

Étude de Relation des Propriétés des Polyesters par de Methodes Informatiques

S. Funar-Timofei*, S. Iliescu*, G. Bandur**, L. Kurunczi***

* Institut de Chimie, Academie Roumaine, Timisoara, Bul. Mihai Viteazul 24, Roumanie, e-mail: timofei@acadicht.tm.edu.ro

** Université POLITEHNICA de Timișoara, Faculté de Chimie Industrielle et Génie de l'Environnement, 300006
Timișoara, Piața Victoriei 2, Roumanie

*** Université de Médecine et Pharmacie de Timisoara, Faculté de Pharmacie, Département de Pharmacie I, Timisoara,
P-ta E. Murgu 2, Roumanie

- paper presented at at The VIIIth French Romanian Seminary on Polymers, "Les polymères: des Matériaux Fonctionnels au cœur des Nouvelles Technologies", Grenoble 26-30.08.2007 -

Abstract: The flame retardants were introduced in the plastic materials to inhibit or control the combustion processes and to improve the burning or flame retardancy. The importance of the polymer structure on deciding the flammability has been reported in the literature. Knowledge of the relationships between the structure and the flammability is useful for developing the mechanism of flame retardancy and for predicting the flammability of polymers. This paper presents a study of structure-property relationships for a series of polyphosphate esters modeled by their monomers. The monomers were studied by molecular mechanics and quantum chemistry methods. The structural parameters were derived from the minimum energy structures thus obtained. The influence of structural descriptors on the flammability (expressed by the limited oxygen index) of polyphosphates was accomplished by regression methods. Information on the nature of structural descriptors that affect flammability is discussed.

Keywords: polyphosphates, the limited oxygen index, PLS, flammability

Abstract: Les ignifugants sont introduits dans les matériaux plastiques pour inhiber ou contrôler le processus de combustion et pour améliorer l'allumage ou l'exécution brûlante. L'importance de la structure des polymères décidant l'inflammabilité a été identifiée dans la littérature. La connaissance des relations entre la structure et l'inflammabilité est utile pour développer le mécanisme du retard de flamme et de prévoir l'inflammabilité des polymères. Cet article présente une étude de structure-propriété pour une série d'esters de polyphosphate modélisés par leurs monomères. Les structures de monomère ont été étudiées par la mécanique moléculaire et les méthodes de chimie quantique. Les paramètres structuraux ont été dérivés pour les structures de l'énergie minimale ainsi obtenues. L'influence des descripteurs structuraux calculés sur l'inflammabilité (exprimée par l'indice limiteur de l'oxygène) des polyphosphates a été accomplie par des méthodes de l'analyse régressionnelle. L'information sur la nature des descripteurs structuraux qui influencent l'inflammabilité est discutée.

Mots-clé: polyphosphates, l'indice de l'oxygène, PLS, inflammabilité

1. Introduction

Les ignifugants s'ajoutent aux matériaux plastiques pour inhiber ou supprimer le processus de combustion et pour améliorer les performances d'ignifugation et du brûlement. Un de plus connus paramètres de la capacité d'ignifugation des polymères, c'est l'indice de l'oxygène (LOI). Celui-ci exprime le pourcentage minimal de l'oxygène exigé pour soutenir la combustion. La capacité d'ignifugation des polymères commerciaux est devenue importante dans les dernières décennies [1]. Les polymères contenant du phosphore, des halogènes et d'azote sont les plus employés en tant que polymères commerciaux ignifugants. Parmi eux les polymères d'arylazo ont l'excellente stabilité thermique et aussi de bonnes propriétés d'ignifugation [2].

Études antérieures n'ont pas été rapportées sur le comportement d'ignifugation des esters polyphosphates [3]. On s'est attendu à ce que l'introduction des groupes conjugués azoïques apporte des propriétés favorables, comme on peut citer: la solubilité, la stabilité thermique et une basse inflammabilité. Cet ouvrage présente une étude de structure-propriété dans laquelle la propriété-cible est la valeur LOI [3], pour une série de polyphosphates (I) modélisés par leurs monomères. Les structures monomériques ont été étudiées par la mécanique moléculaire et par les méthodes de chimie quantique. Les paramètres structuraux ont été ainsi obtenus pour les structures d'énergie minimale. L'influence des descripteurs structuraux calculés pour les polyphosphates sur la capacité d'un faible brûlement (exprimée par l'indice de l'oxygène) a été modélisée par la méthode PLS (projection en variables latentes) [4].

2. Méthodes

La définition de la propriété cible et des structures moléculaires

La structure moléculaire 3D des polyphosphates a été construite à l'aide du paquet de programmes ChemOffice [5] et a été optimisée énergétiquement en employant le champ de forces MM2. Le programme MOPAC [6] a permis les calculs orbitaux moléculaires qui soient appliqués aux conformations d'énergie minimale obtenus par des calculs de mécanique moléculaire. Ainsi, les structures d'énergie minimale résultées, ont été optimisées avec le hamiltonien semiempirique PM3 [7].

L'indice de l'oxygène (LOI) [4] a été employé comme variable dépendante. Les descripteurs moléculaires (voir le tableau 1) ont été obtenus pour les structures moléculaires monomériques. Les descripteurs constitutionnels, d'aromaticité, empiriques et fonctionnels, comme: Ms (état électrotopologique moyen), RBF (fraction de liaison rotatable), nCaH (nombre de atomes du charbon

aromatique non substitué C (sp²)), nCIC-le nombre d'anneaux, nBnz-nombre des anneaux de type benzénique, nR06-nombre des anneaux de 6 membres, MW-poids moléculaire ont été calculés avec le programme Dragon [8].

Méthode PLS (Projection en Variables Latentes)

Les projections aux structures latentes (PLS) représentent une technique de régression pour modéliser la relation entre les facteurs dépendants et les réponses indépendantes.

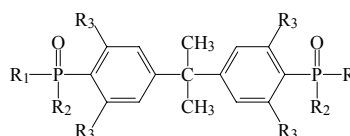


TABLEAU 1. Descripteurs moléculaires des polyphosphates

No	R ₁	R ₂	R ₃	nCIC	nCaR	nBr	U _i	LOI
1	OCH ₃	OC ₆ H ₅	H	4	6	0	4.6	0.31
2	OCH ₃	4CH ₃ -OC ₆ H ₄	H	4	8	0	4.6	0.27
3	OCH ₃	4OCH ₃ -OC ₆ H ₄	H	4	8	0	4.6	0.30
4	OCH ₃	4NO ₂ -OC ₆ H ₄	H	4	8	0	4.6	0.31
5	OCH ₃	4Br-OC ₆ H ₄	H	4	8	2	4.6	0.37
6	OCH ₃	OCH ₃	H	2	4	0	3.7	0.30
7	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	2	4	0	3.7	0.30
8	OC ₃ H ₇	OC ₃ H ₇	H	2	4	0	3.7	0.29
9	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	2	4	0	3.7	0.28
10	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	2	4	0	3.7	0.27
11	O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	H	2	4	0	3.7	0.28
12	OCH ₃	OC ₆ H ₅	Br	4	10	4	4.6	0.50

La régression de PLS est une technique statistique avec des traits d'analyse des données, qui lie un bloc de variables de réponse à un bloc de variables explicatives [9]. La méthode de PLS conduit aux modèles stables, corrects et fortement prédictifs même pour les descripteurs corrélés [10].

La méthode de PLS décrit la matrice X des descripteurs chimiques du set d'enseignement en utilisant les types de modèles de principaux composants. (PC) :

$$x_{ik} = \bar{x}_k + \sum_{f=1}^F p_{fk} \cdot t_{if} + e_{ik} \quad (1)$$

où \bar{x}_k représente la moyenne de la variable k, p_{fk} - le chargement de la variable k dans la dimension (facteur) f, t_{if} - la variable latente du composant i et e_{ik} - les résiduels [11]. La relation entre les descripteurs chimiques et les données biologiques du set test est décrite par un modèle linéaire avec variables latentes:

$$y_i = \bar{y} + \sum_{f=1}^F b_f \cdot t_{if} + e_i \quad (2)$$

où \bar{y} représente la moyenne de la variable y et b_f le coefficient dans la relation intérieure de PLS entre y et la variable latente t_f .

Les calculs de PLS ont été réalisés avec le programme de SIMCA [SIMCA P, version 9.0; Umetrics AB: Umeå, Sweden].

3. Résultats et discussions

Les polyphosphonates ont été trouvés pour être éteignant automatiquement dans la nature comme les autres polymères phosphoreux. [12]. La présence des atomes de phosphore dans la structure de polyphosphonates est considérée à être importante pour leur capacité d'ignifugation. De même, la présence des anneaux aromatiques contribue à la capacité d'une faible inflammabilité de ces polymères grâce à leur capacité de former de cendre pendant la brûlure. La présence des anneaux hydrocarbures saturés dans les polyphosphonates diminuent leur capacité de faible brûlure,

respectivement leurs valeurs de LOI. Des valeurs élevées de LOI ont été observées à l'effet synergétique des atomes de phosphore et de brome contenus dans les polymères [13]. Les composés phosphoriques contenant d'halogène sont ignifugants grâce à leur capacité d'extinction dû aux radicaux libres.

On a obtenu un modèle PLS bon au point de vue statistique, ayant les suivantes caractéristiques: nombre d'observations: 12, nombre de descripteurs : 47, 3 composants principaux, $R^2X(\text{CUM})=0.689$, $R^2Y(\text{CUM})=0.969$, $Q^2(\text{CUM})=0.807$ où $R^2Y(\text{CUM})$ représente la somme cumulative des carrés de toute la variable y expliqués par tous les composants principaux extraits et $Q^2(\text{CUM})$ est la fraction de la variation totale du y qui peut être prévu pour tous composants principaux extraits.

Pour le modèle final PLS les coefficients de régression ont été transformés fonction des variables originales et les valeurs de VIP (l'influence de la variable sur la projection) [4], qui résumant l'importance des variables de x dans le modèle (voir le tableau 2) ont été calculées. Ont a considéré seulement les valeurs VIP plus grands que 1.0.

TABLEAU 2. Valeurs de VIP (influence de la variable sur la projection) et les coefficients de régression du model PLS final*

Descripteur*	Coeff[3]	VIP[3]	Descripteur*	Coeff[3]	VIP[3]
nBr	0.17	1.89	Ui	-0.02	1.01
AMW	0.13	1.64	MW	0.13	1.45
Mp	0.09	1.45	nCIC	-0.02	1.02
Mv	0.08	1.37	nCIR	-0.02	1.02
nCaR	0.04	1.13	nC	-0.001	1.07
RBF	0.19	1.27	nR06	-0.02	1.02
nCaH	-0.04	1.02	nBnz	-0.02	1.02

* Dragon [5] notation de descripteur

Des valeurs de VIP de la plupart des descripteurs significatifs calculés pour le modèle finale PLS, ont été obtenus plusieurs traits structuraux importantes pour la capacité ignifugante des polymères. Un nombre plus grande d'atomes de brome (nBr) présentent dans la molécule a été favorable pour la capacité ignifugante des polymères (en concordance avec [13]). Le caractère aromatique des polymères (décrit par: ARR, nCaH, nCIC, nBnz, nR06, Ui) a diminué les valeurs de LOI. Une flexibilité polymérique plus grande (RBN, RBF) est favorable pour la capacité d'ignifugation du polymère.

Ainsi, une dimension moléculaire (décrit par: MW, AMW, MR, Mv) plus élevée augmente les valeurs de LOI des polymères.

4. Conclusions

On a présenté une étude structure-propriété appliqué à une série de polyphosphates modelés par leurs monomères. On a obtenu de bonnes corrélations avec les valeurs de LOI avec la méthode de PLS. Un nombre plus grand d'atomes de brome présent dans la molécule est salubre pour la capacité d'infugation des polymères. Le caractère aromatique des polymères a diminué les valeurs de LOI. Une flexibilité élevée des polymères et une dimension moléculaire élevée des polymères est favorable pour la capacité d'infugation des polymères.

RECONNAISSANCE

Nous remercions Monsieur Dr. Erik Johansson (Umetrics, Suède) pour sa bonté de nous fournir l'accès au paguet de programme SIMCA. Ce projet a été soutenu financièrement par Le Ministère D'Education, la Recherche et de la Jeunesse – l'autorité Nationale pour la Recherche Scientifique – convention du grant : 66GR/2007.

BIBLIOGRAPHIE

- Liaw, D.; Wang, D.-W., *Reactive & Functional Polymers*, **1996**, *30*, 309.
- Annakutty, K. S.; Kishore, K., *Polymer*, **1988**, *29*, 756.
- Annakutty, K. S.; Kishore, K., *Polymer*, **1988**, *29*, 1273.
- Eriksson, L.; Johansson, E.; Kettaneh-Wold, N.; Wold, S., *Umetrics AB, Umeå, Sweden*, **2001**, p.94-97
- ChemOffice 6.0, CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, U.S.A.
- MOPAC 6.0, QCPE program (1991), No. 455
- Stewart, J. J. P., *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209.
- Dragon 2.1-2002, Talete SRL, Milano, Italy.
- Wold, H., Partial Least Squares, in Kotz, S. and Johnson, N. L. (Eds.), *Encyclopedia of Statistical Sciences*, Vol. 6, Wiley, New York, **1985**, p. 581-591.
- Höskuldsson, A., *J. Chemometrics*, **1988**, *2*, 211.
- Hellberg, S.; Wold, S.; Dunn III, W.J.; Gasteiger, J.; Hutchings, M.G., *Quant. Struct.-Act. Relat.*, **1985**, *4*, 1.
- Roy, S.; Maiti, S., *J. Polym. Mater.*, **2004**, *21*, 39.
- Ohlemiller, T.J.; Rogers, F.E., *J. Fire Flamm.*, **1978**, *9*, 489.