

Hibridi aminofosfonat polimer-silice obținuti *via* sinteza „one-pot” a polisulfonei funcționalizate cu aldehydă

ADRIANA POPA^{1*}, ECATERINA AVRAM², VASILE COZAN², AURELIA PASCARIU¹, VIORICA PÂRVULESCU³

¹ Institutul de Chimie, Bdul. Mihai Viteazul, Nr. 24, 300223 Timișoara, România

² Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Aleea Grigore Ghica Vodă, Nr. 41A, 700487, Iași, România

³ Academia Română, Institutul de Chimie Fizică “I.G. Murgulescu”, Spl. Independentei, Nr. 202, 060021, București, România

The paper deals with the synthesis of aminophosphonate polymer-silice hybrid. In the first step chloromethylated polysulphone was chemically functionalized with aldehyde groups by direct oxidation with DMSO, followed by “one-pot” reaction of polysulphone aldehyde with diphosphite and (3-aminopropyl) trimethoxysilane.

Keywords: aminophosphonate groups, polysulphone, “one-pot” reaction

Poli(arilen eter)sulfonele sunt polimeri amorfii cu o stabilitate termică bună și cu proprietăți termoplastice performante datorită stabilității legăturii difenileter și prezenței unității difenilsulfonă în catena principală [1]. Polisulfonele aromatice (PSF) ocupă un loc important în obținerea de membrane, datorită unor proprietăți importante pe care le au: transparență și rezistență mecanică bună, o stabilitate termică înaltă, astfel că procesul de degradare a polimerului începe în jur de 5-600°C, o temperatură de tranziție sticloasă ridicată (195°C), precum și o stabilitate bună chimică și hidrolitică la variații bruște de pH [2-4]. Modificarea chimică a acestor polisulfone poate fi o cale de îmbunătățire a solubilității și a hidrofilității [5], de asemenea, le poate crește reactivitatea prin introducerea unor grupe funcționale noi pe catena principală, ceea ce va permite desfășurarea altor reacții. Funcționalizarea polisulfonelor se poate realiza prin halometilare [6-10], sulfonare [11,12], nitrare [13-15] și prin introducerea unor grupe funcționale ca -COOH [16,17], -F [18], -CF₃ [19] și grupe alifactice nesaturate [20].

Această lucrare aduce ca noutate obținerea hibridului polisulfonă aminofosfonat - silice prin sinteza „one-pot”, într-o primă etapă obținându-se polisulfona funcționalizată cu grupări aldehydice prin reacția de oxidare cu dimetilsulfoxid.

Partea experimentală

Reactivi

Polisulfonă clorometilată (produs de sinteză, 7,07% Cl, GS= 0,98), carbonat acid de sodiu (Reactivul p.a.), alcool metilic (Reactivul p.a.), alcool etilic (Reactivul p.a.), dimetilsulfoxid (Fluka, p.a.), tetrahidrofuran (Fluka, p.a.), dietilfosfit (Fluka, 90%), dimetilfosfit (Fluka, 98%), 3-aminopropiltrimetoxisilan (Fluka, 97%).

Obținerea polisulfonei funcționalizate cu aldehydă (PSF CHO)

Într-un balon de 100 ml cu 3 gătuiri (prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și termometru) s-au introdus 1,5 g polisulfonă clorometilată (7,07% Cl, GS= 0,98) în 50 mL DMSO (dimetilsulfoxid) și apoi se adaugă cantitatea de carbonat acid de sodiu astfel încât să se realizeze un raport molar de grupări clorometil : NaHCO₃ = 1:2. S-a lucrat la temperatura de 130°C timp de 12 h.

După terminarea timpului de reacție amestecul de reacție a fost turnat într-un volum de apă sub agitare.

Polimerul precipitat a fost filtrat, spălat cu metanol și uscat la 40 °C timp de 24 h.

Obținerea hibridului polisulfonă aminofosfonat-silice prin sinteza „one-pot”

Într-un balon de 50 mL cu 3 gătuiri (prevăzut cu: agitator, refrigerent ascendent și termometru) s-au introdus 15 ml solvent (tetrahidrofuran) și 0,6 polisulfonă funcționalizată (grefată) cu grupări aldehydice (0,5 mmoli CHO/g. polimer). Raportul molar folosit la sinteză este de 1:1:1 - grupări CHO: dietilfosfit (dimetilfosfit) : amină (3-aminopropiltrimetoxisilan).

Amestecul de reacție s-a menținut sub agitare în atmosferă de azot timp de 20 h la temperatura de 70°C. Produsul final precipitat în balonul de reacție s-a filtrat și a fost spălat cu alcool etilic (3 . 10 mL) pe frită. Hibridul polisulfonă aminofosfonat - silice a fost uscat într-o etuvă la 50 °C timp de 24 h.

Determinarea conținutului de clor

Pentru determinarea conținutului de clor s-a folosit o metodă Schöniger [21].

Determinarea conținutului de fosfor

Pentru determinarea conținutului de fosfor s-a folosit o metodă modificată Schöniger [22].

Rezultate și discuții

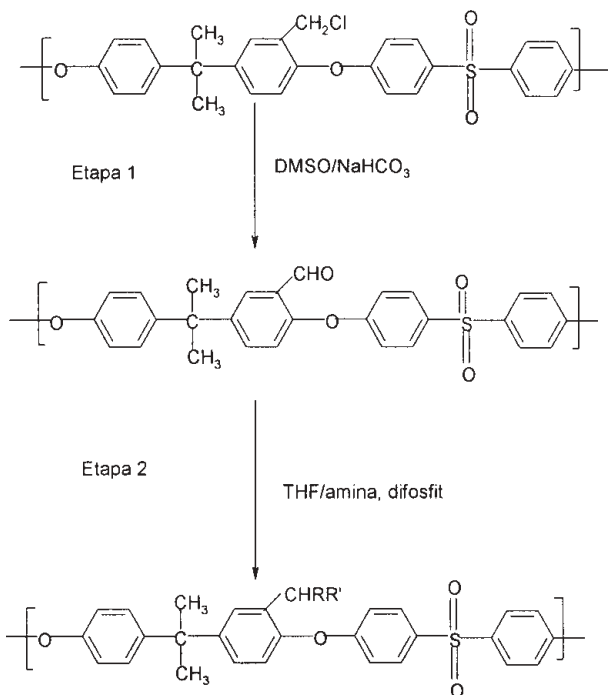
În vederea obținerii materialelor hibride aminofosfonali polimerici-silice se parcurg două etape: 1) obținerea precursorilor polimerici (PSF-CHO), 2) prepararea materialelor hibride aminofosfonali polimerici-silice (schema 1).

În prima etapă se realizează oxidarea directă cu DMSO a polisulfonei clorometilate [10], produse de parteneri, în vederea introducerii funcțiunii aldehydice, urmărind o variantă a metodei lui A. Warshawsky și colaboratorii [23]. În a doua etapă se obține hibridul polisulfonă aminofosfonat - silice prin sinteza „one-pot”.

Caracterizarea produselor prin spectroscopie de absorbție în infraroșu

Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR. Astfel, datorită consumului de grupări -CHO intensitatea benzii caracteristice grupării: νC=O la 1690 cm⁻¹ scade ca urmare a formării de noi legături de tip aminofosfonat.

*email : apopa_ro@yahoo.com



Schema 1. Polisulfona funcționată cu gruparea aldehidică (PSF-CHO) și aminofosfonat (PSF aminophos), unde R = -P(O)(OC₂H₅)₂ și R' = -P(O)(OCH₃)₂, R' = -NH-C₃H₇Si(OCH₃)₃

Caracterizarea produselor prin analiză termogravimetrică
Curbele TG permit observarea domeniilor de temperatură în care polimerul prezintă pierderi de masă (fig. 1).

Polisulfonele funcționale cu gruparea aminofosfonat (PSF aminophos) sunt compuși ce conțin legături Si-O și Si-C. Ei sunt caracterizați printr-o stabilitate termică înaltă (mai sus de 400 °C) datorită tăriei legăturii Si-O (fig. 1c).

Caracterizarea produselor prin RMN

Spectrele ¹H-RMN și ¹³C-RMN au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Bruker DRX 400, în cloroform.

S-a folosit ca referință scala XSI [24], iar drept standard intern TMS. Spectrele au fost înregistrate la o temperatură de 298K.

Numerotarea atomilor de C și H este prezentată în figura 3.

3. Spectrul ¹H-RMN al PSF-CHO este prezentat în figura 3.

PSF-CH₂Cl, ¹H-RMN (400MHz, CDCl₃): δ, ppm: 1,70 (s, H-5), 4,53 (s, H-12), 6,83 (d, ³J(H,H)=8,4Hz, H-2), 6,90-7,10 (m, H-3, H-14), 7,10-7,30 (m, H-7, H-8, H-9, H-10), 7,36 (s, H-11), ¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃): δ, ppm: 30,90 (s, H-5'), 40,95 (s, H-12), 42,55 (s, H-5), 117,67 (s, H-14), 119,80 (s, H-2), 120,06 (s, H-8), 128,43 (s, H-3), 128,94 (s, H-7), 129,81 (s, H-10), 129,44 (H-11), 129,69 (s, H-15), 135,30 (s, H-17), 135,91 (s, H-16), 146,73 (s, H-9), 152,92 (s, H-1), 147,15 (s, H-4), 147,75 (s, H-6), 161,58 (s, H-13), 161,96 (s, H-18)

PSF-CHO, ¹H-RMN (400MHz, CDCl₃): δ, ppm: 1,67 (s, H-5), 6,40-7,10 (m, H-2, H-3, H-7), 7,08 (m, H-14), 7,10-7,30 (m, H-9, H-10, H-11), 7,50-8,20 (m, H-15), 10,28 (s, H-12), ¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃): δ, ppm: 30,74 (s, H-5'), 42,41 (s, H-5), 119,80 (s, H-14), 120,28 (s, H-8), 126,59 (H-11), 129,70 (s, H-15), 128,40 (s, H-10), 130,00 (s, H-7), 135,10 (s, H-16), 147,13 (s, H-6), 152,91 (s, H-9), 161,96 (s, H-13), 188,79 (s, H-12)

Determinarea gradului de funcționare (GF)

Structurile statistice ale polisulfonei inițiale și funcționale cu aldehidă și respectiv aminofosfonat sunt prezentate în figurile 4-6.

A. Funcționarea polisulfonei cu grupări aldehidice:

S-au utilizat notațiile:

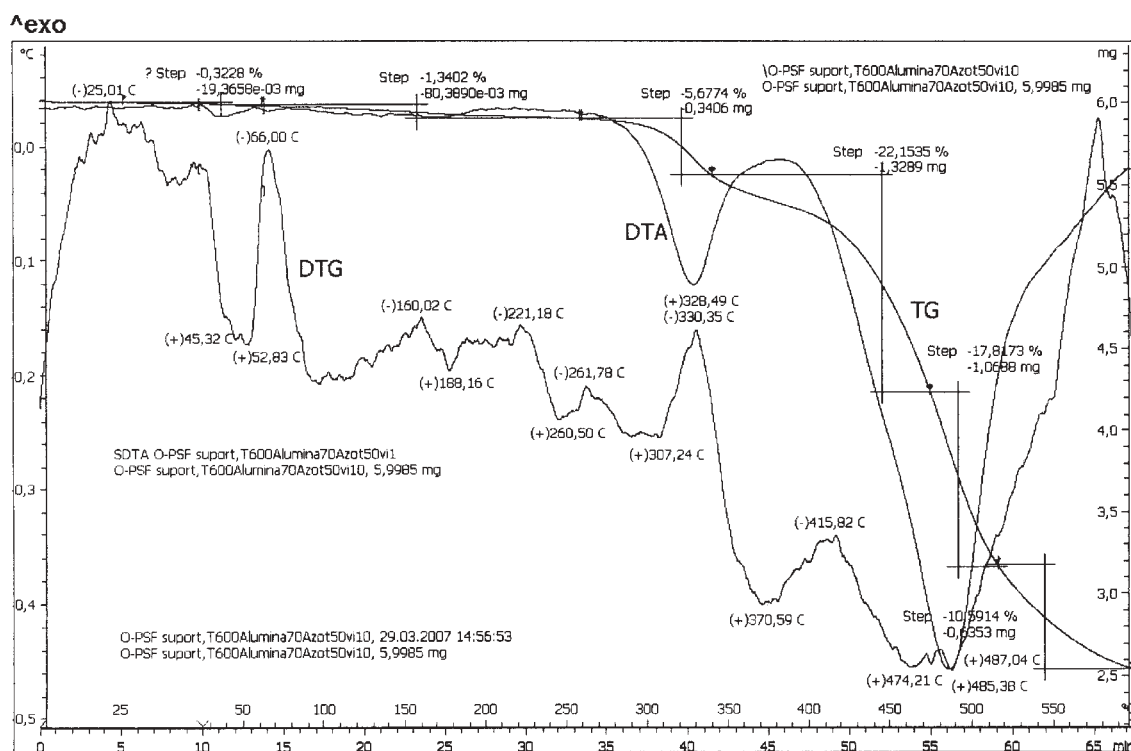
x - fracțiunea de unități polisulfonice funcționale cu gruparea -CH₂Cl inițială;

y - fracțiunea de unități polisulfonice funcționale cu gruparea aldehidică-CHO;

x-y - fracțiunea de unități polisulfonice funcționale cu gruparea -CH₂Cl reziduală;

1-x - fracțiunea de unități polisulfonice nefuncționale;

M_{PSF} - masa moleculară a unității repetitive a polisulfonei nefuncționale;



(a)

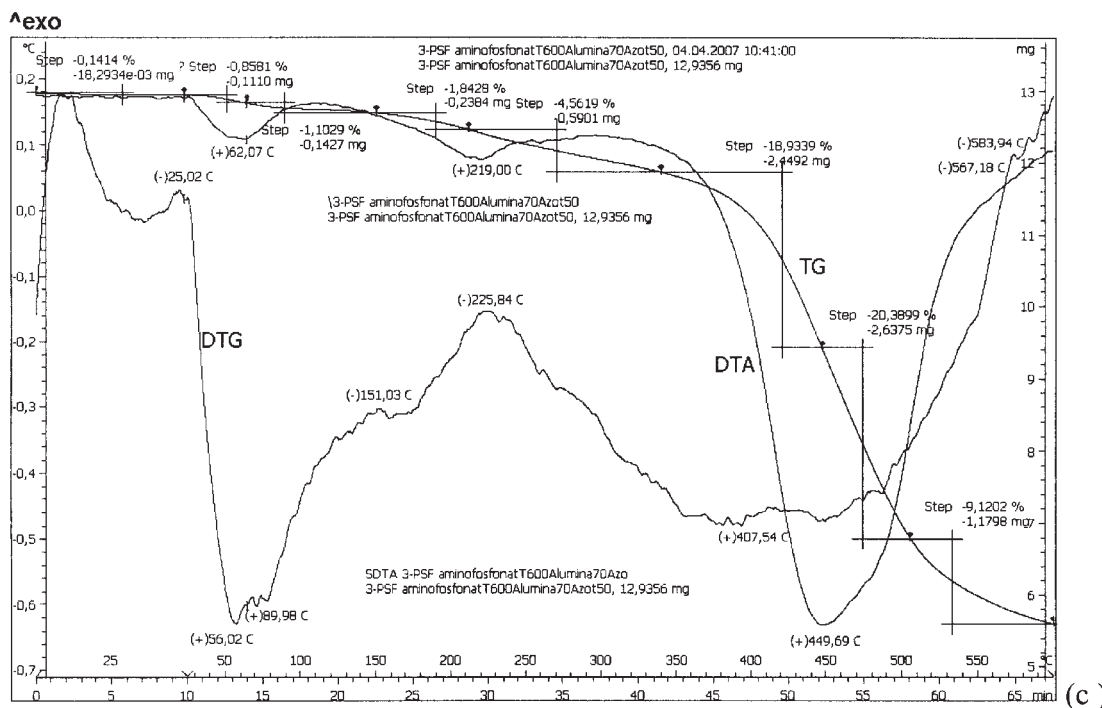
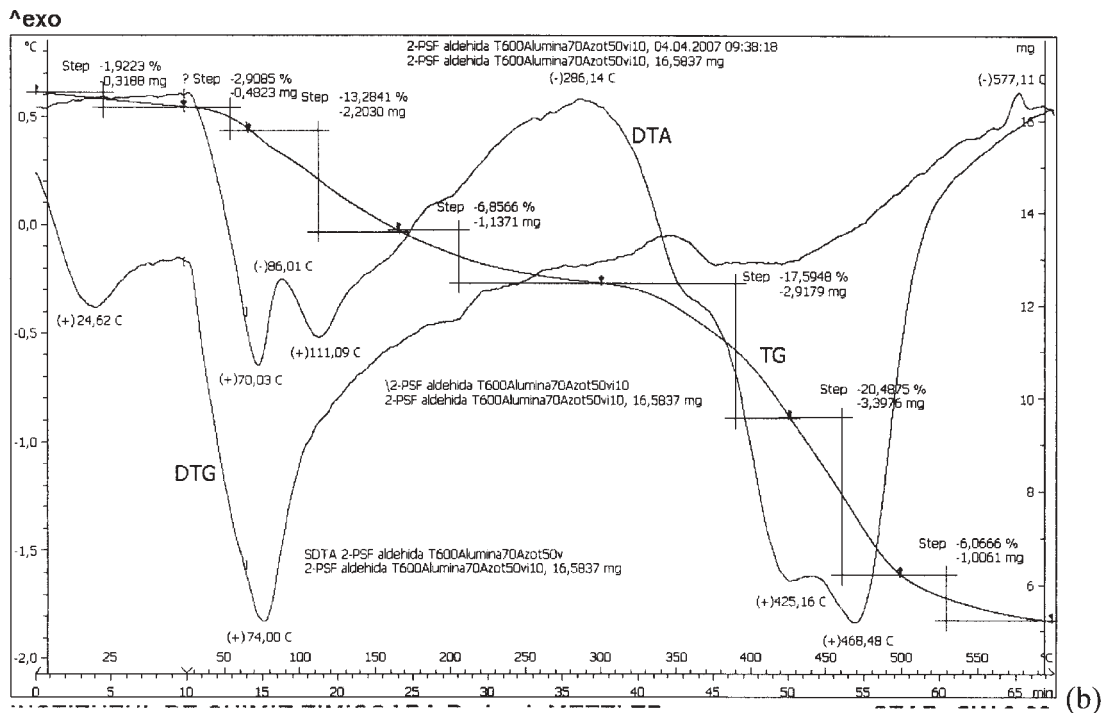


Fig. 1. Analiza termică a probelor (PSF-CH₂Cl (a), PSF-CHO (b), PSF-aminophos1 (c)) a fost realizată în atmosferă de azot cu viteza de încălzire de 10 °C/min în intervalul 25 - 600 °C

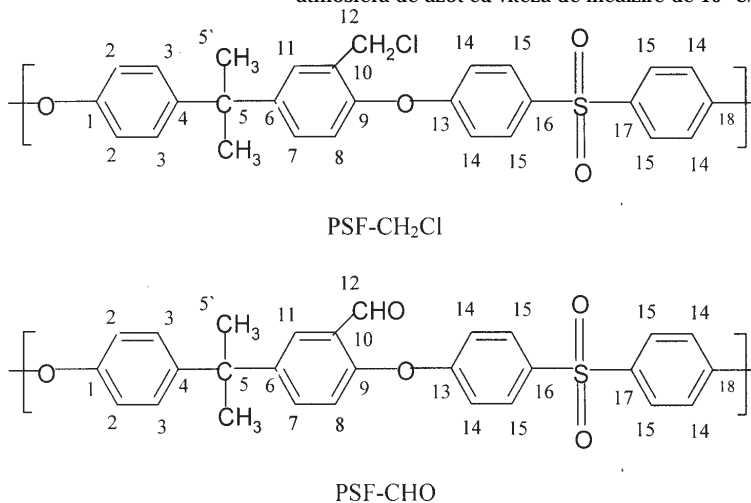


Fig. 2. Numerotarea atomilor de C și H în unitățile repetitive PSF-CH₂Cl, respectiv PSF-CHO

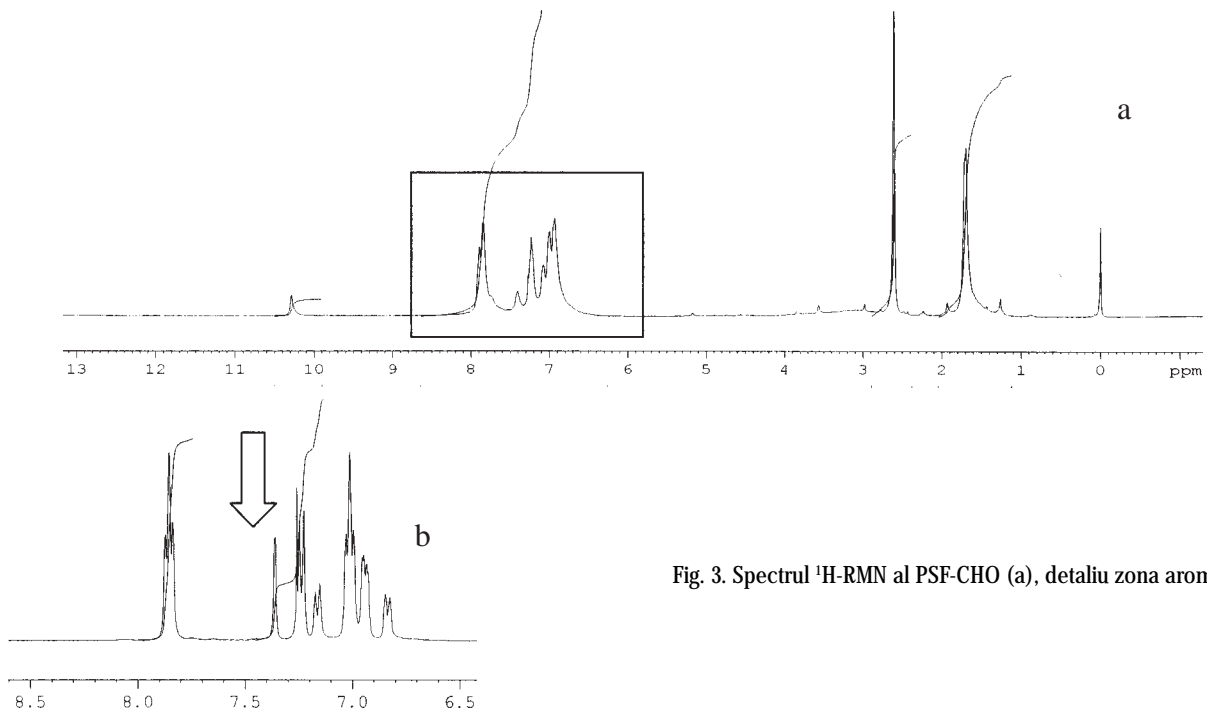


Fig. 3. Spectrul ¹H-RMN al PSF-CHO (a), detaliu zona aromatica (b)

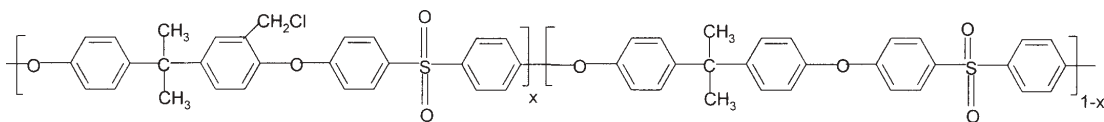


Fig. 4. Structura statistică a polisulfonei clorometilate (PSF CH₂Cl).

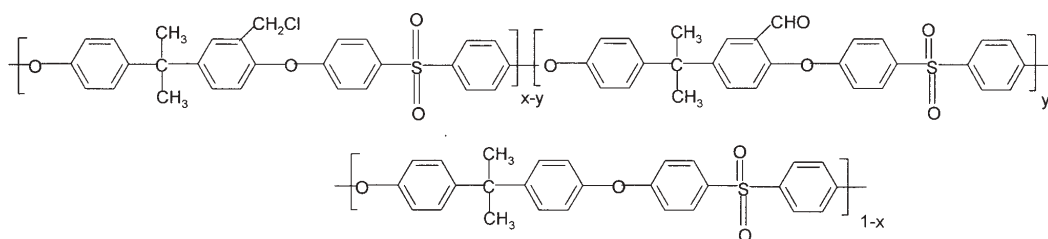


Fig. 5. Structura statistică a polisulfonei funcționizate cu gruparea aldehidică (PSF CHO)

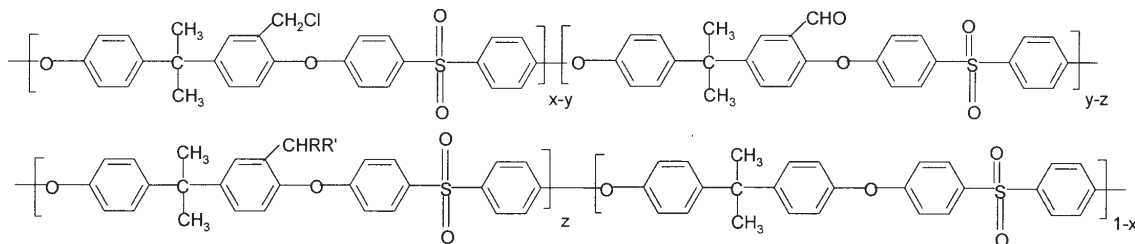


Fig. 6. Structura statistică a polisulfonei funcționizate cu gruparea aminofosfonat (PSF aminophos).

unde R = -P(O)(OC₂H₅)₂ - P(O)(OCH₃)₂, R' = -NH-C₃H₇Si(OCH₃)₃

M_{PSF CH₂Cl} - masa moleculară a unității repetitive a polisulfonei funcționizate cu grupări CH₂Cl;

M_{PSF CHO} - masa moleculară a unității repetitive a polisulfonei funcționizate cu grupări aldehidice;

M_{mi} - masa moleculară medie a unității de polisulfonă sursă inițială;

M_{mf} - masa moleculară medie a unității de polisulfonă funcționizată cu grupări aldehidice;

A_{Cl} - masa atomică a elementului clor;

G_F - gradul de funcționizare a copolimerului;

F_f - grupări CHO;

F_f - grupări CH₂Cl;

η_F - randament de funcționizare.

Din procentul rezidual de clor din polymerul funcționizat:

$$\%Cl_f = \frac{(x-y) \cdot A_{Cl}}{M_{mf}} \cdot 100 \quad (1)$$

unde:

$$M_{mf} = M_{mi} + y(M_{PSFCHO} - M_{PSFCH_2Cl}) \quad (2)$$

rezultă fracțiunea de polisulfonă funcționizate cu grupări de tip - CHO:

$$y = \frac{100 \cdot x \cdot A_{Cl} - \%Cl_f \cdot M_{mi}}{100 \cdot A_{Cl} + \%Cl_f \cdot (M_{PSFCHO} - M_{PSFCH_2Cl})} \quad (3)$$

S-a putut astfel calcula gradul de funcționizare și randamentul de funcționizare:

$$G_{PSFCHO} = \frac{y}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli CHO / gram polisulfonă}) \quad (4)$$

$$\eta_f = \frac{y}{x} \cdot 100 \quad (\% \text{ molar}) \quad (5)$$

Rezultatele obținute în funcționizarea polisulfonelor cu grupări CHO sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
CARACTERIZAREA POLISULFONEI FUNCȚIONALIZATE CU GRUPĂRI ALDEHIDICE

Cod	%Cl _f	x	y	η _F (% molare)	M _{mf} (grame)	G _{PSFCHO} mmoli -CHO / gram polisulfonă
PSF CHO	3,54	0,98	0,50	51,02	480,275	1,04

Tabelul 2
CARACTERIZAREA POLISULFONEI FUNCȚIONALIZATE CU GRUPĂRI AMINOFOSFONAT SILICE

Cod ^a	%P	y	z	y-z	η _F (% molare)	M _{mf} (grame)	G _{PSFaminophos} mmoli aminofosfonat / gram polisulfonă
PSF _{aminophos} 1	2,17	0,50	0,39	0,11	78	568,805	0,68
PSF _{aminophos} 2	1,77	0,50	0,32	0,18	64	561,875	0,57

^a unde PSF_{aminophos} 1: R = -P(O)(OCH₃)₂, R' = -NH-C₃H₇Si(OCH₃)₃; PSF_{aminophos} 2: R = -P(O)(OC₂H₅)₂, R' = -NH-C₃H₇Si(OCH₃)₃,

B. Funcționalizarea polisulfonei cu grupări aminofosfonat x-y - fracțiunea de unități polisulfonice funcționalizate cu gruparea-CH₂Cl reziduală;

y-z - fracțiunea de unități polisulfonice funcționalizate cu gruparea aldehidică -CHO reziduală;

z - fracțiunea de unități polisulfonice funcționalizate cu gruparea finală, aminofosfonat (Ff);

%P - procentul de fosfor în polimerul final;

M_{PSFCHO} - masa moleculară a unității repetitive a polisulfonei funcționalizate cu grupări aldehidice Ff;

M_{PSFaminophos} - masa moleculară a unității repetitive a polisulfonei funcționalizate cu grupări aminofosfonat Ff;

M_{mi} - masa moleculară medie a unității de polisulfonă sursă inițială;

M_{mf} - masa moleculară medie a unității de polisulfonă funcționalizate cu aminofosfonat;

A_p - masa atomică a fosforului;

G_{PSF aminophos} - gradul de funcționalizare al polimerului;

Din procentul de fosfor al polimerului funcționalizat:

$$P\% = \frac{z \cdot A_p}{M_{mi} + z(M_{PSFaminophos} - M_{PSFCHO})} \cdot 100 \quad (6)$$

rezultă fracțiunea de unități polisulfonice funcționalizate cu grupări de tip aminofosfonat Ff:

$$z = \frac{\%P \cdot M_{mi}}{100 \cdot A_p - \%P \cdot (M_{PSFaminophos} - M_{PSFCHO})} \quad (7)$$

$$\text{unde: } M_{mi} = (x-y) \cdot M_{PSFCH_2Cl} + y \cdot M_{PSFCHO} + (1-x) \cdot M_{PSF} \quad (8)$$

$$G_{PSFaminophos} = \frac{z}{M_{mf}} (\text{mmoli grupări aminofosfonat / gram polisulfonă}) \quad (9)$$

$$\text{unde: } M_{mf} = M_{mi} + z \cdot (M_{PSFaminophos} - M_{PSFCHO}) \quad (10)$$

$$\eta_F = \frac{z}{y} \cdot 100 \quad (11)$$

Rezultatele obținute în funcționalizarea polisulfonelor cu grupări aminofosfonat silice sunt prezentate în tabelul 2. Din analiza datelor experimentale (tabelul 2) s-a observat că stabilitatea polisulfonei este influențată de natura grupărilor pendante de aminofosfonat. Prin metoda propusă au fost obținute polisulfone cu grade de funcționalizare cuprinse între 0,57-0,68 mmoli de grupări aminofosfonat/gram de polisulfonă, asigurând o concentrație suficientă de centre de ancorare pe unitatea de masă de suport fiind potrivite pentru aplicații ulterioare ca ^oi catalizatori.

Structura materialelor poate fi direct vizualizată prin microscopie electronică de baleaj (fig. 7).

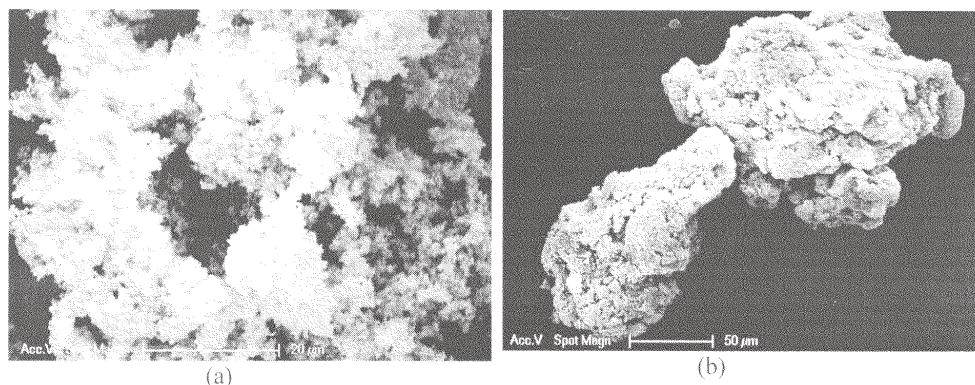


Fig. 7. Imaginea SEM a hibridului polisulfonă aminofosfonat-silice (PSF-aminophos1 (a), PSF-aminophos2 (b))

În figura 7 (a) și (b) particule de silice albă pot fi găsite dispersate în matricea polimerului.

S-a investigat prin SEM distribuția silicei și separarea microfazei în matricea hibrid, morfologia suprafeței. În acord cu imaginile SEM dimensiunile particulelor sunt la scală nanometrică.

Concluzii

Prin metoda propusă au fost obținute polisulfone cu grade de funcționalizare cuprinse între 0,57-0,68 mmoli de grupari aminofosfonat/gram de polisulfonă și fiind potrivite pentru aplicații ulterioare ca și catalizatori biomimetici. Structura materialelor poate fi direct vizualizată prin microscopie electronică de baleiaj. Analiza termogravimetrică arată o modificare a stabilității termice a polimerilor funcționaliști cu grupări pendante de tip aminofosfonat comparativ cu polisulfona funcționalizată cu grupări - CHO. Materialele hibride obținute sunt caracterizate printr-o stabilitate termică înaltă (mai sus de 400°C).

Mulțumiri: Autorii mulțumesc pentru suportul financiar primit în cadrul Programului CEEEX, MATBIOMIMOX, Contract nr. 50/2006.

Bibliografie

1. JOHNSON, R. N., In Encyclopedia of Polymer Science and Technology; Mark H.F, Gaylord N.G., Bikales N.M., eds; Interscience Publishers, JohnWiley & Sons, Inc. NewYork, 1969, **11**, p.447
2. TICKTIN, A., ELBL-WEISER, K., In Polymeric Materials Encyclopedia; Salamone JC, ed.; CRC Press, 1996, **8**, p.5936
3. PARODI, F., In Comprehensive Polymer Science; Eastmond G. C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt P., eds; Pergamon Press, 1989, **5**, p.561
4. EL-HIBRI, M. JAMAL, NAZABAL, J., EGUIAZABAL, J. I., ARZAK, A. A., In Handbook of Thermoplastics; Olabisi O., ed., Marcel Dekker, Inc. New York, 1997, p.893
5. NAIK, H. A., MCGRAIL, P.T., MACKENZIE, P.D., W. PARSONS, I., Polymer, **33**, 1992, p.166
6. WARSHAWSKY, A., DESHE, A., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **23**, 1985, p.1893

7. CAMPS. M., CHATZOPOULOS, M., CAMPS, J., MONTHEARD, J. P., J. Macromol.Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., **27**, 1987, p.505
8. AVRAM, E., IOANID, E.G., Romanian Patent 116 091, 2000, Chem. Abstr., 135, P227426y (2001)
9. AVRAM, E., BUTUC, E., LUCA, C., J. Macromol. Sci., Part A-Pure Appl. Chem., **34**, 1997, p.1701
10. AVRAM, E., Polym.-Plast. Technol. Eng., **40**, 2001, p.275
11. SHIBUYA, N., PORTER, R. S., Polym. Mater. Sci. Eng., **67**, 1992, p.421
12. KERRES, J., CUI, W., REICHEL, S., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **34**, 1996, p.2421
13. PAK, S. J., LYLE, G.D., MERCIER, R., MCGRATH, J. E., Polym. Bull., **29**, 1992, p.477
14. ROOS, F. H., DALY, W. H., NEGULESCU, I., ILAO, M. A., GHOSAL, K., FREEMAN, B. D., Polym. Mater. Sci. Eng., **69**, 1993, p.556
15. HARENBERG, J., MALSCH, R., Ger.Offen DE 4 217 917, 1994; Chem.Abstr., 120, 300649v. (1994)
16. GUIVER, M.D., ROBERTSON, G.P, YOSHIKAWA, M., TAM, C.M., In ACS Symposium series 744 Membrane formation and modification, Pinnau, I., Freeman, B.D., eds., American Chemical Society, 2000, p. 149.
17. HERBERT, C.G., GHASSEMI, H., HAY, A.S., J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., **35**, 1997, p.1095
18. BARSAMYAN, G., BELOKONOV, K.C., SOKOLOV, V.B., CHAIVANOV, B.B., Fluorine Coatings, 2nd International Conference, 1994. Paint Research Association: Teddington, UK; paper 14; Chem. Abstr., 124, 57 771k (1996)
19. CLARK, J.H., DENNESS, J., WAILS, D., Fluorine Coatings, 2nd International Conference, 1994. Paint Research Association: Teddington, UK; paper 3; Chem. Abstr., 124, 56 873h (1996)
20. BUTUC, E., COZAN, V., GIURGIU, D., MIHALACHE, I., NI, Y., DING, M., J.Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., **A31**, 1994, p.219
21. SCHÖNIGER, W., Mikrochimica Acta, 1959, p. 670
22. POPA, A., ILIA, G., ILIESCU, S., DAVIDESCU, C.M., PASCARIU, A., BORA, A., Rev. Chim. (București), **54**, nr. 10, 2003, p.834
23. WARSHAWSKY, A., KAHANA, N., DESHE, A., GOTTLIEB, H.E. ARAD-YELLIN, R., J. of Polym. Sci: PartA: Polym. Chem., **28**, 1990, p.2885
24. HARRIS, R.K., BECKER, E.D., CABRAL DE MENEZES, S.M., GOODFELLOW, R., GRANGER, P., Pure&Appl. Chem., **73**, 2001 p.1795

Întrată în redacție: 5.06.2007

