

Catalyse par Tranfert Interphasique Inverse. La cinétique de la Polycondensation par CTII du Dichlorophosphate de Phényle avec Bisphénol A

S. Iiescu*, G. Bandur**, N. Plesu*

* Institut de Chimie de l'Académie Roumaine de Timisoara, Rue Mihai Viteazul 24, 300223 Timisoara, Roumania

** Université "Polytechnica" Timisoara, Faculté de Chimie Industrielle et l'Ingénierie du Milieu, Piața Victoriei 2, 300006 Timisoara, Roumania

- 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: This paper has done a study of the reaction kinetics of the polycondensation of phenylphosphonic dichloride (DPP) with bisphenol A in order to optimize the parameters of response and to determine the mechanism of the inverse phase transfer catalysis (CTII). The kinetic mechanism of the synthesis of polyphosphonate by CTII of DPP with bisphenol A was studied by detecting bisphenolate concentration in the aqueous phase by UV spectroscopy. The reaction of bisphenolate with DPP in organic phase is the critical step for the reaction.

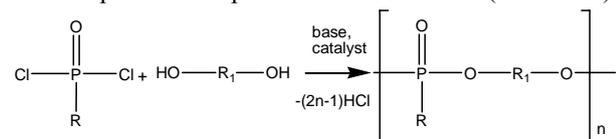
Abstract : Cette ouvrage a réalisé un étude cinétique de la réaction de polycondensation du dichlorophosphate de phényle (DPP) avec bisphénol A en vue d'optimiser les paramètres de réaction et pour établir le mécanisme de la réaction catalyse par transfert interphasique inverse (CTII). Le mécanisme de cinétique de la synthèse de polyphosphonate par CTII du DPP avec bisphénol A a été étudié par la détection de la concentration du bisphénolate en phase aqueuse par spectroscopie UV. La réaction du bisphénolate avec DPP en phase organique représente l'étape déterminante pour la vitesse de réaction.

1. Introduction

Les matériaux polymériques ayant du phosphore en chaîne de type polyesthèrephosphoniques et polyesthèrephosphoriques se sont remarqués par des propriétés spéciales, surtout la résistance au feu, la plasticité, des propriétés lubrifiantes, de bonnes propriétés physico-mécaniques, la stabilité thermique, mais aussi comme biopolymères dégradables dont on utilise en médecine biologie ou agriculture.[1-4]

Le but de l'ouvrage dérive par l'implémentation d'originales recherches concernant l'élaboration d'une nouvelle méthode nonemployées jusqu'au présent dans la chimie des polymères, c'est à dire la catalyse par transfert interphasique inverse (CTII). [5]

Les rélevantes avantages qui les assure cette méthode sont la simplicité et la vitesse d'agitation très petite. Pour établir le mécanisme de la réaction CTII, on réalise un étude cinétique de la réaction de polycondensation du dichlorophosphate de phényle (DPP) avec bisphénol A en vue d'optimiser les paramètres de réaction. (réaction 1)



R = C₆H₅ (DPP) R₁ = C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄ (BA)

Le mécanisme de cinétique de la synthèse de polyphosphonate par CTII du DPP avec bisphénol A a été étudié par la détection de la concentration du bisphénolate en phase aqueuse par spectroscopie UV.

La proposition du mécanisme de la cinétique

Le système de la polycondensation par CTII du DPP avec BA, système biphasique: solvant- CH₂Cl₂/ NaOH 1M; catalyseurs de transfert de phase inverse:chlorure de triéthylbenzyle ammonium (CTEBA), est présenté en Schéma 1.

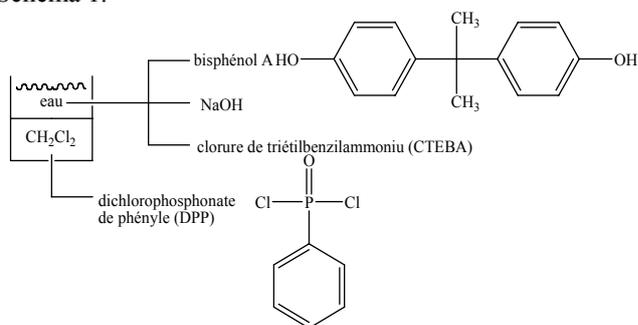


Schéma 1. La polycondensation par catalyse par transfert interphasique inverse

Les équations 1-4 sont dérivées du bilan des matériaux, énergétiquement et les équations de vitesse pour les cinétiques chimiques:

$$-\frac{1}{\text{Sorg}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = k_{Bw} (C_B - C_{Bw}) = k_{B0}(C_{B0} - C_{Bc}) \quad (1)$$

$$-\frac{1}{V_{\text{org}}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_{Be} \quad (2)$$

$$C_{\text{Baq}} = H_B \cdot C_{B0} \quad (3)$$

à partir des équations (1), (2) et (3) on obtient les équations:

$$C_{Bw} = C_B - \frac{kC_A C_{Bc}}{a_i k_{Bw}} \quad (4) \quad \text{et} \quad -\frac{1}{V_{org}} \frac{dN_B}{dt} = kC_A$$

$$\frac{1}{H_B + \frac{kC_A H_B}{a_i k_{B0}} + \frac{kC_A}{a_i k_{Bw}}} C_B \quad (5)$$

Dans ce système, le mélange de réaction réside des concentrations équimoléculaires des monomères en phase organique et aqueuse:

$$C_A = \frac{V_{wat}}{V_{org}} C_{BPA} \quad (6)$$

La substitutions de l'équation (5) et de l'équation (6), donne l'équation (7).

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{V_{wat}}{V_{org} a_i k_{Bw}} + \frac{V_{wat} H_B}{V_{org} a_i k_{B0}} + \frac{H_B}{k C_{BA}}} C_B \quad (7)$$

à partir de la réaction du bisphénolate avec l'agent de

K

transfert $\text{ONa}(C_{BA}) + \text{QCl} \rightleftharpoons \text{OQ}(C_B) + \text{NaCl}$

est dérivée l'équation (8): $C_B = K C_{BA} [\text{QCl}] \quad (8)$

$K[\text{QCl}]$ c'est une constante k pour le système thermodynamiques. Ce pour cela que la suivante relation pour $C_{BA}/-r$ vs. $1/C_{BA}$ devient:

$$\frac{C_{BPA}}{-dC_{BA}/dt} = \frac{V_{wat}}{V_{org} a_i B_w} + \frac{V_{wat} H_B}{V_{org} a_i k_{B0}} + \frac{H_B}{k C_{BA}} \quad (9)$$

Les abréviations employées en équations:

C_{BA} = la concentration du bisphénolate en phase aqueuse; N_B = môle du composé coordonné: bisphénolate et CTEBA; C_B = la concentration du composé coordonné: bisphénolate et CTEBA en phase aqueuse; C_{Bw} = la concentration du composé bisphénolate et CTEBA diffusé à l'interface de la phase aqueuse; C_{B0} = la concentration du composé bisphénolate et CTEBA diffusé à l'interface organique; C_{Bc} = la concentration de l'équilibre du composé coordonné du bisphénolate avec CTEBA en phase organique; C_A = la concentration moyenne du DPP en phase organique; k_{Bw} = le coefficient de transfert de masse du composé coordonné du bisphénolate et CTEBA en phase aqueuse; k_{B0} = le coefficient de transfert de masse du composé coordonné du bisphénolate et CTEBA en phase organique; k = la constante de réaction chimique du composé coordonné bisphénolate et CTEBA avec DPP; $H_B = C_{Bw}/C_{B0}$; V_{org} = le volume de la phase organique; V_{wat} = le volume de la phase aqueuse; S_{org} = l'aire de la surface des gouttes formées de la phase organique; $a_i = S_{org}/V_{org}$

Le mécanisme cinétique de la polycondensation CTII a été déterminé de la concentration du bisphénolate en phase aqueuse par la spectroscopie UV.

2. La partie expérimentale

La courbe de calibrage du spectromètre UV

Les solutions des étalons sont préparés avec des concentrations connues, par exemple:

4,565 g bisphénole A, 2 g NaOH et 0,137 g CTEBA sont dissolus en 500 ml eau déionisée pour donner une solution aqueuse de bisphénolate 0,04 M. Après, la solution est diluée avec certaines quantités d'eau déionisée pour obtenir des diverses solutions aqueuses étalon ayant les concentrations entre $0,125 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Puis, les solutions aqueuses étalon sont détectées à l'aide d'un spectromètre UV pour déterminer les degrés d'absorbition à 280 nm. Ainsi on a obtenu la courbe de calibrage pour les degrés d'absorbition fonction de la concentration du bisphénolate.

La polycondensation CTII

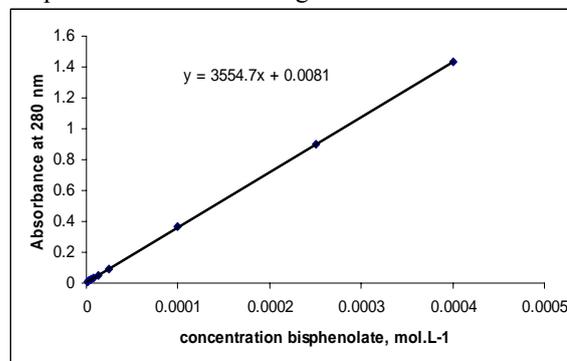
Le bisphénol A est mélangé avec des rapports précis de NaOH et CTEBA et puis est dissolu en l'eau déionisée pour donner 500 ml solution aqueuse, qui est agitée 30 minutes à 1000 rpm. Dans un ballon de 2 l ayant 4 cols de colonne on prépare 200 ml solution organique ayant des quantités équimoléculaires de PPD et CH_2Cl_2 . La solution aqueuse est ajoutée rapidement à la solution organique, spécifiquement CTII. 10 ml épreuve sont périodiquement pris à chaque 5 minutes. Les couches sont séparées en deux phases. La couche supérieure est diluée à l'aide d'eau pour donner des solutions à l'intérieur de la courbe de calibrage. Ces solutions aqueuses diluées ont été détectées à l'aide d'un spectromètre UV pour déterminer les degré d'absorbition à 280 nm.

La substitution de la concentration du bisphénolate fonction du temps a été réalisée employant les courbes de calibrage.

3. Résultats et discussions

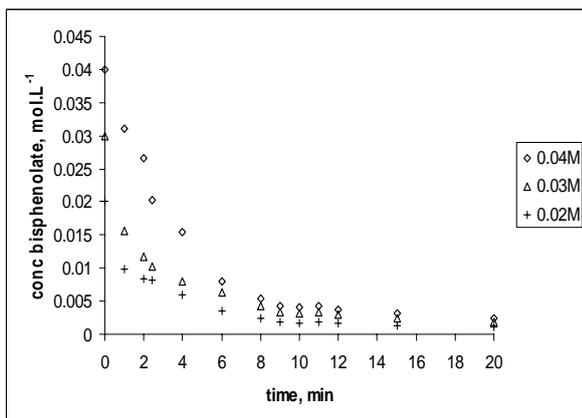
Confirmation du mécanisme cinétique

La courbe d'étalonnage pour les degrés d'absorbition à 280 nanomètre fonction de la concentration du bisphénolate a été réalisée par la détection des solutions aqueuses à l'aide de la spectrométrie UV. La Figure 1.



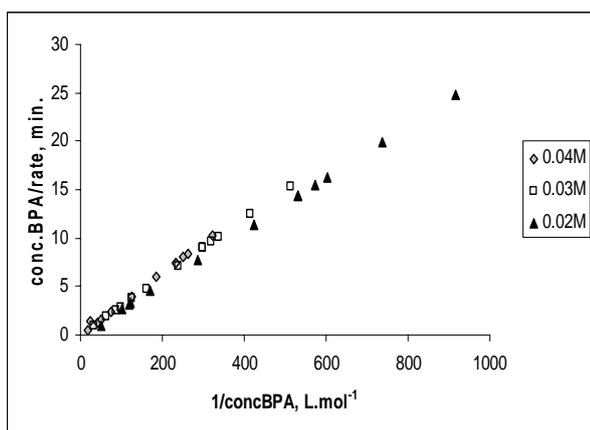
La Figure 1. La courbe d'étalonnage du degré d'absorbition UV à 280 nanomètre fonction de la concentration de bisphénolate

Le changement de la concentration du bisphenolate en phase aqueuse fonction de temps est montré sur la Figure 2.



La Figure 2. Le changement de concentration de bisphenolate fonction de temps pour différentes concentrations initiales du bisphenol A ; [T/l]= 0.05M, CTEBA =0.0685 g; [BA]0= 0.04M, 0.03M, 0.02M

La courbe - de $dCBPA/dt$ fonction $CBPA$, montrée sur la Figure 3 a été calculée à partir des données obtenues à partir de la Figure 2.



La Figure 3. La courbe de $CBPA/r$ " fonction $1/CBPA$ pour différentes concentrations initiales du bisphenol A

En raison de la coïncidence du rapport linéaire entre CBA/r " fonction $1/CBA$ on a conclu que le mécanisme cinétique en ce cas peut décrire d'une manière satisfaisante la réaction pour le système de la polycondensation CTII du bisphenol A et du dichlorophosphate de phényle. Cela signifie que, la réaction a lieu dans la partie de la phase organique.

4. Conclusions

Le mécanisme de cinétique de la synthèse de polyphosphonate par CTII du DPP avec BA a été étudié par la détection de la concentration du bisphenolate en phase aqueuse par spectroscopie UV. Le mécanisme comprend trois étapes:

1. Le transport du bisphenolate en phase aqueuse;
2. Le transport du bisphenolate vers l'interface suivi par son transport en phase organique.
3. La réaction du bisphenolate avec DPP en phase organique.

La réaction du bisphenolate avec DPP en phase organique représente l'étape déterminante pour la vitesse de réaction.

REMERCIEMENTS

L'ouvrage a été réalisé dans le projet CNCSIS 102 GR/25.05.2007

BIBLIOGRAPHIE

1. Liaw D.J., Chen P.S., *Polymer*, **1996**,36, 4491
2. Zhao Z., Wang J., Mao H.Q., Leong K.W., *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **2003**, 55, 483
3. Gupta A., Lopina S., *Polymer*, **2004**, 45(14), 4653
4. Kortstee G.L., Appeldoorn K.J., Bouting C.F., van Niel E.W., *Biochemistry*, **2004**, 65(3), 332
5. Iliescu S., Ilia G., Pascariu A., Popa A., Plesu N., *Polymer*, **2006**, 47(19), 6509