

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN  
TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE  
INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI**

*Ing. Smaranda ILIESCU*

**POLIMERI LINIARI  
CONTINÂND  
FOSFOR ÎN CATENĂ**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

**Conducător științific:**

**Prof. dr. ing. Ionel MANOVICIU**

**1998**

## CUPRINS

Introducere	1
I.1. Teoria și mecanismul ignifugării	5
I.1.1. Mecanismul fazei de condensare	6
I.1.2. Mecanismul fazei de vapori. Acțiunea compușilor cu fosfor în descompunerea pirolitică a substratului	7
I.1.3. Acțiunea aditivilor ignifuganți cu fosfor și alte elemente asupra polimerului ignifugat	8
I.1.4. Sinteze de polimeri rezistenți la flacără datorită structurii lor	8
I.2. Considerații generale privind tipurile de polimeri organici cu fosfor	10
I.2.1. Polifosfine	11
I.2.2. Polifosfinoxizi	12
I.2.2.1. Polifosfinoxizi obținuți prin polimerizare	12
I.2.2.2. Polifosfinoxizi obținuți prin polimerizare cu deschidere de ciclu	13
I.2.2.3. Polifosfinoxizi obținuți prin reacții de tip Arbuzov	13
I.2.2.4. Polifosfinoxizi obținuți prin policondensare	13
I.2.3. Polifosfiniți sau polifosfoniți	14
I.2.4. Polifosfiți	14
I.2.5. Polifosfinați	16
I.2.6. Polifosfonați	17
I.2.6.1. Polifosfonați obținuți prin reacții de policondensare	17
I.2.6.1.1. Policondensarea diclorurilor acidului fosfonic cu dioli	17
I.2.6.1.2. Policondensarea fosfonamidelor cu dioli	21
I.2.6.1.3. Politransesterificarea fosfonaților cu dioli	21
I.2.6.1.4. Politransalchilarea fosfonaților cu dioli	22
I.2.6.1.5. Reacții de tip Arbuzov	22
I.2.6.1.6. Policondensarea fosfonaților cu fosgen și bisfenol A	23
I.2.6.1.7. Copoliesteri ai acidului tereftalic cu bisfenol a și diclofosfonați	24
I.2.6.2. Polifosfonați obținuți prin polimerizarea compușilor organofosfonici nesaturați	24

I.2.6.2.1. Polivinilfosfonați	25
I.2.6.2.2. Polialilfosfonați	25
I.2.6.3. Polifosfonați obținuți prin polimerizare cu deschidere de ciclu	26
I.2.6.4. Sinteza polifosfonaților prin reacțiile de adiție ale bisepoxizilor cu diclorfosfonați	28
I.2.6.5. Utilizarea polifosfonaților	28
I.2.7. Polifosfați	29
I.2.7.1. Polifosfați obținuți prin policondensare	29
I.2.7.1.1. Policondensarea diclorurilor acidului fosforic cu dioli	29
I.2.7.1.2. Polialchilenfosfați obținuți prin policondensarea fosfondiamidelor cu dioli	32
I.2.7.1.3. Polifosfați obținuți prin policondensarea compușilor care conțin legături fosfat	33
I.2.7.2. Polifosfați obținuți prin oxidarea polifosfiților	33
I.2.7.3. Polifosfați obținuți prin reacții Friedel-Crafts	33
I.2.7.4. Polifosfați obținuți prin polimerizare cu deschidere de ciclu	34
I.2.7.4.1. Polimerizarea cu deschidere de ciclu prin mecanism cationic	35
I.2.7.4.2. Polimerizarea cu deschidere de ciclu prin mecanism anionic	38
I.2.7.4.3. Aplicațiile actuale ale polialchilenfosfaților	40
I.2.7.5. Polifosfați obținuți prin polimerizare	41
I.2.7.6. Polifosfați obținuți prin reacții de adiție	42
I.2.7.6.1. Polifosfați obținuți prin adiția diepoxizilor la acidul fosforic	42
I.2.7.6.2. Polifosfați obținuți prin reacțiile de adiție ale bisepoxizilor la diclorfosfați	43
I.2.8. Polimeri modificați cu compuși cu fosfor	44
I.2.8.1. Polieteri aromatici modificați	44
I.2.8.2. Polimeri stirenici modificați	45
I.2.8.3. Polimeri vinilici și acrilici modificați	45
I.2.8.4. Poliesteri termoplastici modificați	45
I.2.8.5. Poliamide modificate	46
I.2.8.6. Rășini epoxidice modificate	47
I.2.8.7. Poliuretani modificați	47
I.2.8.8. Rășini celulozice modificate	48

II. Cercetări originale privind sinteza unor polimeri cu fosfor în condițiile catalizei prin transfer interfazic	49
II.1. Justificarea alegerii metodei de obținere a polimerilor cu fosfor în condițiile catalizei prin transfer interfazic	49
II.2. Sinteza unor polimeri cu fosfor prin policondensare interfazică în sistem lichid-lichid	51
II.2.1. Reactivi	51
II.2.1.1. Dicloruri ale acidului fosfonic(fosforic)	52
II.2.1.2. Dioli	54
II.2.2. Modul de lucru	55
II.2.3. Sinteze de polifosfonați și polifosfați realizate prin policondensare interfazică în sistem lichid-lichid	55
II.2.4. Influența diferiților parametri de reacție asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică lichid - lichid	61
II.2.4.1. Influența naturii fazelor lichide	62
II.2.4.1.1. Influența mediului alcalin	62
II.2.4.1.2. Influența fazei organice	68
II.2.4.2. Influența raportului reactanților	74
II.2.4.3. Influența temperaturii de reacție	76
II.2.4.4. Influența tipului și a cantității de catalizator de transfer de fază	77
II.2.4.5. Influența agitării	81
II.2.4.6. Influența structurii reactanților	83
II.2.4.7. Concluzii	85
II.3. Sinteza polifosfonaților (polifosfaților) prin policondensare interfazică în sistem gaz - lichid	88
II.3.1. Principii generale	88
II.3.2. Polifosfonați și polifosfați obținuți policondensare interfazică gaz-lichid	89
II.3.2.1. Modul de lucru	89
II.3.2.2. Sinteze de polifosfonați și polifosfați prin policondensare interfazică gaz - lichid	90
II.3.2.3. Influența mediului de reacție	94



II.3.2.3.1. Influența mediului alcalin	94
II.3.2.3.2. Influența fazei organice	98
II.3.2.4. Influența temperaturii de reacție	100
II.3.2.5. Influența raportului reactanților	103
II.3.2.5. Evoluția simultană a randamentului și a viscozității funcție de diferiți parametri	105
II.3.2.6. Concluzii	105
II.4. Influența simultană a diferiților parametri de reacție asupra randamentului și viscozității inerente a PCF-ului obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid	108
III. Caracterizarea polimerilor cu fosfor obținuți prin policondensare interfazică lichid-lichid sau gaz-lichid	126
III.1. Caracterizarea spectrală	126
III.1.1. Spectroscopia în infraroșu	126
III.1.1.1. Polifosfonați	126
III.1.1.2. Polifosfați	131
III.1.2. Spectroscopia $^1\text{H}$ - RMN	136
III.2. Determinarea viscozității inerente și a masei molare	141
III.3. Analiza termogravimetrică	147
III.3.1. Comportarea termică a polimerilor cu fosfor	147
III.3.2. Analiza termică a polifosfonaților și poli-fosfaților sintetizați prin policondensare interfazică lichid-lichid sau gaz-lichid	149
III.3.3. Valori cinetice	153
III.3.4. Analize DSC	154
IV. Utilizarea unor polifosfonați (polifosfați) sintetizați în calitate de aditivi de ignifugare pentru folii din PVC	156
IV.1. Comportarea termică a amestecului PVC - polimer cu fosfor	157
IV.2. Caracterizarea proprietăților fizico-mecanice ale foliilor din PVC ignifugate cu unii polifosfonați (polifosfați) sintetizați	159
IV.3. Rezistența la flacără a foliilor PVC ignifugate cu unii polifosfonați (polifosfați) sintetizați	161
V. Modelarea moleculară	163
V.1. Cercetarea conformațională prin metoda COSMIC. Generalități	165

V.2. Calcule de mecanică cuantică. Generalități	167
V.3. Analiza conformațională pentru o serie de polifosfonați, respectiv polifosfați	169
V.3.1. Analiza conformațională pentru "monomerii" studiați	172
V.3.2. Calculele MOPAC pentru " monomerii" selectați	173
V.3.3. Studiul conformațional pentru câțiva potențiali "dimeri"	185
V.3.4. Calcule MOPAC pentru polimeri	189
V.5. Forma generală a polimerilor rezultați din conformerii de start analizați	191
V.5.1. Molecula 1, conformerul 1_1 m	191
V.5.2. Molecula 2, conformerul 310m	198
V.5.3. Molecula 3, conformerul 537m	198
V.5.4. Molecula 4, conformerul 724m	199
V.6. Concluzii desprinse din etapa actuală de cercetare structurală	199
Concluzii generale	201
Bibliografie	212

# INTRODUCERE

Polimerii cu proprietăți speciale, alături de polimerii de mare tonaj, au cunoscut o mare ascensiune în ultimul timp, dintre aceștia remarcându-se în mod deosebit polimerii cu fosfor.

Una din preocupările de mare actualitate constă în intensificarea eforturilor privind ignifugarea compușilor macromoleculari, care, deși avantajoși din punct de vedere tehnic și economic, prezintă pericolul de aprindere.

Din datele de literatură se remarcă faptul că asigurarea rezistenței la flacără a polimerilor se poate realiza prin :

- adăugare de aditivi rezistenți la flacără
- sinteze de polimeri, care prin structura lor prezintă un caracter ignifugant.

Polimerii cu fosfor se numără printre aditivii neinflamabili, fiind necesar un procent de 5-10% P, procent care poate fi diminuat, dacă polimerul conține și halogen. În ultimul deceniu s-a acordat un interes deosebit unor polimeri cu fosfor, respectiv, polifosfaților, și datorită folosirii lor în sinteze de biopolimeri cu lanțuri poli (alchilenfosfatice).

În această lucrare s-a studiat sinteza unor polimeri neinflamabili conținând fosfor încatenat, adecvați în special pentru aditivitatea foliilor din PVC. Acești polimeri trebuie să confere nu doar rezistență la flacără, ci să corespundă și din punct de vedere al compatibilității cu polimerul aditivat, cu proprietățile sale termice, coloristice, precum și al rezistenței în timp și la acțiunea unor agenți fizici și chimici.

Dintre principalele moduri de obținere a polimerilor cu fosfor, respectiv, reacții de policondensare în masă, în soluție, interfazic, reacții de politransesterificare, polimerizare prin deschidere de ciclu, reacții de tip Arbuzov etc, s-a ales o metodă neconvențională, abordată tot mai des în ultimii

ani în domeniul chimiei macromoleculare, respectiv, cea a policondensării prin cataliză cu transfer de fază, sau policondensare interfazică.

Avantajele deosebite ale folosirii acestei metode moderne constau în simplitatea operațiilor, timp redus de reacție, evitarea reacțiilor secundare, posibilitatea obținerii direct sub formă de pelicule sau fire, precum și mase molare mai mari ( $10^4$  -  $10^6$ ) decât ale acelorași polimeri obținuți prin alte metode. Unul din dezavantajele metodei constă în posibilele reacții secundare competitive, care pot compromite caracteristicile polimerului obținut. Influența acestor reacții secundare a fost minimizată prin corelarea riguroasă a parametrilor de reacție.

Pe parcursul a 5 capitole sunt expuse date de literatură referitoare la obținerea unor polimeri cu fosfor precum și cercetările originale privind sinteza și caracterizarea unui număr de 47 polifosfonați și polifosfați prin policondensare interfazică în sistem lichid-lichid sau gaz-lichid. Dintre aceștia 19 nu au mai fost sintetizați prin procedeul policondensării în sistemul lichid-lichid. Este foarte important de menționat că literatura studiată nu semnalează folosirea metodei de policondensare gaz-lichid pentru obținerea polimerilor cu fosfor.

În capitolul I al acestei lucrări sunt prezentate teoriile care încearcă să elucideze mecanismul ignifugării polimerilor, precum și principalele date de literatură referitoare la tipurile de polimeri cu fosfor și metodele lor de obținere.

Capitolul II cuprinde cercetările originale privind sinteza polifosfonaților și polifosfaților în condițiile catalizei prin transfer de fază. În două subcapitole este expusă metoda experimentală de sinteză a acestor polimeri prin policondensare interfazică în sistem lichid-lichid și gaz-lichid. De menționat este faptul că numărul de polimeri cu fosfor obținuți prin policondensare interfazică lichid-lichid, semnalati în literatură, este redus, cei mai studiați fiind polifosfonații și polifosfații obținuți din fenildiclorfosfonat (fosfat) cu hidrochinonă.

În urma lucrărilor experimentale realizate, s-a ajuns la concluzia că pentru a preveni eventualele reacții secundare competitive (hidroliza diclorurii fosfonice (fosforice), hidroliza grupărilor clor-finale ale oligomerilor intermediari

și hidroliza grupărilor esterice din polimerul înalt molecular), care conduc la scăderea randamentului în polimer și a viscozității inerente, respectiv a masei molare, trebuie corelați riguros principalii factori care influențează reacția propriu-zisă (mediu de reacție, temperatură de reacție, raportul reactanților, agitare, etc). În felul acesta a fost redusă posibilitatea ca aceste reacții secundare să perturbe procesul de policondensare și au fost obținuți polimeri cu mase molare ridicate ( $10^4$ - $10^6$ ). Cele mai mari valori ale maselor molare au fost obținute prin policondensare interfazică în sistem gaz-lichid.

În ultimul subcapitol s-a efectuat o verificare a rezultatelor experimentale obținute prin policondensarea interfazică gaz-lichid a ciclohexildiclorfosfonatului cu bisfenol A, cu rezultatele teoretice obținute prin folosirea unui program "Experimental Design". Acest program a fost folosit pentru a studia influența simultană a diferențelor parametri de reacție (timp de reacție, temperatură de reacție, concentrație NaOH, raportul reactanților) asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului respectiv. În cele mai multe cazuri rezultatele teoretice concordă cu cele practice.

Capitolul III prezintă principalele metode de caracterizare a structurilor sintetizate prin policondensarea interfazică lichid-lichid sau gaz-lichid și anume: caracterizare spectrală (IR,  $^1\text{H}$  - RMN), determinări de mase molare, analiză termogravimetrică, analize DSC pentru determinarea temperaturii de vitrifiere.

Capitolul IV prezintă rezultatele obținute la ignifugarea foliilor din PVC cu unii dintre polimerii sintetizați. Se cunoaște faptul că inflamabilitatea materialelor plastice comercializabile a devenit o barieră fundamentală în căutarea piețelor de desfacere. De aceea s-a încercat ignifugarea foliilor din PVC folosite ca tapet, mochete, îmbrăcăminte interioară a autovehiculelor etc.). Rezultatele sunt superioare celor obținute până în prezent la întreprinderea "Guban" Timișoara, cu  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Capitolul V cuprinde studiile conformaționale ale lanțurilor macromoleculare obținute.

Pregătirea și finalizarea acestei teze de doctorat este rezultatul îndrumărilor competente și sprijinului continuu 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.

Lucrarea nu ar fi fost atât de curând finalizată fără sprijinul direct și competent al dr. **Florin Popescu** și al colegilor dânsului din cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, cărora le exprim marea mea gratitudine.

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, cât și pentru contribuția deosebită la formarea mea profesională.

De asemenea mulțumesc domnului Director dr. ing. **Walter Schmidt** și doamnei dr. ing. **Nicoleta Vâlceanu** pentru înțelegere și sprijin.

Adresez sincere mulțumiri și recunoștința mea colegilor mei apropiați din cadrul Institutului de Chimie Timișoara, în special dr. ing. **Ilia Gheorghe**, dr. ing. **Kurunczi Ludovic**, dr. ing. **Timofei Simona**, chim. **Deheleanu Gheorghe**, care m-au ajutat în mod deosebit în cercetările efectuate.

Aleasă prețuire exprim cadrelor didactice din cadrul Universității "Politehnica" Timișoara - Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, care au contribuit la formarea mea profesională.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei, în mod deosebit surorii mele, pentru înțelegerea de care au dat dovadă și pentru sprijinul direct în finalizarea tezei.

# I. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND POLIMERII ORGANICI CU FOSFOR

Polimerii cu fosfor sunt o clasă foarte importantă a polimerilor, datorită proprietăților pe care le au și anume rezistență la foc foarte mare, plasticitate, proprietăți lubrifiante, stabilitate termică bună. Datorită utilizării lor practice ca și ignifuganți în domeniul materialelor textile, dar și în alte domenii cum ar fi: construcții, transporturi etc, cunoașterea teoriei și mecanismului ignifugării are, pe lângă o importanță teoretică și o importanță semnificativă aplicativă, pentru formularea și sinteza de noi structuri care pot conferi rezistență la foc.

## I.1. TEORIA ȘI MECANISMUL IGNIFUGĂRII

Este un lucru bine cunoscut faptul că, în mod curent, majoritatea polimerilor ard. Noțiunea de inflamabilitate este o noțiune relativă.

În terminologia uzuală<sup>1,2</sup>, se obișnuiește a se numi un material inflamabil, acel material care, în condițiile test se consumă virtual. "Materialele care se autosting" sunt acele materiale care ard o perioadă de timp după înlăturarea flăcării, dar se sting înainte de a se consuma total. Materialele care nu ard în condițiile test, sau se sting atât de repede după înlăturarea flăcării, astfel încât nu se mai poate măsura intervalul de autostingere, se numesc "materiale neinflamabile".

Pentru a aprecia inflamabilitatea materialelor în condiții standard, a fost introdusă noțiunea de "Indice de oxigen" (LOI" Limited oxigen index")<sup>3</sup>. Indicele de oxigen este cantitatea minimă de oxigen dintr-un amestec azot-oxigen care, după aprindere, întreține arderea. Printre proprietățile conferite de prezența fosforului în structura unui polimer, rezistența la flacără a reținut cel mai mult atenția.

Pentru stabilirea mecanismului antiflăcără la polimeri, trebuie avuți în vedere o serie de factori, printre care: compoziția chimică și structura polimerului de bază și a materialului ignifugant.<sup>4</sup>

Deși pentru explicarea acțiunii ignifugante a compușilor fosforului s-au emis o serie de teorii<sup>2,5,7</sup>, E.D.Weil<sup>8</sup> a prezentat ipotezele care par a fi cele mai plauzibile.

S-a dovedit că majoritatea ignifuganților cu fosfor acționează în două faze: faza de condensare și faza de vapori (piroliză).

### **I.1.1. MECANISMUL FAZEI DE CONDENSARE**

Se consideră că aditivii care conțin fosfor încetinesc arderea prin modificarea proceselor de preardere și postardere care au loc în primul rând în faza condensată, conform următoarelor mecanisme:

1. Favorizează formarea cărbunelui, reducând astfel concentrația de volatili inflamabili care conțin carbon. În felul acesta se vor întrerupe procesele de combustie. Formarea cărbunelui are ca efect micșorarea căldurii de transfer de la flăcără la faza condensată, fapt ce va duce la o interferare cu procesele de încălzire și de descompunere.

2. Opresc procesul de oxidare al carbonului la oxid de carbon, descrescând astfel căldura exotermă de reacție.

3. Formează acid fosforic și derivați ai săi, care contribuie la coborârea temperaturii printr-un proces endotermic.

4. Înlăcesc formarea unui strat sticlos sau a unui înveliș lichid protector în faza condensată și micșorează astfel difuzia oxigenului, transferul de masă și căldura între gaz și fazele condensate. Această barieră modifică sau întrerupe procesele de încălzire, oxidare, combustie și propagare.

5. Formează de asemenea, anhidridele acizilor fosforului, care pot acționa ca agenți de deshidratare, frânând astfel degradarea hidrolitică și ușurând formarea cărbunelui.



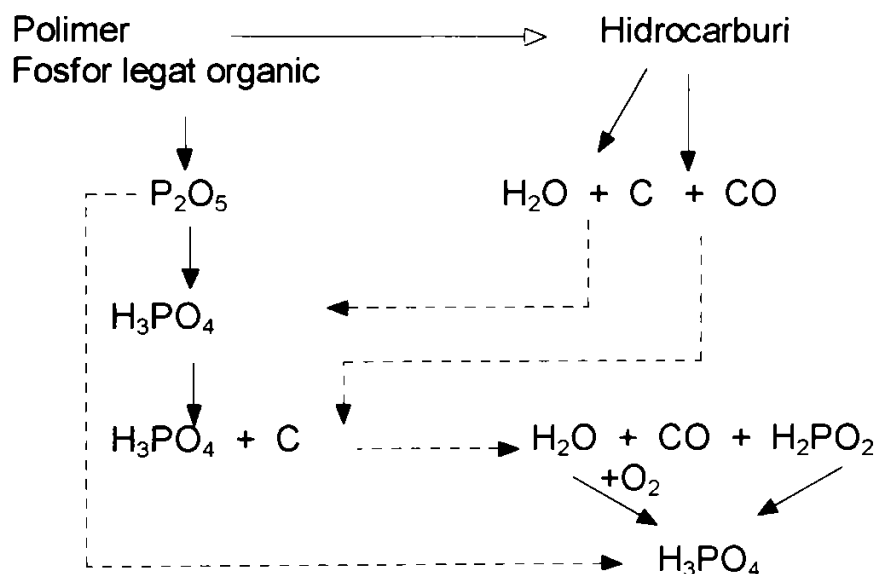
În esență, se consideră că mecanismul de acțiune al aditivilor cu fosfor în faza condensată este o deshidratare acidă.

### I.1.2. MECANISMUL FAZEI DE VAPORI. ACȚIUNEA COMPUȘILOR CU FOSFOR ÎN DESCOMPUNEREA PIROLITICĂ A SUBSTRATULUI

Compușii cu fosfor sunt aproape unici în prevenirea arderii, deoarece reziduul de carbon și fosfor este foarte rezistent la încălziri ulterioare.<sup>9</sup> Pentru prevenirea acțiunii flăcării sunt necesare concentrații de 5-15% compuși cu fosfor. Aceste concentrații relativ mici sugerează un mecanism radicalic.<sup>12</sup>

Compușii cu fosfor influențează stadiul de descompunere pirolitică a substratului, formând în faza de piroliză, pentoxid de fosfor. Acesta are rolul de a deshidrata produșii hidrocarbonați care apar din descompunerea stratului polimeric, îmbogățind astfel în carbon reziduul de piroliză.<sup>10,11</sup> (Schema 1)

Apa formează cu  $P_2O_5$  acid fosforic, care nefiind volatil, la încălzire puternică, trece în acid polifosforic, un agent de deshidratare mult mai energetic.



Schema 1

Se cunoaște faptul că oxidarea carbonului la  $\text{CO}_2$  este o reacție mult mai exotermă ( $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ;  $\Delta H = -94,4 \text{ kcal/mol}$ ) decât oxidarea la CO ( $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ ;  $\Delta H = -26,4 \text{ kcal/mol}$ ), ea fiind reacția care susține arderea prin căldura dezvoltată. S-a constatat însă că prezența fosforului în reziduu de carbon duce la scăderea raportului concentrațiilor  $\text{CO}_2/\text{CO}$  de la 4,5 la aproximativ 0,5, ceea ce permite să se tragă concluzia că în aceste condiții căldura dezvoltată este inefficientă pentru a propaga arderea.

Pentru a optimiza mecanismul fazei de vapori, E.D. Weil<sup>11</sup> a arătat că trebuie determinată temperatura la care fiecare polimer începe să se descompună și apoi să se determine care aditivi cu fosfor se pot volatiliza la o temperatură aproximativ egală cu cea de descompunere a polimerului.

Progrese în obținerea de polimeri aditivați s-au obținut prin încercarea de a combina faza de vapori (relativ volatilă) a ignifuganților cu fosfor, cu faza de condensare (mai slab volatilă) a acestor ignifuganți.

Din aceste câteva noțiuni teoretice asupra principalelor etape ale procesului de ardere a materialelor solide se întrevide modul de realizare a stabilității la flacără, și anume :

- adăugarea de aditivi rezistenți la flacără;
- sinteza unor polimeri care sunt stabili la ardere prin însăși structura lor.

### **I.1.3. ACȚIUNEA ADITIVILOR IGNIFUGANȚI CU FOSFOR ȘI ALTE ELEMENTE ASUPRA POLIMERULUI IGNIFUGAT**

După cum s-a menționat, aditivii ignifuganți acționează asupra substratului solid prin scăderea temperaturii la care începe descompunerea termică.<sup>13</sup> De asemenea, prin descompunerea lor, conduc la scăderea vitezei de piroliză, produsele gazoase rezultate din această descompunere influențând puternic reacțiile în lanț care au loc în etapa de ardere.

Elementele cele mai frecvent întâlnite în aditivii ignifuganți sunt halogenii și fosforul. Combinațiile fosforului acționează de obicei în etapa de piroliză, iar halogenii influențează procesul de ardere atât în faza gazoasă, cât și în faza condensată.<sup>14 16</sup>

Mecanismele de acțiune ale aditivilor care conțin halogen se presupun a fi următoarele<sup>14,16</sup>:

- perturbă procesele de ardere și de propagare prin generarea unor agenți radicalici de întrerupere de catenă;

- înlesnesc formarea unui strat de acizi halogenați, de mare densitate, care va acționa ca o barieră gazoasă între faza condensată și cea gazoasă. În felul acesta, este protejată faza condensată de oxigenul atmosferic, având drept rezultat modificarea proceselor de încălzire și oxidare. În același timp formarea barierei gazoase are și un efect de răcire asupra radicalilor liberi formați, capabili să ducă la autoaprindere;

- formează cărbune prin reacții de hidrogenare, efectul cărbunelui asupra diferitelor procese fiind similar cu cel descris în cazul aditivilor care conțin fosfor.

Alături de aditivii care conțin fosfor și halogen se mai folosesc și alți aditivi care conțin alte elemente ce manifestă acțiuni sinergetice ca de exemplu: fosfor cu sulf, fosfor cu antimoniu, antimoniu cu halogen.<sup>15,17,18</sup>

Studiile efectuate au arătat că modul în care acționează aditivii, precum și existența sinergismului sunt influențate atât de structură, cât și de concentrație.

Prezența în molecula unor ignifuganți a azotului alături de fosfor, reduce necesarul de fosfor.

Levin și Atlas<sup>18</sup> au studiat ignifugarea celulozei și viscozei cu ignifuganți care conțin fosfor și azot, utilizând pentru evaluare indicele de oxigen. S-a arătat că nu există un raport specific N/P la care efectul sinergetic să fie maxim, observându-se în schimb dependența sinergismului de structura ignifugantului și de conținutul în fosfor și azot.

În concluzie, se poate spune că în cazul aditivilor ignifuganți, sinergismul permite utilizarea aditivilor la concentrații joase, evitându-se astfel eventualele efecte negative asupra produselor aditivate.

#### **I.1.4. SINTEZE DE POLIMERI REZISTENȚI LA FLACĂRĂ DATORITĂ STRUCTURII LOR**

Au fost sintetizați polimeri cu fosfor în catenă, care au prin structura lor un caracter ignifugant. O serie de articole referitoare la polimerii cu fosfor în catenă<sup>19,20</sup>, conduc la concluzia că, deși există un număr mare de lucrări referitoare la sinteza acestor polimeri, se cunosc doar puține exemple de polimeri cu fosfor în catenă cu aplicație comercială, față de numărul mare de aditivi cu rezistență la flacără folosiți. Acest lucru se datorează în primul rând costului lor ridicat.

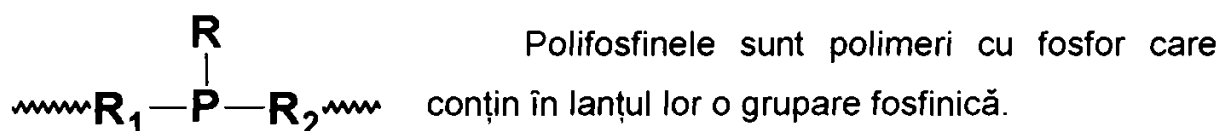
#### **I.2 CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND TIPURILE DE POLIMERI ORGANICI CU FOSFOR**

Polimerii organici cu fosfor în catenă sunt cunoscuți, după cum s-a văzut mai ales datorită rezistenței lor deosebite la flacără. Efectul lor ignifugant depinde în primul rând de conținutul în fosfor, dar foarte importante sunt și efectele structurale. Fosforul poate fi introdus în polimer sub diferite forme ale combinațiilor sale: fosfiți, fosfoniți, fosfinoxizi, fosfonați, sau fosfați.<sup>19,21-23</sup> În general, fosforul se aseamănă cu carbonul în ceea ce privește electronegativitatea și numărul de coordinare, care este 4; de aceea incorporarea fosforului într-un polimer organic modifică puțin proprietățile sale fizice. În afară de aceasta, flexibilitatea legăturii P-C se aseamănă mai mult cu legătura C-C, decât cu legăturile O-C, S-C, sau N-C. Cu toate acestea, în fosforul tetracoordinat, două legături pot fi angajate în scheletul de bază, a treia putând exista ca și grupare acidă. Astfel, o mică fracție a acestor unități influențează proprietățile finale ale polimerului. Aceasta este prima proprietate distinctă utilizată în chimia polimerilor. A doua proprietate se referă la capacitatea compușilor cu fosfor de a reduce inflamabilitatea. Efectul lor ignifugant depinde în primul rând de conținutul în fosfor, dar foarte importante sunt și efectele structurale. Este necesar un procent în jur de 8-15% P, procent care poate fi mult diminuat dacă polimerul conține și halogen. De asemenea,

fosforul poate forma cu oxigenul sau azotul structuri polimerice cu lanțuri lungi. Polifosfații (cu legături P-O-C) s-au dovedit a fi mult mai puțin stabili la hidroliză, față de polifosfonați (cu legături P-C). O clasă foarte importantă este și cea a polimerilor cu fosfor și azot, respectiv polifosfazene<sup>24-26</sup> și poliamide, poliimide cu fosfor<sup>27-30</sup>, polimeri care s-au remarcat prin deosebita lor rezistență la flacără, precum și prin stabilitate mare la hidroliză.

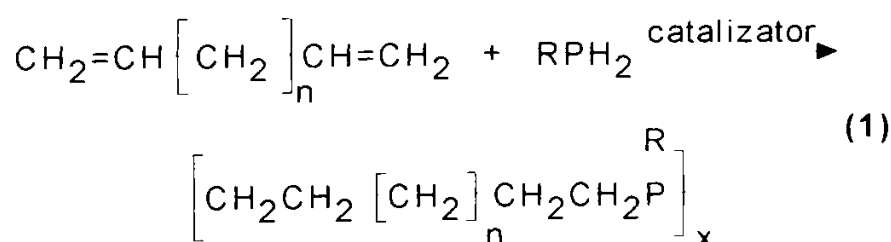
În această parte a lucrării sunt prezentate, pe scurt, cele mai semnificative date de literatură referitoare la principalele tipuri de polimeri organofosforici și metodele lor de obținere, insistându-se asupra polifosfonaților și polifosfaților, datorită importanței practice mai mari a acestor clase de polimeri.

### I.2.1. POLIFOSFINE

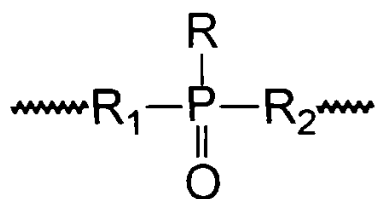


Polifosfinele se pot obține prin inserarea unui grup fosfinic într-un polimer, ca de exemplu, prin reacția polistirenului clormetilat cu dialchil sau diaril fosfine. Polimerii obținuți se folosesc ca și liganzi.<sup>31</sup>

Polimeri cu legături fosfinice în lanț se mai pot obține prin adiția fosfinelor primare la diene neconjugate (reacția 1), când se obțin materiale solide sau lichide, cu temperatură de topire scăzută și masă molară mică.<sup>32</sup>



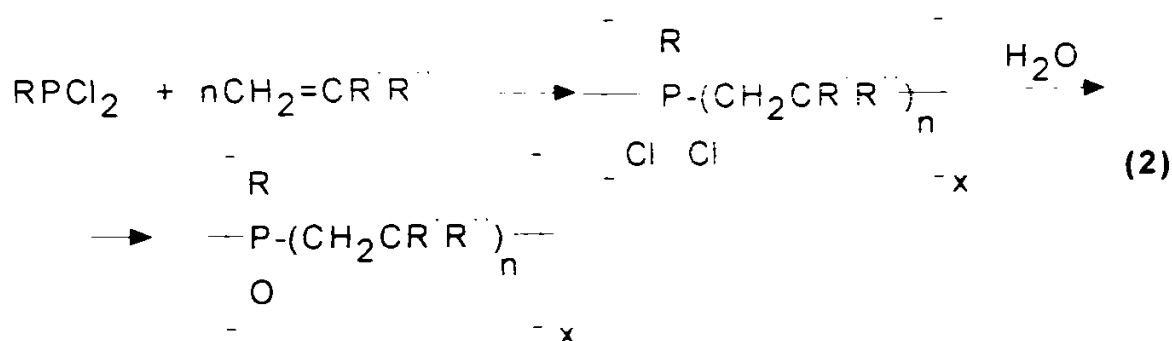
## I.2.2. POLIFOSFINOXIZI



Cea mai importantă proprietate a polifosfinoxizilor este stabilitatea lor mare la temperatură și hidroliză.

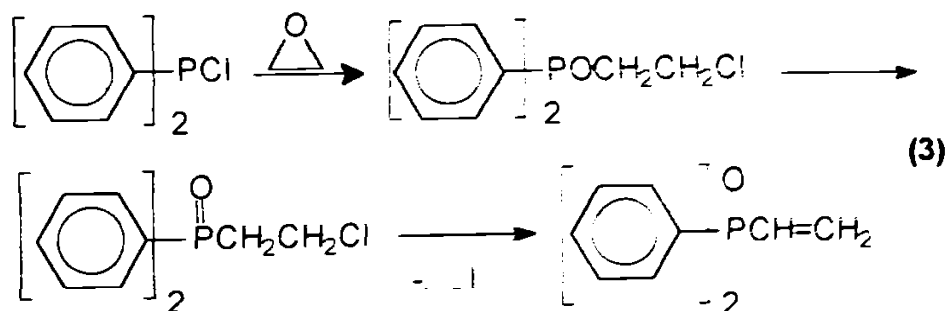
### I.2.2.1. POLIFOSFINOXIZI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE

Prin copolimerizarea radicalică a dicloralchil(aryl)fosfinelor cu olefine se obțin polidiclorfosfani, care prin hidroliză trec în polifosfinoxizi.<sup>33</sup> (reacția 2)



Pentru R= fenil, s-au obținut termoplaste cu rezistență la alungire de 31 MPa, care se folosesc la ignifugarea polistirenului.<sup>34</sup>

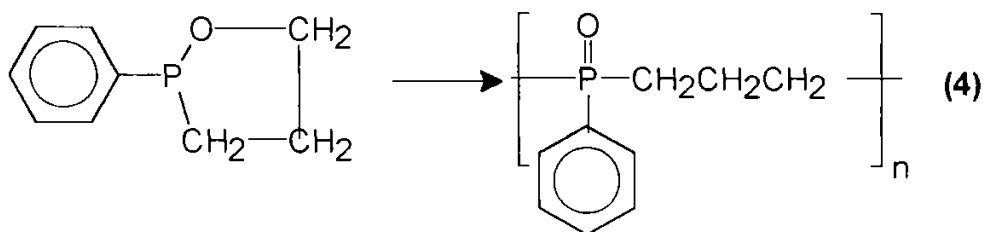
Homo - sau copolimeri fosfinoxidici se pot obține și prin polymerizarea vinilfosfinoxidului, care se obține din difenilclorfosfină, în două etape<sup>35</sup> (reacția3)



Acest monomer polimerizează cu inițiatori radicalici sau anionici și dă un produs cu masă molară mare.<sup>36</sup>

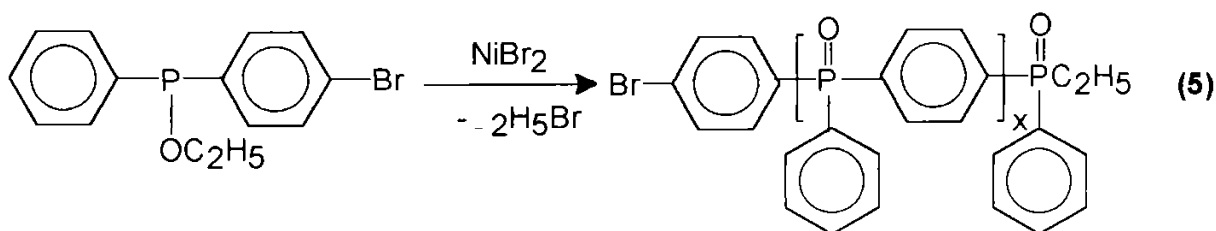
### 1.2.2.2. POLIFOSFINOXIZI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE CU DESCHIDERE DE CICLU

S.Kobayashi<sup>37</sup> a obținut polifosfinoxizi cu masă molară relativ mare, prin polimerizarea cationică cu deschidere de ciclu a fosfinitilor ciclici (reacția 4)



### 1.2.2.3. POLIFOSFINOXIZI OBȚINUȚI PRIN REACȚII DE TIP ARBUZOV

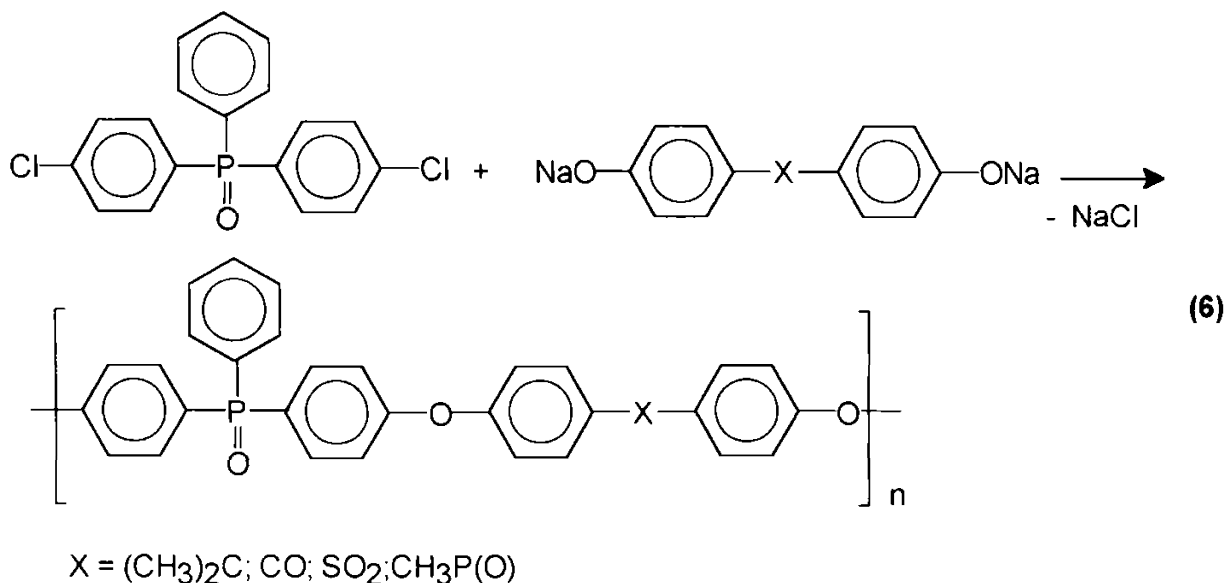
Polifosfinoxizii aromatici au fost obținuți prin reacția de tip Arbuzov a bromfenilfosfinitului.<sup>38</sup> (reacția 5)



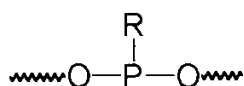
Acest polimer este folosit pentru ignifugarea polietilentereftalatului.

### 1.2.2.4. POLIFOSFINOXIZI OBȚINUȚI PRIN POLICONDENSARE

Polieteri aromatici care conțin structuri fosfinoxidice se pot obține cu succes prin policondensare interfazică, conform reacției.<sup>39</sup> (reacția 6)

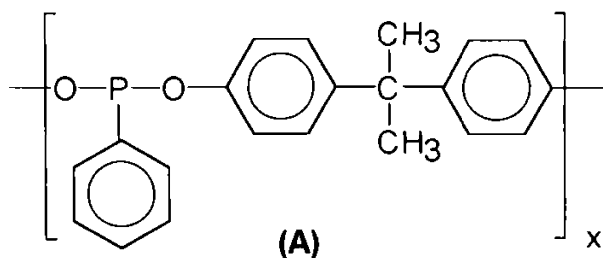


### I.2.3. POLIFOSFINIȚI SAU POLIFOSFONIȚI

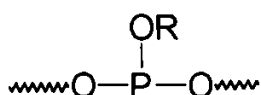


Această clasă a compușilor fosforului prezintă, ca și polifosfinele, o pereche de electroni neparticipanți la fosfor, ceea ce conferă instabilitate la oxidare.

Oligomerul fosfonit obținut din diclorfenilfosfonit, este folosit ca și antioxidant <sup>40</sup>. (A)



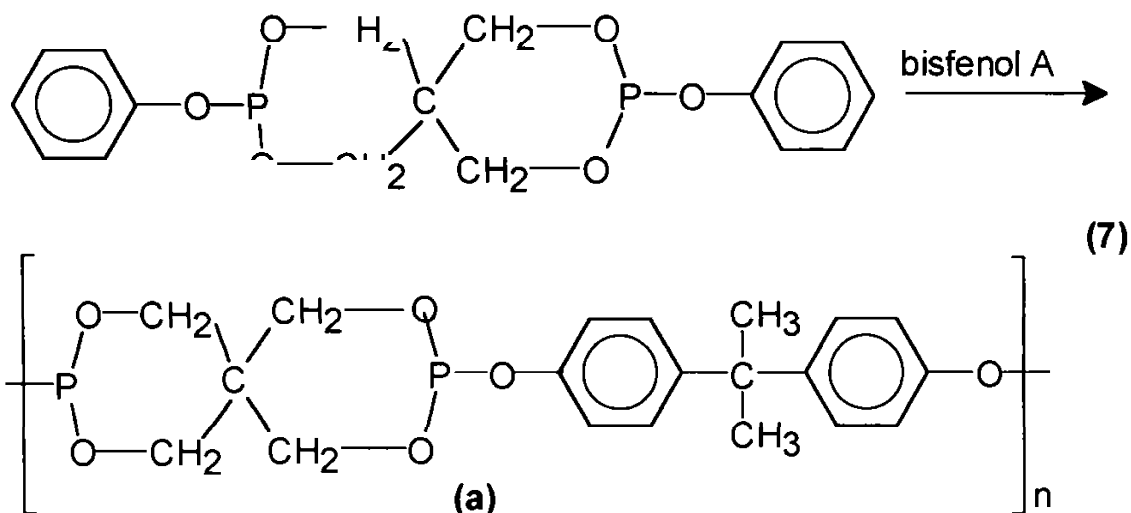
### I.2.4. POLIFOSFIȚI



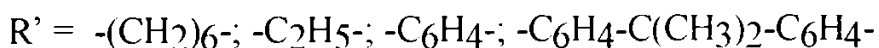
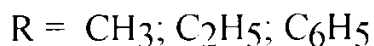
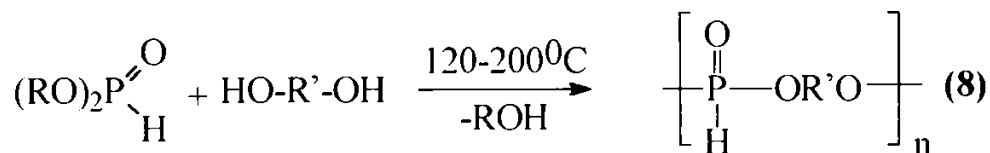
Polifosfiții se obțin prin transesterificarea trialchilfosfiților cu dioli, ca de exemplu dipropilenglicol.

Folosind pentaeritritdifosfit ca monomer se obțin structuri polimerice de forma. <sup>41</sup> (7a)(reacția 7)

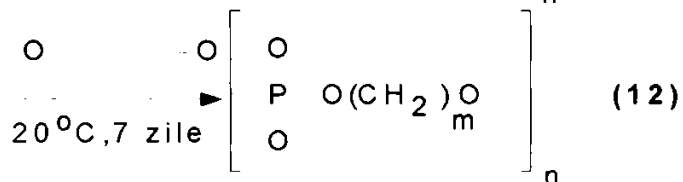
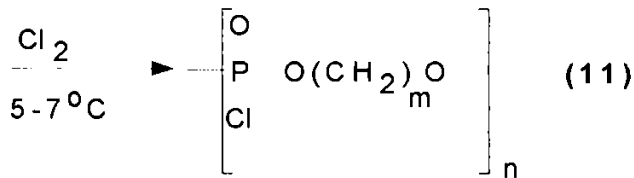
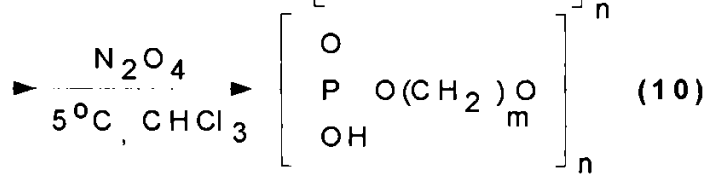
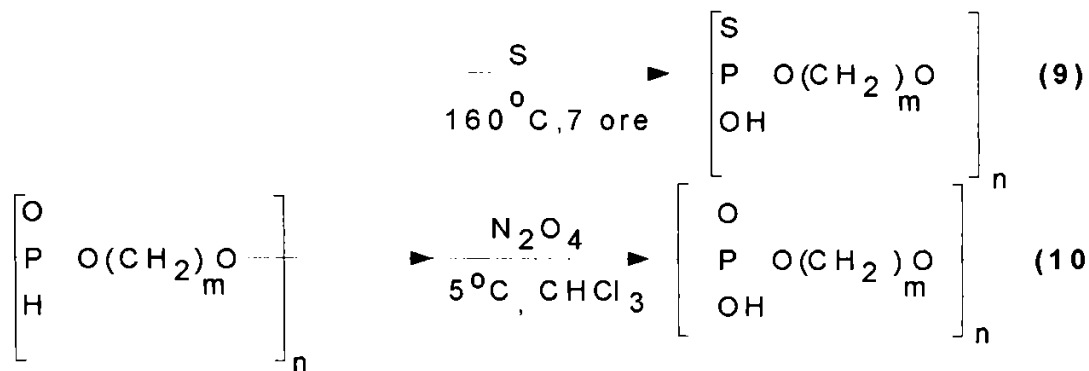




Polifosfiții numiți și polihidrogenfosfonați se obțin prin condensarea dialchil-sau diaril fosfiților cu dioli alifatici, ca de exemplu hexametilendiol<sup>42</sup>, glucozide<sup>43</sup>, precum și cu dioli aromatici ca: rezorcină<sup>45</sup>, hidrochinonă<sup>46</sup>, bisfenol A<sup>47</sup>, conform reacției :(reacția 8)

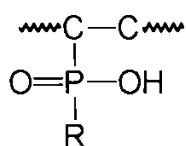


Importanța mare a polihidrogenfosfonaților este aceea că, datorită reactivității mari a legăturii P-H, pot fi transformați în alți polimeri de mare utilitate, cum ar fi polimeri cu structuri alchilen fosfatice, similare cu ale acizilor nucleici.<sup>44,48-50</sup> (reacțiile 9-12)

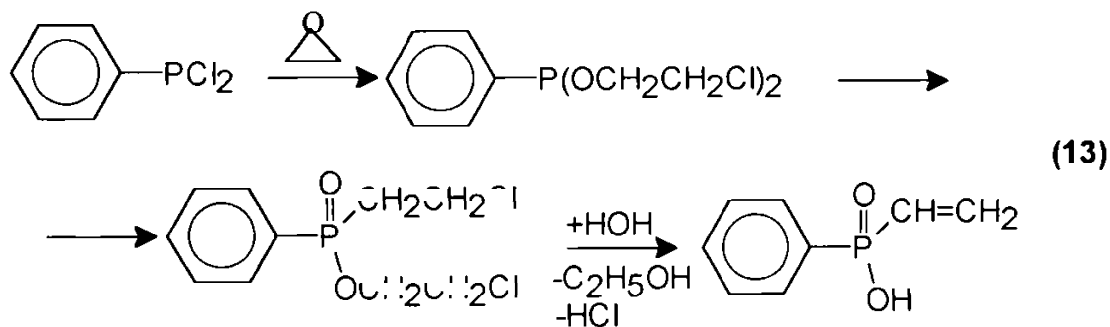


OH

### I.2.5. POLIFOSFINAȚI



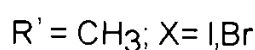
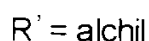
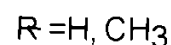
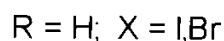
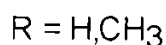
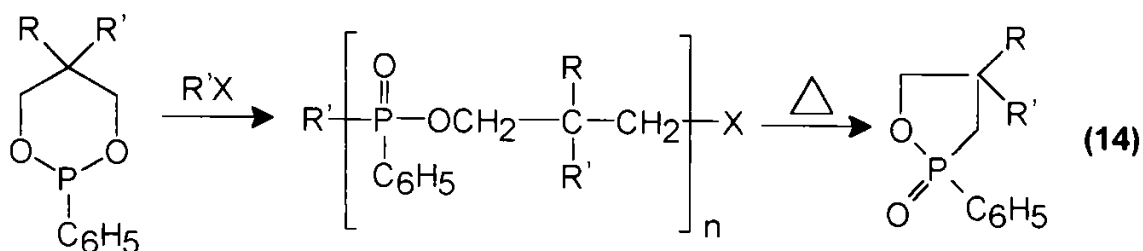
Structurile de tip fosfinat conferă ignifuganță fibrelor poliesterice. Esterii acidului fenilvinilfosfinic pot fi polimerizați cu inițiatori radicalici, formând polimeri cu masă moleculară mare. Monomerii se prepară din fenildiclorfosfină<sup>51</sup>:(reacția 13)



Acidul polivinilfosfinic este folosit pentru tratarea de suprafață a plăcilor fotolitografice.<sup>52</sup>

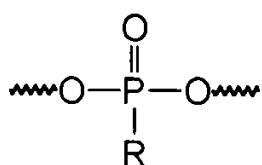
A fost studiată intens reacția de obținere a polifosfinaților prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a trimetilenfosfoniților ciclici, precum și reacția de depolimerizare a polifosfinaților rezultați la fosfinați ciclici.<sup>53,54</sup>

(reacția 14):



## I.2.6. POLIFOSFONAȚI

### I.2.6.1. POLIFOSFONAȚI OBȚINUȚI PRIN REACȚII DE POLICONDENSARE

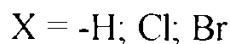
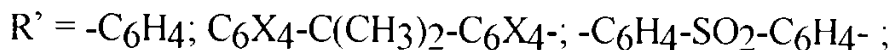
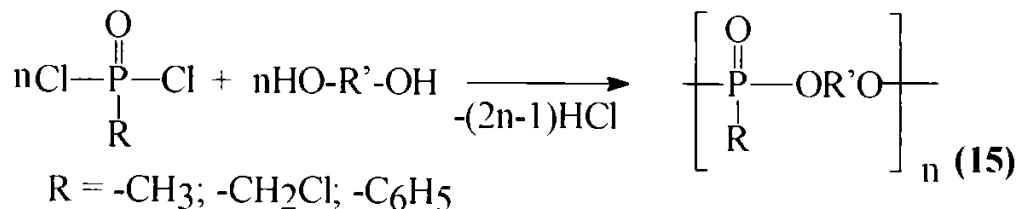


Polifosfonații sunt o clasă importantă a polimerilor cu fosfor în catenă, care conțin în lanț grupări "fosfonat" :

Metoda uzuală de sinteză a poliesterfosfonaților este cea a policondensării derivaților acidului fosfonic cu diferiți compuși difuncționali (dioli, diamine, etc.)

#### I.2.6.1.1. Policondensarea diclorurilor acidului fosfonic cu dioli

Una dintre cele mai cunoscute metode de obținere a poliesterfosfonaților este cea a policondensării diclor alchil(aril) fosfonaților cu dioli. (reacția 15)



Policondensarea diclorurilor fosfonice RP(O)Cl<sub>2</sub> cu dioli aromatici conduce la polimeri cu importanță comercială, mai ales în cazul folosirii diclorfenilfosfonatului.

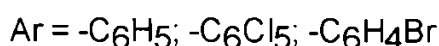
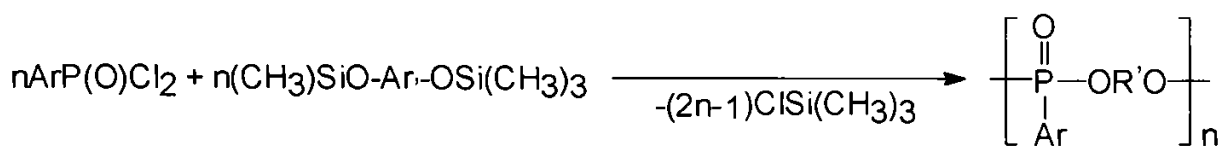
Reacția (15) se poate desfășura în masă, sub atmosferă de azot, la o temperatură mare (150-300<sup>0</sup>C)<sup>55-59</sup>. Folosirea unor catalizatori, ca de exemplu MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub><sup>60,61</sup>, staniu metalic<sup>62</sup>, sau AlCl<sub>3</sub><sup>63</sup> accelerează reacția și reduc temperatura la 100-200<sup>0</sup>C.

Reacția (15) se poate desfășura și în soluție, în prezența unui acceptor de acid clorhidric (de exemplu o amină terțiară) și a catalizatorilor CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>.<sup>64-66</sup>

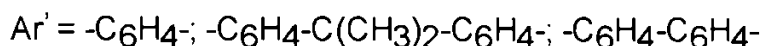
Se pot obține rezultate foarte bune și prin procedeul policondensării interfazice<sup>67-69</sup>; reacția are loc la temperaturi scăzute (aproximativ 0<sup>0</sup>C) și se obțin polifosfonați cu viscozități inerente ridicate (1,2-1,6 dl/g)<sup>70,71</sup>, viscozități care corespund unor mase molare de ordinul 10<sup>4</sup>.<sup>72</sup> În cazul folosirii diolilor alifatici se obțin produse viscoase, probabil datorită reacțiilor secundare care au loc.<sup>69,73</sup> Diolii alifatici condensează de obicei cu bazele.<sup>74</sup>

Viscozități inerente mult mai mari (2,63 dl/g) s-au obținut de către L.Elizalde<sup>75</sup>, prin procedeul policondensării în fază solidă a sărurilor de potasiu ale bisfenolului A cu diclorfenilfosfonat, fără solvent, cu ultrasunete (25 MHz).

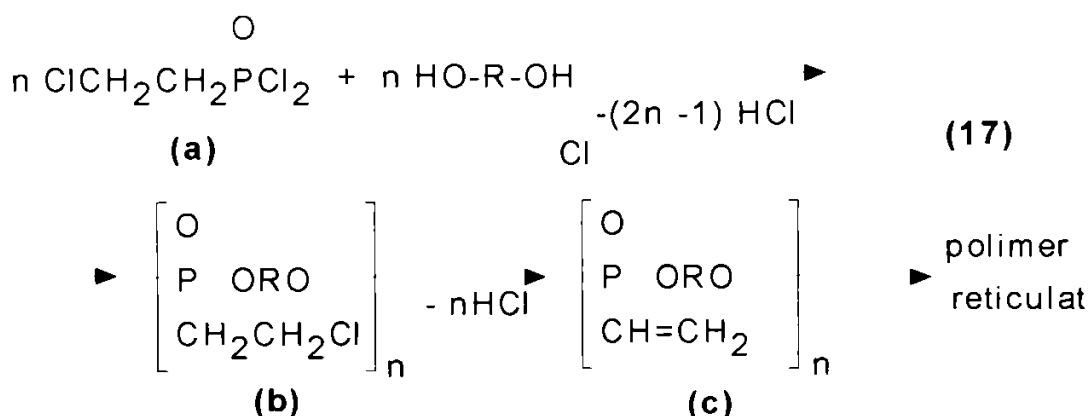
Utilizând bisfenoli sililați, H.Kricheldorf<sup>76</sup> a obținut poliariilfosfonați la temperatură ridicată (120-280<sup>0</sup>C) și cu mase molare de ordinul M<sub>w</sub> = 2 x 10<sup>4</sup> (reacția 16)



(16)



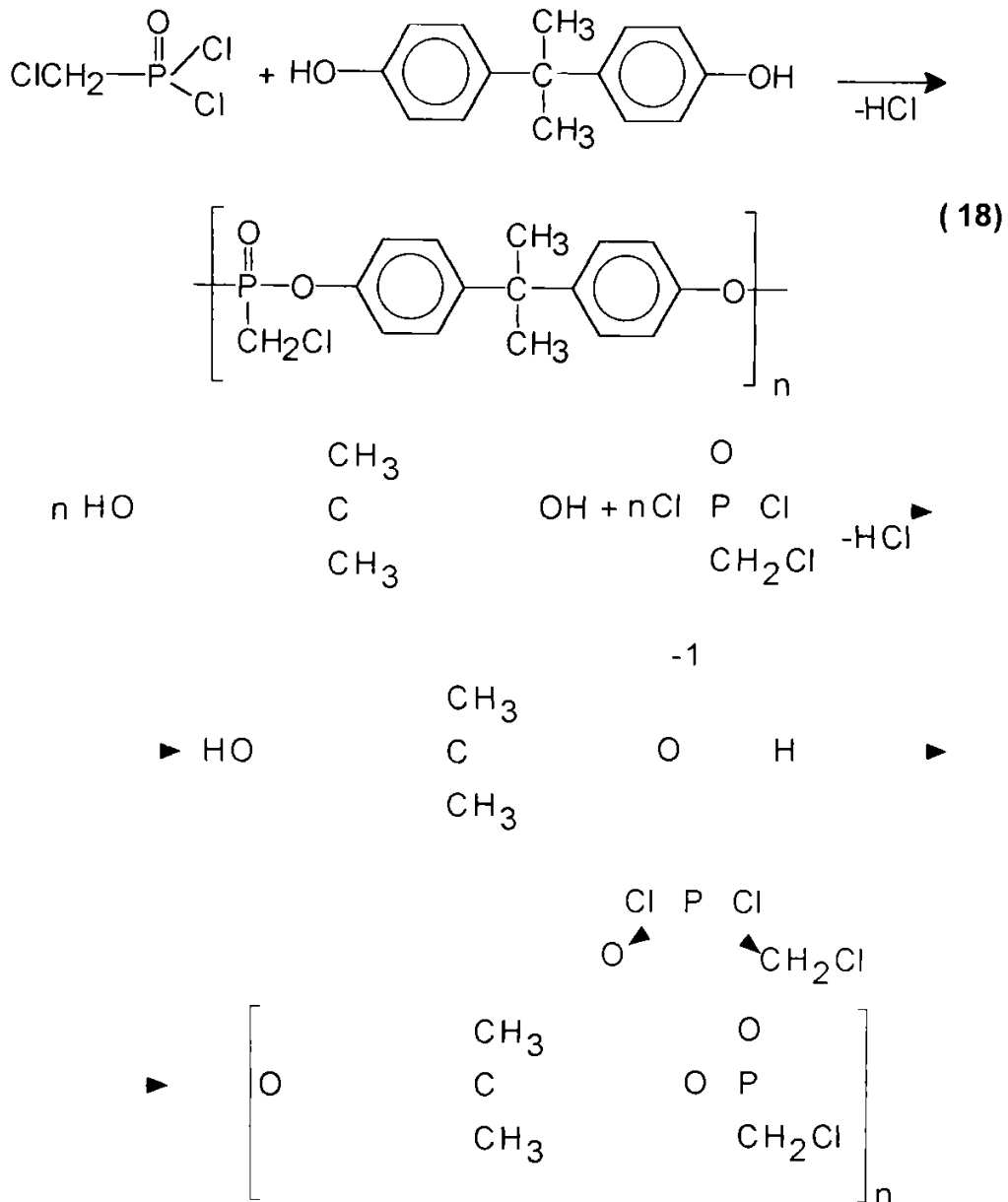
Polifosfonații care conțin grupări halogenoalchilice (17b) pot fi convertiți în polimeri nesaturați, care pot fi ușor reticulați cu inițiatori radicalici tipici.<sup>77</sup> (reacția 17)



Policondensarea diclorurilor fosfonilice nesaturate (de exemplu cu grupări vinil<sup>78</sup>, alil<sup>79,80</sup>, dienil<sup>81</sup>) conduce tot la oligomeri nesaturați de tipul (17c).

### ***Mecanismul reacției de policondensare a diclorfosfonaților cu dioli***

Natansohn și colaboratorii<sup>56,57</sup> au studiat mecanismul policondensării bisfenolului A cu diclorura clormetilfosfonică. Reacția a fost condusă în tubul de măsură al spectrofotometrului de RMN. (reacția 18)



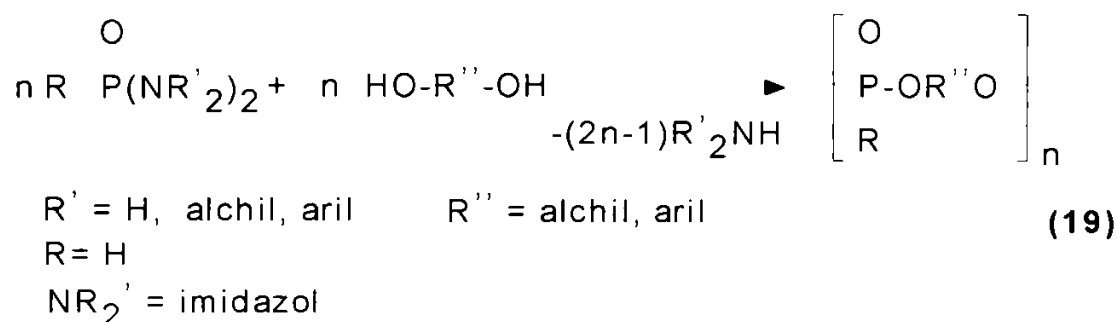
Schema2

Mecanismul reacției de policondensare este reprezentat în Schema 2. Reacția de policondensare dintre bisfenolul A și diclorura clorometilfosfonică este în esență o reacție de esterificare ce decurge prin atacul nucleofil al diolului asupra compusului cu fosfor. Chiar dacă în compusul  $\text{ClCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  fosforul posedă un octet complet de electroni în stratul său exterior, el poate accepta cu ușurință mai mulți electroni în orbitalii  $d$ , dacă este atacat de un agent nucleofil. În această reacție, perechea de electroni neparticipanți ai agentului nucleofil (bisfenolul A) atacă atomul cu deficit de electroni al

agentului electofil (diclorura clorometilfosfonică) și formează o nouă legătură cu acesta. În acest atac, energia potențială a sistemului atinge un maxim, în timp ce moleculele care se ciocnesc își pierd energia cinetică și se contopesc într-o stare de tranziție tensionată a legăturii incomplete. Aceasta se transformă apoi prin formarea de noi legături complete între centrele inițiale cu eliminarea unei grupe fugace. Molecula formată este doar un intermediar, care trece apoi în alte molecule printr-o a doua stare de tranziție și reacția continuă până la formarea produsului final.

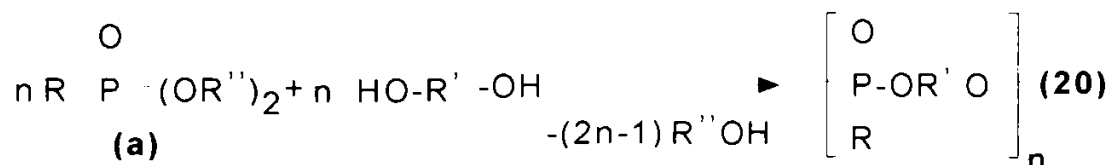
### 1.2.6.1.2. Policondensarea fosfonamidelor cu dioli

Poliesterfosfonați se pot obține și prin policondensarea fosfonamidelor cu dioli alifatici sau aromatici<sup>82,83</sup> (reacția 19)



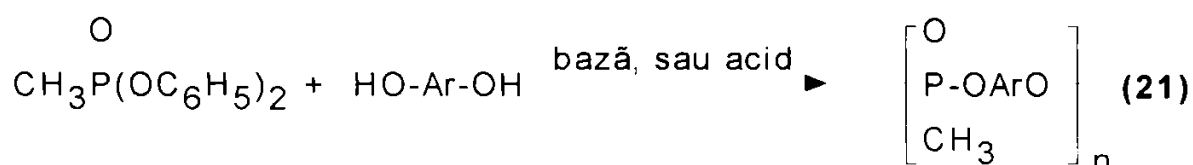
### 1.2.6.1.3. Politransesterificarea fosfonaților cu dioli

Politransesterificarea monomerilor fosfonați **(20a)** cu dioli este folosită de asemenea pentru obținerea de polifosfonați<sup>84-86</sup> : (reacția 20)



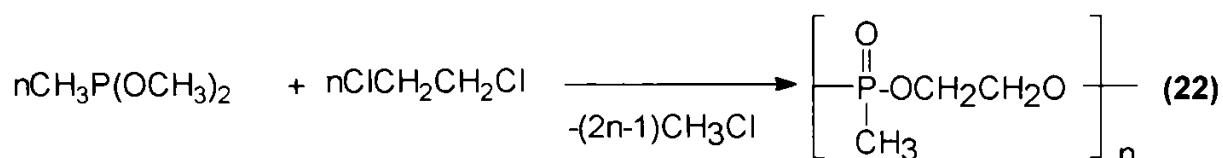
Reacția se desfășoară fără solvent, la temperaturi ridicate (150-300°C) și cu catalizatori MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, sau compuși bazici, obținându-se polimeri cu mase molare mari, M<sub>n</sub> = 2,7x10<sup>4</sup>.

În compusul (20a) R poate fi o grupare vinilică sau alilică.<sup>87</sup> Transesterificarea dialchilfosfonaților (20a) (R''=aril) cu dioli este de obicei împiedicată de reacții secundare; în majoritatea cazurilor fosfonatul este un agent de alchilare. Aceste probleme nu mai apar în cazul condensării diarilfosfonaților (20a) (R'' = aril), când se obțin de obicei polimeri înalt moleculari.<sup>88,89</sup> (reacția 21)



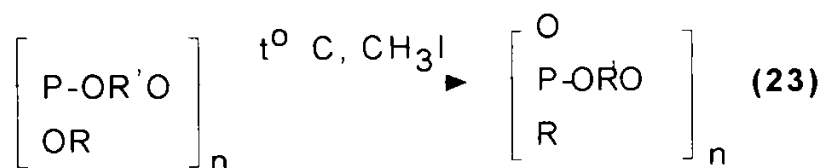
#### 1.2.6.1.4. Politransalchilarea fosfonaților cu dioli

O altă metodă de obținere a polifosfonaților este cea a condensării dimetilfosfonaților cu dioli, când se obțin oligomeri folosiți la ignifugarea polietilentereftalatului<sup>90</sup> (reacția 22)



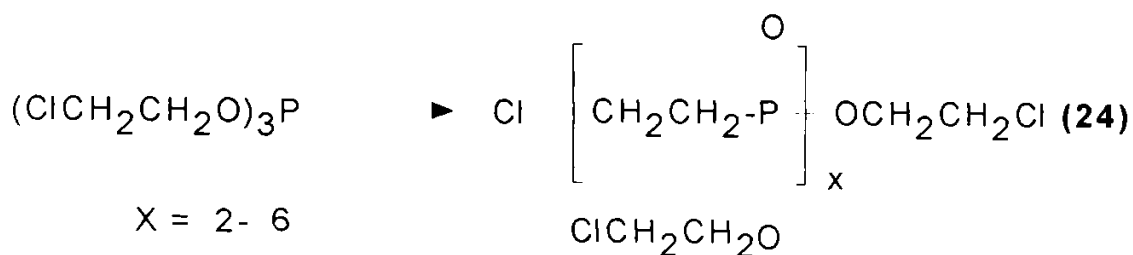
#### 1.2.6.1.5. Reacții de tip Arbuzov

Polifosfiți obținuți prin transesterificarea diolilor cu trialchilfosfiți, pot fi transformați printr-o rearanjare de tip Arbuzov, în polifosfonați, fie termic<sup>91,92</sup>, fie în prezența halogenurilor de alchil<sup>93</sup>. (reacția 23)



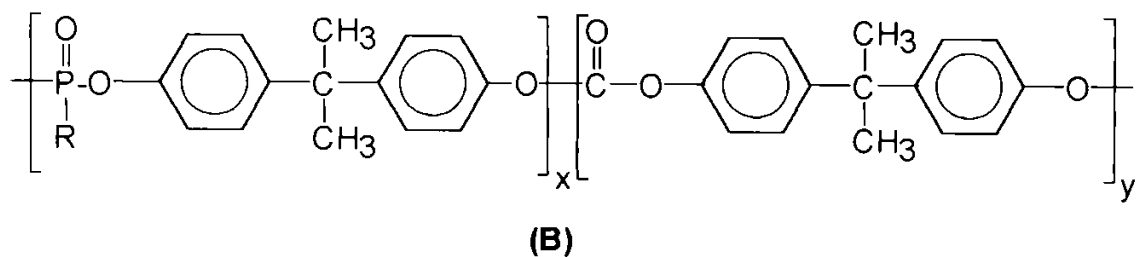


Un oligomer ignifugant cu importanță industrială este și cel obținut prin rearanjarea de tip Arbuzov a tris(2-cloretil)fosfitului<sup>94</sup>.(reacția 24)

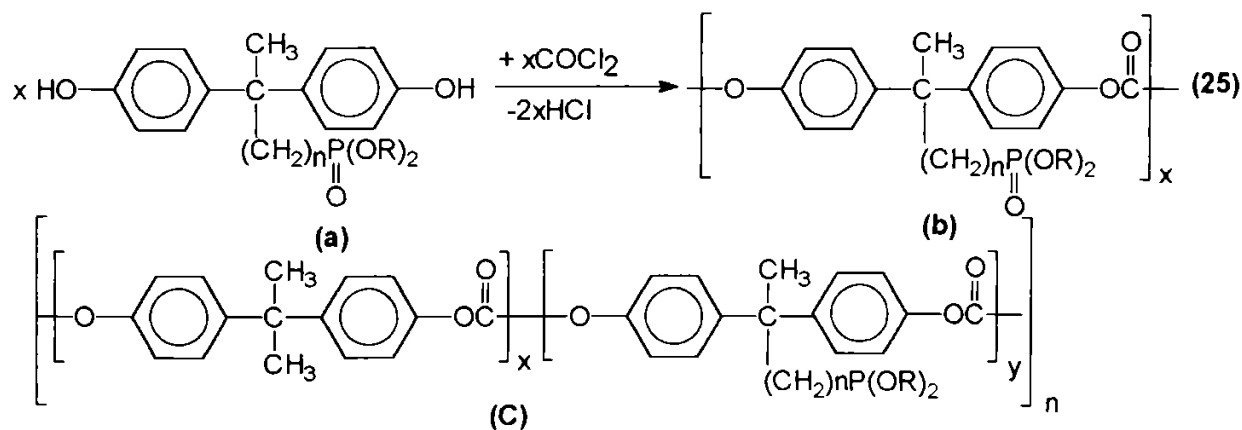


### 1.2.6.1.6. Policondensarea fosfonaților cu fosgen și bisfenol A

Copolimerii obținuți prin copolicondensarea fosfonaților cu fosgen și bisfenol A(**B**), s-au dovedit a avea o rezistență la foc deosebită.<sup>95,96</sup>

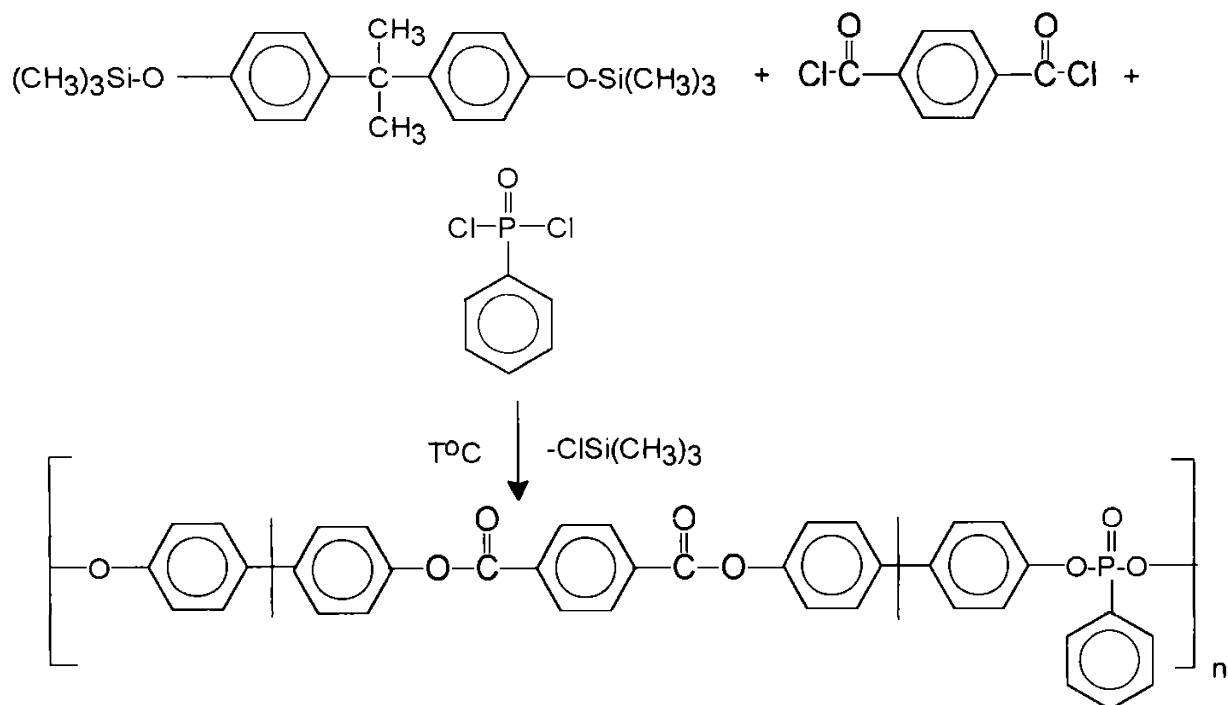


O clasă interesantă de polimeri cu rezistență la foc foarte bună, este cea a polycarbonaților (**25b**) obținuți prin reacția dintre dialchilbisfenolfosfonat (**25a**) și fosgen (reacția25) și copolimerii (**C**) obținuți din bisfenol A, fosgen și dialchilbisfenolfosfonați.<sup>99,100</sup>



### 1.2.6.1.7. Copoliesteri ai acidului tereftalic cu bisfenol A și diclofosfonați

H.R.Kricheldorf și colaboratorii<sup>97,98</sup> au sintetizat copoliesteri prin copolicondensarea termică a bis(trimetilsilil)bisfenol A cu clorură de tereftaloil și fenildiclorfosfonat. Copoliesterii obținuți au rezistență la foc bună. (Schema 3)



Schema 3

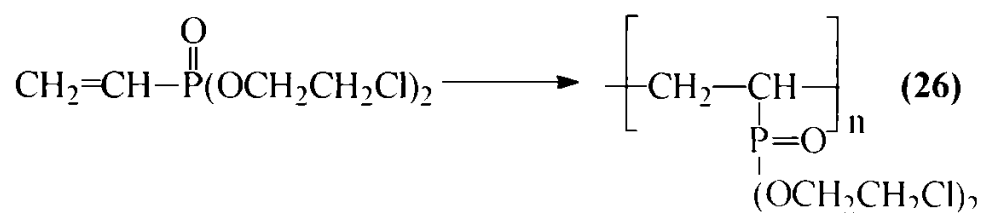
### 1.2.6.2. POLIFOSFONAȚI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZAREA COMPUȘILOR ORGANOFOSFONICI NESATURAȚI

Prin polimerizarea compușilor organofosfonici nesaturați se obțin polimeri cu catenă hidrocarbonată și fosfor în grupările laterale. Capacitatea de a forma polimeri analogi sticlei, cu proprietăți fizico-mecanice bune, este specifică mai ales esterilor fosfonici, datorită stabilității legăturii P-C și a scheletului esterilor acizilor fosfonici.

### 1.2.6.2.1. Polivinilfosfonați

E.D.Weil<sup>101</sup> a arătat că este dificil de înțeles inerția la polimerizare a monomerilor fosfonici. Randamentul de obținere al polimerilor, gradul de polimerizare și structura copolimerilor sunt independente de concentrația inițiatorului în limite largi. Studiind polimerizarea monomerilor vinilici, Weil a arătat că nu este posibilă polimerizarea cationică a compușilor cu fosfor tri- și tetracoordinat, deoarece în acești compuși efectul donor puternic al grupărilor cu fosfor determină formarea unor compuși stabili cu acizii Lewis. Totuși, când la atomul de fosfor sunt grefați substituenți voluminoși, sau grupări puternic atrăgătoare de electroni, stabilitatea complexilor cu acizii Lewis poate scădea așa de mult încât să permită reacții de polimerizare și copolimerizare.

Vinilfosfonații polimerizează rapid în prezența catalizatorilor anionici, rezultând polimeri solizi. Singurul impediment care limitează polimerizarea este existența unei grupări metilenice la atomul de fosfor din monomer. Polimerizarea radicalică a bis(2-cloretil)vinilfosfonatului conduce la polimeri cu aplicabilitate industrială<sup>103,104</sup>. (reacția 26)



Acidul  $\alpha$ - fenilvinilfosfonic poate fi polimerizat în condiții radicalice<sup>105</sup>. El poate fi copolimerizat cu acrilonitril și metacrilat de metil, formându-se polimeri cu efecte anticarie.<sup>106</sup> Copolimerizarea vinilfosfonaților care conțin și halogen prezintă, de asemenea, o mare importanță în domeniul ignifugărilor<sup>107</sup>

### 1.2.6.2.2. Polialilfosfonați

O categorie importantă de polimeri sunt cei pe bază de esteri alilici și metalilici ai acidului fosfonic.

A.D.Toy<sup>109,110</sup> a constatat că asupra capacității de polimerizare a esterilor alilici și metalilici ai acidului fosfonic, acționează următorii factori:

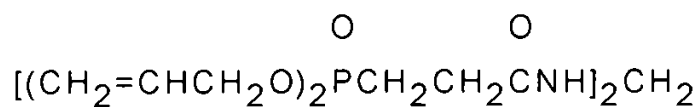
- a. Dimensiunea substituentului la atomul de fosfor
- b. Caracterul electric al acestui substituent

a. În seria polimerilor esterilor alilici ai acidului alchilalilfosfonic de forma  $RP(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$ , unde  $R = H, CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ , doar pentru  $R=H$  se obțin polimeri sticloși cu proprietăți bune: transparentă, duritate, rezistență la flacără. O dată cu creșterea dimensiunii radicalului se obțin geluri polimere.

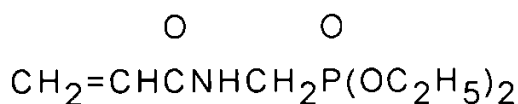
b. Influența polarității se manifestă prin faptul că se formează polimeri sticloși doar în cazul substituenților mai electronegativi decât gruparea  $CH_3$ , ca de exemplu : i-butenil,  $C_6H_5$ ,  $CH_2$  etc.

Polidialchilfenilfosfonatul prezintă proprietăți mecanice și ignifugante bune, dar este foarte scump<sup>108</sup>. S-a impus de asemenea, folosirea polimerilor pe bază de dialil-2-cianoetilfosfonat pentru ignifugarea hainelor militare din bumbac<sup>102</sup>.

Au fost sintetizați alilfosfonacrilamide solubile în apă de tipul (E) și (F), prin a căror polimerizare în soluție s-au obținut aditivi folosiți la ignifugarea bumbacului<sup>111,112</sup>.



(E)



(F)

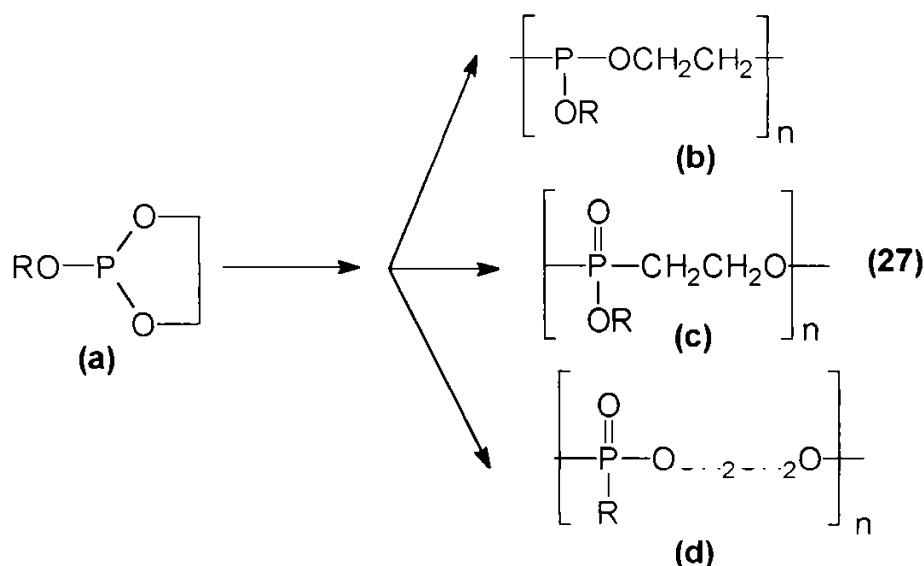
### ***1.2.6.3. POLIFOSFONAȚI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE CU DESCHIDERE DE CICLU***

Polimerizarea cu deschidere de ciclu a compușilor ciclici cu fosfor (tri- și pentalent) a fost îndelung studiată<sup>113-116</sup>. Obținerea structurilor de tip polifosfonat depinde de condițiile de polimerizare și de tipul de catalizatori

utilizați (anionici<sup>117,118</sup>, sau cationici<sup>119</sup>), precum și de structura monomerilor ciclici cu fosfor trivalent<sup>120,121</sup> sau pentavalent<sup>122</sup>.

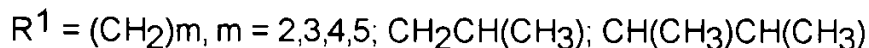
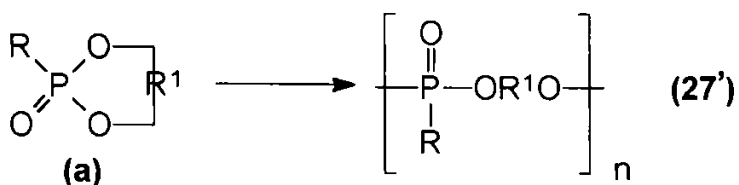
Astfel, structura polimerului rezultat prin polymerizarea cu deschidere de ciclu a monomerilor ciclici ai fosforului trivalent, depinde de condițiile de polymerizare.<sup>119,120</sup> (reacția 27)

Structura polimerilor rezultați prin polymerizarea 2-alcoxi-1,3,2-dioxafosfolanului (**27a**) este determinată de condițiile de reacție.<sup>120,121</sup>



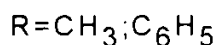
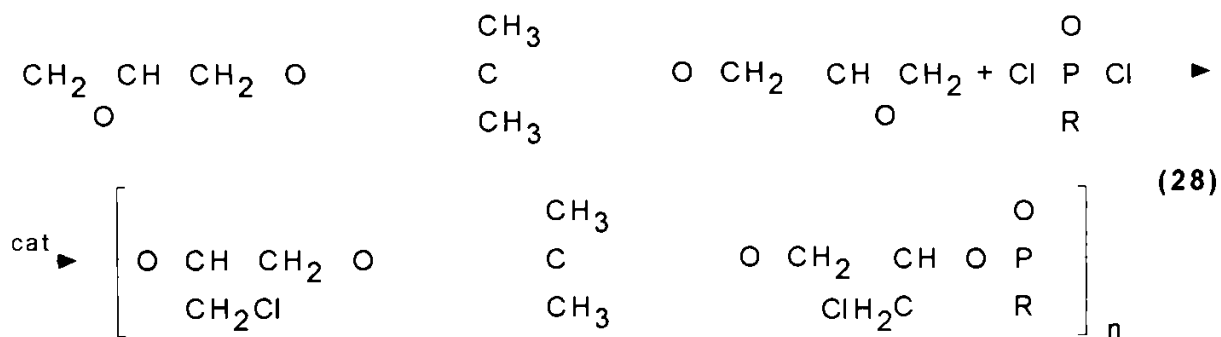
De obicei se formează polimeri cu unități diferite în lanț, dar prin respectarea strictă a unor condiții de reacție se pot obține polimeri în care să predominie doar o structură. Astfel, structuri de tipul (**27b**), respectiv de polifosfiți, se obțin prin oligomerizarea spontană, în prezența litiului sau a sodiului metallic, la  $-78^{\circ}\text{C}$ . Structuri de tipul (**27c**), respectiv de polifosfați, se obțin prin polymerizarea catalizată de halogenuri de alchil sau  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ , în timp ce structuri de tipul (**27d**), respectiv, polifosfonați, se formează prin folosirea acizilor Lewis ca și inițiatori.

Compușii ciclici ai fosforului pentavalent cu 5-6-8 membri (**27'a**) pot suferi, de asemenea o polymerizare cu deschidere de ciclu, inițiată prin mecanism anionic, în prezența sodiului sau alchil metalelor ca de exemplu  $(n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Zn}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ ,  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ . Se obțin polifosfonați cu mase molare scăzute.<sup>122</sup> (reacția 27')



#### 1.2.6.4. SINTEZA POLIFOSFONAȚILOR PRIN REACȚIILE DE ADIȚIE ALE BISEPOXIZILOR CU DICLORFOSFONAȚI

Recent<sup>123-125</sup> au fost efectuate noi sinteze ale polifosfonaților conținând atât atomi de fosfor, cât și de halogen în lanțul polimeric, prin reacția de poliadiție a bisepoxizilor cu diclorfosfonați, folosind săruri cuaternare de amoniu ca și catalizatori (reacția 28)



#### 1.2.6.5. UTILIZAREA POLIFOSFONAȚILOR

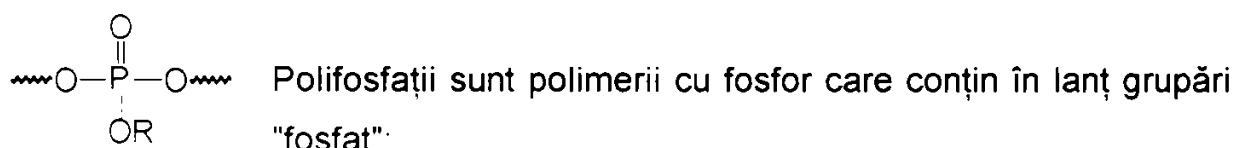
Industria utilizează compușii ignifuganți pentru tratamente de suprafață, sau pentru aditivarea polimerilor inflamabili.

Polifosfonații sunt cunoscuți ca și ignifuganți ai materialelor plastice, precum și datorită efectului plastifiant asupra polimerilor<sup>126-129</sup>. Aditivarea polimerilor inflamabili cu polifosfonați asigură o bună compatibilitate și rezistență la detergenți, fără a afecta proprietățile mecanice.<sup>130.131</sup>

O utilizare mai recentă și de foarte mare importanță a polifosforaților, este cea a modificării chimice a polialchilenfosfaților prin reacții Atherton - Todd<sup>132-134</sup>, pentru a obține polimeri hidrofiliți, cu lanțuri polifosfatice, care sunt modele pentru biopolimeri, analogi acizilor nucleici.<sup>135,136</sup>

## 1.2.7. POLIFOSFAȚI

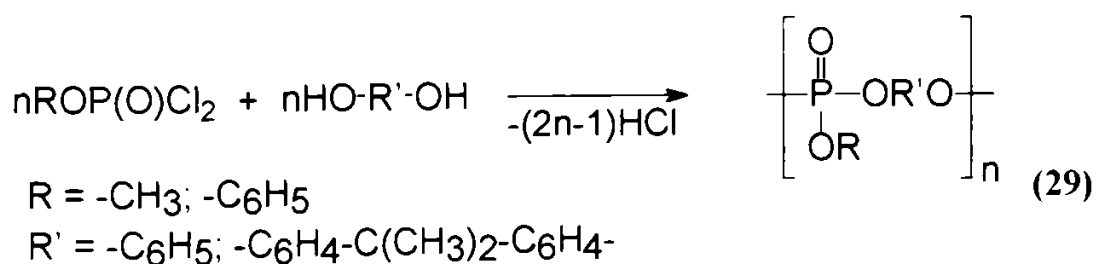
### 1.2.7.1. POLIFOSFAȚI OBȚINUȚI PRIN POLICONDENSARE



Ca și în cazul celorlalți polimeri cu fosfor, metoda uzuală de obținere a polifosfaților este cea a policondensării compușilor acidului fosforic cu diferiți derivați difuncționali (dioli, diamine).

#### 1.2.7.1.1. Policondensarea diclorurilor acidului fosforic cu dioli

Prin policondensarea diclorurilor acidului fosforic cu dioli se obțin polifosfați de tipul:(reacția 29)

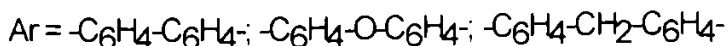
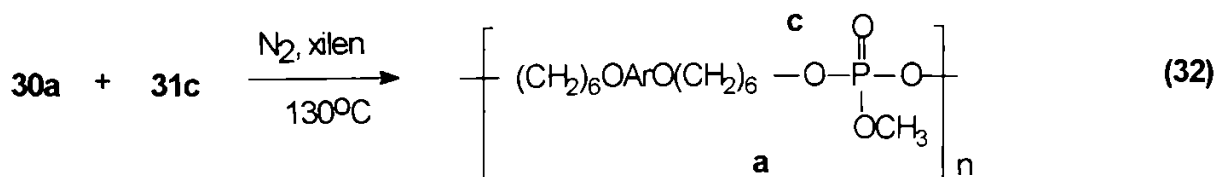
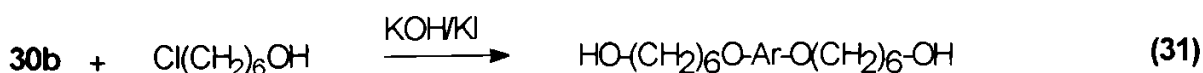
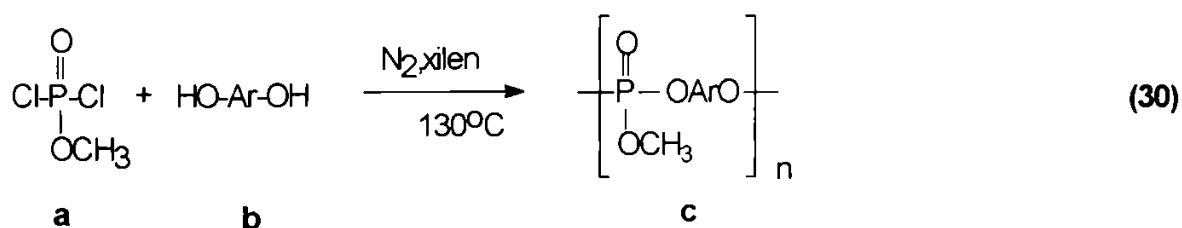


Policondensarea (29a) și (29b) se poate desfășura în masă, la temperatură mare (150-200°C) și sub atmosferă de azot<sup>136,137</sup>, fără catalizatori<sup>139</sup>, sau cu MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> sau AlCl<sub>3</sub> ca și catalizatori<sup>63</sup>.

Policondensarea în soluție are loc în prezența bazelor (de exemplu piridina) ca și acceptor de HCl<sup>140 64</sup>.

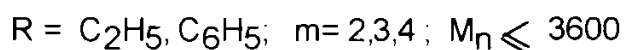
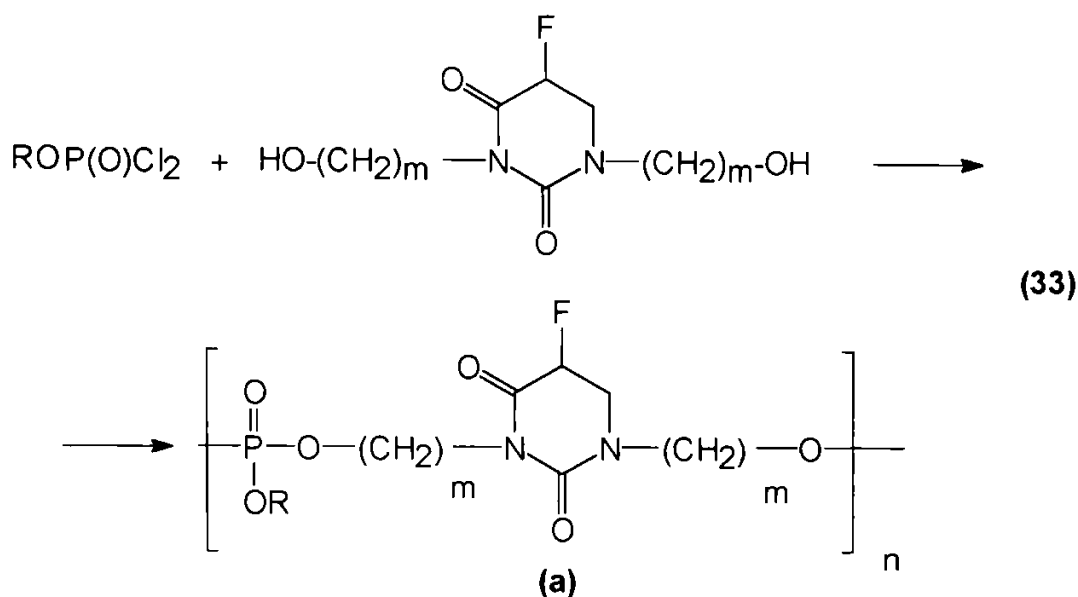
Policondensarea la temperatură mare poate duce la polimeri insolubili, când gruparea esterică din diclorură (RO) poate participa la transesterificare. De aceea se folosește policondensarea interfazică, care conduce la polifosfați cu masă molară mare<sup>126</sup>. În cazul policondensării **(29a)** cu dioli alifatici, reacția are loc mai rapid decât cu diolii aromatici, dar, datorită reacțiilor secundare (de exemplu clorurarea alcoolilor cu **(29a)**, sau cu acidul clorhidric degajat, hidroliza **(29a)**, etc.) se obțin polimeri cu mase moleculare foarte scăzute (de ordinul sutelor)<sup>141,142</sup>. Reacțiile secundare pot fi reduse în cazul utilizării diolilor aromatici. Polifosfații aromatici, numiți și “rășini Foryl”, au o bună transparentă și adeziune la metale, dar stabilitatea lor hidrolitică este inferioară polifosfonaților aromatici<sup>55,130</sup>.

Recent, pentru obținerea polimerilor termotropici cristale lichide, s-a sintetizat o nouă clasă de polimeri biodegradabili și cu rezistență la flacără foarte bună. Printre aceștia se numără și poliesterfosfații. Există o varietate de metode pentru obținerea acestor polimeri prin combinarea în diferite moduri a grupărilor mesogenice cu sau fără lanțuri moleculare flexibile.<sup>143-145</sup> Au fost astfel sintetizați poliesterfosfați în care derivații bisfenolici cu (reacția 30) sau fără segmente flexibile (reacția 32) au fost incorporați în lanțul polimeric. Derivații bisfenolici fără segmente flexibile ( $\alpha,\omega$  dioli) au fost sintetizați prin reacția bisfenolilor: 4,4'- dihidroxidifenil, 4,4'- dihidroxifenileter și bis (4-hidroxi-fenilmetan) cu 6-clor -1- hexanol. (reacția 31)



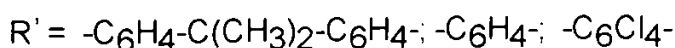
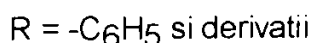
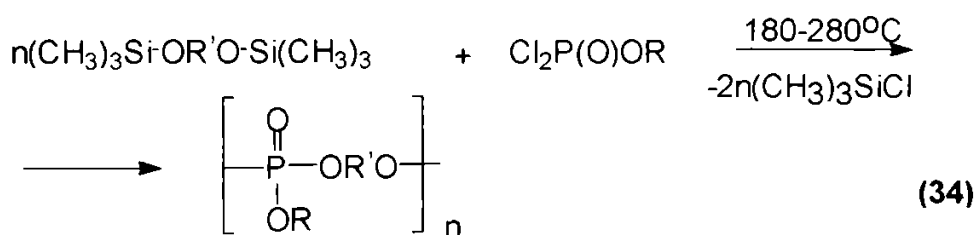


Metoda policondensării diclorofosfaților cu dioli (reacția 30) a fost aplicată și pentru obținerea polifosfaților cu grupări 5-fluoracil<sup>146</sup> (reacția 33), sau teofilin<sup>147</sup>



O structură similară cu (33a) a fost obținută și prin policondensarea  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_m\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  cu 5- fluoracil<sup>148</sup>.

Kricheldorf<sup>149-151</sup> a obținut polifosfați cu mase molare ridicate ( $M_n = 10^4$ ) folosind bisfenoli sililați.(reacția 34)



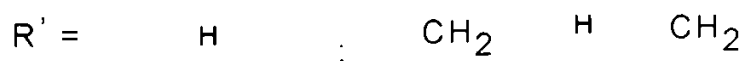
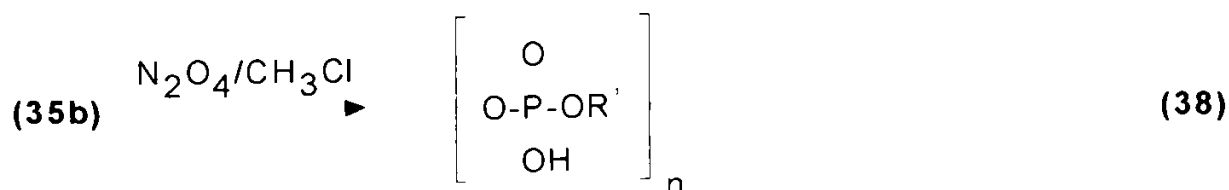
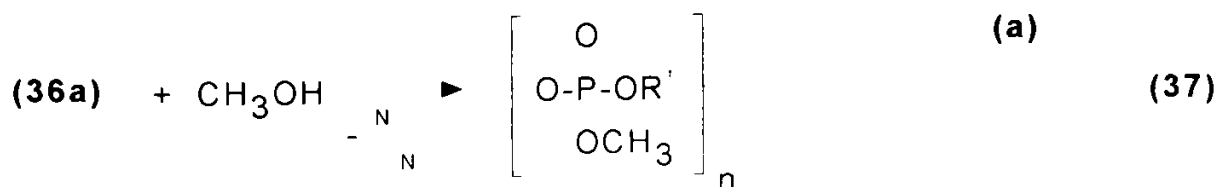
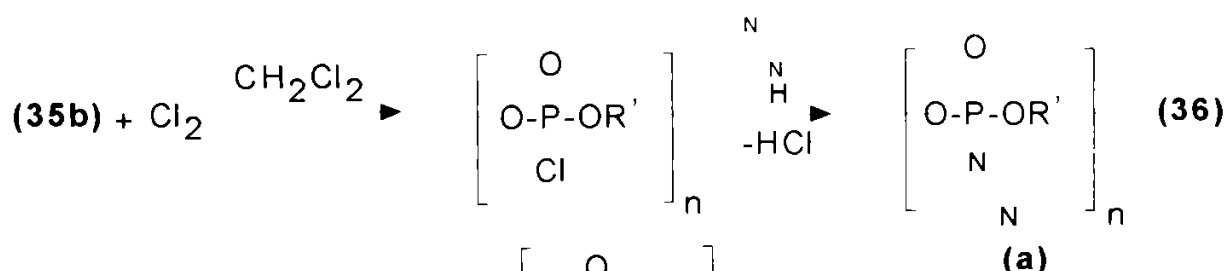
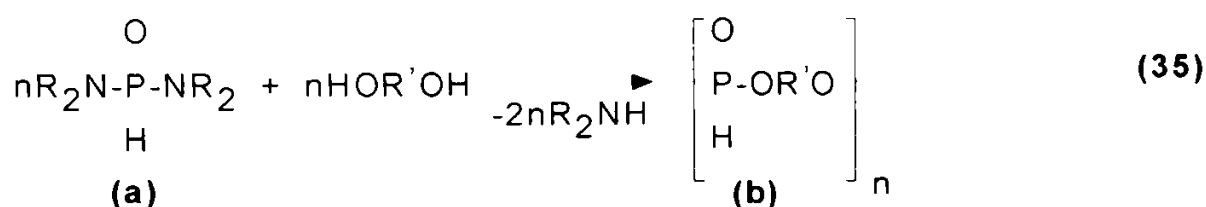
Prin înlocuirea diclorofosfaților din reacția (29) cu  $\text{POCl}_3$ , se obțin polifosfați reticulați<sup>152</sup>.

Prin copolicondensarea diolilor aromatici cu diclorfenilfosfat și fosgen,

s-au obținut copoliesteri polifosfați - policarbonați, care s-au dovedit a avea o foarte bună stabilitate termică (pierderea în greutate fiind de 5,7 și 42,3% la 400°C și 500°C) și de asemenea o bună rezistență la foc.<sup>156</sup>

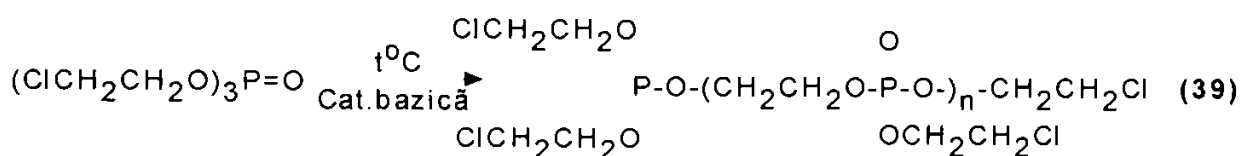
### 1.2.7.1.2. Polialchilenfosfați obținuți prin policondensarea fosfondiamidelor cu dioli

Baran și colaboratorii<sup>153</sup> au obținut polialchilenfosfați cu mase molare mari ( $M_n \geq 10^4$ ) prin policondensarea bis(dialchilamid)fosfonaților cu dioli. Inițial se obțin polialchilenfosfiți (reacția 35), care sunt convertiți apoi prin metodele descrise de Mc Ivor<sup>155</sup> (reacția 36), Petrov<sup>154</sup> (reacția 37) și Pretula<sup>48</sup> (reacția 38) în polialchilenfosfați.



### 1.2.7.1.3. Polifosfați obținuți prin policondensarea compușilor care conțin legături fosfat

Policondensarea tris(2-cloretil)fosfatului în prezența unui catalizator nucleofilic conduce la oligomeri fosfați utilizați în ignifugarea poliuretanilor și a rășinilor termorezistente<sup>157-159</sup> (reacția 39)

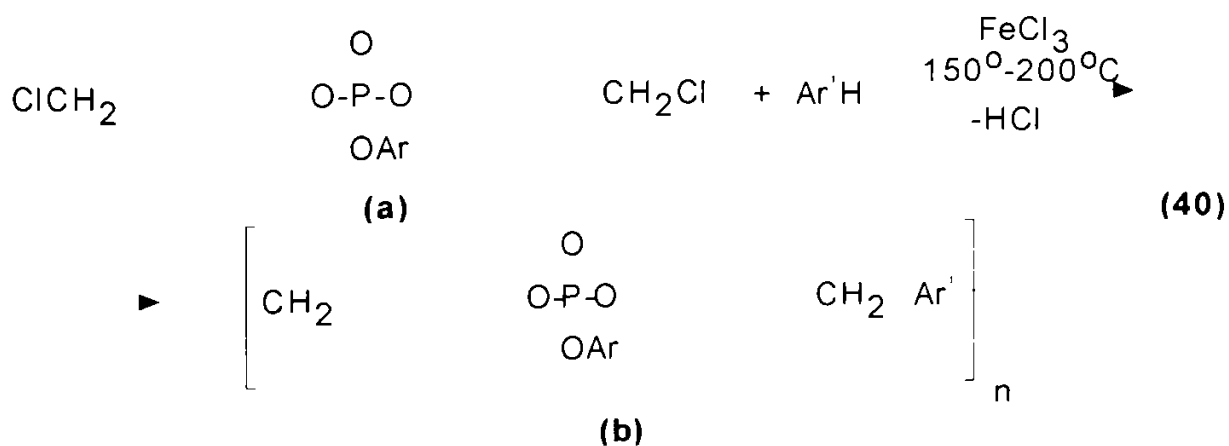


### 1.2.7.2. POLIFOSFAȚI OBȚINUȚI PRIN OXIDAREA POLIFOSFIȚILOR

Această metodă este folosită în sinteza oligonucleotidelor, când fosfiții sunt oxidați de iod, în mediu apos<sup>160</sup>. Oligomerii fosfiți, tratați cu cloral, sunt transformați în oligomeri diclorvinilfosfați folosiți la ignifugarea poliuretanilor<sup>161</sup>.

### 1.2.7.3. POLIFOSFAȚI OBȚINUȚI PRIN REACȚII FRIEDEL - CRAFTS

Prin reacția de tip Friedel-Crafts dintre compușii bisclormetilfosfați cu hidrocarburi aromatice, s-au obținut polifosfați de tipul **(40b)**<sup>162</sup> (reacția 40)



Ar și Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> și derivații

### 1.2.7.4. POLIFOSFAȚI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE CU DESCHIDERE DE CICLU

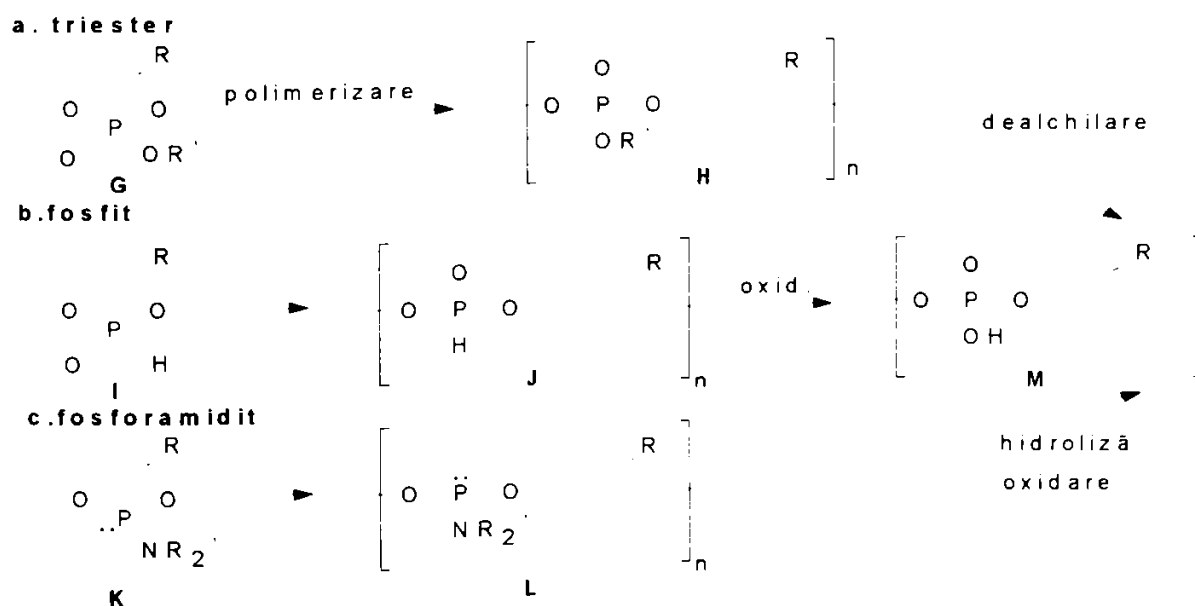
Polimerizarea cu deschidere de ciclu a monomerilor ciclici organofosforici, este una dintre cele mai utilizate metode folosite în prezent pentru obținerea polifosfaților, prezenți în sinteze de biopolimeri<sup>163-166</sup>.

Au fost studiate trei căi principale de polimerizare cu deschidere de ciclu. (Schema 4)

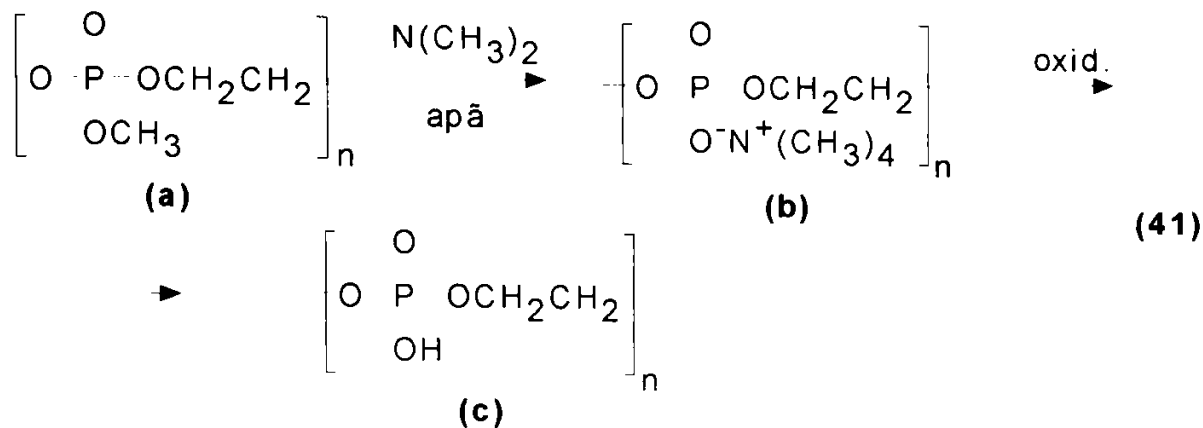
Substituenții de la fosfor (grupările exociclice) trebuie aleși în așa fel încât să nu împiedice polimerizarea ionică și să poată fi ușor transformați în grupări acide.

Metoda triester (în cazul fosfaților ciclici) se aplică doar pentru cicluri de cinci atomi, datorită transferului de lanț extins la ciclurile cu șase atomi<sup>167,168</sup>. De aceea, nu se obțin polimeri înalt moleculari. Nakamura și colaboratorii<sup>169</sup>, au observat că monomeri cu grupări exociclice de tipul t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, dau polimeri cu M<sub>n</sub> = 2,5 x 10<sup>4</sup>.<sup>169</sup>

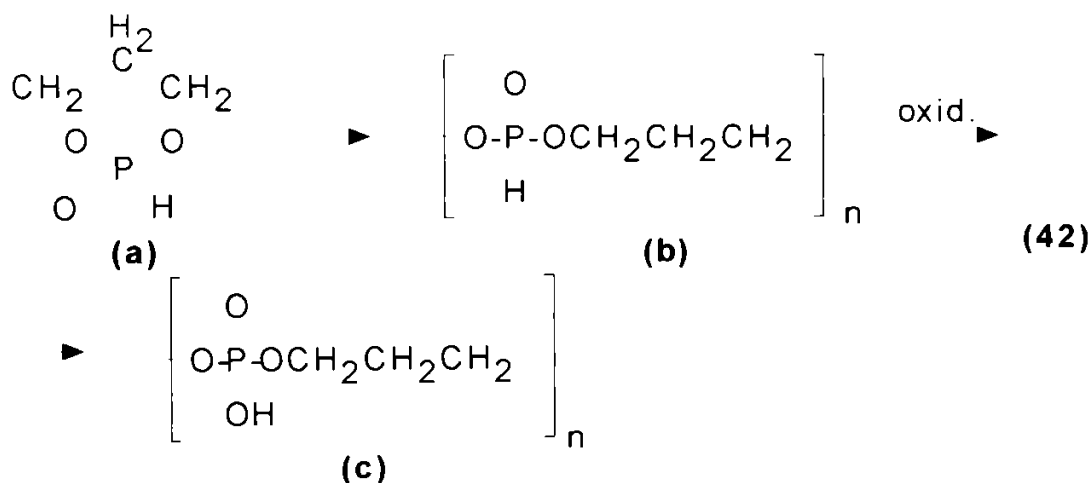
Trecerea de la polialchilalchilenfosfați (**H**) la polialchilenfosfați (**M**) necesită o dealchilare, care a fost realizată de Kaluzynski și colaboratorii<sup>170,171</sup>, pentru polimetilmetilenfosfat (**41a**) (reacția 41).



Schema 4



Prin polymerizarea fosfiților ciclici 1,3-propilenici, inițiată anionic<sup>172</sup> sau cu alchilaluminiiu<sup>173</sup>, s-au obținut polimeri înalt moleculari(42b), care trec apoi prin oxidare în polialchilenfosfat(42c), cu secvențe ale atomilor în lanț identice cu biopolimerii (cu 3 atomi de carbon, 2 atomi de oxigen și 1 atom de fosfor) (reacția 42)

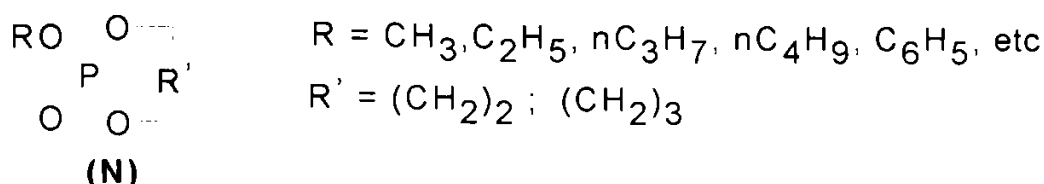


Polimerizarea cu deschidere de ciclu a compușilor ciclici organofosfați, poate avea loc după un mecanism anionic sau cationic.

#### 1.2.7.4.1. Polimerizarea cu deschidere de ciclu prin mecanism cationic

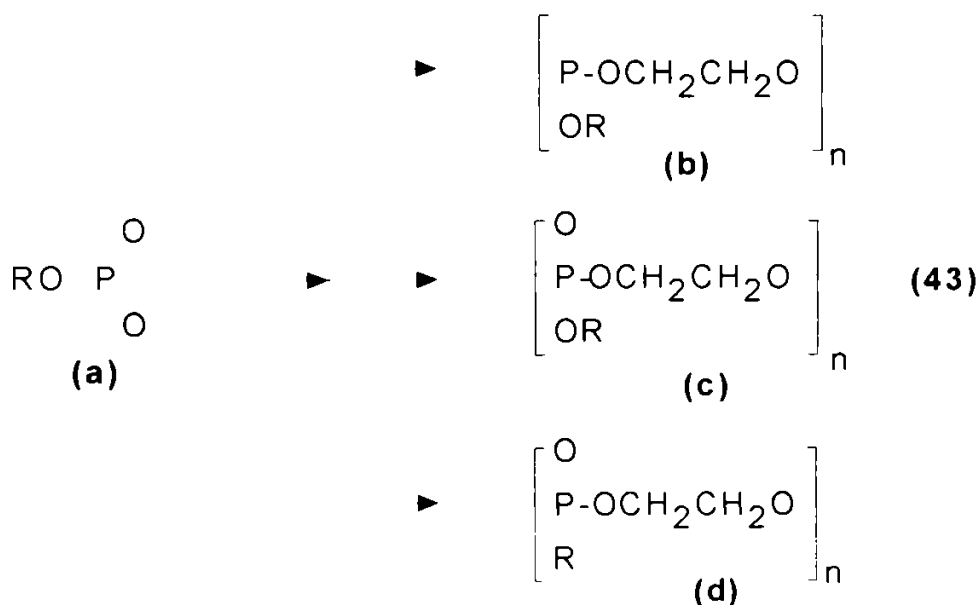
Majoral și colaboratorii<sup>174</sup> și mai târziu Yamashita și colaboratorii<sup>175</sup>, au studiat în detaliu polymerizarea cu deschidere de ciclu a compușilor fosforului pentavalent, respectiv a 2-alcoxi-2-oxo-dioxafosfolanului (N), prin mecanism

cationic, la temperatură de 100<sup>0</sup>-155<sup>0</sup>C și cu inițiatori: CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>A<sup>-</sup> (A= PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)



Polimerii obținuți au însă mase molare mici (M<sub>n</sub> = 2x10<sup>3</sup>), datorită transferului la monomer, cu înlăturarea simultană a grupării exociclice alcoxi din ionul de tetraalchilfosfoniu.

Shimidzu și colaboratorii<sup>176</sup> descriu dependența structurii polimerilor rezultați prin polymerizarea cationică a 2-alcoxi-1,3,2-dioxafosfolanului (**43a**) de condițiile de polymerizare (reacția 43)



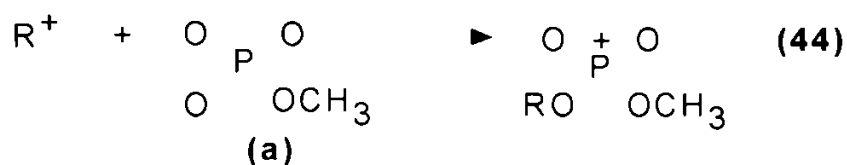
Polimerii cu structura (**43b**) sunt obținuți prin oligomerizare spontană, cu Li sau Na, în amoniac lichid, la -78<sup>0</sup>C. Structuri de tip polifosfat (**43c**) sunt obținute prin polymerizare catalizată de halogenuri de alchil, sau (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al, în timp ce structuri de tip polifosfonat (**43d**) sunt obținute cu inițiatori de tip acizi Lewis.

### **Mecanismul cationic**

Mecanismul cationic al polymerizării 2-alcoxi-2oxo-1,3,2-dioxafosforinului a fost studiat de către Penczek și colaboratorii<sup>173,177,178</sup>.

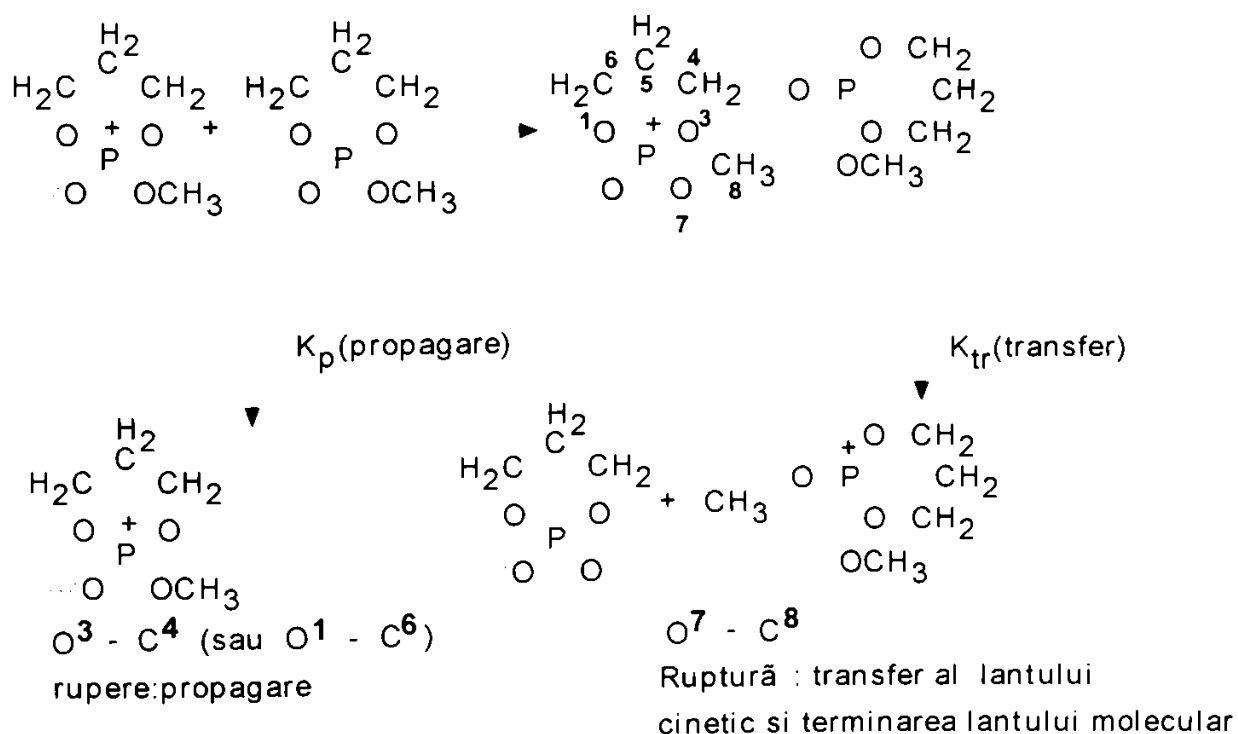
Ca și inițiatori ai reacției de polimerizare cationică cu deschidere de ciclu au fost folosite săruri de tritol.

Specia activă formată în procesul de inițiere este atomul de tetraalcoxifosfoniu. (reacția 44)



Prin polimerizarea speciei (44a) se obțin doar oligomeri, datorită competiției dintre reacțiile de propagare și procesele de transfer de lanț.

(Schema 5)



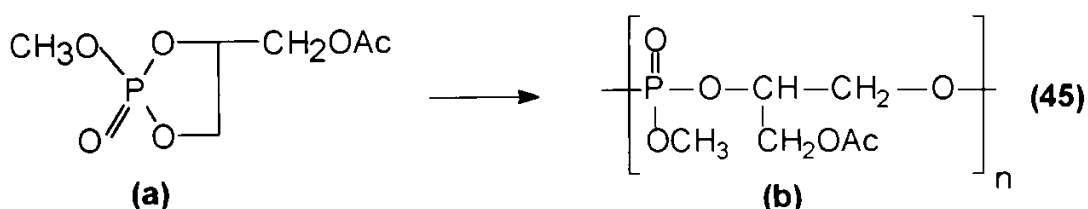
Schema 5

Reacțiile de întrerupere au loc la fel ca și cele de propagare, implicând reacții de transfer de lanț la polimer.

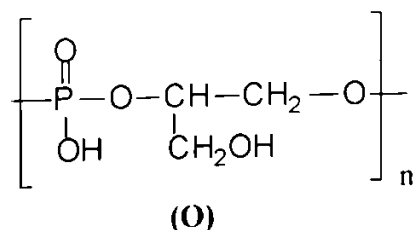
### I.2.7.4.2. Polimerizarea cu deschidere de ciclu prin mecanism anionic

Polimerizarea anionică a aceluiași compus (43a), la temperaturi cuprinse între  $-20^{\circ}\text{C}$  și  $120^{\circ}\text{C}$  și cu inițiatori anionici de tipul :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$ ,  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}^{179}$ , Li metalic<sup>180</sup>, a condus la polifosfați cu mase molare mai mari decât în cazul polimerizării cationice ( $M_n = 4 \times 10^4$ ). Abilitatea compuşilor (43a) de a forma polimeri cu mase moleculare mari, se datorează tensionării mari a ciclurilor cu cinci membri (aproximativ 2,9 KJ/mol), care au o posibilitate mai scăzută de a da reacții secundare<sup>179</sup>.

Prezența substituenților la ciclurile cu cinci membri conduce la scăderea entalpiei și la grade de polimerizare mai scăzute. Acest lucru poate fi motivul pentru care polifosfații cu masele molare cele mai mari se obțin din compuşii de tipul (45a) (inițiatori  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ , la  $25^{\circ}\text{C}$ , în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_n = 5 \times 10^4$ )<sup>167</sup> (reacția 45)



Prin oxidarea ulterioară a polimerului rezultat (45b), se obțin polifosfați similari cu acizii teicoici<sup>139</sup>. (O)

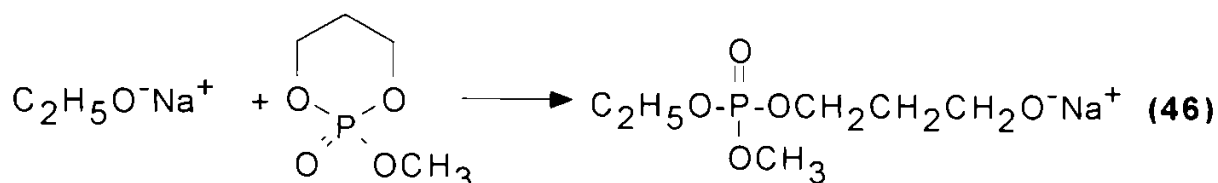




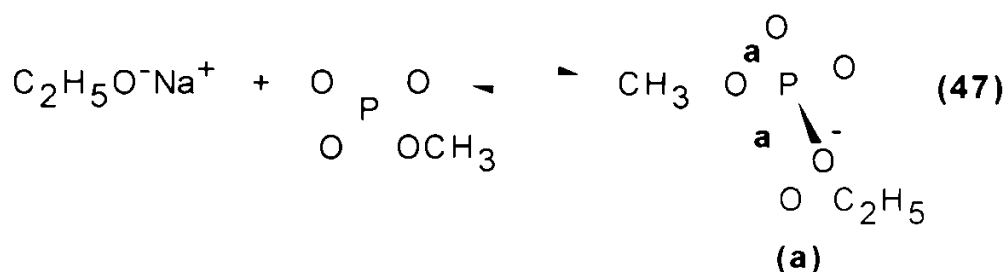
## Mecanismul polimerizării anionice

Fosfații ciclici polimerizează cu inițiatori anionici, sau “cripto-anionici” (“cripto-anionici”= inițiatori neionici ca de exemplu trialcoxialuminiu) Mecanismul reacției a fost studiat de Lapienis și colaboratorii<sup>167</sup>.

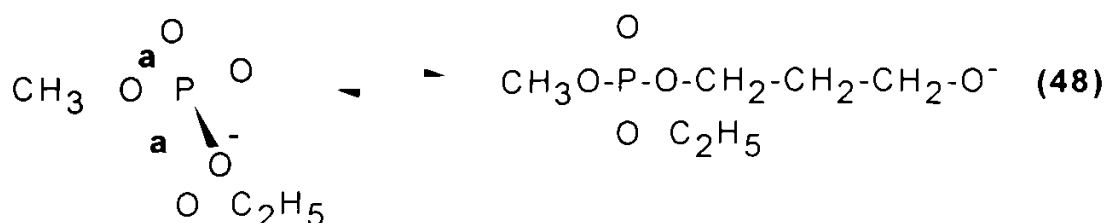
Inițiatorii reacționează cu monomerii printr-un atac nucleofil direct la atomul de fosfor și formează un anion alcoolat (reacția 46):



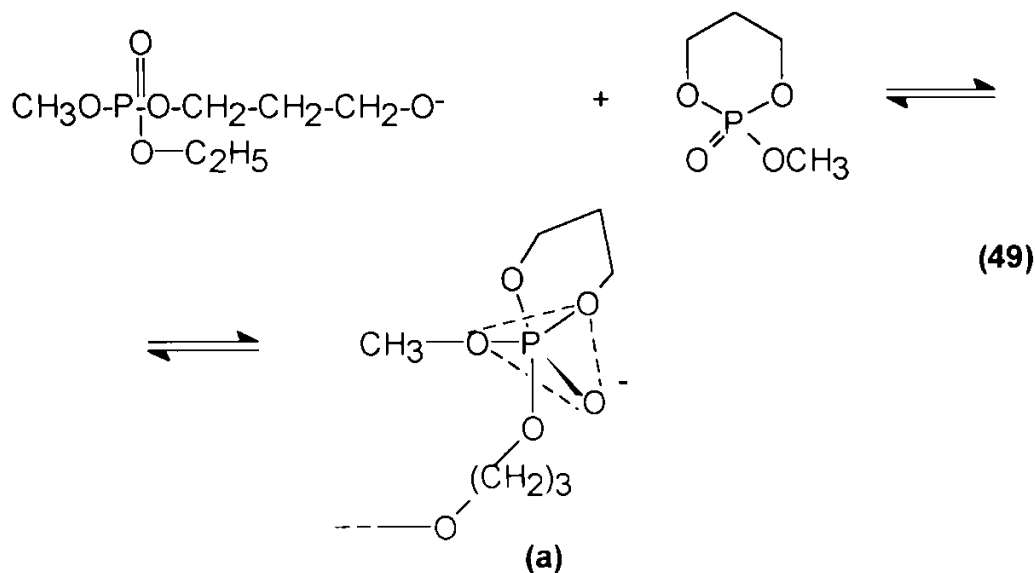
Atacul nucleofil la atomul de fosfor duce la o bipiramidă trigonală (47a) (reacția 47):



În structura (47a) sarcina negativă este distribuită între atomii de oxigen și, în principiu, legătura P-O poate fi ruptă de orice ligand, dar sunt preferate legăturile apicale a, datorită labilității lor înaintate. Prin ruperea legăturii apicale se formează noul anion alcoolat; acesta reprezintă deja un centru de creștere al propagării (reacția 48):



Speciile active de creștere au o structură de anion alcoolat, iar propagarea lanțului constă într-un atac al acestor specii la atomul de fosfor electrofil din molecula de monomer. Acest atac este direcționat de-a lungul poziției apicale și duce la formarea stării de tranziție cu structură bipiramidală trigonală **(49a)** (reacția 49):



#### 1.2.7.4.3. Aplicațiile actuale ale polialchilenfosfaților

Polialchilenfosfații, analogi ai produselor naturale, se pot împărți în două grupe, respectiv, polifosfați biodegradabili și ne-biodegradabili<sup>181</sup>.

##### *Polifosfați biodegradabili*

- polimeri biologic activi, cu activitate biologică derivată din structura lor chimică.
- purtători de medicamente, permițând transportul ionic și apoi suferind reacții de biodegradare.

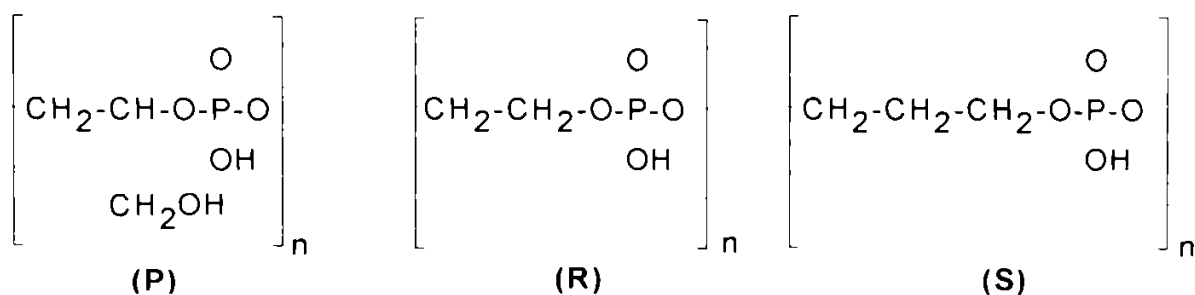
##### *Polifosfați ne-biodegradabili*

- componenți ai membranelor sintetice.
- modele de funcțiuni enzimatică și alte sisteme biopolimerice.

- agenți chelatanți, incluzând chelatarea unor ioni metalici și influențând în felul acesta activitatea antimicrobiană.

Aplicațiile polialchilenfosfaților sunt studiate în Polonia de către colectivul d-nei M. Littowska<sup>182-186</sup>.

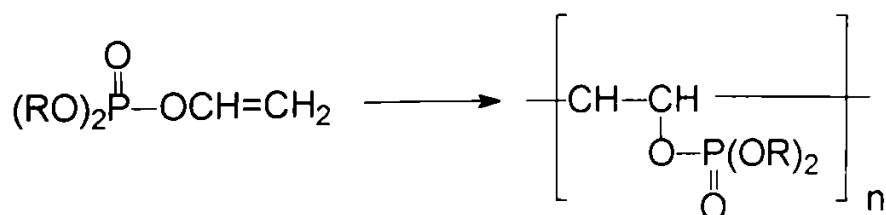
Polimerii modelați ca acizi teicoici, poli(1,2-glicerinfosfatul) **(P)**, polietilenfosfatul **(R)** și politrimetilenfosfatul **(S)** au fost studiați în procesul de transport ionic, pe baza funcționării lor ca și acizi teicoici, fiind componente majore în membranele pereților celulari ai bacteriilor gram-pozitive.



### 1.2.7.5. POLIFOSFAȚI OBTINUȚI PRIN POLIMERIZARE

Polimerizarea monomerilor organofosfați nesaturați a fost mult investigată, însă au fost găsite doar câteva aplicații industriale ale acestor polimeri.

Prin polimerizarea radicalică a vinilfosfaților, se obțin polimeri liniari, cu mase molare scăzute<sup>187,188</sup>.



Homopolimerii dietilvinilfosfatului sunt ignifuganți buni pentru bumbac<sup>190</sup>, în timp ce polimerii pe bază de esteri acizi vinilfosfați au fost folosiți ca și

extractanți pentru metale<sup>189</sup>. Vinilfosfații pot fi și copolimerizați. Astfel, dietilvinilfosfatul copolimerizează cu stirenul, metacrilatul de metil, acrilonitrilul, dar nu cu acetatul de vinil<sup>191,192</sup>.

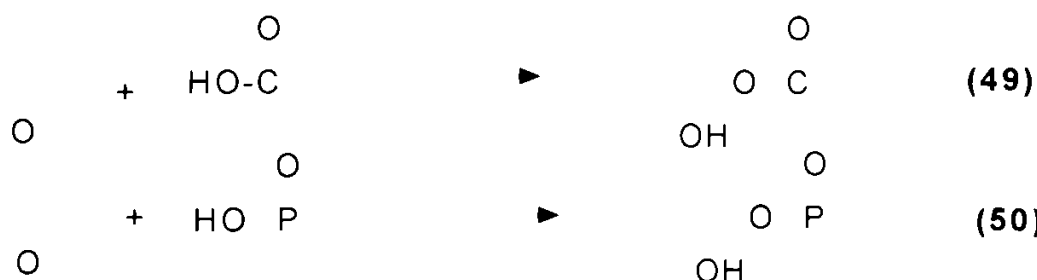
Monomerii alilfosfați cu sau fără substituenți cu halogeni, pot polimeriza și da produși folosiți ca agenți de ignifugare pentru hârtie și textile.

Frick și colaboratorii<sup>193</sup> au fost primii care au arătat că politrialilfosfatul bromurat este un polimer cu proprietăți ignifugante bune. Alți polimeri alilfosfați au fost obținuți în emulsie, pentru folosirea ca stabilizator al polivinil-alcoolului<sup>194</sup>.

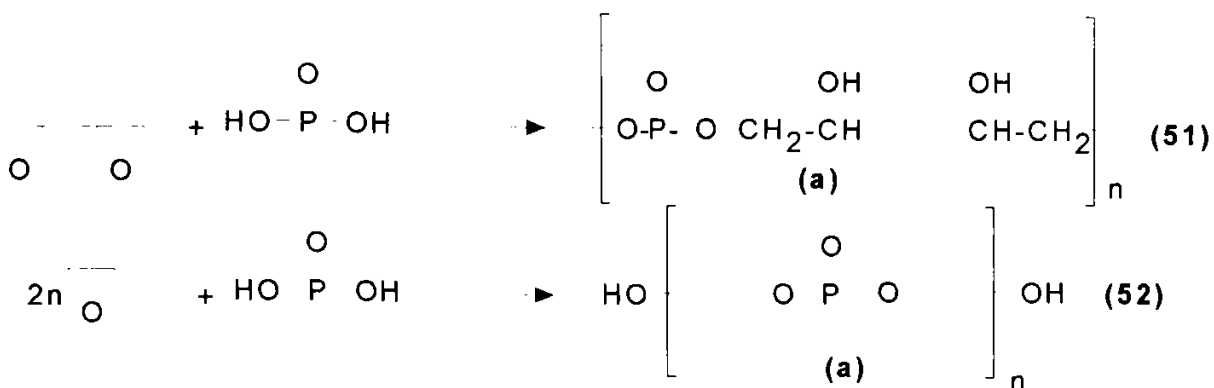
### ***1.2.7.6. POLIFOSFAȚI OBȚINUȚI PRIN REACȚII DE ADIȚIE***

#### **1.2.7.6.1. Polifosfați obținuți prin aditia diepoxizilor la acidul fosforic**

Aditia ciclurilor epoxidice la grupările P-OH sunt analoge cu aditiile epoxizilor la acizi carboxilici<sup>195</sup>. ( reacțiile 49,50)



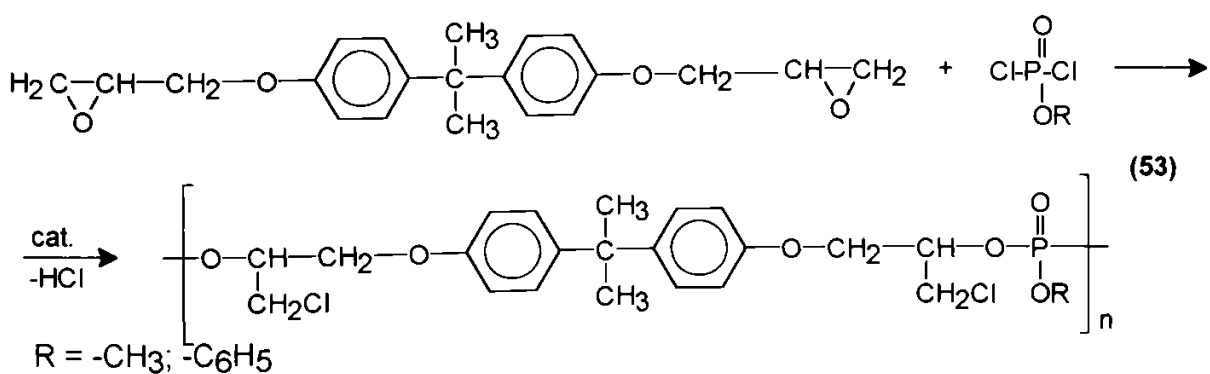
Biela și colaboratorii<sup>196,197</sup> au arătat recent că aditia diepoxizilor la acizi difuncționali ( cu două grupări P-OH) conduce la polifosfați liniari (**51a**)(reacția 51), în timp ce reacția monoepoxizilor cu acizi difuncționali dă oligomeri (**52a**) (cu grupări OH terminale) (reacția 52):



Obținerea polifosfaților predominant liniari **(51a)** implică adiția oxiranilor la acidul fosforic, urmată de hidroliza triesterilor acidului fosforic la diesteri<sup>198</sup>. Diepoxizii reacționează cu acidul fosforic și formează un gel reticulat (triesteri ramificați). Acest gel, este convertit prin simpla imersie în apă (hidroliză acidă) într-un polifosfat solubil, cu  $M_n \approx 10^4$  și care conține unități diesterice liniare.

#### 1.2.7.6.2. Polifosfați obținuți prin reacțiile de adiție ale bisepoxizilor la diclorfosfați

Polifosfați cu mase molare mari, care conțin alături de fosfor și clor, au fost obținuți prin adiția bisepoxizilor cu alchil(aril)diclorfosfați, în prezența sărurilor cuaternare de amoniu sau fosfoniu<sup>199,200</sup>. (reacția 53)

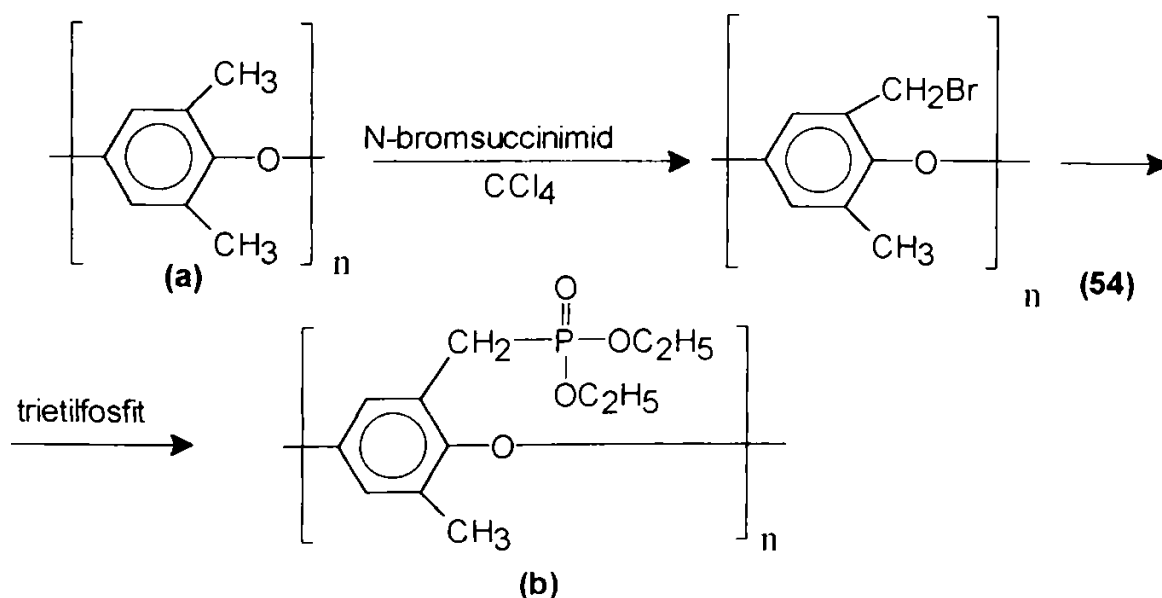


## I.2.8. POLIMERI MODIFICAȚI CU COMPUȘI CU FOSFOR

Se știe că introducerea unui procent mic de fosfor într-un polimer, îi modifică acestuia proprietățile, conferindu-i rezistență la flacără.

### I.2.8.1. POLIETERI AROMATICI MODIFICAȚI

Poliiolefinele pot fi fosforilate cu  $\text{PCl}_3$  și oxigen, prin reacții radicalice<sup>201</sup>. Prin hidroliză se obține apoi acid fosforic, conferind polietilenei modificate o bună aderență la metale. K.Chander și colaboratorii<sup>202</sup> au studiat modificarea poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoxidului) (**54a**) cu trietilfosfit (reacția 54):



Varma și colaboratorii<sup>203</sup> au studiat apoi efectul poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoxidului) fosforilat (**54b**) asupra stabilității polietilenei de mare densitate, observându-se o bună rezistență la foc, dar și o mai mare stabilitate la degradarea termooxidativă.

### ***1.2.8.2. POLIMERI STIRENICI MODIFICAȚI***

Prin introducerea grupărilor acide fosfonice în polistiren, se obțin rășini schimbătoare de ioni, cu o selectivitate diferită de cea a tipurilor uzuale sulfonat<sup>204</sup>. Grupările  $-PCl_2$  se atașează la nucleul aromatic prin reacția polistirenului (sau a copolimerului reticulat stiren.divinilbenzen) cu  $PCl_3$ , folosind drept catalizator  $AlCl_3$ . Grupările de tipul  $(RO)_2P(O)(CH_2)$  pot fi introduse prin reacția trialchilfosfitului, sau a sărurilor de sodiu ale dialchilfosfitului cu polistiren clormetilat<sup>205</sup>. Polistirenul clormetilat prezintă proprietăți ignifugante foarte bune. Modificarea polistirenului cu grupări dialchilfosfonilice conduce la structuri polimerice folosite la extracția selectivă a uraniului<sup>206</sup>

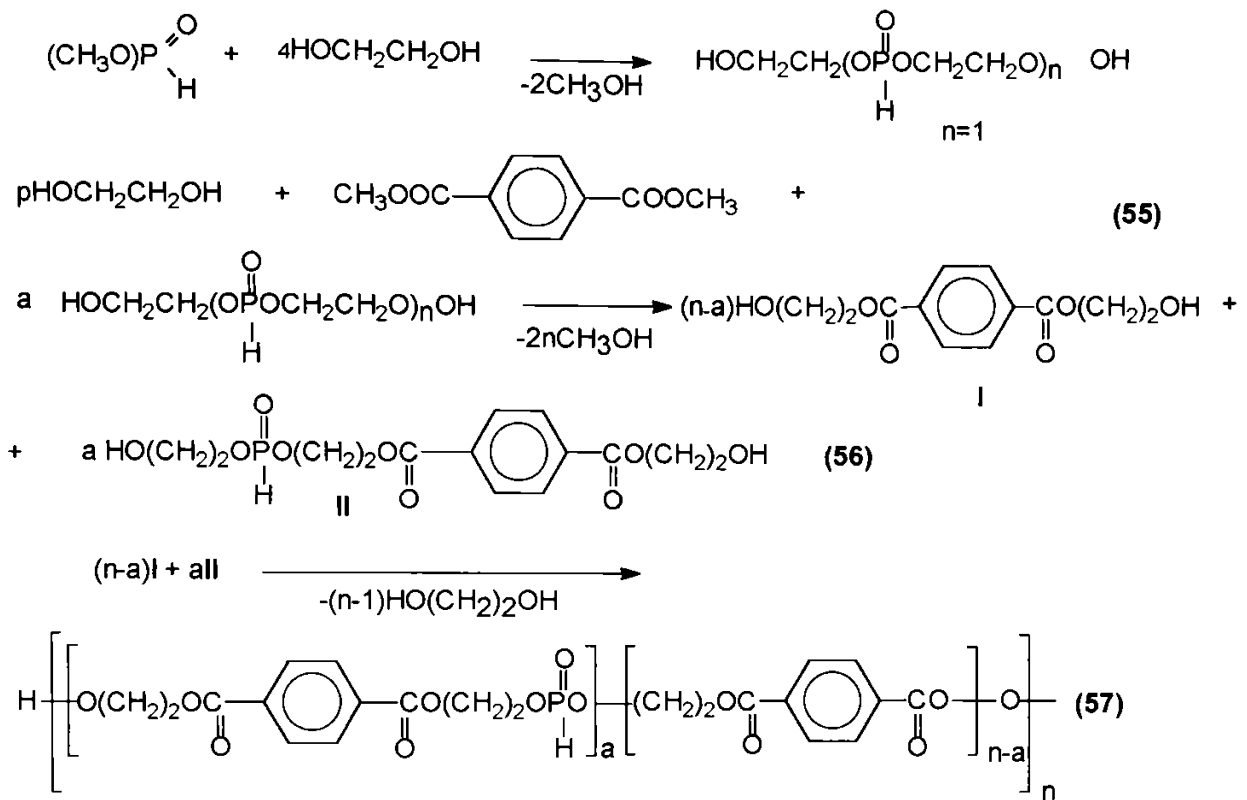
### ***1.2.8.3. POLIMERI VINILICI ȘI ACRILICI MODIFICAȚI***

Polimerii vinilici și acrilici conținând fosfor, se obțin, fie prin fosforilarea monomerilor, fie prin tratarea polimerului cu compuși cu fosfor.

Grupări fosfonat pot fi introduse în policlorura de vinil printr-o reacție de tip Arbuzov cu trialchilfosfit<sup>207</sup>, cu toate că reacția are loc greu, fiind însoțită de dehidroclorurarea policlorurii de vinil, precum și de o rearanjare intramoleculară de tip Arbuzov a fosfitului. Policlorura de vinil este un agent de chelatare a metalelor<sup>208</sup>.

### ***1.2.8.4. POLIESTERI TERMOPLASTICI MODIFICAȚI***

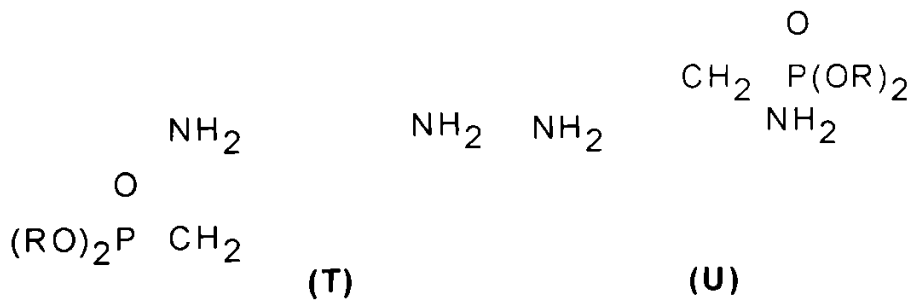
K.Troev și colaboratorii<sup>209,210</sup> au studiat modificarea polietilen-tereftalatului cu dietilfosfit, observându-se o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la flacără.(reacțiile 55,56)



#### 1.2.8.5. POLIAMIDE MODIFICATE

Pentru a obține nylon modificat, poliamida este clorurată cu hipoclorit și apoi tratată cu trialchilfosfit, introducându-se astfel grupări N-dialcoxi-fosfonilice<sup>211</sup>.

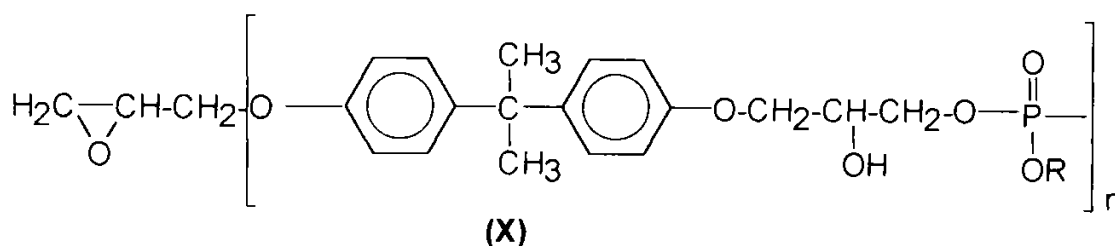
J.A.Mikroyannidis<sup>27</sup> a obținut poliamide cu fosfor, din diamine modificate cu grupări fosfonat **(T)** respectiv **(U)**, investigate la NASA.





### 1.2.8.6. RĂȘINI EPOXIDICE MODIFICATE

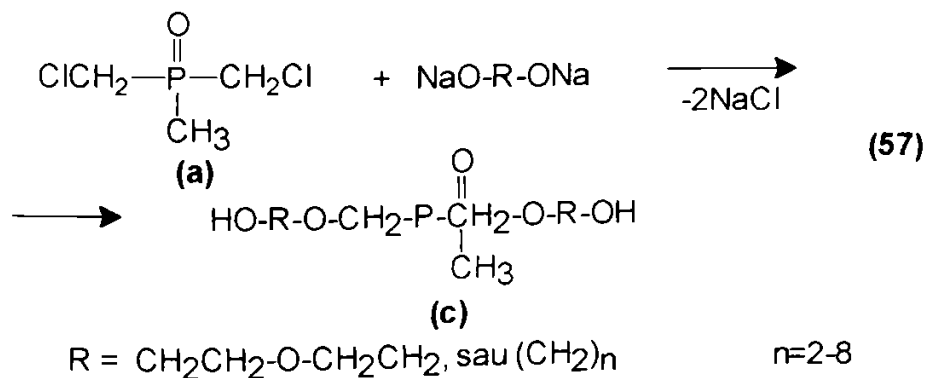
Fosforul poate fi introdus într-o rășină epoxidică, ca o fază separată, prin tratarea cu tris(2-cloretil)fosfat.<sup>212</sup> E.D.Weil<sup>19</sup> a sintetizat rășini epoxidice cu fosfor în catenă (X), prin reacția alchilfosfaților acizi cu diglicidileterul, într-un astfel de raport încât să se folosească întreaga grupare acidă a fosfatului și să se păstreze gruparea glicidilică, pentru a permite reticulări ulterioare cu amine, anhidride, sau alți agenți tipici de întărire a rășinilor epoxidice.



În afară de acțiunea ignifugantă, incorporarea grupărilor fosfat îmbunătățește și aderența acestor rășini la substraturi de oțel. Aceste tipuri de noi epoxizi sunt potriviți pentru a fi folosiți în acoperiri protectoare, pentru păstrarea vaselor, a traverselor de cale ferată, a echipamentelor militare, etc.

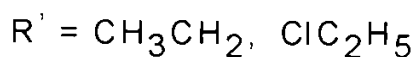
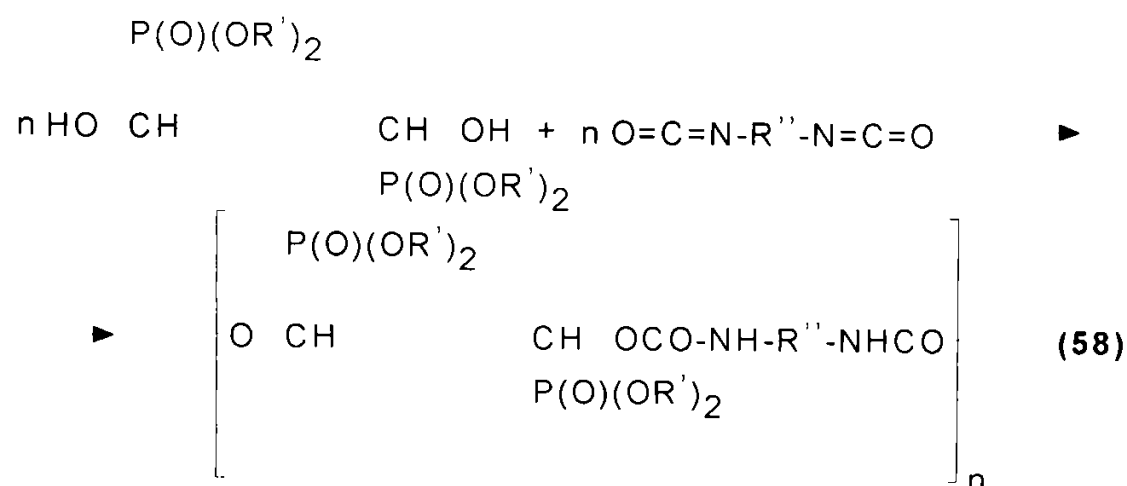
### 1.2.8.7. POLIURETANI MODIFICAȚI

G.Borisov și colaboratorii<sup>213,214</sup> au obținut poliuretani ignifugați cu fosfor, pornind de la oligoeteri(57c) pe bază de bis(clormetil)fosfinoxid (57a) și glicoli. (reacția 57)



J.A.Mikroyannidis<sup>29</sup> a sintetizat o serie de noi homopoliuretani, conținând fosfor în catenă.

Astfel, au fost sintetizați homopoliuretani cu fosfor, prin reacția dintre diferiți diizocianați, ca de exemplu: tolildiizocianat, metilen(4-fenildiizocianat) și hexametilen(1,6-diizocianat) cu 1,4bis(dialcoxfosfonil)hidroximetil benzen (reacția 58):



Prezența fosforului în homopoliuretani, deși conduce la grade de polimerizare mici și la o stabilitate termică și oxidativă mai mică, conferă o stabilitate la flacără mai bună, comparativ cu poliuretanii clasici.

#### ***1.2.8.8. RĂȘINI CELULOZICE MODIFICATE***

Fosforilarea celulozei a fost intens studiată, pentru a obține bumbac sau hârtie ignifugate și materiale schimbătoare de ioni.<sup>215</sup> Fosforilarea a fost realizată în general, prin încălzirea celulozei cu acid fosforic, cu acid polifosforic, sau cu sărurile sale, ca de exemplu cu hexametilenfosfat<sup>216</sup>.

Prin încălzirea celulozei cu acid fosforic, are loc o fosforilare slabă, însă suficientă pentru a asigura proprietăți ignifugante bune celulozei.

## II. CERCETĂRI ORIGINALE PRIVIND SINTEZA UNOR POLIMERI CU FOSFOR ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI PRIN TRANSFER INTERFAZIC

### II.1. JUSTIFICAREA ALEGERII METODEI DE OBȚINERE A POLIMERILOR CU FOSFOR ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI PRIN TRANSFER INTERFAZIC

Cataliza prin transfer interfazic (CTI) reprezintă o metodă modernă și eficientă de realizare a contactului între două substraturi reactive aflate în două faze diferite nemiscibile. Aceasta se caracterizează prin transportul deosebit de eficient al celor două substraturi dintr-o fază în alta și reacția la interfața celor două faze. Eficiența este conferită, uneori, și de rolul de transportor al unor substanțe definite în acest caz drept "*catalizatori de transfer de fază*".

Cataliza prin transfer interfazic se poate realiza în sistem lichid-lichid, sau lichid-solid. În ambele cazuri, substratul este în fază lichidă, dizolvat într-o fază organică, sau utilizat ca atare, dacă el însuși este lichid, iar reactivul se adaugă solvit într-o fază apoasă, în sistemul lichid-lichid, sau în stare solidă, în sistemul lichid-solid.<sup>217,218</sup> Se poate utiliza și sistemul gaz-lichid, când reactantul este adus în faza apoasă, sub formă de vapori.

Această metodă s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani, impunându-se prin simplitatea operațiilor și instalațiilor tehnologice, economie de materii prime și energie, ca o metodă modernă și de mare perspectivă a chimiei preparative, în general și a chimiei organice, în particular.

Avantajele deosebite ale acestei metode au impus-o în ultimii ani și în chimia fosforului.

Au fost studiate intens:

1. reacțiile de fosforilare în condiții CTI<sup>219-224</sup>, obținându-se esteri micști ai acidului fosforic, fosfonați, fosfonamide etc, care, se pot utiliza, printre altele, și la obținerea unor polimeri cu fosfor în catenă.

2. reacții Wittig și Wittig-Horner, obținându-se olefine în condițiile CTI.<sup>229-231</sup>

Metoda CTI a fost folosită și în funcționalizarea unor polimeri prin reacții Wittig.<sup>225-228</sup> Avantajele reacției Wittig în CTI, când se folosesc polimeri modificați sunt următoarele :

- reacția nu se desfășoară în solvenți anhidri;
- grupările introduse sunt stabile;
- compușii olefinici se pot separa ușor, sau se poate introduce mai mult de o grupare funcțională în polimer.

Metoda catalizei prin transfer interfazic a fost folosită cu succes și în obținerea polimerilor, o clasă importantă a acestora fiind polimerii cu fosfor. Policondensarea interfazică este foarte rapidă și ireversibilă, putând avea loc la interfața celor două faze nemiscibile, sau în apropiere.

Pentru a obține polimeri ignifuganți, cu un conținut ridicat de fosfor și mase molare relativ mari, metoda policondensării compușilor fosforului cu diverși parteneri difuncționali s-a dovedit a fi cea mai adecvată. Cu toate acestea, policondensarea în masă, la temperatură ridicată, prezintă dezavantajul reacțiilor secundare nedorite, provocate de temperaturile mari de reacție, precum și de acidul clorhidric degajat din reacție.<sup>55-59, 136,137</sup> Rezultate foarte bune (mase molare mari) nu se obțin nici prin policondensarea în soluție, când se folosesc pentru captarea acidului clorhidric degajat baze (trietilamina), existând însă, pericolul reticulărilor.<sup>64-66,140</sup>

Interesul deosebit arătat sintezei poliesterilor organofosforici, analogi biopolimerilor, a făcut necesară dezvoltarea altor metode, printre care și cea a policondensării interfazice.

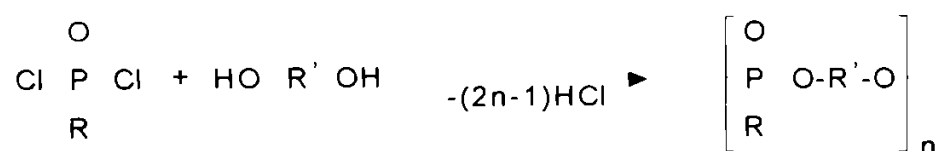
Deși metoda catalizei prin transfer interfazic conduce la polimeri cu mase molare mari ( $10^4$ ), se cunosc relativ puține date de literatură consacrate obținerii polimerilor cu fosfor, obținuți prin această metodă.<sup>64, 72, 89, 126-128</sup>

În cadrul studiilor efectuate, s-a folosit această metodă modernă (CTI) în vederea obținerii unor polimeri cu fosfor, încercându-se a se clarifica unele aspecte teoretice și practice privind sinteza, caracterizarea și aplicațiile lor.

Sintezele au fost efectuate în sistem lichid-lichid și gaz-lichid, rezultatele experimentale obținute, fiind concretizate și într-o serie de lucrări publicate, sau în curs de publicare.<sup>69-71,232-235</sup>

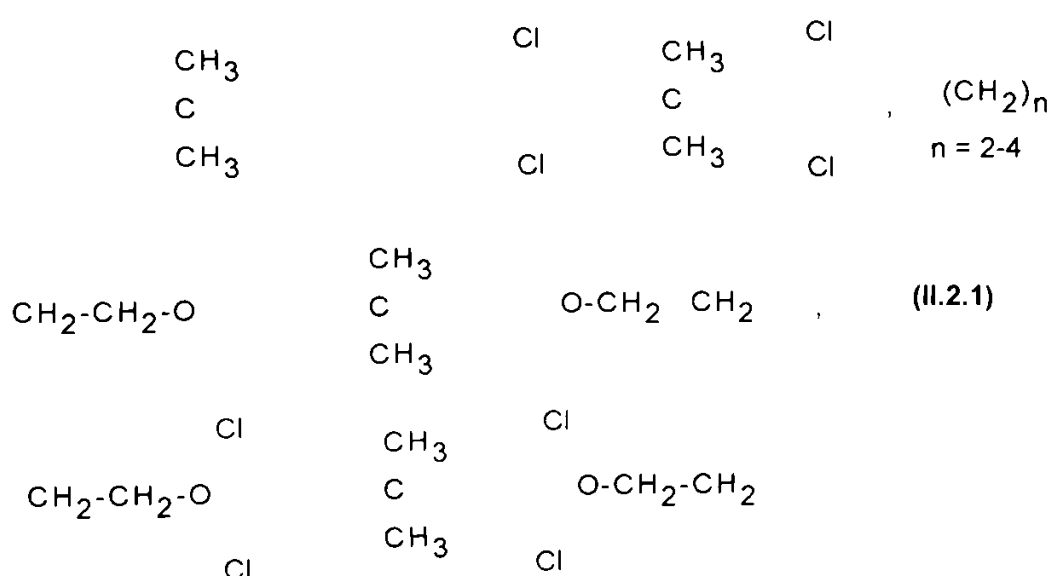
## II.2 SINTEZA UNOR POLIMERI CU FOSFOR PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ ÎN SISTEM LICHID-LICHID

Au fost sintetizați polimeri cu fosfor, respectiv, polifosfați sau polifosfonați, în condițiile CTI, ca parteneri de reacție folosindu-se dioli diferiți, alifatici, aromatici nehalogenați sau halogenați și dicloruri ale acidului fosfonic sau fosforic, conform reacției II.2.1.



unde : R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R' =



Reacția se desfășoară în mediu bazic, într-un sistem bifazic : solvent - soluție alcalină apoasă, în prezența unor catalizatori de transfer de fază (săruri cuaternare de amoniu sau fosfoniu)

## II.2.1. REACTIVI

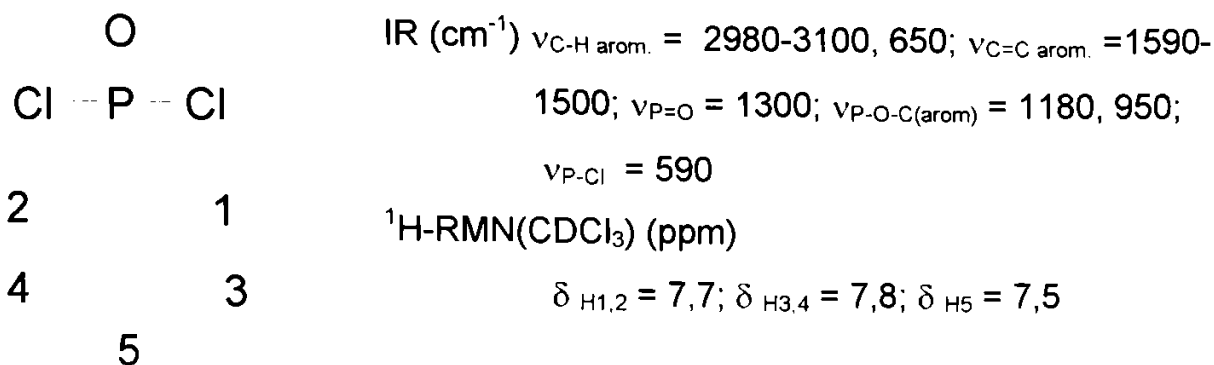
### II.2.1.1. DICLORURI ALE ACIDULUI FOSFONIC(FOSFORIC)

Principalele dicloruri fosfonice(fosforice) utilizate sunt prezentate în Tabelul II.2.1.

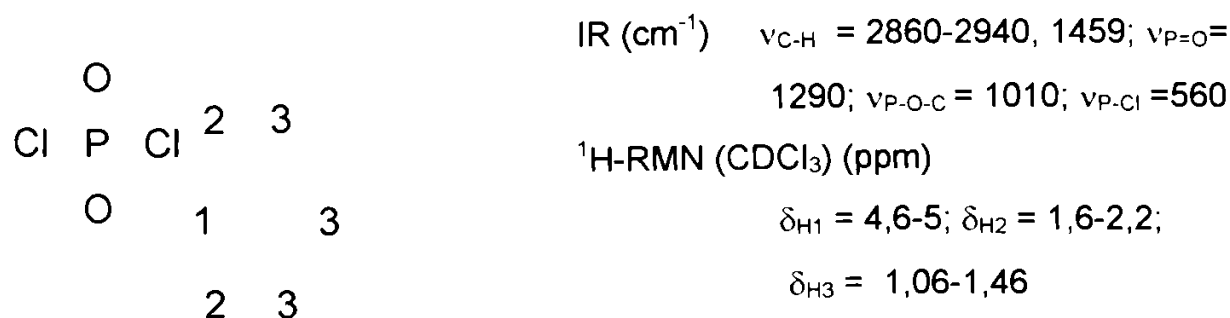
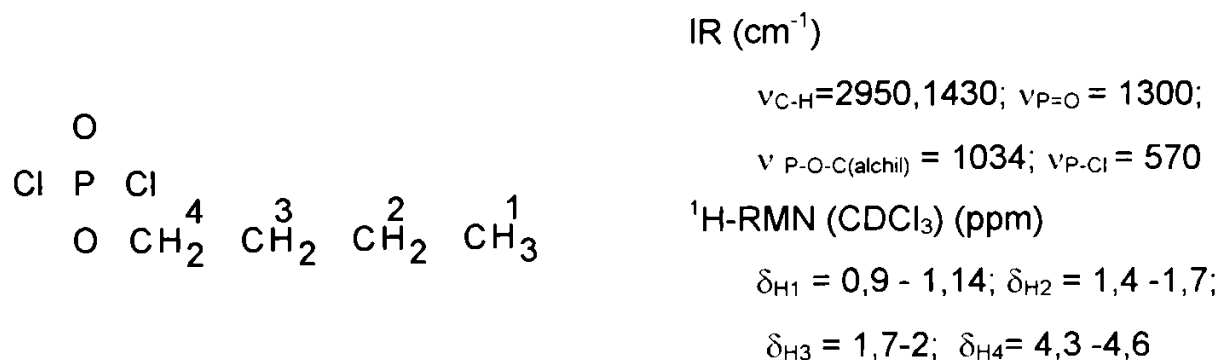
Tabelul II.2.1. Dicloruri ale acidului fosfonic(fosforic)

Diclorura fosfonică(fosforică)	Constante fizice	Sursa, sau metoda utilizată în sinteză
CH <sub>3</sub> P(O)Cl <sub>2</sub> (MDF) metildiclorfosfonat	P.t. = 35-37 <sup>0</sup> C, P.f. = 163 <sup>0</sup> C d = 1,468	Aldrich
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> P(O)Cl <sub>2</sub> (CDF) ciclohexildiclorfosfonat	P.t. = 41 <sup>0</sup> C, P.f.= 140-150 <sup>0</sup> C/15mmHg	Riedel de Haen
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(O)Cl <sub>2</sub> (FDF) fenildiclorfosfonat	Pf. = 104-105 <sup>0</sup> C/4mmHg, d = 1,375, n <sub>d</sub> <sup>20</sup> = 1,5578	metoda Geffer <sup>187</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OP(O)Cl <sub>2</sub> (nBDP) n-butildiclorfosfat	P.f.= 80-82 <sup>0</sup> C/10mmHg, n <sub>d</sub> <sup>20</sup> = 1,4372	metoda Derouett <sup>141</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OP(O)Cl <sub>2</sub> (CDP) ciclohexildiclorfosfat	P.f.= 70 <sup>0</sup> C/3,5mmHg	metoda Derouett <sup>141</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OP(O)Cl <sub>2</sub> (FDP) fenildiclorfosfat	P.f. = 241-243 <sup>0</sup> C, d = 1,412	Merk

Fenildiclorfosfonatul a fost sintetizat în laborator, prin reacția Friedel-Crafts dintre benzen și PCl<sub>3</sub>, în prezența AlCl<sub>3</sub>.<sup>187,236</sup> Caracterizarea produsului obținut s-a făcut prin spectroscopie IR și <sup>1</sup>H-RMN.



Butil - și ciclohexildiclorfosfatul au fost sintetizați în laborator, prin metoda propusă de Derouet<sup>141</sup>, respectiv prin esterificarea compușilor hidroxilici (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH și C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH) cu POCl<sub>3</sub>, în prezența unei amine terțiare (triethylamina); ca și solvent s-a folosit CCl<sub>4</sub>. Diclorfosfații obținuți au fost caracterizați prin spectroscopie IR și <sup>1</sup>H-RMN.



## II.2.1.2. DIOLI

Caracteristicile fizice ale diolilor alifatici și aromatici utilizați sunt prezentate în Tabelul II.2.2.

Tabelul II.2.2. Dioli alifatici și aromatici utilizați

Diol	Const. fizice	Sursa, met. utilizată
HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH etilenglicol (EG)	P.f.=197,4 <sup>0</sup> C d=1,1130	Roba-Chem.
HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH 1,3-propandiol (1.3-PG)	P.f.= 212 <sup>0</sup> C, d=1,0554	Roba-Chem.
HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH 1,4- butandiol (1,4 -BG)	P.f. =235 <sup>0</sup> C d=1,0171	Fluka
1,4- HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH hidrochinonă (HQ)	P.t. = 170 <sup>0</sup> C d= 1,36	Fluka
1,2-HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH rezorcină (RC)	P.t.=281,4 <sup>0</sup> C	Merk
HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH 4,4'-dihidroxidifenil (4,4' -DDF)	P.t. = 270 <sup>0</sup> C d = 1,25	Merk
HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH bisfenol A (BA)	P.t. =152- 153 <sup>0</sup> C	Carom
HO-C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> -OH 1,5-naftalindiol (1,5-ND)	P.t. = 256- 260 <sup>0</sup> C	Merk
HO-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -OH bisfenol tetraclorurat (BA TCl)	P.t. =132- 138 <sup>0</sup> C, %Cl =38,97	237
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH dianol 2,2 (D2,2)	Pt. =165- 167 <sup>0</sup> C	Roba Chem.
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH 2,2'- izopropiliden-bis(2,6-dicloro-p-fenilenoxi)dietanol (IBD)	P.t. =102- 103 <sup>0</sup> C, OH <sub>index</sub> = 240mg/KOH	Roba Chem.

Clorurarea bisfenolului A s-a realizat prin trecerea unui curent de clor într-o soluție de bisfenol A, în acid acetic glacial, la o temperatură mai mică de 40-45<sup>0</sup>C.<sup>237</sup>



## II.2.2. MODUL DE LUCRU

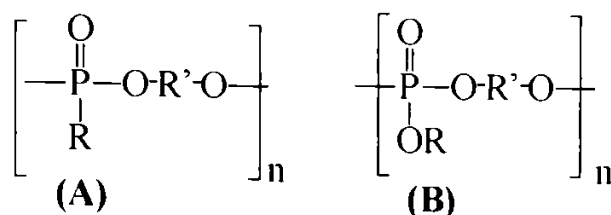
Intr-un reactor de inox prevăzut cu agitare, refrigerent ascendent, pâlnie de picurare și termometru, se adaugă o soluție conținând diolul, o bază (NaOH sau Ba(OH)<sub>2</sub>) și catalizatorul. La soluția răcită la o anumită temperatură, se adaugă, timp de 5 minute și sub agitare foarte puternică o soluție care conține diclorura fosfonică(fosforică) și un solvent (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, etc). Agitarea a fost continuată, un anumit timp, pentru definitivarea reacției. Polimerul format, separat prin decantare din faza apoasă, se prezintă sub forma unui material solid, moale, lipicios. După spălarea cu multă apă, până la îndepărtarea ionilor de clor, se realizează purificarea polimerului brut. Purificarea se face prin solvirea materialului solid într-unul din solvenții organici obișnuiți (acetonă, dimetilformamidă (DMFA), cloroform, dicloretan, etc.) și precipitarea într-un nesolvent: apă, alcool, hexan. Raportul optim de solvire-precipitare este : o parte polimer: două părți solvent : 40 părți nesolvent. Polimerul obținut este apoi uscat la 50<sup>0</sup>C, sub vid.

Caracterizarea polifosfonatului s-a făcut prin analize spectrale IR și <sup>1</sup>H-RMN și termogravimetrice. S-au determinat, de asemenea, viscozitatea inerentă, masele molare, temperatura de înmuiere, temperatura de vitrifiere și conținutul în fosfor.

## II.2.3. SINTEZE DE POLIFOSFONAȚI ȘI POLIFOSFAȚI REALIZATE PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ ÎN SISTEM LICHID-LICHID

Au fost sintetizați polimeri cu fosfor în catena principală, prin policondensarea interfazică lichid - lichid, obținându-se și polimeri nementionați în literatură. Datele de literatură se referă în special la obținerea polifosfaților și polifosfonaților pe bază de fenildiclorfosfonat (fosfat) și hidrochinonă, la temperatura camerei și în absența catalizatorilor.<sup>67,68,72,126-128</sup>

Pentru sinteze s-au folosit alchil(aril)diclorfosfonați (fosfați) și dioli alifatici, sau aromatici nehalogenați sau halogenați, obținându-se polimeri cu structură de tip polifosfonat(A) și polifosfat (B) :



Poliesterii fosforului pentavalent se pretează foarte bine în studiul reacției de policondensare, datorită faptului că nu apare posibilitatea complicării reacției, indusă de o eventuală transpoziție Arbuzov, ca în cazul compușilor cu fosfor trivalent.

Sintezele au fost efectuate prin policondensare interfazică, cu soluții de NaOH 3M. Ca și catalizatori de transfer de fază a fost folosită bromura de tetrabutilamoniu (BTBA).

În Tabelul II.2.3. sunt prezentați polifosfonații și polifosfații sintetizați în cadrul acestei lucrări.

Tabelul II.2.3. Polifosfonați și polifosfați sintetizați prin policondensarea interfazică lichid-lichid, a diclorurilor fosfonice(fosforice) cu dioli alifatici, respectiv aromatici, NaOH 3M și BTBA<sup>a</sup>

Nr	Diclorura fosfonică (fosforică)	Diol	Rand. %	$\eta_{inh}^b$ dl/g	%P <sup>c</sup>	Obs. <sup>d</sup>
P <sub>1</sub>	MDF	EG	-	-		lichid
P <sub>2</sub>	MDF	1,3-PG	-	-		lich.slab viscos
P <sub>3</sub>	MDF	1,4-BG	10	0,01		lich.viscos
P <sub>4</sub>	MDF	HQ	29	0,38	17,10	masă moale, lipicioasă, maro
P <sub>5</sub>	MDF	BA	26	0,33	9,85	solid cafeniu, T <sub>f</sub> =75-84 <sup>o</sup> C
P <sub>6</sub>	CDF	EG	-	-		lich.slab viscos
P <sub>7</sub>	CDF	1,3-PG	8	0,01		lich.slab viscos
P <sub>8</sub>	CDF	1,4-BG	10	0,01		lich.slab viscos

Tabelul II.2.3. (continuare)

P <sub>9</sub>	CDF	HQ	65	0,68	12,87	solid maro, T <sub>i</sub> =125-138 <sup>0</sup> C
P <sub>10</sub>	CDF	BA	60	0,60	8,25	solid alb, T <sub>i</sub> =107-110 <sup>0</sup> C
P <sub>11</sub>	CDF	BATCI	65	0,58	5,25	solid gălbui, T <sub>i</sub> =106-118 <sup>0</sup> C
P <sub>12</sub>	CDF	4,4' - DDF	68	0,69	9,06	solid alb, T <sub>i</sub> =136-140 <sup>0</sup> C
P <sub>13</sub>	CDF	1,5-ND	70	0,73	10,30	solid, maro, T.t = 138-148 <sup>0</sup> C
P <sub>14</sub>	CDF	D 2,2	22	0,35	5,45	masă moale, lipicioasă
P <sub>15</sub>	CDF	IBD	25	0,28	4,68	masă moale, lipicioasă
P <sub>16</sub>	FDF	1,3PG	10	0,05		lich.viscos
P <sub>17</sub>	FDF	1,4BG	10	0,05		lich.viscos
P <sub>18</sub>	FDF	HQ	55	0,70	10,85	solid maro, T <sub>i</sub> =120-127 <sup>0</sup> C
P <sub>19</sub>	FDF	RC	40	0,48	10,20	solid maro, T.t.= 75-88 <sup>0</sup> C
P <sub>20</sub>	FDF	BA	52	0,58	8,21	solid alb, T <sub>i</sub> =106-118 <sup>0</sup> C
P <sub>21</sub>	FDF	1,5-ND	68	0,78	10,48	solid maro, T.t = 150-155 <sup>0</sup> C
P <sub>22</sub>	FDF	4,4'- DDF	66	0,68	9,86	solid alb, T <sub>i</sub> =145-150 <sup>0</sup> C
P <sub>23</sub>	FDF	D 2,2	24	0,36	5,85	masă moale, lipicioasă
P <sub>24</sub>	FDF	IBD	24	0,33	4,65	masă moale, lipicioasă
P <sub>25</sub>	n-BDP	1,3PG	10	0,01		lich.viscos
P <sub>26</sub>	n-BDP	1,4BD	12	0,01		lich.viscos
P <sub>27</sub>	n-BDP	HQ	44	0,55	12,84	solid maro, T <sub>t</sub> =115-128 <sup>0</sup> C
P <sub>28</sub>	n-BDP	RC	35	0,40	12,72	solid, maro, T.t.= 88-107 <sup>0</sup> C
P <sub>29</sub>	n-BDP	BA	42	0,50	9,20	solid alb, T <sub>i</sub> =93- 105 <sup>0</sup> C
P <sub>30</sub>	n-BDP	BATCI	40	0,48	6,24	solid gălbui, T <sub>i</sub> =98-115 <sup>0</sup> C
P <sub>31</sub>	n-BDP	4,4'- DDF	50	0,6	9,88	solid alb, T <sub>i</sub> =116-128 <sup>0</sup> C

Tabelul II.2.3. (continuare)

P <sub>32</sub>	n-BDP	D 2,2	20	0,26	7,14 6,26	masă moale, lipicioasă
P <sub>33</sub>	n-BDP	IBD	25	0,30	4,58	masă moale, lipicioasă
P <sub>34</sub>	CDP	1,4 BG	15	0,08		lich.viscos
P <sub>35</sub>	CDP	HQ	65	0,60	11,78	solid maro, T <sub>t</sub> =115-120 <sup>0</sup> C
P <sub>36</sub>	CDP	BA	64	0,58	7,88	solid alb, T <sub>t</sub> =98- 103 <sup>0</sup> C
P <sub>37</sub>	CDP	1,5-ND	68	0,65	9,20	solid maro, T.t.= 121-130 <sup>0</sup> C
P <sub>38</sub>	CDP	D 2,2	20	0,30	5,68	solid alb, T <sub>t</sub> =62- 71 <sup>0</sup> C
P <sub>39</sub>	CDP	IBD	26	0,22	4,62	solid alb, T <sub>t</sub> =60-78 <sup>0</sup> C
P <sub>40</sub>	FDP	1,4 BG	14	0,05		lichid maro, viscos
P <sub>41</sub>	FDP	HQ	52	0,60	12,10	solid maro, T <sub>t</sub> =115-120 <sup>0</sup> C
P <sub>42</sub>	FDP	RC	42	0,44	11,42	solid maro, T.t.= 86-105 <sup>0</sup> C
P <sub>43</sub>	FDP	BA	50	0,55	7,95	solid alb, T <sub>t</sub> =100-108 <sup>0</sup> C
P <sub>44</sub>	FDP	BATCI	53	0,50	5,85	solid gălbui, T <sub>t</sub> =108-116 <sup>0</sup> C
P <sub>45</sub>	FDP	1,5ND	60	0,65	9,75	solid maro, T.t. = 128-135 <sup>0</sup> C
P <sub>46</sub>	FDP	D 2,2	23	0,34	5,35	masă moale, lipicioasă
P <sub>47</sub>	FDP	IBD	28	0,30	4,15	masă moale, lipicioasă

<sup>a</sup> Condiții de reacție : raport molar diclorură : diol : NaOH : BTBA = 1 : 1 : 2 : 0,001), T = -5±0<sup>0</sup>C, 30 min, CCl<sub>4</sub>

<sup>b</sup> η<sub>inh</sub> = determinată la o concentrație de 0,5 g/dl, în tetraclorețan, la 25<sup>0</sup>C

<sup>c</sup> %P- determinat prin metoda Schöniger

<sup>d</sup> T<sub>t</sub> = temperatura de înmuiere determinată cu aparatul Boetius

În funcție de compuşii care intervin în reacție, se desprind două tipuri principale de reacții :

1. Reacțiile diclorurilor acidului fosfonic cu dioli, care conduc la obținerea de polifosfonați.

2. Reacțiile diclorurilor acidului fosforic cu dioli, care conduc la obținerea de polifosfați.

În general, reacțiile menționate decurg după același mecanism de reacție (atacul nucleofil al diolului asupra compusului cu fosfor), dar trebuie specificate unele particularități. De aceea, ar fi utilă gruparea reacțiilor și în funcție de diolii utilizați.

S-a observat că prin reacția diclorurilor alchil(aril)fosfonice (fosforice) cu dioli alifatici, se obțin substanțe lichide cu viscozități inerente foarte mici, greu de identificat. Policondensarea interfazică în sistem lichid-lichid are loc în mediu bazic, unul din rolurile bazei, fiind acela de a ioniza diolul. Diolii alifatici nu au însă aciditatea diolilor aromatici și nu formează cu baza, de exemplu, cu NaOH, alcoolatul de sodiu. În cazul dianolului 2,2 și al IBD-ului, OH-ul este tot un OH alifatic, de aceea polimerii obținuți se prezintă sub forma unor mase colorate, moi, lipicioase, cu o viscozitate inerentă de 0,30-0,40 dl/g.

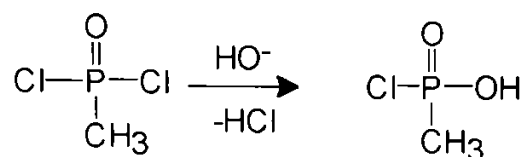
Viscozitățile inerente mici ale polimerilor obținuți cu dioli alifatici, se datorează, probabil și reacțiilor secundare, care intervin în timpul procesului<sup>64</sup>, cum ar fi, de exemplu, acțiunea diclorurilor fosfonice(fosforice) ca agenți de clorurare pentru alcooli.

Pe de altă parte, produsele obținute prin policondensarea interfazică cu dioli alifatici sunt solubile în apă. De aceea, importanța lor practică este limitată, aceste produse fiind folosite doar pentru aditivări nepermanente, deoarece, dacă sunt utilizate ca atare, pot fi îndepărtate prin spălare.

Rezultate net superioare (randamente mari și viscozități inerente de 0,5-0,7 dl/g, ceea ce corespunde unor mase molare de ordinul  $10^4$ <sup>72,89</sup>) au fost obținute prin folosirea diolilor aromatici nehalogenați și halogenați. Polifosfonații și polifosfații pe bază de bisfenol A tetrahalogenat, dianol 2,2 și IBD, nu sunt specificați în literatură. Se remarcă faptul că, polimerii pe bază de

hidrochinonă au viscozități inerente ceva mai mari decât cei pe bază de bisfenol A, dar sunt închiși la culoare.

Polifosfonați cu viscozități inerente mari, nu se obțin nici în cazul folosirii metildiclorfosfonatului, care are o mare afinitate pentru apă, ceea ce conduce probabil, la reacții secundare nedorite, cum ar fi hidroliza legăturii P-Cl :



O explicație probabilă, ar fi valoarea log P.

Valorile log P calculate<sup>238</sup> pentru diclorurile fosfonice(fosforice), sunt prezentate în Tabelul II.2.4.

Tabelul II.2.4. Valori log P pentru diferite dicloruri fosfonice(fosforice) și diferiți dioli<sup>238</sup>

Diclorura fosfonică(fosforică)	log P <sup>a</sup>	Diol	log P <sup>a</sup>
MDF	0,88	EG	-1,369
MDP	0,88	1,3 PG	-1,693
Cl MDF <sup>b</sup>	0,589	1,4 BG	-1,164
MFDF <sup>c</sup>	2,41	HQ	0,808
Cl FDF <sup>d</sup>	2,63	RC	0,878
CDF	2,91	BA	3,675
CDP	2,91	BA Cl	5,977
FDF	1,91	4,4'DF	2,696
FDP	1,91	D2,2	3,099
BDF	2,46	IBD	5,685
BDP	2,46	IBD	5,685

<sup>a</sup> log P= reprezintă măsura hidrofobității compusului (coeficient de partiție octanol - apă)

<sup>b</sup>Clor-metildiclorfosfonat

<sup>c</sup> Metil-fenildiclorfosfonat

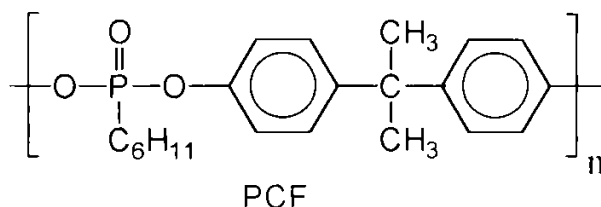
<sup>d</sup>Clor-fenildiclorfosfonat

b,c,d- calculate pentru comparație

Valorile log P calculate pentru diclorurile fosfonice sunt identice cu cele pentru diclorurile fosforice. Coeficientul de hidrofobicitate cel mai scăzut al metildiclofosfonatului explică sensibilitatea foarte mare a acestei dicloruri față de apă și implicit valorile deosebit de scăzute ale viscozităților inerente în aceste cazuri.

Celelalte dicloruri alifatiche sau aromatice prezintă un coeficient de hidrofobicitate destul de ridicat și în reacție cu diolii aromatici conduc la polimeri cu viscozități inerente mai mari.

Având în vedere datele obținute în sinteza celor 42 polifosfați și polifosfonați, studiul detaliat s-a făcut pe obținerea polifosfonatului: poli[(ciclohexilfosfonat)-1,4 fenilen-izopropiliden-1,4 fenilen] (PCF). În această alegere s-a avut în vedere accesibilitatea reactanților și unele aspecte de ordin economic.



#### II.2.4. INFLUENȚA DIFERIȚILOR PARAMETRI DE REACȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI ȘI VISCOZITĂȚII INERENTE A POLIFOSFONATULUI (PCF) OBȚINUT PRIN POLICONDENSAREA INTERFAZICĂ LICHID - LICHID

În policondensarea interfazică, aspectele cinetice sunt foarte complexe, datorită faptului că spre sfârșitul proceselor, în unele cazuri, la cele două faze se mai adaugă o a treia, polimerul solid. Vitezele foarte mari la care se desfășoară aceste procese, fac ca studiile cinetice să fie extrem de laborioase. De aceea, randamentul și viscozitatea inerentă a polimerului pot fi utilizați ca și indicatori ai condițiilor care favorizează reacțiile de policondensare interfazică.

Dintre numeroșii factori implicați în policondensarea interfazică a ciclohexildiclorfosfonatului (CDF) cu bisfenol A (BA), cel mai important aspect chimic este acela că reacția în cataliză bazică poate conduce la atacul rapid al bazei asupra CDF, asupra grupărilor clorfosfonilice ale oligomerilor intermediari, precum și asupra legăturii esterfosfonilice din polimer. Dintre factorii fizici care influențează randamentul și masa polimerului, cei mai importanți sunt : natura solventului, viteza de agitare, temperatura de reacție, raportul și concentrația monomerilor.

De aceea, trebuie alese acele condiții care conduc la obținerea de randamente și mase molare mari, precum și la prevenirea degradării polimerului și a reacțiilor competitive de întrerupere a lanțului.

#### **II.2.4.1. INFLUENȚA NATURII FAZELOR LICHIDE**

##### **II.2.4.1.1. Influența mediului alcalin**

Pentru a obține polimeri prin policondensare interfazică, este necesară o cataliză alcalină.<sup>69,232,233</sup> Una din funcțiile bazei este aceea de a ioniza bisfenolul A și de a-l transforma într-un agent nucleofil, anionul fenolat, care atacă atomul de fosfor din gruparea fosfonică, pentru a produce rapid propagarea lanțului. O a doua funcție a bazei, foarte importantă, de asemenea, este de a consuma acidul generat prin hidroliza ciclohexildiclorfosfonatului și a grupărilor clor-finale ale oligomerilor intermediari, dar și acizii generați în urma degradării lanțului, produsă de atacul bazei asupra grupării esterice din produsul polimeric înalt molecular.

Pentru a menține pH-ul mediului constant și suficient de alcalin pentru a ioniza bisfenolul A, au fost efectuate o serie de policondensări interfazice ale CDF-ului cu bisfenolul A, folosind diferiți agenți tampon, precum și baze cu solubilitate limitată în apă.<sup>69</sup> S-au folosit agenți tampon acizi  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , precum și un amestec de  $\text{NaOH}$  și  $\text{KCl}$ . Ca și bază cu solubilitate limitată în apă s-a folosit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .



Randamentul total în polimer și viscozitatea inerentă ( $\eta_{inh}$ ) a polfosfonatului (PCF) obținut în condițiile CTI, funcție de pH-ul mediului apos, sunt redate în Tabelul II.2.5.

Tabelul II.2.5 Randamentul total și viscozitatea inerentă funcție de pH-ul mediului apos, în policondensarea interfazică lichid-lichid a CDF cu bisfenol A<sup>a</sup>

Nr	Agent tampon moli	pH -pH <sub>f</sub> <sup>b</sup>	Rand. %	$\eta_{inh}$ <sup>c</sup> dl/g
1.	NaHCO <sub>3</sub> (0,084)	8.0 - 7.0	0	-
2.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O (0,084)	8.8 - 8,0	0	-
3.	NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7H <sub>2</sub> O (0,056) + (0,028)	9.5 - 9.0	21	0,452
4.	NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 7H <sub>2</sub> O (0,028) + (0,056)	10.0 - 9.5	41	0,400
5.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O + NaOH (0,062) + (0,022)	10.0 - 10.0	50	0,412
6.	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 12H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0,042) + (0,042)	10.5 - 10.5	54	0,410
7.	NaOH + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O (0,080) + (0,020)	11.8 - 11	68	0,625
8.	KCl + NaOH (0,080) + (0,020)	12.5 - 12	70	0,681
9.	KCl + NaOH (0,040) + (0,060)	12.8 - 12.2	75	0,680
10	Ba(OH) <sub>2</sub> (0,040)	12.0 - 12.0	66	0,810

<sup>a</sup> condițiile de reacție: 0,020 mol CDF în 100 ml CCl<sub>4</sub> se adaugă la 0,020 mol bisfenol A și 0,001 mol BTBA în 100 ml soluție apoasă tampon, sub agitare puternică (aprox.12000 rot/min). la o temperatură de -5 ÷ 0°C, 30 minute

<sup>b</sup>pH<sub>i</sub> = pH-ul soluției care conține bisfenolul A

pH<sub>f</sub> = pH-ul soluției apoase la sfârșitul reacției

<sup>c</sup> $\eta_{inh}$  = a fost determinată pentru o concentrație de 0,25 g/dl, în dicloretan, la 25°C.

Agenții tampon folosiți au fost aleși datorită faptului că, având o solubilitate limitată în faza apoasă, produc o acțiune tampon între cele două faze și ajustează astfel pH-ul fazei apoase la valori cuprinse între 9-12, menținându-l constant pe tot parcursul policondensării.

Datele experimentale referitoare la relația randament - pH, prezentate în Tabelul II.2.5., conduc la următoarele constatări:

1. Obținerea polimerilor este mai puțin dependentă de natura chimică a sistemului tampon, decât față de pH-ul fazei apoase.

2. În sistem nu s-au format polimeri la un pH <8,8.

Schimbarea concentrației ionilor de hidroxil în timpul policondensării poate favoriza apariția unor reacții competitive (hidroliza reactantului fosforic, degradarea polimerului, etc), care ar avea ca rezultat imediat, o scădere a viscozității inerente, respectiv a masei molare a polimerului.

Faptul că se obțin polifosfonați cu viscozități inerente de ordinul 0,5 dl/g (ceea ce corespunde unor mase molare de ordinul  $10^4$  <sup>72.89</sup>), demonstrează că viteza de propagare este mult mai mare decât viteza reacțiilor competitive.

Controlul împotriva degradării bazice a polimerului nu este asigurat doar prin folosirea diferitelor soluții tampon, ci și prin folosirea unor baze cu solubilitate limitată în apă. Acestea pot asigura o concentrație relativ constantă a ionilor de hidroxil și, astfel, asigură capacitatea bazică dorită, pentru a neutraliza acidul eliberat în timpul reacției dintre agenții de policondensare, sau rezultat din degradarea bazică a poliesterfosfonatului produs.

Datele experimentale prezentate în Tabelul II.2.6. arată că, folosirea unor baze cu solubilitate limitată ca de ex. Ba(OH)<sub>2</sub>, conduce la polifosfonați cu viscozități inerente superioare bazelor foarte solubile (NaOH).

Se remarcă, de asemenea, și faptul că, odată cu creșterea timpului de reacție, randamentul în polifosfonat și viscozitatea inerentă scad, probabil datorită degradării bazice a polimerului.

Tabelul II.2.6. Rezultatele policondensării interfazice lichid-lichid a CDF cu bisfenol A și diferite baze cu solubilitate diferită, fără soluții tampon<sup>a</sup>

Bază	Timp de reacție min	Rand. %	$\eta_{inh}$ dl/g
Ba(OH) <sub>2</sub>	15	65	0,75
Ba(OH) <sub>2</sub>	30	68	0,80
Ba(OH) <sub>2</sub>	60	60	0,67
Ba(OH) <sub>2</sub>	90	47	0,51
NaOH	15	72	0,50
NaOH	30	75	0,52
NaOH	90	35	0,31

<sup>a</sup> raport CDF : bisfenol A : bază : BTBA = 1 : 1 : 2 : 0,001; 50 ml CCl<sub>4</sub>, 0°C

Un rol deosebit îl are și concentrația hidroxidului în faza apoasă. Datele experimentale redată în Figura II.2.1. arată că, cea mai mare viscozitate inerentă s-a obținut la o cantitate de hidroxid echivalentă cu cantitatea de acid clorhidric degajată din reacție și o concentrație de 2,5-3 M.

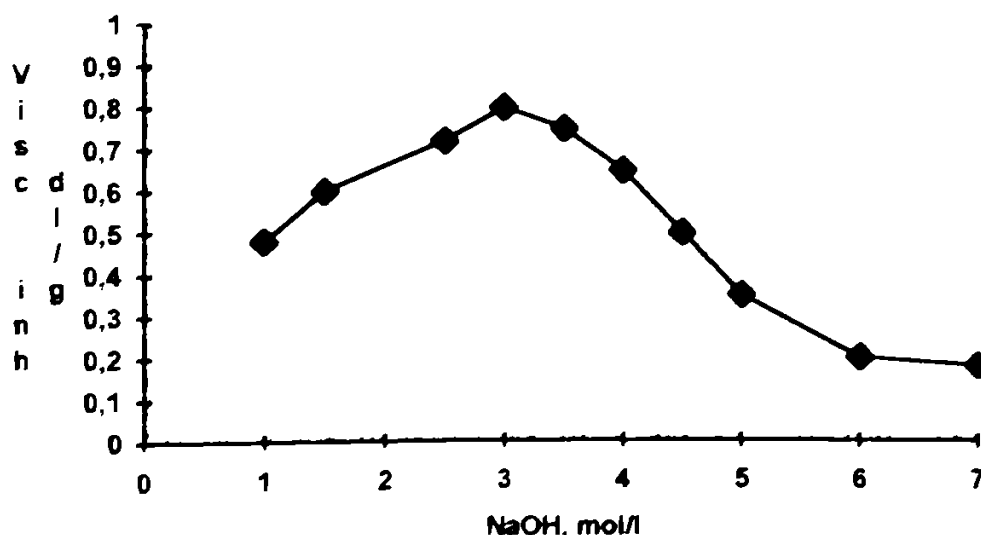
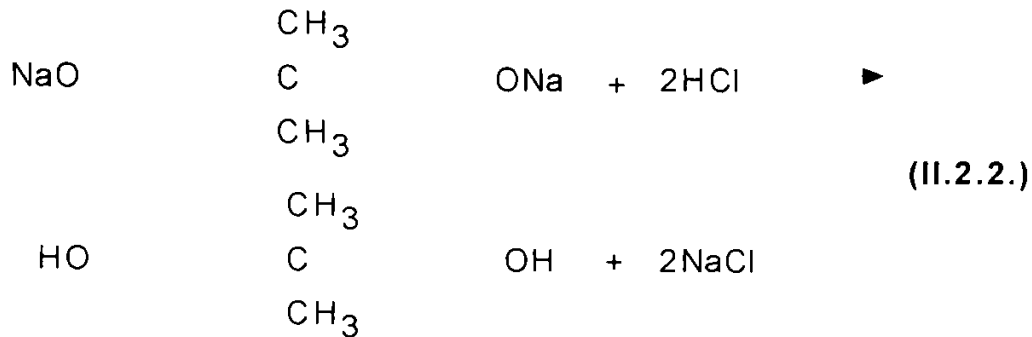


Figura II.2.1. Dependența  $\eta_{inh}$  de concentrația NaOH pentru polifosfonatul (PCF) obținut prin policondensare interfazică lichid-lichid

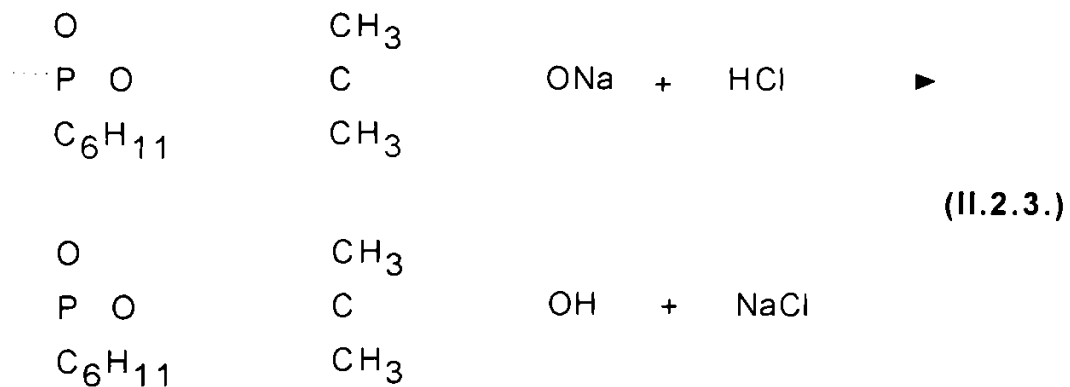
S-a observat, de asemenea, că rezultate nefavorabile se obțin atât la concentrații prea mici de bază, cât și la concentrații de bază prea mari.

Astfel, o concentrație insuficientă de hidroxid poate avea o influență negativă, deoarece :

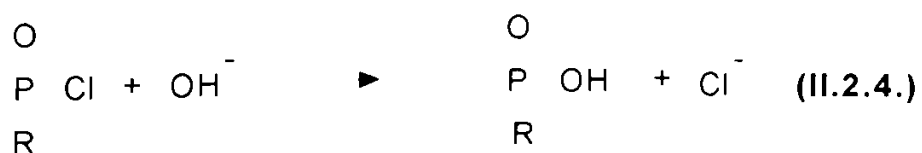
1. Fenolații bis-fenolilor inițiali, în absența hidroxidului, se transformă în bisfenoli inactivi în reacția de cataliză prin transfer interfazic.



2. Transformarea grupărilor terminale de tip fenolat în grupări hidroxilice inactive (reacția II.2.3.).

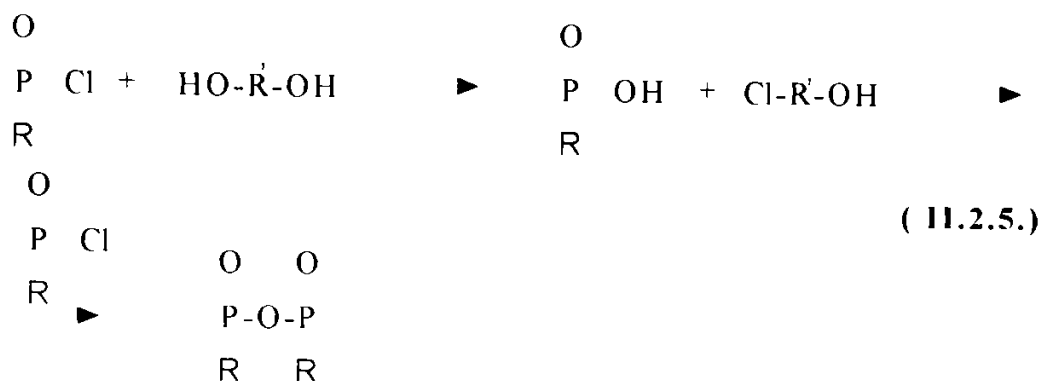


O concentrație prea mare de hidroxid poate duce la hidroliza ciclohexildiclorfosfonatului, sau a grupărilor clor-finale ale oligomerilor intermediari (reacția II.2.4)



Rolul acestei ultime reacții depinde și de stabilitatea ciclohexil diclorfosfonatului la hidroliză. Pentru evitarea reacției secundare de hidroliză a diclorurii s-a adoptat un mod de lucru la temperaturi scăzute ( $-5 \pm 0^{\circ}\text{C}$ ).

O altă reacție secundară posibilă este cea a clorurării diolilor: (reacția II.2.5.)



Gruparea hidroxilică din compusul fosfonic, poate forma o anhidridă, prin reacția cu un alt agent clorfosfonic. Cloralcanolul poate funcționa ca grupare finală a lanțului, iar dacă anhidrida reacționează în continuare cu diolul, poate conduce la alterarea proprietăților polimerului produs. În policondensarea interfazică, în prezența apei și a hidroxizilor, există, după cum s-a mai spus, posibilitatea hidrolizării legăturii P-Cl, atât din reactantul inițial, cât și din grupările finale existente în lanțul polimeric. S-a văzut însă că, aceste reacții pot fi minimizezate, prin alegerea reactanților și a condițiilor de reacție potrivite.

Natura grupărilor finale ale polimerului este de asemenea foarte importantă pentru policondensările conduse în prezența bazelor puternice.

Faptul că, în policondensarea interfazică a CDF-ului cu BA, catalizată de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , se obțin polifosfonați cu viscozități inerente mari (0,8 dl/g), indică un timp mare de existență al grupărilor finale  $-\text{P}(\text{O})-\text{Cl}$ . Spectroscopia IR arată prezența în structura acestui polifosfonat, a absorbției de la  $570 \text{ cm}^{-1}$ , aceasta fiind singura absorbție detectabilă a grupării finale, care, în paralel cu testul Beilstein, devine tot mai slabă și dispare după încălziri repetate cu NaOH.

## II.2.4.1.2. Influența fazei organice

### II.2.4.1.2.1. Influența naturii solventului

Se știe că în reacțiile de policondensare interfazică lichid-lichid, natura solventului organic influențează viteza reacției principale sau a celor secundare, precum și viteza de depunere a polimerului și determină, printre altele și caracteristicile superficiale ale limitei de separare a celor două faze.<sup>239</sup> Toți acești factori influențează puternic randamentul și masa molară a polimerului.

Influența naturii solventului organic asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului (PCF) a fost urmărită pentru reacția CDF cu bisfenol A, când se folosesc baze cu solubilitate diferită : Ba(OH)<sub>2</sub> (Tabelul II.2.7.) și NaOH 3M (Tabelul II.2.8.)

Tabelul II.2.7. Influența naturii solventului asupra randamentului și viscozității polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid (Ba(OH)<sub>2</sub>)<sup>a</sup>

Solvent organic	$\eta_{inh}^b$ dl/g	Rand. %	$\eta_{solvent}^{240}$ cP	$\sigma^c$ mN/m
1,2-diclorețan	0,45	25	1,70	11,2
brombenzen	0,59	55	1,17	13,0
tetraclorură de carbon	0,81	60	0,97	18,2
clorbenzen	0,75	65	0,80	14,8
benzen	0,15	15	0,65	2,7
hexan	0,04	8	0,96	2,3

<sup>a</sup>Raport molar CDF: bisfenol A : Ba(OH)<sub>2</sub> : BTBA = 1 : 1 : 2 : 0,001, 100ml H<sub>2</sub>O, 0°C, 30 minute.

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  = determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C

<sup>c</sup>  $\sigma$  = tensiunea interfacială (mN/m) măsurată cu un tensiometru Kruss, prin metoda inelului de platină (metodologie a Institutului de Chimie Timișoara)

Tabelul II.2.8. Influența naturii solventului asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică, lichid -lichid (NaOH 3M)<sup>a</sup>

Solvent	$\eta^b$ dl/g	Rand. %	$\eta$ solvent <sup>240</sup> cP	$\sigma^c$ mN/m
1,2-diclorețan	0,32	38	1,70	10,1
brombenzen	0,40	40	1,17	11,5
tetraclorură de carbon	0,65	55	0,97	14,0
clorbenzen	0,55	62	0,80	12,6
hexan	0,08	8	0,96	1,9
benzen	0,04	5	0,65	1,3

<sup>a</sup> Raport molar CDF : bisfenol A : NaOH 3M : BTBA = 1 : 1 : 2 : 0,001, 0°C, 30 minute.

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  = determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C

<sup>c</sup>  $\sigma$  = tensiunea interfacială (mN/m) măsurată cu un tensiometru Kruss, prin metoda inelului de platină (metodologie a Institutului de Chimie Timișoara)

Corelația randament - viscozitate - natura solventului, prezentată în Tabelele II.2.7 și II.2.8., conduce la următoarele concluzii:

1. Masa molară a polimerului depinde de natura solventului. Se remarcă și în acest caz, viscozități inerente mai mari în cazul folosirii ca bază a Ba(OH)<sub>2</sub>. Rezultate mai bune s-au obținut cu solvenți de tip hidrocarburi alifactice halogenate, care dizolvă parțial polifosfonatul obținut, față de hexan, sau benzen, care sunt nesolvenți. Cu toate acestea, datele experimentale prezentate în Tabelul II.2.9., arată că polifosfonatul cu viscozitatea cea mai mare, se obține nu într-un solvent, care are capacitate de dizolvare mare (de exemplu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>), ci în CCl<sub>4</sub>. Explicația probabilă ar fi aceea că acest solvent (CCl<sub>4</sub>) solvă doar polimerul cu viscozitate mică (respectiv masă molară mică) și nu dizolvă polimerul cu masă molară mai mare. Acest lucru are un efect pozitiv deoarece o precipitare prematură a polimerului l-ar scoate din sfera de reacție și nu ar mai permite creșterea suficientă a lanțurilor.

Tabelul II.2.9. Vâscozitățile inerente ale polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică a CDF cu bisfenol A și NaOH 3M, funcție de natura solventului<sup>a</sup>

Solvent	Solubilitate PCF g/100ml	$\eta_{inh}^b$ dl/g
hexan	-	0,08
clorură de metilen	25,0	0,48
tetraclorură de carbon	6,0	0,65
cloroform	25,5	0,55

<sup>a</sup> raport CDF :BA:NaOH 3M:BTBA = 1 : 1 : 2 : 0,001, 0°C, 30minut

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  =determinată la o concentrație de 0,25g/dl, în tetracloretan, la 25°C

2. Randamentul în polimer scade cu creșterea viscozității solventului. Modificările în randamentul polifosfonatului (creșteri însemnate, funcție de natura solventului), ar putea fi considerate ca fiind reprezentative pentru viteza de policondensare, comparativ cu celelalte viteze ale reacțiilor competitive.

3. Natura solventului influențează caracteristicile superficiale ale limitei de separare a fazelor. Variația viscozității polimerului de natura solventului, a fost atribuită tensiunii interfaciale. N.V.Mikhailov<sup>241</sup> arată că tensiunea interfacială trebuie să fie de minimum 10 mN/m, pentru ca o reacție de policondensare interfazică să aibă loc. Din datele experimentale prezentate în Tabelele II.2.7. și II.2.8., s-a observat că tensiunile interfaciale cele mai mari s-au obținut, atât în cazul Ba(OH)<sub>2</sub>, cât și în cazul folosirii NaOH 3M, pentru policondensările conduse în solvenți halogenați. Se cunoaște faptul că o dată cu creșterea tensiunii interfaciale la limita de separare lichid-lichid, crește densitatea și masa molară a polimerului.<sup>242</sup> În condițiile unei tensiuni interfaciale ridicate, lanțurile macromoleculare se așează ordonat, în stare întinsă și ordonată, la interfață, ceea ce împiedică reacțiile secundare de ciclizare; în schimb, favorizează apariția unei pelicule rezistente și cu densitate mare.

Deși tensiunile interfaciale măsurate au valori relativ mari pentru unele sisteme (12-18 mN/m), datele experimentale obținute în policondensarea interfazică lichid-lichid, a CDF-ului cu bisfenol A și baze cu solubilitate diferită nu permit totuși realizarea unei corelări cantitative, generalizate: tensiune interfacială-masa polimerului. Observația care se poate trage este doar



referitoare la aspectul polimerului. Astfel, pentru sistemele cu tensiune interfacială mai mică (9,5-10 mN/m), polifosfonatul are aspect de gel afânat; în schimb, pentru sistemele cu tensiune interfacială mai mare (12-18mN/m), polifosfonatul obținut este solid.

#### **II.2.4.1.2.2. Influența volumului de solvent**

Pentru policondensarea interfazică lichid-lichid a CDF cu bisfenol A și baze cu solubilitate diferită, în Tabele II.2.10 și II.2.11 se prezintă influența volumului fazei organice asupra randamentului și viscozității inerente a polimerului, când volumul fazei apoase este menținut constant.

Tabelul II.2.10 Randamentul și viscozitatea a polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), funcție de volumul fazei organice<sup>a</sup>

$\text{CCl}_4$ ml	Rap.(volume) $\text{H}_2\text{O}:\text{CCl}_4$	Rand. %	$\eta_{inh}^b$ dl/g
5	20:1	48	0,68
10	10:1	55	0,75
20	5:1	70	0,82
25	4:1	65	0,80
50	2:1	60	0,78
100	1:1	58	0,76
200	1:2	50	0,70
300	1:3	44	0,64

<sup>a</sup> condiții de reacție: volum  $\text{H}_2\text{O}$  = 100 ml, 0,020 mol CDF, 0,020 mol BA, 0,040 mol  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 0,001 mol BTBA,  $0^\circ\text{C}$ , 30 min.

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  = determinată la concentrații de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la  $25^\circ\text{C}$

Tabelul II.2.11. Randamentul și viscozitatea polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid (NaOH), funcție de volumul fazei organice<sup>a</sup>

CCl <sub>4</sub> ml	Rap.(volum) H <sub>2</sub> O:CCl <sub>4</sub>	Rand. %	$\eta_{inh}^b$ dl/g
25	1:1	70	0,68
33	1:0,75	72	0,65
50	1:2	75	0,60
75	1:3	45	0,35
100	1:4	20	0,15

<sup>a</sup> condiții de reacție: 25 ml NaOH 3M, 0,020 mol CDF, 0,020 mol BA, 0,001 mol BTBA, 0°C, 30 min.

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  = deteminată la concentrații de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C

Observațiile care se desprind din datele prezentate în Tabelele II.2.10 și II.2.11 și redate în Figura II.2.2. sunt următoarele:

1. pentru sintezele efectuate cu baze cu solubilitate limitată (Ba(OH)<sub>2</sub>):
  - randamentele maxime în polifosfonat se obțin la un raport H<sub>2</sub>O : CCl<sub>4</sub> = 4 : 1.
  - viscozitățile inerente maxime se obțin la un raport H<sub>2</sub>O : CCl<sub>4</sub> = 5 : 1.
2. pentru sintezele efectuate cu o bază complet solubilă (NaOH):
  - randamentele maxime în polimer au fost obținute, în acest caz, la un raport H<sub>2</sub>O : CCl<sub>4</sub> = 1 : 2.
  - viscozitatea polifosfonatului are valori mai mici decât în cazul Ba(OH)<sub>2</sub>, maximul obținându-se la un raport volumic H<sub>2</sub>O : CCl<sub>4</sub> = 1 : 1.

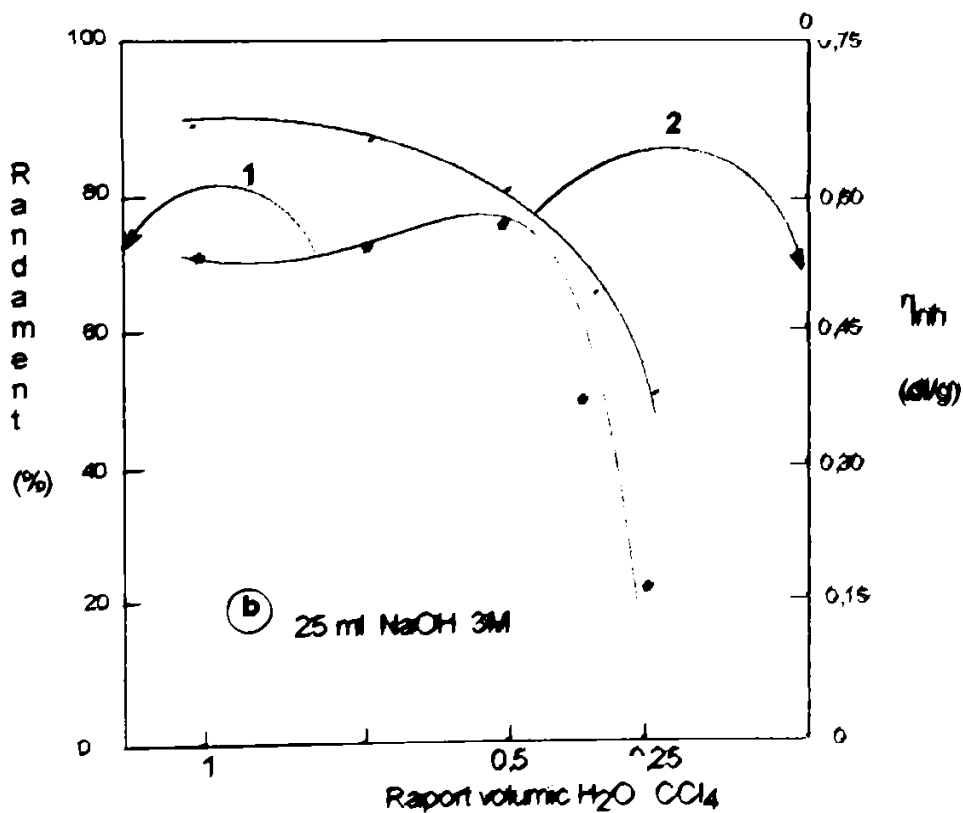
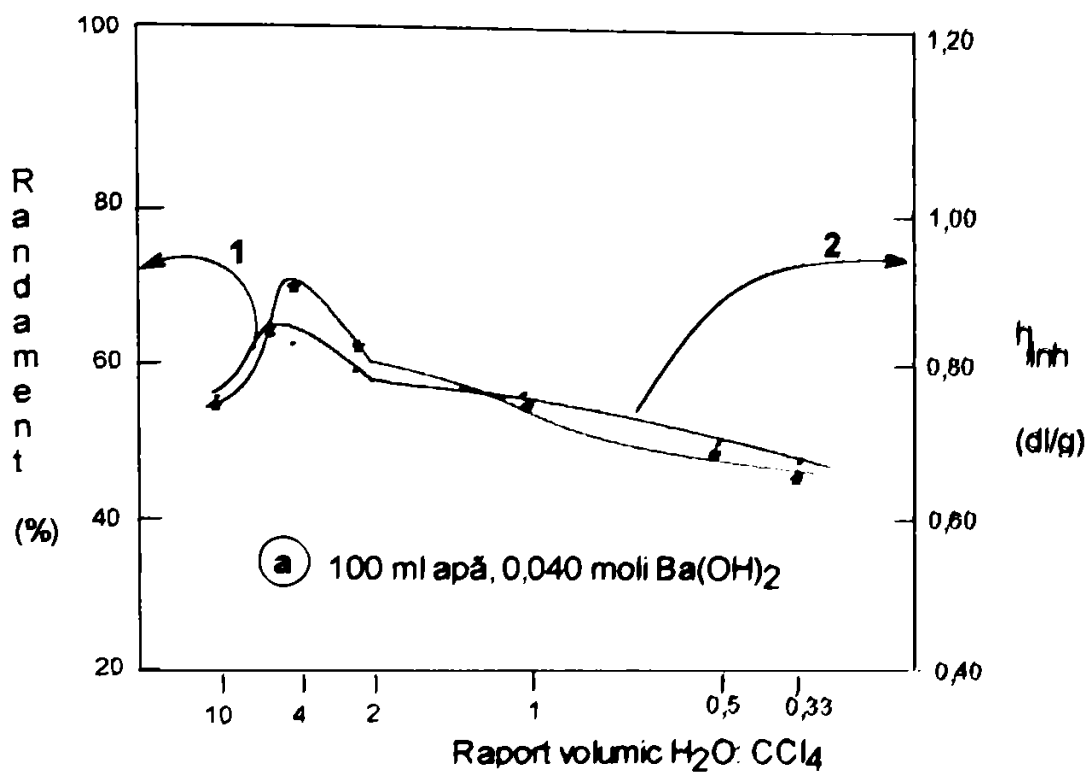


Figura 11.2.2. Dependența randamentului(1) și a viscozității inerente (2) de volumul fazei organice pentru polifosfonatul PCF obținut prin policondensare interfazică lichid-lichid, cu Ba(OH)<sub>2</sub> (a) și NaOH 3M (b)

## II.2.4.2. INFLUENȚA RAPORTULUI REACTANȚILOR

În marea majoritate a cazurilor studiate s-a dovedit că spre deosebire de policondensarea de echilibru, unde polimerul cu masă molară mare se obține numai la un raport stoichiometric al reactanților, policondensarea interfazică este mai puțin sensibilă față de raportul dintre aceștia. În cazul policondensării interfazice stoichiometria reacției se menține automat la limita de separare a celor două faze unde se petrece policondensarea, datorită difuziei continue a celor doi reactanți.

În Tabelele II.2.12 și II.2.13 și Figura II.2.3. este prezentată dependența randamentului și viscozității polifosfonatului PCF de raportul monomerilor, pentru cele două sisteme bazice:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , respectiv  $\text{NaOH}$ , folosindu-se ca și solvent  $\text{CCl}_4$ . Trebuie specificat faptul că s-a avut în vedere raportul reactanților în stare inițială, în cele două faze.

Tabelul II.2.12. Randamentul și viscozitatea inerentă, funcție de raportul CDF-BA, pentru polifosfonatul PCF obținut prin policondensarea interfazică, lichid-lichid,  $(\text{Ba}(\text{OH})_2)^a$

CDF : BA (moli)	Rand. %	$\eta^b$ dl/g
2 : 1 (2)	80	0,85
1,4 : 1 (1,4)	70	0,80
1,3 : 1 (1,3)	64	0,74
1 : 1 (1)	60	0,70
1 : 1,3 (0,75)	62	0,72
1 : 1,4 (0,70)	65	0,75
1 : 2 (0,5)	68	0,78

<sup>a</sup> Condiții de reacție:  $\text{H}_2\text{O} = 50 \text{ ml}$ ;  $\text{CHCl}_3 = 50 \text{ ml}$ ;  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0,048 \text{ mol}$ ;  
 $\text{BTBA} = 0,001 \text{ mol}$ ,  $-5 \pm 0^\circ\text{C}$ , 30 minute

<sup>b</sup>  $\eta_{\text{inh}} = a$  fost determinată la o concentrație de  $0,25 \text{ g/dl}$ , în tetraclorețan, la  $25^\circ\text{C}$

Tabelul II.2.13. Randamentul și viscozitatea inerentă, funcție de raportul CDF-BA, pentru polifosfonatul PCF obținut prin policondensarea interfazică, lichid-lichid, în cataliză bazică (NaOH 3M)<sup>a</sup>

CDF : BA (moli)	Rand. %	$\eta^b$ dl/g
2 : 1 (2)	70	0,68
1,4 : 1 (1,4)	64	0,60
1 : 1 (1)	58	0,55
1 : 1,4 (0,7)	60	0,58
1 : 2 (0,5)	62	0,60

<sup>a</sup> condiții de reacție : 25ml NaOH 3M;  $\text{CHCl}_3 = 25\text{ml}$ ; BTBA = 0,001mol ;  
 $-5 \div 0^\circ\text{C}$ ; 30minute; <sup>b</sup> identic Tabelul II.2.14.

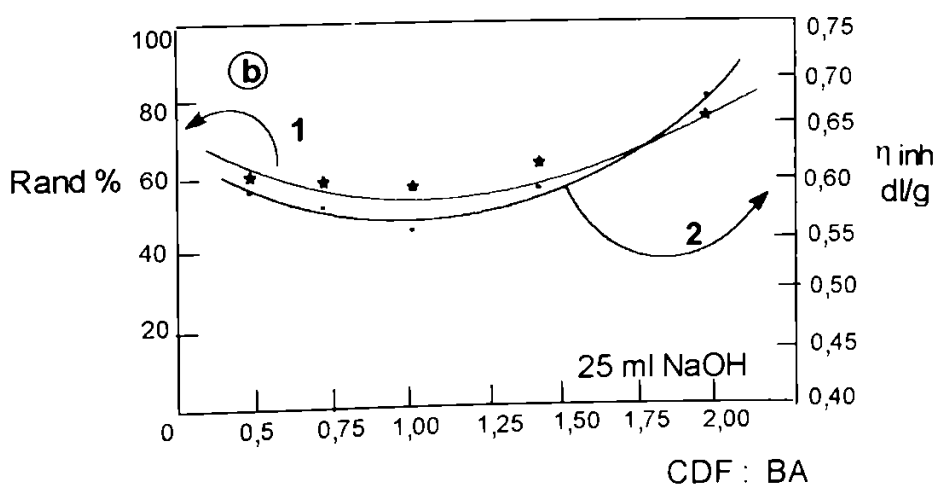
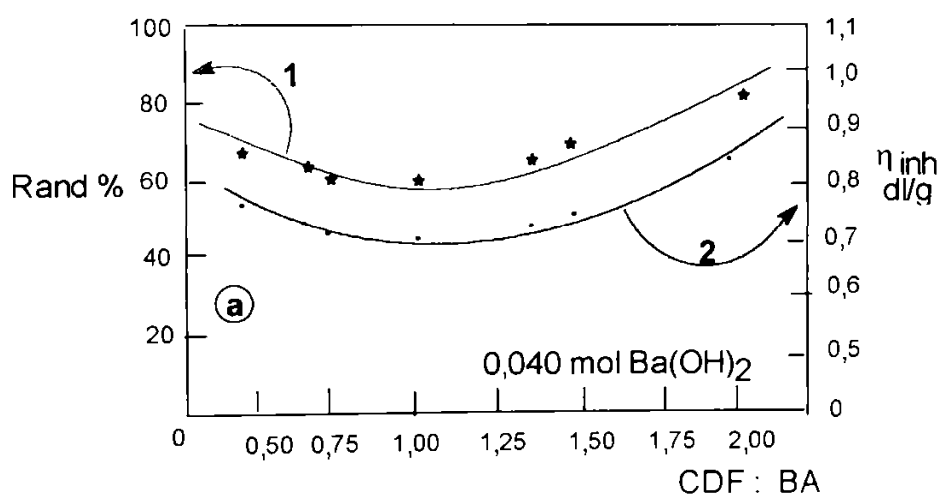


Figura II.2.3. Dependenta randamentului(1) și a viscozității inerente (2) a polifosfonatului PCF de raportul reactanților, pentru diferite sisteme bazice:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (a) și NaOH 3M (b)

Rezultatele prezentate în Tabelele II.2.12 și II.2.13 și redată în Figura II.2.3. arată că, pentru procesul studiat, valoarea viscozității polifosfonatului, dar mai ales a randamentului sunt condiționate de excesul unuia dintre componenți, acestea crescând cu valoarea excesului. S-a observat că cea mai mare influență o are excesul de diclorură. Această constatare sugerează că policondensarea interfazică a CDF cu BA este influențată nu doar de procese de difuzie, ci ea este controlată și cinetic. Cu toate acestea, nu se poate totuși stabili o lege a modificărilor maselor molare, funcție de raportul reactanților.

### II.2.4.3. INFLUENȚA TEMPERATURII DE REACȚIE

Temperatura de reacție este un factor important, care influențează randamentul și masa molară a polimerului, dependența temperatură - randament sau viscozitate pentru policondensarea interfazică a CDF cu bisfenol A și NaOH, fiind prezentată în Tabelul II.2.14.

Tabelul II.2.14. Influența temperaturii de reacție asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică lichid-lichid<sup>a</sup>

Temperatura °C	Rand. %	$\eta^b$ dl/g
-5	75	0,68
0	74	0,67
5	70	0,60
10	60	0,52
25	45	0,45
60	20	0,20
80	0	-

<sup>a</sup>condiții de reacție: 0,021 mol CDF, 0,021 mol BA, NaOH 3M (0,042mol), BTBA (0,001 mol), 50 ml CCl<sub>4</sub>, 0°C

<sup>b</sup> $\eta_{inh}$  = a fost determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C

Datele experimentale obținute în policondensarea interfazică lichid-lichid a CDF cu bisfenol A și NaOH arată o scădere în randament și viscozitate, o dată cu creșterea temperaturii. Aceste rezultate contrazic rezultatele experimentale ale lui Prot<sup>64</sup>, care a obținut în policondensarea interfazică a fenildiclorfosfonatului cu bisfenol A, randamente și viscozități maxime la 20°C.

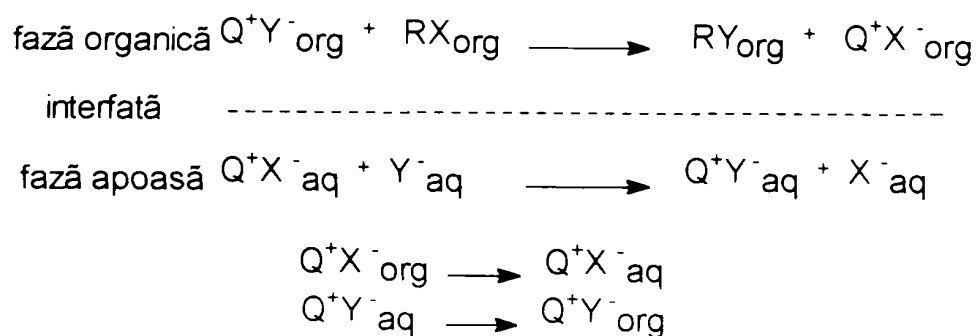
Este adevărat că, o dată cu scăderea temperaturii de reacție, scade și solubilitatea sărurilor de sodiu ale bisfenolului A. Se pare că influența pe care o are scăderea solubilității bisfenolaților de sodiu cu scăderea temperaturii asupra randamentului și viscozității, este mult mai mică decât influența negativă pe care o are creșterea temperaturii. Astfel, cu creșterea temperaturii se intensifică viteza reacțiilor de hidroliză, mai ales a diclorurii fosfonice. În general, în literatură, sunt raportate puține date referitoare la energia de activare  $E_a$  a hidrolizei alcaline a unor cloruri sau dicloruri ale acizilor fosfonici. Hudson și colab<sup>243</sup> au arătat că  $E_a$  pentru hidroliza alcalină a  $C_2H_5OP(O)ClCH_3$  este cuprinsă între 8,7-11 kcal/mol, la temperaturi între -20 ÷ -10°C. În studiul lui Israilova<sup>244</sup> sunt prezentate  $E_a$  pentru hidroliza  $RP(O)Cl_2$ , în prezența KOH și anume  $E_a = 6,2 \div 5,2 \div 4,3$  kcal/mol, pentru R = metil, vinil,  $OC_6H_5$ , la temperaturi cuprinse între -20 ÷ -10°C.

Hidroliza completă a diclorurii fosfonice va duce la scăderea spre 0 a randamentului în polimer. Schimbarea temperaturii poate afecta și factorii fizici. Astfel, creșterea temperaturii poate duce la creșterea solubilității oligomerilor și astfel, poate crește posibilitatea degradării polimerului înalt molecular.

#### **II.2.4.4. INFLUENȚA TIPULUI ȘI A CANTITĂȚII DE CATALIZATOR DE TRANSFER DE FAZĂ**

Rolul catalizatorilor de transfer de fază este foarte important pentru aceste reacții de substituție nucleofilă<sup>248</sup>. Se știe că reacțiile de policondensare interfazice, lichid - lichid, în cataliză bazică, implică o serie de etape ca, schimbul ionic, transferul anionului din faza apoasă în faza organică de către

cationul catalizatorului, reacția propriu-zisă, transportul cationului catalizatorului în faza apoasă și un nou transport de anion<sup>246</sup>. (Schema 1)



### SCHEMA 1

Dintre catalizatorii de transfer de fază utilizați (săruri cuaternare de amoniu, fosfoniu, eteri coroană etc), sărurile cuaternare de amoniu,  $Q^+ = R_4N^+$ , sunt foarte folosite, datorită mării lor solubilități în faza organică. Ele transferă anionul  $Y^-$  în faza organică ca și  $Q^+Y^-$ , care reacționează apoi cu  $RX$  pentru a da produsul substituit  $RY$ .

Sunt foarte puține date de literatură referitoare la rolul catalizatorilor de transfer de fază în policondensările interfazice ale compușilor cu fosfor<sup>68</sup>.

De aceea s-a urmărit influența tipului de catalizator (săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu) asupra randamentului și viscozității polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid a CDF cu bisfenol A și NaOH 3M, rezultatele fiind prezentate în Tabelul II.2.15.

Se observă că în absența catalizatorilor de transfer interfazic, se obțin randamente și viscozități inerente mai scăzute, decât în prezența lor. Cei mai eficienți catalizatori de transfer interfazic s-au dovedit a fi sărurile de tetrabutilamoniu, față de cele de tetraetilamoniu. De asemenea, se remarcă faptul că bromurile de tetraalchilamoniu sunt catalizatori de transfer de fază mai buni decât clorurile. Sărurile cuaternare de tetraalchilfosfoniu au o eficiență mai scăzută, decât cele similare de amoniu.



Tabelul II.2.15. Influența tipului de catalizator asupra randamentului și viscozității polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică lichid-lichid, în cataliză bazică<sup>a</sup>

Catalizator <sup>b</sup>	Rand. %	$\eta^c$ dl/g
fără	40	0,35
CTEA	52	0,43
CTBA	70	0,60
BTEA	62	0,55
BTBA	75	0,65
CTEF	50	0,40
CTBF	68	0,48
BTBF	72	0,63

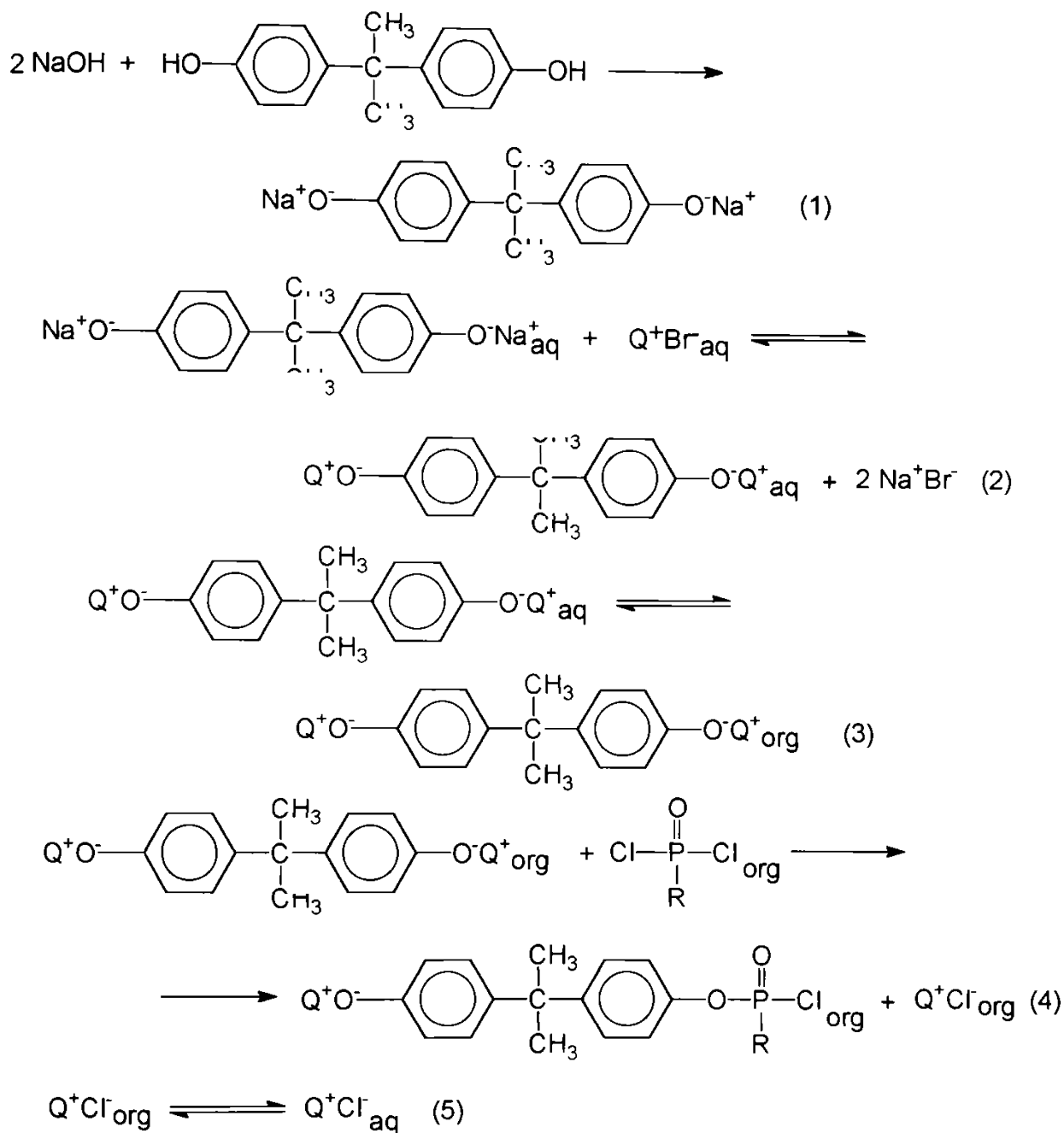
<sup>a</sup> Condiții de reacție: CDF (0,005mol), BA (0,005mol), 10,1ml NaOH 3M, catalizator (0,001mol), 0°C, 30minute

<sup>b</sup>CTEA = clorură de tetraetilamoniu; CTBA = clorură de tetrabutilamoniu; BTEA = bromură de tetraetilamoniu; BTBA = bromură de tetrabutilamoniu; CTEF = clorură de tetraetilfosfoniu; CTBF = clorură de tetrabutilfosfoniu; BTBF = bromură de tetrabutilfosfoniu.

<sup>c</sup> $\eta_{inh}$  = a fost determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetracloretan, la 25°C

Faptul că s-au obținut rezultate superioare prin utilizarea catalizatorilor de transfer de fază poate conduce la concluzia că reacția are loc, probabil, în faza organică sau la interfață, după mecanismul prezentat în Schema 2.

În faza apoasă în prima etapă se formează fenolatul bisfenolului care este transferat apoi de către cationul catalizatorului  $Q^+$  din faza apoasă în faza organică, unde anionul fenolat reacționează succesiv cu diclorura fosfonică. Cationul catalizatorului preia anionul de clor din faza organică în faza apoasă, procesul repetându-se până la terminarea reacției cu formare de polimer.



## SCHEMA 2

S-a urmărit, de asemenea, și influența cantității de catalizator, rezultatele fiind prezentate în Tabelul II.2.16, pentru cazul bromurii de tetrabutilamoniu BTBA.

Cele mai mari randamente și viscozități inerente au fost obținute la un raport molar CDF : BA : catalizator = 1 : 1 : 0,001.

Tabelul II.2.16. Influența cantității de catalizator (BTBA) asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică, lichid - lichid, în cataliză bazică<sup>a</sup>

BTBA mol	Rand. %	$\eta^b$ dl/g
0,00075	50	0,42
0,001	75	0,68
0,002	70	0,64
0,004	49	0,40

<sup>a</sup> condiții de reacție : CDF (0,005mol), BA (0,005mol), 10,1 ml NaOH 3M,  $-5 \pm 0^\circ\text{C}$ , 30minute

<sup>b</sup> $\eta_{inh}$  = a fost determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la  $25^\circ\text{C}$

#### II.2.4.5. INFLUENȚA AGITĂRII

Viteza de agitare este unul din factorii studiați, deoarece ea influențează într-o mare măsură procesele de transfer de masă și viteza de reacție, deci influențează implicit randamentul în polimer.

Tabelul II.2.17. Influența vitezei de agitare asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică, lichid-lichid, în cataliză bazică<sup>a</sup>

Viteza de agitare rot/min	Rand. %	$\eta^b$ dl/g
3500	50	0,40
7000	60	0,48
9000	65	0,50
10000	78	0,62
14000	85	0,70

<sup>a</sup> condiții de reacție : CDF (0,005mol), BA (0,005mol), 10,1 ml NaOH 3M, BTBA (0,001mol),  $0^\circ\text{C}$ , 30 minute

<sup>b</sup> $\eta_{inh}$  = a fost determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la  $25^\circ\text{C}$

În Tabelul II.2.17. este prezentată influența vitezei de agitare asupra randamentului și a viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică, lichid-lichid.

Datele experimentale prezentate scot în evidență influența pozitivă a creșterii vitezei de agitare asupra viscozității inerente a polifosfonatului, dar mai ales a randamentului în polimer. Explicația posibilă a acestui fenomen este următoarea :

1. Cu creșterea vitezei de agitare, crește numărul de picături dispersate și crește astfel suprafața ariei de interfață a solventului, provocând și o creștere a numărului de coliziuni dintre reactanți.

2. Creșterea randamentului în polimer este favorizată de viteza mare de agitare, necesară pentru a dizloca polimerul insolubil format la interfață. Altfel, s-ar favoriza atacul degradativ al bazei asupra grupărilor esterfosfonice ale polimerului. Dizlocarea mecanică a polimerului insolubil din zona de reacție, la interfața solventului, va întrerupe totuși creșterea rapidă a lanțului polimeric, sau va determina ca o creștere ulterioară să depindă de reactanți și în primul rând, de anionii bisfenolat, care sunt dizolvați în faza apoasă.

3. Viteza mare de agitare poate duce la eficientizarea reacției, care este dependentă, în solvenți diferiți, de tensiunea interfacială. Se pare că viteza mare de reacție poate acționa în sensul scăderii concentrației diclorurii fosfonice la valori foarte mici, în zona de interfață. Astfel, reacția poate fi controlată difuzional. Desigur, turbulența produsă, indusă de viteza mare de reacție, poate acționa împotriva limitării controlului difuziei asupra vitezelor de reacție și împotriva înglobării reactanților în masa de polimer precipitat format.

Trebuie specificat faptul că influența agitării și în general a factorilor hidrodinamici poate implica și multe alte aspecte, care uneori ar putea modifica caracterul procesului de policondensare și de aceea domeniul se cere încă exploatat.

#### **II.2.4.6. INFLUENȚA STRUCTURII REACTANȚILOR**

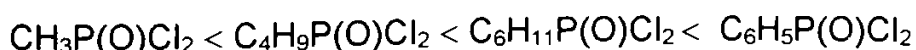
Structura reactanților exercită o mare influență asupra masei molare a polimerului obținut, prin reactivitatea lor mai mare sau mai mică. Edwards<sup>247</sup> a arătat că există o corelație între constantele de viteză ale reacției principale și masa molară. Astfel, masa molară a polimerului este cu atât mai mare, cu cât viteza reacției de bază este mai mare. Orice modificare în structura moleculei reactante poate afecta centrul de reacție, prin efecte polare, sau prin stabilizarea produselor formate intermediar.

Sintezele de polifosfonați și polifosfați, efectuate în condițiile catalizei de transfer interfazic, în sistem lichid - lichid, cu diferite dicloruri fosfonice sau fosforice și dioli halogenați, sau nehalogenați, au condus la obținerea de polimeri cu viscozități inerente diferite.(Tabelul II.2.3.)

Pentru studierea influenței structurii reactanților, s-a plecat de la mecanismul reacției de policondensare interfazică. Este vorba de fapt de atacul nucleofil al anionului diolului asupra atomului de fosfor electrofil din diclorura fosfonică(fosforică).

Astfel, foarte importanți sunt factorii polari, care modifică caracterul electrofil al fosforului din dicloruri și în felul acesta și accesibilitatea acestei grupe la atacul agentului nucleofil. Este evident că substituenții cu electronegativitate mărită vor polariza mai puternic legătura P=O.

Efectele electronice, corelate în cazul policondensării interfazice, cu valorile log P calculate, deci cu hidrofobicitatea diclorurilor fosfonice, justifică următoarea ordine de reactivitate :



În cazul diclorofosfaților, de exemplu al fenildiclorofosfatului, intercalarea unui atom de oxigen între fosfor și nucleul benzenic conduce la scăderea caracterului electropozitiv al fosforului central, datorită conjugării oxigenului cu

nucleul benzig, ceea ce duce implicit la scăderea vitezei de reacție. Acest lucru este în concordanță cu valorile viscozităților inerente ale polifosfaților sintetizați, care sunt mai mici decât cele ale polifosfonaților similari.

Diolii influențează și ei, prin structura lor, caracteristicile polimerilor sintetizați. Atacul nucleofil al diolului are loc asupra atomului de fosfor pozitivat, din gruparea fosfonilică,  $P^{(+)} - O^{(-)}$ , cu formarea legăturii P - O - C.

Astfel, în cazul policondensării cu hidrochinonă, viscozitățile inerente și implicit masele molare sunt mai mari decât în cazul bisfenolului A. În cazul bisfenolului A, împiedicările sterice posibile au un efect negativ asupra mobilității grupării OH. Efectele sterice, se pare că sunt responsabile de scăderea viscozității inerente a polimerului format și în cazul diolilor substituiți în poziția *orto* (de exemplu, în cazul rezorcinei).

Viscozitățile inerente mai mici, obținute în cazul policondensării interfazice cu dioli aromatici halogenați, se explică și prin efectul puternic atrăgător de electroni al halogenilor, care au ca efect o scădere a nucleofilicității diolului respectiv. Prezența atomilor de halogen din molecula diolilor aromatici, nu duce doar la modificarea caracterului nucleofil al acestora, ci și la apariția unui efect de ecranare a pozițiilor reactive, ceea ce duce în ultimă instanță, la micșorarea vitezei de reacție.

Datorită faptului că, în cazul policondensării interfazice, viteza de reacție este foarte mare, procesul de policondensare este puternic influențat și de modul în care difuzează reactanții către zona de reacție, precum și de solubilitatea lor. De aceea, pentru a obține un polimer cu masă molară mare, este necesar un astfel de raport al vitezei de transport a reactanților, încât la zona de policondensare să ajungă cantități neechimoleculare ale reactanților. Acest lucru, face ca sistemul de reacție să fie sensibil la factori care modifică viteza de transfer a diolului către faza organică, sau viteza reacției propriuzise. Astfel, corelarea diferiților parametri de reacție este deosebit de importantă, dar dificil de realizat, putându-se schimba de la un caz la altul.

## II.2.4.7. CONCLUZII

Au fost sintetizați polifosfonați și polifosfați, prin policondensare interfazică, în sistem lichid-lichid, folosindu-se diferite dicloruri fosfonice (fosforice) și diferiți dioli alifatici, sau aromatici. Acest procedeu de policondensare s-a dovedit a fi rapid și ireversibil, obținându-se produse lichide viscoase sau solide, în funcție de natura reactantului utilizat.

În urma sintezelor efectuate s-a observat că obținerea de polimeri cu viscozități inerente și randamente mari este condiționată de utilizarea unor anumiți dioli și dicloruri fosfonice (fosforice) Astfel, s-a remarcat că:

- Diolii alifatici nu se pretează la policondensare interfazică. Totuși, s-a încercat policondensarea interfazică, în cataliză bazică, a diclorurilor fosfonice(fosforice) cu dioli de tipul dianol 2,2, sau IBD, care au OH alifatic, obținându-se produse solide, moi, aderente la suprafețe metalice și sticlă. Viscositatea inerentă acestor polimeri, nespecificați în literatură, nu este mare (0,30-0,40 dl/g)).

- Pentru a minimiza reacțiile secundare nedorite (reacții de hidroliză ale grupărilor P-Cl din diclorura fosfonică inițială sau din grupările finale ale polimerului) și a obține polimeri cu viscozități, respectiv mase molare mari, s-au folosit dioli aromatici, a căror atracție nucleofilă pentru gruparea fosfonică (fosforică) să o depășească cu mult pe cea a apei sau a ionului hidroxil. Astfel, polifosfonații și polifosfații sintetizați cu dioli aromatici au viscozități inerente destul de mari ( $\eta_{inh} = 0,6-0,7$  dl/g), ceea ce corespunde la mase molare de ordinul  $10^4$ . Polifosfații au viscozități, respectiv, mase molare mai mici decât cele ale polifosfonaților similar obținuți.

Polifosfonații obținuți prin policondensarea metildiclorfosfonatului cu dioli aromatici, au viscozități inerente mici ( $\eta_{inh} = 0,3-0,4$  dl/g ); acest lucru se datorează hidrofobității scăzute a acestei dicloruri ( $\log P = 0,88$ ).

Pentru a obține polimeri cu mase molare mari, trebuie corelați diferiții parametri de reacție, pentru policondensarea interfazică, lichid-lichid a ciclohexildiclorfosfonatului cu bisfenol A.(Tabelul II.2.18)

Tabelul II.2.18. Rezultatele policondensării interfazice, alcaline, lichid-lichid, a CDF cu bisfenol A

Nr.	Variabile	Masa molară	Randament %
1	pH -ul crește	crește	crește
2	Raportul reactanților neunitar	crește	crește
3	Viteza de agitare	crește	crește
4	Viscozitatea solventului descrește	constant	crește
5	Temperatura crește	scade	scade

Concluziile care se pot trage sunt următoarele:

1. Influența mediului alcalin este foarte importantă. Pentru a ioniza diolul și pentru a nu favoriza eventualele reacții secundare (hidroliza ciclohexil diclorfosfonatului, a grupărilor P-Cl finale ale oligomerilor intermediari și a grupărilor esterfosfonice ale polimerului înalt molecular) se lucrează cu soluții tampon și cu baze de solubilitate diferită. Cele mai bune rezultate s-au obținut prin folosirea unor baze solide, cu solubilitate limitată în apă,  $Ba(OH)_2$ , pentru a menține alcalinitatea constantă a fazei apoase. Datele experimentale obținute au arătat că pH-ul mediului de reacție trebuie menținut constant, în domeniul 9-12. Concentrația bazei utilizate este de asemenea, foarte importantă. Viscositățile inerente cele mai mari, s-au obținut cu baze de concentrație 2,5-3 mol/l.

2. Natura solventului joacă un rol hotărâtor în obținerea de polimeri cu viscozități inerente mari (mase molare mari), mai ales dacă se acceptă ideea că policondensarea se produce în interiorul fazei organice, sau la interfață. Alegerea de solvenți polari este motivată și de necesitatea solubilizării cationului agent de transfer în faza organică. Cu toate acestea, o corelație riguroasă între polaritatea solventului și randamentul în polimer, este dificil de făcut, deoarece rolul solventului este foarte complex. Cele mai mari viscozități inerente s-au obținut în solvenți alifatici halogenați. Datele experimentale obținute arată o creștere a randamentului în polimer cu scăderea viscozității solventului utilizat. S-a încercat și o corelație cantitativă tipul de solvent - tensiune interfacială - masă molară, care nu poate fi însă generalizată.



3. Temperatura de reacție este unul dintre cei mai importanți factori de reacție. Pentru a nu se favoriza reacțiile de hidroliză posibile, se lucrează la temperaturi scăzute ( $-5 \div 0^{\circ}\text{C}$ ). De asemenea, datorită temperaturilor scăzute, eventualele reacții secundare datorate impurităților, sunt mult mai reduse și de aceea nu este necesară o purificare mare a monomerilor.

4. Utilizarea catalizatorilor de transfer de fază s-a dovedit a fi utilă. Lipsa acestor catalizatori, conduce la polifosfonați cu randamente și viscozități inerente mai mici. S-au folosit, ca și catalizatori, săruri cuaternare de amoniu sau fosfoniu, cele mai bune rezultate obținându-se cu BTBA și BTBF.

5. În cazul polifosfonaților obținuți prin policondensarea interfazică a ciclohexildiclorfosfonatului cu bisfenol A, cele mai mari viscozități inerente s-au obținut la rapoarte nestoichiometrice ale reactanților și mai ales la un exces de diclorură ( $\text{CDF} : \text{BA} = 2 : 1$ ).

6. Un factor esențial pentru mărirea viscozității și randamentului polifosfonatului, s-a dovedit a fi mărirea vitezei de agitare (10000 -12000 rot/min), ca urmare a măririi suprafeței interfeței.

7. Din datele experimentale prezentate, este destul de dificil să se stabilească locul de desfășurare al reacției. Se pare, totuși, că reacția are loc în faza organică, sau la interfață. S-a propus un mecanism de reacție pentru procesul studiat.

## II.3. SINTEZA POLIFOSFONAȚILOR (POLIFOSFAȚILOR) PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ ÎN SISTEM GAZ - LICHID

### II.3.1. PRINCIPII GENERALE

Policondensarea interfazică gaz-lichid a fost intens studiată de către Sokolov<sup>248-253</sup>, pentru obținerea poliamidelor.

Policondensarea interfazică gaz-lichid utilizează monomeri reactivi; dintre aceștia, monomerul cel mai reactiv se află în stare de vapori, iar cel mai puțin reactiv se găsește în soluție. Contactul dintre monomeri se realizează prin trecerea vaporilor unui monomer peste soluția apoasă a celuilalt. Pentru antrenare se barbotează azot în sistem. Solventul folosit este de obicei apa. Cu toate acestea folosirea unui solvent organic nu este exclusă.

Pentru a preveni posibilitatea condensării vaporilor reactantului în vasul de reacție, amestecul de vapori este supraîncălzit, astfel încât, presiunea parțială a vaporilor reactantului în amestecul gazos să fie mai mică decât a vaporilor saturați. Polimerul format este separat din soluție, prin metode uzuale.

Condițiile impuse de către Sokolov, pentru a obține prin această metodă poliamide cu mase molare mari, sunt următoarele :

- temperatura de reacție în jur de 95°C;
- concentrația monomerului în faza apoasă  $0,1 \pm 0,05$  mol/l;
- concentrația monomerului în faza gazoasă să nu fie mai mare de 50% din volum;
- înălțimea stratului de soluție de cel puțin 50 mm;
- durata policondensării poate varia, dar nu așa de mult încât să afecteze considerabil concentrația fazei lichide.

## II.3.2. POLIFOSFONAȚI ȘI POLIFOSFAȚI OBTINUȚI PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ GAZ-LICHID

### II.3.2.1. MODUL DE LUCRU

Instalația de obținere a polifosfonaților(polifosfaților) prin policondensare interfazică gaz-lichid a fost realizată în laborator. (Figura II.3.1.)

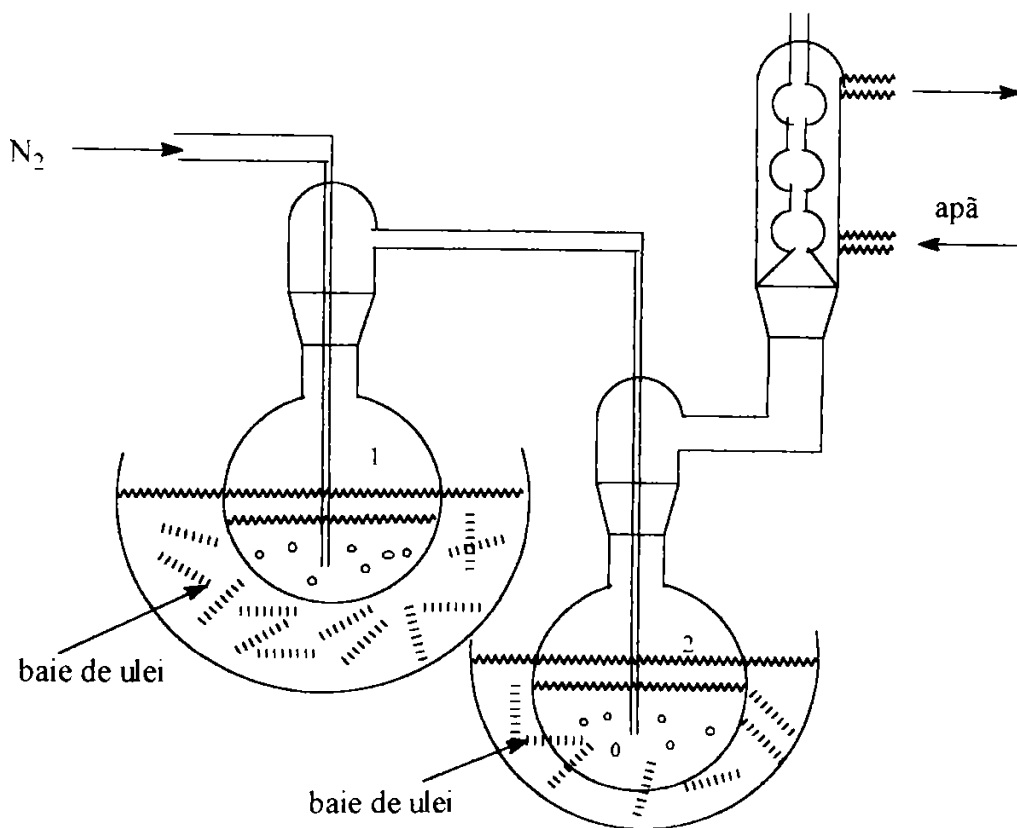


Figura II.3.1.

Diolul și soluția bazică apoasă se introduc în balonul 2, prevăzut cu un refrigerent ascendent, răcit cu apă. Rolul refrigerentului este de a preveni scăderea concentrației fazei lichide cu creșterea timpului de reacție. Balonul 1 conține diclorura fosfonică(fosforică). Cele două baloane se încălzesc pe baie de ulei. În sistem se barbotează azot ( $\approx 10$  ml/sec) pentru :

- a proteja sistemul de oxigen

- a asigura o foarte bună agitare
- a transporta vaporii de diclorură

Întreaga cantitate de diclorură fosfonică este antrenată cu azot din balonul 1 în balonul 2, când se realizează sistemul interfazic gaz-lichid, polimerul formându-se în balonul 2.

#### *Purificarea polimerului*

Polimerul separat prin filtrare, sub forma unei mase solide, moi, lipicioase, se spală cu multă apă, pentru a îndepărta ionii de clor și se usucă apoi, la 50°C. Polimerul solid obținut se cântărește și se obține randamentul în polimer brut.

Se realizează apoi o purificare a polimerului, prin solvire în acetonă, când se obțin două fracții :

- una solubilă în acetonă (FSA)
- una insolubilă în acetonă (FIA)

Prin evaporarea pe o baie de apă a acetonei din FSA, uscarea la 50°C, sub vid și cântărirea polimerului obținut, se obține %FSA. Prin uscarea polimerului insolubil din FIA și cântărire, se obține %FIA.

### **II.3.2.2. SINTEZE DE POLIFOSFONAȚI ȘI POLIFOSFAȚI PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ GAZ - LICHID**

Metoda policondensării interfazice gaz-lichid, elaborată de Sokolov<sup>248-</sup>  
<sup>250</sup> a fost aplicată și la obținerea polimerilor cu fosfor<sup>234,235</sup>, cu toate că diclorurile fosfonice (fosforice) au presiune de vapori scăzută.

Reacția care stă la baza obținerii polimerilor prin această metodă este aceeași ca în cazul policondensării interfazice lichid-lichid (reacția II.2.1.). Ca parteneri de reacție au fost folosite aceleași dicloruri fosfonice (fosforice) și aceleași dioli, pentru a putea compara rezultatele obținute. Randamentele în polimer brut și viscozitatea inerentă a polimerilor sintetizați sunt redată în Tabelul II.3.1.

Tabelul II.3.1. Polifosfonați și polifosfați obținuți prin policondensare interfazică gaz-lichid<sup>a</sup>

Nr.	Diclorura fosfonică (fosforică)	Diol	T <sup>d</sup> °C	Rand. %	η <sup>b</sup> dl/g	%P <sup>c</sup>	Proprietăți polimer brut (Tt <sup>e</sup> )
F <sub>1</sub>	MDF	1,4-PG	80	-	-		lichid brun
F <sub>2</sub>	MDF	HQ	80	15	0,39	17,25	masă moale, lipicioasă, maro
F <sub>3</sub>	MDF	BA	80	18	0,35	10,00	masă moale, lipicioasă, gălbuie
F <sub>4</sub>	MDF	1,5-ND	80	30	0,40	13,65	solid, maro, T.t. = 65-70 <sup>0</sup> C
F <sub>5</sub>	CDF	1,4-BG	95	7	0,12		lichid viscos
F <sub>6</sub>	CDF	HQ	95	68	0,80	12,90	solid cafeniu, Tt.= 130-138 <sup>0</sup> C
F <sub>7</sub>	CDF	BA	95	65	0,75	8,40	solid alb, T.t. = 104-115 <sup>0</sup> C
F <sub>8</sub>	CDF	BATCI	95	60	0,70	5,50	solid verzui, T.t. = 107-120 <sup>0</sup> C
F <sub>9</sub>	CDF	1,5-ND	95	70	0,98	10,35	solid brun, T.t.= 134-142 <sup>0</sup> C
F <sub>10</sub>	CDF	4,4'-DDF	95	68	0,82	9,25	solid alb, T.t.=130-138 <sup>0</sup> C
F <sub>11</sub>	CDF	D 2,2	95	25	0,40	5,40	masă moale, lipicioasă
F <sub>12</sub>	CDF	IBD	95	30	0,36	4,78	masă moale, lipicioasă
F <sub>13</sub>	FDF	HQ	100	67	0,80	10,98	solid brun, T.t.= 120-127 <sup>0</sup> C
F <sub>14</sub>	FDF	RC	100	58	0,65	10,22	solid brun, T.t. = 78-90 <sup>0</sup> C
F <sub>15</sub>	FDF	BA	100	65	0,75	8,38	solid gălbui, T.t.= 108-112 <sup>0</sup> C
F <sub>16</sub>	FDF	BATCI	100	60	0,64	5,82	solid verzui, T.t.= 110-118 <sup>0</sup> C
F <sub>17</sub>	FDF	1,5-ND	100	72	1,15	10,42	solid alb, T.t.= 140-146 <sup>0</sup> C

Continuare Tabelul II.3.1.

F <sub>18</sub> *	FDF	D2,2	100	28	0,44	5,90	masă moale, lipicioasă
F <sub>19</sub> *	FDF	IBD	100	30	0,38	4,76	masă moale, lipicioasă
F <sub>20</sub>	n-BDP	HQ	90	50	0,60	12,98	solid maro, T.t.= 116-124 <sup>0</sup> C
F <sub>21</sub>	n-BDP	RC	90	43	0,48	12,78	solid maro, T.t= 92-103 <sup>0</sup> C
F <sub>22</sub>	n-BDP	BA	90	52	0,58	9,38	solid crem, T.t.= 102-108 <sup>0</sup> C
F <sub>23</sub>	n-BDP	4,4'- DDF	90	58	0,65	9,90	solid alb, T.t.= 110-118 <sup>0</sup> C
F <sub>24</sub>	n-BDP	1,5- ND	90	60	0,68	10,84	solid maro, T.t.=112 - 123 <sup>0</sup> C
F <sub>25</sub>	n-BDP	D2,2	90	20	0,32	6,38	masă moale, lipicioasă
F <sub>26</sub>	n-BDP	IBD	90	27	0,28	4,58	masă moale, lipicioasă
F <sub>27</sub> *	CDP	1,4BG	120	38	0,18		lichid viscos, brun închis
F <sub>28</sub>	CDP	HQ	120	60	0,71	11,82	solid brun, T.t.=116-120 <sup>0</sup> C
F <sub>29</sub>	CDP	BA	120	58	0,68	7,90	solid gălbui, T.t.= 97-104 <sup>0</sup> C
F <sub>30</sub>	CDP	BATCI	120	55	0,60	5,75	solid, T.t.=102-110 <sup>0</sup> C
F <sub>31</sub>	CDP	1,5- ND	120	65	0,87	9,38	solid maro, T.t. = 125-134 <sup>0</sup> C
F <sub>32</sub>	CDP	4,4' DDF	120	64	0,72	8,80	solid gălbui, T.t. = 124-133 <sup>0</sup> C
F <sub>33</sub> *	CDP	D 2,2	120	21	0,36	5,80	masă moale, lipicioasă
F <sub>34</sub> *	CDP	IBD	120	24	0,30	4,80	masă moale, lipicioasă
F <sub>35</sub> *	FDP	1,4 - BG	120	120	0,26		lichid viscos
F <sub>36</sub>	FDP	HQ	140	62	0,74	12,25	solid brun, T.t. = 100-110 <sup>0</sup> C
F <sub>37</sub>	FDP	BA	140	60	0,65	8,00	solid gălbui T.t. = 92-105 <sup>0</sup> C
F <sub>38</sub>	FDP	BATCI	140	58	0,62	5,90	solid verde, T.t.= 98-108 <sup>0</sup> C

Continuare Tabelul II.3.1.

F <sub>39</sub>	FDP	4,4' - DDF	140	66	0,78	8,90	solid alb, T.t.= 120-128 <sup>0</sup> C
F <sub>40</sub>	FDP	1,5- ND	140	68	0,90	9,78	solid brun, T.t.= 124-134 <sup>0</sup> C
F <sub>41</sub> *	FDP	D2,2	140	26	0,37	5,50	masă moale, lipicioasă
F <sub>42</sub> *	FDP	IBD	140	33	0,32	4,25	masă moale lipicioasă

<sup>a</sup> condiții de reacție: diclorură (0,040mol); diol (0,040 mol); NaOH 1M (0,090mol), BTBA (0,001mol); 50-70 minute; temperatura de reacție 55<sup>0</sup>C; pentru sintezele \* s-a lucrat cu soluție alcalină apoasă - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  = a fost determinată la o concentrație de 0,5 g/dl, în tetracloretan, la 25<sup>0</sup>C

<sup>c</sup> %P a fost determinat prin metoda Schoniger

<sup>d</sup> Tf = temperatura de fierbere a diclorurii fosfonice (fosforice)

<sup>e</sup> Tt = temperatura de înmuiere a polimerului, determinată pe un aparat Boetius

Datele experimentale prezentate în Tabelul II.3.1. scot în evidență faptul că polifosfonații, respectiv, polifosfații obținuți prin policondensare interfazică, gaz-lichid, au viscozități mai mari decât polimerii similari obținuți prin policondensare interfazică lichid-lichid.

Majoritatea sintezelor au fost efectuate fără solvent organic, purificarea polimerilor rezultați, fiind mult mai ușoară. Pentru îndepărtarea apei înglobate, se recurge la uscări, sub vid. Polimerii obținuți după purificare prin solvire în acetonă sunt solide albe, sau colorate.

Sintezele efectuate cu dioli care au OH alifatic (1,4-butandiol, dianol 2,2, IBD) s-au realizat în solvenți organici și anume în dicloretan, îndepărtarea solventului făcându-se prin distilare la rotavapor. Se obțin mase moi, lipicioase, cu viscozitate scăzută.

Studiile detaliate ale policondensării interfazice gaz-lichid s-au realizat, ca și în cazul policondensării interfazice lichid-lichid, pentru policondensarea

ciclohexildiclorfosfonatului cu bisfenol A, în vederea comparării rezultatelor obținute.

### **II.3.2.3. INFLUENȚA MEDIULUI DE REACȚIE**

#### **II.3.2.3.1. Influența mediului alcalin**

Reacția de policondensare interfazică gaz-lichid se desfășoară de obicei, fără solvent, vaporii de diclorură fosfonică fiind barboțați peste soluția alcalină apoasă a diolului.<sup>235</sup>

Baza folosită are rolul:

- de a ioniza diolul;
- de a capta acidul clorhidric rezultat în reacție.

Rezultatele experimentale obținute în cazul policondensării interfazice gaz-lichid a ciclohexildiclorfosfonatului (CDF) cu bisfenol A, când se folosesc fie soluții tampon, fie baze cu solubilitate diferită, sunt redate în Tabelul II.3.2.

În tabel sunt prezentate randamentul și viscozitatea inerentă pentru polifosfonatul brut, precum și pentru polifosfonatul fracționat în cele două fracții, în funcție de solubilitatea lor în acetonă (FSA și FIA). Verificările experimentale au demonstrat că fracția FSA conține formațiuni de mase molare mici, pe când FIA conține formațiunile de mase molare mari.

Agenții tampon folosiți ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) sunt aleși datorită faptului că având solubilitate limitată în faza apoasă, produc o acțiune tampon între cele două faze, ajustând astfel pH-ul la valori constante.

Concluziile care se pot trage, sunt următoarele :

1. Ca și în cazul policondensării lichid-lichid, se obțin polifosfonați doar la un pH destul de alcalin ( $>8,8$ ), natura chimică a agentului tampon, neinfluențând semnificativ caracteristicile polifosfonatului obținut.

2. Folosirea agenților tampon  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și a  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  (sintezele 3 și 4) conduce la randamente și viscozități destul de mari în polimer brut. Prin fracționare în acetonă s-a obținut doar o



fracție solubilă (FSA) a cărei viscozitate inerentă este relativ mare (0,36-0,40 dl/g). S-a presupus că în aceste cazuri atacul bazei are loc asupra grupărilor clor - finale din lanțul polimeric incipient, formându-se, astfel, doar oligomeri.

Tabelul II.3.2. Influența mediului alcalin asupra viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid<sup>a</sup>

Nr.	Agent tampon (moli)	pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub> <sup>b</sup>	Polimer brut		FSA		FIA	
			Rand. %	$\eta_{inh}^c$ dl/g	%	$\eta_{inh}$ dl/g	%	$\eta_{inh}$ dl/g
1	NaHCO <sub>3</sub> (0,084)	8,2-7,5	0	-	-	-	-	-
2	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O (0,084)	8,8-8,0	0	-	-	-	-	-
3	NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O (0,028) + (0,054)	10,5-9	45	0,50	44	0,40	-	-
4	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0,042) + (0,042)	10,5- 10,5	55	0,55	52	0,36	-	-
5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O +NaOH ( 0,062) + (0,020)	11-10	60	0,60	54	0,38	9	0,68
6	KCl + NaOH (0,080) + (0,020)	12,2-11,5	70	0,65	50	0,40	20	0,75
7	NaOH (0,042)	11,5-12	62	0,68	42	0,42	24	0,80
8	NaOH (0,090)	12,5	-	-	-	-	-	-
9	Ba(OH) <sub>2</sub> (0,042)	12	68	0,90	37	0,55	29	1,10
10	Ba(OH) <sub>2</sub> (0,094)	12	0	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> condiții de reacție: CDF (0,021mol), BA(0,021mol), NaOH 1M (0,042mol), 50 minute, 55°C

<sup>b</sup> pH<sub>i</sub> = pH-ul soluției care conține bisfenolul A; pH<sub>f</sub> = pH-ul soluției apoase la sfârșitul reacției.

<sup>c</sup>  $\eta_{inh}$  = determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C

3. Efectul tipului, cantității și concentrației de bază utilizată se poate urmări cu ajutorul datelor experimentate prezentate în Tabelele II.3.2. și II.3.3. și Figura II.3.2.

Tabelul II.3.3. Dependența viscozității inerente și a randamentului polifosfonatului PCF brut de timpul de reacție<sup>a</sup>

Bază	Timp minute	Polifosfonat brut	
		Rand. %	$\eta^b$ dl/g
Ba(OH) <sub>2</sub>	30	39	0,48
Ba(OH) <sub>2</sub>	40	45	0,50
Ba(OH) <sub>2</sub>	50	68	0,88
Ba(OH) <sub>2</sub>	60	70	0,90
Ba(OH) <sub>2</sub>	70	65	0,82
Ba(OH) <sub>2</sub>	90	48	0,55
NaOH	30	30	0,32
NaOH	40	46	0,45
NaOH	50	72	0,65
NaOH	60	74	0,68
NaOH	70	68	0,50
NaOH	90	40	0,32

<sup>a</sup> condiții de reacție : CDF (0,040 mol); BA (0,040 mol); bază (0,080 mol); 55°C.

<sup>b</sup> $\eta_{inh}$  = determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C.

Din Tabelul II.3.2 s-a remarcat că utilizarea Ba(OH)<sub>2</sub> și a NaOH 1M favorizează reacția de policondensare propriu-zisă, conducând la polimeri cu viscozități inerente mai ridicate (1,10 respectiv 0,80 dl/g pentru fracția insolubilă FIA). De asemenea, s-a observat, ca și în cazul policondensării acelorași compuși în sistem lichid-lichid, că cele mai bune rezultate (randamente și viscozități pentru polimerul brut) s-au obținut în cazul folosirii bazelor cu solubilitate limitată (Ba(OH)<sub>2</sub>), rezultatele experimentale fiind redate în Tabelul II.3.3. Având în vedere însă faptul că solubilitatea Ba(OH)<sub>2</sub> (0,18 M la 15°C) crește rapid cu temperatura (de ex. 3,0 M la 78°C) se recomandă folosirea temperaturilor mai moderate.

Se observă, de asemenea, că cele mai mari randamente și viscozități se obțin la timpi de reacție de 50-60 minute (Figura II.3.3.). Peste această valoare, se produce o ușoară scădere a randamentului și viscozității polifosfonatului, explicabilă prin intensificarea reacțiilor de hidroliză ale grupărilor ester-fosfonice, din polifosfonatul brut obținut. Durata de policondensare nu trebuie să fie prea mare și datorită faptului că, o dată cu creșterea timpului de reacție, scade concentrația bisfenolului din faza lichidă și viteza procesului scade.

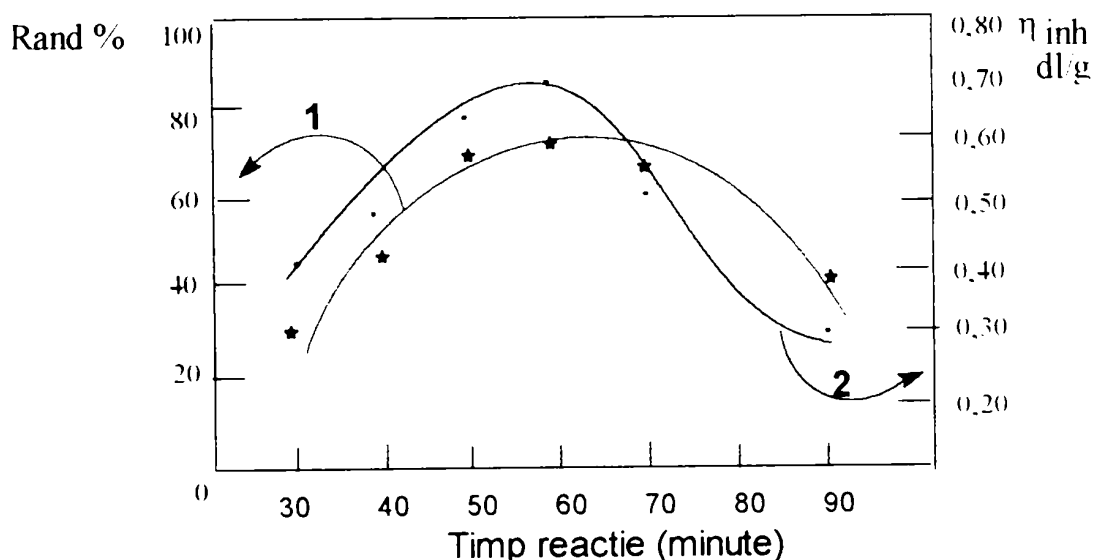


Figura II.3.3. Dependenta randamentului (1) și a viscozității inerente (2) a polifosfonatului PCF de timpul de reacție

Cantitatea de bază folosită este de asemenea foarte importantă. S-a observat (Tabelul II.3.2.) că la o cantitate prea mare de bază, nu se obțin polimeri întrucât se favorizează hidroliza vaporilor de diclorură fosfonică (CDF) și astfel stopează procesul de policondensare (randamentul în polimer brut este 0). Efectuarea sintezelor cu diferite concentrații de NaOH arată că cele mai bune rezultate se obțin cu soluții de NaOH 1M. (Figura II.3.2.)

Pentru acest tip de policondensare interfazică gaz - lichid, este foarte important să se știe de ce, la temperatura destul de mare la care se desfășoară reacția (55°C), soluția apoasă prezintă condiții optime pentru a

obține polimeri cu viscozități inerente foarte mari (de ex. 1,10 dl/g), când de fapt, aceste condiții ar putea duce la hidroliza completă a diclorurii fosfonice. Având în vedere însă datele experimentale obținute, se poate trage concluzia că viteza procesului de policondensare depășește sensibil viteza de hidroliză a diclorurii.

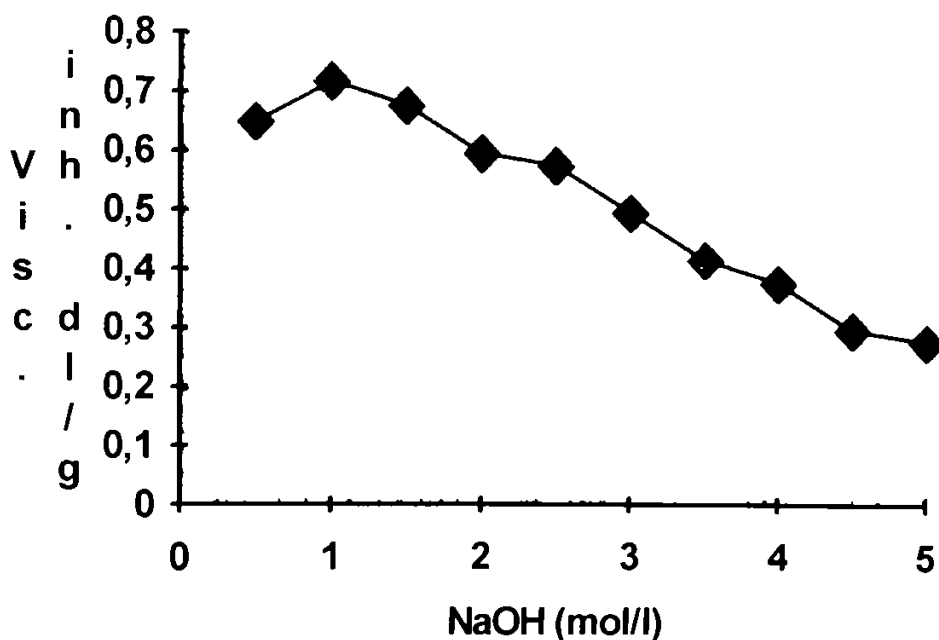


Figura II.3.2. Dependența viscozității inerente a polifosfonatului PCF de concentrația NaOH

#### II.3.2.3.2. Influența fazei organice

Policondensările gaz-lichid se desfășoară, de regulă, fără utilizarea unui solvent organic. Cu toate acestea, folosirea acestuia împreună cu soluția apoasă nu este exclusă.

Astfel, au fost efectuate sinteze de policondensare interfazică gaz-lichid, a CDF cu bisfenol A, folosindu-se ca fază lichidă soluția alcalină apoasă și un solvent organic: dimetilsulfoxid, diclorețan, tetraclorură de carbon, clorbenzen,

etanol, n-butanol, nitrobenzen. Randamentele și viscozitățile inerente ale polifosfonatului obținut sunt redate în Tabelul II.3.4.

Tabelul II.3.4. Randamentul și viscozitatea inerentă funcție de natura fazei lichide, pentru polifosfonatul PCF obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid<sup>a</sup>

Nr.	Solvent	Rand. %	$\eta$ dl/g
1	soluție alcalină apoasă (referință)	60	0,78
2	dimetilsulfoxid	15	0,50
3	dicloretan	62	0,38
4	tetraclorură de carbon	65	0,40
5	clorbenzen	38	0,28
6	etanol	12	0,20
7	n-butanol	10	0,18
8	nitrobenzen	45	0,25

<sup>a</sup> condiții de reacție: CDF (0,021mol), BA(0,021mol), NaOH 1M (0,042mol), 50 ml solvent, 55°C, 50 minute; <sup>b</sup> $\eta_{inh}$  - identic Tabelul II.3.3.

Datele experimentale obținute permit realizarea unei corelări viscozitate inerentă-randament, pentru diferite faze lichide.(Figura II.3.4.)

Se observă că cele mai bune rezultate se obțin când se folosesc ca fază lichidă doar o soluție alcalină apoasă, fără adaos de solvent organic. Adăugarea de solvent organic conduce la rezultate inferioare (randamente și viscozități mici). De remarcat este faptul că folosirea dimetilsulfoxidului DMSO, deși are drept consecințe randamente mici (15%), permite obținerea de viscozități relativ mari (0,50 dl/g).

Rezultatele bune obținute fără solvent organic, recomandă folosirea policondensării interfazice gaz-lichid, datorită simplității ei. Astfel, polymerul separat din soluția alcalină apoasă, trebuie doar spălat de eventualele impurități ionice (de ex. NaCl) și uscat apoi pentru îndepărtarea apei înglobate.

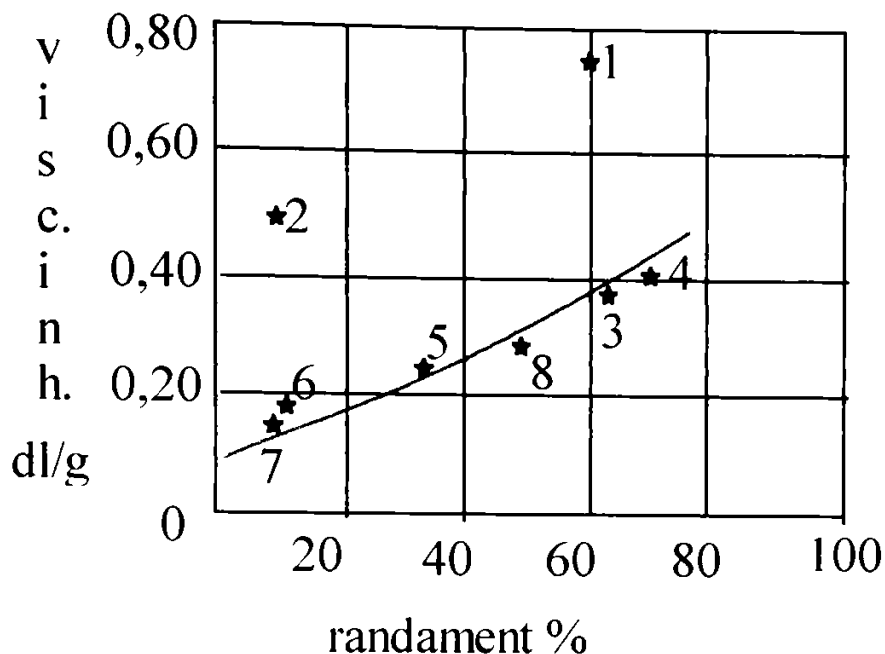


Figura II.3.4. Corelarea viscozitate inerentă - randament, în policondensarea interfazică gaz-lichid a CDF cu bisfenolA, pentru diferite sisteme de faze lichide: 1) soluție alcalină apoasă; 2) dimetilsulfoxid; 3) dicloretan; 4) tetraclorură de carbon; 5) clorbenzen; 6) etanol; 7) n-butanol; 8) nitrobenzen

#### II.3.2.4. INFLUENȚA TEMPERATURII DE REACȚIE

Efectul temperaturii de reacție asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid<sup>234</sup> se poate urmări cu ajutorul datelor experimentale prezentate în Tabelul II.3.5.

Se observă că o dată cu creșterea temperaturii, se obțin randamente și viscozități mai mari, pentru polifosfonatul brut, cele mai bune rezultate obținându-se la 55°C. Rezultatele experimentale obținute în cazul policondensării interfazice gaz-lichid sunt în acord cu datele obținute de către Sokolov<sup>251-253</sup> pentru obținerea unor poliamide prin policondensare interfazică gaz-lichid. Acesta a stabilit dependența masei și a randamentului polimerilor de temperatură, corelată cu proprietățile specifice ale stării gazoase ale unuia

dintre monomeri. Dacă reacția de formare a polimerului are loc la interfață și hidroliza monomerului gazos are loc în faza apoasă, dependența raportului dintre viteza reacției propriu-zise,  $V_p$  (și implicit masa molară a polimerului) și viteza de hidroliză  $V_h$ , cu temperatura, este următoarea : (ecuația II.3.1.)

$$\frac{V_p}{V_h} = Bxe^{[E_p - (E_h - Q) RT]} \quad (\text{ecuația II.3.1.})$$

unde :  $E_p, E_h$  = energiile de activare ale reacției de propagare și de hidroliză;

$Q$  = căldura soluției reactantului gazos, în faza apoasă ;

$B$  = constantă

Această relație a  $V_p / V_h$ , descrie dependența masei molare a polimerului cu temperatura de reacție și anume, arată că în condițiile policondensării interfazice gaz-lichid, viteza reacției propriu-zise și deci și masa polimerului cresc cu creșterea temperaturii de reacție.

Tabelul II.3.5. Dependența randamentului și a viscozității inerente de temperatura de reacție pentru polifosfonatul PCF obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid<sup>a</sup>

Nr	Temp. diclorură (balonul 1), °C	Temp. de reacție (balonul2), °C	Polifosfonat brut		FSA		FIA	
			rand. %	$\eta_{inh}^b$ dl/g	%	$\eta_{inh}^b$ dl/g	%	$\eta_{inh}^b$ dl/g
1	45	35	22	0,33	100	0,28	-	
2	60	40	38	0,42	70	0,32	30	0,48
3	70	55	55	0,48	64	0,35	36	0,52
4	95	50	68	0,65	55	0,40	45	0,62
5	95	55	75	0,72	50	0,54	50	0,83
6	95	60	54	0,52	46	0,42	60	0,70
7	95	70	40	0,38	52	0,30	48	0,50

<sup>a</sup> condiții de reacție : CDF (0,040 mol), BA (0,040 mol), NaOH 1M (0,080 mol), 55 minute

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  a fost determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetracloretan, la 25°C

Creșterea viscozității polifosfonatului cu temperatura, diferențiază cele două tipuri de policondensare (în policondensarea interfazică lichid-lichid, viscozitatea polimerului scade cu creșterea temperaturii).

Se observă însă că la temperaturi de reacție mai mari ( $>55^{\circ}\text{C}$ ) viscozitatea inerentă, precum și randamentul polifosfonatului, atât brut cât și fracționat, scad.

Schimbarea bruscă a pantei curbei randamentului PCF-ului brut cu creșterea temperaturii, peste  $55^{\circ}\text{C}$ , ilustrată și în Figura II.3.5., arată că odată cu creșterea temperaturii de reacție, se intensifică reacțiile secundare de hidroliză. Totodată este indicat să se limiteze și concentrația ionilor de hidroxil din soluție, la minimum necesar, pentru a iniția reacția propriu-zisă și nu reacțiile concurente, de hidroliză. S-a arătat (Figura II.3.2.) că cele mai bune rezultate se obțin cu baze de concentrație 1M.

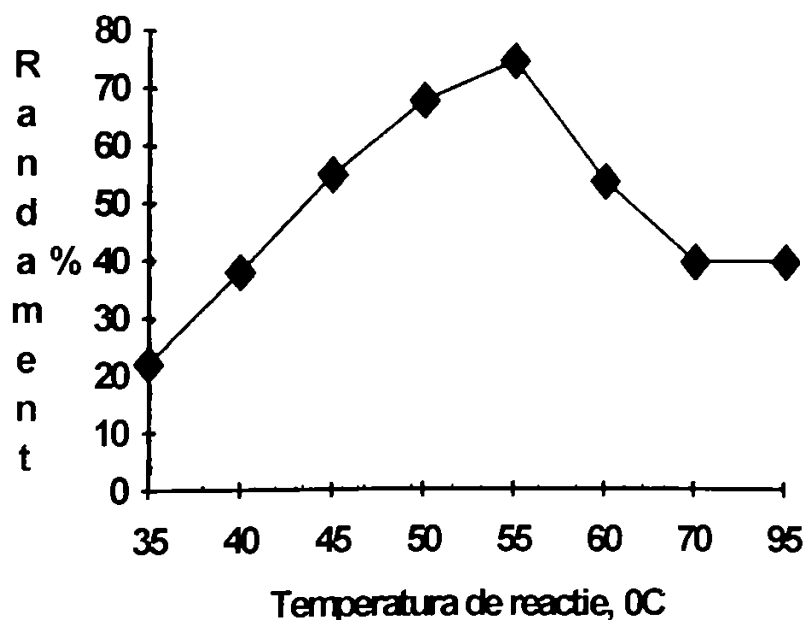


Figura II.3.5. Dependența randamentului cu temperatura de reacție în condițiile policondensării interfazice gaz-lichid a CDF cu BA

Influența temperaturii asupra randamentului și viscozității inerente devine mai evidentă când polimerul este fracționat în două fracții : - una mic moleculară (FSA) și una înalt moleculară (FIA), bazate pe solubilitatea diferită



a polimerului brut în acetonă. Din datele experimentale obținute (Tabelul II.3.5.) se observă că viscozitățile inerente ale celor două fracții FSA și FIA cresc până la 55°C. Se știe că reacția de policondensare propriu-zisă este concuroasă de reacții de saponificare. Se poate spune însă că în acest caz, creșterea randamentului și a viscozității inerente a fracției înalt moleculare cu temperatura, este un indiciu clar al propagării reacției, în ciuda eventualelor reacții de saponificare, concurente.

Deși Sokolov<sup>249,251</sup> folosește relația temperatură - masă molară, pentru a determina locul de desfășurare al reacției, în acest caz, în care policondensarea are loc instantaneu, dependența randamentului și masei molare a polifosfonatului de temperatură, este prea complexă, pentru a fi folosită cu succes în stabilirea cu exactitate a locului de desfășurare a reacției.

#### **II.3.2.5. INFLUENȚA RAPORTULUI REACTANȚILOR**

În vederea urmării influenței raportului dintre reactanți s-au variat cantitățile de reactanți introduse inițial în cele două baloane, menținându-se constante debitul de azot (10ml/s), temperaturile din cele două baloane și timpul de reacție.

Datele experimentale prezentate în Tabelul II.3.6 și redate în Figura II.3.6, pentru policondensarea interfazică gaz-lichid a CDF cu BA, în prezența NaOH 1M, pentru diferite rapoarte ale reactanților, arată că cele mai mari viscozități și randamente se obțin la rapoarte nechimic moleculare și mai ales la un exces de diclorură. Valorile optime se obțin la un raport CDF : BA = 2,7 : 1. Scăderea ușoară a viscozității inerente a polifosfonatului, observată la rapoarte CDF : BA mai mari (ex 3,5) își poate găsi explicația în faptul că mărirea cantității de diclorură fosfonică, sub o presiune constantă a amestecului gazos, conduce la grupări terminale de același tip (clor-fosfonice) care blochează avansarea reacției de policondensare. Totodată, crește și timpul de reacție și astfel se favorizează hidroliza acestor grupări, dezactivându-le.

Tabelul II.3.6. Dependența randamentului și a viscozității inerente a polifosfonatului PCF de raportul reactanților<sup>a</sup>

CDF : BA (moli)		Polifosfonat PCF brut Rand. %	$\eta_{inh}^b$ dl/g <sup>a</sup>
3,5 : 1	(3,5)	70	0,88
3,2 : 1	(3,2)	75	0,85
2,7 : 1	(2,7)	85	0,90
2 : 1	(2)	78	0,85
1,6 : 1	(1,6)	75	0,78
1,2 : 1	(1,2)	70	0,75
1 : 1	(1)	65	0,70
1 : 1,2	(0,8)	68	0,72
1 : 2	(0,5)	70	0,74
1 : 2,7	(0,4)	70	0,76

<sup>a</sup> condiții de reacție : NaOH 1M, 55<sup>0</sup>C, 50 minute

<sup>b</sup>  $\eta_{inh}$  a fost determinată la o concentrație de 0,25 g/dl, în tetracloretan. la 25<sup>0</sup>C

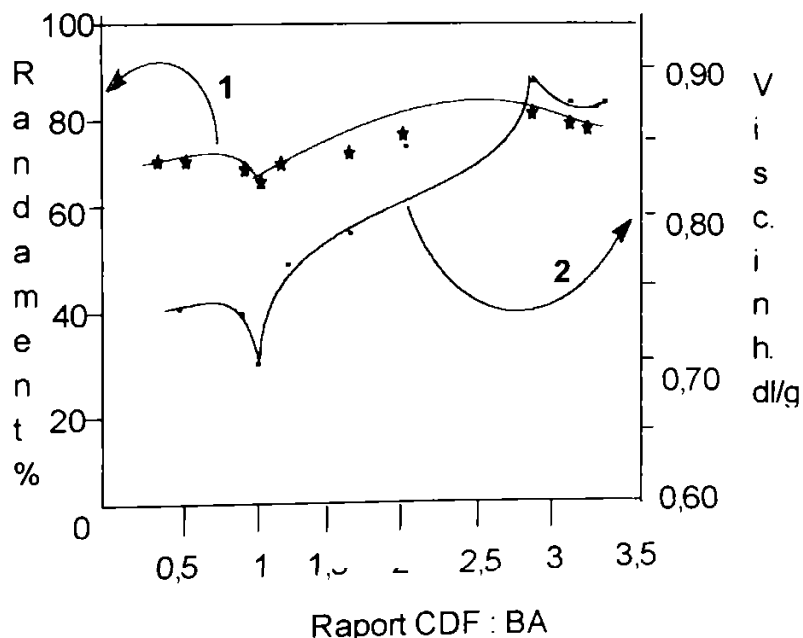


Figura II.3.6. Dependența randamentului (1) și a viscozității inerente (2) a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare gaz.lichid, de raportul CDF : BA

### **II.3.2.5. EVOLUȚIA SIMULTANĂ A RANDAMENTULUI ȘI A VISCOZITĂȚII FUNCȚIE DE DIFERIȚI PARAMETRI**

În realizarea evoluției simultane a randamentului și a viscozității funcție de diferiți parametri (temperatura de reacție, timpul de reacție și raportul reactanților) pentru polifosfonatul PCF s-au avut în vedere constatările lui Sokolov<sup>251</sup>. Acesta a observat că în obținerea poliamidelor prin policondensare interfazică gaz-lichid, prin varierea diferiților parametri se obțin poliamide cu viscozități mari (respectiv mase molare mari) la randamente scăzute, rezultate proprii sistemelor heterogene, ca urmare a proceselor de difuzie și de adsorbție.

În studiul obținerii polifosfonatului PCF prin policondensare interfazică gaz-lichid, fără solvent organic, s-a observat că prin varierea diferiților parametri (temperatură de reacție (Tabelul II.3.5. și Figura II.3.5.), timp de reacție (Tabelul II.3.3. și Figura II.3.3.) și raportul reactanților (Tabelul II.3.6. și Figura II.3.6.) se obțin rezultate corespunzătoare mai degrabă sistemelor omogene, decât heterogene. Astfel, prin varierea parametrilor menționați, s-au obținut polifosfonați cu viscozități inerente mari doar la randamente mari. O excepție o constituie policondensarea CDF cu BA, în prezența apei și a dimetilsulfoxidului. În acest caz s-au obținut polifosfonați cu viscozități relativ mari (0,50 dl/g) la randamente foarte scăzute (15%). ( Tabelul II.3.4. și Figura II.3.4.)

### **II.3.2.6. CONCLUZII**

Policondensarea interfazică gaz-lichid a fost aplicată de către Sokolov, la obținerea poliamidelor. În literatura studiată nu s-a semnalat folosirea acestei metode pentru obținerea polimerilor cu fosfor.

Deși diclorurile fosfonice (fosforice) au o presiune de vapori scăzută, prin policondensarea lor interfazică, în sistem gaz-lichid, cu dioli aromatici, s-au obținut polifosfonați (polifosfați) solizi, cu viscozități inerente mari (0,80-1,10

dl/g). Polimerii pe bază de dianol 2,2 și IBD au fost obținuți numai în prezența solvenților organici și anume dicloretan, obținându-se mase solide, colorate, lipicioase.

Principalii factori care influențează această policondensare sunt: mediul de reacție, temperatura de reacție, timpul de reacție și raportul reactanților.

### 1. Mediul de reacție

Datorită temperaturilor de reacție mult mai mari decât în sistemul lichid-lichid, reglarea pH-ului mediului alcalin este foarte importantă. Se impune cu strictețe menținerea unui pH alcalin, constant ( $\text{pH} = 12$ ) pe tot parcursul policondensării. Rezultatele cele mai bune se obțin și în acest caz, prin folosirea bazelor cu solubilitate limitată, de exemplu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Cantitatea de bază este foarte importantă, deoarece la o cantitate prea mare de bază se pot favoriza reacțiile de hidroliză a diclorurii fosfonice și se stopează procesul de policondensare. Raportul optim este diclorură : bisfenol A : bază = 1 : 1 : 2. Efectuarea sintezelor cu diferite concentrații de NaOH arată că cele mai bune rezultate se obțin cu soluții de NaOH 1M.

Dacă se folosesc și solvenți organici s-au obținut polifosfonati cu viscozități inerente inferioare (0,25-0,40 dl/g). Polifosfonati cu viscozități mai mari (0,5 dl/g) au fost obținuți numai în mediu de dimetilsulfoxid, dar randamentele în polimer au fost foarte scăzute.

### 2. Temperatura de reacție

Creșterea temperaturii de reacție s-a dovedit a avea o influență pozitivă asupra masei molare a polifosfonatilor obținuți, spre deosebire de policondensarea interfazică lichid-lichid, unde are un efect negativ. Temperatura optimă de reacție a fost  $55^\circ\text{C}$ . La temperaturi mai mari de  $55^\circ\text{C}$  se observă o scădere a randamentului și viscozității polifosfonatului brut, dar și fracționat, ca urmare a intensificării reacțiilor de hidroliză.

### 3. Timpul de reacție

Randamente și viscozități maxime au fost obținute la un timp de reacție de 50-60 minute. Peste această valoare s-a observat o ușoară scădere a randamentului și viscozității polifosfonatului PCF.

#### 4 Raportul reactanților

Obținerea polifosfonatilor cu viscozități mari (respectiv mase molare mari) prin procedeul policondensării în sistem gaz-lichid impune un contact cât mai bun, realizabil prin barbotare eficientă. Coroborarea datelor referitoare la influența raportului dintre reactanți asupra randamentului și viscozității (respectiv masei molare) polifosfonatului PCF au condus la concluzia că maximum randamentului în polimer și al masei molare corespunde unui raport nechimolecular al reactanților. Cele mai bune rezultate s-au obținut la un exces de diclorură fosfonică, respectiv,  $CDF : BA \text{ (moli)} = 2,7 : 1$ . Un exces prea mare de diclorură fosfonică ( $CDF : BA \text{ (moli)} = 3,5 : 1$ ), sub o presiune constantă a amestecului gazos, poate conduce la creșterea timpului de barbotare al diclorurii și implicit a timpului de reacție, favorizându-se astfel eventualele reacții secundare de hidroliză, care conduc la scăderea viscozității polimerului obținut.

Prin urmărirea evoluției simultane a randamentului și viscozității polifosfonatului funcție de diferiți parametri de reacție (temperatură de reacție, timp de reacție, raportul reactanților) s-a observat că se obțin polifosfonați cu viscozități mari doar la randamente mari, rezultate care sunt specifice sistemelor omogene și nu heterogene.

Policondensarea interfazică, în sistem gaz-lichid, s-a dovedit a avea o serie de avantaje, față de cea în sistem lichid-lichid și anume:

1. Polimerii obținuți au viscozități mai mari (0,80-1,1 dl/g) decât cei similar obținuți în sistem lichid-lichid (0,50-0,60 dl/g).

2. Policondensarea interfazică gaz-lichid diferă prin simplitate de cea lichid-lichid. Astfel, în policondensarea gaz-lichid trebuie îndepărtate doar eventualele impurități ionice (de ex. NaCl), prin spălarea polimerului cu apă, în timp ce, în policondensarea interfazică lichid-lichid, intervine o fază în plus, destul de laborioasă și anume, îndepărtarea solventului. Recuperarea sau recircularea diolului nereacționat, poate prezenta însă, dificultăți tehnologice.

## II.4. INFLUENȚA SIMULTANĂ A DIFERIȚILOR PARAMETRI DE REACȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI ȘI VISCOZITĂȚII INERENTE A PCF-ULUI OBȚINUT PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ GAZ-LICHID

Pentru studierea influenței simultane a diferiților parametri (timp de reacție, temperatură de reacție, concentrație NaOH, raportul reactanților) asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid, s-a folosit un program "Experimental Design" <sup>254</sup> bazat pe un model experimental, rotitor centrat, compus de ordinul II. S-au putut face astfel, corelări interesante, ce pot permite determinarea condițiilor optime de reacție, care să favorizeze obținerea polifosfonaților cu masele molare și randamentele cele mai mari și nu eventualele reacții secundare de hidroliză. <sup>255</sup>

Avantajele pe care le prezintă acest program experimental sunt:

- număr relativ redus de experiențe;
- posibilitatea urmăririi simultane a mai multor parametri asupra caracteristicilor studiate (randament, viscozitate inerentă);
- definirea condițiilor optime de reacție pentru atingerea unor valori prestabilite ale caracteristicilor investigate.

Folosind relația de transformare a variabilelor independente (ecuația II.4.1), s-au obținut datele cuprinse în Tabelul II.4.1.

$$x_i = (\chi_i - \chi_{ic}) / \Delta\chi_i \quad (\text{ecuația II.4.1.})$$

- unde:  $x_i$  - variabila codificată;

$\chi_i$  - variabila reală;

$\chi_{ic}$  - valoarea centrată a variabilei "i" ;

$\Delta\chi_i$  - intervalul factorial al variabilei "i".

Modelul experimental folosit, precum și rezultatele obținute sunt incluse în Tabelul II.4.2.

Tabelul II.4.1. Transformarea variabilelor

Variabilă reală Variabilă codificată	-2	-1	0	1	2
Timp de policondensare, (min.), $X_1$	30	40	50	60	70
Temperatură de reacție, ( $^{\circ}$ C), $X_2$	20	30	40	50	60
Concentrație NaOH, (mol/l), $X_3$	1	2	3	4	5
Raport (CDF/ BA), (moli), $X_4$	1	1.2	2	2,7	3,5

Datele experimentale au fost prelucrate prin metoda regresiei multiple, în vederea obținerii suprafețelor de răspuns de forma: ( ecuația II.4.2.)

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j \quad i \leq j \quad (\text{ecuația II.4.2})$$

unde  $i \leq j$ , iar  $a_i$  și  $a_{ij}$  sunt coeficienții de regresie pentru proprietatea Y.

În acest mod, după prelucrarea datelor experimentale, s-au obținut următoarele relații pentru randament ( $Y_A$ ) și vîscozitate inerentă ( $Y_B$ ): (ecuațiile II.4.3. și II.4.4.)

$$Y_A = 37.30001 + 5.18333X_1 + 16.20833X_2 - 11.95833X_3 + 3.34167X_4 - 2.76042X_1^2 + 3.47500X_1X_2 - 2.94792X_2^2 - 3.998750X_1X_3 - 6.13750X_2X_3 + 3.81458X_3^2 - 1.87500X_1X_4 + 1.08750X_2X_4 - 1.72500X_3X_4 - 2.73542X_4^2$$

(ecuația II.4.3.)



$$Y_B = 0.5580717 + 0.03683X_1 + 0.19570X_2 - 0.33025X_3 + 0.00937X_4 + 0.01419X_1^2 + 0.50820X_1X_2 - 0.00676X_2^2 - 0.01943X_1X_3 + 0.01432X_2X_3 + 0.12180X_3^2 + 0.04986X_1X_4 - 0.00309X_2X_4 - 0.09464X_3X_4 + 0.01916X_4^2$$

(ecuația II.4.4.)

Tabelul II.4.2. Valorile codificate ale variabilelor experimentale și rezultatele obținute

Nr.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	η %	η <sub>inh</sub> , dl/g
1	-1	-1	-1	-1	15.2	0.8501
2	1	-1	-1	-1	18.0	0.8551
3	-1	1	-1	-1	38.1	0.9623
4	1	1	-1	-1	79.8	0.9800
5	-1	-1	1	-1	8.1	0.2105
6	1	-1	1	-1	10.2	0.1902
7	-1	1	1	-1	30.0	0.7520
8	1	1	1	-1	34.3	0.7810
9	-1	-1	-1	1	16.3	0.8720
10	1	-1	-1	1	23.0	0.8850
11	-1	1	-1	1	60.5	1.1000
12	1	1	-1	1	82.6	1.6500
13	-1	-1	1	1	9.5	0.2250
14	1	-1	1	1	11.5	0.2510
15	-1	1	1	1	32.1	0.2810
16	1	1	1	1	33.2	0.5215
17	-2	0	0	0	18.4	0.6012
18	2	0	0	0	39.2	0.6215
19	0	-2	0	0	0.5	0.0210
20	0	2	0	0	55.6	1.0251
21	0	0	-2	0	85.7	1.7831
22	0	0	2	0	24.5	0.2915
23	0	0	0	-2	17.6	0.6215
24	0	0	0	2	40.2	0.6320
25	0	0	0	0	36.2	0.5561
26	0	0	0	0	37.2	0.5902
27	0	0	0	0	38.5	0.6100
28	0	0	0	0	38.7	0.5860
29	0	0	0	0	37.0	0.5520
30	0	0	0	0	35.0	0.5122
31	0	0	0	0	38.5	0.5000



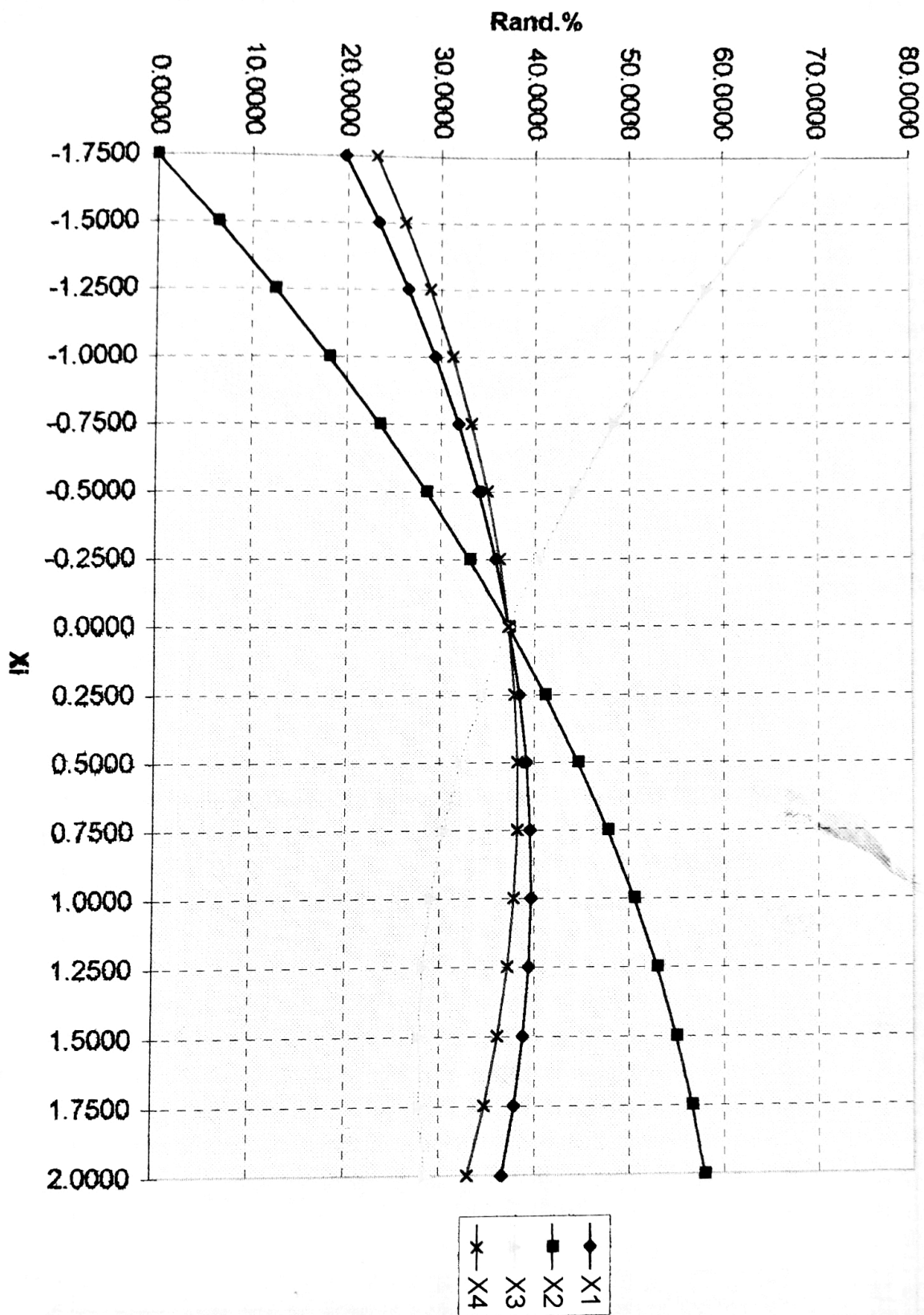


Figura II.4.1. Influența variabilelor independente ( $X_1$ -timp,  $X_2$ -temp.,  $X_3$ - conc. NaOH,  $X_4$  - raportul reactanților) asupra randamentului în polifosfonat PCF

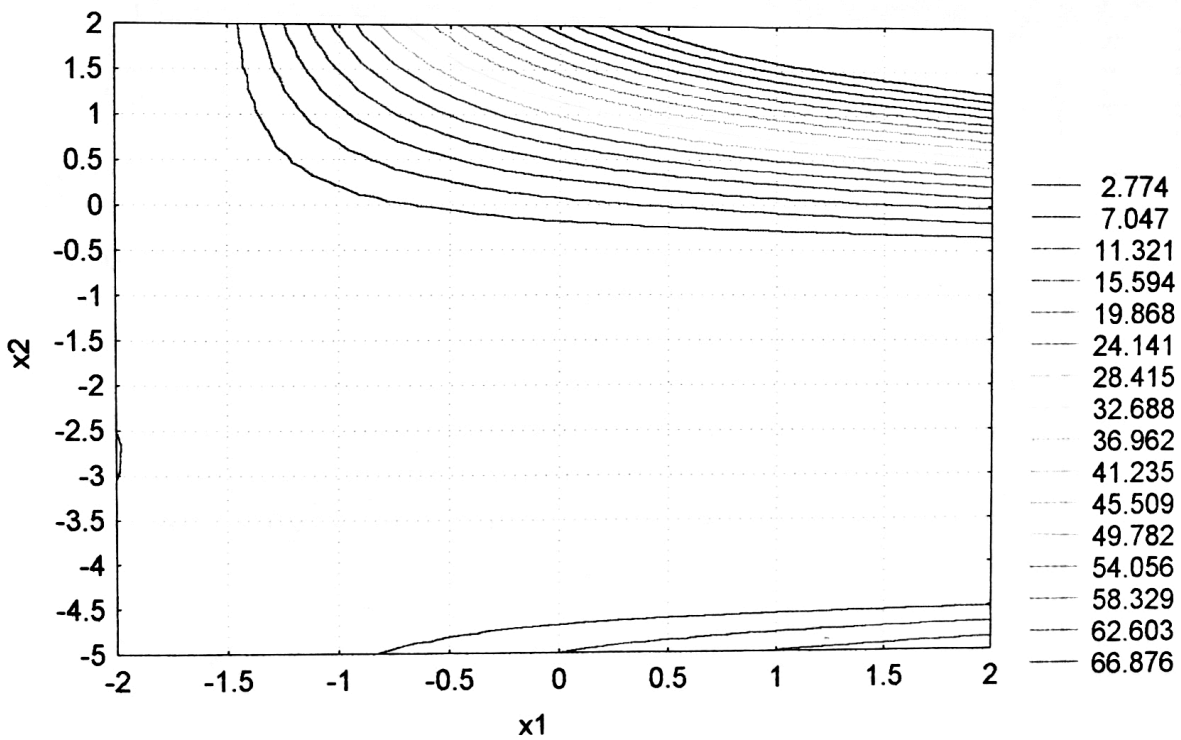
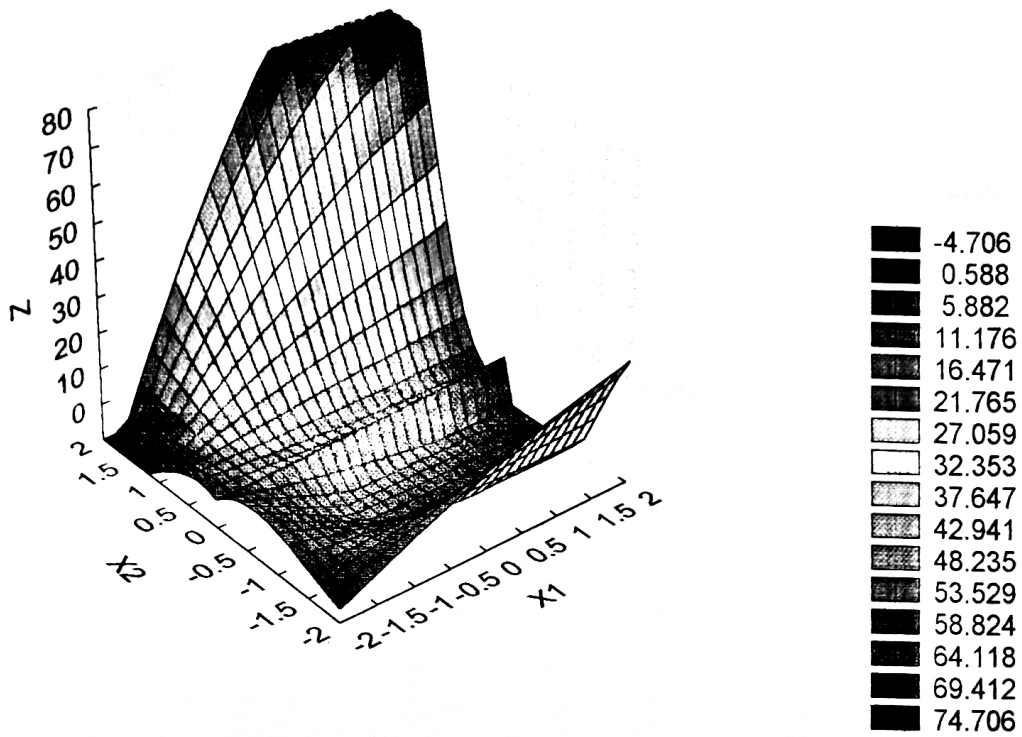


Figura II.4.2. Curbele randament funcție de variabilele  $X_1, X_2$ , în sistem 3D și în plan

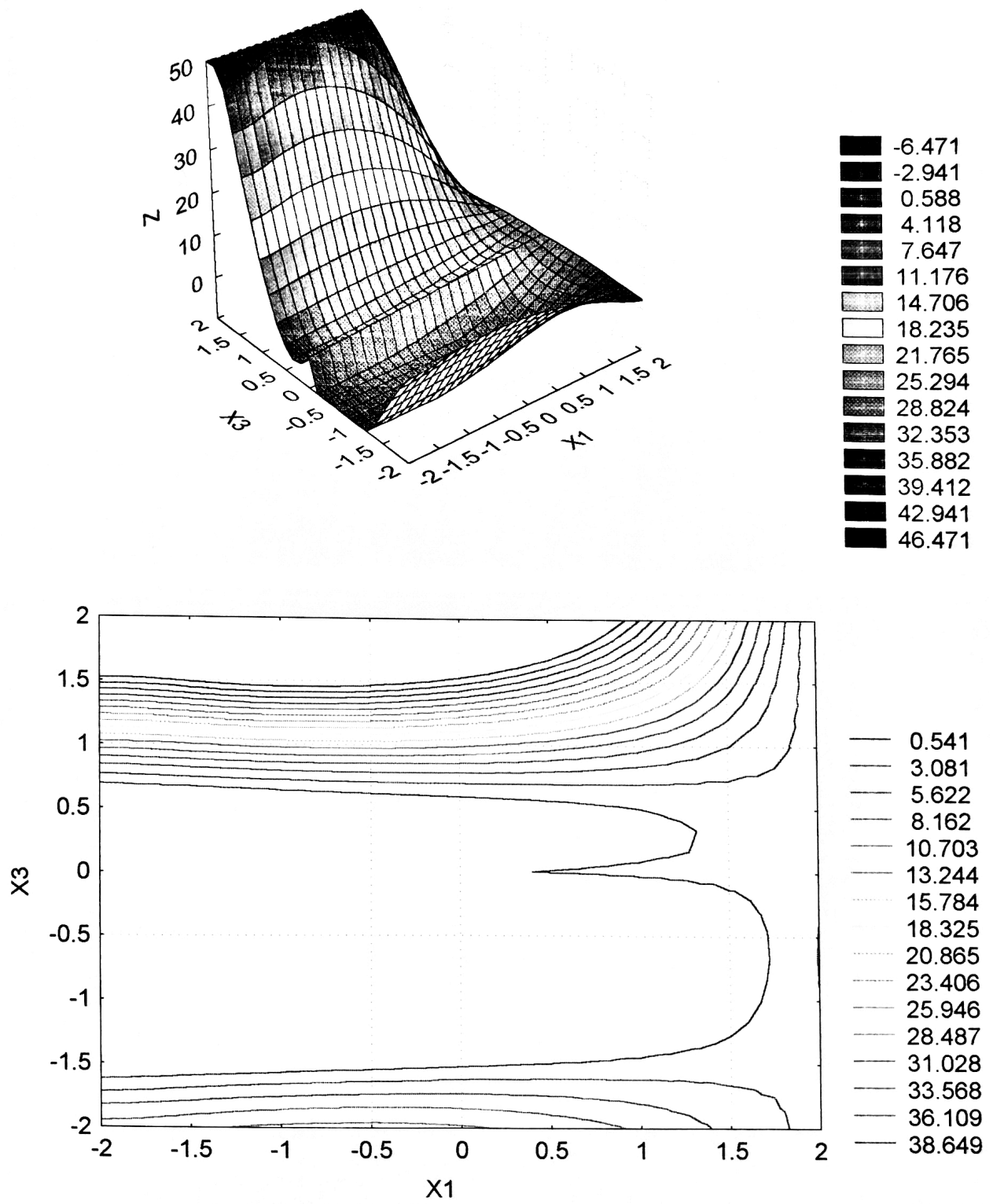


Figura II.4.3. Curbele de randament funcție de variabilele  $X_1, X_3$ , în sistem 3D și în plan

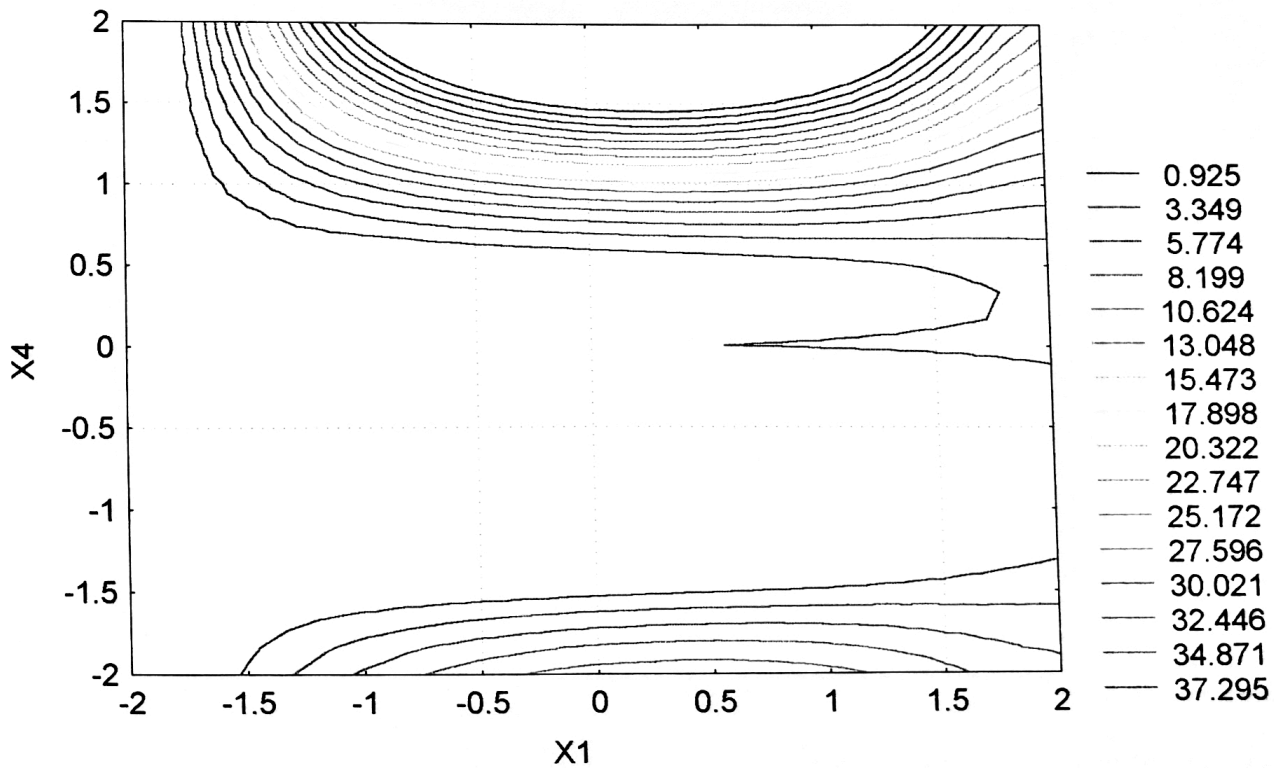
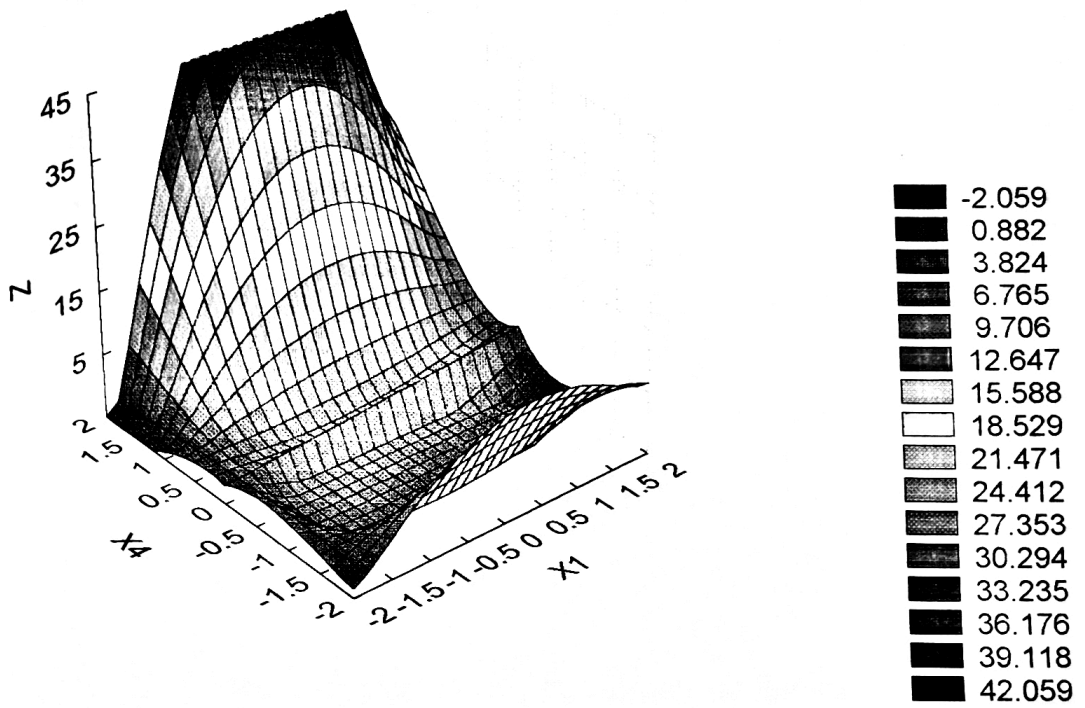


Figura II.4.4. Curbele de randament funcție de variabilele  $X_1, X_4$ , în sistem 3D și în plan



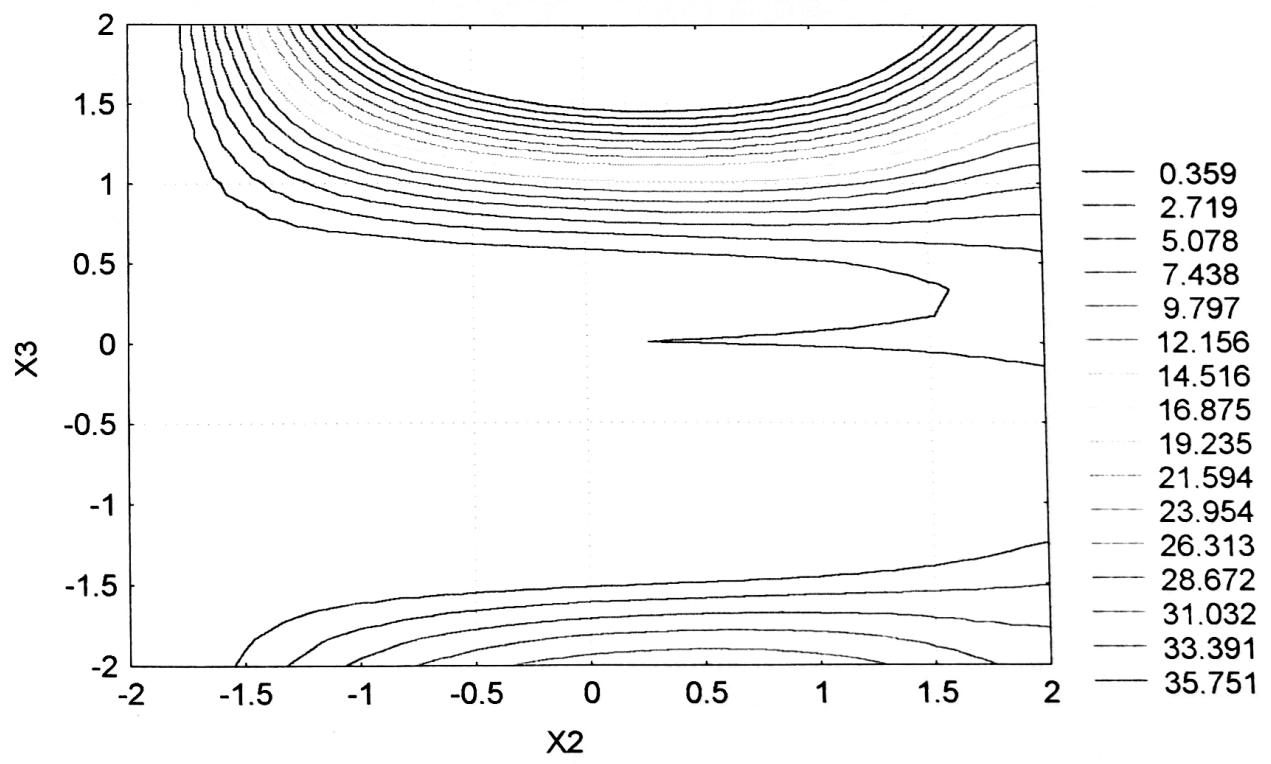
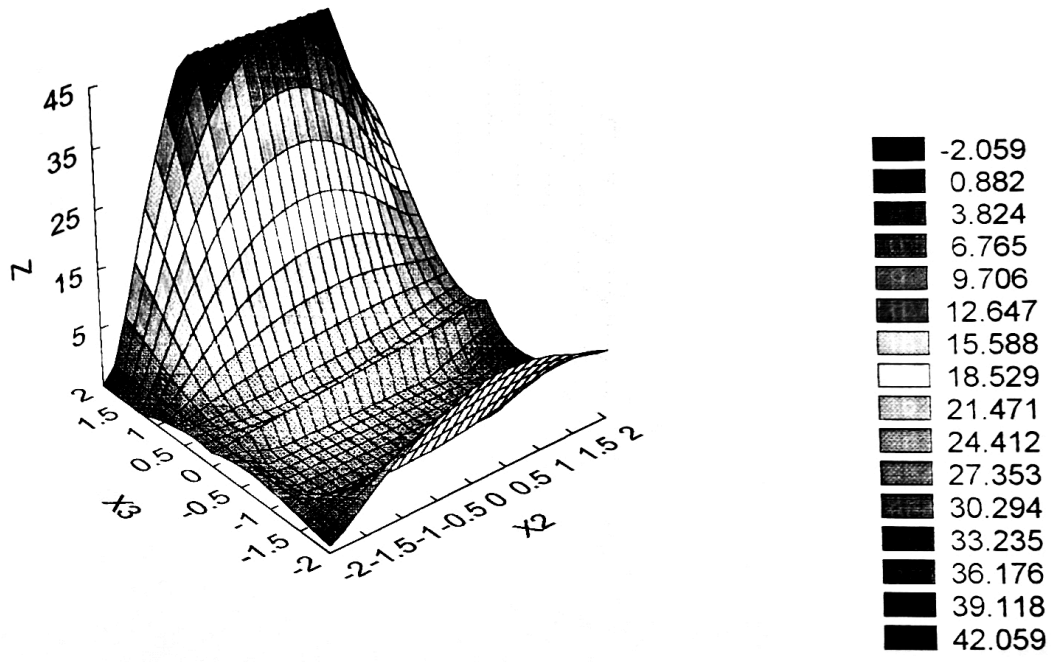


Figura II.4.5. Curbele randamentului funcție de variabilele  $X_2, X_3$ , în sistem 3D și în plan

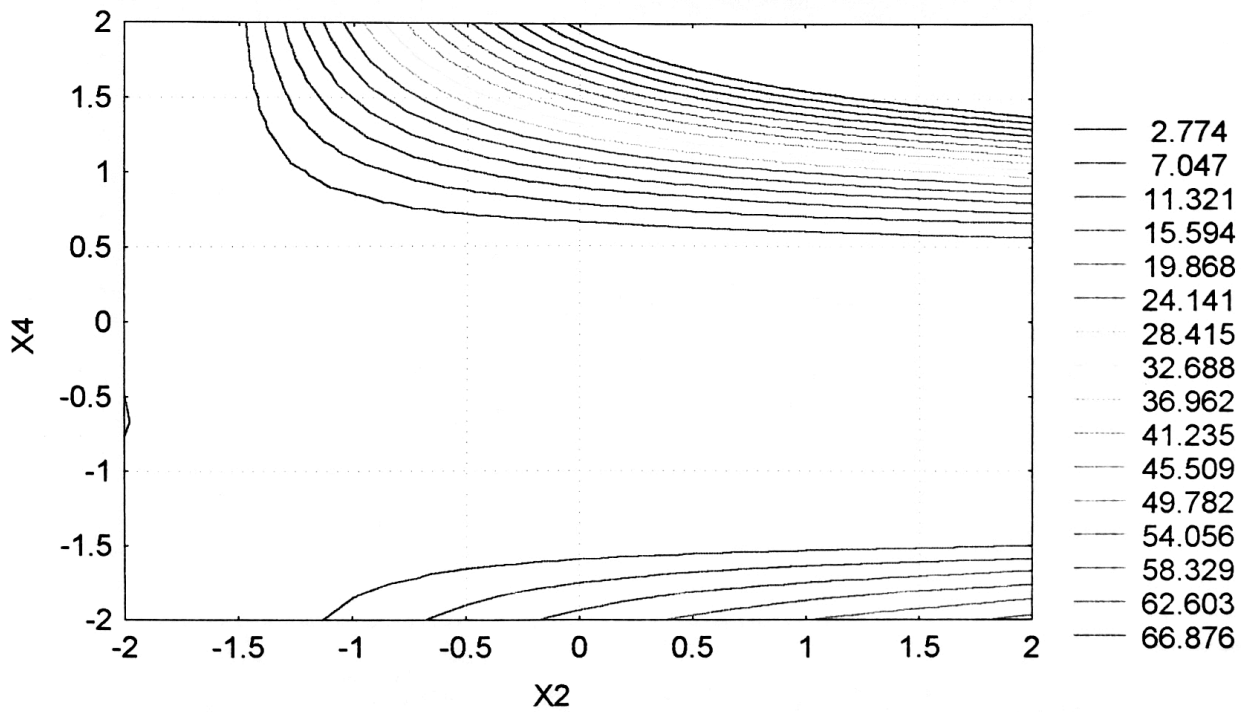
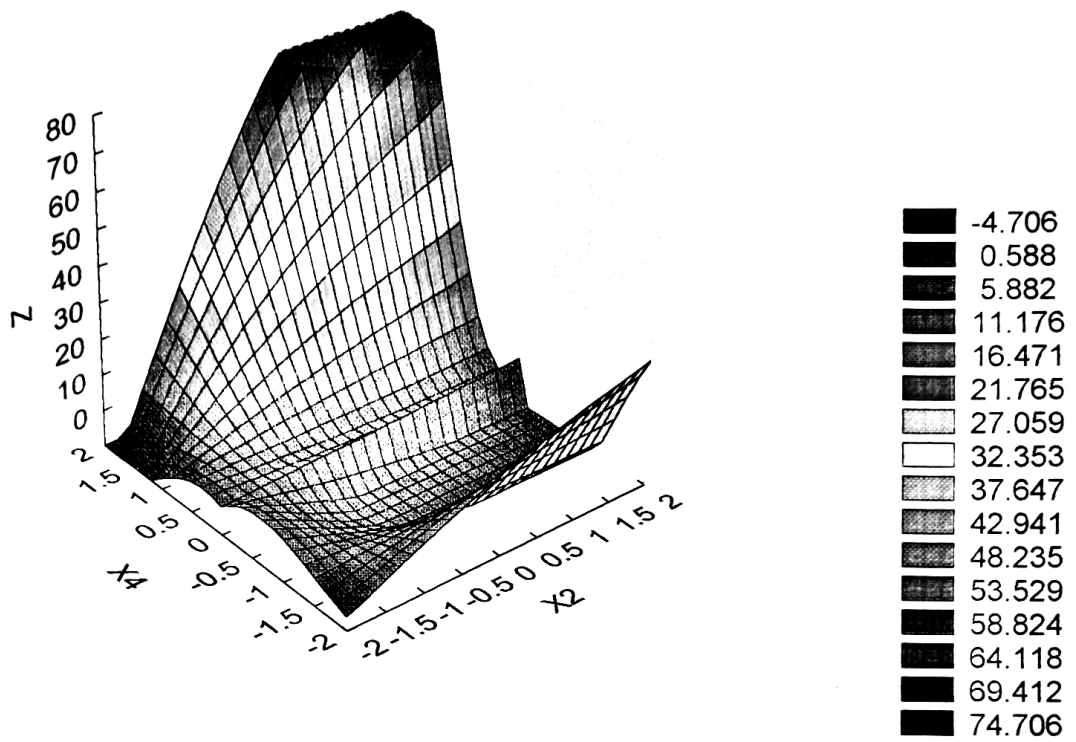


Figura II.4.6. Curbele randamentului funcție de variabilele  $X_2, X_4$ , în sistem 3D și în plan

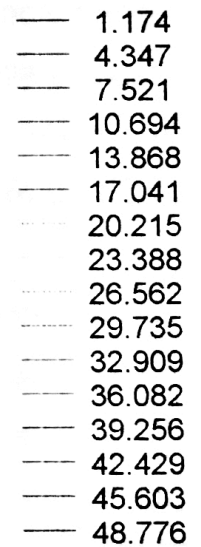
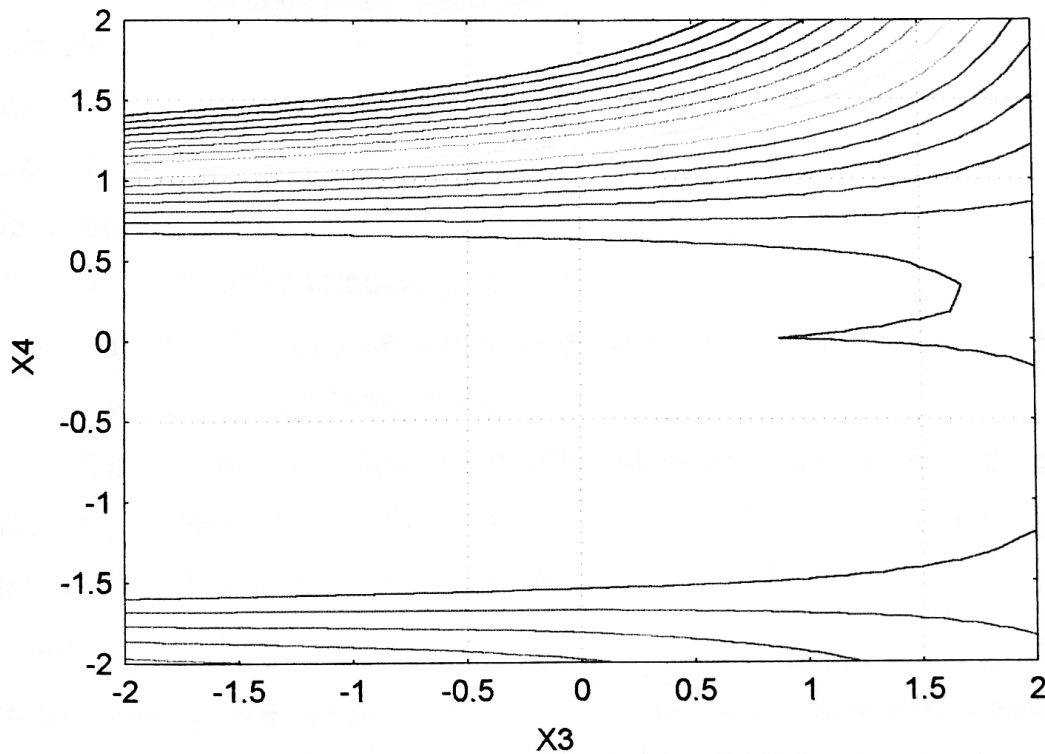
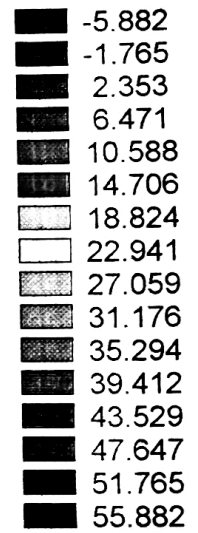
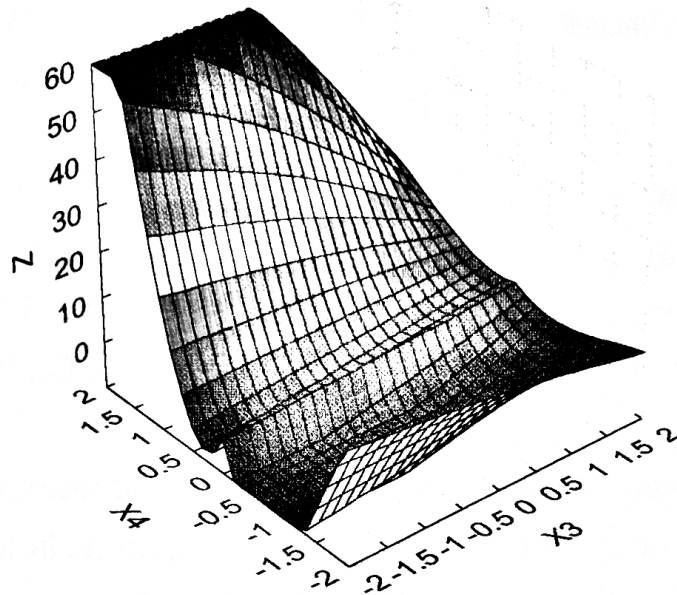


Figura II.4.7. Curbele randamentului funcție de variabilele  $X_3, X_4$ , în sistem 3D și în plan

În Figura II.4.1. este ilustrată influența individuală a celor patru variabile independente (timp, temperatură, concentrație NaOH, raportul reactanților) asupra randamentului (variabilă dependentă). Ecuațiile a căror reprezentare conduce la trasarea celor patru curbe sunt:

$$Y_1 = 37,30001 + 5,18333X_1 - 2,76042X_1^2 \quad (\text{ecuația II.4.5.})$$

$$Y_2 = 37,30001 + 16,20833X_2 - 2,94792X_2^2 \quad (\text{ecuația II.4.6.})$$

$$Y_3 = 37,30001 - 11,20833X_2 + 3,81458X_3^2 \quad (\text{ecuația II.4.7.})$$

$$Y_4 = 37,30001 + 3,34167X_4 - 2,73542X_4^2 \quad (\text{ecuația II.4.8.})$$

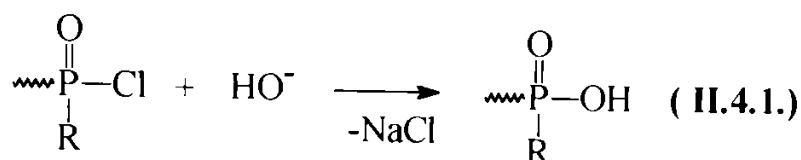
Din reprezentarea grafică obținută se poate observa că pentru domeniul experimental ales, curbele  $Y_A = f(X_1)$  și  $Y_A = f(X_4)$  au un maxim la valori ale timpului și raportului CDF:BA situate aproape în centrul domeniului experimental ales ( $X_1 = 0,75$  și  $X_4 = 0,75$ , ceea ce corespunde la valori reale de 55 minute, respectiv la un raport al reactanților de 2,5). Pentru valori mai mari ale timpului și raportului, randamentul scade ușor. Dacă timpul de reacție crește peste valoarea sa optimă, pot avea loc reacții secundare (reacții de saponificare ale grupărilor esterfosfonice ale polifosfonatului înalt molecular). Se observă, de asemenea, că la rapoarte nestoichiometrice, randamentele obținute sunt satisfăcătoare (aprox.50%). Totuși, la un exces mai mare de diclorură ( $X_4 = 2$ , ceea ce corespunde unei valori reale de 3,5) se remarcă o ușoară scădere a randamentului.

Din curbele care ilustrează influența temperaturii și a timpului de reacție asupra randamentului ( $Y_A = f(X_2)$  și  $Y_A = f(X_1)$ ), se observă că pentru temperaturi de reacție mai joase, față de centrul domeniului experimental ales ( $< 40^\circ\text{C}$ ), influența timpului de reacție este semnificativă. Pentru valori ale temperaturii și ale timpului de reacție mai mari, situate în dreapta centrului domeniului experimental ales, temperatura de reacție are o influență mai mare decât timpul de reacție.

Curba  $Y_A = f(X_3)$  arată că în cazul policondensării interfazice gaz-lichid a CDF cu bisfenol A, influența concentrației bazei asupra randamentului este cea mai importantă. Pentru concentrații de NaOH de 1M (respectiv  $X_3 = -2$ ) se



obțin cele mai mari randamente (79%). Cu cât concentrația NaOH este mai mare, randamentul în polimer scade datorită posibilelor reacții de hidroliză ale grupărilor P-Cl din diclorura inițială sau din oligomerii intermediari care se pot forma. ( reacția II.4.1)



Totuși, la valori mai mari ale concentrației NaOH, ce depășesc centrul domeniului experimental ales, se remarcă faptul că influența concentrației NaOH asupra randamentului este mai mică decât a celorlalți parametri.

Prin folosirea acestui program "Experimental Design", se poate urmări și influența simultană a doi parametri, care poate fi analizată prin trasarea curbelor de randament în sistem 3D și în plan.

Astfel, în Figurile II.4.2.- II.4.7., sunt trasate curbele de randament în planul variabilelor  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$  și, respectiv  $X_3X_4$ , pentru diferite valori ale randamentului.

Din Figura II.4.2 se observă că o dată cu creșterea temperaturii de reacție, randamentul în polimer crește, aceste rezultate fiind în concordanță cu cele experimentale.

Figura II.4.3. arată că randamente mari (75,80%) se obțin prin creșterea timpului de reacție și scăderea concentrației de NaOH.

Curbele prezentate în Figura II.4.4. arată că, prin corelarea timpului de reacție cu raportul reactanților, se obține un randament optim de 63,26% (pentru valori  $X_1 = 0,8470$  și  $X_4 = 0,4269$ , respectiv, 58 minute și un raport CDF : BA (moli) de 2,65).

Corelarea temperaturii de reacție cu concentrația bazei este cea mai importantă, remarcându -se faptul că prin creșterea temperaturii de reacție și scăderea concentrației NaOH, se obțin randamente mari.(95,94%). (Figura II.4.5)

Randamentele cresc și prin mărirea temperaturii de reacție și a raportului CDF : BA, dar prin corelarea acestor doi parametri nu se obțin randamente foarte mari (maxim 44,52%). (Figura II.4.6.)

Prin corelarea concentrației NaOH cu raportul CDF : BA, redată în Figura II.4.7., se remarcă faptul că prin scăderea concentrației NaOH și creșterea raportului CDF:BA, se obțin randamente mari (80,686%). Programul calculează și un randament minim de 30%, pentru  $X_3 = 1,2920$  și  $X_4 = 1,1008$ , respectiv, o concentrație de 4,5 M și un raport molar CDF:BA de 3,25, ceea ce demonstrează încă o dată necesitatea limitării concentrației NaOH.

Chiar dacă examinarea concomitentă a influenței acestor variabile asupra randamentului de reacție nu este foarte semnificativă, corelarea unora dintre acești parametri devine foarte importantă pentru a stabili condițiile de reacție care conduc la randamente optime.

Concluzia evidentă este aceea că influența concentrației bazei asupra randamentului în polifosfonat este cea mai importantă, fapt explicabil după cum s-a mai arătat, prin reacțiile secundare pe care le poate provoca o cantitate de NaOH prea mare. S-a văzut, de asemenea, că prin corelarea concentrației NaOH cu temperatura de reacție se pot obține randamente foarte mari (95%)

Influența individuală a aceluiași parametri de reacție asupra viscozității inerente a polifosfonatului PCF, deci implicit asupra masei molare, ( $Y_B = f(X_1)$ ), este redată în Figura II.4.8.

Din aspectul curbelor care ilustrează influența temperaturii și a timpului de reacție asupra viscozității inerente ( $Y_B = f(X_2)$  și  $Y_B = f(X_3)$ ), se remarcă că la temperaturi scăzute ( $< 50^{\circ}\text{C}$ ), influența timpului de reacție (respectiv creșterea lui) este mai importantă pentru obținerea de viscozități inerente mari.

Pentru valori mai mari ale acestor doi parametri, ce depășesc centrul domeniului experimental ales, temperatura influențează mai puternic viscozitatea polifosfonatului decât durata procesului. Astfel, pentru  $X_2 = 2$ , respectiv,  $55^{\circ}\text{C}$ , se obțin viscozități inerente de 0,99 dl/g. Obținerea de viscozități mari, respectiv mase molare mari, diferențiază policondensarea interfazică gaz-lichid de cea lichid-lichid.

Din aspectul curbelor ce ilustrează influența raportului CDF :BA asupra viscozității, se remarcă aceeași influență ca și în cazul timpului de reacție, respectiv, viscozitățile cresc cu creșterea raportului reactanților.

Se observă, de asemenea, că viscozități mari ( $\eta_{inh} = 1,7$  dl/g) se obțin la o concentrație a NaOH de 1M ( $X_3 = -2$ ). Cu creșterea concentrației NaOH, viscozitatea inerentă a polifosfonatului PCF scade foarte mult, atingând valori de 0,4 dl/g la valori ale concentrației NaOH de 5M. Ca și în cazul influenței acestui parametru asupra randamentului, se remarcă, totuși, că la valori ale concentrației NaOH ce depășesc centrul domeniului experimental ales, influența concentrației NaOH devine mai mică decât a celorlalți parametri.

Din influența individuală a celor patru parametri de reacție aleși, asupra viscozității inerente a polifosfonatului prezentată în Figura II.4.8., se poate stabili următoarea ordine a influenței lor și anume :  $X_2 > X_1 > X_4 > X_3$

Influența simultană a doi parametri asupra viscozității inerente a polifosfonatului PCF nu este nici în acest caz foarte concludentă.

Din Figura II.4.9. se observă însă că, prin corelarea timpului de reacție cu concentrația NaOH (respectiv, creșterea timpului și scăderea concentrației NaOH) se obțin viscozități inerente mari. Programul calculează și un minim de viscozitate inerentă, respectiv 0,332 dl/g, pentru  $X_1 = 0,3909$  și  $X_3 = 1,3245$ , respectiv 55 minute și 4,2 M. Se remarcă că, deși timpul de reacție este optim pentru obținerea de viscozități inerente mari, influența concentrației NaOH este mult mai semnificativă.

Prin corelarea parametrilor  $X_1X_4$ , (Figura II.4.10), respectiv, a timpului de reacție și a raportului CDF:BA (moli), se remarcă obținerea de viscozități mari (0,9832 dl/g) la valori  $X_1$  și  $X_4$  mari. Și în acest caz, programul calculează o viscozitate inerentă optimă de 0,6652 dl/g, pentru valori  $X_1 = 0,6753$  și  $X_4 = -1,1230$ , respectiv 58 minute și un raport molar de 2,466). Se observă că influența timpului de reacție asupra viscozității inerente a PCF-ului, este mai importantă decât a raportului CDF:BA.

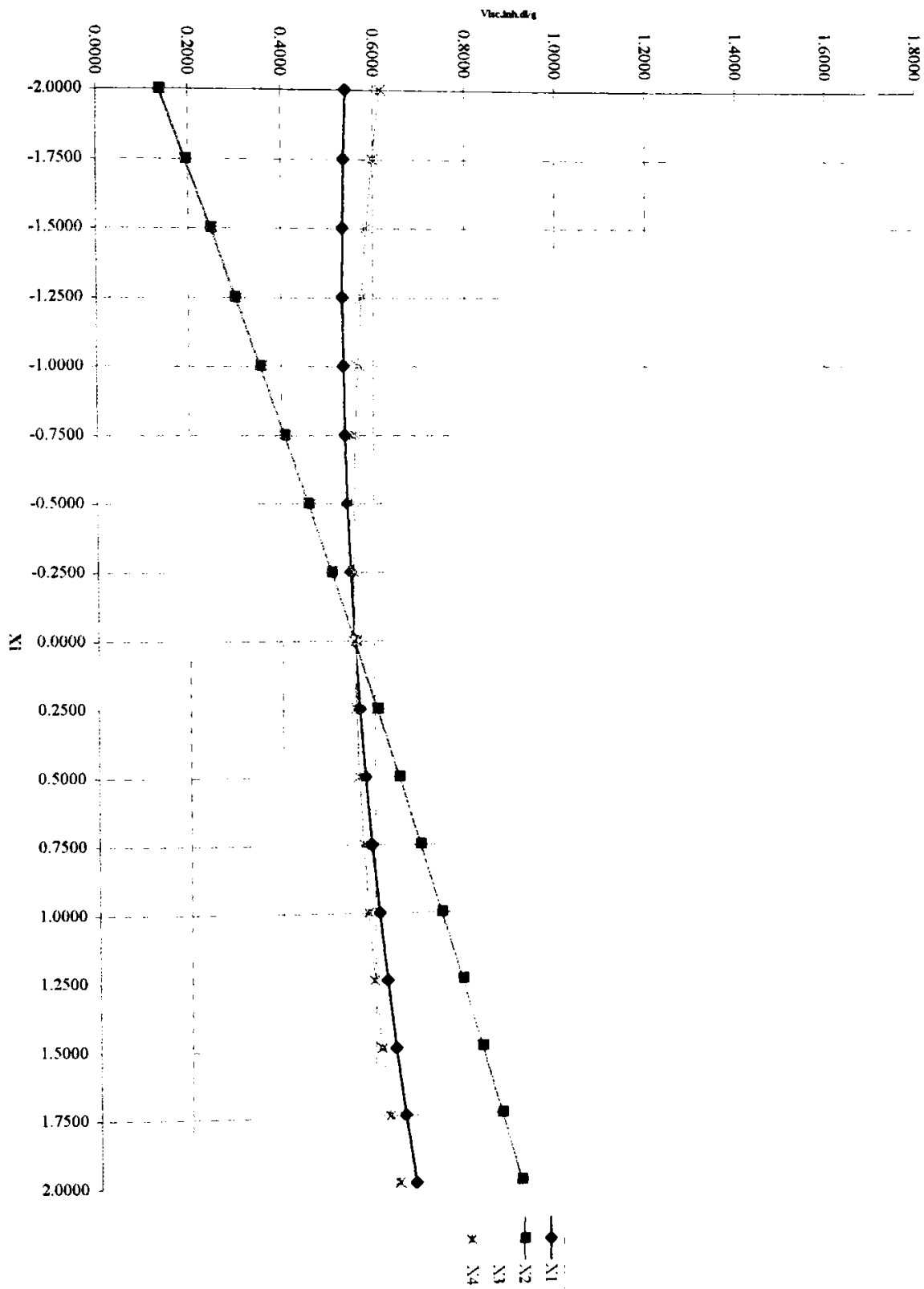


Figura II.4.8. Influența variabilelor independente asupra viscozității inerente a polifosfonatului PCF ( $Y_B = f(X_i)$ ;  $X_1$  = timp de reacție;  $X_2$  = temperatură de reacție;  $X_3$  = concentrație NaOH;  $X_4$  = raport CDF:BA)

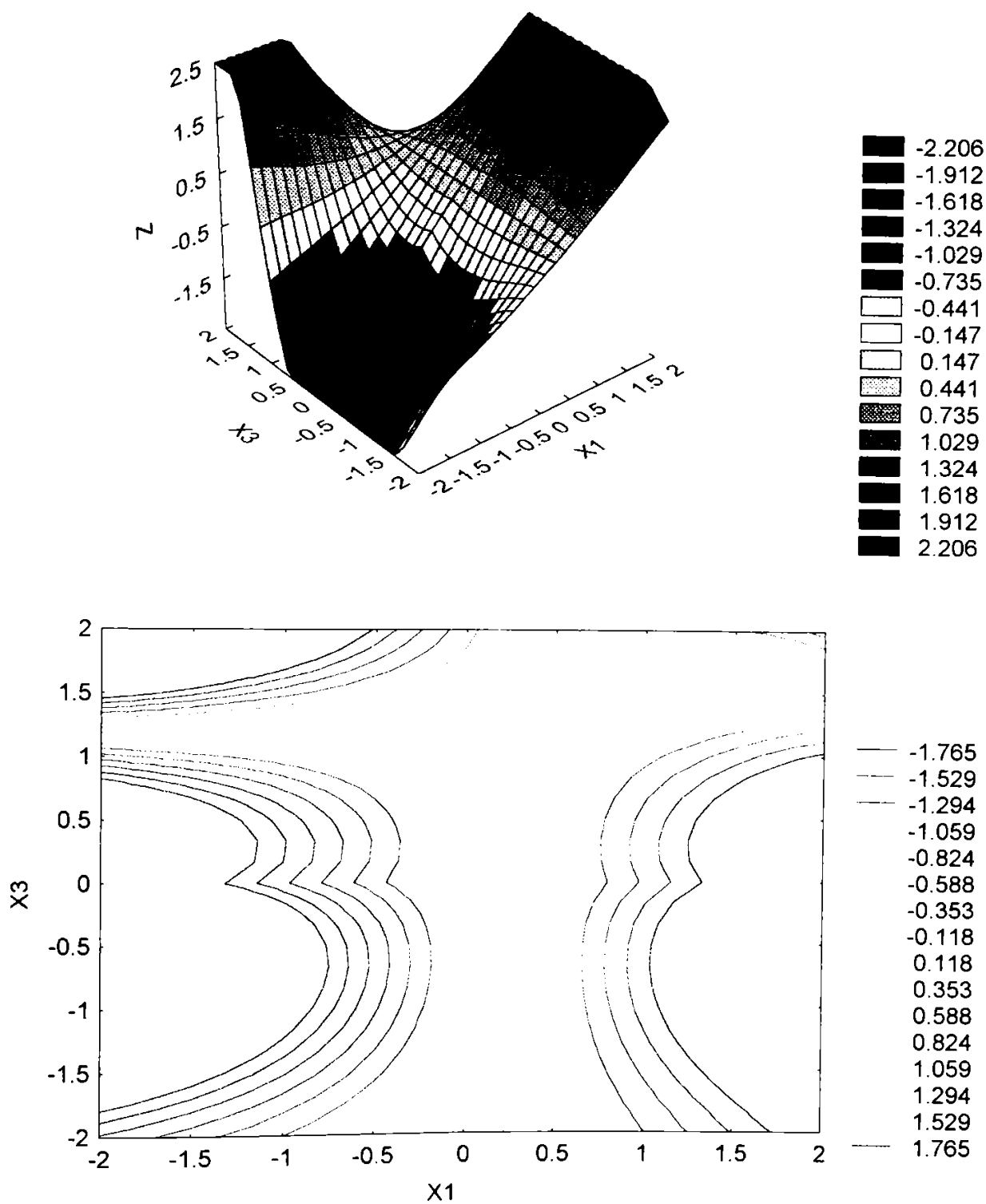


Figura II.4.9. Curbele viscozității polifosfonatului PCF funcție de variabilele  $X_1, X_3$ , în sistem 3D și în plan

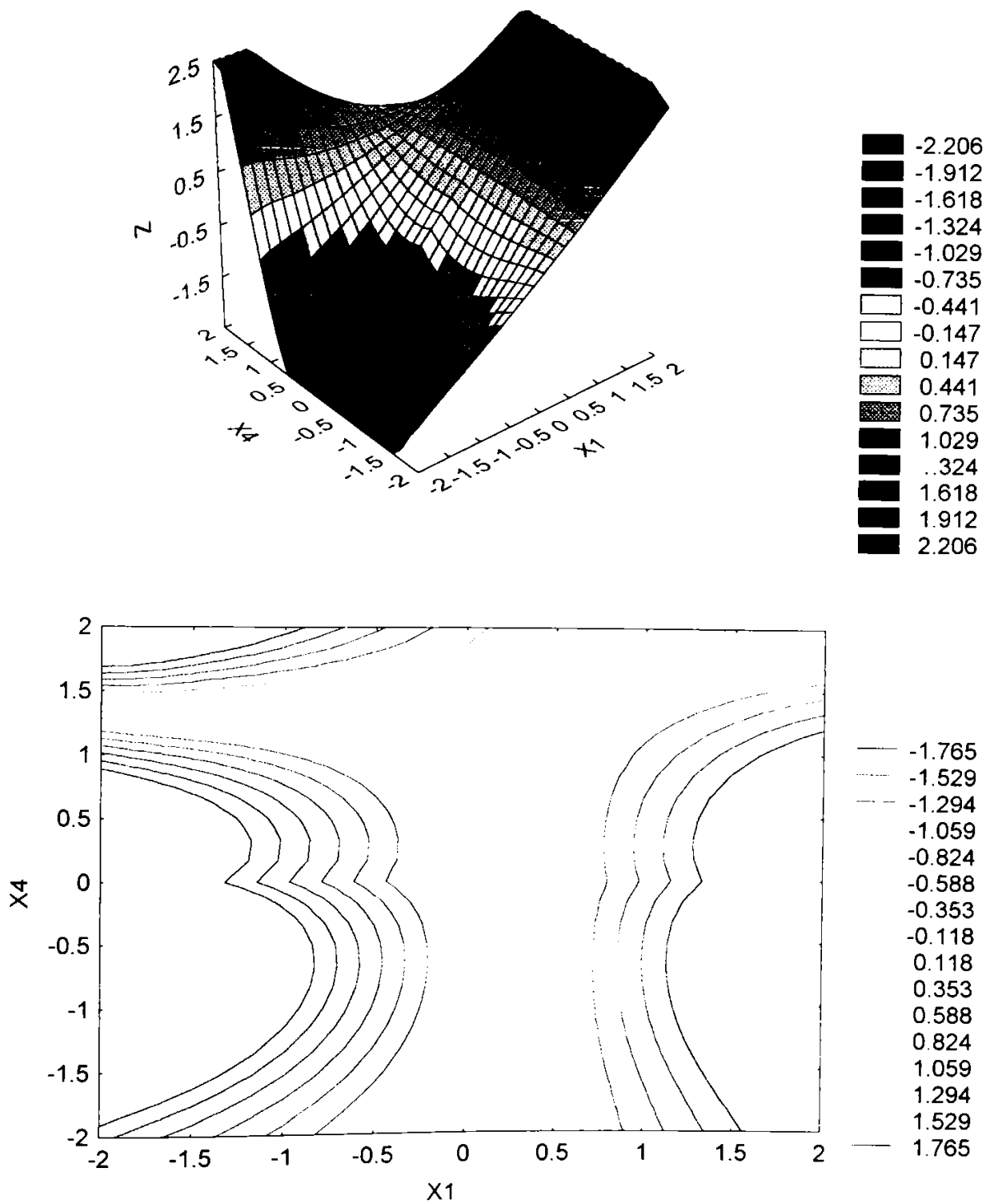


Figura II.4.10 Curbele viscozității polifosfonatului PCF de variabilele  $X_1, X_4$ , în sistem 3D și în plan

Concluzia generală este aceea că programul "Experimental Design" devine foarte util pentru a stabili influența diversilor parametri de reacție asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid. Datele experimentale, corelate cu cele calculate de acest program, relevă faptul că cea mai mare influență asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului o are temperatura de reacție și concentrația NaOH.

### III. CARACTERIZAREA POLIMERILOR CU FOSFOR OBTINUȚI PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ LICHID-LICHID SAU GAZ-LICHID

#### III.1. CARACTERIZAREA SPECTRALĂ

##### III.1.1. SPECTROSCOPIA ÎN INFRAROȘU

Pentru caracterizarea spectrală în IR s-au efectuat spectre pe un aparat "SPECORD M80 JENA", prin pastilare în KBr.

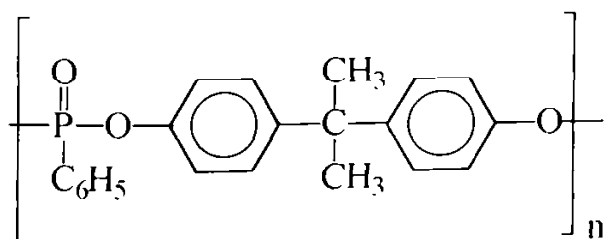
Studiile întreprinse în cadrul acestei teze s-au axat, în principal, pe obținerea polifosfonaților și a polifosfaților prin policondensare interfazică, în sistem lichid-lichid sau gaz-lichid. Structura acestor polifosfonați (polifosfați) a fost confirmată prin analiză spectrală în infraroșu. De asemenea, utilizând spectroscopia IR se pot obține și informații referitoare la natura grupărilor finale ale polimerului. Spectrele IR au fost realizate în majoritatea cazurilor prin comparația dintre spectrul diolului cu cel al polimerului, evidențiindu-se apariția benzilor caracteristice structurii polimerului.

În continuare, sunt comentate, ca exemple, câteva din spectrele înregistrate.

##### III.1.1.1. POLIFOSFONAȚI

În **Figura III.1.a.** este prezentat spectrul bisfenolului A (1) și spectrul polifosfonatului (2) obținut prin policondensare interfazică lichid-lichid, a fenildiclorfosfonatului (FDF) cu bisfenol A.

Unitatea structurală :



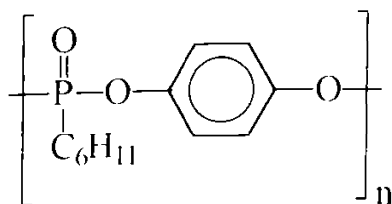


Se remarcă în primul rând că există o diminuare puternică, aproape o dispariție a vibrației caracteristice grupării OH de la  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ <sup>256</sup>. Acest lucru dovedește că grupările OH ale bisfenolului A au reacționat cu grupările P–Cl din fenildiclorfosfonat. În spectrul polifosfonatului se observă vibrațiile caracteristice ciclului aromatic<sup>256</sup> în regiunea vibrațiilor de valență (=CH) la  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , în regiunea vibrațiilor de deformare (C–H) pentru ciclul benzenic disubstituit la  $1170-1150 \text{ cm}^{-1}$  și de valență  $>C=C<$  din ciclu, la  $1490-1600 \text{ cm}^{-1}$ . Absorbția caracteristică grupării  $>C-C-C<$  apare la  $1010-1030 \text{ cm}^{-1}$ . Modificările din spectrul polifenilfosfonatului în regiunea  $1500-400 \text{ cm}^{-1}$  se referă la:

- Apariția benzii caracteristice vibrației P–O–C (aromatic)<sup>257-258</sup>, la  $920 \text{ cm}^{-1}$ , ceea ce caracterizează legarea diclorurii fosfonice de nucleul aromatic;
- Gruparea fosfonilică P=O apare în diclorura fosfonică<sup>257</sup> la  $1280 \text{ cm}^{-1}$ , iar în polimer la  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Gruparea caracteristică vibrației P–C (fenil) se suprapune în domeniul  $1435-1480 \text{ cm}^{-1}$  cu vibrația caracteristică grupării  $>C=C<$  din nucleul benzenic.
- Banda caracteristică grupării P–Cl care apare în spectrul fenildiclorfosfonatului<sup>258</sup> în domeniul  $564 \text{ cm}^{-1}$  și  $512 - 544 \text{ cm}^{-1}$ , se menține și în spectrul polifenilfosfonatului la  $570 \text{ cm}^{-1}$ , ceea ce evidentiază faptul că polifenilfosfonatul obținut prin policondensare interfazică, în cataliză bazică ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), lichid-lichid, are capete de lanț P–Cl.

În **Figura III.1.b** este prezentat spectrul IR al polifosfonatului (spectrul 2) obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid, a ciclohexildiclorfosfonatului (CDF) cu hidrochinonă (HQ), în comparație cu spectrul hidrochinonei (spectrul1).

Unitatea structurală



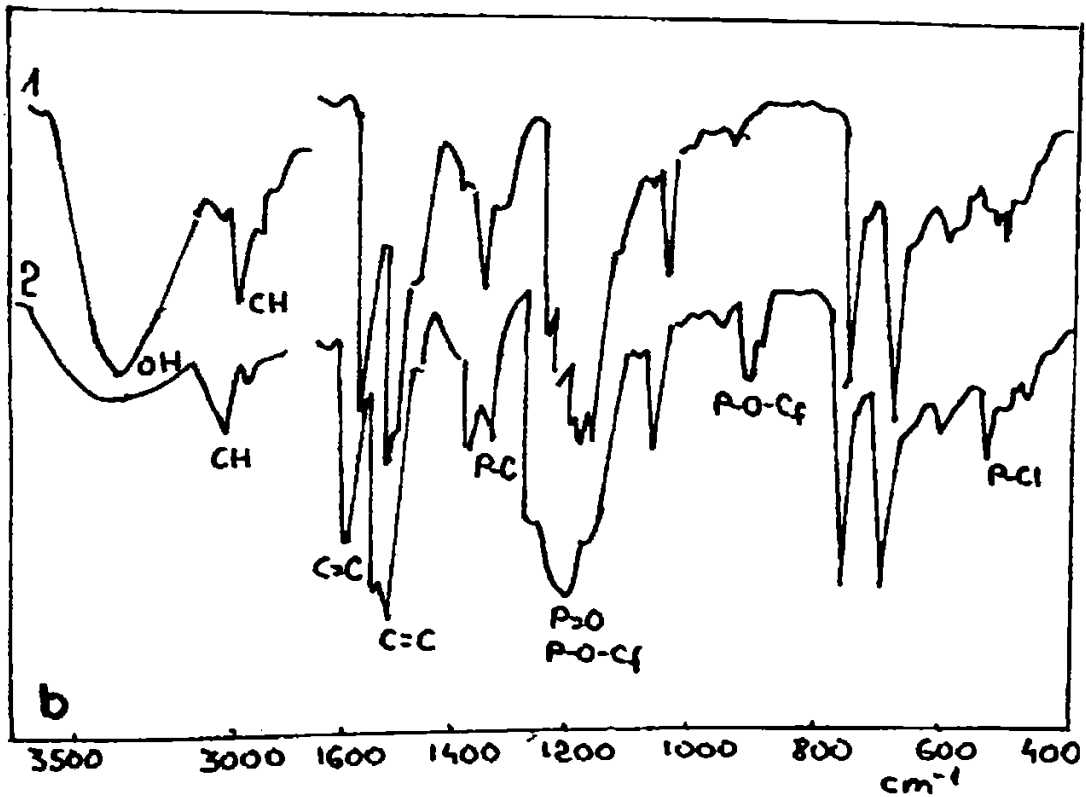
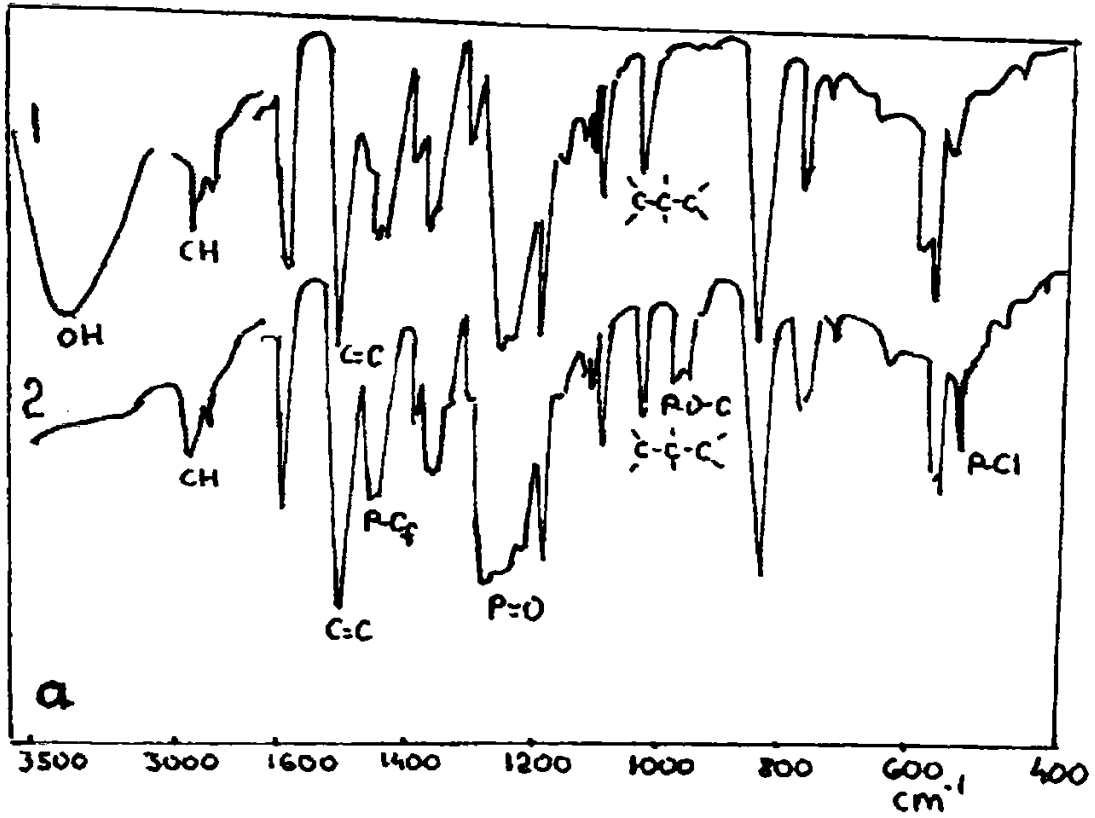


Figura III.1. Spectrele IR pentru: a - BA (1) și polifosfonat FDF-BA (2) și b - HQ (1) și polifosfonat CDF - HQ (2)

Se remarcă că spectrul IR al polifosfonatului (2) (CDF-HQ) prezintă simplificări, dar și o suprapunere de absorbții caracteristice polimerului obținut. Vibrația caracteristică grupării OH de la  $3380\text{cm}^{-1}$ , din spectrul hidrochinonei (1) apare, de asemenea, mult diminuată în spectrul polifosfonatului (2). Absorbția vibrației fundamentale C–H se păstrează în domeniul  $2900\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ . Cele două benzi intense de la  $1600$  și  $1450\text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite legăturii  $>\text{C}=\text{C}<$  din ciclul hidrochinonei. Picul de la  $930 - 940\text{ cm}^{-1}$ , complet nou, se atribuie vibrației P(O)–O–C(fenil). A doua bandă caracteristică acestei vibrații<sup>258</sup> se suprapune cu banda caracteristică vibrației legăturii P=O. Banda de absorbție intensă, din domeniul  $1320\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ , a fost atribuită legăturii P–C(ciclohexil). Și în acest caz, al policondensării interfazice, în cataliză bazică (cu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), gaz-lichid, apare un pic la  $550\text{ cm}^{-1}$ , care este atribuit capetelor de lanț P–Cl.

În **Figura III.2.a.** sunt prezentate spectrele dianolului 2,2 (D2,2) (**spectrul 1**) și IBD-ului (**spectrul 2**).

În spectrul IBD-ului (2), în domeniul  $2800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  se remarcă o îngustare și o ascuțire a benzii caracteristice grupării OH, care în spectrul D2,2 (1) apare la  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Banda lată din acest domeniu se atribuie legăturilor de hidrogen formate. Prezența celor patru atomi de clor de la ciclurile aromatice (2) conduce la scăderea posibilităților de asociere a grupelor OH, picul corespunzător de absorbție situându-se la  $3380\text{ cm}^{-1}$ .

Domeniul  $1700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  prezintă pentru IBD (2) o deplasare a benzilor de absorbție către frecvențe mai mici. Se remarcă astfel o deplasare a benzii de absorbție caracteristică legăturii  $>\text{C}=\text{C}<$  din ciclul aromatic de la  $1600\text{ cm}^{-1}$  și  $1490\text{ cm}^{-1}$  (spectrul 1) la  $1550\text{ cm}^{-1}$  și  $1400\text{ cm}^{-1}$  (spectrul 2). Parte din benzile de absorbție ale grupării C–H din spectrul dianolului 2,2 (1) din domeniul  $1088\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  se diminuează și dispar complet în spectrul IBD-ului (2), ca urmare a înlocuirii atomilor de hidrogen cu atomi de clor. Apar în schimb picuri noi pentru absorbția C–Cl la  $530\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ .

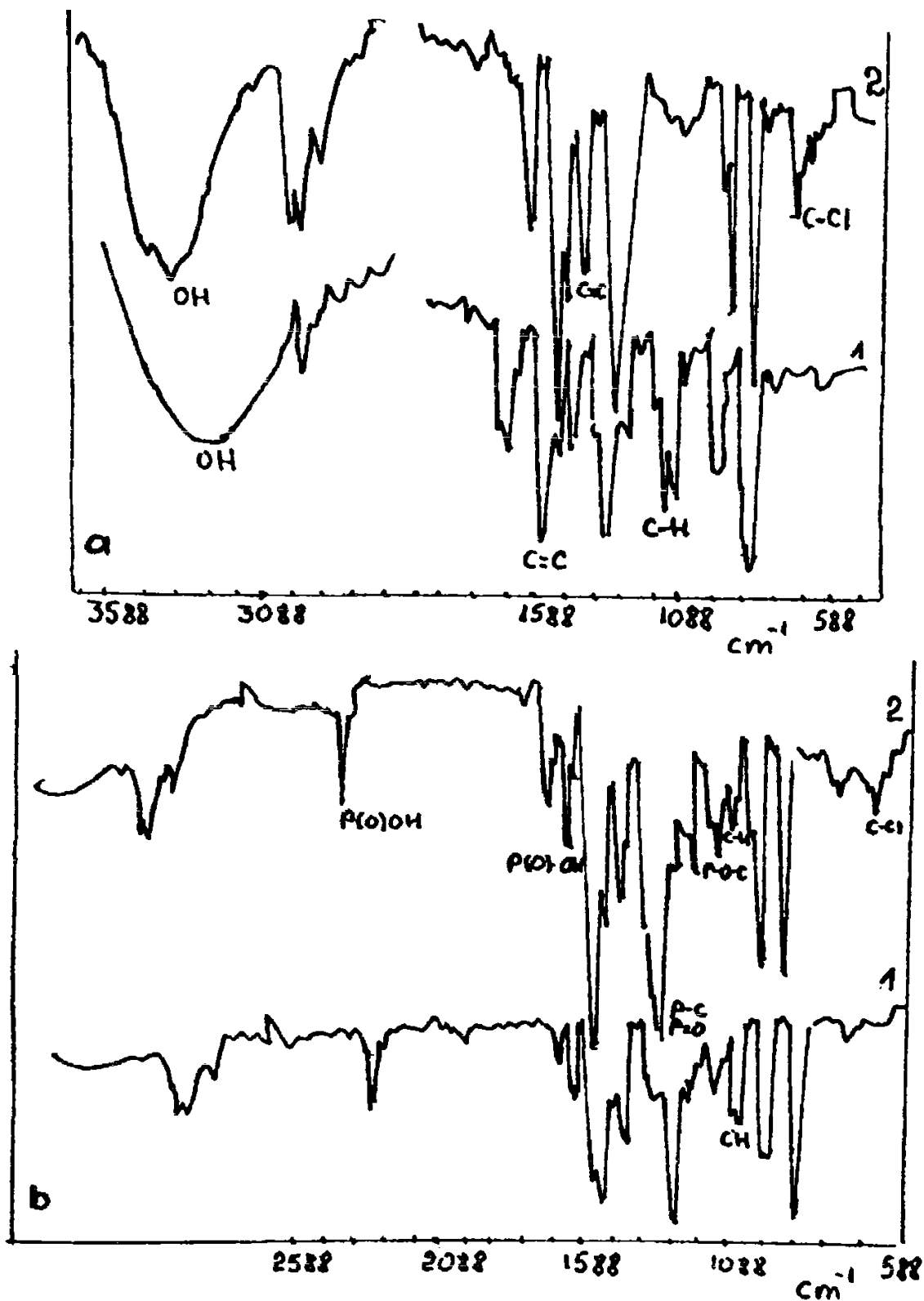


Figura III.2. Spectrele IR pentru a - D 2,2 (1) și IBD (2) și, b- polifosfonat :CDF- D 2,2 (1) și CDF - IBD (2)

În **Figura III.2.b.** sunt prezentate spectrele polifosfonaților obținuți prin policondensarea interfazică, gaz-lichid, a ciclohexildiclorfosfonatului (CDF) cu D2,2 (**spectrul 1**) și IBD (**spectrul 2**).

În spectrul polifosfonatului pe bază de CDF și D 2,2 (1), la 2980-2960  $\text{cm}^{-1}$  se observă o suprapunere de absorbții datorate vibrațiilor  $\nu\text{CH}$  și  $\nu\text{CH}_2$ . În domeniul 1500-1480  $\text{cm}^{-1}$  se observă menținerea vibrațiilor caracteristice legăturii  $>\text{C}=\text{C}<$  din ciclul benzenic. În spectrul polifosfonatului (1) se remarcă apariția a două benzi intense, la 2580  $\text{cm}^{-1}$  și 1680  $\text{cm}^{-1}$  care au fost atribuite legăturii  $\text{P}(\text{O})-\text{OH}$ <sup>256,257</sup>. În acest caz, capetele de lanț sunt de tip  $\text{P}(\text{O})-\text{OH}$ . Benzile din spectru polifosfonatului de la 1010-1034  $\text{cm}^{-1}$  sunt o suprapunere a absorbțiilor datorate vibrațiilor legăturilor  $>\text{C}-\text{C}-\text{C}<$  și  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ . În domeniul 1320-1290  $\text{cm}^{-1}$ , apare o suprapunere a absorbțiilor datorate vibrațiilor legăturilor  $\text{P}=\text{O}$  și  $\text{P}-\text{C}$  (alchil). Sub 1400  $\text{cm}^{-1}$  apar concomitent mai multe vibrații poliatomice complexe. Au fost identificate picurile caracteristice absorbției  $=\text{CH}$  din ciclul aromatic, situate între 1200-1170  $\text{cm}^{-1}$ .

În spectrul polifosfonatului pe bază de CDF și IBD (2) se observă, în plus față de spectrul polifosfonatului (1), că picurile caracteristice absorbției  $=\text{CH}$  din ciclul aromatic substituit cu clor apar la 1270  $\text{cm}^{-1}$ . Se constată, așadar, o deplasare a benzilor de absorbție  $=\text{CH}$  spre frecvențe mai înalte. Acest lucru provoacă o suprapunere cu banda caracteristică legăturii  $\text{P}=\text{O}$ . Gruparea  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  (alifatic) apare la frecvențe mai joase și anume la 920  $\text{cm}^{-1}$ . Trebuie, de asemenea, semnalată și existența benzilor de absorbție pentru gruparea  $\text{C}-\text{Cl}$  la 580  $\text{cm}^{-1}$ .

### **III.1.1.2. POLIFOSFAȚI**

În **Figura III.3.a.** sunt prezentate spectrele IR ale polifosfatului obținut prin policondensare interfazică lichid-lichid, în cataliză bazică, cu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , a fenildiclorfosfatului (FDP) cu bisfenol A (3), comparativ cu spectrul BA (1) și al polifosfonatului obținut în condiții similare din fenildiclorfosfonat (FDF) și BA (2).

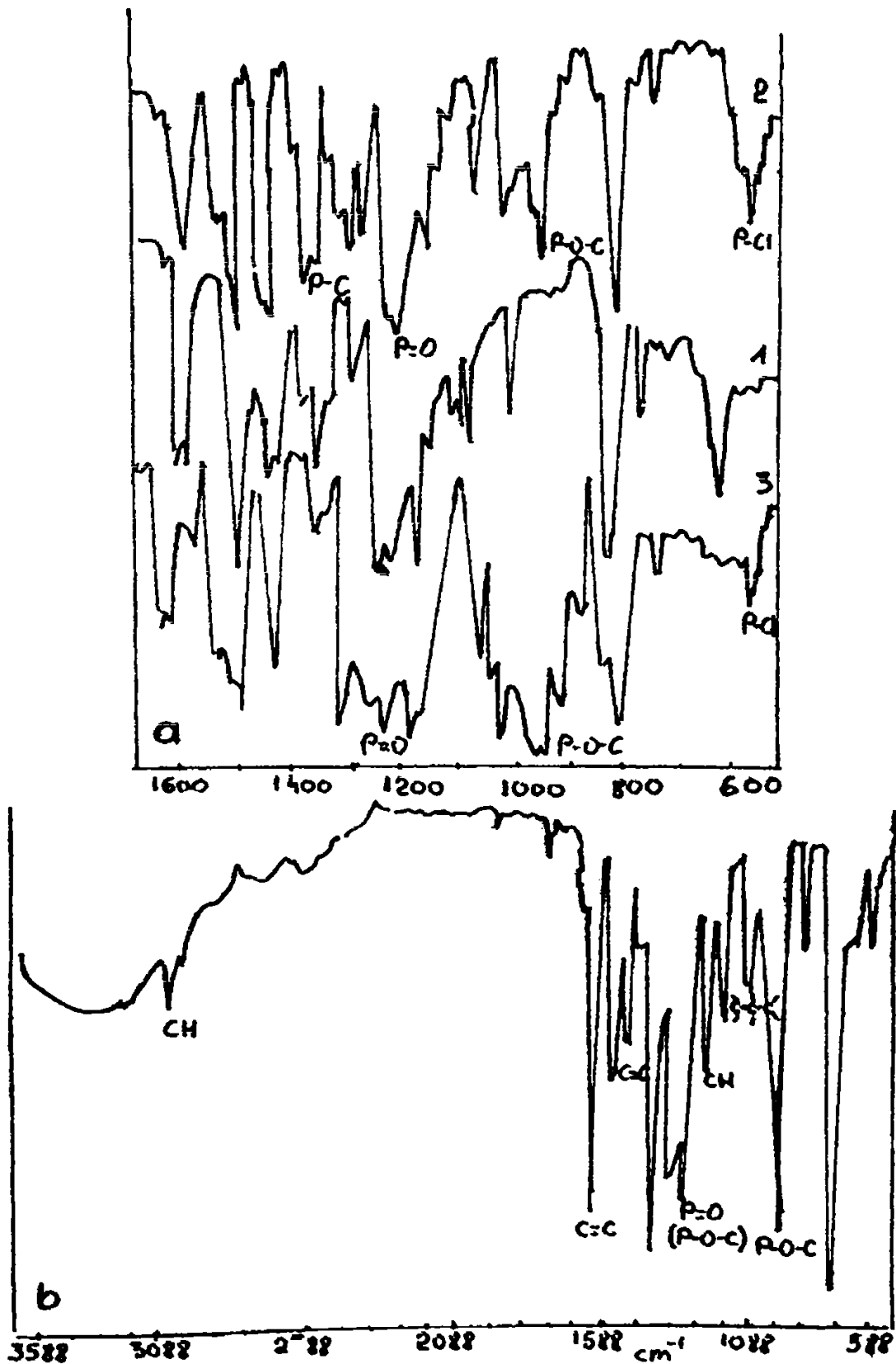
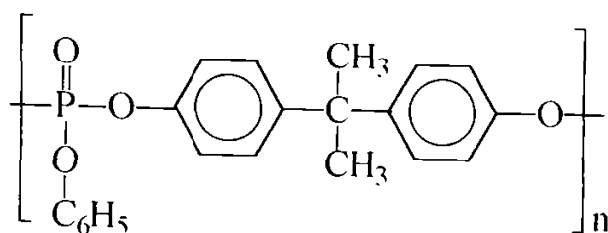


Figura III.3. Spectrele IR pentru : a - BA (1); polifosfonat CDF - BA (2); și polifosfat CDP -BA (3); b - polifosfat CDP - 1,5 - naftalindiol

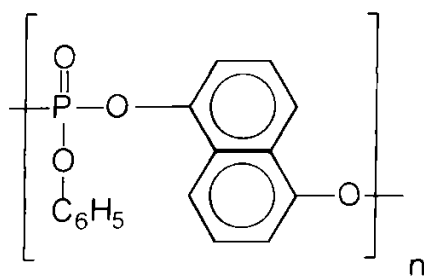
## Unitate structurală- pentru polifosfat



Urmărind spectrul bisfenolului A (1), comparativ cu cel al polifosfonatului (2) și polifosfatului (3), se remarcă că modificările esențiale apar în domeniul  $1200-1300\text{ cm}^{-1}$  și  $900-1000\text{ cm}^{-1}$ . Se observă apariția unor benzi lățite în spectrele 2 și 3, la  $1250\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $1300\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice grupării P=O. Se remarcă o deplasare a benzii caracteristice grupării P=O, cu  $50\text{ cm}^{-1}$  pentru polifosfat.

Banda caracteristică pentru gruparea P–O–C(aromatic) apare și ea deplasată pentru polifosfat la  $950\text{ cm}^{-1}$ , față de  $920\text{ cm}^{-1}$ , în polifosfonat. Atât în cazul polifosfonatului, cât și al polifosfatului, apare o bandă caracteristică grupării P–Cl la  $550-590\text{ cm}^{-1}$ , ceea ce atestă prezența capetelor de lanț de tip P–Cl, pentru polimerii obținuți prin plicondensare interfazică, în cataliză bazică cu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , lichid-lichid.

În **Figura III.3.b** este prezentat spectrul IR ale polifosfatului obținut prin policondensare interfazică gaz-lichid, a fenildiclofosfatului (FDP) cu 1,5-naftalindiol (spectrul 1), a cărei unitate structurală este :

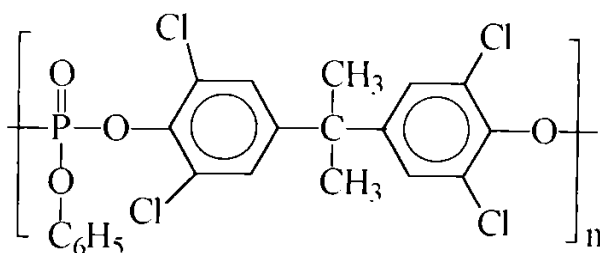


Au fost identificate următoarele benzi caracteristice:

- la  $2900\text{ cm}^{-1}$  - vibrația de valență =CH;

- la  $1600\text{ cm}^{-1}$  - vibrația de valență  $>\text{C}=\text{C}<$ ;
- la  $1480\text{ cm}^{-1}$  - vibrația de valență  $>\text{C}=\text{C}<$ ;
- la  $1240\text{ cm}^{-1}$  - vibrația de valență  $(\text{P})-\text{O}-\text{C}(\text{fenil})$  - suprapusă cu vibrația legăturii  $\text{P}=\text{O}$ ;
- la  $950\text{ cm}^{-1}$  - vibrația de valență  $\text{P}-\text{O}-\text{C}(\text{fenil})$ ;
- la  $820\text{ cm}^{-1}$  - vibrația legăturii  $=\text{CH}$ .

În **Figura III.4.** este prezentat spectrul IR al polifosfatului obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid a fenildiclorfosfatului (FDP) cu bisfenol A tetraclorurat (**spectrul 2**), comparativ cu spectrul bisfenolului A tetraclorurat (**spectrul 1**), care are următoarea unitate structurală:



Se remarcă în spectrul polifosfatului (2) apariția clară a benzii de absorbție caracteristică grupării  $\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{aromatic})$ , care este deplasată spre frecvențe mai joase față de polifenilfosfonatul obținut în condiții similare și anume la  $910\text{ cm}^{-1}$ . Picurile caracteristice absorbției grupării  $=\text{CH}$  din ciclul aromatic substituit cu clor apar la  $1280\text{ cm}^{-1}$ . Se constată așadar deplasarea benzilor de absorbție  $=\text{CH}$  spre frecvențe mai înalte. Acest lucru provoacă o suprapunere cu banda caracteristică legăturii  $\text{P}=\text{O}$  (care la polifosfați apare la  $1300\text{ cm}^{-1}$ ). De asemenea, trebuie semnalată și existența benzilor de absorbție pentru grupele  $\text{C}-\text{Cl}$  la  $645-775\text{ cm}^{-1}$ .



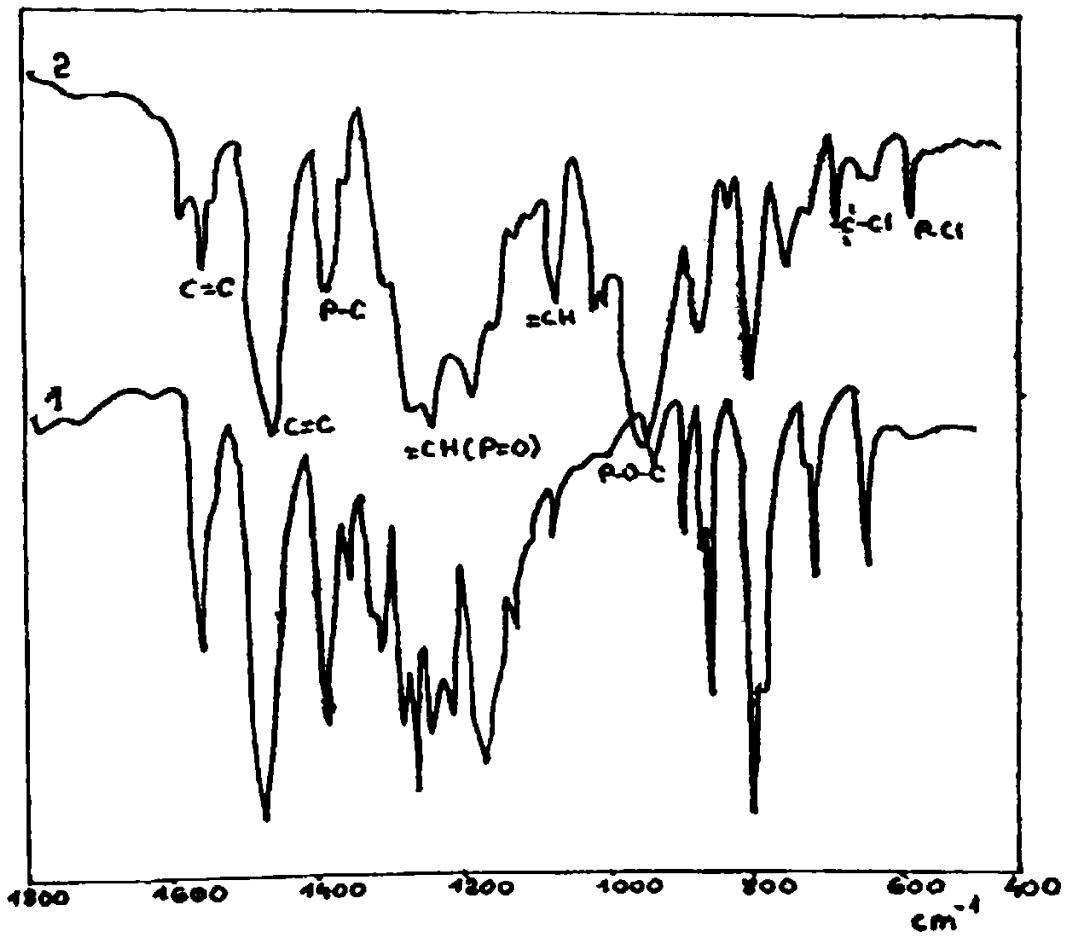
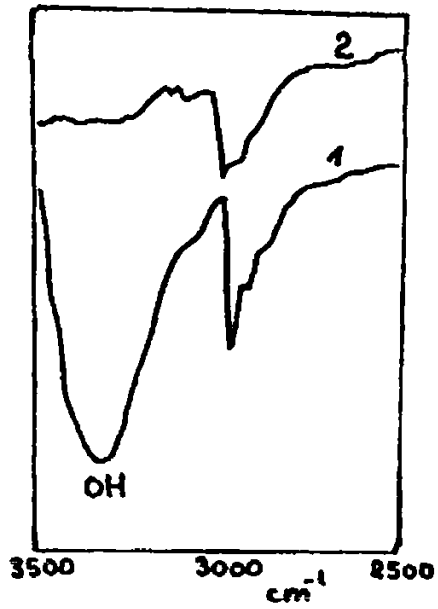


Figura III.4. Spectrele IR pentru 1- BATCI și 2- polifosfatul CDP - BATCI

### III.1.2. SPECTROSCOPIA $^1\text{H}$ - RMN

Caracterizarea structurilor polimerice sintetizate de tip polifosfonat, respectiv polifosfat s-a realizat și prin spectroscopie  $^1\text{H}$ -RMN. Spectrele au fost înregistrate în soluții de  $\text{CDCl}_3$ , pe un aparat C-60 HL High Resolution NMR. În continuare sunt prezentate, ca exemple, câteva din spectrele  $^1\text{H}$ -RMN înregistrate.

În Tabelul III.1. sunt prezentate deplasările caracteristice pentru: bisfenol A (BA), ciclohexildiclorfosfonat (CDF) și polifosfonatul obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid a CDF cu BA.

Tabelul III.1. Spectrele  $^1\text{H}$ -RMN pentru BA, CDF și polifosfonatul obținut prin policondensare gaz-lichid ( $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 60 MHz)

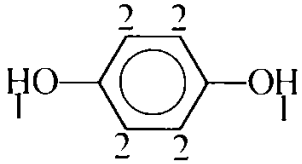
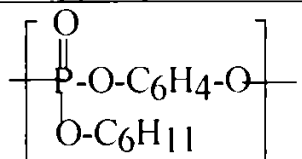
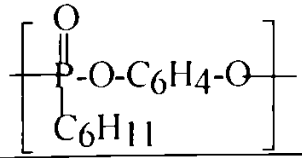
$\text{HO}-\text{C}_6\overset{2}{\text{H}}_4-\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\overset{2}{\text{H}}_4-\text{OH}$
$\delta_1 = 1,58 \text{ ppm}$ (singlet, 6H, $\text{CH}_3$ ); $\delta_2 = 6,82 - 7,6 \text{ ppm}$ (singlet, 8H, fenil)
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$
$\delta = 1 - 2,2 \text{ ppm}$ (multiplet, 11H, ciclohexil)
$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}_6\overset{2}{\text{H}}_4-\overset{1}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\overset{2}{\text{H}}_4-\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{3} \end{array} \right]$
$\delta_1 = 1,55 \text{ ppm}$ (singlet, 6H, $\text{CH}_3$ ); $\delta_2 = 7,06 - 7,12 \text{ ppm}$ (singlet, 8H, fenil); $\delta_3 = 1 - 2,8$ (multiplet, 11H, ciclohexil)

În spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polifosfonatului, semnalul puternic de la 7,12 se atribuie nucleului aromatic din bisfenolul A. Mai apar două semnale la 6,87 și 7,06, care se pot atribui protonilor 2 din bisfenolul A. Acest efect de deplasare către un câmp mai slab se datorează legării de diclorura fosfonică. Semnalul protonilor grupării  $\text{CH}_3$  se menține constant la 1,58 ppm. Semnalul protonilor grupării ciclohexil apare la 1 - 2,8 ppm. Această ușoară deplasare spre un câmp mai înalt s-ar putea datora ecranării nucleului aromatic. **Semnalul**

protonului din OH, care este slab și în bisfenol, scade în polimer, fiind aproape insesizabil.

În Tabelul III.2 sunt prezentate spectrele  $^1\text{H-RMN}$  pentru hidrochinonă, ciclohexildiclorfosfat (CDP) și polifosfonatul, respectiv polifosfatul obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid, a CDF-HQ și respectiv, CDP - HQ.

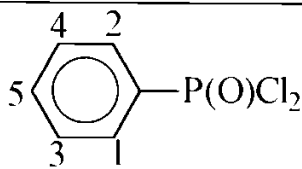
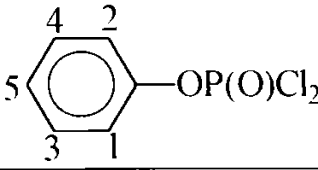
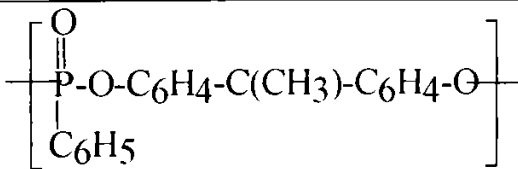
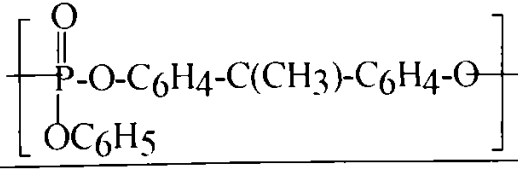
Tabelul III.2. Spectrele  $^1\text{H-RMN}$  pentru HQ, CDP și polifosfatul obținut din CDP - HQ și CDF - HQ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 60 MHz)


$\delta_1 = 5,10\text{ppm}$ ( s, OH); $\delta_2 = 6,20\text{ ppm}$ (s, 4H, fenil)
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$
$\delta = 1,1 - 5\text{ ppm}$ ( m, 11H, ciclohexil)

$\delta = 6,1\text{ppm}$ ( s, 4H, fenil) ; $\delta = 1,2 - 4,6\text{ ppm}$ ( m, 11H, ciclohexil)

$\delta = 6,2\text{ ppm}$ (s, 4H, fenil); $\delta = 1,1 - 2,4\text{ ppm}$ (m, 11H, ciclohexil)

Se remarcă faptul că încatenarea în polifosfat și polifosfonat provoacă o echivalență a tuturor protonilor aromatici, deplasarea lor fiind constantă, la 6,1 - 6,2 ppm. Atât în polifosfat, cât și în polifosfonat, semnalul protonilor grupării ciclohexil nu sunt deplasați, apărând sub forma unui multiplu în regiunea 1,2 - 4,8 ppm la polifosfat și 1,1 - 2,4 ppm pentru polifosfonat, ecranarea provocată de nucleul benzenic legat de atomul de fosfor, fiind destul de mică. Se remarcă faptul că semnalul protonului din OH, care este slab și în hidrochinonă, scade în polimeri, fiind aproape insesizabil. Acest lucru, corelat cu apariția în spectrul IR a benzii caracteristice legăturii P-Cl la  $750\text{ cm}^{-1}$ , demonstrează că probabil, capetele de lanț sunt de tip P-Cl.

În Tabelul III.3 sunt prezentate spectrele  $^1\text{H}$ -RMN pentru: fenildiclofosfonat (FDF), fenildiclorfosfat (FDP) și polifosfonatul, respectiv polifosfatul obținuți prin policondensarea interfazică lichid-lichid, a FDF - BA și respectiv, FDP - BA.

Tabelul III.3. Spectrele  $^1\text{H}$ -RMN ale FDF, FDP, polifosfonatul și polifosfatul obținuți din CDF - BA și CDP - BA ( $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 60 MHz)

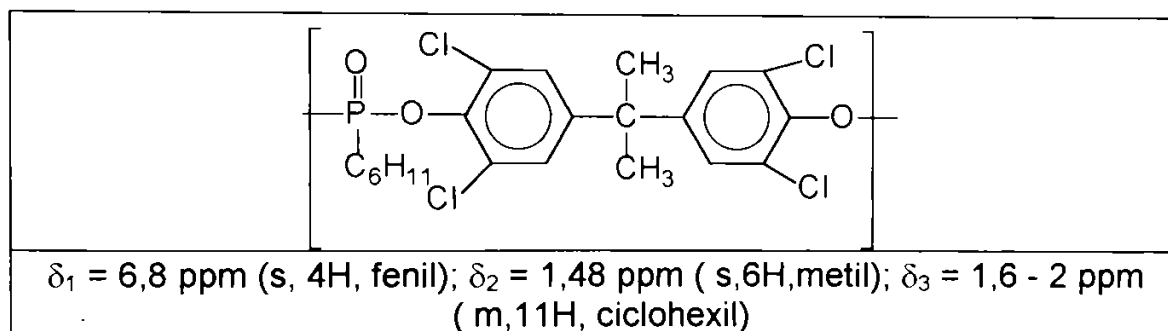

$\delta_{(\text{H1,H2})} = 7,7 \text{ ppm}; \delta_{(\text{H3,H4})} = 7,8 \text{ ppm}; \delta_{(\text{H5})} = 7,5 \text{ ppm}.$

$\delta_{(\text{H1,H2})} = 7,3 \text{ ppm}; \delta_{(\text{H3,H4})} = 7,1 \text{ ppm}; \delta_{(\text{H5})} = 7,2$

$\delta = 7,16 \text{ ppm (s, 8H, fenil)}; \delta=8,2 \text{ ppm (s, 5H, fenil)}; \delta=1,50 \text{ (s, 6H, metil)}$

$\delta = 7,14 \text{ ppm (s, 8H, fenil)}; \delta=7,8 \text{ (s, 5H, fenil)}; \delta = 1,58 \text{ (s, 6H, metil)}$

Se remarcă faptul că, atât polifosfonatul, cât și polifosfatul prezintă câte două singlete, provenite de la bisfenolul A, respectiv de la gruparea fenil legată de fosfor. Acestea apar la 7,16 și 8,3 ppm pentru polifosfonat, respectiv 7,14 și 7,8 ppm pentru polifosfat. Se observă, de asemenea, o deplasare a protonilor grupării fenilenice legate de atomul de fosfor spre câmpuri mai înalte, atât în cazul polifosfonatului (8,2 ppm), cât și al polifosfatului (7,8 ppm), datorită ecranării provocate de nucleul bisfenolului A. În ambele cazuri, semnalul

grupării OH scade în intensitate și apare la 5,11 ppm la polifosfonat și 4,5 ppm la polifosfat.

În Tabelul III.4 este prezentat spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polifosfonatului obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid, a CDF-ului cu bisfenolul A tetraclorurat (BATCI).

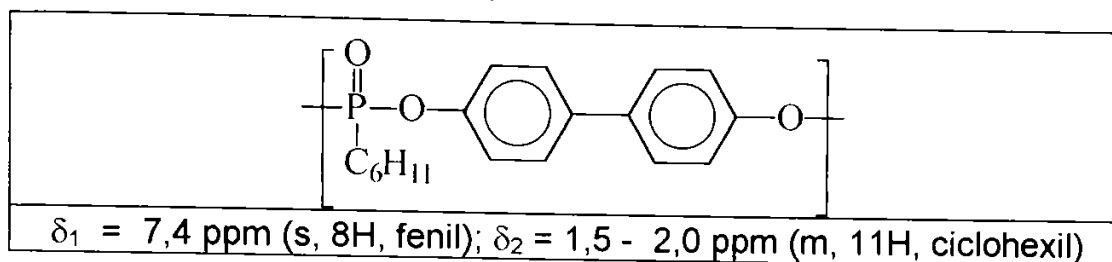
Tabelul III.4 Spectrul  $^1\text{H}$  - RMN al polifosfonatului obținut din BATCI și CDF ( $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 60 MHz)



Se observă că în regiunea aromatică, polifosfonatul prezintă un singlet, care provine de la bisfenolul A tetraclorurat. Și în acest caz, încatenarea în polimer duce la echivalența tuturor protonilor aromatici. Deși se admite că substituția la nucleul aromatic cu atomi de clor nu provoacă deplasări chimice pentru ceilalți protoni aromatici, probabil, în cazul multisubstituției, efectele însumate pot da naștere la astfel de deplasări, fapt constatat și din spectrul  $^1\text{H}$  - RMH. Intensitatea semnalelor protonilor aromatici fiind proporțională cu numărul de protoni care le generează, este mai mică în cazul polimerului pe bază de bisfenol A tetraclorurat, care are semnale de patru protoni. Nu se remarcă o deplasare a protonilor grupării ciclohexil de la atomul de fosfor, spre câmpuri mai înalte, datorită ecranării nucleului bisfenolului A tetraclorurat. Se pare că în acest caz, efectul de ecranare al nucleelor aromatice este compensat și întrecut de efectul atrăgător de electroni al atomilor de clor.

În Tabelul III.5. este prezentat spectrul  $^1\text{H}$  - RMN al polifosfonatului obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid, a CDF-ului cu 4,4' - dihidroxidifenil (4,4' - DF),

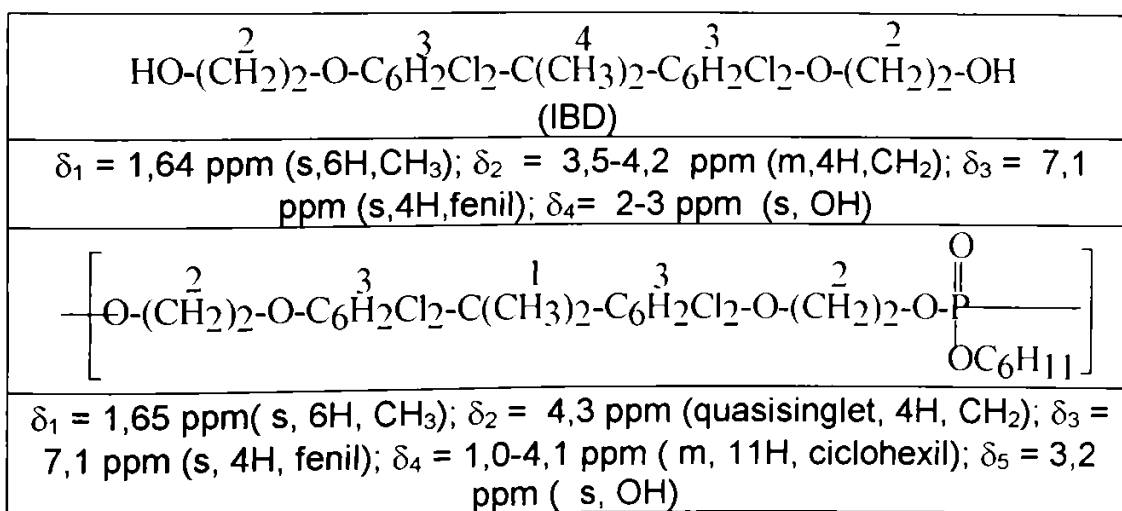
Tabelul III.5. Spectrul  $^1\text{H}$  - RMN pentru polifosfonatul obținut din 4,4' - DF și CDF ( $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 60 MHz)



Se observă că polifosfonatul prezintă un singlet în zona aromatică, provenit de la 4,4' - dihidroxidifenil, la 7,4 ppm. Nu se remarcă o deplasare chimică a protonilor grupării ciclohexil care este atașată la atomul de fosfor, datorită faptului că ecranarea provocată de nuclele aromatice din diol este mai mică decât în cazul bisfenolului A.

În Tabelul III.6 este prezentat spectrul  $^1\text{H}$  - RMN pentru polifosfatul obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid, a CDP -ului cu IBD.

Tabelul III.6. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN pentru polifosfatul obținut din CDP și IBD ( $\text{CDCl}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 60 MHz)



Singletul provenit de la IBD apare în zona aromatică la 7,1 ppm, nefiind deplasat. Deplasarea protonilor de la gruparea ciclohexil spre câmpuri ceva mai joase, se datorează efectului -I al atomilor de clor din IBD, care compensează ecranarea provocată de nuclelele aromatice din IBD.

### III.2. DETERMINAREA VISCOZITĂȚII INERENTE ȘI A MASEI MOLARE

Viscozitatea inerentă,  $\eta_{inh}$ , alături de randamentul în polimer a fost utilizată ca și indicator al condițiilor care favorizează reacțiile de policondensare interfazică, lichid-lichid sau gaz-lichid. Viscozitatea inerentă a fost determinată conform relației:

$$\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_{rel}}{c}$$

la o concentrație de 0,5 g/dl sau 0,25 g/dl, în tetraclorețan, la 25°C. Viscozitatea relativă a fost determinată cu un viscozimetru Ubbelohde.

Masele molare ale polimerilor sintetizați au fost determinate prin difuzia luminii, cu un cromatograf pe gel permeabil, "Evaporative light scattering detector; PL-EMD 950", cuplat la un detector. S-au folosit coloane: 2xPL gel MIXEDC 300 x 7,5 mm columns; T = 25°C; etalonare cu cloroform.

În Tabelul III.2.1. sunt prezentate valori ale maselor molare determinate pentru polimerii sintetizați.

Se remarcă masele molare superioare pentru polifosfații și polifosfonații obținuți prin policondensare interfazică gaz-lichid, față de polimerii similari obținuți în sistem lichid-lichid. Se observă de asemenea, că polimeri cu mase molare de ordinul  $10^6$  au fost obținuți prin policondensarea interfazică gaz-lichid cu dioli aromatici, cu structură rigidă, ca de exemplu 1,5-naftalindiol.

În figurile III.2.1-III.2.4. sunt redate, ca exemplu, curbele experimentale ale distribuției maselor molare, pentru patru din polimerii sintetizați (F<sub>17</sub>, P<sub>10</sub>, F<sub>12</sub>, P<sub>15</sub>).

Tabelul III.2.1. Valorile maselor molare ale polimerilor sintetizați<sup>a</sup>

Poli mer	$M_p$	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	$M_v$	$M_w/M_n$
P <sub>9</sub>	5670	5889	7045	9890	11200	5980	1,1
F <sub>6</sub>	8400	9985	12870	13650	14580	11680	1,2
P <sub>10</sub>	1814	2626	8940	20459	30888	7597	3,4
F <sub>7</sub>	5420	10875	13480	14520	16220	12320	1,2
P <sub>12</sub>	7890	7560	8980	10350	12347	8760	1,1
F <sub>10</sub>	8500	14520	15800	15950	16675	14800	1,0
P <sub>13</sub>	8300	7890	10450	12560	13800	9870	1,3
F <sub>9</sub>	44243	57606	117808	227369	323200	99972	2,0
P <sub>15</sub>	4040	3307	3567	3783	3949	3517	1,0
F <sub>12</sub>	5396	4217	4808	5527	6252	4655	1,1
P <sub>18</sub>	5340	5980	7200	10069	11540	6980	1,2
F <sub>13</sub>	6430	7100	8950	10325	11800	7850	1,2
P <sub>20</sub>	3890	5127	6890	9640	10890	6700	1,3
F <sub>15</sub>	7650	9854	11200	12360	13480	10700	1,1
P <sub>21</sub>	7900	8850	11630	12980	14100	10970	1,3
F <sub>17</sub>	1395429	1583217	2149275	3711929	5467223	1875197	1,3
P <sub>27</sub>	4568	7125	8100	9780	10650	7900	1,1
F <sub>20</sub>	5430	6250	7850	9965	10921	6988	1,2
P <sub>36</sub>	6561	9875	10790	11800	11879	12531	1,0
F <sub>29</sub>	7950	11200	12570	13800	14200	11980	1,1
P <sub>37</sub>	8120	7230	10320	11432	12560	9870	1,4
F <sub>31</sub>	40105	50112	101207	200133	301250	82341	2,0
P <sub>43</sub>	3410	5890	6580	8900	9450	6270	1,1
F <sub>37</sub>	5674	6950	7800	7580	8200	6420	1,1
P <sub>45</sub>	9500	10250	12950	13400	14820	11325	1,3
F <sub>40</sub>	4532	121290	325818	2996081	5451188	156585	2,6
P <sub>47</sub>	4040	3307	3567	3783	3949	3517	1,0
F <sub>42</sub>	59020	4450	5205	6845	7900	4890	1,0

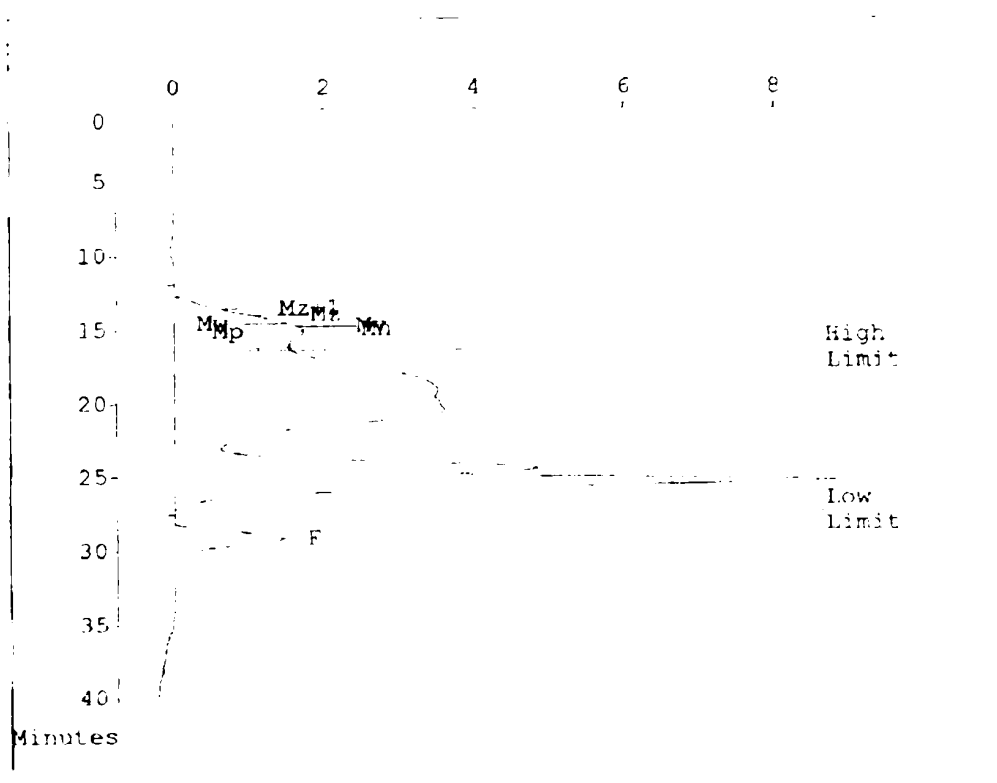
<sup>a</sup> Polimerii P<sub>indice</sub> reprezintă polimerii sintetizați în sistemul lichid-lichid (conform Tabelului II.2.3.), iar polimerii F<sub>indice</sub> reprezintă polimerii sintetizați în sistem gaz-lichid (conform Tabelului II.3.1.)



Unknown POST6.001 Acquired 10:23 Thu Aug 21 1997  
7 Operator

Concentration : Detector :  
Injection Volume : Temperature :  
Solvent : DMF Flow Rate :  
Column Set : Standards :  
Method 22  
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 16.38 to 27.52 Mins  
Last Calibrated : Wed May 21 11:35:08 1997  
Flow Rate Marker : PS580 found at 29.23 Mins  
in Standards at 28.87 Mins  
Broad Peak Start : 12.67 End : 16.22 Mins



**Molecular Weight Averages**

Mp -	1395429	Mz -	3711929
Mn =	1583217	Mz+1 =	5467223
Mw -	2149275	Mv =	1875197
Polydispersity =	1.358	Peak Area	49189

**Figura III 2.1. Distribuția maselor molare pentru polifosfonatul F<sub>17</sub> obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid a FDF cu 1,5-ND**

Polymer Laboratories  
PL Logical GPC Software

12:04 Wed Apr 23 1997

Unknown POST2.001  
5

Acquired 08:34 Wed Apr 23 1997  
Operator

Concentration :  
Injection Volume :  
Solvent : CLOROFORM  
Column Set :

Detector  
Temperature  
Flow Rate  
Standards

Method 88

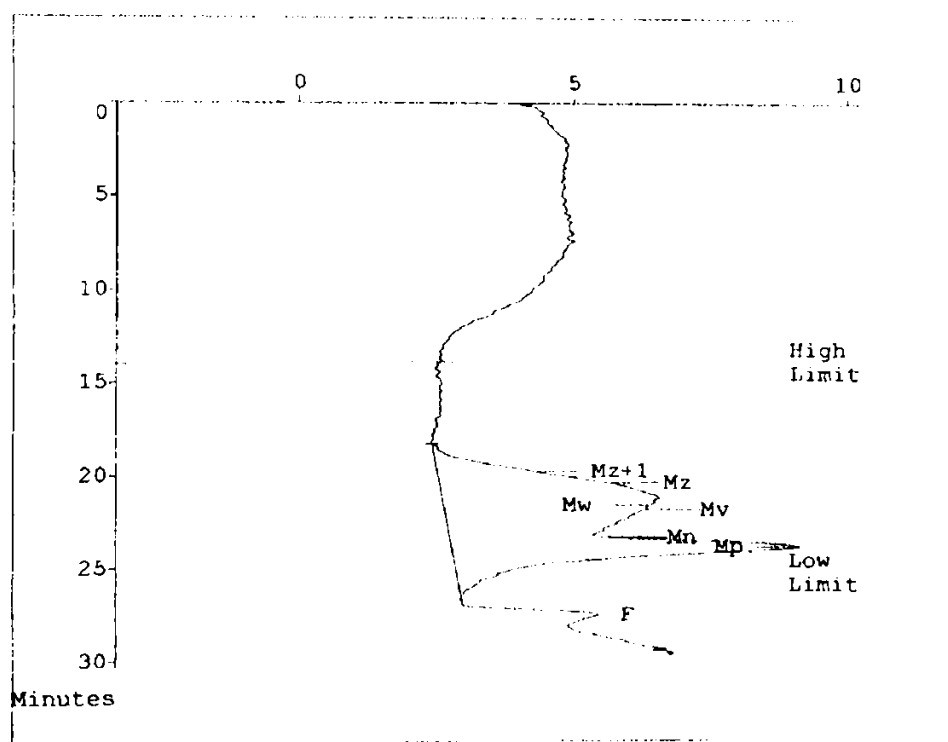
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 14.02 to 25.47 Mins

Last Calibrated : Tue Mar 04 14:08:16 1997

Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.78Mins  
in Standards at 26.92Mins

Broad Peak Start : 18.47 End : 26.95 Mins



**Molecular Weight Averages**

Mp =	1814	Mz =	20459
Mn =	2628	Mz+1 =	30888
Mw =	8940	Mv =	7587
Polvdispersity =	3.402	Peak Area	243389

**Figura III 2.2. Distribuția maselor molare pentru polifosfonatul P<sub>10</sub> obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid a CDF cu BA**

Polymer Laboratories  
 PL Logical GPC Software

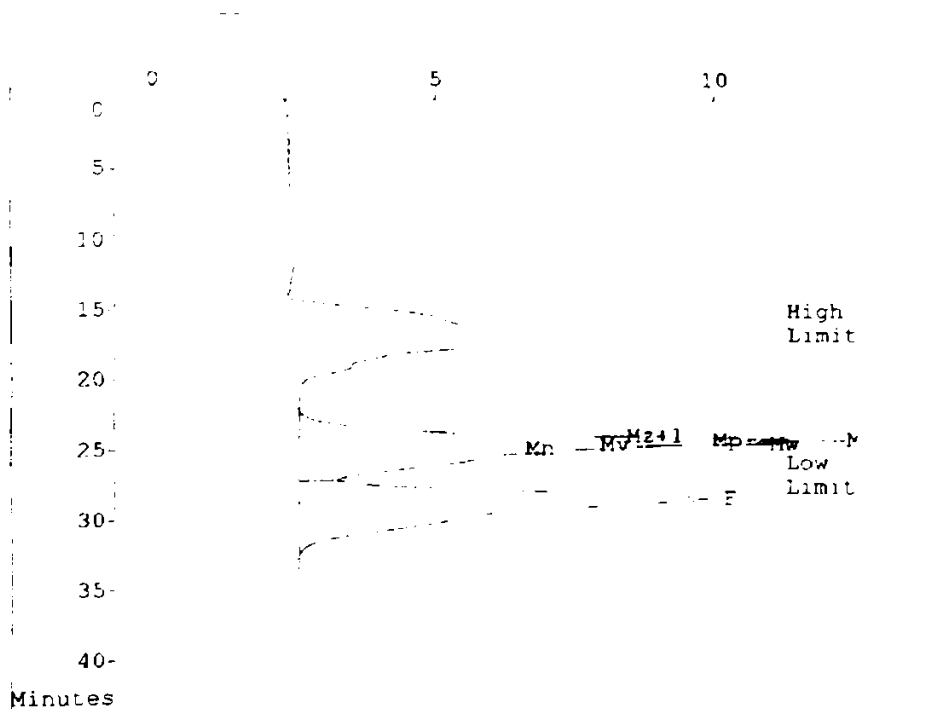
12:57 Wed Aug 20 1997

Unknown POST2.003 Acquired 12:02 Mon Aug 04 1997  
 6 Operator

Concentration :  
 Injection Volume : Detector  
 Solvent : DMF Temperature  
 Column Set : Flow Rate  
 Standards

Method 22  
 Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 16.20 to 27.23 Mins  
 Last Calibrated : Wed May 21 11:35:08 1997  
 Flow Rate Marker : PS580 found at 28.92Mins  
 in Standards at 28.87Mins  
 Broad Peak Start : 22.28 End : 27.40 Mins



**Molecular Weight Averages**  
 Mp = 5396 Mz = 5527  
 Mn = 4217 Mz+1 = 6252  
 Mw = 4808 Mv = 4655  
 Polydispersity = 1.140 Peak Area 177304

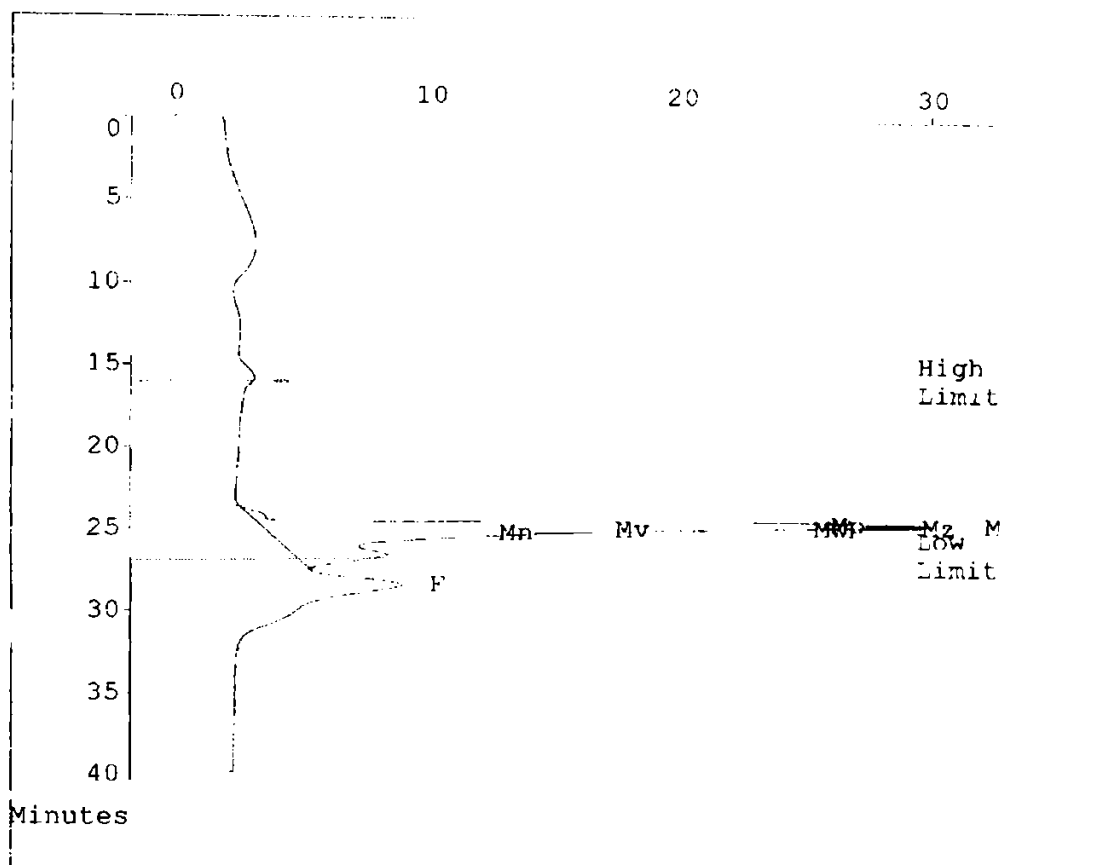
**Figura III 2.3. Distribuția maselor molare pentru polifosfonatul F<sub>12</sub> obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid a CDF cu IBD**

Unknown POST201.001 Acquired 10:25 Mon Aug 04 1997  
 2 Operator

Concentration :  
 Injection Volume :  
 Solvent : DMF  
 Column Set :  
 Method 22  
 Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Detector  
 Temperature  
 Flow Rate  
 Standards

Calibration Limits 16.05 to 26.97 Mins  
 Last Calibrated : Wed May 21 11:35:08 1997  
 Flow Rate Marker : PS580 found in Standards at 28.63Mins  
 Broad Peak Start : 23.70 End : 27.58 Mins at 28.87Mins



Molecular Weight Averages			
Mp =	4040	Mz =	3783
Mn =	3307	Mz+1 =	3949
Mw =	3567	Mv =	3517
Polydispersity =	1.079	Peak Area	294549

**Figura III 2.4. Distribuția maselor molare pentru polifosfonatul P<sub>15</sub> obținut prin policondensarea interfazică lichid-lichid a CDF cu IBD**

### III.3. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ

#### III.3.1. COMPORTAREA TERMICĂ A POLIMERILOR CU FOSFOR

Una dintre proprietățile cele mai importante determinate de prezența fosforului în structura unui polimer este descreșterea inflamabilității acestuia. Utilizarea în practică a acestei proprietăți atrage după sine necesitatea ca polimerul să corespundă și din alte puncte de vedere. Studiul comportării termice a polifosfaților, respectiv a polifosfonaților, este poate cea mai importantă determinare ce trebuie făcută, deoarece introducerea lor în topiturile de polimeri nu trebuie să fie însoțită de procese termodegradative. Aceste studii informează asupra stabilității relative a fiecărui grup de polimeri, putându-se face astfel corelări între termostabilitate și structura chimică sau între termostabilitate și rezistența la flacără.

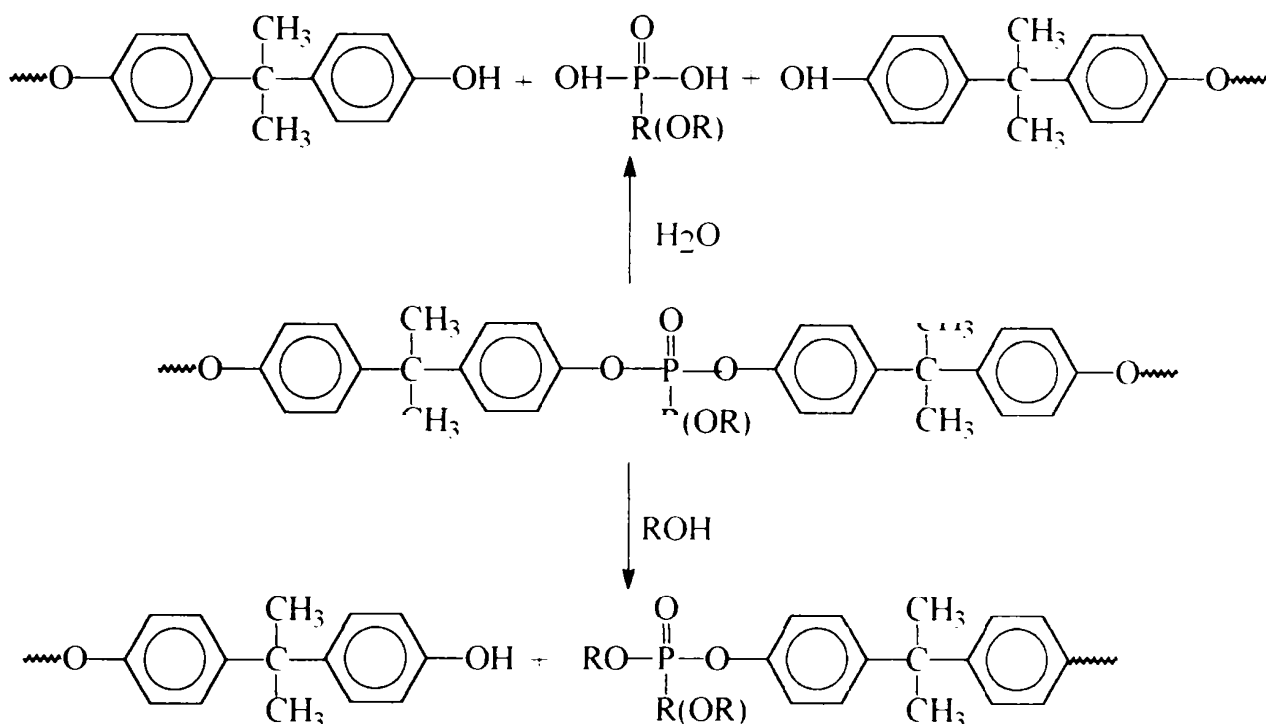
Se cunoaște faptul că de formarea unor structuri cu puncte de topire ridicate și proprietăți termomecanice bune sunt responsabile structura catenei, (respectiv, tacticitatea și rigiditatea), precum și forțele intermoleculare. Introducerea în catena principală a anumitor cicluri (cum sunt cele aromatice) sau a unor substituenți voluminoși, conduce la creșterea rigidității catenei polimerice.<sup>259</sup> De asemenea, forțele intermoleculare sunt crescute de prezența grupărilor polare.

Polimerii sintetizați conțin în unitatea lor structurală legături P-O-fenil, fie P-fenil, fie ambele, precum și legături P=O. De aici rezultă în mare parte stabilitatea specială a acestor compuși. Acest lucru se datorează întrepătrunderii a două din perechile de electroni neparticipanți ale oxigenului cu orbitalii d ai fosforului, formă cunoscută sub denumirea de legătură  $d_{\pi}-p_{\pi}$ .

L.H.Lee<sup>260</sup> a propus o schemă generală de descompunere a policondensatelor pe bază de bisfenol A, bazându-se pe identificarea produselor de degradare la 475°C sub vid și în aer, precizând totodată că la

temperaturi mai mari de 450°C au loc o serie de reacții rapide și complexe. Apa și compușii hidroxilici rezultați pot induce depolimerizarea prin hidroliză.

Schema generală de depolimerizare prin hidroliză sau alcooliză este următoarea: (Schema III.1)



Schema III.1

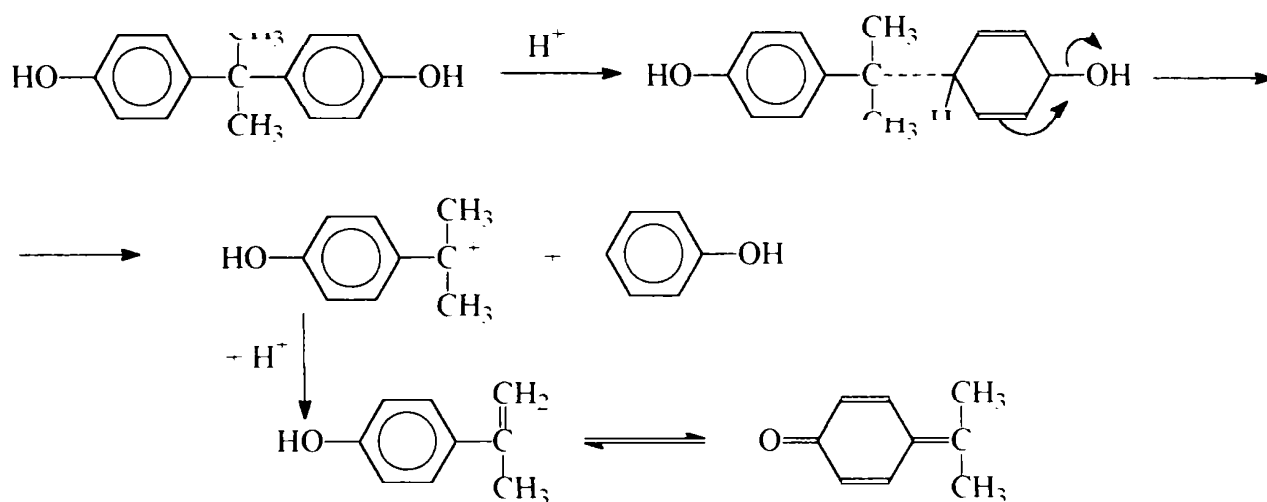
Depolimerizarea este favorizată de existența impurităților acide sau bazice și de umezeală.

În urma reacției de hidroliză se poate forma și bisfenol A. Acesta se descompune în mediu acid în fenol și p-izopropilfenol. Reacția este similară cu o reacție Friedel-Crafts inversă, protonul fiind regenerat pentru a începe reacțiile succesive. O astfel de descompunere poate avea loc și la puntea izopropilidenică a catenei polimerului. Aciditatea este dată de acidul fosforic format în faza de hidroliză. Reacția presupusă a avea loc este prezentată în Schema III.2.

Compușii fenolici formați pot avea pe de o parte rol de catalizatori acizi, contribuind în continuare la descompunerea bisfenolului A, iar pe de altă parte, pot reduce masa molară a polifosfonatului prin reacții de fenoliză.

În cel de-al doilea stadiu de descompunere termică, la temperaturi mai mari, când energia termică depășește energia diferitelor legături chimice în

polimer începe degradarea statistică a polimerului. Este greu însă de prevăzut modul în care se va desfășura termodistrucția deoarece, concomitent cu scindarea lanțului macromolecular au loc și alte reacții ca de exemplu: defosforilare, hidroliză, reticulare, eliminări de hidrogen, deshidratare, etc



Schema III.2

### III.3.2. ANALIZA TERMICĂ A POLIFOSFONAȚILOR ȘI POLIFOSFAȚILOR SINTETIZAȚI PRIN POLICONDENSARE INTERFAZICĂ LICHID-LICHID SAU GAZ-LICHID

Curbele termogravimetrice au fost înregistrate cu un derivatograf Paulik Paulik Erdey MOM Budapest, în condițiile unei viteze de încălzire de  $12^{\circ}/\text{minut}$  și în intervalul de temperatură  $20-600^{\circ}\text{C}$ .

A fost studiată comportarea termică a următorilor polimeri obținuți prin policondensare interfazică gaz-lichid:

$F_{15}$  (FDF + BA) ( Figura III.3.1.)

$F_{37}$  (FDP + BA) (Figura III.3.2.)

$F_{16}$  (FDF + BATCI) (Figura III.3.3.)

Din Figura III.3.1. se observă pentru  $F_{15}$ , mai multe stadii de descompunere:

- Stadiul I inițial (staționar), până la  $240^{\circ}\text{C}$ , în care modificările sunt foarte puține (pierdere de masă de 1,03 %).

- Stadiul II, în care polifosfonatul se descompune între  $240^{\circ}$  -  $380^{\circ}\text{C}$ . Reacția de descompunere este endotermă, fapt observat prin apariția unui pic pe curba ATD. Viteza maximă de descompunere se situează în jurul valorii de  $340^{\circ}\text{C}$ , fenomen vizibil sub forma unui pic pe curba DTG. Pierderea în greutate a polimerului până la  $380^{\circ}\text{C}$  este de 51% din greutatea sa (curba TG).

- Stadiul III este situat între  $380^{\circ}$  -  $444^{\circ}\text{C}$ , atingând viteza maximă la  $430^{\circ}\text{C}$  (curba DTG), când pierderea în greutate este de 49%.

- Ultima zonă este o zonă de descompunere, în care, probabil, predomină reacții de oxidare cu formare de  $\text{CO}_2$ .

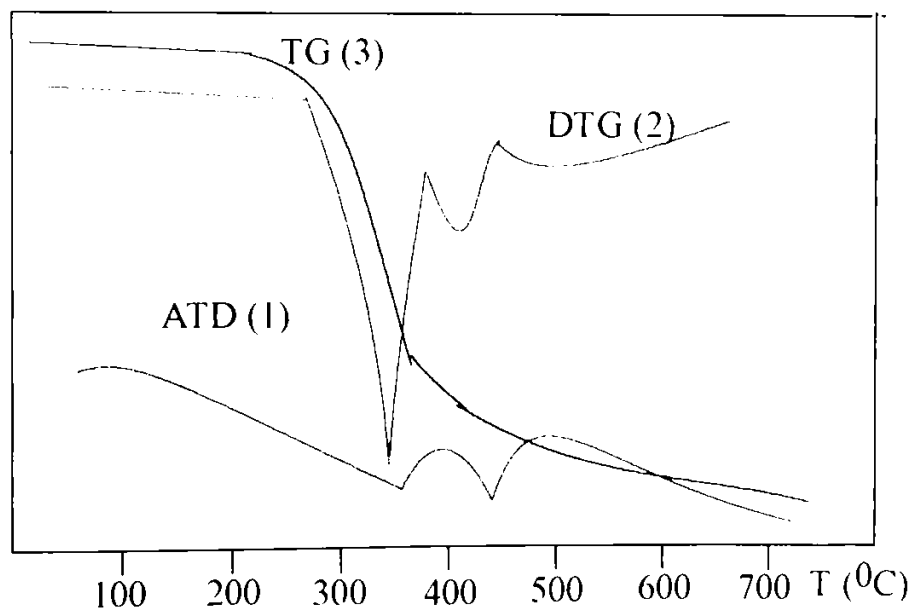


Figura III.3.1. Polifosfonat F15  
Curbele ATD (1), DTG (2), TG (3)

În urma studierii comportării termice a polifosfatului  $\text{F}_{37}$  se observă că acesta pierde în greutate foarte puțin (aproximativ 2,12%), până la  $220^{\circ}\text{C}$ . Peste această temperatură, descompunerea endotermică (curba ATD) este rapidă, atingând un maxim la  $310^{\circ}\text{C}$  (curba DTG). Pierderea de greutate în domeniul  $240^{\circ}$  -  $380^{\circ}\text{C}$  este de 53,5%. În stadiul al 3-lea de descompunere, situat între  $380^{\circ}$  -  $400^{\circ}\text{C}$ , pierderea în greutate este de 43,5% din greutatea sa.



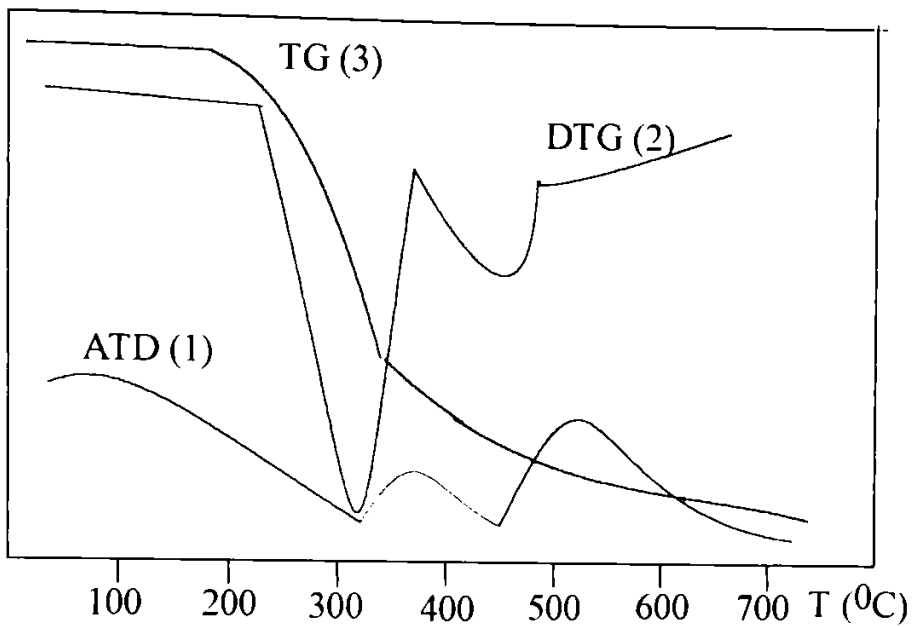


Figura III.3.2. Polifosfonat F<sub>37</sub>  
Curbele ATD (1), DTG (2), TG (3)

În Figura III.3.3. este prezentată analiza termogravimetrică a polifosfonatului F<sub>16</sub>.

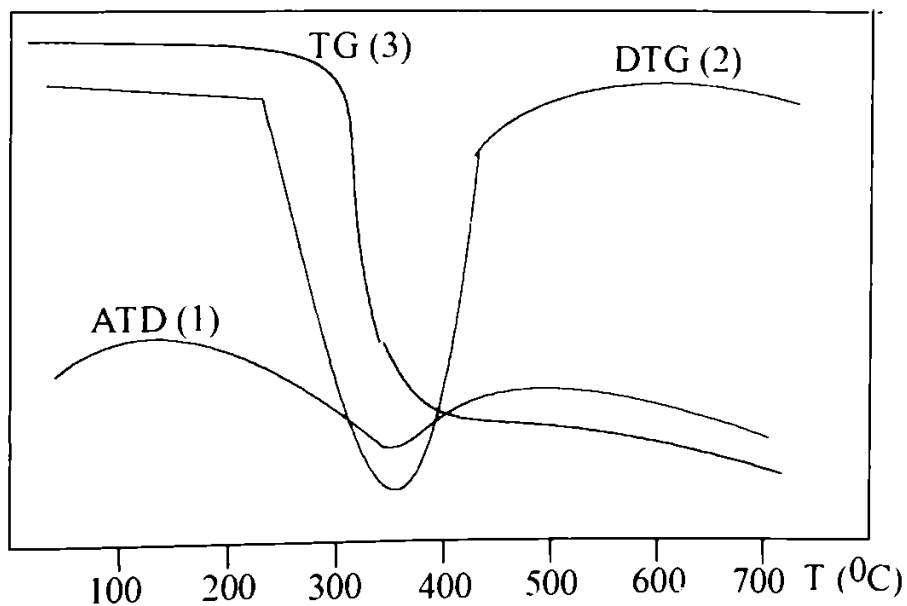


Figura III.3.3. Polifosfonat F<sub>16</sub>  
Curbele ATD (1), DTG (2), TG (3)

Se observă că polifosfonatul halogenat începe să se descompună în jurul temperaturii de 288<sup>0</sup>C. Peste 288<sup>0</sup>C degradarea termică se manifestă ca un proces endotermic, care atinge viteza maximă la 360<sup>0</sup>C (curba DTG). La această temperatură polimerul pierde din greutatea sa 56,2%, în timp ce până la 400<sup>0</sup>C, pierderea de greutate este de 63,10%.

Din studiul comportării termice a polimerilor F<sub>15</sub>, F<sub>37</sub> și F<sub>16</sub> se pot trage o serie de concluzii interesante cu privire la diferența dintre polifosfonați și polifosfați, precum și cu privire la influența prezenței halogenului legat de nucleeele aromatice.

Se poate spune că temperatura de descompunere a polifosfonaților este mai mare decât a polifosfaților. Se pare că legătura -P(O)-O-fenil se poate rupe mai ușor termic decât legătura -PO)-fenil și poate duce la posibile reticulări între fragmentele de moleculă.

Prezența halogenului alături de fosfor în molecula polifosfonatului F<sub>16</sub>, se manifestă prin accentuarea efectului stabilizant al fosforului. Se remarcă astfel că începutul descompunerii polifosfonatului F<sub>16</sub>, care conține nucleee aromatice halogenate, se situează spre valori mai ridicate ale temperaturii, față de polifosfonatul F<sub>15</sub>, ale cărui nucleee aromatice sunt nehalogenate.

În Tabelul III.3.1. sunt prezentate, pentru comparare, câteva valori ale pierderii în greutate, funcție de temperatură, pentru cei trei polimeri examinați.

Tabelul III.3.1. Pierderea în greutate pentru polimerii F<sub>15</sub>, F<sub>37</sub> și F<sub>16</sub>

Nr	Pierderea în greutate %			Temp. °C
	F <sub>15</sub>	F <sub>37</sub>	F <sub>16</sub>	
1	1,03	2,12	2,20	240
2	3,26	3,89	4,35	260
3	4,39	4,45	4,90	280
4	7,25	9,21	11,55	300
5	15,00	16,40	20,15	320
6	26,80	38,80	41,20	340
7	48,10	49,25	52,60	360
8	51,00	53,50	56,20	380
9	52,50	55,20	57,10	400

Se observă că în intervalul de temperatură 240<sup>0</sup> - 380<sup>0</sup>C, cea mai mică pierdere de greutate o are polifosfonatul F<sub>15</sub>, care are și procentul de fosfor cel mai mare (8,38%).

### III.3.3. VALORI CINETICE

Prelucrarea datelor obținute prin termogravimetrie s-a făcut prin înregistrarea a două curbe TG pentru fiecare polimer. Valorile actuale  $\alpha$ , evaluate din curba timp - temperatură și valorile calculate, au fost folosite în evaluarea parametrilor cinetici, pentru a obține date referitoare la energia de activare și ordinul de reacție al procesului de degradare termică. Pentru efectuarea analizelor cinetice pentru datele TG, au fost folosite metodele Flynn<sup>261</sup> și Reich - Levi<sup>262</sup>.

Pentru metoda aplicată, expresia funcției de conversie a fost considerată. (ecuația III.1)

$$d\alpha / dT = A \cdot e^{-E/RT} [\alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p] \quad (\text{ecuația III.1.})$$

$\longleftrightarrow$   
 $f(\alpha)$

unde:  $\alpha = w_t / w_\infty$  (raportul pierderii de masă la timpul "t" și la sfârșitul procesului); T = temperatura; A = coeficient preexponențial, E = energia de activare; n= ordinul de reacție; m,p = alți exponenți; f( $\alpha$ ) = forma diferențială a funcției de conversie; m,n,p - pot avea diferite valori, respectând mecanismul de reacție sau procesele fizice care au loc în timpul descompunerii. Au fost determinați și parametri a și b ai reacției izocinetice. (ecuația III.2)

$$\ln A = a + bE \quad (\text{ecuația III.2.})$$

unde:  $b = 1/RT_{iso}$ , R = constanta gazelor; T<sub>iso</sub> = temperatura isocinetică

Valorile energiei de activare și ale ordinului de reacție, pentru cei trei polimeri F<sub>15</sub>, F<sub>16</sub> și F<sub>37</sub>, pe zone de descompunere, determinate prin metoda cinetică, sunt prezentate în Tabelul III.2.

Tabelul III.2. Analiza termică a polimerilor F<sub>15</sub>, F<sub>37</sub> și F<sub>16</sub>. Valori cinetice

Poli mer	Zona de desc.	T °C	Pier dere de masă %	lnA	E kj/mol	n	m	p	T <sub>iso</sub> °C
F <sub>15</sub>	I	67-137	5,8	11,2981	37,9680	0,9219	0	0	95,1
F <sub>15</sub>	II	220-348	51	21,9127	111,802	0,8416	0	0	327,4
F <sub>15</sub>	III	348-443	49	20,5386	123,347	0,7426	0	0	393,2
F <sub>16</sub>	I	290-360	56,2	75,9310	290,616	3,1403	0	0	294,0
F <sub>16</sub>	II	360-447	63,10	25,8310	104,071	1,7929	0	0	385,9
F <sub>37</sub>	I	80-166	6,8	13,8260	41,9270	1,0120	0	0	120,5
F <sub>37</sub>	II	240-380	53,5	24,8523	145,203	1,5200	0	0	362,5
F <sub>37</sub>	III	380-444	43,5	18,3210	160,312	2,9030	0	0	441,5

### III.3.4. ANALIZE DSC

Determinarea temperaturii de vitrifiere T<sub>g</sub> s-a făcut prin metoda calorimetriei diferențiale DSC, pe un aparat Paulik Paulik Erdey. Înregistrările s-au realizat în atmosferă inertă (flux - curent de azot, 3l/h, purificat prin coloană pentru vapori de apă și oxigen) la viteza de încălzire de pe diagramă (°/minut). Valorile T<sub>g</sub> sunt extrase din termogramele corespunzătoare celui de al doilea ciclu de încălzire. Analizele DSC completează intervalul până la începerea descompunerii. În Tabelul III.3. sunt prezentate valorile T<sub>g</sub> determinate prin DSC pentru câțiva dintre polimerii sintetizați, iar în Figura III.3.4. este prezentată, ca exemplu, temograma DSC pentru polifosfonatul F<sub>15</sub>.

Datele prezentate în Tabelul III.3. evidențiază următoarele:

1. Polifosfonații și polifosfații sintetizați sunt materiale amorse cu  $T_g$  destul de scăzute. Explicația constă în faptul că grupările flexibile fosfonilice măresc mobilitatea segmentelor lanțurilor poliesterice și reduc astfel  $T_g$ -ul.

2. Prin introducerea unor dioli care conțin cicluri mai rigide (de exemplu 4,4' dihidroxidifenil), se pot obține polimeri cu  $T_g$  mai ridicat.

Tabelul III.3. Valori ale  $T_g$  obținute prin analiză DSC

Polimer	$T_g$
F6 (CDF + HQ)	125
F7 (CDF + BA)	93
F10 (CDF + 4,4' DDF)	127
F13 (FDF + HQ)	112
F15 (FDF + BA)	99
F16 (FDF + BATCI)	85
F28 (CDP + HQ)	108
F29 (CDP + BA)	86
F32 (CDP + 4,4' DDF)	116
F36 (FDP + HQ)	97
F37 (FDP + BA)	68
F38 (FDP + BATCI)	60

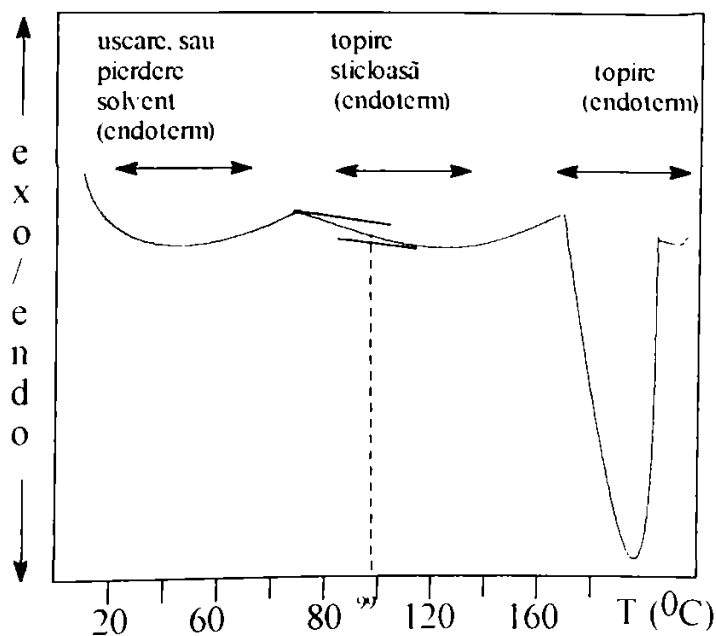


Figura III.3.4. Termograma DSC a probei F15

#### IV. UTILIZAREA UNOR POLIFOSFONAȚI (POLIFOSFAȚI) SINTETIZAȚI ÎN CALITATE DE ADITIVI DE IGNIFUGARE PENTRU FOLII DIN PVC

Folosirea polimerilor cu fosfor în locul compușilor cu fosfor cu masă molară mică, pentru aditivarea uzuală a polimerilor, s-a dovedit avantajoasă, datorită unei compatibilități satisfăcătoare cu polimerul aditivat, migrării reduse a aditivului cu fosfor din polimer, rezistenței la detergenți și păstrării aproape în totalitate a proprietăților mecanice ale polimerului aditivat.<sup>263,264</sup>

Deși conținutul procentual în fosfor din polimerul aditivat este relativ scăzut, rezultatele bune obținute în cazul ignifugării cu acești polimeri cu fosfor se datorează probabil, faptului că structura inițială a aditivului favorizează menținerea fosforului în polimer.

În cazul acestei teze, s-a urmărit ignifugarea foliilor plastificate din PVC, folosite în industria de confecții, marochinărie, papetărie, articole de uz casnic, în industria electronică, agricultură etc. Indiferent de destinația acestor folii din PVC, obținute la Întreprinderea Guban Timișoara, normele actuale (NTD - 4301-86) impun ignifugarea lor. În prezent ignifugarea acestor folii se realizează cu  $Sb_2O_3$ .

În alegerea aditivilor de tip polimeri cu fosfor, pentru reducerea inflamabilității foliilor din PVC s-a urmărit:

- să poată fi topiți împreună cu polimerul inflamabil în vederea calandrării;
- să se evite interacțiuni cu catena polimerului inflamabil în timpul calandrării;
- să se evite fenomenele de exudare ulterioare calandrării.

## IV.1. COMPORTAREA TERMICĂ A AMESTECULUI PVC - POLIMER CU FOSFOR

Pentru aditivarea foliilor din PVC au fost aleși următorii polimeri cu fosfor, obținuți prin policondensare interfazică, gaz-lichid: F<sub>15</sub> (FDF + BA); F<sub>16</sub> (FDF + BATCI); F<sub>29</sub> (CDP + BA) și F<sub>37</sub> (FDP + BA). În scopul elucidării eficacității acțiunii antiflamă a acestor polimeri s-a urmărit mai întâi comportarea termică a PVC suspensie KW 67, comparativ cu cea a amestecului PVC - polimer cu fosfor.

În Tabelul IV.1. sunt date temperaturile caracteristice rezultate din curbele termice gravimetrice, pentru PVC-ul neignifugat și PVC-ul ignifugat cu 5% polimer cu fosfor.

Tabelul IV.1. Temperaturi caracteristice pentru descompunerea termică a PVC, a unor polimeri sintetizați și a PVC ignifugate cu acești polimeri (°C)

Nr.	Proba	T <sub>d</sub> <sup>a</sup>	T <sub>m</sub> <sup>a</sup>	T <sub>f</sub> <sup>a</sup>
1	PVC suspensie	220	330	450
2	F <sub>15</sub>	240	360	410
3	F <sub>16</sub>	280	420	488
4	F <sub>37</sub>	220	380	444
5	F <sub>29</sub>	225	375	438
6	PVC + F <sub>15</sub>	245	368	475
7	PVC + F <sub>16</sub>	300	440	480
8	PVC + F <sub>37</sub>	210	330	420
9	PVC + F <sub>29</sub>	225	380	468

<sup>a</sup> T<sub>d</sub> = temperatura la care începe pierderea de masă

T<sub>m</sub> = temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere

T<sub>f</sub> = temperatura finală de descompunere

viteza de încălzire = 9<sup>o</sup>/minut

Se observă că prezența ignifugantului conduce la mărirea stabilității termice a polimerului neaditivat.

În figurile IV1 și IV.2 sunt redată, ca exemplu, curbele termogravimetrice pentru PVC ignifugat cu polimerii cu fosfor luați în studiu.

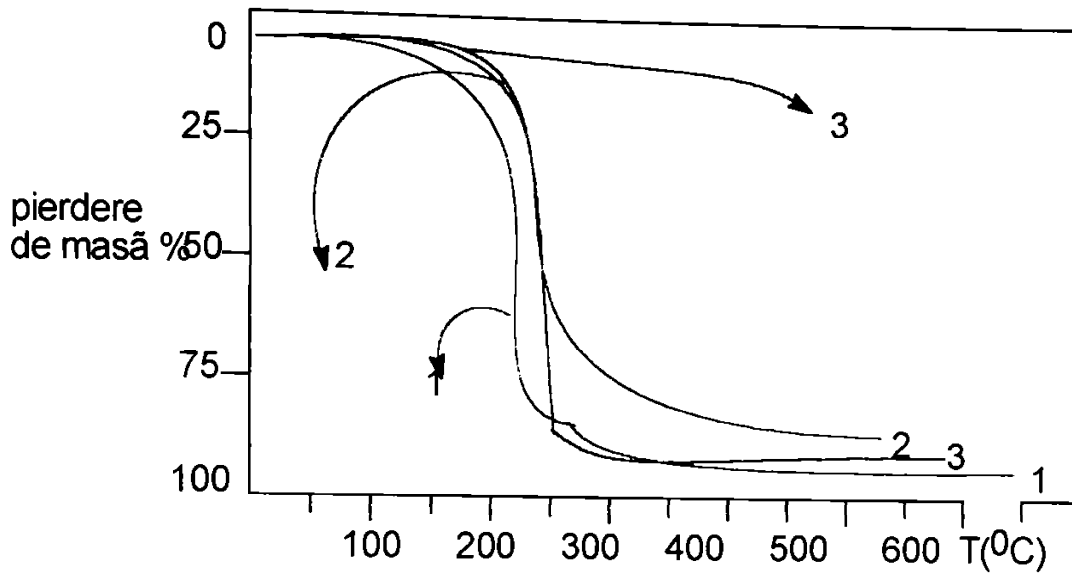


Figura IV. 1 Curbele TG pentru:  
PVC (1), F15 (2), PVC-F15 (3)

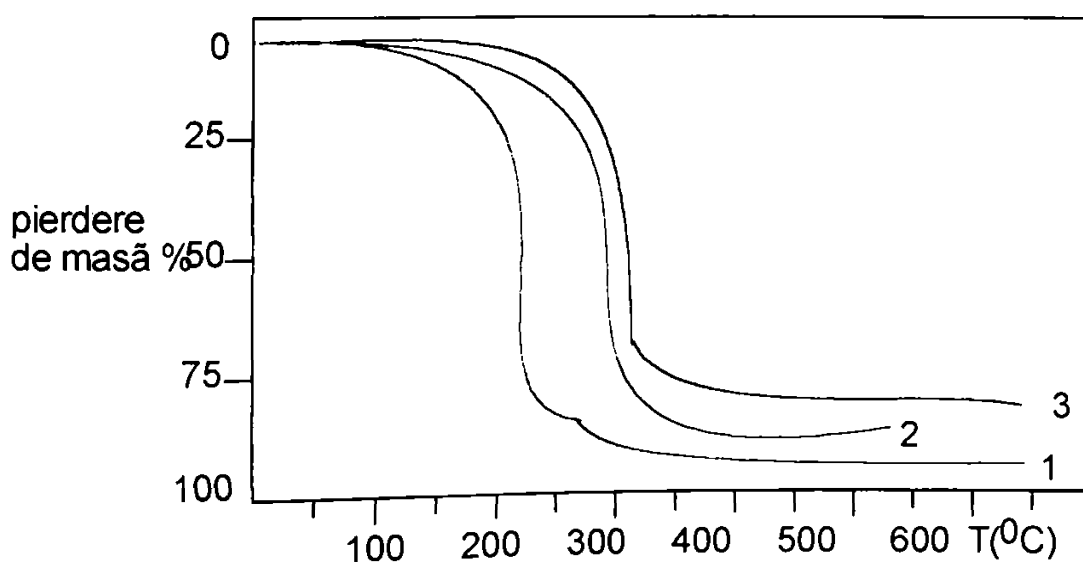


Figura IV.2. Curbele TG pentru:  
PVC (1), F16 (2), PVC-F17 (3)



## IV.2. CARACTERIZAREA PROPIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE FOLIILOR DIN PVC IGNIFUGATE CU UNII POLIFOSFONAȚI (POLIFOSFAȚI) SINTETIZAȚI

Ca procedeu de aditivare s-a utilizat introducerea în pulberea de PVC suspensie, a polimerului ignifugant, fin mojarat. Experimentarea s-a realizat pe o instalație micropilot la Întreprinderea "Guban" Timișoara. Foliile plastificate au fost obținute din PVC suspensie, prin calandrare, la 180°C.

Receptura pentru o folie de 0,3 mm grosime	- PVC suspensie KW 67 65%; - plastifiant (di-2-etilhexilftalat) 24%; - stabilizator (stearat de Pb) 3%; - lubrefiant (tetraoleat de pentaeritrită) 1%; - pigment (negru de fum) 2%; - ignifugant 5%.
--	---

Au fost supuse verificării epruvete tipizate, decupate din foliile de PVC neignifugate și ignifugate, conform STAS 8737/1984 și Rev. Stand. Rom. Nr.12/1986, principalele caracteristici fizico-mecanice fiind prezentate în Tabelul IV 1.

Se observă că foliile PVC ignifugate cu polifosfonat F<sub>15</sub> în proporție de 10% nu au un aspect uniform, prezentând încrețituri, subțieri și perforații. Se remarcă faptul că ignifuganții de tip F<sub>15</sub>, F<sub>16</sub>, F<sub>29</sub> și F<sub>37</sub>, în proporție de 5%, nu modifică caracteristicile fizico - mecanice cerute de normele în vigoare. Doar ignifugarea cu polifosfonat F<sub>16</sub> înrăutățește unele proprietăți mecanice, respectiv alungirea la rupere, sub limitele admisibile.

Tabelul IV.1. Caracteristicile fizico - mecanice ale foliilor din PVC neignifugate și ignifugate

Nr.	Caracteristica	Prevederi conform STAS 8737/84	PVC-neigni fugat	PVC + F <sub>15</sub> 5%	PVC + F <sub>15</sub> 10%	PVC + F <sub>16</sub> 5%	PVC + F <sub>29</sub> 5%	PVC + F <sub>37</sub> 5%
1	Dimensiuni -masa unității de arie, g/m <sup>2</sup> -grosime gravimetrică, mm	100-990 0,080-0,850	210 0,18	242 0,20	261 0,28	325 0,26	258 0,24	264 0,22
2	Aspect		unifor mfără încrețituri	uni- form	cu încrețituri și perforații	uni- form	uni- form	uni- form
3	Rezistența de rupere la tracțiune, daN/cm	minim 90	161	139	-	121	135	130
4	Alungirea la rupere, %	minim 125	238	131	-	110	127	137
5	Rezistența la sfâșiere, daN/cm	minim 30	73	80	-	75	70	78
6	Comportarea la îmbătrânire. % (7 zile la 70°C) var.rez.rupere var.alung.rupere	±20 ±20	-19 -18	-15 -21	- -	-12 -10	-15 -18	-19 -20
7	Stabilitate dimensională, 30min, 80°C, %	±10%	0	0	0	-	0	0

### IV.3. REZISTENȚA LA FLACĂRĂ A FOLIILOR PVC IGNIFUGATE CU UNII POLIFOSFONAȚI (POLIFOSFAȚI) SINTETIZAȚI

Foliile din PVC neignifugate și ignifugate au fost supuse testării privind comportarea la ardere prin metoda combustibilității, conform NID 4301-1986. Potrivit acestei metode, într-un dulap de ardere, paralelipipedic, se aprinde cu un arzător de tip Bunsen, extremitatea unei epruvete, menținută în poziția orizontală, prinsă în cleme, în formă de U. Se observă tipul de combustie și se determină viteza de ardere, între două repere. Viteza de ardere este :

$R = 60 D/T$ , unde R = viteza de ardere, (mm/minut), D= lungimea arsă (mm), T= timpul de ardere (sec).

În Tabelul IV.2. este prezentată comportarea la ardere și viteza de ardere pentru foliile din PVC neignifugate și ignifugate cu F<sub>15</sub>, F<sub>16</sub>, F<sub>29</sub> și F<sub>37</sub>.

Tabelul IV.2. Comportarea la ardere a foliilor neignifugate și ignifugate cu F<sub>15</sub>, F<sub>16</sub>, F<sub>29</sub> și F<sub>37</sub>.

Nr.	Proba	Viteza de ardere mm/min	Observații
1	PVC neignifugat	120	se aprinde și flacăra se stinge între cele două repere
2	PVC + 5%F <sub>15</sub>	55	se aprinde și încetează să ardă în 15 secunde de la începerea cronometrării, și nu arde mai mult de 25 mm de la primul reper
3	PVC + 10%F <sub>15</sub>	-	nu se aprinde
4	PVC + 5%F <sub>37</sub>	64	se aprinde și încetează să ardă în 25 secunde de la începerea cronometrării, și nu arde mai mult de 35 mm de la primul reper
5	PVC + 5%F <sub>29</sub>	60	se aprinde și încetează să ardă în 15 secunde de la începerea cronometrării, și nu arde mai mult de 25 mm de la primul reper
6	PVC + 5%F <sub>16</sub>	-	nu se aprinde
7	PVC +10%F <sub>37</sub>	-	nu se aprinde

Se remarcă faptul că din punct de vedere al eficienței, cel mai indicat ignifugant este  $F_{16}$ , datorită prezenței în moleculă a două elemente cu proprietăți ignifugante: fosfor și clor. Este necesară doar o cantitate de 5% ignifugant  $F_{16}$  pentru ca folia de PVC să se autostingă. Având în vedere însă faptul că acest ignifugant înrăutățește alungirea la rupere, sub limitele accesibile, se recomandă ignifugarea foliilor din PVC cu ignifuganți polifosfonați sau polifosfați  $F_{15}$ ,  $F_{29}$  și  $F_{37}$ . Pentru acești ignifuganți introduși în cantitățile minime cerute pentru ignifugare (5%), se constată o scădere mare a vitezei de ardere a foliei, după câteva secunde, aceasta autostingându-se. La valori mai mari (10%), folia nu se aprinde, dar are aspect neuniform, cu subțieri și perforații, ignifugantul exutând la suprafața foliei.

## V. MODELAREA MOLECULARĂ

Dezvoltarea de modele cantitative utile pentru elucidarea unei probleme a devenit o parte integrantă a chimiei. Puține metode de modelare pot fi rezolvate analitic și de obicei este necesar să se recurgă la metode numerice. Utilizarea metodelor numerice necesită însă o putere de calcul foarte mare. Din fericire, de-a lungul ultimilor patruzeci de ani a avut loc o creștere enormă a puterii și eficienței computerelor. Astfel, a devenit azi posibilă obținerea prin metode numerice a unor informații chimice care ar fi fost imposibil sau foarte dificil de obținut pe alte căi.

Scopurile modelării moleculare sunt de a **caracteriza și prezice**, cât mai apropiat de realitate, structura și stabilitatea sistemelor chimice, de a estima diferențele energetice între diferite stări, de a explica mecanismele de interacțiune la nivel molecular.

Aceste informații, în ordinea creșterii puterii predictive, dar și a complexității pot fi obținute rezolvând următoarele probleme (E. Wimmer)<sup>265</sup>:

1. Afișarea unei structuri cunoscute (de exemplu din raze X) și obținerea de informații geometrice cum ar fi distanțe și unghiuri
2. Modificarea de către utilizator a unei structuri existente
3. Compararea geometrică a diferitelor structuri
4. Generarea structurii celei mai apropiate aflate într-un minim energetic
5. Calculul proprietăților fizico chimice ale structurii și vizualizarea acestora. Aceste probleme se pot rezolva folosind mecanica cuantică sau, mai des, mecanica moleculară.

Calcululele de mecanică cuantică țin cont de structura electronică a moleculelor, pe când calcululele de mecanică moleculară necesită o descriere sigură a energiei potențiale a sistemului molecular funcție de toate coordonatele atomice.

Problema centrală a acestor două metode de modelare este descrierea adecvată a câmpului de forțe care determină structura, deci și proprietățile moleculelor. În realizarea acestui deziderat mecanica cuantică se bazează pe

diferite forme ale ecuației Schrödinger, folosind diverse forme ale operatorului hamiltonian. În schimb, mecanica moleculară descrie energia potențială a moleculei ca sumă a unor contribuții din partea vibrațiilor de legătură, angulare și torsionale precum și a energiilor de interacție electrostatică și van der Waals. Ecuațiile care calculează aceste contribuții sunt extrem de simple (cele din fizica clasică) și astfel mecanica moleculară este de sute, chiar mii de ori mai rapidă decât mecanica cuantică.

În lucrarea de față s-au utilizat pachetul de programe de chimie cuantică MOPAC 6.0 (hamiltonianul AM1) și de mecanică moleculară COSMIC 2.0.

6. Generarea unui set cât mai complet de structuri având energii minime locale

7. Generarea unei structuri având energia minimă globală.

Ultimele două probleme necesită algoritmi de căutare și optimizare multidimensională. Pe hipersuprafața energetică dependentă de coordonatele atomice, corespunzătoare unei structuri moleculare (calculată de obicei în acest caz cu metodele mecanicii moleculare) se identifică minimele corespunzătoare conformațiilor "reale" ale moleculei. Astfel, se găsesc parametri structurali ce corespund acestor conformații. Însă, problema identificării sigure a minimului global nu este încă general rezolvată. Din acest motiv majoritatea metodelor folosesc mai multe structuri de start pentru această cercetare conformațională, mărinđ șansa de a găsi minimul energetic global al sistemului. Scurta descriere de mai sus demonstrează că aceste metode presupun existența unei puteri de calcul considerabile.

În prezenta lucrare, pentru cercetarea conformațională s-a utilizat pachetul de programe COSMIC, care folosește o versiune de căutare "cercetare sistematică" pentru găsirea structurilor cu diverse energii. Programul modifică sistematic unghiurile de torsiune în jurul tuturor legăturilor cu rotație "liberă" dintr-o moleculă, alegând din conformațiile obținute cele cu energie minimă.

8. Determinarea noilor structuri și modelarea interacției moleculelor folosind constrângeri geometrice derivate din metode experimentale, cum ar fi RMN, date cristalografice etc.

9. Calculul proprietăților unor conformații date în condiții externe specificate (temperatură, presiune, solvent etc.).

10. Ca și 6, dar incluzând proprietăți dinamice.

11. Ca și 8, dar incluzând proprietăți termodinamice, cum ar fi energia liberă și entropia.

Problemele 9-11 necesită generarea unui ansamblu de structuri tridimensionale pentru un mediu înconjurător dat (incluzând probabilitățile Boltzmann). Acest lucru se realizează cel mai des prin simulări de dinamică moleculară.

Există încercări de a rezolva problemele 10 și 11 folosind așa numita metodă de perturbare a energiei libere. Aceasta se bazează pe combinarea unei metode de perturbare termodinamică cu simulări de mecanică moleculară, folosite pentru a produce o schimbare sau o "mutație" a unei molecule în alta.

12. Calculul proprietăților termodinamice ale proceselor reversibile, cum ar fi proprietăți de legare, constante de echilibru, coeficienți de partiție, activități.

## V.1. CERCETAREA CONFORMAȚIONALĂ PRIN METODA COSMIC. GENERALITĂȚI

În cadrul pachetului de programe COSMIC secvența de program "*pcmin 01*" este destinată "*vânători*" după conformațiile posibile ale unei molecule organice. Metoda folosită se bazează pe așa zisa tehnică a "*căutării sistematice*"<sup>266</sup>.

Deoarece conformațiile diferă în principal doar prin unghiuri de rotație în jurul legăturilor simple, se realizează rotații sistematice (cu un increment de unghi prescris) în jurul fiecărei legături simple ale fiecărui substituent neciclic (până la rotația completă de  $360^{\circ}$ ).

Pentru fiecare structură generată se calculează, (utilizând formulele și parametrii câmpului de forțe de mecanică moleculară COSMIC) energia

internă, se identifică minimul energetic și se rotește înapoi legătura la unghiuri corespunzătoare acestui minim, structurile obținute stocându-se.

rotațiile de-alungul unui lanț al substituentului conținând legătura cercetată se continuă, până când nu se mai constată o micșorare a energiei interne (până la o valoare prescrisă, de exemplu 0,01 Kcal/mol). Procedeu descris se repetă de mai multe ori, (numărul de reluări se poate prescrie) pornind de la o conformație de start selectată aleator. Toate structurile cu energii încadrate între cea corespunzătoare conformației de energie minimă și o valoare energetică prescrisă (deasupra celei minime) se păstrează (până la 500).

Aceste structuri stocate sunt supuse apoi unei comparări între ele, filtrându-se (eliminându-se) cele care sunt identice (similaritatea moleculelor se stabilește prin suprapunerea a două structuri și calcularea sumei pătratelor distanțelor dintre atomii corespunzători; o valoare mică a acestor interdistanțe însemnând molecule identice).

În următoarea fază, structurile stocate se supun unui calcul de optimizare, căutând valoarea energetică minimă ce se poate obține prin variația "mică" a lungimilor de legătură, unghiurilor de valență, unghiurilor de torsiune când se ține cont și de interacțiunile van der Waals și electrostatice dintre atomi. Minimul se caută prin metoda "*gradientului conjugat*".

Structurile minimize sunt stocate din nou, apoi sunt supuse unui proces de filtrare final. Rezultatul procesului descris este o *colecție* de conformeri care, cu mare probabilitate, reprezintă conformațiile posibile ale structurii date.

Performanțele pachetului de programe COSMIC de a prezice corect preferințele conformaționale ale compușilor au fost testate și pentru structuri cu mulți atomi și cu flexibilitate pronunțată (de exemplu heptapeptide legate de dizaharide<sup>267</sup>).

Concluzia acestor studii este: câmpul de forțe COSMIC și diferitele segmente de program care realizează cercetarea conformațională dau rezultate concordante cu experimentul și se pretează la studiul mobilității unor grupări funcționale din moleculele polare.



În ceea ce privește performanțele aceluiași pachet de programe în tratarea compușilor cu fosfor se poate cita lucrarea lui Davis, A. și alții<sup>268</sup>. Aceștia au studiat în mod explicit comportarea sub programul " *pcmin 01*" din COSMIC în cercetarea conformațională a unor fosfați ciclici derivați de la riboze cuplate cu baze purinice, comparând structura conformațiilor de energie minimă calculate cu structurile unor derivați din aceeași clasă din baza de date "Cambridge Crystallographic Data Base". S-a ajuns la concluzia că parametrii din câmpul de forțe COSMIC reproduc corect structura cristalină. Conformațiile calculate, corespunzătoare minimului energetic, au fost similare celor determinate experimental.

## V.2. CALCULE DE MECANICĂ CUANTICĂ. GENERALITĂȚI

Pentru a obține structuri și proprietăți mai apropiate de realitate (implicând direct și contribuția structurii electronice la acestea) conformațiile de energie minimă obținute în COSMIC, au fost prelucrate cu o metodă de mecanică cuantică. Moleculele analizate având un număr de atomi grei destul de mare, s-au folosit metode semiempirice de chimie cuantică.

Dintre metodele semiempirice au fost accesibile cele din pachetul de programe MOPAC 6.0 : MINDO/3, MNDO, AM1 și PM3. Cele patru metode au câteva caracteristici comune<sup>269</sup> :

- sunt metode de câmp selfconsistent (SCF) și iau în considerare repulsia electrostatică și stabilizarea de schimb, integralele necesare rezolvării ecuației lui Schrödinger fiind evaluate prin metode de aproximare.

- folosesc un set de orbitali atomici de bază restrâns ( $s, p_x, p_y, p_z$ ) și neglijează integralele de suprapunere din ecuația seculară, rezolvându-se de fapt sistemul (V.1.).

$$| H - E | = 0 \quad (V.1.)$$

în care:

H = determinantul secular;

E = vectorul de valori proprii ale ecuației lui Schrödinger.

- utilizează seturi de parametri empirici optimizate pentru fiecare atom în parte;

- MNDO, AM1 și PM3 nu conțin, spre deosebire de MINDO/3, parametri diatomici.

Diferențele între cele trei metode constau în faptul că hamiltonianul folosit, la fiecare metodă, implică un număr diferit de parametri semiempirici optimizați sau preluați din determinările experimentale, după tipul și numărul de interacțiuni pe care le ia în considerare hamiltonianul fiecărei metode.

La toate trei, însă, parametrii care s-au obținut prin optimizare au fost calibrați să reproducă patru proprietăți moleculare în fază gazoasă:

- căldurile de formare;
- momentul de dipol;
- potențialele de ionizare;
- geometriile moleculelor.

Testări anterioare pe compuși organofosforici ale metodelor disponibile în pachetul MOPAC 6.0 (MNDO, AM1, PM3) au arătat<sup>270</sup> că pentru tipul de compuși din această lucrare, metoda folosind hamiltonianul AM1 conduce la rezultate fiabile. Din acest motiv s-a folosit în calculele ce urmează acest hamiltonian.

Cea mai simplă descriere a modului în care lucrează MOPAC se rezumă în cele ce urmează.

Utilizatorul crează un fișier de date care descrie prin coordonate (interne sau carteziane) molecula și specifică ce tip de calcule și ce tip de rezultate se solicită, apoi se execută calculele (folosind ca fișier input datele de mai sus) și se extrag rezultatele din fișierul output creat de program.

În ceea ce privește tipul de calcule și rezultate solicitate prin fișierul input, pachetul de programe MOPAC este ghidat prin cuvinte cheie, cuvinte care fiind recunoscute de program, orientează fluxul programului în direcția solicitată (pentru execuția tipului de calcul dorit) și în același timp furnizează prescripții în legătură cu precizia cu care să se efectueze calculele.

S-au utilizat următoarele cuvinte cheie:

- AM1 pentru ca MOPAC să utilizeze acest hamiltonian.

- **PRECISE**: criteriile de terminare ale proceselor de optimizare în calculul proprietăților electronice și geometrice sunt îmbunătățite cu un factor de 100 față de procedura standard aplicată în lipsa acestui cuvânt cheie. Conform MANUAL MOPAC<sup>271</sup> acest cuvânt cheie produce în mod normal rezultate de calitate publicabilă. De asemenea, acest cuvânt cheie asigură utilizarea în procesul optimizării structurii geometrice a unor subprograme flexibile care adoptă strategii adecvate funcție de stadiul în care se află optimizarea. Dacă programul de optimizare a geometriei nu a ajuns într-un minim folosind acest cuvânt cheie (terminare "forțată" program), s-a reluat calculul, înlocuind **PRECISE** cu **EF** și s-a continuat calculul până la realizarea criteriilor de stop. **EF** implică folosirea unui subprogram rapid și eficient de optimizare a geometriei, în special pentru faza finală a cazului.

- **NOINTER**: cuvânt cheie care specifică programului să nu înregistreze, în fișierul output, distanțele interatomice (vezi mai jos).

Așa cum s-a mai descris, structurile de start pentru programul MOPAC au fost cele obținute prin cercetarea de mecanică moleculară (COSMIC). S-a realizat și utilizat un program de convertire a fișierelor de ieșire din COSMIC în fișiere input potrivite programului MOPAC. De asemenea s-a efectuat și convertirea rezultatelor MOPAC (din fișierul output) în fișiere COSMIC pentru reprezentarea grafică, manipularea structurilor, precum și eliminarea prin filtrare a structurilor identice, stabilirea parametrilor geometrici (unghiuri, lungimi de legătură, distanțe interatomice). Din acest motiv s-a putut utiliza cuvântul cheie **NOINTER** în pachetul de programe MOPAC.

### **V.3. ANALIZA CONFORMAȚIONALĂ PENTRU O SERIE DE POLIFOSFONAȚI, RESPECTIV POLIFOSFAȚI**

Utilizând metodele mecanică moleculară și chimie cuantică s-a încercat elucidarea structurii posibile a unora dintre polifosfonații și polifosfații sintetizați. Având în vedere că, în prezenta lucrare, cele mai studiate procese de policondensare sunt cele care conțin în scheletul polimerului gruparea

rezultată din bisfenol A, s-au ales următorii patru compuși pentru studiul conformațional: (Figura V.1.)

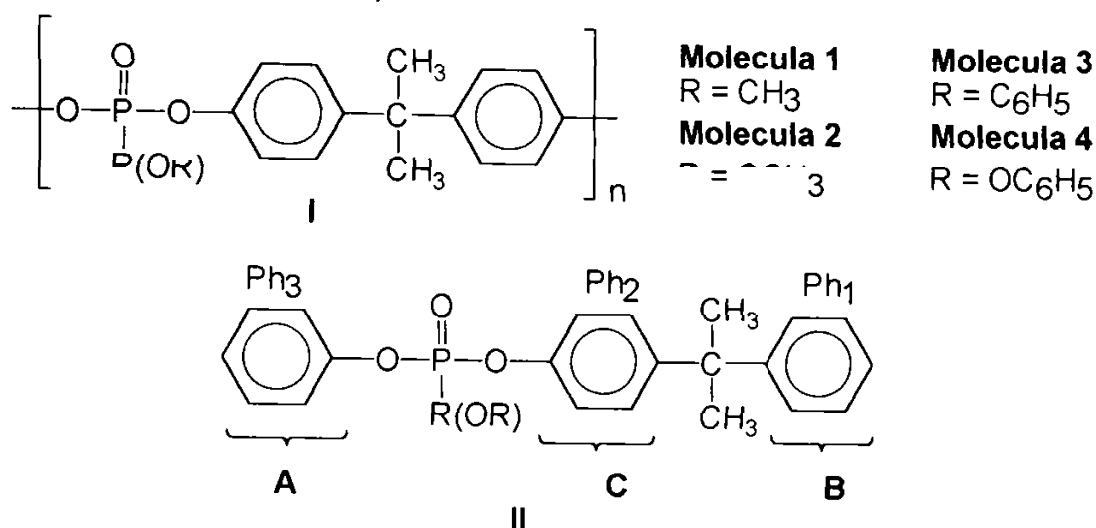


Figura V.1.

Strategia generală adoptată pentru atingerea scopului descris mai sus se rezumă în cele ce urmează.

În primul pas eforturile s-au concentrat asupra identificării conformerilor de energie joasă, pentru "unități monomere" ale compușilor luați în studiu. Având în vedere că polimerii constau din unități repetitive I de grupări fosfat (fosfonat) și 2,2-difenilen-propan, ca modele ale acestora, adică "monomer", s-au folosit structurile de tip II (Figura V.1.). Pentru a n-a "unitate monomeră", fenilul A din structura II, utilizată în decursul vânării conformațiilor, simulează prezența fenilului B, din unitatea monomeră n-1.

În următoarea etapă au fost identificate unghiurile de torsiune determinante pentru construirea scheletului macromolecular din "unități monomere". A urmat construirea "dimerilor" și optimizarea geometrică a acestora.

Calculule pentru dimeri, demonstrând că principalele unghiuri de torsiune pe scheletul presupusului "dimer" se conservă, s-a trecut la construirea tetramerilor pe principiul build-up, din monomeri. Un exemplu pentru definirea acestor parametri se redă în Figura V.2. Această etapă a fost necesară pentru a identifica parametri geometrici definatorii pentru construirea polimerului din monomeri:

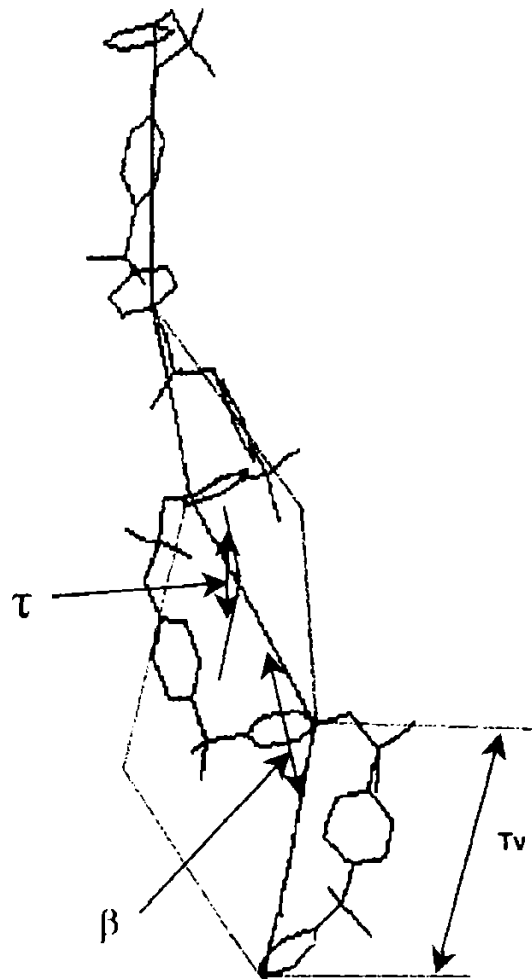


Figura V.2

- lungimea vectorului cu care se deplasează o unitate monomeră în spațiu ( $T_V$ );
- unghiul dintre doi vectori consecutivi ( $\beta$ );
- unghiul diedru format de trei vectori consecutivi ( $\tau$ ).

În final, cu ajutorul acestor parametri s-a optimizat geometria "unității monomere", precum și parametri de mai sus, pentru structura polimerului. În interpretarea rezultatelor s-a încercat să se stabilească forma globală a polimerului.

### V.3.1. ANALIZA CONFORMAȚIONALĂ PENTRU "MONOMERII" STUDIATI

Pentru a identifica conformerii de energie joasă, care ipotetic ar putea participa la formarea polimerilor, s-a cercetat spațiul conformațional, pentru structurile de tip II, din Figura V.1. Datorită faptului că în această structură există multe legături în jurul cărora rotația este cvasi liberă (6 torsiuni), pentru această cercetare s-a folosit mecanica moleculară, mult mai rapidă decât mecanica cuantică. Având în vedere că pachetul de programe COSMIC<sup>272</sup> a demonstrat că furnizează structuri realiste pentru fosfați și fosfonați<sup>268,270</sup>, s-a utilizat acest pachet pentru cercetarea conformațională.

Incrementul de unghi folosit în rotațiile sistematice executate de program s-a fixat la  $10^\circ$ . S-au stocat conformațiile obținute într-un interval de 1Kcal peste energia structurii celei mai stabile (minimul energetic obținut). Procedeu de căutare a conformațiilor s-a repetat pentru fiecare structură de 20 de ori, programul selectând aleator structura de start. După filtrarea finală a conformerilor obținuți, au rezultat, pentru cele patru molecule, următoarele structuri:

- **molecula 1:** 1\_1m, 123m, 2\_6m, 2\_8m, 215m, 217m
- **molecula 2:** 310m, 419m
- **molecula 3:** 518m, 523m, 524m, 537m, 543m, 545m
- **molecula 4:** 8\_1m, 8\_9m, 836m, 848m, 724m, 8\_3m

Inspectând parametri geometrici obținuși, s-a constatat că structurile conformaționale selectate sunt raționale din punct de vedere chimic. Acest fapt a permis să se treacă la următoarea fază, calcularea geometriei și energiei "monomerilor" cu ajutorul metodei semiempirice selectate, AM1. (vezi V.2)

### V.3.2. CALCULELE MOPAC PENTRU " MONOMERII" SELECTAȚI

Cu ajutorul unui program de conversie a datelor din COSMIC în fișiere input, pentru pachetul de programe MOPAC (mopcos 2.1.), s-au transformat datele în coordonate interne, acceptate de programul de calcule cuantice. S-au utilizat cuvintele cheie și strategia descrisă în subcapitolul V.2. și informațiile selectate în etapa descrisă în paragraful V.3.1. și s-au supus minimizării structurile geometrice din MOPAC. Pentru toate cele 20 de structuri s-a atins convergența, obținându-se structurile corespunzătoare aranjamentului molecular de energie minimă. Toate rulările s-au finalizat prin mesaje care atestă terminarea în bune condiții a procesului de optimizare în MOPAC: "Herbert test satisfied" sau " Peters test satisfied". Din acest motiv se poate considera că în limita metodei AM1 MOPAC s-au obținut structuri moleculare fiabile.

În următoarea etapă, rezultatele stocate în fișierele output MOPAC au fost convertite în date compatibile pentru COSMIC în vederea realizării facile a cercetării parametrilor geometrici. Cu ajutorul subprogramului "Geometry" din COSMIC s-au măsurat toate unghiurile de torsiune definatorii pentru o conformație dată, caracterizând, astfel, cele 20 structuri optimizate în MOPAC. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul V.1.

Valorile obținute pentru unghiurile de torsiune arată că cele patru molecule luate în studiu pot exista în conformații similare, în ceea ce privește unghiurile diedre hotărâtoare pentru scheletul polimerului (coloanele hașurate). În acest sens, de exemplu, unghiul de torsiune din jurul legăturilor P-O se încadrează în clasele  $\pm sc$ ,  $\pm sp$ , sau chiar  $\pm ap$ .

Tabelul V.1. Unghiurile de torsiune obținute după optimizarea geometrică MOPAC pentru conformerii luați în lucru

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	$\psi$	$\Delta H_f$ kcal/mol
215m	541	-127,9	-89,1	-72,9	118,3	-93,7	-179,8			47,6	-110,93
123m	-54,6	127,1	-94,0	-119,2	72,7	89,9	135,2			60,9	-110,87
1_1m	-52,3	-52,0	-93,7	-117,6	72,9	88,5	136,8			18,8	-110,82
2_8m	-55,7	126,0	-89,6	-74,5	118,8	-93,2	178,6			44,6	-110,81
217m	-54,3	-54,8	-89,5	-73,1	119,1	-92,9	179,9			57,6	-110,81
2_6m	53,9	51,6	-89,8	-73,4	119,2	-93,4	179,7			62,0	-110,68
419m	55,5	54,2	-93,1	83,2	-129,6	-93,3	-173,8	-44,3		62,2	-161,72
310m	-55,8	-53,2	-94,5	63,5	173,4	-93,8	168,8	79,3		16,8	-161,65
545m	-53,7	127,4	93,3	77,0	-128,0	-94,7	-174,3	-49,9		55,5	-75,74
518m	54,9	54,6	93,2	76,1	-128,5	-94,3	-175,1	-49,5		54,5	-75,36
523m	-53,9	-53,7	93,3	76,6	-128,2	-93,9	-174,6	-49,8		61,2	-75,25
537m	52,1	-129,9	93,5	116,3	-68,6	-88,2	-136,2	28,9		18,1	-73,70
524m	-53,4	125,8	87,6	70,3	-115,9	-92,8	179,1	36,5		44,8	-73,69
543m	-53,1	-52,3	89,5	70,0	-117,8	-93,2	179,0	43,7		59,5	-73,54



Tabel V.1. Continuare

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	$\psi$	$\Delta H_f$ , kcal/mol
8_1m	-54,7	128,4	-92,7	173,6	70,4	-93,1	70,9	172,2	-93,2	16,0; 92,0	-123,03
724m	-54,1	127,1	-94,6	-176,9	-68,8	93,7	-74,3	-173,9	92,8	2,0; 98,7	-123,03
836m	54,7	-130,7	-95,0	-73,0	-173,0	92,8	-175,7	-71,5	-94,1	27,3; 77,1	-122,95
8_3m	55,0	53,8	-94,2	-179,2	-51,5	92,4	76,4	-127,0	-92,9	8,8; 121,6	-121,96
848m	54,7	53,7	-93,8	-131,0	76,9	-93,4	128,2	-74,3	-94,1	37,7; 56,4	-121,02
8_9m	53,4	-128,9	-94,4	119,9	-76,1	-90,8	-139,7	70,2	93,2	18,2; 40,8	-121,00

\* unghiurile de torsiune s-au măsurat pentru: a = C<sub>B</sub>-C<sub>B</sub>-C-C<sub>C</sub>; b = C<sub>B</sub>-C-C-C<sub>C</sub>; c = C<sub>C</sub>-C-C-O<sub>C</sub>-P; d = C<sub>C</sub>-O<sub>C</sub>-P-O<sub>A</sub>;

e = C<sub>C</sub>-P-O<sub>A</sub>-C<sub>A</sub>; f = P-O<sub>A</sub>-C<sub>A</sub>-C<sub>A</sub>; g = C<sub>A</sub>-O<sub>C</sub>-P-X; h = O<sub>C</sub>-P-X-Y; i = P-X-Y-C<sub>D</sub> (X-C(din CH<sub>3</sub>) pentru molecula 1, O în molecula 2, C fenilic în molecula 3, O în molecula 4; Y - C (din CH<sub>3</sub>) pentru molecula 2, C fenilic în molecula 3 și C fenilic din molecula 4)

Indicii inferiori semnifică apartenența carbonilor la unul dintre ciclurile fenilice ( A, B, C) din figura V.1.II (carbonul fără indice este carbonul din unitatea izopropilidenică.

(Pentru interpretarea informațiilor vezi și Figura V.3.)

Aceste unghiuri de torsiune sunt realiste, valori similare regăsindu-se în datele de determinări de raze X pentru compușii organofosforici<sup>273</sup>, dar și în studii conformaționale realizate pentru fosfonați, prin aceeași metodologie de cercetare, care s-a folosit și aici<sup>274</sup>. Unghiurile de torsiune în jurul legăturilor C-propil-C-fenil ( $C_B$  sau  $C_C$  din Figura V.3) sunt, de asemenea, apropiate de cele clasice, pentru structuri similare) (în jur de  $\pm 60$  și  $\pm 120^\circ$ ).

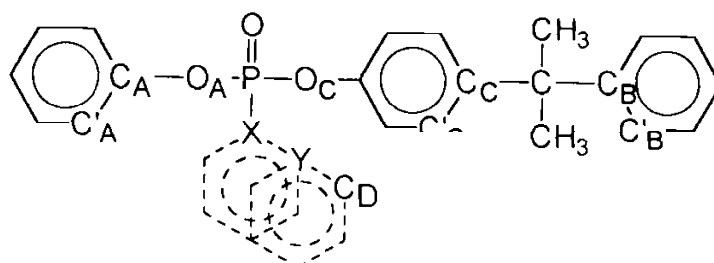


Figura V.3.

Constatările de mai sus confirmă faptul că AM1 MOPAC furnizează structuri de bun simț chimic și în cazul compușilor studiați în această lucrare.

În Figura V.4. se redau structurile optimizate în MOPAC pentru "monomeri", așa cum apar ele pe ecranul calculatorului în programul COSMIC (adică după transformarea fișierelor output MOPAC, cu mopcos 2.1 în fișiere compatibile COSMIC)

În același tabel sunt redate și căldurile de formare calculate de MOPAC pentru acești compuși (coloana  $\Delta H_f$ ). Valorile acestui parametru termodinamic, pentru o moleculă dată, nu diferă semnificativ de la o structură cercetată la alta, demonstrând că toate conformațiile luate în lucru sunt de energii apropiate, putând astfel constitui cărămizile de construcție pentru un potențial polimer, care se formează în reacție.

Un alt parametru structural important, trecut în tabel, este unghiul  $\Psi$ , care reprezintă unghiul dintre planele inelelor benzenice **B** și **A**, din Figura V.1. Principiul de construcție al unităților repetitive din polimer, așa cum s-a conceput aici structura II, ar presupune suprapunerea inelelor benzenice **B** și **A** în procesul de simulare a înaintării polimerului în spațiu.

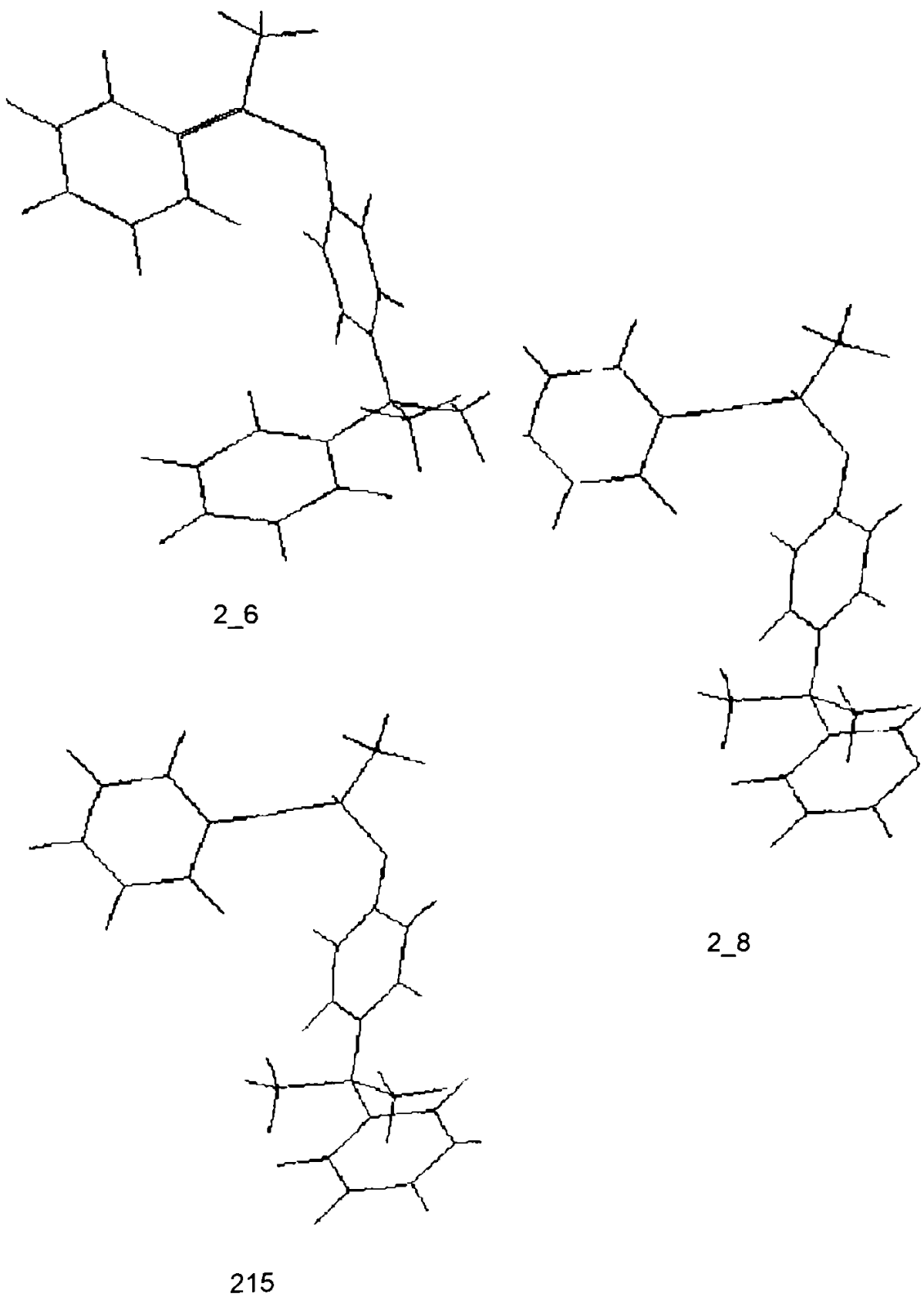


Figura V.4 Structuri optimizate de MOPAC redacte cu programul COSMIC pentru "monomerii" studiatii

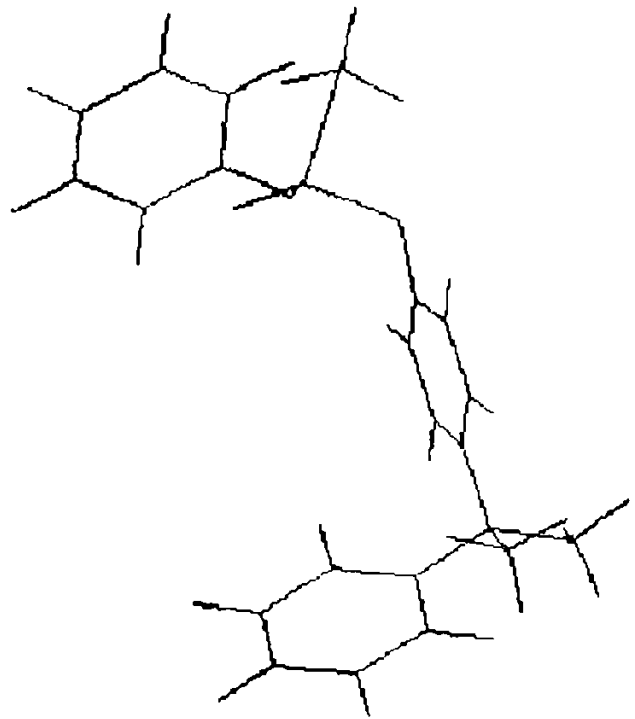
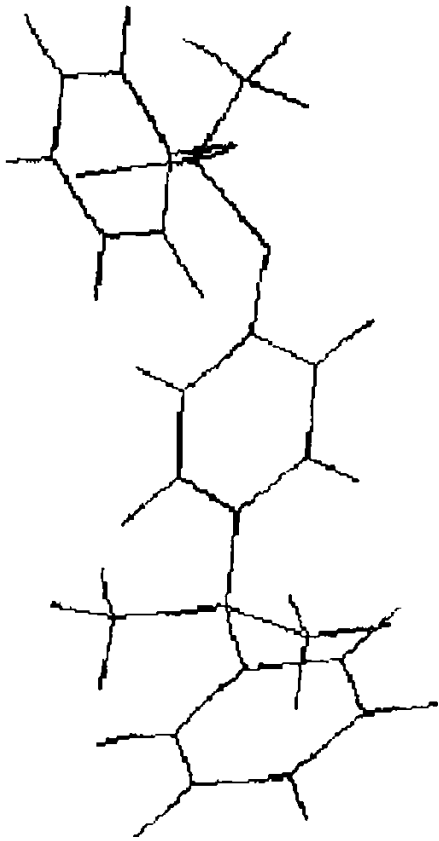
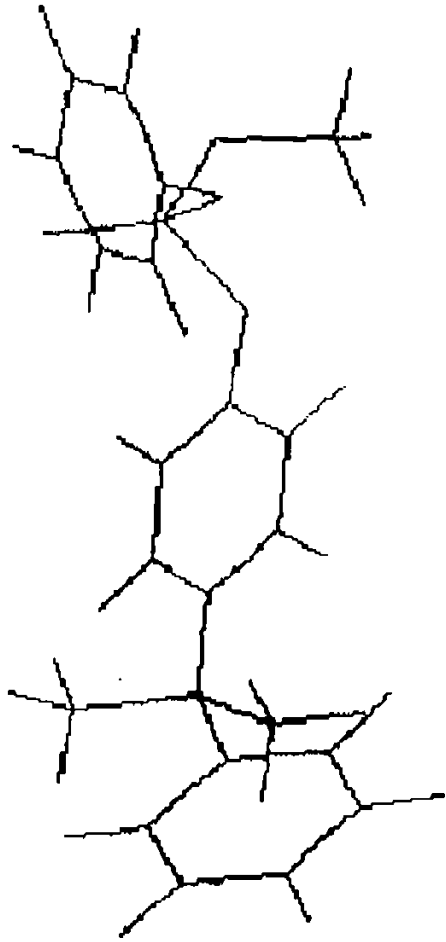
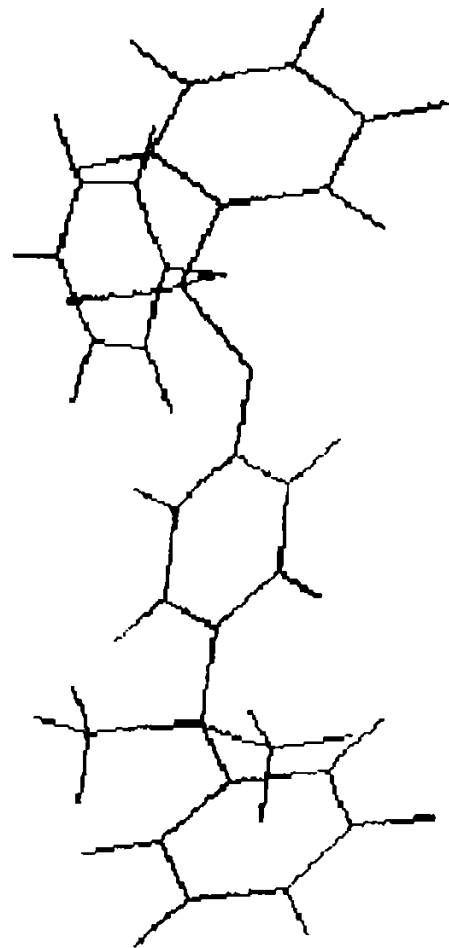


Figura V.4 (continuare)

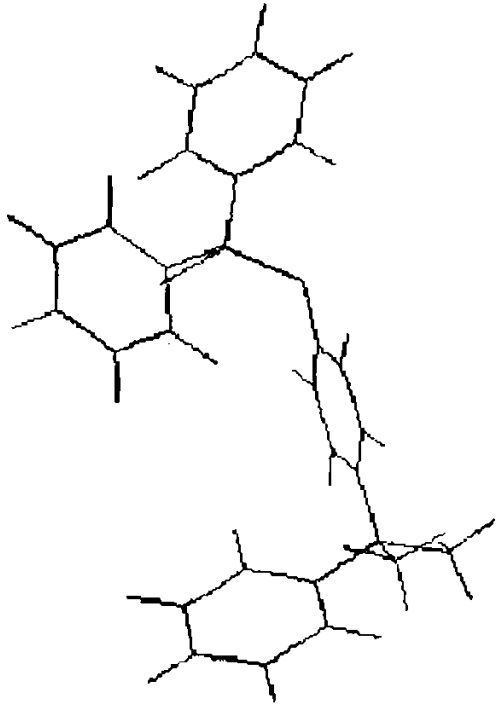


419

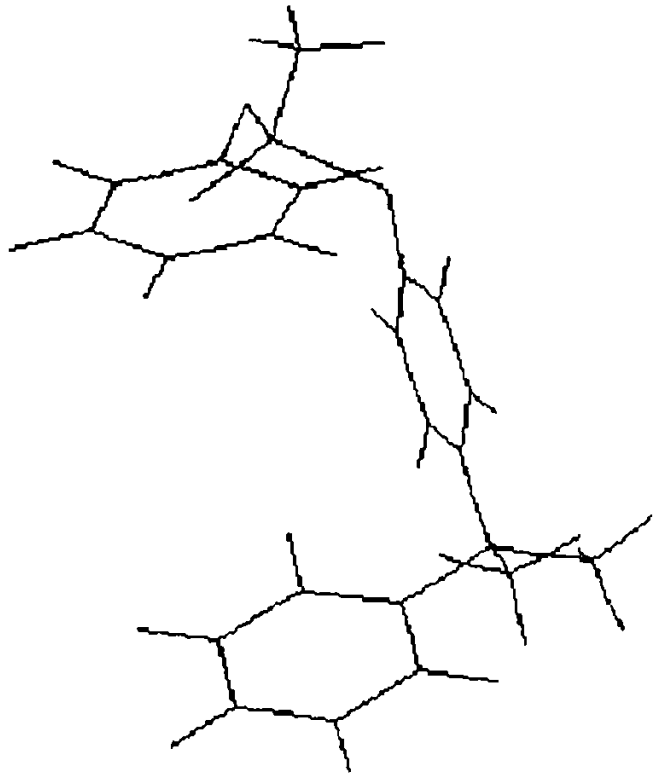


518

Figura V.4 (continuare)

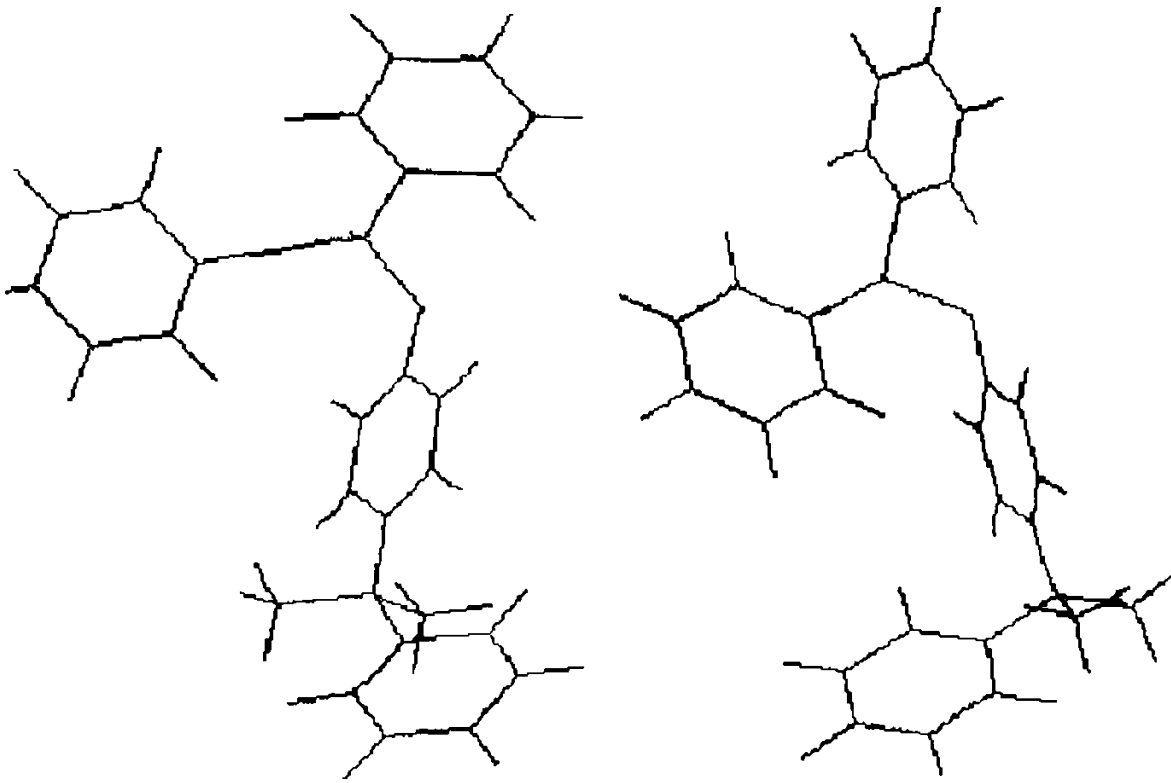


523



8\_1

Figura V.4 (continuare)



524

543

537

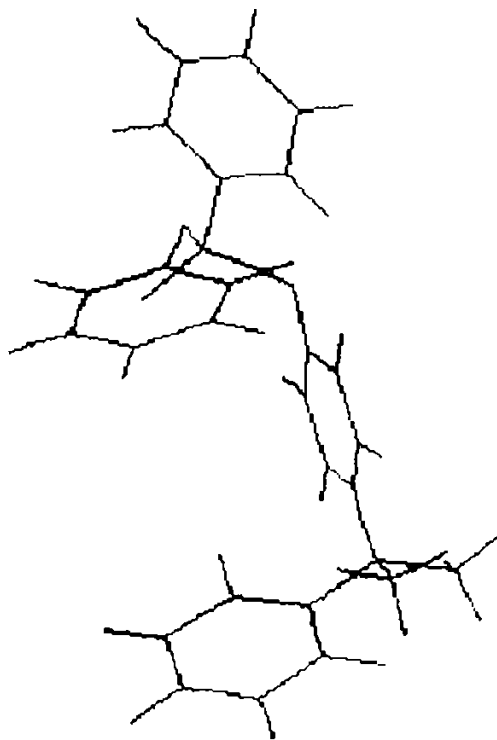
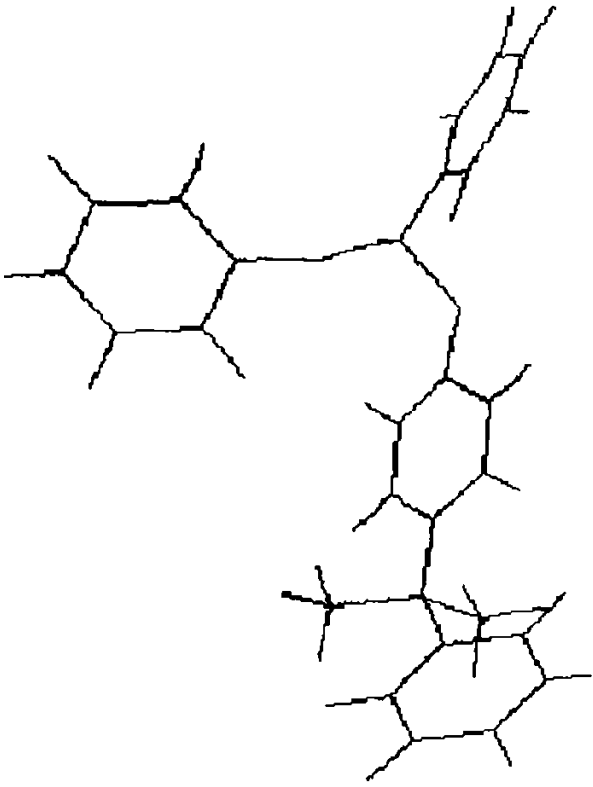
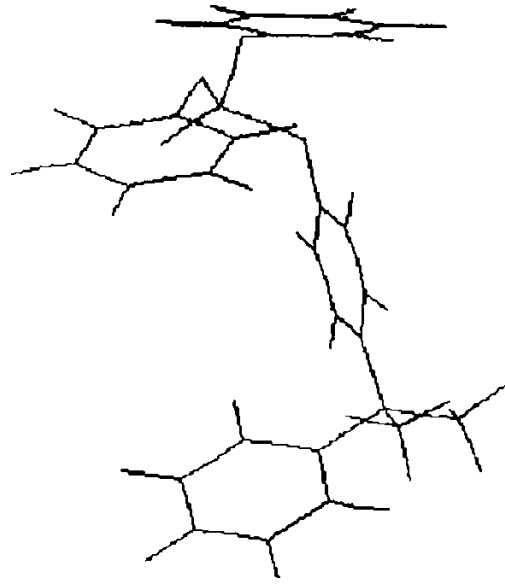


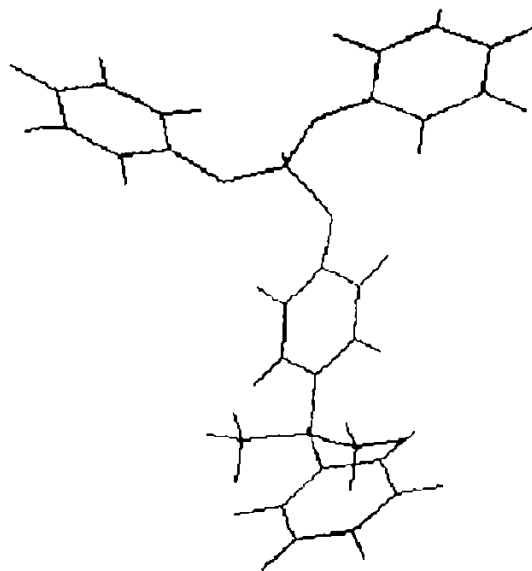
Figura V.4 (continuare)



545



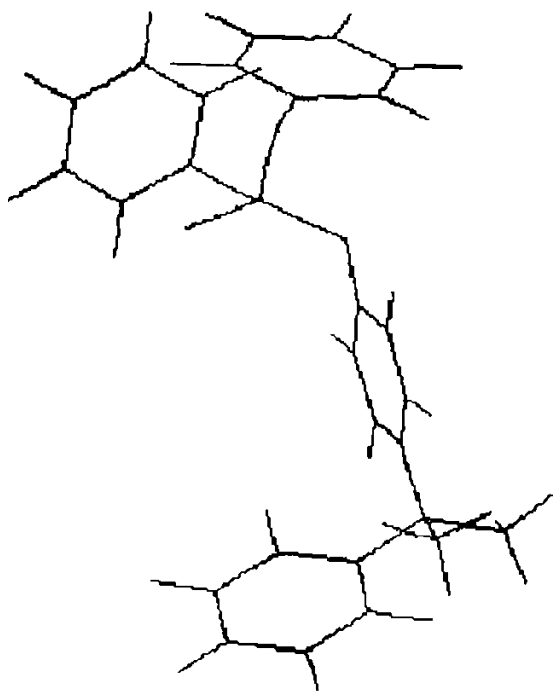
8\_9



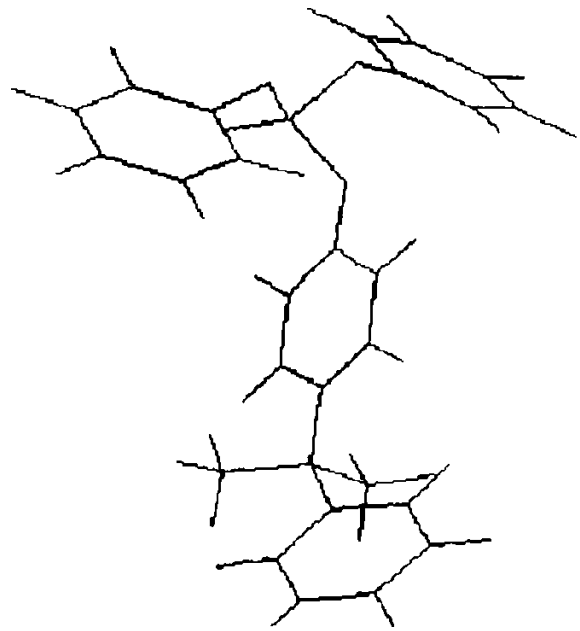
8\_1

Figura V.4 (continuare)

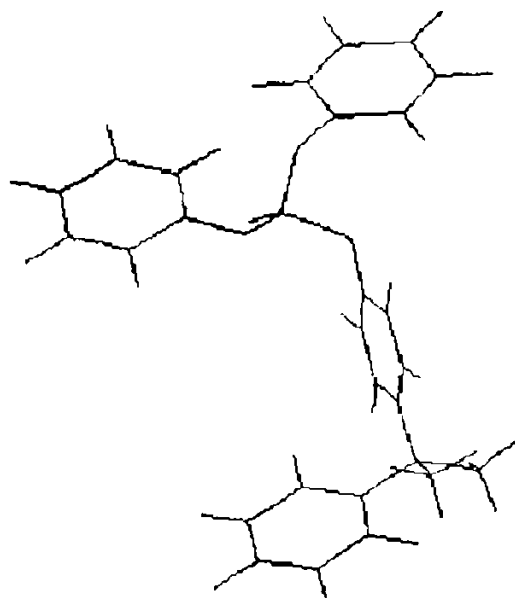




836

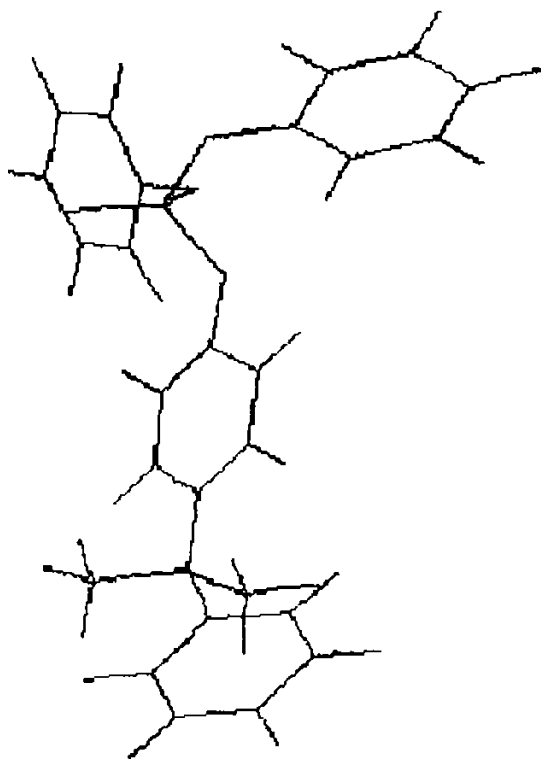


840

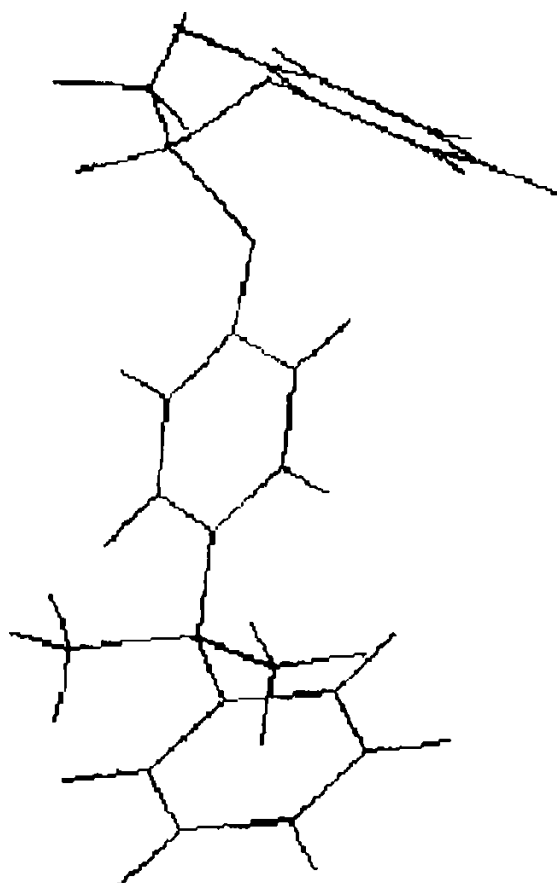


724

Figura V.4 (continuare)



8\_3



123

Figura V.4 (continuare)

Astfel, pentru construcția unui dimer, de exemplu, inelele **B** și **A** se pot suprapune în sensul acelor ceasornicului și în sens invers. Cele două moduri de suprapunere vor genera structuri de polimer "similare" cu situația de la polimerizarea etilenei monosubstituite: este vorba de structuri "echivalente" cu P.E. izotactică și sindiotactică. Rezultă că pentru fiecare structură studiată unitatea monomeră ar putea înainta în spațiu în cele două moduri rezultate mai sus. Trebuie menționat, de asemenea, că pentru molecula 4 fiind prezente două resturi O-fenil de tip **A**, există posibilitatea teoretică, ca la policondensare să rezulte continuarea lanțului polimeric de la unul sau celălalt O-fenil. Din acest motiv, pentru această moleculă, s-au trecut două valori  $\Psi$  în tabel.

Având toate elementele pentru construirea di(poli)merului, în cele ce urmează s-a trecut la studierea unor "dimeri" potențiali formabili la polimerizare.

### **V.3.3. STUDIUL CONFORMAȚIONAL PENTRU CÂȚIVA POTENȚIALI "DIMERI"**

Această parte a studiului s-a inițiat pentru a arăta că strategia de cercetare descrisă până acum conduce la rezultate fiabile din punct de vedere chimic. Trebuie demonstrat, în special, că principiul build-up (suprapunerea inelelor benzenice **B** și **A**) aplicat va conduce la structuri raționale în MOPAC. Dacă, la calculul unui dimer prin MOPAC, principalele unghiuri de torsiune din scheletul polimerului nu se modifică dramatic (în sensul că se conservă tipul de conformație), se consideră că se poate iniția un calcul MOPAC care să simuleze translația monomerului de  $n$  ori în spațiu (polimer).

În faza în care se află prezentul studiu s-au realizat calcule pentru "dimer" doar la moleculele 1 și 2. Cercetarea s-a efectuat doar la aceste structuri, din cauza capacității limitate a calculatoarelor pe care s-a realizat studiul. De fapt, versiunea MOPAC cu care s-a lucrat pe calculatoarele disponibile, permite doar introducerea a maximum 40 de atomi grei (sunt

considerați atomi grei, toți atomii, fără hidrogen). "Dimerii" moleculelor 3 și 4 ar depăși această condiție limitativă.

De asemenea, în etapa de față a studiului, lucrarea se ocupă doar cu acele structuri care au unghiuri  $\Psi$  între inelele fenilice **A** și **B** în jurul valorii  $0^\circ$ . Conformațiile care prezintă unghiuri  $\Psi$  foarte diferite de  $0^\circ$  se vor analiza într-o etapă ulterioară a cercetării.

În acest sens s-au studiat următorii conformeri: la molecula 1 - structura1\_1m; la molecula 2 - 310m; la molecula 3 - 537m și la molecula 4 - 724m.

Structurile de start pentru "dimeri" s-au obținut prin suprapunerea a două molecule "monomer" cu inelele fenilice **A** și **B**. Suprapunerea s-a realizat o dată, parcurgând atomii la ambele inele în sensul acelor ceasornicului și o dată, la unul din inele, în sens invers. În această etapă s-a folosit subprogramul "fit-mol" din pachetul COSMIC.

De la început a apărut evident că la molecula 1 și molecula 3 se poate construi doar un singur tip de dimer, pornind de la conformerii nominalizați mai sus.

"Dimerii" construiți prin suprapunere în sens invers acelor ceasornicului, de la conformerii 1\_1m și 537m au prezentat distanțe interatomice foarte mici (neverosimile chimic) între atomii depărtați în scheletul de bază al dimerului, dar apropiați în spațiu. Figurile V.5 și V.6 (două poziții pe ecran ale aceluiași "dimer") prezintă această situație, ultima evidențiind distanțele interatomice de  $1,32 \text{ \AA}$  și  $1,16 \text{ \AA}$  între doi atomi apropiați în spațiu. Acest mod de construcție al polimerului din "unități monomere" nu poate conduce la o structură cu sens chimic, dacă se păstrează unghiurile torsionale nemodificate în scheletul polimerului. Se demonstrează acest fapt prin construirea din acest dimer a tetramerului (Figura V.7.), care arată că pe lângă distanțele nefirești din punct de vedere chimic găsite la "dimer", mai apar și alte împiedicări sterice de netolerat într-o structură chimică. (vezi distanța de  $0,92 \text{ \AA}$ , evidențiată în figură).

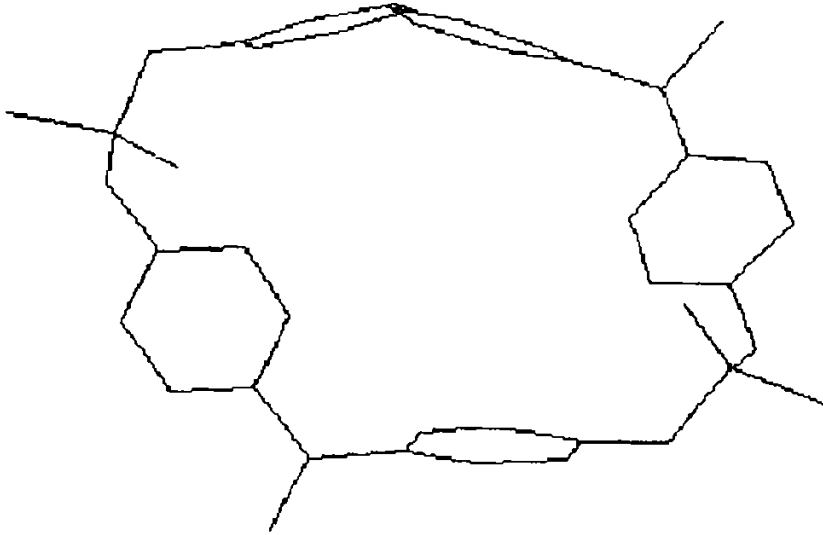


Figura V.5

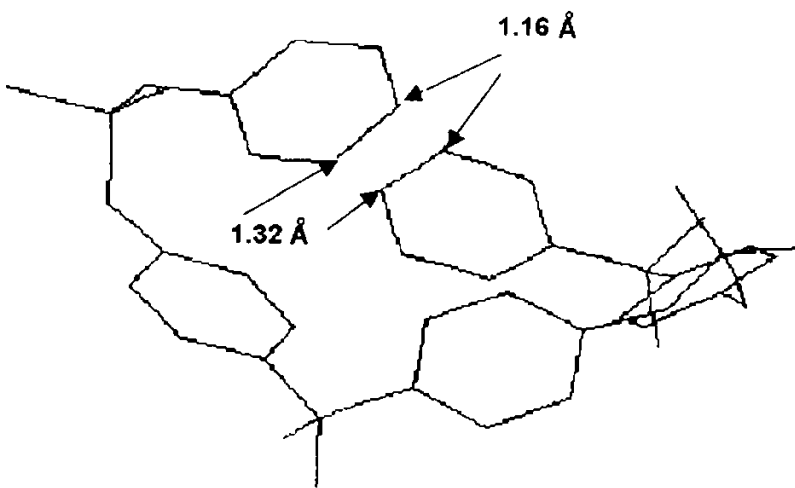


Figura V.6

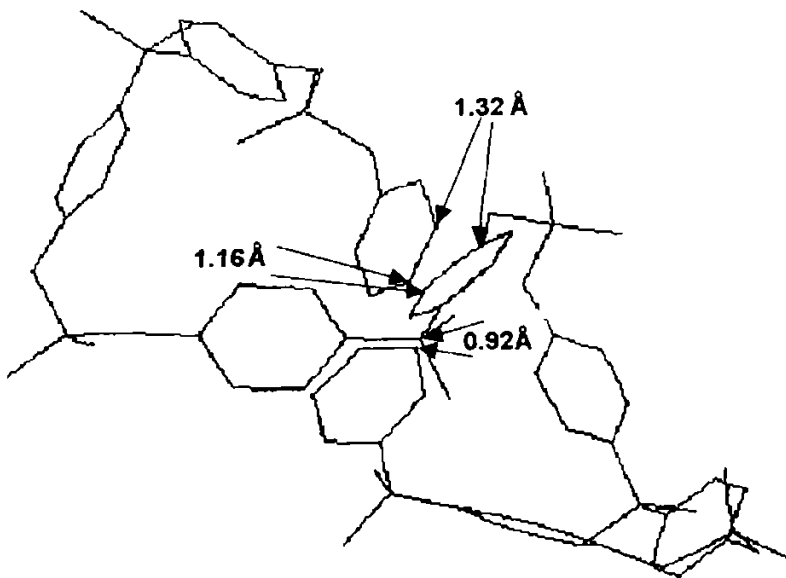


Figura V.7

În schimb, pentru conformerii 310m și 724m s-au putut construi două tipuri de "dimer" ("izotactic" și "sindiotactic"), care au prezentat conformații fiabile chimic.

Dintre cei 7 "dimeri" cu structură acceptabilă, ce se pot construi din "monomeri" s-au supus optimizării MOPAC (din motivele descrise mai sus, în legătură cu capacitatea de calcul a computerelor), cei rezultați din 1\_1m și 310m. "Dimerii" obținuți în urma rulării MOPAC s-au notat cu 1\_1d, 310 d și 310 d'. Rezultatele calculului cuantic s-au transformat în fișiere compatibile COSMIC și s-au analizat parametri geometrici obținuți. Unghiurile de torsiune importante pentru conformația scheletului dimerului, sunt trecute în Tabelul V.2.

Tabelul V.2. Unghiurile de torsiune definatorii pentru conformația scheletului în cazul dimerilor cercetați

MOPAC	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>	Ψ	ΔH <sub>f</sub> kcal/mol
1_1d	-50,2	-52,3	-93,3	-117,1	73,4	15,1	-243,733
	-51,0	-49,8	-92,8	-115,9	72,1		
310d	-56,2	-57,1	92,0	60,7	176,2	11,7	-34,5,047
	-54,2	-51,8	95,0	65,4	135,8		
310d'	-55,6	-54,1	94,0	64,6	173,2	21,2	-345,362
	-54,3	-51,8	94,9	65,1	171,6		

a<sub>1</sub> = C<sub>B</sub>'-C<sub>B</sub>-C-C<sub>C</sub>; b<sub>1</sub> = C<sub>B</sub>-C-C<sub>C</sub>-C<sub>C</sub>'; c<sub>1</sub> = C<sub>C</sub>'-C<sub>C</sub>-O<sub>C</sub>-P; d<sub>1</sub> = C<sub>C</sub>-O<sub>C</sub>-P-O<sub>A</sub>;  
e<sub>1</sub> = O<sub>C</sub>-P-O<sub>A</sub>-C<sub>A</sub> (notații similare cu cele de la Tabelul V.1.)

După cum arată valorile acestor unghiuri de torsiune din acest tabel, comparate cu conformerii similari din Tabelul V.1. (1\_1 m, 310 m) în scheletul "dimerului" s-au păstrat unghiurile diedre din "monomer". De asemenea, unghiul Ψ dintre planele inelelor aromatice de la capetele "dimerului" au rămas în apropiere de 0°. Se poate trage concluzia că dimerul se obține prin translația unității monomere cu conformația "conservată" a scheletului.

Această constatare permite trecerea la etapa următoare a cercetării: simularea polimerului cu ajutorul programului MOPAC.

### V.3.4. CALCULE MOPAC PENTRU POLIMERI

Prin metoda build-up descrisă anterior, pentru conformerii 1\_1 m, 310 m, 537 m și 724 m, s-a construit din "monomeri", "tetrameri" în scopul evaluării parametrilor geometrici definatorii pentru translația "monomerului" în spațiu. (vezi paragraful V.3.)

În Tabelul V.3. se prezintă valorile obținute pentru compuşii luați în lucru,

Tabelul V.3. Parametri geometrici definatorii pentru translația "monomerului" în spațiu

"Monomer"	$T_v$	$\beta$	$\tau$
1_1 m	8,54	124,4	141,5
310 m	9,52	82,4	-33,3
310m'	9,52	143,5	-169,2
537 m	8,48	125,0	-132,4
724 m	11,15	165,9	-11,4
724 m'	11,15	97,9	178,7

Cu ajutorul acestor date geometrice s-au construit fișierele input pentru calculele MOPAC. S-au folosit coordonate interne pentru polimer, conform instrucțiunilor Manualului MOPAC<sup>271</sup> (pagina 60).

Optimizarea geometrică pentru polimer s-a realizat utilizând aceleași cuvinte cheie MOPAC ca și pentru "monomeri". S-a stopat procesul de optimizare atunci când programul a afișat mesajele de terminare normală a procesului: "Herbert tests satisfied" sau "Peters test satisfied".

Rezultatele finale obținute pentru conformațiile studiate sunt prezentate în Tabelul V.4.

Tabelul V.4. Compararea datelor geometrice ale "monomerilor" cu datele obținute pentru polimeri

Compus	a	b	c	d	e	T <sub>v</sub>	β	τ
1_1m	"monomer"	-52,3	-93,7	-117,6	72,9	8,54	124,4	235,3
	polimer	-47,9	-90,0	-112,4	75,69	8,11	132,6	133,0
310m	"monomer"	-55,8	94,5	63,5	173,4	9,52	82,4	-33,3
	polimer	-56,2	93,2	60,2	144,9	8,13	23,1	-41,4
310m'	"monomer"	-55,8	94,5	63,5	173,4	9,52	143,5	-169,2
	polimer	-52,3	88,0	57,9	177,1	8,14	157,7	-159,4
537m	"monomer"	52,1	-129,9	116,3	-68,6	8,48	125,0	-132,4
	polimer	50,0	-112,1	109,5	-73,6	7,42	124,4	-128,1
724m	"monomer"	-54,1	127,1	-116,9	-68,8	11,15	165,9	-11,4
	polimer	-55,9	128,0	-173,9	-87,6	10,91	176,0	-19,4
724m'	"monomer"	-54,1	127,1	-176,9	-68,8	11,15	97,9	178,7
	polimer	-58,4	118,0	-157,2	-70,2	10,2	83,4	-162,3

a, b, c, d și e au semnificațiile conform tabelului V. 1.



Inspectând comparativ valorile unghiurilor de torsiune ale unităților monomere obținute, așa cum s-a descris în paragraful V.3.2., cu cele obținute din simularea polimerului prin calcule MOPAC, se constată că diferențele nu depășesc, în general, valorile tolerate în mod normal, în acest tip de calcule.

Clasele conformaționale de care aparțin "monomerii" se regăsesc în unitatea repetitivă din polimer. Se poate considera deci, ca o consecință a calculelor pentru polimer, că structura conformerului intrat în calcul, se păstrează la repetarea "celulei elementare" de  $n$  ori. În ceea ce privește parametri geometrici  $T_V$ ,  $\beta$  și  $\tau$  se observă o ușoară comprimare a vectorului  $T_V$  în simularea polimerului față de polimerul teoretic obținut prin tehnica build-up. În schimb, clasa de care aparțin unghiurile  $\beta$  și  $\tau$ , în linii mari, se conservă.

Având în vedere rezultatele de mai sus, se poate trece la "simularea" structurii polimerului, folosind monomerii obținuți în acest paragraf. S-a realizat această simulare pentru compușii studiați, până la nivel de tetramer, pentru a aprecia forma generală ("structura secundară" - vezi biopolimerii) pe care o adoptă scheletul polimerilor. Concluziile la care s-a ajuns sunt trecute în următorul paragraf.

## **V.5. FORMA GENERALĂ A POLIMERILOR REZULTAȚI DIN CONFORMERII DE START ANALIZAȚI**

### **V.5.1. Molecula 1, conformerul 1\_1 m**

Molecula 1, pornind de la conformerul 1\_1m, prezintă un singur tip de polimer. Tetramerul construit pe baza "unității monomere" și a datelor  $T_V$ ,  $\beta$  și  $\tau$ , calculate din simularea polimerului în MOPAC, se prezintă ca o spirală cu diametru destul de mic. În Figura V.8. se redă aspectul general al tetramerului, privit de-a lungul axei lungi, precum și lateral. Unitățile fosfonat sunt orientate spre exteriorul spiralei, iar fenilii se regăsesc, mai spre miezul spiralei.

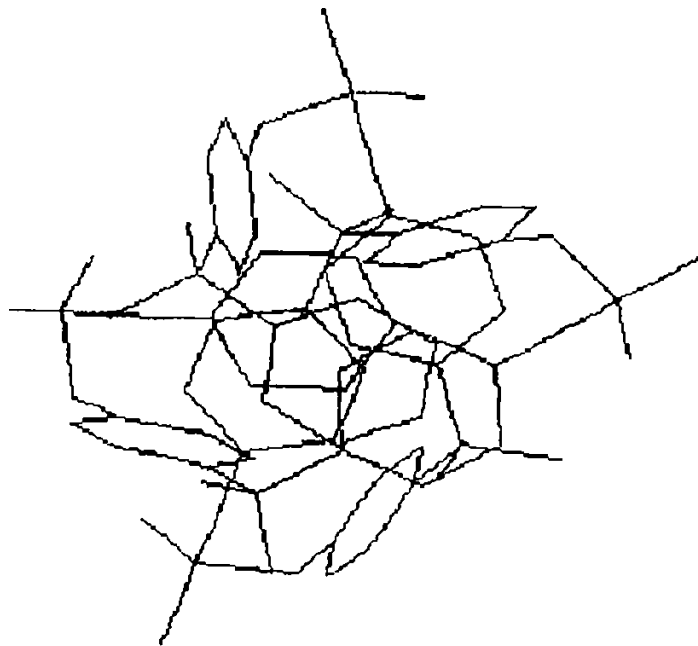


Figura V.8

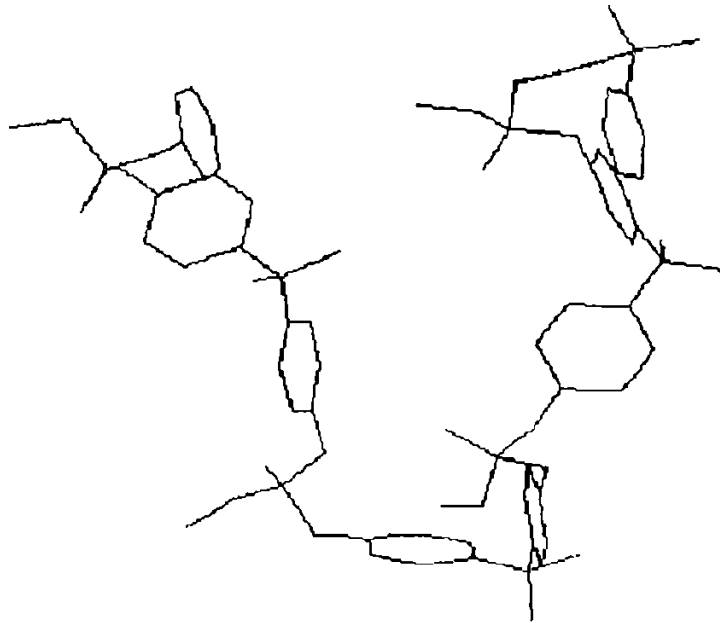
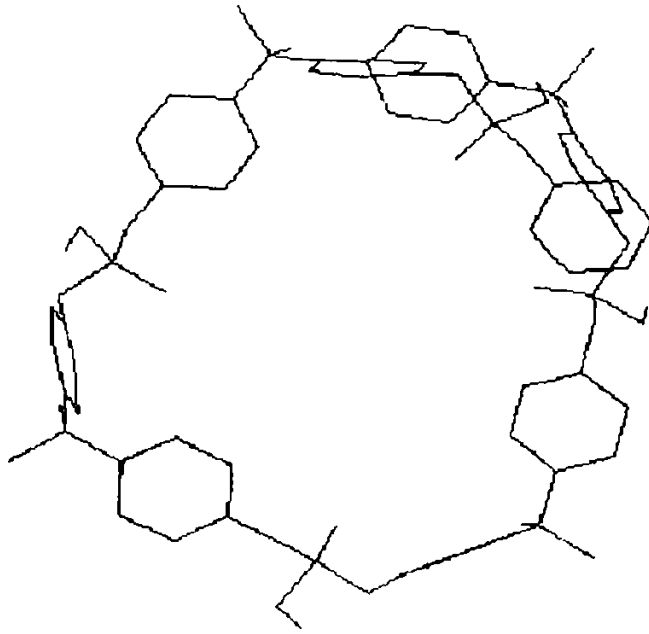


Figura V.9

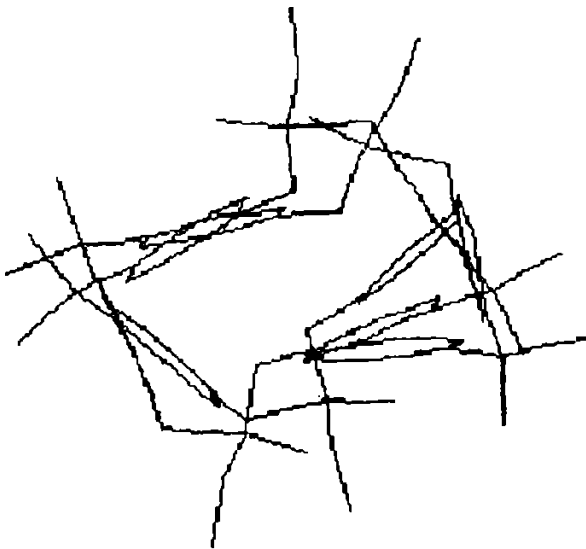
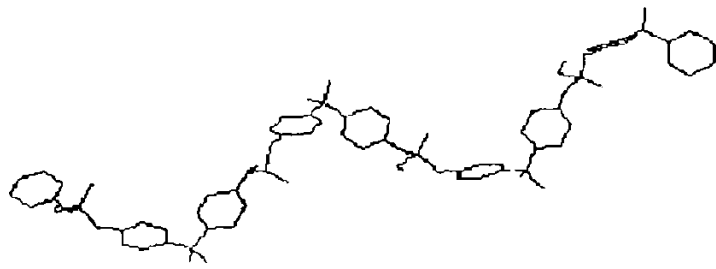


Figura V.10

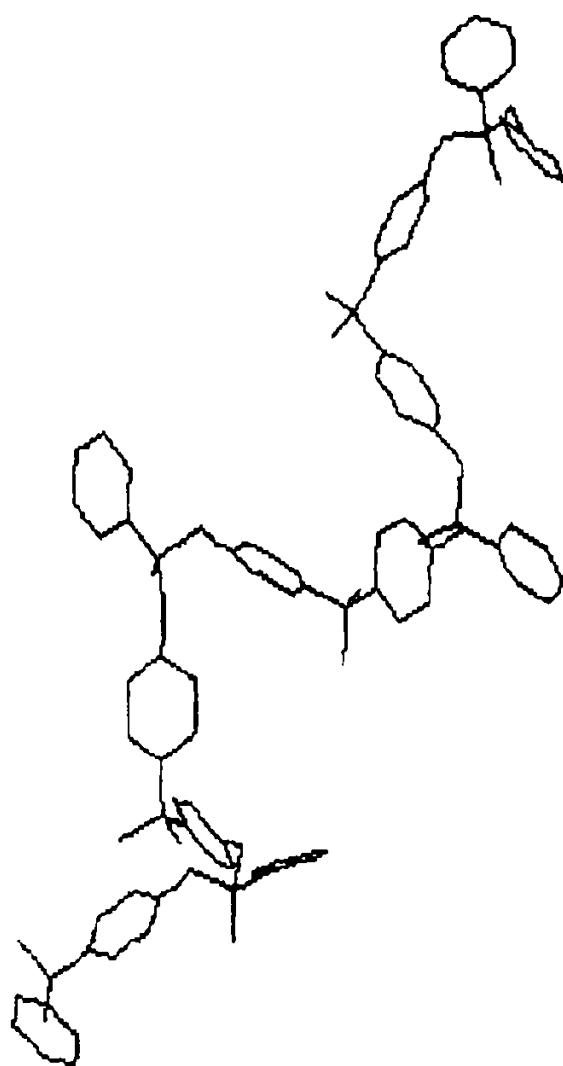
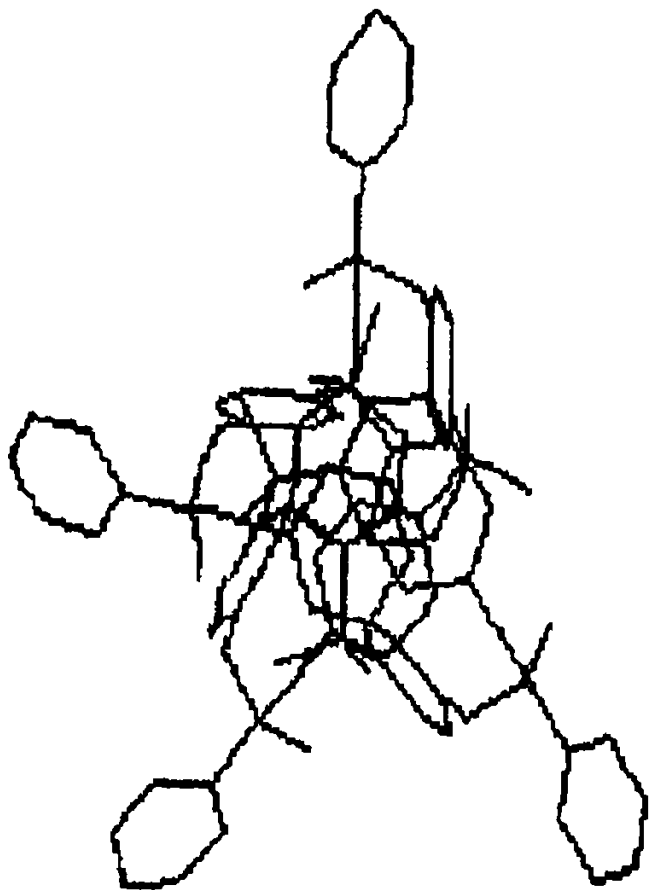


Figura V.11

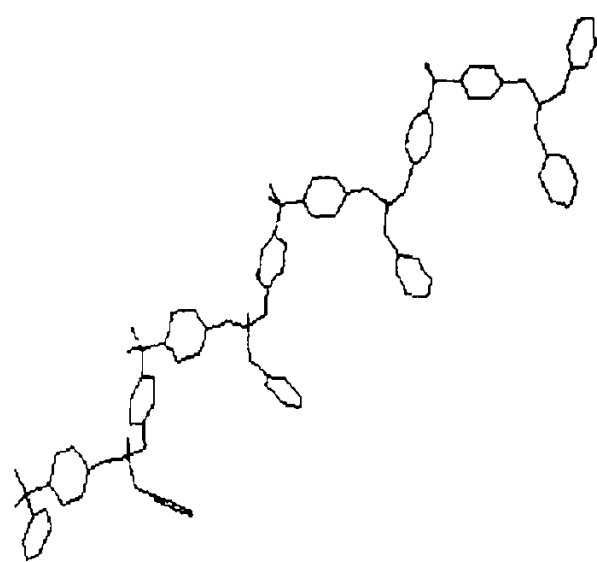


Figura V.11

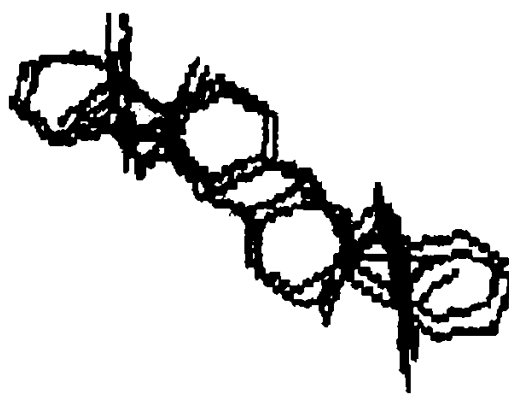
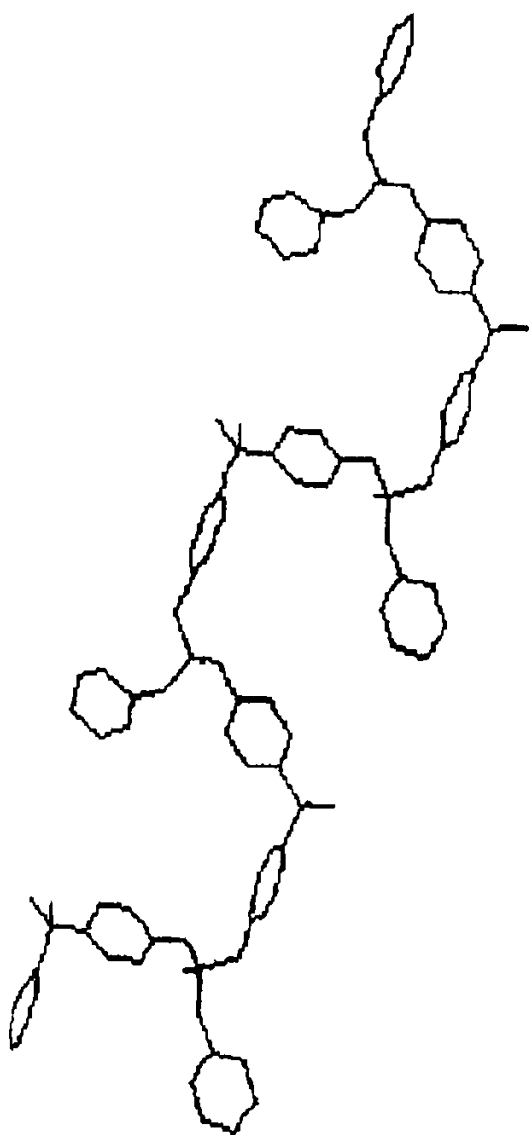


Figura V.13

În cazul biopolimerilor se presupune că unul din motivele pentru care grupările hidrofobe ale lanțului sunt "îngropate" în interiorul structurii (vezi ADN sau chiar proteine), iar cele polare sunt în exterior, este interacțiunea favorabilă a celor din urmă cu mediul "apos". Deși calculele realizate aici, presupun existența moleculei în stare de vid absolut, se pare că organizarea din biopolimeri se regăsește și în cazul studiat. Motivele par, însă, să fie mai degrabă de solubilitate conformațională, decât de interacțiuni cu mediul înconjurător.

### **V.5.2. Molecula 2, conformerul 310m**

În cazul cercetării conformerului 310m, s-au obținut două tipuri de polimeri (unul "izotactic" notat cu 310 și celălalt "sindiotactic", notat cu 310'), ambii de formă spiralată.

Figura V.9. prezintă aspectul general al tetramerului 310 privit de-a lungul axei mari a spiralei precum și lateral. Spirala obținută în acest caz este o spirală mai largă decât în cazul moleculei 1, având diametrul mai mare. Această formă face ca atât grupele fenilice, cât și cele fosfatice să prezinte suprafețe de contact mari spre exteriorul spiralei. Ipotetice contacte cu moleculele polimer vecine pot fi și polare și hidrofobe.

Polimerul (tetramerul) 310' este prezentat în Figura V.10, în aceleași poziții ca mai sus. Se remarcă forma generală spiralată, cu diametru mai mic, similar cu cea obținută la molecula 1. Deosebirea față de această moleculă ar fi aceea că grupele izopropilenice, ca și cele fosfat, sunt orientate spre exteriorul spiralei.

### **V.5.3. Molecula 3, conformerul 537m**

Construind tetramerul și reprezentându-l în poziții similare, ca și la moleculele anterioare, se obțin imaginile din Figura V.11. Polimerul se prezintă



în formă de spirală strânsă, cu diametru mic, ca și în cazul 1\_1 și 310'. Grupele fosfonat sunt și în acest caz spre exteriorul spiralei, fenilii din schelet fiind îngropați în interior. În schimb, fenilul fosfonat este amplasat în exteriorul spiralei, putând veni în contact cu mediu sau cu vecinii.

#### **V.5.4. Molecula 4, conformerul 724m**

În cazul acestor molecule, pornind de la conformația 724m, ca și la molecula 3, s-au obținut doi polimeri, unul "izotactic", notat cu 724 și unul "sindiotactic", notat cu 724'. Deosebirea esențială față de molecula 3 este că, ambele tipuri de polimeri de la această moleculă, sunt polimeri liniari și nu spiralați.

Figura V.12. prezintă cazul polimerului 724. Forma generală este liniară (foarte ușor curbată). Fenilii fosfat, respectiv cei care participă la construcția scheletului se găsesc de o parte și de alta a axei mari a polimerului. Din acest motiv, grupările fosfat sunt așezate mai aproape de axa mare și contactele cu vecinii și mediul par a fi preponderent, contacte hidrofobe, prin intermediul suprafețelor prezentate de inelele fenilice, respectiv gruparea izopropil.

Structura "sindiotactică" a polimerului 724' este redată în Figura V.13, văzută lateral și de-alungul axei mari. Polimerul modelat este aproape perfect liniar, cu grupări fosfat mai apropiate de axa lungă, cu contacte cu vecinii sau cu mediul, în special hidrofobe.

### **V.6.CONCLUZII DESPRINSE DIN ETAPA ACTUALĂ DE CERCETARE STRUCTURALĂ**

Este cunoscut că poli(alchilenfosfații) sunt intens cercetați în ultima perioadă<sup>181</sup> pentru că reprezintă potențiali "mimetici" ai unor biopolimeri sau oligomeri din organismele vii (acizi nucleici, acizi teicoici). Nu este, deci, surprinzător și confirmă corectitudinea strategiei de cercetare adoptate, faptul

că structura globală a celor mai multe molecule cercetate reamintește forma spiralată a biopolimerilor din aceeași clasă. M.Litowska<sup>186</sup> găsește că poli(1,3-propilenfosfatul) are o structură elicoidal spiralată, trăgând concluzia că ea este urmarea prezentei grupărilor fosfat protonate, care pot forma legături de hidrogen intramoleculare între unități fosfat consecutive în schelet. Polimerii studiați în această lucrare prezintă, în majoritatea lor, o structură elicoidală (tip spirală). În acest caz, însă, nu se poate invoca stabilizarea acestui tip de structură prin legături de hidrogen intramoleculare (gruparea OH lipsind (fosfonat), sau fiind esterificată (fosfați)). Unitatea bisfenolică din scheletul polimerilor studiați, fiind o grupare care se pare că îmbină "rigiditatea" (inelele benzenice necontorsionabile) cu "flexibilitatea" (gruparea propilidenică) permite formarea structurii denumită de M.Litowska "hypercoiled" fără contribuția stabilizatoare a unor forțe puternice, ca cele asigurate de punțile de hidrogen.

În aceeași lucrare a lui M.Litowska, variațiile de solubilitate (coloidală) în medii apoase, trecând de la oligomeri spre molecule cu grade de polimerizare mai mari, este explicată prin interacțiunile hidrofobe dintre lanțurile polimerice vecine. Faptul că la sinteza și separarea acestor polimeri s-a folosit, în lucrarea de față tocmai precipitarea lor din medii apoase, s-ar putea explica, în urma studiilor structurale, prin același caracter hidrofob pe suprafețe extinse de contact cu vecinii, pentru majoritatea moleculelor studiate.

## CONCLUZII GENERALE

Prezenta lucrare cuprinde contribuțiile originale realizate, privind aplicarea metodei de policondensare interfazică în sistem lichid-lichid sau gaz-lichid la obținerea unor polimeri cu fosfor, respectiv, polifosfonați și polifosfați.

Rezultatele experimentale obținute au fost concretizate într-un număr de 16 lucrări științifice, dintre care 13 lucrări publicate, 11 în țară și 2 în străinătate și 3 lucrări în curs de publicare, o lucrare urmând să apară în revista "Polymer", precum și 5 lucrări comunicate la diverse manifestări științifice în țară.

În sinteza polimerilor cu fosfor, respectiv a polifosfonaților și a polifosfaților prin policondensare interfazică lichid-lichid, au fost semnalate până în prezent doar date referitoare la obținerea acestor polimeri din fenildiclorfosfonat (fosfat) și dioli aromatici, în special hidrochinonă. Date de literatură referitoare la obținerea polimerilor cu fosfor prin policondensare interfazică gaz-lichid nu au fost semnalate.

Studiile efectuate prezentate în teză au fost orientate în următoarele direcții:

### ***1. Obținerea polifosfonaților și a polifosfaților prin policondensare interfazică în sistem lichid-lichid.***

1. S-a realizat sinteza unui număr de 47 polimeri care conțin fosfor sau fosfor și clor, prin procedeul policondensării interfazice lichid-lichid, dintre aceștia 19 nefiind obținuți până în prezent prin această metodă.

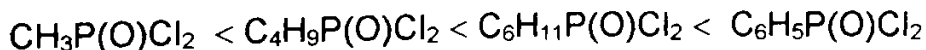
2. S-a remarcat că diolii alifatici folosiți (etilenglicol, 1,3-propandiol, *n*-1,4-butandiol) sunt neadecvați pentru acest tip de policondensare, obținându-se compuși lichizi cu viscozități inerente mici (0,10-0,15 dl/g), foarte greu de

analizat. Au fost realizate policondensări cu dioli de tipul dianolului 2,2 și IBD-ului, care au tot un OH alifatic, obținându-se mase moi, lipicioase cu viscozități inerente mai mari ca în cazul celorlalți dioli alifatici (0,30-0,40 dl/g) și mase molare de 4000-5000. O posibilă explicație ar consta în influența ciclurilor aromatice din molecula diolului.

3. Policondensările cu dioli aromatici conduc la rezultate net superioare (randamente mari 60-80%, viscozități inerente de 0,50-0,70 dl/g și mase molare de 8000-11000). Viscozitățile inerente, respectiv, masele molare mai mici obținute în cazul folosirii bisfenolului A se datorează împiedicărilor sterice posibile, care au un efect negativ asupra mobilității grupării OH. Aceleași efecte sterice se pare că sunt responsabile de scăderea viscozității inerente și în cazul rezorcinei, comparativ cu hidrochinona. S-a remarcat, de asemenea, că prezența atomilor de clor în molecula diolilor (bisfenol A tetraclorurat) duce la scăderea nucleofilicității diolului, precum și la apariția unui efect de ecranare a pozițiilor reactive, ceea ce are ca efect micșorarea vitezei de reacție și obținerea de polimeri cu viscozități, respectiv, mase molare mai mici.

4. Sintezele efectuate cu dicloralchilfosfonați (fosfați) conduc la rezultate inferioare celor efectuate cu diclorarilfosfonați (fosfați). Acest lucru se datorează afinității pentru apă mai mari a dicloralchilfosfonaților (fosfaților). Cele mai mici randamente (15-20%) și viscozități inerente (~0,30 dl/g) s-au obținut prin folosirea metildiclorfosfonatului, a cărui hidrofobicitate, exprimată prin log P, este foarte mică (log P = 0,88).

Efectele electronice, corelate în cazul policondensării interfazice, cu valorile logP calculate, justifică următoarea ordine de reactivitate:



Intercalarea unui atom de oxigen între fosfor și nucleul benzenic (de exemplu, în cazul fenildiclorfosfatului) conduce la scăderea caracterului electropozitiv al fosforului, datorită conjugării electronilor oxigenului cu cei ai nucleului benzenic, ceea ce are ca efect o scădere a vitezei de reacție. Acest lucru este în concordanță cu valorile viscozităților inerente ale polifosfaților sintetizați, care sunt mai mici decât ale polifosfonaților similari obținuți.

5. Policondensarea interfazică lichid-lichid este influențată de un număr mare de parametri, care trebuie corelați astfel încât să permită dirijarea procesului în condiții optime pentru sinteza propriu-zisă, și nu spre eventualele reacții secundare nedorite: hidroliza diclorurii fosfonice, a grupărilor P-Cl finale ale oligomerilor intermediari și a grupărilor ester-fosfonice din polimerul înalt molecular. Cei mai importanți factori studiați pentru reacția de policondensare interfazică lichid-lichid a ciclohexildiclorfosfonatului cu bisfenol A sunt:

*a. Mediul alcalin*

Sintezele au fost realizate în mediu bazic, baza folosită având un rol dublu: de a ioniza diolul și de a consuma acidul clorhidric generat în proces. S-a lucrat cu soluții tampon și cu baze de solubilitate diferită. Datele experimentale obținute au arătat că pH-ul mediului de reacție trebuie menținut constant, în domeniul 9 -12. Cele mai mari viscozități inerente (0,80 dl/g) au fost obținute prin folosirea unei baze cu solubilitate limitată în apă, respectiv Ba(OH)<sub>2</sub>. Viscozitățile inerente cele mai mari au fost obținute cu baze de concentrații 2,5-3 M, remarcându-se rezultate negative atât la concentrații prea mari de bază, cât și la concentrații prea mici.

*b. Temperatura de reacție*

Alături de influența mediului alcalin, temperatura de reacție s-a dovedit a fi unul dintre cei mai importanți factori. S-a lucrat la temperaturi scăzute ( $-5^{\circ}\div 0^{\circ}\text{C}$ ), pentru a nu fi favorizate reacțiile secundare de hidroliză. Lucrându-se la temperaturi joase, nu au loc eventuale reacții secundare datorate impurităților și de aceea nu se impune o purificare avansată a reactanților.

*c. Natura solventului*

Natura solventului joacă un rol hotărâtor în reacție. Alegerea de solvenți polari a fost motivată și de necesitatea solubilizării cationului catalizatorului de transfer din faza apoasă în faza organică. Cu toate acestea este dificil de realizat o corelație riguroasă între polaritatea solventului și randamentul în polimer, deoarece rolul solventului este foarte complex. Cele mai bune rezultate (randamente și viscozități inerente mari) au fost obținute cu solvenți alifatici halogenați. Datele experimentale obținute arată o

creștere a randamentului în polimer cu scăderea viscozității solventului utilizat. S-a încercat și determinarea unei corelații solvent-tensiune interfacială-masă molară, care nu poate fi însă generalizată.

#### *d. Raportul reactanților*

Cele mai bune rezultate au fost obținute la rapoarte nechimic moleculare și mai ales la exces de diclorură, respectiv CDF : BA = 2 : 1.

#### *e. Tipul de catalizator de transfer de fază*

S-a observat că folosirea catalizatorilor de transfer de fază (săruri cuaternare de amoniu sau fosfoniu) conduce la obținerea de polifosfonați cu randamente și viscozități inerente superioare celor obținute în absența lor. Dintre catalizatorii utilizați, cele mai bune rezultate au fost obținute cu bromură de tetrabutilamoniu (BTBA) și fosfoniu (BTBF).

#### *f. Agitarea*

Viteza de agitare s-a dovedit a fi un factor esențial în această policondensare interfazică lichid-lichid. Datele experimentale au scos în evidență influența pozitivă a creșterii vitezei de agitare (10000-12000 rot/minut) asupra viscozității inerente a polifosfonatului obținut, dar mai ales asupra randamentului.

#### *g. Timpul de reacție*

Unul din marile avantaje ale policondensării interfazice lichid-lichid constă în timpii de reacție mici (30-40 minute). Creșterea timpului de reacție peste 60 minute are ca efect o scădere a randamentului și viscozității polifosfonatului, probabil datorită intensificării reacțiilor de saponificare ale grupărilor ester-fosfonice din polimerul înalt molecular, ceea ce duce la degradarea sa.

h. Reacția de policondensare interfazică lichid-lichid pentru obținerea polifosfonaților poate fi considerată a avea loc în interiorul sau la interfața fazei organice. În sprijinul acestei afirmații a fost propus un mecanism de reacție pentru procesul studiat.

## ***II. Obținerea polifosfonaților și polifosfaților prin policondensare interfazică în sistem gaz-lichid***

1. Au fost sintetizați 42 polifosfonați (polifosfați), prin procedeul policondensării interfazice gaz-lichid a diclorurilor fosfonice (fosforice) cu dioli. Datele de literatură studiate nu menționează aplicarea acestei metode la obținerea polimerilor cu fosfor.

2. Ca și în cazul policondensării interfazice lichid-lichid, și în acest caz, policondensările cu dioli alifatici (1,3-propandiol, *n*-1,4-butandiol) au condus la obținerea unor substanțe lichide colorate, puțin viscoase și greu de analizat. Policondensările gaz-lichid realizate cu dioli cu OH alifatic, de tipul dianol 2.2 și IBD au condus la obținerea unor mase moi lipicioase, cu o viscozitate inerentă de 0,30-0,40 dl/g.

3. Policondensările realizate cu dioli aromatici nehalogenați sau halogenați (bisfenol A tetraclorurat) au condus la obținerea unor polifosfonați și polifosfați cu viscozități inerente (0,60-0,98 dl/g) superioare celor obținute prin folosirea diolilor alifatici (0,35-0,40 dl/g)

4. Cei mai importanți factori care influențează policondensarea interfazică gaz-lichid a ciclohexildiclorfosfonatului cu bisfenol A sunt:

### ***a. Mediul de reacție***

Datorită temperaturilor de reacție mult mai mari decât în cazul policondensării interfazice lichid-lichid, reglarea pH-lui mediului alcalin devine foarte importantă. Se impune cu strictețe menținerea unui pH alcalin, constant pe tot parcursul policondensării (pH = 12). Ca și în policondensarea lichid-lichid, viscozități mai mari (0,90 dl/g) au fost obținute prin folosirea unei baze cu solubilitate limitată în apă, respectiv Ba(OH)<sub>2</sub>, față de cazul folosirii bazelor solubile, respectiv a NaOH (0,68 dl/g). Concentrația optimă a bazei a fost de 1 M, concentrații inferioare sau superioare având un efect negativ. În sintezele efectuate cu dioli de tipul dianol 2,2 și IBD au fost folosiți și solvenți organici, viscozitățile polifosfonatului nefiind însă prea mari (0,30-0,40 dl/g). Viscozități



mai mari (0,55 dl/g) au fost obținut cu dimetilsulfoxid ca și solvent, dar randamentele în polimer au fost scăzute (15%).

#### *b. Temperatura de reacție*

Creșterea temperaturii de reacție s-a dovedit a avea o influență pozitivă asupra viscozității polifosfonatului, spre deosebire de policondensarea interfazică lichid-lichid, unde viscozități mari au fost obținute la temperaturi scăzute. Temperatura optimă de reacție este 50-55<sup>0</sup>C. Peste această temperatură, s-a observat o scădere a viscozității polifosfonatului, datorită intensificării reacțiilor de hidroliză.

#### *c. Timpul de reacție*

Polifosfonații cu viscozitățile inerente cele mai mari se obțin la timp de reacție de 50-60 minute. Peste acest interval de timp se observă o ușoară scădere a randamentului și viscozității polifosfonatului, explicabilă prin degradarea polimerului ca urmare a intensificării reacțiilor de saponificare a grupărilor ester-fosfonice din polifosfonatul obținut.

#### *e. Raportul reactanților*

Ca și în cazul policondensării interfazice lichid-lichid, rapoarte neunitare ale reactanților au condus la viscozități superioare ale polifosfonatului. Cele mai bune rezultate s-au obținut la un exces de diclorură fosfonică (CDF : BA = 2,7 : 1). Un exces prea mare de diclorură, sub o presiune constantă a amestecului gazos, poate conduce la creșterea timpului de reacție, favorizându-se, astfel, eventualele reacții secundare de hidroliză, care conduc la scăderea viscozității polifosfonatului obținut.

Prin urmărirea evoluției simultane a randamentului și viscozității polifosfonatului, funcție de diferiții parametri de reacție (temperatura de reacție, timpul de reacție, raportul reactanților) s-a observat că au fost obținuți polifosfonați cu viscozități inerente, respectiv, mase molare mari, doar la randamente mari, rezultate specifice sistemelor omogene și nu heterogene.

Viscozitățile inerente superioare obținute în cazul policondensării interfazice gaz-lichid (0,60-1,0 dl/g), față de cele obținute în sistem lichid-lichid (0,50-0,80 dl/g) recomandă utilizarea acestei metode. Policondensarea



gaz-lichid diferă și prin simplitate, de cea lichid-lichid, trebuind să fie îndepărtate doar eventualele impurități ionice (de exemplu NaCl) prin spălarea polimerului cu apă, în timp ce în policondensarea în sistem lichid-lichid intervine o fază în plus, destul de laborioasă și anume îndepărtarea solventului.

### ***III. Influența simultană a diferiților parametri de reacție asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului PCF obținut prin policondensarea interfazică gaz-lichid a CDF cu bisfenol A***

1. Au fost verificate rezultatele experimentale obținute prin policondensarea interfazică gaz-lichid a CDF cu bisfenol A, cu cele obținute prin folosirea unui program "Experimental Design", pe baza unui model experimental, rotitor centrat, compus de ordinul II.

2. A fost studiată influența simultană a diferiților parametri de reacție (timp de reacție, temperatură de reacție, concentrație NaOH, raportul CDF : BA) asupra randamentului și viscozității inerente a polifosfonatului obținut. Prin folosirea programului "Experimental Design" s-a urmărit și influența simultană a doi parametri asupra randamentului și viscozității polifosfonatului PCF. Au fost realizate, astfel, corelații interesante, pentru stabilirea condițiilor optime de reacție, care să favorizeze obținerea polifosfonatului cu viscozitățile și randamentele cele mai mari și nu eventualele reacții secundare de hidroliză. Rezultatele optime obținute sunt în concordanță cu cele experimentale, respectiv: timp de reacție 50-60 minute; temperatură de reacție 50°C; concentrație NaOH 1M și raport CDF : BA = 2,6 : 1. Corelarea datelor experimentale cu cele calculate de programul "Experimental Design" relevă că cea mai mare influență asupra randamentului și viscozității polifosfonatului PCF o au temperatura de reacție și concentrația de NaOH.

## **IV. Caracterizarea polimerilor cu fosfor sintetizați**

1. S-au reprezentat și analizat spectrele IR ale polimerilor sintetizați și s-a observat :

a. Poziția benzii caracteristice grupării P=O apare la polifosfonați la  $1250-1280\text{ cm}^{-1}$ , iar la polifosfați la  $1300\text{ cm}^{-1}$ . De multe ori vibrația legăturii P=O se suprapune cu cea a legăturii (P)-O-C(fenil).

b. Au fost identificate pozițiile grupării P-O-(C)(aromatic), care apare la  $950 - 920\text{ cm}^{-1}$  și este deplasată la  $910\text{ cm}^{-1}$  la compușii pe bază de bisfenol A tetraclorurat.

c. Gruparea caracteristică vibrației legăturii P-C(fenil) se suprapune în domeniul  $1435-1480\text{ cm}^{-1}$  cu vibrația caracteristică grupării C=C din nucleul benzenic.

d. S-a încercat stabilirea capetelor de lanț prin IR. Astfel, pentru unii polimeri au fost identificate benzile caracteristice legăturii P-Cl, la  $570\text{ cm}^{-1}$ .

2. S-au analizat deplasările chimice caracteristice pentru diolii și diclorurile fosfonice (fosforice) utilizați precum și pentru polifosfonații (polifosfații) obținuți, prin spectroscopie  $^1\text{H-RMN}$ , remarcându-se modificările care apar ca urmare a încatenării în polifosfonat sau polifosfat.

3. Masele molare ale polimerilor sintetizați au fost determinate pe un aparat "Evaporative light scatterig detector". Se remarcă masele molare superioare pentru polifosfoanații și polifosfații obținuți prin policondensare interfazică gaz-lichid, față de cele ale polimerilor similari obținuți în sistem lichid-lichid. S-a observat și faptul că polimerii obținuți cu dioli aromatici cu structură rigidă (1,5-naftalindiol) au mase molare foarte mari ( $10^6$ ).

4. S-a studiat în detaliu comportarea termică a polimerilor sintetizați, remarcându-se stabilitatea termică mare a acestor polimeri,

5. S-a determinat temperatura de vitrifiere,  $T_g$ , prin metoda calorimetriei diferențiale DSC, pentru o parte din polimerii sintetizați. S-a observat :

a. Polifosfonații și polifosfații sintetizați sunt materiale amorfe cu  $T_g$  destul de scăzut, datorită faptului că grupările fosfonilice măresc mobilitatea segmentelor lanțurilor polimerice și reduc astfel  $T_g$ -ul.

b. Prin introducerea unor dioli cu cicluri mai rigide (1,5-naftalindiol) se obțin polimeri cu  $T_g$  mai ridicat.

## ***V. Ignifugarea foliilor din PVC cu polimeri cu fosfor***

S-a urmărit ignifugarea foliilor din PVC (plastificate). Indiferent de destinația lor (confecții, marochinărie, papetărie, articole de uz casnic, industria electronică, agricultură etc) normele actuale impun ignifugarea lor.

a. S-a făcut un studiu al comportării termice a amestecului de PVC-polimer cu fosfor, remarcându-se o îmbunătățire a stabilității termice a PVC-ului ignifugat.

b. S-a realizat un studiu al caracterizării proprietăților fizico-mecanice ale foliilor din PVC ignifugate cu polimeri cu fosfor. Se remarcă faptul că polimerii cu fosfor în concentrații de 5% nu modifică proprietățile fizico-mecanice ale foliilor aditivate. Un procent mai mare (10%) nu este adecvat. Se observă că aditivarea cu polimer  $F_{16}$  (FDF+BATCI) conduce la modificarea unora din caracteristicile fizico-mecanice cerute de normele în vigoare.

c. S-a studiat comportarea la ardere a foliilor din PVC aditivate cu polimeri cu fosfor, prin metoda combustibilității elaborată prin NID 4301-1986. Din acest punct de vedere, cel mai indicat ignifugant este  $F_{16}$ , datorită prezenței în moleculă a două elemente cu proprietăți ignifugante, fosfor și clor. Acest ignifugant nu se recomandă însă a se folosi datorită faptului că înrăutățește alungirea la rupere, sub limitele admisibile. Folosirea celorlalți ignifuganți conduce la scăderea mare a vitezei de ardere a foliei, aceasta stingându-se practic după câteva secunde.

## **V. Analiza conformațională pentru o serie de polifosfonați, respectiv, polifosfați**

Această lucrare prezintă faza inițială a analizei conformaționale a unor polifosfonați și polifosfați. S-a încercat elucidarea structurii posibile a acestor polimeri, prin folosirea metodelor de mecanică moleculară și chimie cuantică. Etapele parcurse în acest studiu sunt următoarele:

1. Au fost aleși patru compuși macromoleculari, obținuți prin policondensarea bisfenolului A cu diferite dicloruri fosfonice (fosforice), respectiv:

- Molecula 1 (bisfenol A + metildiclorfosfonat)
- Molecula 2 (bisfenol A + metildiclorfosfat)
- Molecula 3 (bisfenol A + fenildiclorfosfonat)
- Molecula 4 (bisfenol A + fenildiclorfosfat)

2. În prima fază au fost identificați 20 de conformeri de energie joasă, pentru "unități monomere" ale compușilor studiați. Pentru aceasta s-a utilizat pachetul de programe COSMIC.

3. S-a trecut apoi la calcularea geometriei și energiei "monomerilor" cu ajutorul metodei cuantice semiempirice selectate, AM1, aleasă ca urmare a performanțelor ei satisfăcătoare în clasa de compuși studiați. Măsurătorile geometrice și manipularea pe computer a structurilor au fost asigurate prin facilitățile oferite de pachetul de modelare moleculară COSMIC, folosind permanent ca interfață între calculele cuantice și pachetul de modelare, un program de conversie a datelor (mopcos 2.1.)

4. Pentru toți cei 20 de conformeri s-a atins convergența, optimizându-se structurile corespunzătoare aranjamentului molecular de energie minimă.

5. Au fost măsurate toate unghiurile de torsiune determinante pentru construirea scheletului macromolecular din "unități monomere". Unghiurile găsite sunt realiste, valori similare regăsindu-se în datele de determinări de raze X pentru compușii organofosforici<sup>273</sup>, dar și în studii conformaționale realizate pentru fosfonați, prin aceeași metodologie<sup>270</sup>.

6. Au fost calculate cu MOPAC și căldurile de formare, observându-se că toate conformațiile luate în lucru sunt de energii apropiate.

7. S-a trecut apoi la realizarea unor calcule pentru "dimeri", doar pentru molecula 1 și 2, cercetarea urmând a fi continuată. Au fost studiate doar structurile care au unghiuri  $\Psi$  între inelele fenilice A și B în jurul valorii  $0^\circ$ .

8. Dintre cei 7 "dimeri" cu structură acceptabilă, ce se pot construi din "monomeri", au fost supuși optimizării MOPAC "dimerii" rezultați din structurile 1\_1 și 310. Din valorile unghiurilor de torsiune și ale unghiurilor  $\Psi$  dintre planele inelelor aromatice, se poate trage concluzia că dimerul se obține prin translația "unității monomere" cu conformația "conservată" a scheletului.

9. Au fost construiți tetramerii, prin metoda build-up, pentru "monomerii" 1\_1m, 310m, 537m și 724m.

10. Au fost evaluați parametri geometrici pentru translația "monomerului" în spațiu, respectiv: lungimea vectorului cu care se deplasează în spațiu o "unitate monomerică", unghiul dintre doi vectori consecutivi și unghiul diedru format de trei vectori consecutivi.

11. Cu ajutorul acestor parametri s-a optimizat geometria "unității monomere", pentru structura de polimer, în MOPAC (simularea polimerului în pachetul de programe MOPAC)

12. S-a realizat această simulare pentru a stabili forma generală a compușilor studiați, până la nivel de tetramer. Cu excepția conformerului 724m din moleculă 4, care este un polimer liniar, ceilalți conformeri sunt spiralați. Pentru conformerul 310m din molecula 2 s-au obținut două tipuri de polimer, respectiv izotactic și sindiotactic.

13. Forma și caracterul suprafeței de contact cu mediul sau cu moleculele vecine au condus la unele concluzii referitoare la solubilitatea acestor polimeri studiați, precum și la asemănarea lor cu structura biopolimerilor.

## BIBLIOGRAFIE

1. R.R.Hiendersinn, G.H.Wagner, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed. H.R. Mark, N.G.Gaylord, Interscience Publishers, J.Wiley and Sons, New York, **1967**, vol.7, p.2
2. E.D.Weil, *Flame - Retardant Polymeric Materials*, M.Lewin, S.Atlas, E.Pearce, Eds., Plenum Press, New York, , **1978**, vol.2, p.103
3. J.W. Lyons, *The Chemistry and Uses of Flame Retardants*, Wiley Interscience, New York,, **1970**, p.1078
4. R.Stanley, S.Standler, *Polymeric Syntheses*, Academic Press, New York, **1974**, p.367
5. J. Green, *Plastics Compounding*, **1984**, 7(7), 30
6. J.Green, *Plastics Compounding*, **1987**, 57
7. A.Factor, *J. of Chem.Ed.*, **1974**, 51(7), 453
8. E.D.Weil, *FRCA Meeting Orlando FL*, **1992**, 19
9. J.E.Kresta, K.C. Frish, *J.Cell.Plast.*, **1975**, 11, 69
10. J.J.Pitts, P.H.Scott, D.G. Powell, *J.Cell.Plast.*, **1970**, 5, 35
11. E.D.Weil, A.K.Jung, *Proc.3 rd. Eur. Conf. on Flamm. and Fire Ret.*, V.M.Bhatnager, Ed., Technomic Publ., Westport, CT, **1979**, p. 50
12. A.W.Burbow, C.F. Cullins, *Combust. Flame*, **1975**, 24, 217
13. J.Antion, *J. Fire and Flammability*, **1970**, 1, 239
14. E.D.Weil, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", W.Kuryla, A.J.Papa, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, **1975**, vol.3, p.186
15. C.P.Yang, T.M.Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1989**, 27, 2239
16. P.R.Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1974**, 18, 491
17. W.A. Morgan, "Advances in Fire Retardants", V.M.Bihtnager, Ed., Technomic Publ.Co., Wesport, CT, **1972**, vol.1, p.65
18. M.Lewin, S.M.Atlas, E.Pearce, "Flame - Retardant Polymeric Materials", Ed. Plenum Press - New York, **1975**, vol.1, p.50

19. E.D.Weil, *Proc. Int. Conf. on Fire Safety*, **1987**, 12, 210
20. A.B.Desphande, E.M.Pearce, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **1977**, 31, 257
21. S.Penczek, G.Lapienis, *Handbook of Polymer Synthesis, Part B*, Ed. H.R.Kricheldorf, Marcel Decker, New York, **1992**, p.1077
22. E.D.Weil, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol.11, Eds. Wiley & Sons., New York, **1988**, p.96
23. S.Iliescu, I.Manoviciu, G.Ilia, G.Dehelean, *Roum. Chem. Quart. Rev.*, **1997**, 5(6), 25
24. H.R.Allcock, *Chem.Br.*, **1974**, 10,118,
25. H.R.Allcock, *Angew. Chem. Int. End. Engl.*, **1977**, 16, 147
26. H.R.Allcock, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1986**, 6,101
27. J.A.Mikroyannidis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 691
28. J.K.Kallitis, A.K.Trolis, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **1986**, 31, 635
29. J.A.Mikroyannidis, *J. Polym. Sci; Part.A: Polymer Chem.*, **1988**, 26, 583
30. S.Iliescu, I.Manoviciu, G.Dehelen, G.Ilia, *Roum. Chem. Quart. Rev.*, sub tipar
31. R.H.Grubbs, L.C.Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93(12), 3062
32. E. Steininger, M.Sander, *Kunststoffe*, **1964**, 507
33. A.Borynec, B.Laszewicz, *J. Polym. Sci: Part A*, **1963**, 1,1950
34. J.Hambrecht, V.Munch, H.Naarmann, *Ger. Offen.*, 3,137,824, **1983**
35. R.S.Cooper, *Pat. S.U.A.*, 3,005,000, **1961**
36. F.J.F.Weich, H.R.Paxton, *J. Polym. Sci. Part.A*, **1965**, 3, 3439
37. S.Kobayashi, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1984**, 25(1), 255
38. K.Moedrituer, *Pat.S.U.A.*, 4,072,653, **1978**
39. S.Hashimoto, I.Furukawa, K.Veyamma, *J. Macromol. Sci. Chem. Part.A*, **1977**, 11(12), 2167
40. P.N.Son, G.Kleteka, *Pat. S.U.A.*, 4,472,548, **1984**
41. I.L.Valdisseri, I.Heckenbleikner, *Pat. S.U.A.*, 4,413,077, **1983**

42. G.Borisov, G.Teholakov, *Commun. Dep. Chem. Bulg. Akad. Sci.*, **1970**, *3*, 13
43. H.W.Coover, R.L.Mc.Connell, Pat. S.U.A., 3,271,329, **1966**
44. K.A.Petrov, E.E.Nifanteev, T.Lysenko, *Vysokomol. Soedin. Geterotsepnye*, **1964**, 170
45. A.Haven, Pat.S.U.A., 2,900,365, **1959**
46. V.I.Kirilovich, I.K.Rubotsova, E.Gefter, *Plast. Massy*, **1963**, *7*, 20
47. D.Israilova, L.A.Rodivilova, *Vysokomol. Soedin.*, **1966**, *8*, 1414
48. J.Pretula, K.Kaluzynski, S.Penczek, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 1797
49. G.Lapienis, S.Penczek, G.P.Gotsova, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1987**, *25*, 1729
50. G.Lapienis, S.Penczek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1990**, *28*, 1519
51. E.Gefter, *J. Gen. Chem. USSR*, **1961**, *31*, 876
52. D.Mohr, W.Herwig, W.Frass, Pat. S.U.A., 4,458,005, **1984**
53. H.J.Hatwood, N.K.Patel, *Macromolecules*, **1968**, *1*, 233
54. G.Sing, G.S.Reddy, J.C.Calahrese, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 5132
55. H.Coover, R.L.Mc.Connell, Mc.Call, *Ind. Eng. Chem.*, **1960**, *52*, 409
56. S.Percec, N.Natansohn, A.Gâlea, D.Dima, *Angew. Makromol. Chem.*, **1978**, *72*, 1
57. S.Percec, A.Natansohn, M.Dima, *Acta Polymerica*, **1979**, *30*, 708
58. A.Natansohn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *32*, 2961
59. O.Petreuș, F.Popescu, V.Baboriu, L.Rosescu, *J. Macromol., Sci. Chem.*, **1988**, *A25(8)*, 1033
60. D.R.Sheard, I.Fisher, Ger. Offen., 2,608,785, **1976**
61. O.Petreuș, F.Popescu, Pat. Rom., 63,976, **1978**
62. V.Korshak, I.Gribova, M.Andreeva, *Izvn. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1958**, 880
63. B.Helferich, K.Schmidt, *Chem. Ber.*, **1959**, *92*, 2051
64. T.Rabek, T.Prot, *Polimery*, **1962**, *7*, 171
65. K.Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, *28*, 1119
66. Yu.A.S, Ger.Appl., 2,639,745, **1977**



67. Y.Imai, *J.Macromol. Sci. Chem.*, **1981**, A15, 833
68. Y.Imai, H.Kamata, M.Kakimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 125
69. I.Manoviciu, S.Iliescu, G.Ilia, G.Dehelean, A.Căpriță, *Zilele Academice Timișene, Ediția IV*, Ed.Mirton, Timișoara, **1995**, p. 93
70. S.Iliescu, I.Manoviciu, G.Ilia, G.Dehelean, A.Căpriță, *Proceeding of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Edition, Arad, **1996**, 10, 82
71. S.Iliescu, I.Manoviciu, G.Ilia, G.Dehelean, A.Căpriță, *Proceeding of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Edition, Arad, **1996**, 10, 78
72. M.Schmidt, D.Freitag, Ger. Offen, 2,944,093, **1981**
73. T.Yvernault, O.Gutlton, C.R.Hebd, *Sceances Akad. Sci., Ser. C*, **1963**, 257, 1923
74. A.M.Reader, Pat. S.U.A., 3,932,566, **1976**
75. L.E.Elizande, N.P.Torres, C.J.Rodriguez, *Macromolecular Reports*, **1993**, A30, 295
76. H.Kricheldorf, H.Koziel, E.Witek, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1988**, 9, 217
77. E.Geffer, I.Rutbsova, Pat. USSR, 111889, **1958**
78. E.V.Kuznetsov, I.N.Faizullin, *Vysokomol. Soedin.*, **1964**, 2, 22
79. M.F.Sorokin, I.Manoviciu, *Materiale Plastice*, **1965**, 2, 266
80. M.F.Sorokin, I.Manoviciu, *Vysokomol. Soedin., Ser.B*, **1966**, 8, 444
81. A.Moisenko, O.Tchasnyk, I.Mashlyakovskii, *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, **1976**, 18, 612
82. E.Ahmed, *Nucl. Sci. Appl.*, **1981**, Ser.B(12-13), 52
83. M.Nielsen, Pat.S.U.A., 3,354,242, **1975**
84. V.I.Kodolov, I.Sopogova, I.Butina, *Vysokomol. Soedin, Ser.A*, **1968**, 10, 2541
85. V.Korshak, G.Gribova, M.Andreeva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1963**, 1095
86. S.Percec, F.Popescu, Pat. Rom., 64,155, **1978**

87. I.K.Rubotsova , E.Gefer, A.Yuldashev, *Plast. Massy*, **1961**, 3, 13
88. M.Schmidt, D.Freitag, L.Bottenbruch, K.Reinking, *Angew. Makromol. Chem.*, **1985**, 132, 1
89. D.Freitag, L.Bottenbruch, *Germ.Offen.*, 2,944,093, **1983**
90. E.Weil, *Pat. S.U.A.*, 4,086,303, **1978**
91. S.Percec, A.Nathanson, F.Popescu, M.Dima, *Polymer*, **1980**, 21, 89
92. S.Percec, F.Popescu, A.Nathanson, *Phosphorus Sulfur*, **1979**, 7, 149
93. K.S.Khim, *Pat. S.U.A.*, 3,389, 652, **1976**
94. J.Gloede, H.Gross, *J. Gen. Chem. USSR*, **1984**, 54(7), 1285
95. E.D.Weil, *From Proceeding of International Conference on the Safty*, **1989**, 12, 210
96. H.R.Kricheldorf, *Polym.Chem.Rev.Div.*, **1992**, 33(1), 447
97. H.R.Kricheldorf, M.Koziel, *New Polymeric Mat.*, **1988**, 1, 143
98. H.R.Kricheldorf, D.Lubbers, *Polymer*, **1993**, 34(7), 1516
99. P.Poisson, G.Sturz, *Polymer Bulletin*, **1979**, 1, 883
100. P.Poisson, G.Sturz, *Polymer Bulletin*, **1979**, 1, 897
101. E.D.Weil, *J.Fire Flammability*, **1974**, 1, 125
102. Y.A.Levin, G.B.Friedman, B.Ivanov, *Polym. Sci.*,**1975**, 17, 971
103. R.Gallacher, J.C.Hawa, *J. Polym. Polym. Symp.*, **1978**, 64, 329
104. W.A.Reeves, Y.B.Marguette, *J.Fire Retardant Chem.*, **1978**, 5, 65
105. V.A.Orlov, O.G.Tarakonov, *Sov. Plast.*, **1962**, 6, 20
106. K.Masuda, M.Tamita, *J.Fire Retardant*, **1976**, 3, 353
107. J.Muray, *J. Polym. Sci. Part C*, **1967**, 16, 1869
108. C.E.Schildknecht, *Allyl Compounds and Their Polymers*, Ed.J.Wiley and Sons, Inc., New York, **1973**, p.676
109. A.D.Toy, R.S.Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2191
110. A.D.Toy, L.V.Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **1958**, 40, 2276
111. L.M.Perentoko, P.Zaripov, N.Azerbaev, *Izv. Acad. Nauk. Kaz. SSR. Ser. Khim.*, **1969**, 8, 44 ; CA, 72,31926x, 1970
112. B.E.Ivanov, S.Krokhina, A.Levin, *Bull. Acad. Sci, USSR, Div. Chem. Sci.* **1972**, 12, 2698
113. M.Sander, W.Karo, *J. Macromol. Sci. Rev.*, **1967**, C1, 91

114. S.Penczek, L.Lapienis, P.Klosinski, *Phosphorus Sulfur*, **1986**, 27, 153
115. S.Penczek, T.Biela, P.Klosinski, G.Lapienis, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1986**, 6, 123
116. V.Korshak, V.Gribova, M.Andreeva, *J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1971**, 9, 2451
117. V.N.Sharov, A.Klebanski, B.Bartashev, *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, **1972**, 14, 653
118. V.N.Sharov, A.Klebanski, *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, **1973**, 15, 2453
119. T.Shimidzu, T.Hokozaki, T.Kagiya, *J. Polym. Sci. Part B*, **1965**, 3, 871
120. H.J.Harwood, N.Patel, *Macromolecules*, **1968**, 1, 233
121. W.Vogt, *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 3179
122. W.Vogt, R.Pfluger, *Makromol. Chem. Suppl.*, **1975**, 1, 97
123. T.Nishikubo, T.Iizava, T.Matsumura, *J.Polym. Sci., Part. A; Polym. Chem.*, **1989**, 27, 1975
124. T.Nishikubo, A.Kameyama, S.Minegashi, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2641
125. T.Nishikubo, A.Kamayama, S.Minegishi, *Macromolecules*, **1995**, 28, 4810
126. F.Millich, L.Lambing, *J. Polym. Sci., Part. A-1*, **1970**, 8, 163
127. F.Millich, L.Lambing, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 2155
128. F.Millich, C.E.Carrecher, *Macromolecules*, **1970**, 3, 253
129. M.Schmidt, M.Freitag, Pat. S.U.A., 4,481,350, **1984**
130. F.Popescu, O.Petreuș, S.Percec, I.Agherghinei, *1<sup>er</sup> Congrès International du Composés Phosphorés*, Rabat, **1977**, 307
131. F.Popescu, L.Rosescu, S.Percec, O.Petreuș, *Rev. Roum. de Chim.*, **1982**, 27(2), 291
132. J.C.Brosse, L.Fontaine, D.Derouet, S.Chairatanathavorn, *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 2329

133. L.Fontaine, D.Derouet, J.Brosse, *Eur. Polym. J.*, **1990**, 26, 857
134. L.Fontaine, D.Derouet, J.Brosse, *Eur. Polym.J.*, **1990**, 26, 865
135. L.Fontaine, D.Derouet, S.Chairatanavorn, J.C.Brosse, *Reactive Polymer*, **1993**, 19, 47
136. L.Fontaine, S.Chairatanavorn, D.Derouet, J.C.Brosse, *Eur. Polym. J.*, **1995**, 31(2), 109
137. F.Popescu, S.Percec, Pat. Rom. 71,009, **1980**
138. B.Malichenko, E.Sheludko, N.Rastorgueva, N.Galkina, *Sint. Fiz. Khim. Polim.*, **1975**, 15, 129
139. A.Munoz, J.Navech, J.Vives, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 3250
140. J.Navech, J.P.Vives, A.Munoz, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 2355
141. D.Derouet, T.Platti, J.C.Brosse, *Eur. Polym. J.*, **1986**, 22(12), 963
142. D.Derouet, T.Platti, J.Brosse, *Eur. Polym. J.*, **1987**, 23(9), 657
143. K.Sugiyama, K.Shirsihi, *J.Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **1990**, 28, 1983
144. K.Sugiyama, K.Shirsihi, K.Kato, *Polym. J.*, **1993**, 25, 103
145. K.Sugiyama, K.Makina, M.Morita, Y.Yoshimitsu, *J. of Polym. Sci.; Part. A : Polym. Chem.*, **1994**, 32, 2119
146. C.Fan, C.Mai, J.Xu, R.Zhuo., *Gaofenzi Tongxun*, **1985**, 1, 77; CA, 103,124022, 1985
147. Y.Inab, T.Renge, K.Takemoto, *Technol. Rep. Osaka Univ*, **1974**, 24, 1155; CA, 81,169901, 1974
148. C.Fan, C.Mai, H.Yu, J.Xiang, *Wuhan Daxue Xuchao, Ziran. Kexuerban*, **1985**, 2, 53 ; CA, 104, 168965, 1986
149. H.R.Kricheldorf, G.Schwarz, *Makromol. Chem.*, **1983**, 184, 475
150. H.R.Kricheldorf, Z. Zang, G.Schwarz, *Polymer*, **1982**, 23, 1821
151. H.R.Kricheldorf, H.Koziel, *J.Macromol. Sci. Chem.*, **1986**, A23(11), 1337
152. I.Tokazewski, Z.Szymek, W. Bednarski, *Makromol.Chem.*, **1964**, 75, 130
153. J.Baran, P.Klosinski, S.Penczek, *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 1903
154. K.Petrov, E.Nifatev, N.Lysenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **1961**, 31, 1709

155. R.A.Mc.Ivor, G.Mc.Carthy, A.Grant, *Can. J. Chem.*, **1956**, 31, 1819
156. H.Kolesnikov, O.Smirnov, E.Korovina, *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, **1967**, 9, 2246
157. E.Ruf, German Appl., 1,202,501, **1965**
158. E.D.Weil, Pat. S.U.A., 3,513,644, **1970**
159. E.D.Weil, Pat. S.U.A., 3,925,680, **1971**
160. S.A.Narang, *Tetrahedron*, **1983**, 39(1), 3
161. L.E.Bartsow, C.Groginsky, *Res.Dev.*, **1985**, 184
162. K.A.Charushnikov, M.Bulatory, S.Spasskii, *Tr. Inst. Khim. Ural. Nauchn. Tsentr. Akad. Nauk SSSR*, **1974**, 28, 53
163. S.Penczek, G.Lapienis, P.Klosinski, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 1309
164. K.Kaluzynski, S.Penczek, *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 2289
165. J.Pretula, K.Kaluzinski, S.Penczek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 1251
166. J.Baran, S.Penczek, *Macromolecules*, **1995**, 28, 5167
167. G.Lapienis, S.Penczek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15, 371
168. G.Lapienis, S.Penczek, *Macromolecules*, **1977**, 10, 1301
169. H.Yasuda, N.Sumitini, N.Nakamura, *Macromolecules*, **1981**, 14, 458
170. J.Libiszowski, K.Kaluzynski, S.Penczek, *J. Polym. Chem. Ed.*, **1978**, 16, 1275
171. K.Kaluzinski, J.Libiszowski, S.Slorukovski, S.Penczek, *Macromolecules*, **1976**, 9, 365
172. S.Sosnovski, J.Libiszowski, S.Slorukovski, S.Penczek, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1984**, 5, 239,
173. G.Lapienis, S.Penczek, *Macromolecules*, **1974**, 7, 166
174. J.Marjoral, F.Mathis, J.Vives, *Bull. Soc. Chim. Frances*, **1968**, 2, 4455
175. Y.Yamashita, *J. Polym. Sci., Symposium, J. Polym. Sci., Symposium*, **1976**, 56, 447
176. T.Schmidzu, T.Hakozaki, F.Fukui, *J. Polym. Sci. Part. B*, **1965**, 3, 381

177. S. Penczek, *Purre Appl. Chem.*, **1976**, 48, 363
178. S.Penczek, J.Libiszovski, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 1765
179. W.Vogt, R.Siegfried, *Makromol. Chem.*, **1976**, 177, 1779
180. K.Saegusa, K.Kobayashi, *Macromolecules*, **1977**, 10(1), 64
181. S.Penczek, P.Klosinski, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 48/49, 1
182. M.Littovska, A.Narebska, *Colloid Polymer Sci.*, **1984**, 262, 455
183. M.Litowska, *Proceeding of the third International Conference*, Ed. A.Pullman, V.Vasilescu, I.Packa, Union of Societies for Medical Sciences, Bucharest, **1985**, p.345
184. M.Littovska, *Colloid Polym. Sci.*, **1986**, 264, 352
185. M.Littovska, H.Dohler, *Colloid Polym. Sci.*, **1987**, 265, 106
186. M.Littovska, Atempzik, *J Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1987**, 2, 587
187. E.L.Geffer, "Fosfororganiceschie monomeri i polimeri", Ed. Akad. Nauk SSR, **1962**, p.251
188. F.W.Lichtenthalen, *Chem. Rev.*, **1961**, 61, 607
189. G.M.Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 75, 1763
190. K.Hayashi, *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 1753
191. W.Upson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1763
192. J.Furakawa, E.Kobayashi, T.Wakui, *J. Polym. Sci.*, **1980**, 12(5), 277
193. J.C.Frick, J.Weaver, M.Stansbury, *J. Polym. Sci.*, **1956**, 20, 307
194. S.L.Regen, P.Kirszensztejn, *Macromolecules*, **1983**, 16, 335
195. P.J.Madac, E.Marechal, *Adv. Polym. Sci.*, **1985**, 71, 153
196. T. Biela, P.Kubisa, *Makromol. Chem.*, **1991**, 192, 473
197. T.Biela, A.Nyk, P.Kubisa, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1992**, 60, 155
198. A.Nyk, P.Klosinski, S.Penczek, *Makromol. Chem.*, **1991**, 192, 833
199. A. Kameyama, S.Watanabe, E.Kobayashi, T.Nishikuko, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2307
200. A.Kameyama, Y.Yamamoto, T.Nishikuba, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1993**, 31, 1639
201. J.P.Schroeder, W.P.Sopelak, *J. Polym. Sci., Part A1*, **1970**, 47, 417

202. K.Chander, R.C.Anad, I.Vama, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1985**, A22(7), 1075
203. K.Varna, K.Chander, R.C. Anad, *J. Macromol. Sci.- Chem.*, **1985**, A22(8), 1075
204. R.Bogoczek, J.Surowiec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 4161
205. S.D.Alexander, M.Strand, D.Quillen, A.Walder, *Macromolecules*, **1985**, 18, 829
206. B.N.Laskorin, A.V.Kirsanov, N.Zhukova, N.G.Geshenko, *J. Appl. Chem. USSR*, **1984**, 57(1), 111
207. A.P.Khardin, O.Tuzhikov, S.Bondarenko, *Russ. Chem. Rev.*, **1983**, 52(7), 552
208. E.Bayer, R.Grathwohl, K.Geckela, *Angew Makromol. Chem.*, **1983**, 113, 141
209. K.Troev, A.Grozeva, G.Borisov, *Eur. Polym. J.*, **1979**, 15, 437
210. G.Borisov, K.Troev, *Faserforschung und Textiltechnik*, **1977**, 28, 623
211. A.K.Tsolis, Pat. S.U.A., 4,442,268, **1984**
212. W.J.Bickman, A.J.Turbak, *Cellulose Technology Research, ACS Symp.*, **1975**, Ser.10, 9
213. G.Borisov, S.Varbonov, B.Zaphirova, *Eur. Polym. J.*, **1974**, 10, 879
214. M.Sivriev, G.Borisov, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 4137
215. S.J.O'Brien, *Text. Res. J.*, **1970**, 621
216. D.M.Gallagher, *Text. Res.J.*, **1970**, 621
217. J.Solodor, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1971
218. M.Makosza, *Pure and Applied. Chem.*, **1978**, 43, 439
219. A.Zwierzak, *Synthesis*, **1976**, 305
220. A.Zwierzak, *Synthesis*, **1975**, 507
221. G.Ilia, R.Vâlceanu, A.Căpriță, M.Țugui, G.Dehelean, S.Iliescu, P.Șoimu, *Lucrările Sesiunii de Comunicări Științifice "Realizări tehnice și cultural-științifice pe meleaguri arădene"*, Arad, **1994**, 130
222. G.Ilia, A.Căpriță, G.Dehelean, S.Iliescu, P.Șoimu, *Proceeding of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Ed., Arad, **1996**, 10, 62

- <sup>223</sup> G.Dehelean, G.Ilia, R.Vâlceanu, S.Iliescu, P.Șoimu, *XI-International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCP-C-XI)*, Kazan, Rusia, **1996**, 159
- <sup>224</sup> G.Ilia, P.Șoimu, G.Dehelean, S.Iliescu, R.Vâlceanu, *XI-International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds (ICCP-C-XI)*, Kazan, Rusia, **1996**, 239
- <sup>225</sup> G.Ilia, A.Căpriță, G.Dehelean, S.Iliescu, P.Șoimu, *Proceeding of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Ed., Arad, **1996**, 10, 117
- <sup>226</sup> J.M.Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 93, 492
- <sup>227</sup> S.Yamagita, N.Takahashi, *J. Org. Chem.*, **1972**, 44, 1099
- <sup>228</sup> W.M.Sherington, *Polymer*, **1980**, 21, 791
- <sup>229</sup> C.Piecuchi, *Synthesis*, **1976**, 187
- <sup>230</sup> Y.Yamamoto, J.Oda, V.Inone, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2411
- <sup>231</sup> W.Tagaki, I.Inone, V.Vano, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2586
- <sup>232</sup> S. Iliescu, I.Manoviciu, G.Ilia, G.Dehelean, A.Căpriță, *Analele Universității Tehnice Oradea "Fascicola de Chimie"*, **1995**, 337
- <sup>233</sup> S. Iliescu, I.Manoviciu, G.Ilia, G.Dehelean, A.Căpriță, *Analele Universității Tehnice Oradea "Fascicola de Chimie"*, **1995**, 321
- <sup>234</sup> S. Iliescu, I.Manoviciu, F.Popescu, G.Ilia, G.Dehelean, L.Macarie, *Bul. Științ. al Univ. "Poitehnica" Timișoara, România*, **1997**, 42(56), 54
- <sup>235</sup> S. Iliescu, I.Manoviciu, F.Popescu, G.Ilia, G.Dehelean, L.Macarie, *Materiale Plastice*, sub tipar
- <sup>236</sup> B.Buchner, L.B.Lockhart Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 755
- <sup>237</sup> F.Bryner, A.J.Dietzler, *Fr.Pat.*, 1.313.309., **1963**
- <sup>238</sup> Program clog P 2.1, Biobyk Corp., S.U.A.
- <sup>239</sup> F.T.Gillan, H.G.Klorono, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 62
- <sup>240</sup> E.W.Washburn, *International Critical Tables*, Ed. Mc.Graw - Hill Book Co, Ink. New York, **1969**, vol.V, p.10 și 75 și vol. VII, p.24
- <sup>241</sup> N.V.Mikhailov, V.J.Maiboroda, S.Nikolaevna, *Vysokomol. Soedin.*, **1973**, 15, 982



242. N.V.Mikhailov, V.J.Maiboroda, S.Nikolaevna, *Vysokomol. Soedin.*, **1962**, 2, 991
243. R.F.Hudson, L.Keay, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1859
244. D.Israilova, R.B.Rodivilova, *Vysokomol. Soedin.*, **1965**, 7, 2089
245. A.Popa, S.Iliescu, G.Dehelean, *Analele Universității Tehnice Oradea, "Fascicola de Chimie"*, **1995**, 327
246. M Vlassa, M.Străjescu, M.Kezdi, F.Teodor, Cataliza prin transfer interfazic, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, **1983**, p.17
247. R.D.Edwards, R.D.Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1962**, 844, 16
248. L.Sokolov, *J. Polym. Sci.*, **1962**, 58, 1253
249. L.Sokolov, *Synthesis of Polymers by Polycondensation*, Israel, Program for Scientific Translation, Jerusalem, **1968**, 52
250. L.B.Sokolov, L.V.Turetskii, T.V.Kudim, *Vysokomol. Soedin.*, **1960**, 2, 1744
251. L.B.Sokolov, L.V.Turetskii, *Vysokomol. Soedin.*, **1965**, 7, 1997
252. L.B.Sokolov, L.V.Turetskii, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **1970**, 12, 971
253. Y.V. Sharikov, M.I.Fedotova, L.B.Sokolov, *Vysokomol. Soedin.*, **1973**, 15, 982
254. W.G.Coohran, G.M.Cox, "Experimental Design", N.Y.London, J.Wiley and Sons, **1968**
255. S.Iliescu, I.Manoviciu, F.Popescu, G.Ilia, G.Dehelean, *Polymer*, -sub tipar
256. R.Bacaloglu, C.Csunderlik, L.Cotarcă, H.Glatt, Structura și proprietățile compușilor organici, Ed. Tehnică, București, vol.I, **1985**
257. D.Purdela, R.Vâlceanu, Chimia compușilor organici ai fosforului și ai azizilor lui, Ed.Academiei RSR, 1965, p.33
258. R.R.Şaghidulin, A.V.Cemova, V.S.Vinogradova, F.S.Muhametov, Atlas de spectre IR ale compușilor organofosforici, Ed. Nauka, Moscova, **1984**
259. T.Volintiru, G.Ivan, Introducere în fizica-chimia polimerilor, Ed.Tehnică, București, **1980**, p.39
260. L.M.Lee, *J. Polym. Sci.*, **1964**, A1(2), 2859

- <sup>261</sup> J.H.Flyn, L.A.Wall, *J. Res. NNBS* 70, **1966**, 487
- <sup>262</sup> L.Reich, H.T.Lee, D.W.Levi, *J. Polym. Sci., B*, **1963**, 1, 535
- <sup>263</sup> W.A.Reeves, G.L.Drake Jr., R.M.Perkins, Fire resistant textile handbook, Technomic publishing Co., Westport, SUA, **1974**, p.51
- <sup>264</sup> M.W.Ranney, Fire resistant and flame retardant polymers, n.d.c. London
- <sup>265</sup> E.Wimmer, "Molecular modeling as integral part of chemical research", *Analisis* 6, **1995**, M12-M16, Anglia, **1974**, p.3-100, 114-156
- <sup>266</sup> A.R.Leach, "Reviews in Computational Chemistry" II, Lipkowitz, K.B., Boyb, D.B., Ed. VCH Publishers, New York, **1991**, p.1
- <sup>267</sup> Waltho, J.G.Vinter, A. Davis, D.H.Williams, *J. Comput. Aided. Mol. Des*, **1988**, 2, 31
- <sup>268</sup> A.Davis, H.Warrington, J. Vinter, *J. Comput. Aided. Mol. Des*, **1987**, 1, 97
- <sup>269</sup> J..P.Steward, *J. Comput. Aided. Mol. Des*, **1990**, 4, 1
- <sup>270</sup> Gh.Ilia, L.Kurunczi, P.Şoimu, Zilele Academice Timișene, mai **1995**, 201
- <sup>271</sup> J.J.P.Stewart, "MOPAC Manual", Ediția 6, F.J. Seiler Res. Lab.(U.S. Air Force Academy), **1990**, p. 6-4
- <sup>272</sup> J.G.Vinter, A.Davis, M.R.Saunders, *J.Comput.-Aided Mh.Des.*, **1987**, 1, 31
- <sup>273</sup> V.A.Naumov, L.v.Vilkov, Molekulyarnye Structurey fosfor-organicheskikh soedinenii, Nauka, Mosva, **1986**
- <sup>274</sup> Gh.Ilia, Teză doctorat, Univ. "Politehnica" Timișoara, **1996**, p.143