută (scăderea luminozității cu creșterea conținutului de pigment) datorită contribuției caracteristicilor de culoare ale fondului etalon utilizat (tabelul 4.22.) și transparenței peliculei colorate.

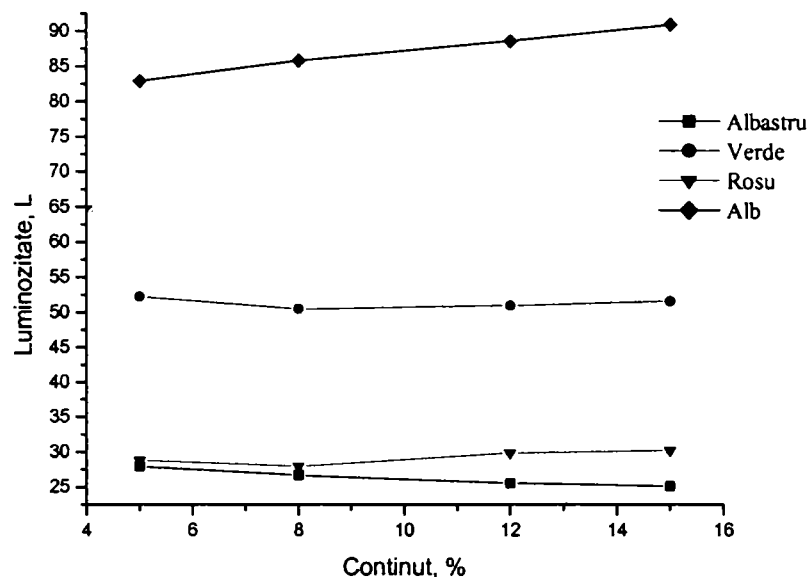


Figura 4.61. Luminozitățile peliculelor pigmentate cu pigmenții alb, verde, roșu și albastru cu granulație 5 μm.

Pentru evitarea fenomenelor de interferență a culorilor peliculei cu etaloanele colorate și/sau alb, s-au aplicat corecții parametrilor cromatici, a, b din scala Hunter, eliminând contribuția fondului. În tabelul 4.29. sunt reprezentate valorile obținute pentru peliculele colorate roșu, albastru, verde, la granulația pigmentului de 5 μm.

Corecția s-a efectuat aplicând relația 4.15. :

$$a_{cor} = a \left(1 - \frac{Y - Y_{alb}}{Y} \right) \quad (4.15.)$$

Tabelul 4.29. Valorile corectate pentru parametri a și b pentru peliculele pigmentate roșu, albastru și verde.

Pigment	Conținut pigment, %	Coefficient corecție %	a	a_{cor}	b	b_{cor}
Roșu	5	55,00	67,13	30,21	-	-
	8	35,50	64,95	41,90	-	-
	12	6,31	76,59	71,76	-	-
	15	2,15	80,12	78,40	-	-
Albastru	5	57,60	-	-	-15,49	-8,92
	8	48,50	-	-	-14,74	-7,15
	12	35,00	-	-	-13,93	-4,88
	15	25,00	-	-	-13,66	-3,42
Verde	5	12,13	-67,77	-8,13	-	-
	8	5,10	-63,81	-3,25	-	-
	12	3,86	-64,62	-2,49	-	-
	15	1,51	-65,47	-0,98	-	-

Pentru caracterizarea obiectivă și sugestivă a peliculelor colorate, s-a selectat parametrul cromatic din scala Hunter, specific culorii reprezentate, respectiv: conținutul de nuanță roșie ($+a$) pentru peliculele roșii: conținutul de nuanță albastră ($-b$) pentru peliculele albastre și conținutul de nuanță verde ($-a$) pentru peliculele verzi (Figurile 4.62.-4.64.).

Prin considerarea acestor parametri este posibilă o încercare de corelare a intensității culorii respective fie cu concentrația pigmentului(la granulație constantă) fie cu granulația pigmentului (la conținut constant).

Nu este exclusă o discuție în care alături de caracteristicile cromatice să fie incluse și caracteristicile mecanice (în speță duritatea) atunci când contribuția adaosului de pigment la proprietatea globală a peliculei colorate, poate fi evaluată fie și calitativ.

Reprezentând grafic a_{cor} și b_{cor} , (într-un singur interval de granulație, $d < 5 \mu m$) obținem caracteristicile cromatice asociate culorii reale a peliculei în funcție de conținutul de pigment.

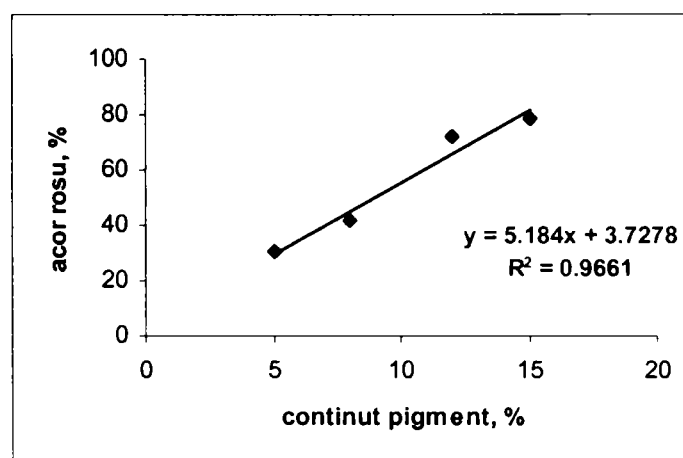


Figura 4.62. Gradul de roșu (a) al culorii peliculei roșii (granulație $5 \mu m$).

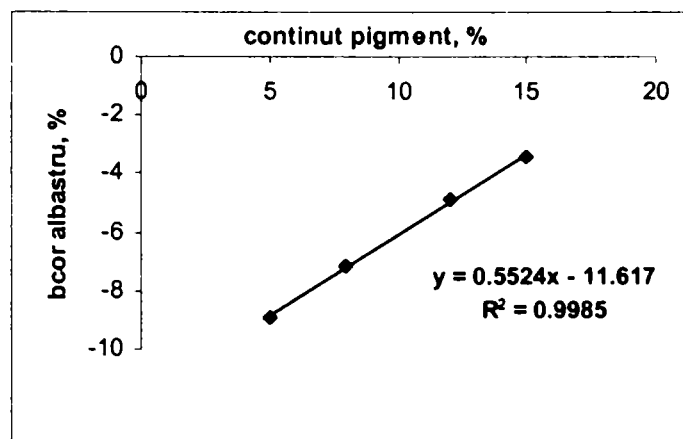


Figura 4.63. Gradul de albastru (-b) al culorii peliculei albastre (granulație 5 μm).

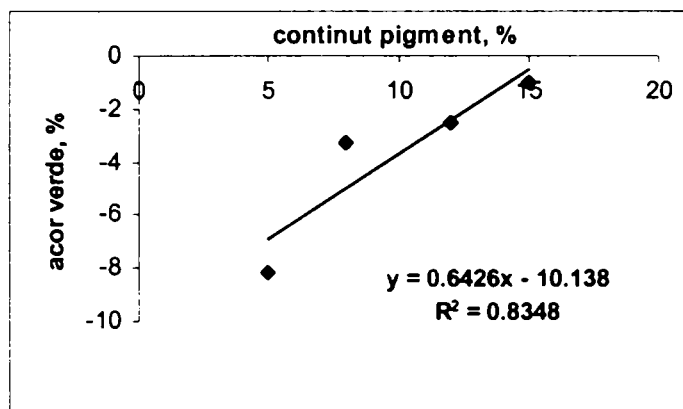


Figura 4.64. Gradul de verde (-a) al culorii peliculelor verzi (granulație 5 μm).

În cazul peliculei roșii, Figura 4.62, se observă confirmarea așteptărilor, respectiv creșterea saturației culorii obiectului colorat odată cu creșterea conținutului de pigment. Aceasta regulă este respectată și în cazurile celorlalte pelicule pigmentate luate în studiu (Figurile 4.63. și 4.64.).

În general, deși numărul punctelor experimentale este relativ redus, în toate trei cazurile se observă clar o dependență liniară între conținutul de nuanță și concentrația pigmentului, în intervalul ales.

Aproximând curba experimentală printr-o funcție liniară se observă că cel mai bun coeficient de corelare se obține în cazul peliculei albastre, 0, 9985.

Practic, după cum reiese și din grafic toate cele patru puncte sunt coliniare.

În cazurile în care coeficienții de corelare se înscriu într-un interval de precizie admis, din grafic se poate determina cu o precizie acceptabilă, parametrul tehnologic căruia să-i corespundă caracteristica de culoare dorită.



Figura 4.63. Pelicule acrilice pigmentate (granulație $<5 \mu\text{m}$, conținut pigment 15%).

Considerând ca model tratarea teoretică în cazul corelării nuanță - conținut de pigment, s-au realizat încercări de corelare și în cazul durității, pentru proiectarea unor polimeri colorați.

De exemplu, se poate obține o peliculă pigmentată roșu cu 12% pigment cu caracteristici cromatice apropiate de cea cu conținut de 15% având duritate mai mare. În cazul unei pelicule albastre se obține o peliculă mai intens colorată doar la un conținut de 15 % pigment, deși duritățile peliculelor cu 8 și 15 % pigment nu diferă semnificativ. Aceasta se datorează faptului că pigmentul albastru nu are putere de acoperire la fel de bună comparativ cu pigmentul roșu. La peliculele verzi cele mai bune rezultate (culoare-duritate) se obțin la 12 % și 5 μm .

Ca regulă generală se poate preciza faptul ca aceste corelări se pot constitui într-o bază de date menită de a facilita stabilirea condițiilor necesare de realizare a polimerilor acrilici colorați, în funcție de caracteristicile impuse, de natura mecanică, cromatică etc. Chiar dacă găsirea pe grafic a unui punct corespunzător unei caracteristici alese nu va desemna exact parametrul corespunzător, va fi de natură însă să restrângă la minimum numărul de încercări necesare pentru găsirea condițiilor experimentale optime, cu consecințe avantajoase de ordin economic (consum de reactivi și energie, timp de lucru).

4.10. ÎNTĂRIREA LA UV A POLIESTERILOR NESATURAȚI

Pentru testele de întărire la UV a poliesterilor nesaturați cu fotoinițiatorii sintetizați s-au utilizat produșii comerciali Azastral 60 și Azastral 10 furnizați de S.C. AZUR S.A. (poliesteri nesaturați obținuți din acid ortoftalic, acid maleic și polioliol, dizolvat în stiren, având ca proprietăți reactivitate medie, viscozitate medie, elasticitate bună). Produsul Azastral 10 este considerat mai reactiv, având un conținut mai mare de acid maleic.

Ca și în cazul acrilatului Photomer 3015, peliculele s-au depus pe o placă de sticlă, cu ajutorul unui aplicator de film. Pentru a obține rezultate comparabile s-au menținut constanți următorii parametri: - aceeași sursă de radiație;

- distanța la sursă a fost aceeași - 15 cm;
- temperatura 70-80⁰C;

Rezultatele determinărilor durității peliculelor întărite la UV în prezența fotoinițiatorilor de tip acildialchilfosfonat sunt prezentate în Tabelul 4.31. [328]

Tabelul 4.31. Duritatea peliculelor obținute prin reticularea fotoinițiată a poliesterului nesaturat Azastral 60 cu fotoinițiatori de tip acildialchilfosfonat la o concentrație de 3% (față de monomer).

Nr. crt	Fotoinițiator	Grosime Peliculă, μm	Timp întărire, min	Duritate, s	Aspect peliculă
1.	<i>o</i> -clorbenzoil dimetil fosfonat	120 300	-	-	după 10 min. pelicula are aspect de gel
2.	<i>o</i> -clorbenzoil dietil fosfonat	120 300	-	-	după 10 min. pelicula are aspect de gel
3.	<i>p</i> -clorbenzoil dimetil fosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
4.	<i>p</i> -clorbenzoil dietil fosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
5.	2,6-diclorbenzoil dimetil fosfonat	120 300	5 5	198 193	peliculă transparentă
6.	2,6-diclorbenzoil dietil fosfonat	120 300	5 5	192 196	peliculă transparentă
7.	2,4-diclorfenil acetil dietilfosfonat	120 300	9 9	140 138	ușor opacă
8.	2,4-diclorfenoxi acetil dietilfosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
9.	<i>o</i> -metilbenzoil dimetil fosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
10	<i>o</i> -metilbenzoil dietilfosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
11	<i>p</i> -metoxibenzoil dimetilfosfonat	120 300	6	244 228	peliculă transparentă
12	<i>p</i> -metoxibenzoil dietilfosfonat	120 300	6	237 223	peliculă transparentă
13	pivaloildimetil fosfonat	120 300	3 3	181 238	peliculă transparentă
14	pivaloildietil fosfonat	120 300	3 3	162 228	peliculă transparentă

Din Tabelul 4.31. se observă că fotoinițiatorii care s-au dovedit a fi foarte eficienți la întărirea peliculelor pe bază de diacrilat (Tabelele 4.2.-4.6.), sunt eficienți și la întărirea peliculelor pe bază de poliester nesaturat. Fotoinițiatorii care au prezentat activitate medie la polimerizarea acrilatului, nu au inițiat reticularea poliesterilor nesaturați. Datele experimentale relevă faptul că structura fotoinițiatorului a determinat și în acest caz reactivitatea acestuia astfel: compușii având substituenți de tip *p*-metoxi, 2,6-diclor și pivaloil la nucleul benzenic legat de gruparea carbonil au fost reactivi. Compușii având substituenți *o*-metil, *o*-clor sau *p*-clor au dus la obținerea unor pelicule lipicioase, insuficient reticulate.

În Tabelele 4.32. și 4.33. sunt prezentate datele experimentale obținute la reticularea produsului Azastral 60 cu fotoinițiatori de tip acilbis(dialchilfosfonat), respectiv cu fotoinițiatori de tip acilfosfinoxid, la o concentrație de 3% (față de monomer).

Tabelul 4.32. Duritatea peliculelor obținute prin reticularea fotoinițiată a poliesterului nesaturat Azastral 60, cu fotoinițiatori de tip acilbis(dialchilfosfonat), la o concentrație de 3% (față de monomer).

Nr. crt.	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min	Duritate, s	Aspect
1.	Tereftaloilbis (dimetilfosfonat)	120	5	233	Transparentă lucioasă
		300	5	242	
2.	Tereftaloilbis (dietilfosfonat)	120	5	229	Transparentă lucioasă
		300	5	238	
3.	izoftaloil bis(dimetilfosfonat)	120	7	228	Transparentă lucioasă
		300	7	225	
4.	izoftaloil bis(dietilfosfonat)	120	7	231	Transparentă lucioasă
		300	7	229	

Tabelul 4.33. Duritatea peliculelor obținute prin reticularea fotoinițiată a poliesterului nesaturat Azastral 60 cu fotoinițiatori de tip acilfosfinoxid la o concentrație de 3% (față de monomer).

Nr. crt.	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min	Duritate, s	Aspect
1.	<i>p</i> -metoxibenzoil fosfinoxid	120	4	260	Transparentă lucioasă
		300	4	254	
2.	pivaloildifenil fosfinoxid	120	4	168	Transparentă lucioasă
		300	4	159	
3.	tereftaloilbis (difenilfosfinoxid)	120	4	271	Transparentă lucioasă
		300	4	253	
4.	izo-ftaloilbis(difenil fosfinoxid)	120	4	273	Transparentă lucioasă
		300	4	245	

Din Tabelele 4.32. și 4.33. rezultă că, în cazul utilizării compușilor de tip acilbis(dialchilfosfonat) și acilfosfinoxid drept fotoinițiatori pentru reticularea sistemelor pe bază de rășini de poliester nesaturat, peliculele obținute sunt transparente, lucioase și au duritate remarcabilă. Ca urmare, acești compuși sintetizați se pot utiliza cu succes la reticularea fotoinițiată a poliesterilor nesaturați.

În Tabelele 4.34.- 4.36. sunt prezentate datele experimentale obținute la reticularea produsului Azastral 10 cu fotoinițiatori de tip acildialchilfosfonat, acilbis(dialchilfosfonat), respectiv cu fotoinițiatori de tip acilfosfinoxid, la o concentrație de 3% (față de monomer).

Tabelul 4.34. Valori ale durității peliculelor, obținute prin reticularea fotoinițiată a poliesterului nesaturat Azastral 10, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer).

Nr. crt.	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min	Duritate, s	Aspect peliculă
1.	<i>o</i> -clorbenzoil dimetilfosfonat	120 300	-	-	după 10 min. pelicula are aspect de gel
2.	<i>o</i> -clorbenzoil dietilfosfonat	120 300	-	-	după 10 min. pelicula are aspect de gel
3.	<i>p</i> -clorbenzoil dimetilfosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
4.	<i>p</i> -clorbenzoil dietilfosfonat	120 300	-	-	peliculă lipicioasă după 10 min
5.	2,6-diclorbenzoil dimetilfosfonat	120 300	3 3	222 212	peliculă transparentă
6.	2,6-diclorbenzoil dietilfosfonat	120 300	3 3	219 214	peliculă transparentă
7.	2,4-diclorfenil acetil dietilfosfonat	120 300	9 9	144 139	peliculă ușor opacă
8.	2,4-diclorfenoxi acetil dietilfosfonat	120 300	-	-	-
9.	<i>o</i> -metilbenzoil dimetilfosfonat	120 300	-	-	-
10	<i>o</i> -metilbenzoil dietilfosfonat	120 300	-	-	-
11	<i>p</i> -metoxibenzoil dimetilfosfonat	120 300	6 6	150 143	peliculă transparentă
12	<i>p</i> -metoxibenzoil dietilfosfonat	120 300	6 6	152 157	peliculă transparentă
13	pivaloil dimetilfosfonat	120 300	4 4	241 238	peliculă transparentă
14	pivaloil dietilfosfonat	120 300	4 4	239 234	peliculă transparentă

Tabelul 4.35. Valori ale durității peliculelor, obținute prin reticularea fotoinițiată a poliesterului nesaturat Azastral 10, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer).

Nr. crt.	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min	Duritate, s	Aspect
15.	Tereftaloilbis (dimetilfosfonat)	120	7	230	Transparentă lucioasă
		300	7	225	
16.	Tereftaloilbis (dietilfosfonat)	120	7	226	Transparentă lucioasă
		300	7	210	
17.	izoftaloil bis(dimetilfosfonat)	120	7	228	Transparentă lucioasă
		300	7	225	
18.	izoftaloil bis(dietilfosfonat)	120	7	222	Transparentă lucioasă
		300	7	219	

Tabelul 4.36. Valori ale durității peliculelor, obținute prin polimerizarea fotoinițiată a poliesterului nesaturat Azastral 10, pentru o concentrație de fotoinițiator 3% (față de monomer).

Nr. crt.	Fotoinițiator	Grosime peliculă, μm	Timp expunere, min	Duritate, s	Aspect
1.	<i>p</i> -metoxibenzoil difenilfosfinoxid	120	3	317	Transparentă lucioasă
		300	3	311	
2.	pivaloildifenil fosfinoxid	120	3	198	Transparentă lucioasă
		300	3	189	
3.	tereftaloilbis (difenilfosfinoxid)	120	3	315	Transparentă lucioasă
		300	3	298	
4.	izo-ftaloilbis(difenil fosfinoxid)	120	3	282	Transparentă lucioasă
		300	3	267	

Analizând datele din Tabelele 4.34.-4.36. se observă o comportare asemănătoare a fotoinițiatorilor la reticularea poliesterului nesaturat Azastral 10, în comparație cu Azastral 60. Datorită reactivității superioare a produsului Azastral 10, față de Azastral 60, duritatea peliculelor obținute este mai mare datorită gradului mai mare de reticulare.

Rezultatele obținute la întărirea la UV a poliesterilor nesaturați au fost comparate cu rezultatele obținute la întărirea acestora în sistemul clasic. Sistemul clasic de întărire a poliesterilor nesaturați conține octoat de cobalt și peroxid de metiletilcetonă, în diverse proporții. Pentru produsele utilizate întărirea se realizează astfel:

- Azastral 60: octoat de cobalt 1%, peroxid de metiletilcetonă 2%;
- Azastral 10: octoat de cobalt 1%, peroxid de metiletilcetonă 4%.

Întărirea peliculelor se realizează la temperatura de 80°C.

În tabelul 4.37. sunt prezentate valorile durității peliculelor obținute prin întărire în sistem octoat de cobalt- peroxid de metiletilcetonă.

Tabelul 4.37. Duritatea peliculelor de poliester întărite în sistemul octoat de cobalt- peroxid de metiletilcetonă.

Nr. crt.	Poliester nesaturat	Grosimea peliculei, μm	Timp de întărire, min	Duritate, s
1.	Azastral 60	120	35	116
		300		136
2.	Azastral 10	120	35	124
		300		140

Se observă că duritatea peliculelor de poliester nesaturat obținute prin polimerizare fotoinițiată este mai mare decât a celor obținute utilizând sistemul octoat de cobalt- peroxid de metiletilcetonă. De asemenea, timpul de întărire a peliculelor expuse la lumină UV este substanțial mai mic decât timpul necesar întării în sistem clasic.

În concluzie, datele experimentale relevă eficiența utilizării sistemelor de fotoinițiere ce conțin compuși ai fosforului de tip acilfosfonat și acilfosfinoxid, la reticularea peliculelor pe bază de poliester nesaturat, comparativ cu reticularea în sistem clasic.

Duritatea remarcabilă și transparența peliculelor, timpul redus de întărire și consumul energetic minim sunt avantaje ale utilizării compușilor sintetizați ca fotoinițiatori pentru reticularea rășinilor de poliester.

CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate și prezentate în teza de doctorat cuprind:

- Analizarea unor aspecte teoretice privind bazele fotochimiei, obținerea unor compuși ai fosforului ce pot fi utilizați drept fotoinițiatori de polimerizare radicalică și mecanismul prin care aceștia acționează asupra monomerilor.

O trecere în revistă a datelor publicate în ultimii 15-20 ani arată că polimerizarea radicalică fotoinițiată de către compuși ai fosforului este un domeniu în continuă dezvoltare, care oferă largi posibilități teoretice și practice de studiu.

- Cercetările proprii care sunt structurate pe două direcții principale:
 - sinteza și caracterizarea unor acilfosfonați și acilfosfinoxizi;
 - aplicarea compușilor sintetizați ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică a unor acrilati și la reticularea unor poliesteri nesaturați..

Rezultatele cercetărilor fac obiectul unui număr de 15 lucrări publicate în reviste dintre care una în străinătate și a unui număr de 7 lucrări comunicate și publicate în rezumat în volumele unor manifestări științifice dintre care una în străinătate.

I. Sinteza și caracterizarea unor acilfosfonați și acilfosfinoxizi

1. S-au sintetizat un număr de 22 compuși ai fosforului de tip acilfosfonat și acilfosfinoxid prin reacția Michaelis-Arbuzov

Dintre compușii sintetizați, 14 sunt de tip acildialchilfosfonat: *o*-clorbenzoildimetilfosfonat, *o*-clorbenzoildietilfosfonat, *p*-clorbenzoildimetilfosfonat, *p*-clorbenzoildietilfosfonat, 2,6-diclorbenzoildimetilfosfonat, 2,6-diclorbenzoildietilfosfonat, 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonat, 2,4-diclorfenoxiacetildietilfosfonat, *o*-metilbenzoildimetilfosfonat, *o*-metilbenzoildietilfosfonat, *p*-metoxibenzoildimetilfosfonat, *p*-metoxibenzoil-

dietilfosfonat, pivaloildimetilfosfonat, pivaloildietilfosfonat; 4 sunt de tip acilbis(dialchilfosfonat): tereftaloilbis(dimetilfosfonat), tereftaloilbis(dietilfosfonat), *izo-ftaloilbis(dimetilfosfonat)* și *izo-ftaloilbis(dietilfosfonat)*, 2 de tip acilfosfinoxid: *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid și pivaloildifenilfosfinoxid și 2 de tip acilbis(fosfinoxid): tereftaloilbis(difenilfosfinoxid) și *izo-ftaloilbis(difenilfosfinoxid)*.

2. Producții sintetizați, au fost caracterizați prin cromatografie de lichid de înaltă performanță, prin cromatografie de gaz, prin spectroscopie IR, UV și RMN, prin conținut de fosfor și punct de topire. Toate analizele efectuate au confirmat structura compușilor sintetizați.

II. Aplicarea compușilor sintetizați ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică

A. Studiul eficienței fotoinițiatorilor prin metoda fotocalorimetriei diferențiale.

1. Contribuțiile prezentei teze constau în aplicarea compușilor sintetizați ca fotoinițiatori de polimerizare radicalică (17 compuși nu sunt menționați în literatură ca fiind aplicați la fotoinițierea polimerizării).

2. Prin iradiere cu radiație UV emisă de o lampă cu vapori de mercur, acilfosfonații și acilfosfinoxizii suferă o scindare a legăturii (O)P-C(O) cu formare de radicali fosfonil și carbonil care inițiază polimerizarea.

3. Reactivitatea fotoinițiatorilor într-un sistem fotopolimerizabil, s-a determinat prin fotocalorimetrie diferențială (DPC), care oferă date privind parametrii de fotoreactivitate: entalpia de polimerizare, conversia la picul maxim, timpul de inducție (timpul la care se atinge 1% conversie) și constanta vitezei de polimerizare. În funcție de acești parametri s-a stabilit eficiența fotoinițiatorilor sintetizați.

Prin metoda DPC s-a studiat activitatea de fotoinițiere a polimerizării 1,6-hexandioldiacrilatului (HDDA) pentru următorii compuși: *p*-metoxibenzoildialchilfosfonat, tereftaloilbis-(dialchilfosfonat), *izo-ftaloilbis(dialchilfosfonat)*, în care alchil = metil, etil, 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonat, *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid, tereftaloilbis(difenilfosfinoxid) și *izo-ftaloilbis(difenilfosfinoxid)*.

a) În funcție de timpul de inducție, s-a observat ca cei mai reactivi fotoinițiatori sunt *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxidul, *p*-metoxibenzoildimetilfosfonatul, *p*-metoxibenzoil-

dietilfosfonatul, *izo*-ftaloilbis(dimetilfosfonatul) și tereftaloilbis(difenilfosfinoxidul) ($t_i = 8,1$ s). Reactivitatea este comparabilă cu a produșilor comerciali.

b) A fost studiată influența adăugării unor amine asupra conversiei și vitezei de polimerizare, față de sistemele la care nu se adaugă amină. S-a observat că rolul predominant al aminei este de a capta oxigenul dizolvat în sistem.

c) Trietilamina (TEA) și dietilamina (DEA) duc la obținerea unor valori ale conversiei și vitezei de polimerizare superioare celor obținute la adăugarea de N,N-dimetilbenzilamină (BDMA). Prezența TEA și DEA determină creșterea conversiei cu 20-100 % în raport cu valorile conversiei obținute în prezență de BDMA. Prezența substituentului fenil la atomul de azot în BDMA determină scăderea reactivității acesteia față de oxigen.

d) În cazul sistemelor fotopolimerizabile la care nu se adaugă amină, se observă că parametrii de fotoinițiere: entalpie, conversie, viteză de polimerizare sunt sensibil mai mici, de aproximativ 4 ori, iar timpul de inducție este mai mare, de aproximativ 3 ori.

e) În ceea ce privește rolul aminei în sistemul polimerizabil s-a propus mecanism original prin care amina favorizează reacția de formare a radicalilor liberi din inițiator de tip carbonil și fosfonil.

f) În cazul fotoinițiatorilor bifuncționali acilbis(dialchilfosfonat) și acilbis(difenilfosfinoxid), s-a observat că derivații *izo*-ftaloil sunt mai reactivi decât derivații tereftaloil. Aceasta se explică prin faptul că, în urma α -scindării moleculei de fotoinițiator, la iradiere UV, în cazul derivaților tereftaloil datorită stabilizării radicalului prin conjugarea extinsă pe întreaga moleculă a grupării carbonil cu nucleul benzenic (și la gruparea carbonil aflată în poziția *para*) timpul de inducție este mai mare. În cazul derivaților *izo*-ftaloil, conjugarea are loc la o singură grupare carbonică.

g) Presupunând cinetica polimerizării fotoinițiate descrisă printr-un model autocatalitic, s-a determinat energia de activare (E_a) a reacției de fotoinițiere a polimerizării 1,6-hexandioldiacrilatului cu *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid, cel mai reactiv dintre produșii sintetizați și cu tereftaloilbis(dimetilfosfonat), mai puțin reactiv. Valorile obținute, $E_a = 9,97 \text{ kJmol}^{-1}$ pentru *p*-metoxibenzoildifenilfosfinoxid și $E_a = 19,2 \text{ kJmol}^{-1}$ pentru tereftaloilbis(dimetilfosfonat) sunt în acord cu datele proprii domeniului.

B. Aplicarea fotoinițiatorilor sintetizați la obținerea de pelicule acrilice transparente.

1. Eficiența fotoinițiatorilor s-a determinat prin măsurarea durității peliculelor obținute prin întărire la UV a sistemului fotopolimerizabil. S-au utilizat produse comerciale, diacrilatul diglicidileterului bisfenolului A (Photomer 3015 și Photomer 3016 40T). Peliculele obținute sunt transparente, lucioase, prezintă rezistență remarcabilă la solvenți și agenți chimici și au durități mari, ceea ce înseamnă că s-au obținut polimeri înalt reticulați.

2. Urmărind timpul de expunere la radiație UV, necesar întăririi sistemului fotopolimerizabil și duritatea peliculelor în prezența și în absența aminei, s-a constatat că:

a) Cele mai bune rezultate, s-au obținut în cazul substituenților *p*-metoxi, *p*-clor și 2,6-diclor la nucleul benzenic legat de gruparea carbonil. De asemenea, pivaloildialchilfosfonații și pivaloildifenilfosfinoxidul prezintă activitate de fotoinițiere foarte bună.

b) Compușii *o*-metildialchilfosfonat, *o*-clordialchilfosfonat, alchil=metil, etil, 2,4-diclorfenoxiacetildietilfosfonat și 2,4-diclorfenilacetildietilfosfonat nu sunt suficient de reactivi.

c) Utilizând acilfosfinoxizii ca fotoinițiatori se obțin pelicule mai dure decât la utilizarea acilfosfonaților, deși studiile de fotoliză prezentate în literatură arată ca radicalul difenilfosfonil este mai puțin reactiv decât radicalii dialcoxifosfonil datorită celor doi substituenți fenil mai voluminoși decât substituenții alcoxi.

d) Fotoinițiatorii bifuncționali sintetizați de tip acilbis(fosfonați) și acilbis(fosfinoxizi) sunt reactivi și duc la obținerea unor pelicule cu duritate mare într-un timp de expunere scurt.

4. Cu creșterea concentrației fotoinițiatorului duritatea peliculei crește, dar creșterea concentrației peste o anumită valoare duce la creșterea numărului de centre active (radicali) care are ca efect scăderea masei molare și implicit a durității peliculelor.

5. S-au formulat sisteme de fotoinițiere conținând amestecuri de fotoinițiatori sintetizați și fotoinițiatori clasici de tip benzilcetal (produs comercial Irgacure 651) sau benzoineter (produs comercial Darocure 1173), cu și fără adaos de amine, cu efect sinergic asupra întăririi peliculelor.

a) Rezultatele experimentale arată că utilizând un sistem de fotoinițiere ce conține 2% TBDMF sau 2% TBDEF și 1% Darocure 1173, fără amină sau cu adaos de 3% amină, față de monomer, se obțin pelicule cu 50% mai dure, decât utilizând numai unul dintre fotoinițiatorii menționați.

b) Un sistem de fotoinițiere ce conține 1,5% *iFtDMF* sau 1,5% *iFtDEF* și 1,5% Irgacure 651, fără amină sau cu adaos de 3% amină față de monomer are, de asemenea un efect sinergic la întărirea peliculelor. Peliculele prezintă valori ale durității cu 45% mai mari decât utilizând numai unul dintre fotoinițiatorii menționați.

C. Aplicarea fotoinițiatorilor sintetizați la obținerea de pelicule pigmentate.

Prezența pigmentului în sistemul fotopolimerizabil poate afecta eficiența fotoinițierii prin competiția cu acesta față de radiația incidentă, prin culoarea, conținutul și distribuția granulometrică a pigmentului.

1. S-a determinat eficiența fotoinițiatorului la întărirea peliculelor pigmentate cu patru pigmenți, la diferite fracții granulometrice ($d < 5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} < d < 50 \mu\text{m}$ și $50 \mu\text{m} < d < 90 \mu\text{m}$) și la diferite adausuri de pigment (5, 8, 12, 15 %, față de monomer), pentru pelicule cu grosime $120 \mu\text{m}$, prin măsurarea durității peliculelor și a proprietăților cromatice. S-a utilizat *p*-metoxibenzoildimetilfosfonat, unul dintre cei mai eficienți fotoinițiatori sintetizați, la o concentrație de 3%(față de monomer), iar ca monomer s-a utilizat produsul Photomer 3016 40T (Henkel).

a) Duritățile peliculelor respectă calitativ duritățile pulberilor de pigmenți utilizați, care pot fi ordonate crescător astfel: alb, roșu, verde și albastru.

b) S-au stabilit corelări între duritatea peliculelor pigmentate și conținutul de pigment din formulare. Pentru granulația $d < 5 \mu\text{m}$ variația valorilor durității peliculelor poate fi exprimată prin funcții de gradul 2 și 3. Pentru granulații $5 \mu\text{m} < d < 50 \mu\text{m}$ și $d < 90 \mu\text{m}$ nu s-au obținut corelări acceptabile datorită neomogenității sistemului.

2. Evoluția proprietăților cromatice ale peliculelor colorate cu cei patru pigmenți utilizați a fost monitorizată utilizând metodele de colorimetrie tricromatică CIE și Hunterlab.

a) S-au determinat parametrii cromatici și caracteristicile cromatice asociate culorii reale a peliculei în funcție de conținutul de pigment.

b) În cazul tuturor peliculelor pigmentate se observă creșterea saturației culorii obiectului colorat (peliculei colorate) odată cu creșterea conținutului de pigment.

c) Se observă o dependență liniară între conținutul de nuanță și conținutul de pigment, în intervalul ales; cel mai bun coeficient de corelare se obține în cazul peliculei albastre. În cazurile în care coeficienții de corelare se înscriu într-un interval de precizie

admis. din grafic se poate determina parametrul tehnologic căruia să-i corespundă caracteristica de culoare dorită.

D. Aplicarea fotoinițiatorilor sintetizați la obținerea de pelicule pe bază de poliesteri nesaturați.

1. Pentru testele de întărire la UV a poliesterilor nesaturați cu fotoinițiatorii sintetizați s-au utilizat produșii comerciali Azastral 60 și Azastral 10, furnizați de S.C. AZUR S.A.

2. Fotoinițiatorii foarte eficienți la întărirea peliculelor acrilice (Photomer 3015) s-au dovedit eficienți și la întărirea peliculelor de poliester nesaturat. Peliculele obținute sunt transparente și lucioase și prezintă duritate cu până la 150% mai mare și timp de întărire de circa 7 ori mai mic decât cele obținute în sistemul clasic de întărire pe bază de octoat de cobalt și peroxid de metiletilcetonă.

BIBLIOGRAFIE

1. J.G. Calvert, J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York London Sydney, 1966, p.27.
2. A.E. Gillam, E.S. Stern, E.R.H. Jones, „An introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry”, 1955, p.15.
3. C.D. Nenişescu, "Chimie generală", Ed. Did. Şi Ped. Bucureşti, 1972, p. 105.
4. Idem 3, p. 92.
5. C. Decker, D. Decker, *Rad Tech 94, North America, UV/EB Conference and Exhibition Proceedings*, 1994, 602.
6. G. Geiseler, „Ausgewählte physicalische Methoden der organische Chemie”, vol II, Academic-Verlag, Berlin, 1963, p.28.
7. H.G.O. Becker, "Einführung in die Photochemie", VEB Deutscher Verlag der wissenschaften, Berlin, 1976, p. 96.
8. A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961, p. 212.
9. N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin Inc., New York, 1965, p. 39.
10. J. Kagan, „Organic Photochemistry. Principles and Applications”, Academic Press, H.B. Jovanovich Publishers, New Zork, 1993, p.7.
11. P.W. Atkins, "Tratat de chimie fizică", Ed. Tehnică Bucureşti, 1996, p. 540.
12. J.N. Murrell, „The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules”, John Wiley and Sons, Inc., 1965, p.15.
13. J.N. Pitts, Jr., F. Wilkinson, G.S. Hammond, „Advances in Photochemistry”, vol.I, Interscience, New York, 1963, p.18. (din N.J. Turro "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin Inc., New York, 1965 p.43.)
14. R. Bacaloglu, C. Csunderlik, L. Cotarcă, H.H. Glatt, „Structura şi proprietăţile compușilor organici”, vol.I, Ed. Tehnică, 1985, 268.
15. V. Gold, "Advances in Physical Organic Chemistry", J.C.D. Brand si D.G. Williamson, "The Structure of Electronically Excited Organic Molecules", Academic Press, London and New York, vol. 1, 1963, p. 365.
16. C. Nenişescu, "Chimie Organică", Ed. Did. şi Ped. Bucureşti, vol.I, 1980, p.549.
17. M. Avram, "Chimie organică", vol.I, Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1983, p.102.
18. A. Ledwith, *J.O.C.C.A.*, 1976, 59, 157-165.
19. M. Koizumi, „Photosensitized Reactions”, Kagakudojin Publishing Co., Inc. Kyoto, 1978, p.30. M. Kasha, "Molecular Chemistry. Comparative Effects of Radiation", John Wiley and Sons, New York, 1960, p. 72.
20. A. Jablonski, *Z. Physik*, 1935, 94, 38.
21. I. Asimov, "Guide to Science. I. The Physical Sciences", Interscience Publish., Inc., N.Y., 1972, p. 25.
22. F. Badea, Mecanisme de reacţie în chimia organică, Ed. Ştiinţifică, 1973, p. 60.
23. M. Rouby, Thèse de doctorat, Universitatea Montpellier (Franţa), 1995, 57.
24. H.G.O. Becker, „Elektronentheorie organisch-chemischer Reactionen”, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974, p. 44.
25. T.A. Rettig (E.I. du Pont de Nemours Co.)US 3668093, 1972.
26. E. Plazek, R. Tyka, *Bull. Acad. Polym. Sci.*, 1961, 9, 577.
27. R.J. Eldred, *J. Polym. Sci.*, 1969, A-1, 7265.

28. H. Uno, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **1988**, 26, 453.
29. T. Endo, F. Sanda, *Makromol. Symp.*, **1996**, 107, 237-242.
30. K. Takuma, T. Takata, T. Endo, *Polym. Prep. Jpn.*, **1991**, 40, 1707.
31. N. Arsu, A. Önen, Y. Yagçi, *Makromolekules*, **1996**, 29, 8973.
32. T. Takata, K. Takuma, T. Endo, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, 14, 203.
33. P. Lechtken, I. Buethe, A. Hesse (BASF), DE 2830927, 1980.
34. P. Lechtken, I. Buethe, M. Jacobi, W. Trimbom (BASF), DE 2909994, 1980.
35. P. Lechtken, I. Buethe, M. Jacobi, W. Trimbom (BASF), US 4298738, 1981.
36. A. Henne, A. Hesse, M. Jacobi, G. Schornick, R. Vyval, K. Holoch (BASF), US 4447520, 1984.
37. R. Engel, *Synthesis of Carbon- Phosphorus Bonds*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1988, p.95.
38. E.A. Arbuzov, *Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshchestva*, **1906**, 38, 687.
39. A. Michaelis, R. Kaehne, *Ber. deut. chem. Ges.*, **1898**, 31, 1048.
40. W. Gerrard, W.J. Green, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2550.
41. G. Kamai, V.A. Kukhtkin, *Fosfororgan. Soedin. Akad. Nauk.*, **1955**, 91, *Chem. Abstr* **1958**, 52, 241.
42. A.E. Arbuzov, M.M. Azanovskaia, *Chem. Abstr.*, **1952**, 46, 8606.
43. P. Lechtken, I. Buethe, M. Jacobi, W. Trimbom (BASF), US 4710523, 1987.
44. Houben Weil, vol XII/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1963, p. 208-210.
45. D.E.C. Corbridge, „Phosphorus”, Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 202.
46. G.M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1972, vol. 4, p. 473.
47. A.E. Arbuzov, K.V. Nikonorov, *Zh. Obshch. Chim.*, **1948**, 18, 2008.
48. T.H. Austin, K.D. Berlin, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience publishers J. Wiley&Sons, New York, 1964, vol. 1, p. 35.
49. M. Fischer, E. Hickman, R. Kropp, J. Schroeder, B. Trentmann (BASF), DE 4230555 A1, 1994.
50. K. Kaneda, J. Kawanishi, K. Jitsukawa, S. Teranishi, *Tetrahedron Letters*, **1983**, 5009.
51. W. Rutsch, G. Hug, M. Koehler (CIBA- GEIGY), EP 0495751 A1, 1992.
52. W. Rutsch, K. Dietlicher, R.G. Hall (CIBA- GEIGY Corporation), US 5218009, 1993.
53. K. Ellrich, C. Herzig (ESPE Fabrik Pharm. Praep)., DE 3443221 A1, 1986.
54. K. Ellrich, C. Herzig (Fabrik pharm. Praeparate), US 4737593, 1988.
55. K. Ellrich, C. Herzig (Fabrik pharm. Praeparate), US 4792632, 1988.
56. D.G. Leppard, M. Köhler, L. Misev (CIBA- GEIGY Corporation), DE 4231579 A1, 1993.
57. D.G. Leppard, M. Köhler (CIBA- GEIGY Corporation), US 5399770, 1995.
58. D.G. Leppard, M. Köhler, L. Misev (CIBA- GEIGY), CH 682666 A5, 1993.
59. D.G. Leppard, E. Eichenberger, R. Kaeser, G. Hug, U. Schwendimann (Ciba Speciality Chemicals Holding Inc.), WO 00/32612, 2000.
60. A.B. Burg, R.I. Wagner (American Potash & Chem. Corporation), US 2934564, 1960.
61. D. Leppard, M. Köhler (CIBA- GEIGY), WO 96/07662, 1996.
62. J. Schoeder, W. Siegel, M. Lokai (BASF), US 5410060, 1995.
63. D.G. Leppard, G. Hug (CIBA- GEIGY), DE 19618720 A, 1996.
64. D. Fenske, E. Langer, M. Heymann, H.J. Becher, *Chem. Ber.*, **1976**, 108, 359.
65. M. Baudler, H. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, *Chem. Ber.*, **1973**, 106, 3962.
66. Y.A. Veits, E.G. Neganova, M.V. Filipov, A.A. Borsisenko, Y.L. Foss, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **1991**, 61, 1.1, 114.
67. D.G. Leppard, M. Köhler (CIBA- GEIGY), EP 0670323, 1995.
68. D.G. Leppard, M. Köhler (Ciba Speciality Chemicals Corporation), US 5965776, 1999.
69. D.G. Leppard, M. Köhler (Ciba Speciality Chemicals Corporation), US 5767169, 1998.

70. D.G. Leppard, M. Köhler (Ciba Speciality Chemicals Holding Inc.), CH 689774 A5, 1999.
71. G.M. Kosolapoff, L. Maier, „Organic Phosphorus Compounds”, vol. 1, Wiley Interscience New York, 1972, p.293.
72. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **1996**, *96*, 842.
73. U. Bastian, B. Schubert (Herberts Gesellschaft), EP 0513781 A1, 1992.
74. A. Henne, A. Hesse, G. Heil, G. Schornick (BASF), DE 3034697 A1, 1982.
75. H. Kunzek, *J. Organometallic Chemistry*, **1973**, *49*, 149.
76. W. Rutsch, G. Hug, M. Koehler (CIBA- GEIGY), EP 0495752 A1, 1992.
77. W. Rutsch, G. Hug, M. Koehler (Ciba- Geigy Corporation), US 5368985, 1994.
78. C. Carlini, L. Angiolini, *Advances in Polymer Science*, **1995**, *123*, 128.
79. L. Angiolini, D. Caretti, C. Carlini, E. Corelli, E. Salatelli, *Polymer*, **1999**, *40*, 7197.
80. L. Angiolini, D. Caretti, C. Carlini, N. Lelli, P.A. Rolla, *J. Applied Polym. Sci.*, **1993**, *48*, 1163.
81. L. Angiolini, D. Caretti, C. Carlini, *J. Applied Polym. Sci.*, **1995**, *57*, 579.
82. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 10, Intersci. Publ. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969, 145.
83. J.V. Crivello, *J. Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, *37*, 4241-4254.
84. N.J. Turro, Molecular Photochemistry, W.A. Benjamin, Inc., New York- Amsterdam, 1965, p.92.
85. I. Manovicu, *Chimia compușilor macromoleculari*, vol I, I.P.T., 1979, p.164.
86. C. Simionescu, C. Vasiliu - Oprea, „Tratat de chimia compușilor macromoleculari”, Ed. Did. și Ped. București, 1973, vol. I, p.306.
87. W. Schnabel, *Pure Appl. Chem.*, **1979**, *51*, 2373.
88. H.J. Timpe, H. Baumann, „Photopolymere”, VEB Deutscher Verlag, Leipzig, 1988, p.27.
89. R.G.W. Norrish , G. Porter, *Nature*, **1949**, *164*, 658. (citat din C.G. Roffey, „Photopolymerization of Surface Coatings”, J. Wiley & Sons, **1982**, p. 110).
90. G. Porter, *Technique of Organic Chemistry*, vol. VIII, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, N.Y., 1963, p. 1055. (citat din C.G. Roffey, „Photopolymerization of Surface Coatings”, J. Wiley & Sons, **1982**, p. 110).
91. N. Davidson, R. Marshall, A.E. Larsh, Jr., T. Carrington, *J. Chem. Phys.*, **1951**, *19*, 1311.
92. G. Herzberg, D.A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 347.
93. F.P. Lossing, A.W. Tickner, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *20*, 907.
94. F.P. Lossing, D.G.H. Marsdem, J.B. Farmer, *Can. J. Chem.*, **1956**, *34*, 701.
95. D.J.E. Ingram, „Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance”, Butterwoods Scientific Publications, London, 1958, p. 170-181.
96. L.H. Piette, W.C. Landgraf, *J. Chem. Phys.*, **1960**, *32*, 1107.
97. R.J. Charlson, H. Harrison, R. Hardwick, *Rev. Sci. Instr.*, **1960**, *31*, 46.
98. J.H. Malmberg, *Rev. Sci. Instr.*, **1957**, *28*, 1027. (citat din C.G. Roffey, p. 41)
99. S. Claesson, B. Nyman, G. Wettermark, *Arkiv Kemie*, **1961**, *18*, 1.
100. G.K. Oster , R.A. Marcus, *J. Chem Phys.*, **1957**, *27*, 472.
101. T. Sumioshi, A Henne, P. Lechtken , W. Schnabel, *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39a*, 434.
102. T. Sumioshi, W. Weber , W. Schnabel, *Z. Naturforsch.*, **1985**, *40a*, 541-543.
103. T. Sumioshi , W. Schnabel *Makromol. Chemie*, **1985**, *186*, 1811-1823.
104. T. Sumioshi , W. Schnabel, *J. Of Photochemistry*, **1985**, *30*, 63.
105. T. Sumioshi, W. Schnabel, A. Henne , P. Lechtken, *Polymer*, **1985**, *26*, 141.
106. W. Schnabel, *J. of Radiation Curing*, **1986**, *13/1*, 16.
107. T. Sumioshi, W. Schnabel , A. Henne, *J. of Photochemistry*, **1986**, *32*, 191-201.
108. T. Sumioshi, W. Schnabel , A. Henne, *J. of Photochemistry*, **1986**, *32*, 119-130.

109. E.F. Jason , E.K. Fields, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 1402.
110. M. Kamachi, K.Kuwata, T. Sumioshi , W. Schnabel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1988**, 961.
111. T. Majima , W Schnabel, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1990**, 99/11-12, 911.
112. T. Majima , W Schnabel , *J. of Photochem. And Photobiol.,A: Chem.*, **1989**, 50, 31-39.
113. T. Majima, Y. Konishi, A. Boettcher, K.Kuwata, M. Kamachi , W Schnabel, *J. of Photochem. And Photobiol.,A: Chem.*, **1991**, 58, 239-251.
114. H.G. Hageman, *Progress in Organic coatings*, **1985**, 13, 123-150.
115. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman , T. Overeem, *Makromol. Chem., Rapid Communic.*, **1987**, 8, 311-314.
116. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman, K.A. McLauchlan , D.G. Stevens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 73.
117. J.E. Baxter, R.S. Davidson, M.D. Walker , H.J. Hageman, *J. of Chemical Research (S)*, **1988**, 164-165.
118. J.E. Baxter, R.S. Davidson, M.A.U. de Boer, H.J. Hageman , P.C.M. van Woerkom, *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24/9, 819-824.
119. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman , T. Overeem, *Makromol. Chemie*, **1988**, 189, 2769-2780.
120. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman, *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24/6, 551-556.
121. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman, *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24/5, 419-424.
122. J.E. Baxter, R.S. Davidson , H.J. Hageman, *Polymer*, **1988**, 29, 1569-1574.
123. J.E. Baxter, R.S. Davidson, H.J. Hageman, G.T.M. Hakvoort , T. Overeem, *Polymer*, **1988**, 29, 1575.
124. C.M.L. Kerr, K. Webster, F. Williams, *J. Of Physical Chemistry*, **1975**, 79(24), 2650.
125. G.W. Sluggett, C. Turro, M.W. George, I.V. Koptuyug, N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5148.
126. I.V. Koptuyug, N.D.Ghatlia, G.W. Sluggett, N.J. Turro, S. Ganapathy, W.G. Bentrude, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9486.
127. U. Kolczak, G. Rist, K. Dietlicher , J. Wirz, *J. Am. Chem.Soc.*, **1996**, 118, 6477.
128. G.W. Sluggett, P.F. McGarry, I.V. Koptuyug, N.J. Turro, *J.Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7367.
129. D.G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1339.
130. J. Emsley, D. Hall, „The Chemistry of Phosphorus”, Harper&Row Publishers London, 1976, 357.
131. C.M. Kerr, K. Webster, F. Williams, *J. Phys. Chem.*, **1975**, 79, 2650.
132. S. Jockush, I.V. Koptuyug, P.F. McGarry, G.W. Sluggett, N.J. Turro, D.M. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11495.
133. S.H. Pine, *J. Of Chemical Education*, **1972**, 49, 664.
134. M. Geoffroy , E.A.C. Lucken, *Mol. Phys.*, **1971**, 22, 257.
135. K.K. Dietliker, „Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints”, vol III, „Photoinitiators for Free and Cationic Polymerisation”, P.K.T. Oldring, 1990, p. 173.
136. D. Leppard, K. Dietlicher, G. Hug, R. Kaeser, M. Koehler, U. Kolczak, L. Misev, G. Rist , W. Rutsch, *W. RadTech 94 North. Am.*, **1994**, 693.
137. W. Rutsch, K. Dietlicher D. Leppard, M. Koehler, L. Misev, U. Kolczak, *XXth International Conference in Organic Coatings Science and technology*, Atena, **1994**, 467.
138. K. Dietliker, D. Leppard, T. Jung, M. Koehler, A. Valet, U. Kolczak, P. Rzadek , G. Rist, *RadTech Asia 97 Conf Proc.*, **1997**, 292.
139. N.J. Turro, I.V. Khudyakov, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 193, 546.

140. A. Kajiwarra, Y. Konishi, Y. Morishima, W. Schnabel, K. Kuwata, M. Kamanchi, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1656.
141. S. Kondo, Y. Kondo, K. Tsuda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1983**, *21*, 217.
142. S. Jokusch, N.J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11773-77.
143. K. Takuma, T. Takata, T. Endo, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1993**, *6*, 67.
144. A. Onen, N. Arsu, Y. Yagci, *Angew. Makromol. Chemie*, **1999**, *264(45)*, 56.
145. I. Manovicu, *Chimia compușilor macromoleculari*, curs, IPT, partea I, 1979, 161.
146. L. Vasii, Thèse de doctorat, 1995, p. 34.
147. S.P. Pappas, *J. Radiat. Curing*, **1981**, *8(3)*, 28.
148. J.V. Crivello, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, *62*, 1.
149. C. Decker, *Eur. Polym. J.*, **1984**, *20*, 753.
150. J.V. Crivello, J.H. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1980**, *18*, 2677.
151. R.S. Davidson, R.J. Ellis, S.A. Wilkinson, *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 105.
152. R.S. Davidson, C. Lowe, *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 159.
153. J. Seto, T. Nagai, I. Noguchi, S. Arawaka, A. Shibata, C. Ishimoto, M. Miyashita, *Radiat. Phys. Chem.*, **1985**, *25*, 567.
154. V.D. McGinniss, „Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers”, Ed. S. Labana, *ACS Symp. Ser. 25, Am. Chem. Soc. Washington*, **1976**, 135.
155. L. Feldman, M.R. Cage, D.J. Shi, T.C. Kiser, R.C. Liang, *Radiation Curing of Polymeric materials*, *ACS Symp. Ser. 417*, Ed. C.E. Hoyle&J.F. Kinstle, Am Chem. Soc., Washington, **1990**, p. 392.
156. L. Feldman, T.C. Ward, *Radiation Curing of Polymeric materials*, *ACS Symp. Ser. 417*, Ed. C.E. Hoyle&J.F. Kinstle, Am Chem. Soc., Washington, **1990**, p. 297.
157. V.D. McGinniss, R. Holswoth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1975**, *19*, 2243.
158. C. Carré, D.J. Lougnot, J.P. Fouassier, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 791.
159. C. Decker, K. Moussa, *Makromol. Chem.*, **1988**, *189*, 2381
160. C. Decker, *Polym. Internat.*, **1998**, *45*, 333
161. C. Decker, *Polym. Internat.*, **1998**, *45*, 333
162. T. Scherzer, *Vibrational Spectroscopy*, **2002**, *29:1-2*, 139.
163. T. Scherzer, U. Decker, *Vibrational Spectroscopy*, **1999**, *19*, 385.
164. T. Scherzer, U. Decker, *Nuclear Instrum. And Methods in Physics Research*, **1999**, *B151*, 306
165. T. Scherzer, U. Decker, *Radiation Physics and Chemistry*, **1999**, *55*, 615.
166. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer*, **1999**, *40*, 1403.
167. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer*, **1999**, *40*, 6313.
168. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polymer*, **1997**, *38*, 6089.
169. T. Scherzer, W. Knolle, S. Naumov, R. Mehnert, *RadTech Europe Basel*, **2001**, p. 225.
170. J. Segurola, N. Allen, M. Edge, I. Roberts, *Polymer Degradation and stability*, 1999, *65*, 153.
171. C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet, *Polymer*, **2001**, *42*, 7551.
172. T. Scherzer, *Makromol. Symp.*, **1999**, 180.
173. T. Scherzer, H. Langguth, *Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research*, **2001**, *B 185*, 276.
174. T. Scherzer, U. Decker, *Polymer*, **2000**, *41*, 7681.
175. A. Maffezzoli, R. Terzi, *Thermochimica Acta*, **1998**, *321*, 111.
176. W. Rutsch, K. Dietliker, D.G. Leppard, M. Koehler, L. Misev, U. Kolczak, G. Rist, *Progr. Org. Coat.*, **1996**, *27(1- 4)*, 227- 239.
177. L. Lecamp, P. Lebaudy, B. Youssef, C. Bunel, *Polymer*, **2001**, *42*, 8541.
178. E. Andrzejewska, *Progress in Polymer Science*, **2001**, *26(4)*, 605.
179. J.H. Lee, R.K. Pudhomme, I.A. Aksay, *J. Mater. Res*, **2001**, *16(12)*, 3536.
180. M. J. Dvorchak, *J. Coat. Technol.*, **1995**, *67(842)*, 42-54.

181. S. Hibino (Three Bond Co.), JP 08167172, 1996, CA 125/208545.
182. U. Buelter, M. Muth (BASF), DE 19509781, 1996, CA 125/253982.
183. W.R. Dawson, G. Gupta (Sherwin- Williams Co.),US 5559163, 1996, CA 125/303348.
184. K.L. Lilly (General Electric Co.), EP 736577, 1996, CA 125/331679.
185. L. Misev, K. Dietliker, G. Hug, M. Koehler, D.G. Leppard, A. Litzler, W. Rutsch, *Aspect Photoinitiation: Radcure Coat. Inks*, **1993**, 299, 301-16.
186. R. Baba, S. Hozumi, H. Shigo (Sumitomo Chemical Co.), JP 08127630, 1997, CA 126/144248.
187. T.E. Bishop, P.E. Snowithe (DSM NV, NL), WO 0177041, 2001.
188. K. Maruyama (Sekisui Chemical Co.), JP 08134383, 1997, CA 126/145235.
189. H. Watanabe, H. Ishita, A. Yanagase (Mitsubishi Rayon Co.), JP 08209028, 1996, 125/278795.
190. N. Yamamoto, N. Mukai, A. Nakada, H. Ishita, H. Watanabe (Mitsubishi Rayon), JP 05295296, 1993, CA 120/ 301228.
191. K. Kojima (Three Bond Co.), US 5698285, 1997.
192. W.P. Yang, P. Wei, G.S. Swee, A.C. Gaeta (Norton Co.) US 6048375, 2000.
193. S. Neuman, T. Godfrey (Minnesota Mining and Manufact. Co.) WO 97/35232, 1997.
194. J. Engelbrecht, G. Groeger, W. Ziegler (S&C Polimer Silicon Composite) WO 01/ 44873, 2001.
195. W. Al- Akhdar, D. Bramer, E.V. Sitzmann, D. Wostrazky (Ciba SpecialityChem. Hold.) EP 1106627 A1, 2000.
196. M. G. Tilley, P.M. Miranda (General Electric) US 5227240, 1993.
197. P. Lechtken, I. Buethe, M. Jacobi, W. Trimborn (BASF) US 4710523, 1987.
198. D.G. Leppard, T.L. James, N. Hoeck, M. Koehler, R. Salathe (Ciba Speciality Chem Co.) US 5942290, 1999.
199. D.G. Leppard, M. Koehler, L. Misev (CIBA- GEIGY) US 5534559, 1996.
200. D.G. Leppard, M. Koehler, L. Misev (CIBA- GEIGY) EP 0615980 A2, 1994.
201. V. Koehler, I. Koehler, A.K. Koehler (CIBA- GEIGY) WO 01/22093 A1, 2001.
202. A. Boettcher, B. Bronstert, G. Hoffmann (BASF), 4868091, 1989.
203. D.G. Leppard, M. Koehler (Ciba Speciality Chem. Co.) US 5767169, 1998.
204. K. Ooga, H. Kamata, T. Watanabe, S. Sugita (Showa Denko) EP 0825201 A1, 1996.
205. K. Yamazaki, M. Nishimura, T. Uemura, S. Kozakai, M. Asano (Takeda Chemicals Industry) US 6075065, 2000.
206. L. Ying (Johnson&Johnson Dental Products) EP 0173567 A2, 1985.
207. K. Ellrich, C. Herzig (Fabrik Pharm. Prepare) US 4737593, 1988.
208. K. Nakatsuka, K. Okada, S. Imazato, S. Eibisu, Y. Tsuchitani (Kuraray Co.) EP 0980682 A1, 1999.
209. M. Harada, K. Hino (Kuraray Co.) US 6191191, 2001.
210. T. Takeshi, M. Himeno, H. Kozama (Tokuyama Corp.), EP 1236459 A1, 2003.
211. B. Baumbach, W. Fischer, C. Fussel, D. Rappen, J. Weikard (Bayer), US 20020081391, 2002.
212. E.D. Günersel, Y. Hepuzer, Y. Yagci, *Angew. Makromolekulare Chemie*, **1999**, 264, 88.
213. V. Desobry (ciba Specialty Chem Corp.), US 6251962, 2001.
214. B. Prantl, E. Beck, M. Lokai, C. Kandzia (BASF), US 6103453, 2000.
215. M. Koehler, J.P. Wolf, A. Litzler, G. Tolotti, N. Hoeck (Ciba SpecialtyChem. Corp.), US 0036978A1, 2001.
216. J.M. van Gelder, E. Breuer, A. Ornoy, A. Schlossman, N. Patlas, G. Golomb, *Bone*, **1995**, 16, 511.

217. D. Skrtic, N. Eidelman, G. Golomb, E. Breuer, E.D. Eanes, *Calcif. Tissue, Int.*, **1996**, 58, 111.
218. E. Breuer, G. Golomb, A. Hoffman, A Schlossman, J.M. van Gelder, H. Saadeh, M. Levi, Y Eitan, *Phosphor, Sulfur and Silicon*, **1993**, 76, 167.
219. G. Golomb, A. Schlossman, H. Saadeh, M. Levi, J.I M. Van Gelder, E. Breuer, *Pharmaceutical Research*, **1992**, 09:1,143.
220. D.P. Thakker, *Tetrahedron*, **1989**, 30, 7141.
221. E. Breuer, R. Karaman, H. Zaher, E. Katz, *Drug Design and Discovery*, **1994**, 11, 39.
222. S.R. Laudner, H.N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2224.
223. H. Meerweein, „Houben Weyl”, vol. VI/3, 1965, p. 295.
224. C. Nenitescu, „Chimie Organică”, Ed. Did. și Ped. București, 1980, vol. I, p. 789.
225. E. Bărbulescu, N. Bărbulescu, C. Greff, „Reacții ale compușilor organici”, Ed. Tehnică București, 1972, p. 85.
226. H. Becker, *Organicum*, Ed Științifică și Enciclopedică, București, 1972, p. 464.
227. ***Manualul inginerului chimist, Ed. Tehnică, vol II, 1974, p. 1106.
228. L. Macarie, G. Dehelean, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, L. Păcureanu, A. Pascariu, *Annals of West University of Timișoara*, Series Chemistry, **2001**, 10(1), 213.
229. L.Macarie, G. Dehelean, S. Iliescu, A. Popa, L. Păcureanu, G. Ilia, *Ann. West Univ.Timișoara*, **2001**, 10(3), 971
230. L. Macarie, G. Dehelean, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, L. Păcureanu, *Revista de Chimie-Bucuresti*, **2001**, 52(12), 748.
231. C. Liteanu, S. Gocan, T. Hodișan, H. Nașcu, „Cromatografia de lichide „, Ed. Științifică București, 1974, p. 135.
232. I. Ciucanu, „Metode fizico-chimice de analiză chimică și instrumentală”, 1996, p.32.
233. M. Martin, G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, **1978**, 151, 267.
234. R.F. Hudson, „Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry”, Academic Press, London, 1965, p. 74.
235. L.C. Thomas „The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds”, Academic Press, London, 1974, p.23.
236. G.M. Kosolapoff, L. Maier, „Organic Phosphorus Compounds”, Wiley Interscience Publication New York, 1979 vol 7, pag 87.
237. R.R. Șaghidullin, A.V. Cernova, V.S. Vinogradova, F.S. Muhametov, „Atlas IR-spectrov fosfororganiceshii soedinenie”, Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1984, p.108.
238. A. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică”, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 16.
239. G. Davidson, M. Dankovski, R.S. Edmundson, K.S.V. Santhanam, „The Chemistrx of Organophosphorus Compounds”, F.R. Hartley, J. Wiley&Sons Ltd., vol.2, 1992, p.171.
240. J. Emsley , D. Hall, „The Chemistry of Phosphorus”, Harper&Row Publishers, 1976, p. 96.
241. D. Purdela, R. Vâlceanu, „Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui”, Ed. Academiei Române, 1967, p. 37.
242. L.C. Thomas, „Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds”, Heyden London, 1974, p.13.
243. D.E.C. Corbridge , F.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4555.
244. L. Larsson, *Svensk. Kem. Tidsk.*, **1958**, 70, 405. (citat din L.C. Thomas, „Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds”, Heyden London, 1974, p.19).
245. D.E.C. Corbridge, ”The infrared spectra of Organophosphorus Compound” in „Topics in Phosphorus Chemistry”, vol.6, J. Wiley, London, 1969, p. 235.
246. idem 242, p. 90.

247. M. Righessa, A. Hassani, B.Y. Meklati, J.R. Chretien, *J. Chromatogr.A*, 729, 1996, p.77.
248. E. Jercan, „Analiza cromatografică, Ed. Academiei, București, 1982, p. 187.
249. E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, **1958**, 41.
250. G. Schomburg, *Gas chromatography. VCH. Weinheim*, **1990**, 98.
251. R. Vâlceanu, G. Ilia, L. Kurunczi, P. Șoimu, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1996**, 111, 10.
252. L.E. Cook, F.M. Raushel, *J. Chromatography*, **1972**, 65, 556.
253. P. Șoimu, G. Ilia, G. Dehelean, S. Iliescu, L. Macarie, D. Pantos, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **1999**, 147, 955.
254. P. Șoimu, D. Rotariu, L. Macarie, G. Ilia, *Rev. de Chimie-Bucharest*, **2002**, 53(2), 179
255. P. Șoimu, L. Macarie, D. Rotaru, G. Ilia, *Annals of West University of Timișoara, Series Chemistry*, **2001**, 10(1), 243.
256. F. Albert, N. Bărbulescu, C. Holszky, C. Greffs, „Analiză chimică organică”, Ed. Tehnică, București, 1970, p.83.
257. D.E.C. Corbridge *J. Appl. Chem.*, **1956**, 6, 456. (citată 242, p. 16)
258. L.C. Thomas, „Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds”, Heyden London, 1974, p.91.
259. S.P. Pappas, „Radiation Curing Science and Technology”, Plenum Press, New York&London, 1992, p.10.
260. G.C. Roffey, Photopolymerization of Surface Coatings”, Wiley Interscience Publications, London, 1982, p. 137.
261. C. Decker, *J. Coat. Technol.*, **1987**, 59(751), 97.
262. M.J.M. Abadie, L. Carrera, *Euro Coat.*, **1992**, 6, 330.
263. S.P. Pappas, „UV Curing: Science and Technology”, vol.I, Techn. Marketing Corp., Norwalk, Conn., 1985, p. 87.
264. A. Maffezzoli, R. Terzi, *Thermochimica Acta*, **1998**, 321, 111.
265. S.P. Pappas, J.G. Kloosterboer, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 84, 1.
266. L.F. Thomson, C.G. Willson, J.M. Frechet, „Materials for Microlithography-Radiation Sensitive Polymers ACS Symp. Ser. 266, *Am. Chem. Soc.*, **1984**.
267. G.A. Thomas, J.V. Webers, *J. Imaging Sci.*, **1985**, 29, 112.
268. M.J.M. Abadie, B.K. Appelt, *J. de Biomateriaux Dentaire*, **1987**, 3(1), 17.
269. P.K.T. Oldring, „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints”, SITA Techn. Ltd. London, 1991, p.150.
270. C. Decker, *NIMB*, **1999**, B 151, 22.
271. V. Stannett, J. Silverman, *ACS Symposium Series*, **1983**, 212, 435.
272. J. Segurola, N. Allen, M. Edge, I. Roberts, *Polymer Degrad. And Stability*, **1999**, 65, 153.
273. L. Gatechair, D. Wostratzky, *RadTech Report (RadTech Internat. North America)*, **1999**, 13(4), 34
274. N.J. Turro, “Molecular Photochemistry”, W.A. Benjamin Inc., New York, 1965, p. 86.
275. R.K. Solly, S.W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1592.
276. M.R. Sandner, C.L. Osborn, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 415.
277. SR ISO 1522-1995. Vopsele și lacuri. Incercarea la amortizarea pendulului.
278. STAS 2876-75. Lacuri și vopsele. Determinarea uscării peliculelor.
279. L. Macarie, G. Dehelean, S. Iliescu, A. Popa, L. Păcureanu, G. Ilia, *Analele Universității din Oradea, Fascicula Chimie*, **1999**, vol. VI, 224
280. L. Macarie, S. Iliescu, G. Ilia, G. Dehelean, A. Popa, L. Păcureanu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, **2001**, 46(60), 120.

281. L. Macarie, I. Manovicu, G. Ilia, G. Dehelean, S. Ilescu, A. Popa, N. Plesu, A. Pascariu, L. Păcureanu, *New Trends in Chemistry Research*, Timișoara, 14-15 November **2002**, Editura Aprilia Print, Timișoara, ISBN: 973-99452-9-5, pag. 121-124.
282. P.G. Sammes, *Tetrahedron*, **1976**, *32*, 405.
283. P. Wagner, *J. Pure Appl. Chem.*, **1977**, *49*, 259.
284. W. Rutsch, K. Dietlicher, D. Leppard, M. Koehler, L. Misev, U. Kolczak, G. Rist, *Progress in Organic Coatings*, **1996**, *27*, 227.
285. J.P.Fouassier, *Progress in Organic Coatings*, **1990**, *18*, 229.
286. E. Moore, S.H. Schroeter, A.R. Schultz, L.D. Stang *Amer. Chem. Soc. Symp. Series*, **1976**, *25*, 109.
287. J.V. Crivello, J. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1989**, *27* 3951.
288. J.V. Crivello, J.H. Lam, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3055.
289. J.E. Moore, „Calorimetric Analysis of UV Curable Systems” din „UV Curing: Science and Technology”, Ed. Tech. Market Corp. USA, 1980.
290. C. Simionescu „Tratat de chimia compușilor macromoleculari”, Ed. Did. Ped., 1973, vol.I, p. 418.
291. D. Wang, L. Carrera, M.J.M. Abadie, *Eur. Polym.J.*, **1993**, *29/10*, 1379.
292. K.S. Anseth, S.M. Newman, C.N. Bowman, *Adv. Polym. Sci.*, **1995**, *122*, 176.
293. D. Phillips, *J.O.C.C.A.*, **1976**, *59*, 202.
294. C. E. Hoyle, M. Keel, K.J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, *33*, 2985.(citat din 177).
295. N.S. Allen, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, **1996**, *100*, 101.
296. G. Berner, R. Kirchmayr, G. Rist, *J.O.C.C.A.*, **1978**, *61*, 105. (citat din C.G. Roffey, „Photopolymerization of Surface Coatings”, J. Wiley & Sons, **1982**, p. 129)
297. N.S. Allen, S.V. Ryabov, M. Edge, S.N. Kobylinsky, A.A. Pocholenko, Z.V. Voitenko, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, *75*, 229.
298. C. Decker, S. Biry, *Progress in Organic Coatings*, **1996**, *29*, 81.
299. A. Valet, *Progress in Organic Coatings*, **1999**, *35*, 223.
300. C. Tronche, R. Jaria, C.P. Chawla, *RadTech Proceedings*, **2000**, 221.
301. L. Misev, O. Schmid, *RadTech Report*, **1999**, *13(4)*, 33.
302. N. Arsu, R.S. Davidson, R. Holman, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, **1995**, *87*, 169.
303. J. Segurola, N.S. Allen, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, *Polym. Degradation and Stability*, **1999**, *64*, 39.
304. W.A. Prior, W.H. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1582.
305. L. Macarie, G. Ilia, S. Ilescu, A. Popa, G. Dehelean, I. Manovicu, A. Petrean, M.J.M. Abadie, *VIIIth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (VIIIth ICFPAM), Bucharest (Romania), June 10-15, 2003*, 99.
306. J. Segurola, N.S. Allen, M. Edge, A. Mc Mahon, *Progress in Organic Coatings*, **1999**, *37*, 23.
307. M. Koehler, J.P. Wolf, A. Litzler, G. Tolotti, N. Hoeck (Ciba Specialty Chem), US 6486228 B2, **2002**.
308. K. Rinker, C. Auschra, T. Jung, R. Jahn, A. Litzler (Ciba Specialty Chem), WO 02/22697 A1, **2002**.
309. N.S. Allen, M.C. Marin, M. Edge, D.W. Davi, J. Garrett, F. Jones, S. Navaratnam, B.J. Parsons, *J. Photoche. Photobiol. A: Chemistry*, **1999**, *126*, 135.
310. W. Al-Akhdar, D. Bramer, E.V. Sitzmann, D.A. Wostratzky (Ciba Specialty Chem), US 2002/0107298 A1, **2002**.
311. M. Koehler, J.P. Wolf, A. Litzler, G. Tolotti, N. Hoeck (Ciba Specialty Chem), US 2001/0036978, **2001**.
312. D.G. Leppard, M. Koehler, A. Valet, (Ciba Specialty Chem), US 6020528, **2000**.
313. B. Prantl, E. Beck, M. Lokai, C. Kandzia, (BASF), US 6103453, **2000**.

314. L. Macarie, I. Manoviciu, V. Manoviciu, G. Dehelean, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, N. Pleșu, *Revista de Chimie-București*, **2002**, 53(7), 568.
315. L. Macarie, I. Manoviciu, V. Manoviciu, G. Hudak, G. Ilia, S. Iliescu, G. Dehelean, A. Popa, N. Pleșu, "XIVth Symposium on Photochemistry", 14-19 iulie Budapesta **2002**, p. 319.
316. C. Decker, *J. Coatigs Technology*, **1987**, 68/751, 97
317. STAS 2313-76. Determinarea rezistenței peliculelor la lichide.
318. B.E. Hulme, *J.O.C.C.A.*, **1976**, 59, 245.
319. P. Marvuglio, R.F. Sharrock, R.J. Kennedy, *J.O.C.C.A.*, **1978**, 61, 79.
320. K.D. Vincent, *Radiation Curing*, **1974**, 1(4), 11.
321. D.R. Cadle, „Particle Size Theory and Industrial Applications”, Reinhold Publishing Corp., NZ, 1965, p. 159.
322. L. Misev, M. Kunz, R. Strobel, *RadTech. Eur 95 Conf Proc. 1995*, **1995**, 93.
323. N. Pietschmann, *Farbe und Lack*, **1994**, 100, 923.
324. A. Valet, T. Jung, M. Köhler, *Rad. Cure Lett.*, **1997**, 5, 96.
325. T. Tăvală, Teza de doctorat, 1982, p.120.
326. W. Wright, „The measurement of color”, Higler Watt LTS London, 1964, p. 118.
327. L. Macarie, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, G. Dehelean, A. Pascariu, A. Petrean, I. Manoviciu, *Revista de Chimie-Bucharest*, **2003**, 54(5), 395.
- 305a. Lavinia Macarie, A. Petrean, I. Manoviciu, Nicoleta Plesu. *Annals of West University of Timisoara Series Chemistry* **2003**, 12 (3) 215.
328. Lavinia Macarie, G. Ilia, Smaranda. Iliescu, Adriana. Popa, G. Dehelean, I. Manoviciu, A. Petrean, M.J.M. Abadie. *Molecular Crystals&Liquid Crystals*. **2003**, 000-000. sub tipar.