

UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. Bolcu Constantin

STABILIZAREA REACTIVĂ A POLIURETANILOR

Teza de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific :
Dr. Ing. Munteanu Dan

1998

CUPRINS

1. INTRODUCERE.

A. STABILIZAREA POLIURETANILOR. STUDIU DE LITERATURĂ.

2. STRUCTURA POLIURETANILOR.

| | |
|--|----|
| 2.1. Structura moleculară..... | 9 |
| 2.1.1. Grupe uretanice..... | 10 |
| 2.1.2. Segmente rigide..... | 12 |
| 2.1.3. Segmente flexibile..... | 13 |
| 2.1.4. Grupe terminale..... | 14 |
| 2.2 Masa moleculară și distribuția maselor moleculare..... | 15 |
| 2.2.1. Poliuretani solubili..... | 15 |
| 2.2.2. Poliuretani reticulați..... | 19 |
| 2.3. Structura morfologică și supramoleculară..... | 20 |
| 2.3.1. Configurația și conformația catenelor..... | 20 |
| 2.3.2. Forțe intermoleculare..... | 21 |
| 2.3.3. Reticularea..... | 22 |
| 2.3.4. Starea cristalină și amorfă..... | 23 |
| 2.3.5. Structura supramoleculară..... | 24 |

3. DEGRADAREA POLIURETANILOR.

| | |
|------------------------------------|----|
| 3.1 Degradarea termooxidativă..... | 25 |
| 3.2. Degradarea fotooxidativă..... | 30 |

4. STABILIZAREA POLIURETANILOR.

| | |
|---|----|
| 4.1. Stabilizarea termooxidativă..... | 37 |
| 4.1.1. Mecanismele stabilizării termooxidative..... | 38 |
| 4.1.2. Stabilizarea poliuretanilor în practică..... | 44 |
| 4.2. Stabilizarea fotooxidativă..... | 51 |
| 4.2.1. Mecanismele stabilizării fotooxidative..... | 51 |
| 4.2.2. Stabilizarea poliuretanilor în practică..... | 58 |

5. STABILIZAREA REACTIVĂ A POLIURETANILOR.

| | |
|---|----|
| 5.1. Conceptul de stabilizare reactivă..... | 66 |
| 5.2. Posibilități de stabilizare reactivă a poliuretanilor..... | 69 |

6. SCOPUL LUCRĂRII. PROGRAMUL DE CERCETARE.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ.

7. REACȚIILE ANTIOXIDANȚILOR ȘI FOTOSTABILIZATORILOR CU IZOCIANAȚI.

| | |
|--|-----|
| 7.1. Introducere. Principii. Mecanisme..... | 78 |
| 7.2. Sinteza..... | 79 |
| 7.2.1. Materii prime..... | 79 |
| 7.2.2. Reacțiile stabilizatorilor cu izocianați..... | 79 |
| 7.2.3. Variante preparative..... | 82 |
| 7.2.4. Separarea și purificarea produșilor de reacție..... | 85 |
| 7.2.5. Structuri posibile ale produșilor de reacție..... | 86 |
| 7.3. Caracterizarea produșilor de reacție..... | 110 |
| 7.3.1. Spectroscopia de absorbție în infraroșu..... | 112 |
| 7.3.1.1. Aparatură și mod de lucru..... | 112 |
| 7.3.1.2. Spectrele de absorbție în infraroșu..... | 113 |
| 7.3.1.3. Interpretarea spectrelor de absorbție în infraroșu..... | 116 |
| 7.3.2. Spectroscopia de absorbție în ultraviolet..... | 121 |
| 7.3.3. Cromatografia de lichid de înaltă performanță..... | 129 |
| 7.3.3.1. Aparatură și mod de lucru..... | 130 |
| 7.3.3.2. Separarea și identificarea componentilor..... | 131 |
| 7.3.3.3. Rezultate și discuții..... | 139 |
| 7.3.4. Metode de analiză termică..... | 145 |
| 7.3.4.1. Aparatură și mod de lucru..... | 146 |
| 7.3.4.2. Stabilitatea termică a legăturilor uretanice și alofanat..... | 147 |
| 7.3.4.3. Rezultate și discuții..... | 150 |
| 7.4. Concluzii..... | 157 |

8. LEGAREA CHIMICĂ A ANTIOXIDANȚILOR ȘI FOTOSTABILIZATORILOR ÎN MACROMOLECULA POLIURETANILOR.

| | |
|--|-----|
| 8.1. Introducere..... | 160 |
| 8.2. Sinteza poliuretanilor stabilizați..... | 160 |
| 8.3. Determinarea conținutului de stabilizator legat chimic..... | 163 |
| 8.4. Determinarea eficacității stabilizării..... | 166 |
| 8.5. Concluzii..... | 168 |

9. APLICAȚII POSIBILE ALE STABILIZĂRII REACTIVE A POLIURETANILOR.

| | |
|--|-----|
| 9.1. Elastomeri poliuretani microcelulari..... | 170 |
| 9.2. Peliculogene..... | 173 |
| 9.3. Adezivi poliuretani..... | 177 |
| 9.4. Alte aplicații posibile. Concluzii..... | 180 |

10. CONCLUZII GENERALE..... 182

11. BIBLIOGRAFIE..... 186

1. INTRODUCERE

Începînd cu anul 1937 cînd au fost inițiate lucrările de pionierat referitoare la poliuretani de către Otto Bayer în laboratoarele de la I.G.Farbenindustrie, Leverkusen, Germania, producția acestor polimeri a cunoscut o creștere progresivă de-a lungul anilor , concomitent cu o diversificare rapidă a tipurilor de poliuretani [1].

Datorită caracteristicilor deosebite între care : elasticitate, rezistență ridicată la produse petroliere, rezistență la agenți degradanți, proprietăți izolatoare, poliuretanii au devenit de neînlocuit în multe domenii.Ei au un rol vital în aproape toate industriile :de la construcția de nave la producerea de încălțăminte, de la realizarea de construcții civile și industriale la producerea de automobile,dar și în alte domenii (ca de exemplu medicină) [2].

Pentru prima oară consumul mondial de poliuretani a atins 3,5 milioane tone în anul1984,apropiindu-se de consumul unor polimeri de mare tonaj (Tabelul 1) [3].

Tabelul1 - Consumul mondial de polimeri în anul 1984 [3].

| <i>Polimerul</i> | <i>Cantitatea [milioane tone]</i> |
|--------------------------------|--|
| Polietilenă de înaltă presiune | 12,0 |
| Polietilenă de joasă presiune | 6,0 |
| Policlorură de vinil | 11,0 |
| Polipropilenă | 5,9 |
| Polistiren | 5,4 |
| Poliuretan | 3,5 |

În cadrul producției de mase plastice poliuretanii reprezentau în anul 1994 un procent de 5,2% , ceea ce-i situează în rîndul maselor plastice cu o pondere medie. Majoritatea acestei producții industriale a fost realizată în țările dezvoltate din America de Nord și Europa de Vest (Tabelul 2), iar dintre aplicații predomină spumele rigide și apoi cele flexibile (Tabelul 3).

Datorită în principal crizei mondiale energetice s-a acordat o mai mare atenție utilizării poliuretanilor rigizi în lucrări de izolații. În ultimii ani s-a observat o tendință de creștere a producției de lacuri poliuretanică și de poliuretani întrebunțați în industria

textilă (aprox. 120.000 tone/an), precum și de elastomeri de injecție și extrudare (aprox. 110.000 tone/an) [5].

Tot în această perioadă s-a constatat un interes sporit al multor țări slab dezvoltate pentru achiziționarea materiilor prime și-a tehnologiilor necesare obținerii diferitelor tipuri de poliuretani, tocmai datorită nenumăratelor aplicații industriale ale acestora [6].

Tabelul 2 -Repartiția geografică a producției mondiale de poliuretani în anul 1994 [4].

| Regiunea | Ponderea [%] |
|-----------------------------|---------------------|
| America de Nord | 31 |
| Europa de Vest | 31 |
| Asia | 10 |
| Japonia | 10 |
| Europa de Est | 6 |
| Orientul Mijlociu și Africa | 5 |
| America Latină | 5 |
| Alte regiuni | 2 |

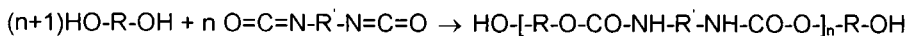
Tabelul 3 - Repartiția principalelor domenii de utilizare a poliuretanilor în anul 1994 [4].

| Tipul de poliuretan | Ponderea [%] |
|----------------------------|---------------------|
| Spume rigide | 53 |
| Spume flexibile | 25 |
| Spume semirigide | 5 |
| Elastomeri microcelulari | 3 |
| Adezivi | 4 |
| Lacuri | 4 |
| Poliuretani termoplastici | 2 |
| Duromeri | 2 |
| Alte tipuri | 2 |

Numărul filialelor marilor companii cu tradiție din țările puternic dezvoltate în domeniul poliuretanilor înființate în statele slab dezvoltate este într-o continuă creștere, așa după

cum și schimbul de tehnologii și informații științifice prin intermediul diferitelor publicații cunosc actualmente pe plan mondial un curs ascendent.

Poliuretanii sunt acei compuși macromoleculari care conțin un număr semnificativ de grupe uretanice (-NH-COO-). Denumirea de poliuretani are un caracter pur convențional deoarece pe de o parte producții nu se obțin prin polimerizarea unui monomer cu structură uretanică, iar pe de altă parte, grupările uretanice nu sunt nici pe departe preponderente în structura materialului. În mod uzual aceștia se obțin prin reacția de poliadiție dintre compuși dihidroxilici (polioli poliesterici sau polieterici) și diizocianați [7].



Pentru aplicații speciale, de pondere redusă în producția globală de poliuretani, se mai folosesc compuși polihidroxilici, respectiv triizocianați și poliizocianați.

Principalele materii prime întrebunțate pentru sinteza poliuretanilor sunt polioli și izocianații. Pe lângă acestea se utilizează și o gamă largă de alți compuși:

- compuși care participă direct la formarea structurii poliuretanului: catalizatori, agenți de expandare, agenți de reticulare, extenderi de lanț, agenți activi de suprafață;
- compuși care îmbunătățesc unele proprietăți ale poliuretanilor (aditivi): ignifuganți, pigmenti și coloranți [8].

Poliuretanii au devenit în ultima vreme o categorie de produse de mare importanță industrială. Aceasta se datorează în cea mai mare măsură faptului că pot fi obținuți într-o mare diversitate de sortimente, ceea ce implicit conduce la o gamă largă de utilizări.

Clasificarea poliuretanilor este foarte dificil de realizat datorită faptului că un anumit tip de poliuretan poate fi încadrat în mai multe clase, funcție de criteriul de clasificare:

Structura chimică

- a) poliuretani flexibili care conțin un procent majoritar de grupări flexibile (metilenice și eterice);
- b) poliuretani semiflexibili care conțin un procent majoritar de grupări cu flexibilitate medie (esterice) și procente aproximativ egale de grupări flexibile și rigide;
- c) poliuretani rigizi care conțin în principal grupări funcționale rigide (uretanice, ureice, amidice și nuclee aromatice).

Structura celulară

- a) adezivi și pelicologene (lacuri) care au structură compactă neexpandată;
- b) elastomeri microcelulari care prezintă o expandare neimportantă;
- c) spume care prezintă o expandare semnificativă [9].

Tabelul 4 - Materii prime utilizate în sinteza poliuretanilor [8].

| Nr. crt. | Tipul de materie primă | Reprezentanți |
|-----------------|---|--|
| 1. | Polioli a) poliesteri b) polieteri | - Poliadipat de dietilenglicol (PAD) - Poliadipat de 1,4 -butandiol (PAB) - Poliadipat de 1,6 -hexandiol (PAH) - Poliadipat de 1,4 -butadiol și monoetilenglicol (PABE) - Poliadipat de monoetilenglicol (PAE) - Polipropilenglicol (PPG) - Polietilenglicolul (PEG) - Politetrahidrofuranul (PTHF) |
| 2. | Izocianați a) alifatici b) aromatici | - Izoforondiizocianat (IPDI) - 2,2,4 - Trimetilhexametilendiizocianat (TMHDI) - Izopropil bis (4- ciclohexil izocianat) (IPCI) - Bis (2- izocianatoetil) carbonat (CDI) - Tetrametilendiizocianat (TMDI) - Hexametilendiizocianat (HDI) - 2,4 și 2,6- Toluilendiizocianat (TDI 65/35 și TDI 80/20) - 4,4' - Difenilmetandiizocianat (MDI) - 4,4',4'' - Trifenilmetantriizocianat |
| 3. | Catalizatori a) amine și amino-alcooli b) săruri organice de Sn | - Trietilamină - Trietanolamină - N - Octilmorfolină - N - Metilpirolidonă - Vinilpirolidonă - Dibutil-amino-etanol - Dimetil-amino-etanol - Dibutil-staniu-dilaurat |

Tabelul 4 - Materii prime utilizate în sinteza poliuretanilor [8] - continuare.

| | | |
|----|---|--|
| 4. | Agenți de expandare a) fizici b) chimici | - Difluortriclormetan - Monofluortriclormetan - Bioxid de carbon |
| 5. | Agenți de reticulare a) compuși hidroxilici b) amine c) triizocianți | - Trimetilolpropan - Pentaeritritol - Glicerină - Dimetilamină - Trimetilamină - 4,4',4'' - Trifenilmetantriizocianat |
| 6. | Extenderi de lanț a) dioli b) diamine | - Dietilenglicol - 1,4 - Butandiol - 1,6 - Hexandiol - Etilenglicol - Naftilendiamină |
| 7. | Agenți tensioactivi | - Alchilfenoli oxietoxilați - Alchil -sau aril sulfonați - Acizi grași etoxilați - Alcoolii grași |
| 8. | Agenți de ignifugare | - Tricloretilfosfați - Polieteri halogenați - Fosfați de amoniu - Oxid de antimoniu |
| 9. | Pigmenți și coloranți | - Negru de fum - Oxid roșu de fier - Bioxid de titan |

În ceea ce privește domeniile de utilizare ale poliuretanilor acestea sunt o consecință a corelației dintre structura și proprietățile respectivului tip de poliuretan. Astfel, spumele flexibile se utilizează de regulă în industria mobilei (pentru saltele și perne), în industria auto (reperne turnate-scaune), în industria textilă (folii cașerate) și pentru confecționarea unor filtre și ambalaje [10]. Spumele rigide integrale sunt în mod uzual întrebuințate pentru confecționarea unor carcase din domeniul audio-video, a mobilierului, a unor obiecte sanitare, a unor obiecte de tâmplărie, a schiurilor și rachetelor de tenis, iar spumele rigide convenționale se folosesc pentru realizarea de izolații termice, fonice și hidrolitice (în cazul acoperișurilor, conductelor, frigiderelor, congelatoarelor și panourilor de uși) precum și pentru construirea de bărci și surf [11].

Spumele semiflexibile cu peliculă integrală se utilizează cu precădere în industria automobilelor pentru confecționarea volanelor, a cotierelor, a panourilor de bord, a bărilor de protecție, a aripilor, a capotelor și-a șezuturilor moto-velo [12].

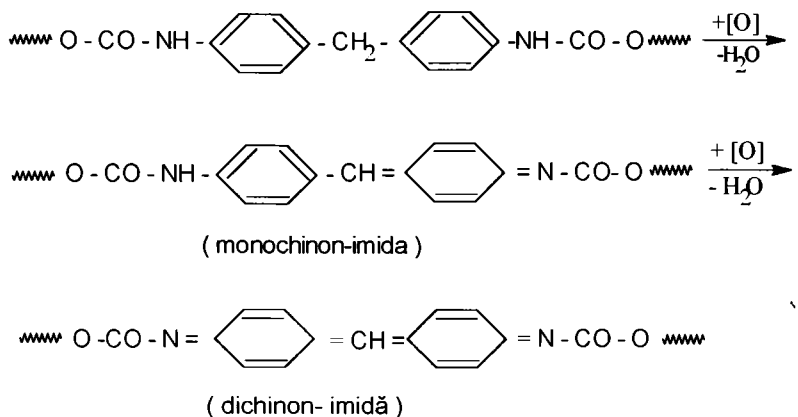
În vederea confecționării de roți și curele dințate, filtre de aer, tălpi de pantofi de sport, anvelope, benzi de rulare, suprafețe pentru terenuri de sport și covoare se folosesc elastomerii poliuretani, iar pentru protecția suprafețelor metalice se utilizează lacurile poliuretanică. În industria de încălțăminte sunt foarte mult folosiți adezivii poliuretani [13].

Numărul mare de domenii de utilizare a poliuretanilor se datorează faptului că aceștia prezintă proprietăți fizico-mecanice foarte bune care depind de natura, funcționalitatea și de raportul reactanților. Diizocianații care se întrebuințează în cazul sintezei poliuretanilor pentru conferirea acestor importante proprietăți sunt cei aromatici, în principal 4,4'-difenilmetandiizocianatul și 2,4-,2,6-toluidiizocianatul.

Din păcate, poliuretanii obținuți din diizocianați aromatici, deși prezintă proprietăți fizico-mecanice superioare, sunt mai puțin rezistenți la termo-și fotooxidare în comparație cu poliuretanii alifatici care au o stabilitate mai mare, dar prezintă proprietăți fizico-mecanice inferioare.

Deoarece aproximativ 80% din producția mondială de poliuretani utilizează diizocianați aromatici este necesară stabilizarea termo-și fotooxidativă a acestora.

Studiile efectuate cu poliuretani sintetizați pe bază de 4,4'-difenilmetandiizocianat au demonstrat faptul că inelele benzenice din poliuretanii aromatici sunt capabile să dea reacții de autooxidare care conduc la obținerea structurii chinon-imidice prin activare cu radiații UV sau prin încălzire:



Această reacție de autooxidare este răspunzătoare de degradarea proprietăților fizico-chimice și-a modificării culorii poliuretanilor [14].

În ultimii ani s-au acumulat probe considerabile în sprijinul dualității degradării poliuretanilor aromatici : pe de o parte rearanjamentul indus fotochimic, iar pe de altă parte oxidarea fototermică [15]. Conform unor studii, inițierea fotodegradării poliuretanilor se datorează impurificării acestora cu benzofenone în timpul procesului de poliadiție. Fotostabilitatea poliuretanilor este puternic afectată de reziduii catalitice (compuși ai staniului, trietilamină, trietilendiamină). Chiar dacă reacțiile primare încă nu au fost elucidate complet, se cunoaște faptul că inițierea fotochimică a oxidării poliuretanilor are loc la fel ca și în cazul altor polimeri, prin intermediul hidroperoxidilor care conduc la obținerea de produși de descompunere termo-și fotolitică [16].

Pentru obținerea unor polimeri mai puțin susceptibili la degradarea termo-și fotooxidativă, izocianații aromatici au fost înlocuiți cu cei alifatici sau aromatici modificați, care să evite, datorită structurii, desfășurarea reacțiilor răspunzătoare de degradarea termo-și fotooxidativă a poliuretanilor.

Diizocianații alifatici și cei aromatici modificați sunt însă produse cu preț de cost ridicat. De aceea, ca și la alți polimeri, soluția tehnologică adoptată în practică constă în utilizarea antioxidantilor și fotostabilizatorilor.

Stabilizarea poliuretanilor prin adăugarea de antioxidanți și fotostabilizatori uzuali prezintă dezavantajele cunoscute ale *stabilizării aditive* a polimerilor. Stabilizatorii sunt compuși cu masă moleculară mică, incompatibili cu polymerul, care migrează din matricea polymerului în timpul utilizării de lungă durată a acestuia; unii sunt volatili sau sunt extrași ușor de fluidele cu care poliuretanul vine în contact în timpul utilizării. Ca urmare a

acestor fenomene concentrația stabilizatorilor în polimer scade în timp, reducând astfel eficiența stabilizării.

Din această cauză prezintă interes ideea *stabilizării reactive* a poliuretanilor cu ajutorul unor stabilizatori care să fie legați chimic de catenele poliuretanului, în timpul sintezei acestuia, prin reacția unor grupe funcționale ale stabilizatorului (-OH; -NH₂) cu grupa -NCO din componenta izocianică. Datorită legăturilor chimice create între stabilizator și poliuretan dispare posibilitatea de pierdere prin fenomene fizice a stabilizatorilor din matricea de polimer.

Studiul acestei stabilizări reactive prezintă atât interes teoretic cât și practic.

Un alt obiectiv al lucrărilor efectuate a fost studiul posibilelor interacțiuni dintre antioxidanții și fotostabilizatorii uzuali și poliuretani, în timpul sintezei polimerului.

CONCLUZII SAU DISCUȚIUNILE

Am studiat sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

Referințe bibliografice

1. G. P. U. A. în România, în anul 1970, în numărul 1, structura și sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

2. G. P. U. A. în România, în anul 1970, în numărul 1, structura și sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

3. G. P. U. A. în România, în anul 1970, în numărul 1, structura și sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

4. G. P. U. A. în România, în anul 1970, în numărul 1, structura și sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

5. G. P. U. A. în România, în anul 1970, în numărul 1, structura și sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

6. G. P. U. A. în România, în anul 1970, în numărul 1, structura și sinteza și caracteristicile fizico-chimice ale poliuretanilor și am demonstrat că aceștia sunt polimeri foarte rezistenți la oxidare și că pot fi utilizați ca stabilizatori pentru polimeri sensibili la oxidare.

A. STABILIZAREA POLIURETANILOR. STUDIU DE LITERATURĂ.

Studiul reacțiilor posibile dintre antioxidanți și fotostabilizatori și matricea de poliuretan (PU) în formare impune cunoașterea detaliată a structurii acestor polimeri (Capitolul 2). Se prezintă apoi cunoștințele actuale asupra mecanismelor de degradare și stabilizare, precum și soluțiile adoptate de practică pentru stabilizarea PU (Capitolele 3 și 4).

După examinarea critică a puținelor date existente în literatura de specialitate asupra *stabilizării reactive* a PU (Capitolul 5) se expune scopul lucrării și programul de cercetare elaborat (Capitolul 6).

2. STRUCTURA POLIURETANILOR

Structura moleculară (Capitolul 2.1), masa moleculară și distribuția maselor moleculare (Capitolul 2.2) și structura morfologică și supramoleculară (Capitolul 2.3) sunt elementele structurale definitorii ale PU ce intervin decisiv și în degradarea și stabilizarea acestora.

2.1 Structura moleculară

Proprietățile PU sunt influențate în mod hotărâtor nu numai de structura intrinsecă ci și de metodele prin care aceștia au fost sintetizați și prelucrați [17].

Explicarea versatilității proprietăților PU în funcție de structura lor a condus la definirea a două nivele de organizare de tip structural [18]:

- structura moleculară;
- structura morfologică și supramoleculară.

Primul nivel exprimă structura chimică a unităților elementare care se repetă în PU. Cel de-al doilea nivel descrie familia moleculelor polimerului în totalitatea lor, cu referire la lungimea, distribuția și rigiditatea catenelor, forma și mărimea moleculară, modul de dispunere spațială a catenelor polimerului în funcție de compoziția chimică, conformația și configurația lor, precum și de condițiile exterioare [19].

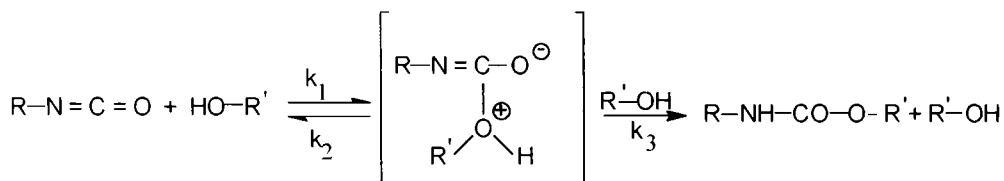
Structura moleculară a PU este decisă de grupele chimice și segmentele caracteristice acestora

2.1.1. Grupe uretanice

Gruparea uretanică (-NH-CO-O-) este gruparea caracteristică PU, reacția de formare a acestei grupări fiind cea mai importantă reacție ce are loc în sinteza polimerului.

Literatura de specialitate [7,20,21] menționează mecanisme elaborate în perioada incipientă de dezvoltare a PU (1945-1960) de diferiți autori.

Baker a postulat pentru prima oară un mecanism al reacției în cataliză bazică formulând și o ecuație cinetică. El a presupus în primul stadiu formarea între alcool și izocianat a unui complex ionic care se transformă bimolecular în uretan prîn reacția cu o a doua moleculă de alcool.



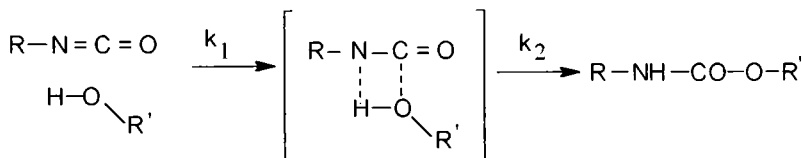
În conformitate cu mecanismul propus reacția este de ordinul doi, constanta de viteză a reacției globale determinate experimental depinzînd de concentrația alcoolului:

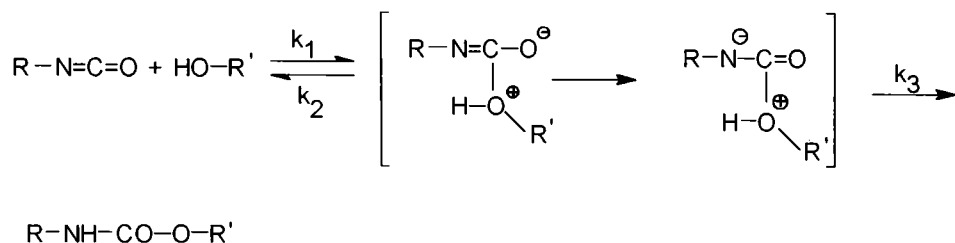
$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [RNCO] \cdot [R'OH]^2}{k_2 + k_3 \cdot R'OH} = k_{II} \cdot [RNCO] \cdot [R'OH]$$

$$\text{unde: } k_{II} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [R'OH]}{k_1 + k_3 \cdot [R'OH]}$$

Alți autori au ajuns la concluzia că mediul de reacție, sau mai exact capacitatea donoare sau acceptoare de electroni a solventului, este factorul care determină mecanismul de reacție. Ei au propus mecanismul A de reacție care are loc într-un singur stadiu cu formarea unui complex de tranziție ciclic și mecanismul B în care se formează un complex intermediar cu structură ionică, care se transformă monomolecular în uretan :

Mecanismul A



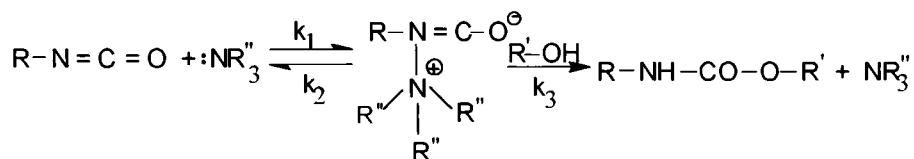
Mecanismul B

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = k_{II} [RNCO] \cdot [R'OH]$$

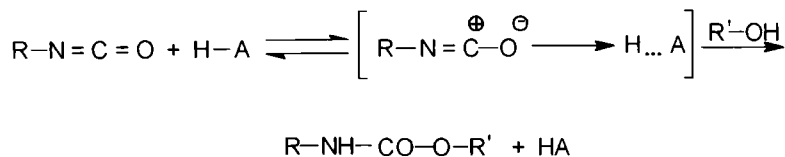
Datorită independenței constantei k_{II} de concentrația alcoolului și a valorilor mari negative ale entropiei se consideră mai probabil mecanismul A, reacția fiind de ordinul II, iar k_{II} constanta reală de viteză.

Sato, ținând cont de unele devieri de la cinetica de ordinul doi propusă de Baker, propune o cinetică de ordinul III. El susține că reacția izocianatului cu alcoolul trece prin complecși intermediari formați din izocianat și alcool, izocianat și uretan și izocianat și catalizator, în mediul de reacție existând inevitabile asocieri.

Mecanismele în cataliză bazică și acidă unanim acceptate sunt cele care decurg prin complecși intermediari ionici [22].

Cataliză bazică

$$-\frac{d(RNCO)}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [RNCO] \cdot [NR''_3] \cdot [R'OH]}{k_2 + k_3 \cdot R'OH}$$

Cataliză acidă

Aceste mecanisme explică toate fenomenele de interacțiune ale izocianatilor cu alcoolii [18].

Grupa uretanică (-NH-CO-O-) din PU este foarte stabilă, decompunându-se mai ales sub acțiunea căldurii, dar această stabilitate variază în funcție de substituții de la atomii de azot și oxigen.

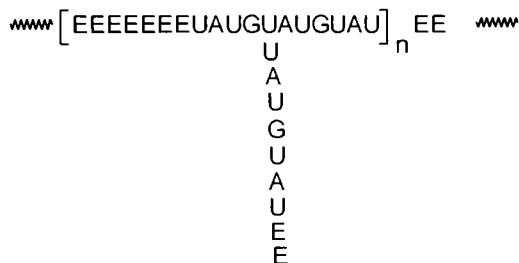
2.1.2. Segmente rigide

În catenele PU coexistă de fiecare dată segmente flexibile, moderat flexibile și rigide. În funcție de ponderea acestora PU poate fi flexibil, semiflexibil (semirigid) sau rigid. Grupările rigide din PU sunt grupările uretanice, ureice, amidice și nucleeele aromatice care pot proveni din poliester sau polieter, din extenderul de lanț și din izocianat [23].

Rigiditatea unui PU poate fi cauzată, pe lângă alți factori, de lungimea medie a segmentelor dure uretan- aromatice precum și de ponderea acestora în masa totală a polimerului.

Unii cercetători consideră PU ca fiind bloc- copolimeri a căror lungime și structură pot fi controlate intern în limite largi [24].

Astfel, un elastomer poliuretanic tipic are structura următoare:



în care E reprezintă gruparea esterică, A porțiunea aromatică din diizocianat, U gruparea uretan, G extenderul glicol și UU legătura alofanat [25].

Structurile aromatice și grupările uretanice rigide favorizează unele proprietăți fizico-mecanice dependente de rigiditatea PU: duritate, modul 100% și rezistență la sfișiere.

Pe de altă parte, aceste grupări contribuie la mărirea rigidității PU prin realizarea forțelor intermoleculare foarte puternice datorită energiilor coezive însemnate: 3,9 kcal/mol pentru nucleul aromatic, 7,23 kcal/mol pentru gruparea amidică, 8,50 kcal/mol pentru gruparea uretanică și 8,74 kcal/mol pentru gruparea ureică [26].

Pentru a evalua rigiditatea lanțului polimeric se calculează de regulă (cu preponderență în cazul elastomerilor microcelulari) procentul de segment rigid (% Segment rigid) și procentul de uree (% Uree) cu ajutorul următoarelor formule:

$$\% \text{ Segment rigid} = \frac{M_{\text{ext.lanț}} + M_{\text{diizocianat}} + M_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{M}_{\text{PU}}} \times 100$$

$$\% \text{ Uree} = \frac{M_{\text{CO}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{M}_{\text{PU}}} \times 100$$

$$\text{unde } \bar{M}_{\text{PU}} = \bar{M}_{\text{poliol}} + M_{\text{ext.lanț}} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{diizocianat}} + M_{\text{CO}_2}$$

Calculul % Segment rigid se realizează când % H₂O = ct., iar calculul % Uree se preferă a se utiliza când % ext. lanț = ct. [43].

2.1.3. Segmente flexibile

Porțiunile flexibile din PU sunt constituite în principal din grupele metilenice, eterice și uneori esterice. Efectul flexibilității grupei eterice în PU este reflectat în punctul de topire al polioxietilenei.

Grupările flexibile din PU prezintă următoarele energii coezive molare :

| | | | |
|-----------------------------------|---|--|--|
| | $\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{---}$ | $\text{---} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{---}$ | $\text{---} \text{CO} - \text{O} \text{---}$ |
| Energia coezivă molară [kcal/mol] | 0,68 | 1,00 | 2,90 |

Diferența dintre energiile coezive ale acestor grupe influențează flexibilitatea [27]. Acest lucru explică punctul de topire scăzut al polieterilor (55-70°C) în comparație cu cel al polietilenei (110°C) [28].

Flexibilitatea aceasta este rezultatul reducerii împiedecării rotației legăturii C-O-C în comparație cu legătura C-C. Grupele tioeterice, ce provin de obicei din extenderul de catenă, au o influență mai mică asupra flexibilității PU [29].

Flexibilitatea PU este de asemenea asigurată de regularitatea și liniaritatea lanțului polimeric. Flexibilitatea porțiunilor liniare poate fi controlată prin alegerea unui polieter sau poliester flexibil, moderat flexibil sau puțin flexibil.

Gruparea esterică este prin excelență o grupare moderat flexibilă. Ceea ce deranjează în principal la această grupare este faptul că este foarte sensibilă la hidroliză. Spre deosebire de polieteri, în cazul poliesterilor concentrația grupelor esterice are un efect relativ mic asupra punctului de topire [7].

2.1.4. Grupe terminale

În funcție de raportul molar al reactanților, precum și de condițiile de reacție, PU pot prezenta cu precădere trei tipuri de grupe terminale: -OH ; -NH₂ și -NCO.

Ponderea celor trei tipuri de PU în utilizările practice scade în ordinea: -OH > -NH₂ > -NCO. Catenele polimerului pot conține grupe terminale identice sau diferite.

Poliuretani cu grupe terminale - OH

Se utilizează exces de polioliol (polieteric sau poliesteric) sau de extender de lanț (glicol) . Acești PU se caracterizează în general printr-o stabilitate chimică ridicată, fiind astfel preferați în majoritatea aplicațiilor practice [30].

Poliuretani cu grupe terminale - NH₂

Se obțin doar utilizând un exces mare de extender de lanț (diamină). De regulă PU care se obțin în practică conțin atât grupări terminale -OH cât și -NH₂. Grupările terminale -NH₂ pot să apară și atunci când se sintetizează PU expandați chimic, prin eliminare de CO₂ dintre grupele -NCO din izocianați sau prepolimeri și apa utilizată ca extender de lanț. Și acești PU prezintă o stabilitate chimică ridicată [31].

Poliuretani cu grupe terminale - NCO

Au cea mai mică pondere datorită reactivității mari a grupelor terminale care conduce la modificarea structurii și-a proprietăților chiar și după definitivarea reacțiilor de sinteză. Acești PU se obțin atunci când se utilizează un exces de izocianat sau prepolimer cu grupe terminale -NCO [32].

PU cu grupe terminale identice se obțin doar atunci când se folosesc cantități mari în exces dintr-un component. Dacă excesul este redus, atunci se obțin, de regulă, PU cu grupe terminale mixte. Stabilitatea chimică a acestora este în funcție de preponderența uneia sau alteia dintre grupe (-OH și -NH₂ , respectiv -NCO).

Natura grupelor terminale influențează decisiv adeziunea PU la diferite suprafețe. De aceea, adezivii PU trebuie să aibă atât structuri diferite, cât și grupe terminale diferite, în funcție de suprafața ce urmează a fi lipită. În general, PU prezintă o aderență foarte bună pe multe suprafețe, ceea ce impune utilizarea de agenți antiaderenți pentru demularea suprafețelor matritelor în care se obțin anumite repere [33].

2.2 Masa moleculară și distribuția maselor moleculare

Deoarece aproximativ 80% dintre PU se găsesc sub formă de spume rigide, semiflexibile și flexibile care conțin structuri tridimensionale, noțiunea clasică de masă moleculară caracteristică termoplastelor nu are sens. De aceea, aceste tipuri de PU pot fi abordate cu ajutorul metodelor utilizate la caracterizarea polimerilor reticulați. Pentru tipurile de PU solubili se pot aplica, evident, metodele caracteristice polimerilor termoplastici uzuali.

2.2.1. Poliuretani solubili

Considerații generale

Masa moleculară constituie unul din factorii de referință de cea mai mare însemnătate pentru caracterizarea compușilor macromoleculari [34]. Ea este determinată de masele moleculare ale unităților structurale și de numărul acestora cuprins într-un lanț polimer.

Deoarece în procesul de sinteză macromoleculele iau parte la diferite reacții, ele nu vor avea toate aceeași dimensiune, iar sistemul poartă un caracter polidispers. Având la dispoziție o distribuție dimensională a macromoleculor este necesar ca masa moleculară sau gradul de polimerizare determinat experimental să fie exprimat ca valori medii. Cunoașterea acestora nu este însă suficientă pentru caracterizarea deplină a polimerului, ci se impune stabilirea repartiției dimensionale a catenelor, chiar dacă nu este întotdeauna necesară și trasarea curbei de distribuție. Practic, este suficient dacă se determină masele moleculare medii gravimetrice (\bar{M}_w) și numerice (\bar{M}_n), deoarece din raportul lor rezultă suficiente concluzii asupra distribuției.

Raportul \bar{M}_w / \bar{M}_n crește cu lărgirea distribuției maselor moleculare [35].

Expresiile pentru calcularea acestor mase moleculare sunt:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{1}{\sum (W_i / M_i)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \sum w_i \cdot M_i$$

M_i - masa moleculară a macromoleculor ce conțin i unități structurale în catenă;

N_i - numărul de moli de molecule ce au masa moleculară M_i ;

W_i - greutatea materialului cu masa moleculară M_i ;

w_i -fracția gravimetrică a moleculelor cu masa moleculară M_i .

Fracția gravimetrică w_i se calculează cu relația : $w_i = \frac{N_i \cdot M_i}{W_t} = \frac{W_i}{W_t}$ în care W_t este greutatea totală a polimerului [34]. Toate aceste afirmații general valabile pentru orice tip de polimer sunt valabile și pentru PU.

În acest context curba generală de distribuție a maselor moleculare ale unui PU este redată în coordonatele n_i și M_i în care n_i reprezintă fracția molară a moleculelor de masă molară M_i (Figura 1).

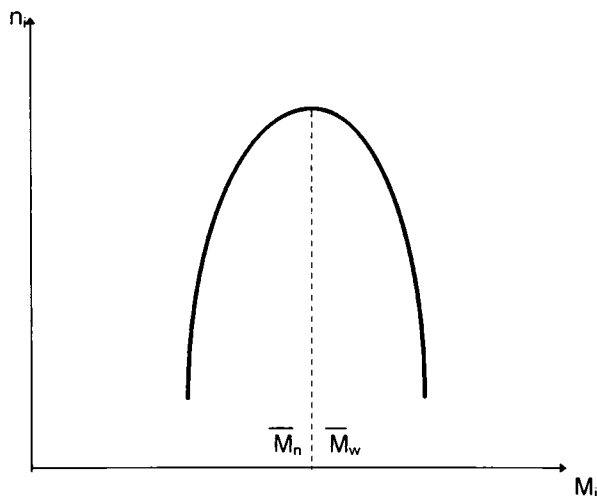


Figura 1- Distribuția maselor moleculare ale unui poliuretan

În studiul proceselor de polimerizare și poliadiție, precum și în studiul proprietăților polimerilor, deci și-al PU, o atenție deosebită se acordă stabilirii distribuției lanțurilor în funcție de masa lor moleculară. Informațiile privind caracteristicile distribuției maselor moleculare (DMM) sunt de neînlocuit în rezolvarea multor probleme teoretice sau practice ale chimiei și tehnologiei polimerilor, a modelării sau optimizării proceselor tehnologice [36].

Metode matematice

Pentru elaborarea metodelor analitice ale DMM există mai multe variante de abordare matematică. Alegerea metodei de calcul a distribuției este dictată de schema cinetică și, într-o mare măsură, de aproximările adaptate cineticii procesului. O primă variantă de calcul a DMM este metoda statistică care se bazează pe aprecierea posibilității de formare a lanțurilor macromoleculare de o anumită dimensiune, fără a se studia în profunzime cinetica procesului. Această metodă poartă un caracter fenomenologic [37].

Cea de-a doua cale de calcul a DMM este cea analitică care constă în rezolvarea sistemului infinit de ecuații de bilanț de materiale pentru toate componentele sistemului de polimerizare [38].

În scopul modelării proceselor de polimerizare și poliadiție (inclusiv a celui de obținere a PU) au fost dezvoltate și alte metode de calcul ale DMM, dintre acestea cea mai des utilizată fiind metoda funcțiilor generatoare care permite o rezolvare simplă a numeroase probleme legate de sumarea unor mărimi întâmplătoare [39]. Metoda funcțiilor generatoare are avantajul că un sistem infinit de ecuații diferențiale se poate înlocui printr-o singură ecuație de ordinul I. Integrala obținută nu este însă întotdeauna rezolvabilă, în acest scop fiind necesară introducerea de noi ipoteze simplificatoare.

Trebuie subliniat faptul că metodele de calcul ale DMM sunt aplicabile sistemelor de polimerizare și poliadiție ce decurg la conversii mici. În practică însă, majoritatea proceselor sunt conduse pînă la conversii mari cînd se constată modificarea constantelor de viteză cu conversia și dependența vitezei de întrerupere de vîscozitate. În astfel de situații metodele matematice trebuie completate cu noi parametri astfel încît să dispară discrepanțele dintre teorie și experiment.

Metode experimentale

Din cele prezentate se constată că estimarea teoretică a DMM se face în general cu mari dificultăți. Pentru scopuri practice însă, este suficient să se determine unul sau mai multe tipuri de mase moleculare medii (\bar{M}), iar din compararea lor să se facă aprecieri asupra DMM. Alegerea tipului de masă moleculară medie este funcție de metodele experimentale aplicate [34,40].

În cazul PU metodele practice utilizate pentru determinarea maselor moleculare depind de capacitatea de dizolvare a acestora într-un anumit solvent. De aceea, determinarea masei moleculare în cazul elastomerilor, a PU reticulați (spume rigide, semirigide și flexibile) sau a tipurilor de PU în care pot să apară porțiuni reticulate (elastomeri termoplastici) este practic imposibilă.

Un aspect important în cazul determinărilor de mase moleculare ale PU îl constituie faptul că volumul (mărimea) moleculei este dependent nu numai de masa moleculară, ci și de configurațiile pe care le adoptă moleculele în soluție [41].

O proprietate corelativă aplicată în cazul unei soluții este definită ca acea proprietate a cărei mărime depinde de numărul și nu de natura particulelor independente cinetic ce se găsesc în unitatea de volum de soluție.

Metodele corelative au la bază patru proprietăți punctul de topire, punctul de fierbere, presiunea de vapori, și presiunea osmotică. Ca trăsătură comună a celor patru

metode este faptul că pot fi utilizate pentru determinarea masei moleculare, dar în condiții diferite de aplicare.

Masa moleculară medie viscozimetrică (\bar{M}_v) se calculează în cazul PU având la bază viscozitatea soluției, relația dintre acestea fiind dată de ecuația Mark-Horwick-Sakurada:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

unde 'K' și 'a' sunt constante empirice care depind de combinația poliuretan-solvent.

Această metodă se aplică în special PU care se utilizează ca adezivi, și lacuri și care prezintă structură liniară sau foarte puțin ramificată. Astfel, s-au determinat pentru aceștia mase moleculare cuprinse între 10.000 și 110.000 [42].

Pentru determinarea masei moleculare medii numerice (\bar{M}_n) în cazul PU se utilizează ca metodă corelativă osmometria. Prin această metodă limita inferioară a \bar{M}_n care poate fi determinată este 20.000 sub această valoare permeabilitatea membranei devenind o problemă. Valoarea maximă a \bar{M}_n ce poate fi determinată prin această metodă este de 100.000 [41].

Pentru valori ale masei moleculare PU sub 8.000 se utilizează în mod uzual crioscopia [34].

Masa moleculară medie gravimetrică (\bar{M}_g) a PU se poate determina experimental cu ajutorul difuziei luminii, a presiunii osmotice și-a cromatografiei de excluziune sterică [42].

Analiza prin spectrometrie de masă a produșilor de piroliză a PU se utilizează la determinarea masei moleculare medii a polimerului și la investigarea mecanismului degradării termolitice a acestuia. Piroliza PU poate fi efectuată fie într-o cameră exterioră spectrofotometrului de masă, fie în camera aflată în interiorul acestuia care permite luarea de mostre din produșii de piroliză [43].

PU care se analizează sunt dizolvați în dimetilformamidă (DMF) pentru a forma o soluție ce conține 40 μg PU/ml soluție 2 μg de mostră fiind injectați în camera de probă cu filament standard. DMF se evaporă în atmosferă prin ardere pirolitică la 100°C înainte de a se introduce proba în spectrofotometrul de masă [44]. În urma analizei spectrale de masă s-au depistat mase moleculare medii cuprinse între 10.980 și 19.825 pentru PU liniari, precum și masele moleculare ale produșilor de depolimerizare pirolitică care sunt chiar reactanții din reacțiile de poliadite [45].

Spectroscopia de masă de tip Cune și spectroscopia de masă directă de înaltă rezoluție sunt utilizate atât pentru determinarea maselor moleculare medii ale PU cât și pentru identificarea componentelor și-a aditivilor folosiți în sinteza PU biocompatibili. Cu aceste metode s-au determinat mase moleculare medii cuprinse între 71.000 și 250.074.

Spectrele de masă conțin picuri care sunt caracteristice politetrametilenglicolului (PTMG), 4,4'-diizocianatodiclohexiluretanului (DDHU) și 1,4-butandiolului (1,4-BD) [46].

2.2.2. Poliuretani reticulați

În cazul PU reticulați, datorită existenței structurilor tridimensionale, noțiunile de masă moleculară medie numerică (\bar{M}_n), masă moleculară medie gravimetrică (\bar{M}_w) și masă moleculară medie viscozometrică (\bar{M}_v), întâlnite în cazul PU solubili, nu au nici o semnificație. Din această cauză s-au introdus noțiunile de masă moleculară medie pe segmentul dintre două puncte de reticulare (\bar{M}_r) și masă moleculară medie ce revine pe un element structural în formă de T (\bar{M}_c). Semnificația acestor mărimi este prezentată în cadrul subcapitolului 2.3.3. [47].

În cazul elastomerilor PU și-a unor varietăți de poliuretani-uree se pretează măsurătorile de revenire a alungirii la rupere pentru determinarea masei moleculare pe puncte de reticulare (\bar{M}_c). În toate cazurile s-au depistat coeficienți de corelare liniară excelentă între \bar{M}_c și Λ_{max} . Valoarea \bar{M}_r (valoarea lui \bar{M}_c extrapolată pentru factorul de amplificare $\Lambda_{max}=1$) determinată în urma măsurătorilor se utilizează pentru caracterizarea PU. În cazul acestora, \bar{M}_c se obține prin aplicarea corectă a ecuației ce corelează alungirea la rupere cu revenirea (T-R), expresia acestei ecuații fiind :

$$\bar{M}_c = \frac{XdRT}{C_1}$$

X-factor de încărcare

d-densitatea mostrei

R-constanta generală a gazelor

T- temperatura absolută

C_1 - constantă ce depinde de Λ_{max} .

C_1 se obține cu ajutorul relației: $C_1 = \frac{\sigma}{2(\Lambda - \Lambda^2)}$ utilizând cele mai mici cinci puncte din 70% din partea ultimă a curbei T-R. σ este solicitarea de bază care nu produce deformări dimensionale la o anumită alungire. Factorul de amplificare Λ se determină dintr-o fracție de volum cunoscută (V_f) conform ecuației :

$$\Lambda = \varepsilon \cdot (1 + 2,5V_f + 14,1V_f^2) + 1$$

ε - coeficient de extensie

Valoarea lui \bar{M}_c obținută prin extrapolare la $\Lambda_{\max.} = 1$ reprezintă masa moleculară \bar{M}_c , dintre punctele de reticulare ale PU. Prin această metodă s-au calculat, în cazul elastomerilor PU microcelulari, mase moleculare \bar{M}_c , cuprinse între 1.720 și 8.770. În cazul spumelor PU rigide aceste valori sunt mai ridicate [48].

2.3. Structura morfologică și supramoleculară

La nivelul de organizare al structurii morfologice și supramoleculare există mai mulți parametri structurali care influențează proprietățile PU. Aceștia sunt : configurația și conformația catenelor, forțele intermoleculare, reticularea și starea cristalină și amorfă [49].

2.3.1. Configurația și conformația catenelor

Forma structurală a catenei explică cu ajutorul configurației și conformației posibilitățile de aranjare ale unităților structurale în macromolecula PU. În funcție de condițiile de sinteză și funcționalitatea monomerilor, PU pot exista în trei varietăți topologice: liniari, ramificați și reticulați.

Poliuretanii liniari se obțin din reactanți bifuncționali. Acești poliuretani au următoarele caracteristici:

- formează soluții și topituri cu vâscozitate mare datorită asimetriei înalte a macromoleculei;
- flexibilitatea macromoleculei asigură proprietăți înalt elastice;
- gradul înalt de împachetare conduce la formarea de legături intermoleculare care asigură o rezistență ridicată la rupere.

Poliuretanii ramificați se obțin dacă în procesul de sinteză iau parte alături de reactanți bifuncționali și reactanți trifuncționali, generându-se ramificări de același ordin de mărime cu catenele principale. Proprietățile particulare cele mai reprezentative sunt:

- se dizolvă mai ușor decât cei liniari;
- vâscozitatea soluțiilor este mai mică din cauza gradului redus de simetrie;
- rezistența la rupere este mai mică deoarece structura ramificată împiedică orientarea și împachetarea compactă a macromoleculilor.

Poliuretanii reticulați sunt formați din catene lungi unite între ele într-o rețea spațială prin legături chimice de tip alofanat și biuret. Se obțin din materii prime tri-sau polifuncționale. Principalele proprietăți caracteristice ale acestor PU sunt :

- nu se topesc, ci se descompun la temperaturi ridicate;
- nu se solubilizează datorită legăturilor chimice intermoleculare;
- modulul de elasticitate și duritatea sunt mari deoarece au număr mare de legături intermoleculare [51].

Mobilitatea segmentelor de lanț ale PU se reflectă în posibilitatea macromoleculei de a adopta un număr mai mare sau mai mic de configurații și conformații. Posibilitatea rotirii catenei în jurul legăturii simple C-C nu este total liberă, putând prezenta unele orientări preferențiale, respectiv frînări care se datoresc mai multor factori.

Dintre aceștia cei mai importanți sunt : mărimea barierelor de potențial la rotație, dimensiunile substituenților de pe catenă, masa moleculară, reticularea și temperatura [19].

Unitățile structurale cu posibilități restrinse rotațional tind să rigidizeze lanțurile polimere, deci determină valori mari ale densității, durității, T_v , T_g , scăzând solubilitatea și elasticitatea [52].

2.3.2. Forțe intermoleculare

În cazul PU se disting în afară de forțele chimice primare și forțe chimice secundare intermoleculare, care se aseamănă cu primele, dar sunt mai sensibile la solicitări termice și mecanice. Prezența forțelor intermoleculare puternice combinate cu o geometrie adecvată favorizează cristalizarea PU și influențează proprietățile într-un mod similar cu cristalinitatea și gradul de reticulare al rețelei [53].

Mărimea acestor forțe intermoleculare este influențată negativ de prezența unor substanțe cu moleculă mică (plastifianți, solvenți), a ramificărilor sau lanțurilor laterale voluminoase care se interpun între catene, slăbind posibilitatea lor de interacțiune.

Valorile energiei coezive a grupărilor existente în PU indică faptul că grupele metilenice și eterice contribuie la realizarea forțelor intermoleculare slabe, grupele esterice și aromatice contribuie la realizarea forțelor intermoleculare moderate, iar grupele amidice, uretanice și ureice la realizarea forțelor intermoleculare puternice [54].

Odată cu creșterea tăriei forțelor intermoleculare are loc o creștere a densității, durității, modulului de elasticitate, rezistenței la rupere, T_v , T_g și o scădere a gonflării în solvenți [52].

2.3.3. Reticularea

La PU reticulați nu se mai disting catene macromoleculare individuale, ci întreg polimerul formează o singură moleculă gigant căreia nu i se poate atribui o masă moleculară. De aceea, la aceștia s-au introdus noțiunile de masă moleculară medie pe segmentul dintre două puncte de reticulare (\bar{M}_r) și masă moleculară medie ce revine pe un element structural în formă de T din rețea (\bar{M}_c).

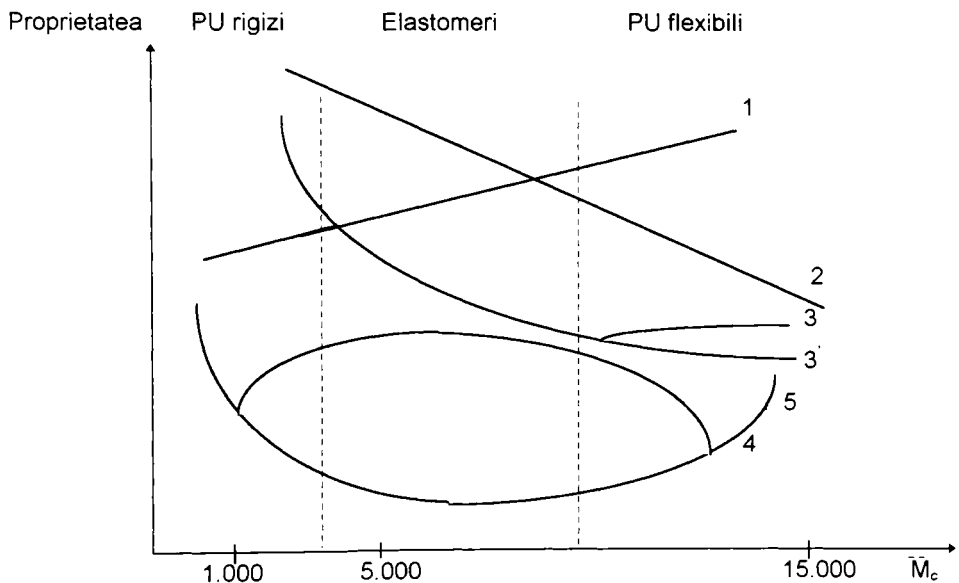
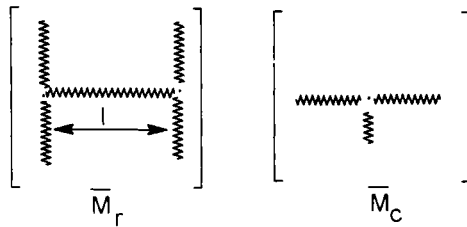


Figura 2 - Variația proprietăților PU în funcție de masa moleculară medie a elementului T din rețea (\bar{M}_c) [55].

- 1 - rezistența la rupere, alungirea la rupere și gonflarea;
- 2- temperatura de vitrifiere (T_v) și temperatura de topire;
- 3- modulul de elasticitate și duritatea la PU puternic cristalin ;
- 3' - modulul de elasticitate și duritatea la PU slab cristalin și amorf ;
- 4- elasticitatea;
- 5- rezistența la fluaj și compresiune.

La PU amorf, o creștere a gradului de reticulare are un efect de rigidizare, materialul devine mai dur, cu T_v , T_t și modul de elasticitate mai mare și cu rezistența la rupere, alungirea la rupere și gonflarea în solvenți mai scăzută [1].

La PU cristalin variația modului de elasticitate și a durtății suferă o modificare a alurii în dreptul valorii \bar{M}_c corespunzătoare elastomerilor. Valorile mici ale densității de reticulare reduc la început cristalinitatea transformînd PU dintr-unul dur, cu T_v și T_t ridicate, într-unul mai moale, mai elastic. O creștere în continuare a densității de reticulare are același efect de rigidizare ca și la polimerii amorfi [55]. (Figura 2).

2.3.4. Starea cristalină și amorfă

La început s-a considerat că PU sunt substanțe amorfe. Studii ulterioare au arătat că aceștia prezintă concomitent zone amorfă și zone cristaline generate de orientarea catenelor individuale (Figura 3).

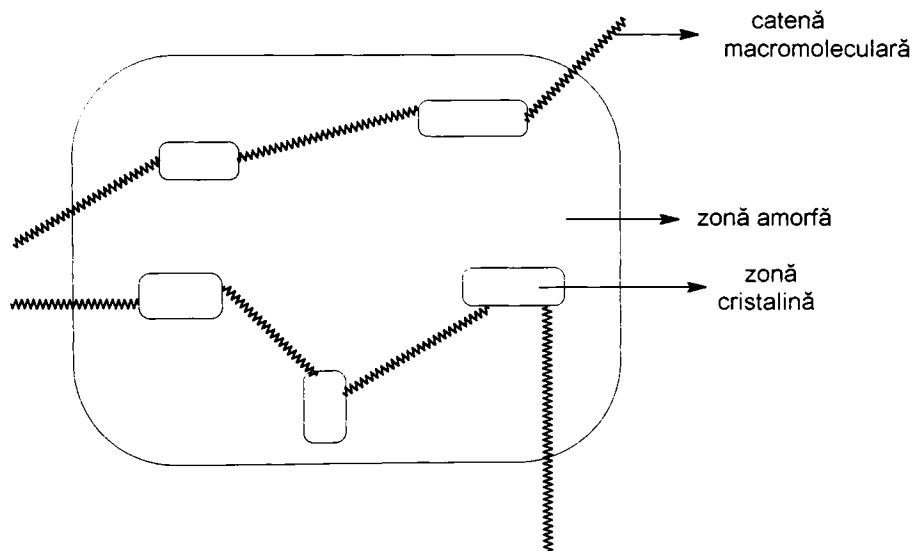


Figura 3 - Reprezentarea schematică a cristalinității PU.

În funcție de predominanța domeniilor cristaline și amorfă PU se denumesc arbitrar ca PU cristalini, respectiv amorfi. Ca și la alți polimeri, noțiunea de PU cristalin definește de fapt o structură parțial cristalină. Gradul de cristalinitate al PU este determinat de liniaritatea și regularitatea lanțului polimeric, de forțele puternice intermoleculare și de unitățile rigide din lanț care reduc rotația acestuia [56].

În multe cazuri efectul cristalinității este similar cu cel al legăturilor dintre catene: se reduce solubilitatea, flexibilitatea, elasticitatea și alungirea la rupere și crește duritatea, rezistența la tracțiune și temperatura de topire [41].

2.3.5. Structura supramoleculară

Tipul cel mai simplu de structură supramoleculară este cel globular care se poate întâlni la PU ai căror macromolecule sunt suficient de flexibile, tinzînd să ia o formă sferică, aceasta fiind cea mai stabilă din punct de vedere energetic [56].

Prin degradare, sub acțiunea unor forțe mecanice exterioare, structura globulară se poate transforma într-una fibrilară, cu un grad de ordonare mai ridicat și densitate de împachetare însemnată, care conferă proprietăți mecanice superioare.

Capacitatea PU de a genera forme superioare de ordonare este legată de forma geometrică regulată a pachetelor. De aceea, pachetele cel mai puțin organizate, caracteristice elastomerilor PU, sunt capabile să formeze doar structuri supramoleculare striate [57].

Structura supramoleculară lamelară este formată din asociații de lamele de o mare diversitate, cu proprietăți superioare celei globulare. Cea mai răspîndită formațiune supramoleculară o reprezintă structura sferulitică ce este observabilă în topiturile de PU [19].

3. DEGRADAREA POLIURETANILOR

Ca și la alți polimeri, factorii care guvernează degradarea PU sunt :

- factorii fizici (căldura, lumina, tratamentele mecanice, radiațiile cu energie mare, ultrasunetele);
- factorii chimici (urmele de catalizatori, reacțiile cu oxigenul și ozonul, reacțiile cu agenții chimici);
- factorii biologici (bacterii, fungii).

Fiecare tip de polimer are un gen aparte de degradare în funcție de structura chimică, de procesul de prelucrare-formare și de aplicațiile produselor finite [58].

Degradarea polimerilor decurge de obicei în două faze :

A. Transformarea polimerului în semifabricate sau în produse finite. Această fază se caracterizează prin expunerea polimerului la temperaturi relativ mari, la durate de timp relativ mici. Protecția împotriva degradării în timpul procesului de sinteză nu se practică uzual întrucât aditivii împiedică sau întârzie reacțiile de polimerizare, policondensare și poliadiție.

B. Expunerea produsului format în condiții de utilizare, durata de expunere fiind de obicei foarte lungă. Această fază include și perioada de stocare a produsului. Condițiile de stocare și utilizare influențează procesul de degradare care uzual se denumește îmbătrânire [59].

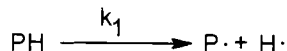
Principalele tipuri de degradări care pot fi suferite de către PU sunt : degradarea termică și termooxidativă, degradarea fotooxidativă, degradarea la radiații cu energie mare, degradarea sub acțiunea agenților chimici, degradarea la flacără, degradarea mecano-chimică, degradarea în câmp ultrasonic și în câmp de înaltă frecvență, degradarea solvolică, degradarea la acțiunea biologică și degradarea sub acțiunea mediului înconjurător [60; 61; 62]. Dintre acestea, cele mai importante sunt degradarea termooxidativă și degradarea fotooxidativă.

3.1. Degradarea termooxidativă

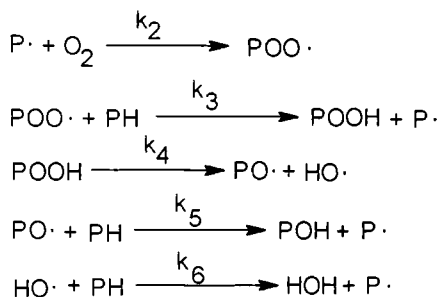
Deși este posibilă doar o degradare termică *pură*, în practică polimerii sunt expuși la degradarea termooxidativă, datorită prezenței oxigenului atmosferic.

Ca și la compușii macromoleculari sintetizați prin polimerizare, mecanismul degradării termooxidative a polimerilor de poliadiție implică trei etape (Figura 4) [63]:

a) Faza de inițiere constă în formarea de radicali liberi ca urmare a acțiunii energiei termice asupra polimerului PH, din catena căruia se extrag atomii de hidrogen cei mai reactivi.



b) Faza de propagare constă în reacția dintre macroradicalul P· format și oxigenul molecular cu formarea peroxizilor și-a hidroperoxizilor corespunzători, care suferă procese de descompunere:



c) Faza de întrerupere constă în formarea de produse inactive prin unirea macroradicalilor formați în etapele precedente :

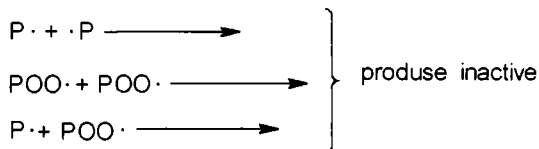


Figura 4 - Etapele mecanismului degradării termooxidative a polimerilor de poliadiție.

Mecanismul de oxidare implică formarea și reacțiile mai multor tipuri de radicali și macroradicali [64, 65]. În ceea ce privește mecanismul de degradare prezentat mai sus se pot face următoarele observații :

- macroradicalii P· formați în faza de inițiere a degradării polimerilor de poliadiție pot rezulta în principal sub acțiunea energiei termice a radiațiilor UV, bombardării cu particule ce au energie mare, solicitării mecanice, prezenței catalizatorilor metalici sau a adaosurilor de inițiatori sau altor aditivi [66];

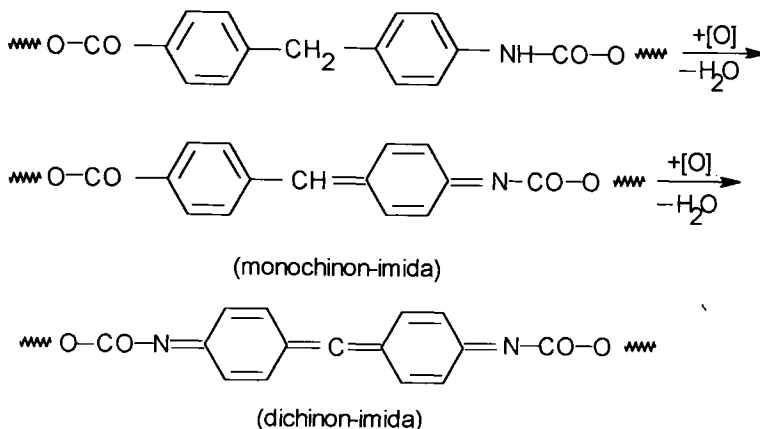
- urmele de hidroxizi formați în polimer în procesul de fabricație pot constitui o sursă de inițiere de radicali, descompunerea fiind accelerată de diverși catalizatori cum ar fi metalele tranzitionale și compuși ai acestora [67].
- hidroxizii polimerici se pot descompune prin scindarea legăturilor oxigen-oxigen, constituind o sursă potențială de radicali pentru o oxidare ulterioară [68];
- polimerii nesaturați sunt mai susceptibili la oxidare datorită faptului că dubla legătură activează atomii de oxigen din poziția α [69], dar această situație nu este uzuală la PU;
- majoritatea polimerilor suferă și procesul de autooxidare care este definit ca o termooxidare în intervalul cuprins între temperatura ambiantă și aproximativ 150°C [69];
- în general termooxidarea polimerilor de poliadiție se manifestă prin scindare de catenă, reticulare, formare de grupe funcționale ce conțin oxigen și produse de degradare [70].

Referitor la procesele de degradare termooxidativă ale polimerilor de poliadiție se pot trage următoarele concluzii :

- stabilitate mai mare prezintă polimerii aromatici cu un grad mare de condensare a ciclurilor, cu substituenți simetrici și cu procent mic de hidrogen; neregularitățile structurale și grupele reactive conduc la scăderea stabilității [71];
- degradarea termooxidativă are loc la temperaturi mai mici decât cea termică [72];
- la majoritatea polimerilor degradarea termooxidativă decurge după un mecanism radicalic [73];
- mecanismele reacțiilor de degradare cuprind mai multe etape elementare, fiecare etapă caracterizată de parametrii cinetici corespunzători; de aceea, descrierea degradării cu evaluarea tuturor parametrilor este practic imposibilă [74];
- reacțiile intermediare sau de transfer în lanț ale descompunerii sunt favorizate de prezența neregularităților de catenă și de durata de viață mai mare a radicalilor [75];
- energiile de activare nu au o semnificație fizică precisă, ele fiind mult dependente de proprietățile polimerilor (masă moleculară, neregularități structurale și morfologice) și de parametrii operaționali (viteza de încălzire, gradul de descompunere) [76].

În ciuda existenței unor reguli general valabile privind procesul de degradare termooxidativă al polimerilor de poliadiție există aspecte particulare pentru fiecare tip de polimer, deci implicit și în cazul PU.

Studiile efectuate cu PU sintetizați cu 4,4'- difenilmetandiizocianat (MDI) au demonstrat faptul că utilizarea diizocianatilor aromatici produce PU ai căror inele diuretanice sunt capabile să dea reacții de autooxidare care conduc la obținerea structurii chinon-imidice :



Datele din literatura de specialitate prezintă suficiente probe în sprijinul afirmației că reacția de autooxidare prezentată în schema de față este răspunzătoare de degradarea proprietăților fizico-mecanice și-a modificării culorii PU [14].

Urmărind comportarea PU în timpul termooxidării a putut fi evidențiată comportarea segmentelor rigide, a unităților uretanice și-a segmentelor flexibile.

Structurile uretanice (-NH-COO-) sunt cele mai stabile în timpul termooxidării. În general, degradarea oxidativă a grupelor uretanice începe numai la o temperatură mai mare decât temperatura de descompunere termolitică [77]. Desigur, stabilitatea termooxidativă poate varia în funcție de substituenții de la atomii de N și O ai grupeii uretanice. Mai mult, substituenții prin ei însăși sunt predispuși într-o măsură mai mare sau mai mică la termooxidare [78].

În urma studiilor efectuate s-a ajuns la concluzia că diizocianații aromatici conferă o stabilitate mai mare la termooxidare decât diizocianații alifatici. Acest lucru este valabil la temperaturi de oxidare mai mici de 120°C [79].

Urmărindu-se stabilitatea termooxidativă a segmentelor flexibile din PU s-a demonstrat existența unei diferențe considerabile între grupările eterice și esterice. Gruparea esterică (-CO-O-) nu este predispusă în mod special la termooxidare, deși segmentele alchilice învecinate determină o anumită sensibilitate față de această reacție [80]. În schimb, gruparea eterică este foarte sensibilă la termooxidare astfel că în prezența oxigenului porțiunile macroeterdiolice din PU constituie partea supusă degradării [81].

Măsurarea relaxării dinamice la efort la 130°C a PU de tip polieteric în atmosferă de N₂ și aer a condus la obținerea unor valori scăzute. PU sintetizați pe bază de polieteri sunt comparabili cu cei poliesterici în atmosferă de N₂, dar sunt considerabil mai puțin rezistenți la efort în aer, ceea ce indică o degradare oxidativă pronunțată [82].

Sensibilitatea considerabilă a polieterdiolilor din structura PU se datorează labilității atomilor de hidrogen aflați la atomii de carbon vicinali atomilor de oxigen eterici. Aceștia sunt răspunzători de formarea hidroperoxizilor în timpul reacțiilor de propagare a catenei [83]. Descompunerea termică a acestor peroxizi se află la originea scindărilor catenare care conduc la deteriorarea proprietăților fizico-mecanice [84]. Schema degradării termooxidative a porțiunilor polieterice din PU este redată în continuare (Figura 5) :

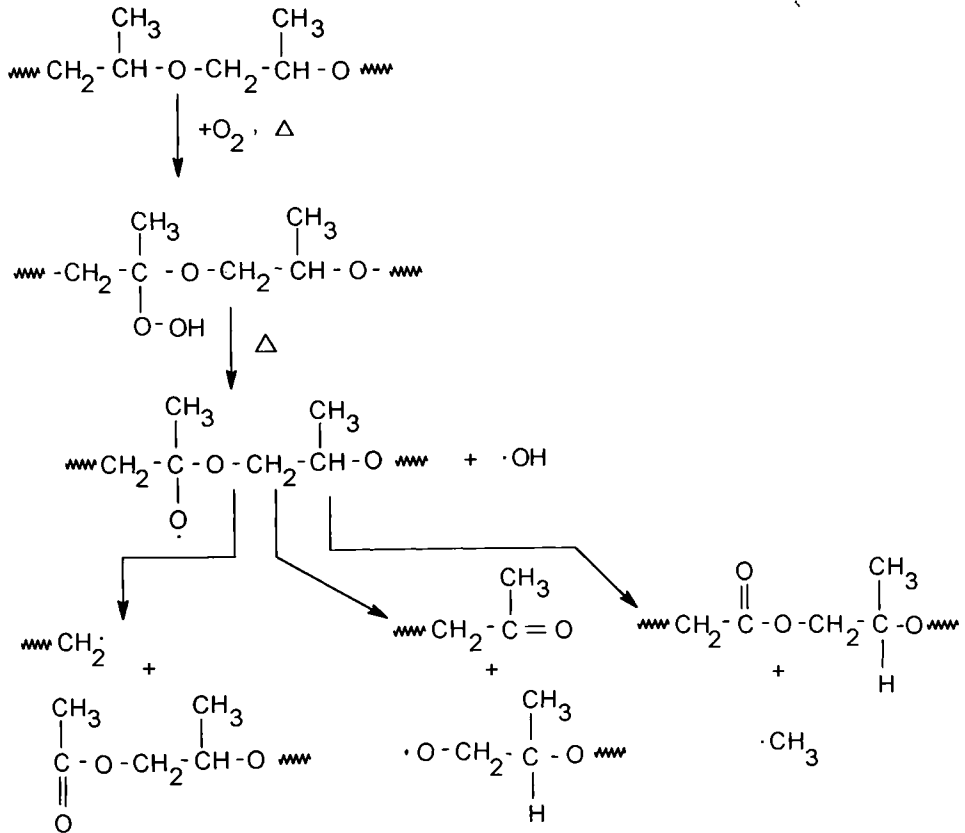
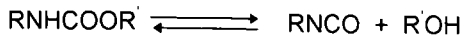


Figura 5 - Degradarea termooxidativă a porțiunilor eterice din PU.

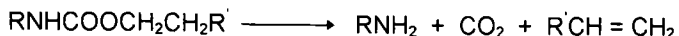
Urmele de compuși ai cuprului și într-o proporție mai mică de compuși ai fierului accelerează descompunerea termooxidativă a polieterdiolilor din PU.

Un aspect important este faptul că în absența oxigenului degradarea PU se declanșează la nivelul grupelor uretanice (-NH-CO-O-). Studiarea descompunerii termice a PU substituții a demonstrat faptul că există trei tipuri de reacții care au loc [20] :

a) - descompunerea în izocianat și alcool



b) - formarea de amine primare și alchene



c) - formarea aminelor secundare

Procesul de autooxidare al grupelor uretan-aromate din PU și formarea concomitentă a structurii chinon-imidice sunt puse în evidență în spectrul UV-VIZ al PU termoplastice sintetizate pe bază de MDI. Spectrul UV-VIZ prezintă o micșorare a maximului de absorbție de la 245 nm (ceea ce reprezintă pierderea structurii uretan-aromate) odată cu mărirea timpului de expunere la îmbătrânire accelerată. Simultan se înregistrează o creștere a absorbției în domeniul 270-310 nm, ceea ce evidențiază formarea structurii chinon-imidice [85].

Studiul degradării termooxidative prin metode termice (ATD, TG) a PU obținuți din diferiți dioli (poliesteri și polieteri) și izocianați (aromati și alifatici) a permis stabilirea unor relații între structura PU și stabilitatea termooxidativă [86].

Cecetarea degradării termooxidative a polimerilor de tip uretan-ureic cu ajutorul metodelor termice care au structura:



a reliefat faptul că pînă la 220°C produșii gazoși formați se găsesc într-o proporție nesemnificativă, aceasta crescînd substanțial peste 240°C [87].

3.2. Degradarea fotooxidativă

Lumina solară contribuie la degradarea majorității polimerilor, degradarea purtînd denumirea generală de degradare fotochimică întrucît are la bază acțiunea energiei fotonice a radiațiilor solare. Radiațiile *dăunătoare* ale spectrului solar sunt cele din domeniul UV, mai precis cele cuprinse între 200 și 410 nm. Mecanismul degradării fotochimice depinde, în particular, de tipul de polimer la care se adaugă și alți factori ai mediului înconjurător. Deoarece în mod obișnuit aplicațiile polimerilor au loc în aer, oxigenul din atmosferă contribuie la această degradare printr-o varietate mare de efecte fizice și chimice, astfel că degradarea este în mod practic o fotodegradare oxidativă (degradare fotooxidativă) [88]. Principalele consecințe ale degradării fotochimice a polimerilor de poliadiție (deci și a PU) se referă la :

a) Proprietățile fizico-mecanice.

Fotodegradarea produce o schimbare a colorației. Astfel, PU se îngălbenește dacă este expus la soare. Decolorarea este de multe ori însoțită de fisurarea suprafeți PU sau chiar sfărîmarea lui și, în general, proprietățile mecanice se deteriorează.

b) Structura și microstructura catenei.

Fotodegradarea (pe lângă scindarea catenelor sau reticularea lor) formează compuși care conțin oxigen, cum ar fi : cetone, acizi carboxilici, peroxizi, alcooli, etc.

c) Proprietățile electrice.

Degradarea fotochimică prin acumularea de grupe polare schimbă unele proprietăți dielectrice cum ar fi : constanta dielectrică și rezistivitatea, în sensul înrăutățirii lor [60].

Pentru a acționa fotochimic energia radiațiilor solare trebuie să fie egală sau mai mare decât energia de disociere a moleculei care absoarbe radiațiile solare. În general, acțiunea radiațiilor UV asupra unui polimer are următoarele efecte:

- fotodisocierea directă a legăturilor chimice;
- degradarea fotooxidativă;
- rearanjarea fotochimică;
- alte reacții foto.

Dintre acestea, în principal, au fost studiate fotodisocierea directă a legăturilor chimice și degradarea fotooxidativă. Aceste două procese decurg în general concomitent și din această cauză ele trebuie studiate împreună [89].

În ceea ce privește fotodisocierea directă a legăturilor chimice din polimerii de poliadiție trebuie subliniat faptul, că atunci cînd o moleculă absoarbe o cantitate de lumină, este fotoactivată într-un stadiu de excitare electronică din care decurge o varietate mare de procese [90]. Energia radiațiilor UV (200-380 nm) este capabilă să acționeze asupra unor legături chimice pe care le conțin polimerii de poliadiție, disociindu-le (Tabelul 5)

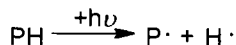
Tabelul 5 - Rezistența unor legături simple din polimerii de poliadiție.

| Legătura chimică | Energia de legătură kcal/mol | Lungimi de undă corespunzătoare energiei de legătură, nm |
|-------------------------|-------------------------------------|---|
| O - H | 110,6 | 259 |
| C - H | 98,8 | 290 |
| N - H | 93,4 | 306 |
| C - O | 84,0 | 340 |
| C - C | 83,1 | 342 |
| C - N | 69,5 | 410 |

Molecula de polimer (P), cînd absoarbe cuanta de lumină, este activată astfel că, din starea fundamentală inițială, trece în starea de singlet și triplet :



Energia din starea de excitație a moleculei polimerice poate cauza unele reacții chimice numite reacții fotochimice primare și anume : formare de radicali liberi, ionizări, adiții, regrupări intermoleculare, fragmentări, etc. , urmate de o serie de reacții secundare. Reacția principală primară este :



La polimerii cu atomi de hidrogen labili (ca de exemplu cei legați de atomii terțiari de C) energia radiației UV este suficient de mare pentru a-i extrage din catenă și a forma macroradicali. Fotoinițierea poate fi produsă și de către energia unor surse de lumină artificială : arc de carbon, arc de xenon, combinații de lămpi fluorescente [91]. Fenomenul este aplicat practic pentru testarea accelerată a degradării polimerilor prin expunerea acestora la condiții controlate de iradiere, în aparate de climatizare consacrate (Xenotest, Weather-Ometer, QUV).

S-a constatat că structurile neregulate ale majorității polimerilor (grupe carbonil-cetonice, hidro-peroxizi, resturi de catalizatori, etc.) care provin din reacțiile cu urmele de catalizatori sau inițiatori, sau din termooxidarea polimerilor la prelucrare, sunt mai sensibile la acțiunea radiațiilor UV, fapt ce inițiază și grăbește procesul de fotodegradare [92].

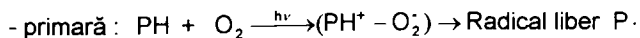
În ceea ce privește degradarea fotooxidativă a polimerilor de poliadiție s-a demonstrat că mecanismul acestui proces nu este întru totul comparabil cu cel al termooxidării, deși reacțiile de degradare sunt asemănătoare [93].

Amorsarea degradării fotooxidative este mult mai rapidă datorită fotoactivării, însă propagarea decurge constant și nu include faza autocatalitică caracteristică autooxidării. Degradarea fotooxidativă are loc și la temperatura ambiantă.

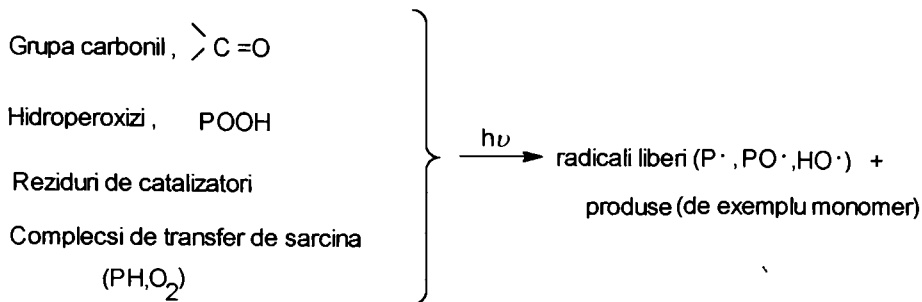
Evoluția în timp a cantității de oxigen absorbite de polimer evidențiază diferența dintre degradarea fotooxidativă și termooxidativă (Figura 6).

Procesul de fotooxidare parcurge aceleași etape ca și în cazul procesului de termooxidare, etapa diferită ca mecanism fiind doar prima etapă :

a) Etapa de inițiere



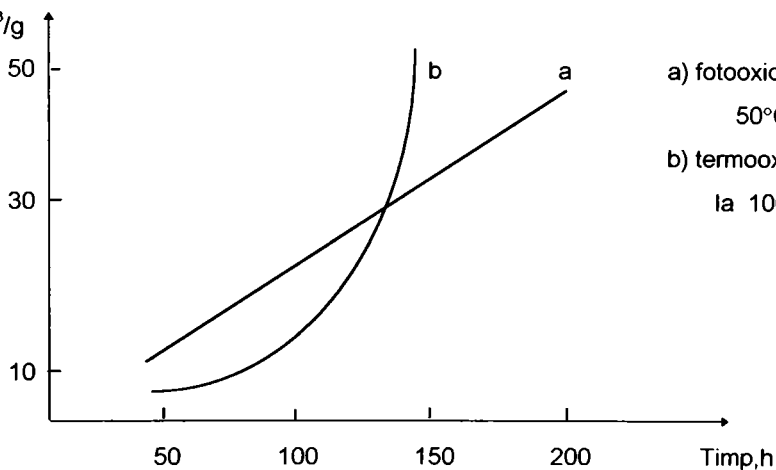
- secundară (din polimeri cu structuri neregulate) :



Celelalte două etape b) de propagare și c) de întrerupere decurg similar cu cele de la termooxidare (Cap.3.1).

Absorbția de

oxigen, cm^3/g



a) fotooxidare la
50°C
b) termooxidare
la 100°C

Figura 6 - Viteza degradării fotooxidative și-a autooxidării polimerilor de poliadiție.

Reacțiile de degradare fotooxidativă pot produce o varietate mare de procese : eliminarea unei molecule mici, o scindare ulterioară în mici fragmente, depolimerizare sau fragmentare majoră, reticulare cu catene adiacente de polimer și formare de grupe nesaturate. Deoarece în cazul polimerilor de poliadiție reacțiile de degradare sunt așa de complexe este dificil a le separa pe cele de fotooxidare de cele de termooxidare [60].

De asemenea, fiecare tip de polimer de poliadiție prezintă unele particularități în ceea ce privește degradarea fotooxidativă, lucru valabil și în cazul PU. Deși în ultimii ani s-a acordat o atenție deosebită degradării fotooxidative a PU nu s-a reușit soluționarea completă a aspectelor majore ale mecanismului acestui proces [94].

Degradarea UV indusă a PU se manifestă prin îngălbenirea și deteriorarea proprietăților mecanice, lucru ce se observă la lungimi de undă cuprinse între 335 nm și 410 nm [95].

În ultimii ani s-au acumulat probe considerabile în sprijinul dualității degradării PU sintetizați pe bază de diizocianați aromatici : pe de o parte rearanjamentul indus fotochimic, iar pe de altă parte oxidarea fototermică [96]. Deși PU aromatici absorb întreaga regiune de radiații UV din spectrul solar, absorbția este pronunțată în special la radiațiile cu lungimi de undă sub 320 nm.

Excitarea directă a grupării uretanice la lungimi de undă cuprinse între 330 nm și 340 nm conduce la ruperea legăturilor N-C și H-O din poziția α față de gruparea carbonil. Reacțiile posibile ale PU pe bază de MDI generează de obicei CO și CO₂ (Figura 7) [97].

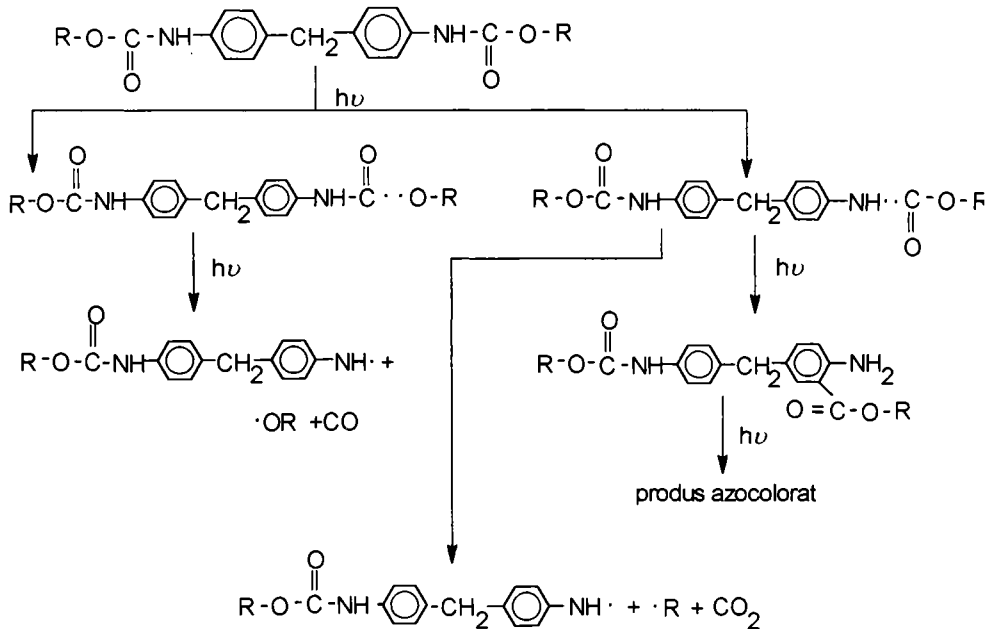


Figura 7-Mecanismul degradării fotochimice a PU sintetizați cu diizocianați aromatici.

Prin excitarea la 248 nm a PU sintetizați cu MDI are loc formarea unui radical difenilmetil prin eliminarea unui hidrogen sub formă de radical dintr-un radical terț-butoxi care s-a format, la rîndul său, prin excitarea peroxidului de terțbutil la 351 nm [98,99].

Conform unor ipoteze, inițierea degradării fotooxidative a PU se datorează impurificării cu benzofenone în timpul procesului de poliadiție [100]. Fotostabilitatea PU

este puternic afectată de reziduiile catalitice (compuși ai staniului, trietilamina, trietilendiamina, etc.) [101].

Chiar dacă reacțiile primare încă nu au fost stabilite definitiv, este bine cunoscut faptul că inițierea degradării fotooxidative a PU are loc la fel ca și la alți polimeri, prin intermediul hidroperoxidilor care conduc la obținerea de compuși mono-și dichinon-imidici (Figura 8) [102].

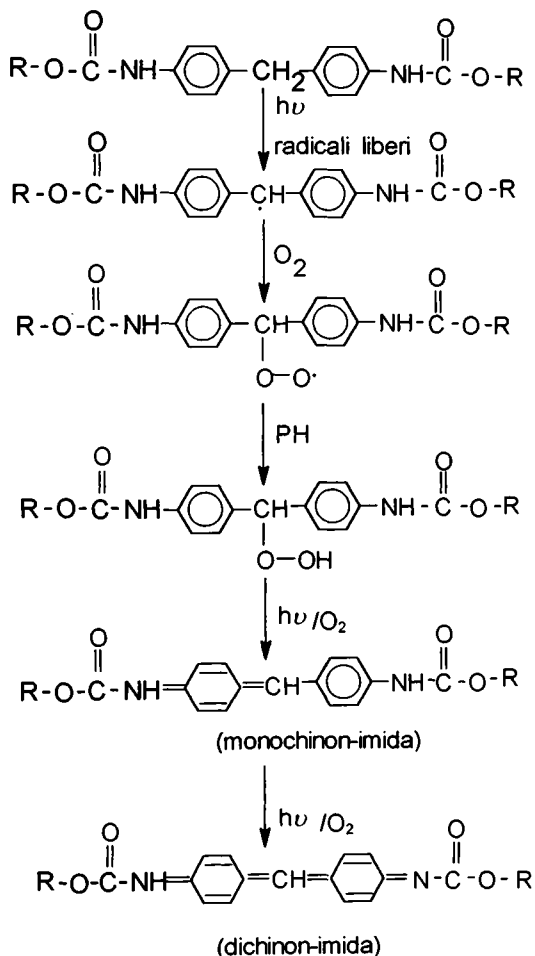


Figura 8 - Mecanismul fotooxidării PU sintetizați cu MDI.

Supoziția că inițierea degradării UV a PU aromatici decurge prin apariția și dezvoltarea structurii chinon-imidice este susținută de datele experimentale [103,104].

Reacțiile prezentate anterior determină apariția porțiunilor insolubile și fragile din PU sintetizați cu MDI care sunt expuși la radiații UV. Formarea punților de reticulare în timpul extinderii lanțului în acești PU și existența structurii diuretanice poate conduce, prin fotooxidare, la formarea structurii chinon - imidice [105].

Studiul degradării accelerate (Xenotest 1200) a PU obținuți din diferiți dioli (poliesteri și polieteri) și izocianați (aromatici și alifatici) a permis stabilirea unor relații între structura PU și stabilitatea la lumină [106].

4. STABILIZAREA POLIURETANILOR

În funcție de domeniul de utilizare PU sunt supuși la acțiunea unor factori (fizici, chimici, biologici) care generează procese de degradare dintre care cele mai importante sunt degradarea termooxidativă și fotooxidativă.

Astfel, PU rigizi utilizați în domeniul izolațiilor sunt supuși în principal acțiunii temperaturii, PU termoplastici și elastomerii utilizați pentru confecționarea elementelor de etanșare sunt supuși acțiunii agenților chimici, unii PU sunt supuși acțiunii factorilor biologici (bacterii, fungii), iar marea majoritate sunt supuși acțiunii radiațiilor solare.

Deoarece multe categorii de PU se utilizează în atmosferă (deci în prezența oxigenului și-a luminii) se impune cu necesitate realizarea unei stabilizări termo-și fotooxidative corespunzătoare.

4.1. Stabilizarea termooxidativă

Evitarea sau întârzierea degradării polimerilor în stadiile de fabricare, prelucrare-formare și utilizare, precum și protecția acestora față de unele acțiuni ale mediului înconjurător este posibilă prin aplicarea următoarelor metode [60] :

- modificarea structurală a polimerului (de exemplu înlăturarea neregularităților structurale ale catenelor, modificarea grupelor terminale, copoliadiții, plastifiere internă);
- îmbunătățirea tehnicilor de prelucrare-formare și prevenirea degradării polimerilor în cadrul acestor operațiuni ;
- încorporarea în matricea polimerilor (fie la reacție, fie la prelucrare-formare) a unor cantități de stabilizatori [107] .

În procesul de stabilizare se vor lua în considerare stările fizice în care se află polimerul în anumite condiții (plasticitatea, vâscozitatea soluțiilor de polimer, gel insolubil). Schimbările stărilor fizice se studiază în corelație cu temperatura și durata de acțiune a acestora în procesul de fabricare, prelucrare, stocare și aplicare [108].

În general, polimerii nu se stabilizează numai pentru degradarea termică ci și pentru degradarea termooxidativă deoarece majoritatea proceselor de prelucrare-formare, precum și utilizările se fac în atmosferă cu oxigen.

Stabilizarea *aditivă* a polimerilor constă în înglobarea fizică a stabilizatorilor în polimer. Datorită moleculei mici a stabilizatorului (în comparație cu molecula mare a polimerului) are loc o migrare a acestuia la suprafață, existând astfel riscul îndepărtării

stabilizatorului sub acțiunea factorilor exteriori. Aceasta conduce la micșorarea eficacității stabilizatorului, datorită scăderii treptate a concentrației în polimer.

Cu toate aceste dezavantaje stabilizarea *aditivă* este, cu unele excepții, singura metodă aplicată actualmente în practică deoarece se obțin rezultate acceptabile cu stabilizatori consacrați avînd structuri mult mai simple decît stabilizatorii necesari stabilizării *reactive* [109].

4.1.1. Mecanisme stabilizării termooxidative

Mecanisme stabilizării termooxidative ale polimerilor sunt în strînsă corelație cu faza de stabilizare, cu structura și cu activitatea stabilizatorului. Uneori un stabilizator îndeplinește mai multe funcții de stabilizare ce corespund la mai multe mecanisme [60].

Astfel, există stabilizatori care acționează în cadrul etapei de propagare a termooxidării, aceștia fiind denumiți antioxidanți (AO) primari. Cei care își exercită acțiunea stabilizantă în etapele de inițiere și întrerupere se numesc antioxidanți secundari.

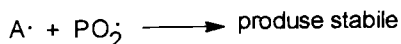
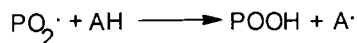
În cazul polimerilor, mecanismele stabilizării termooxidative pot fi grupate în patru grupe principale :

- stabilizare cu AO primari ;
- stabilizare cu AO secundari ;
- alte mecanisme de stabilizare ;
- sinergismul dintre AO .

Stabilizare cu antioxidanți primari

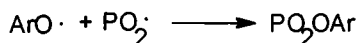
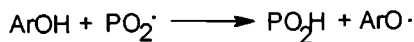
Inhibarea reacțiilor de propagare generate de radicalul $PO_2\cdot$ se poate realiza prin intermediul a două mecanisme: 1) cu utilizare de donori de hidrogen ; 2) cu utilizare de donori de electroni.

1) În acest caz mecanismul este următorul :

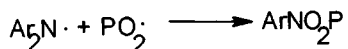
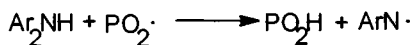


În acest mecanism, hidrogenul labil donor sau întrerupător de catenă (AH) reacționează cu radicalul peroxi formînd o moleculă de hidroperoxid și ca produse asociate radicalul $A\cdot$ și radicalul $P\cdot$. Ca stabilizator se utilizează pentru polimerii de policondensare și poliadiție compușii fenolici și aminici [110].

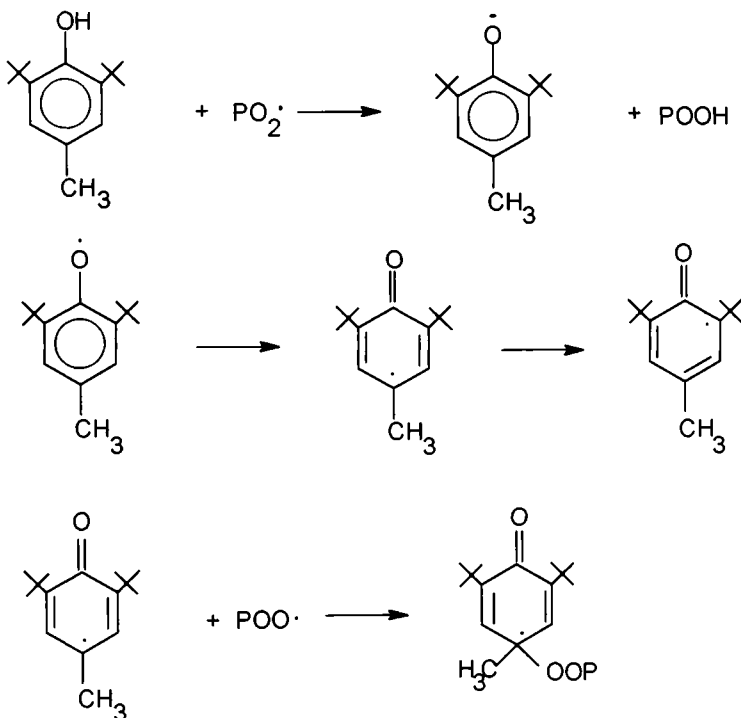
Pentru ca stabilizarea să fie eficace radicalul eliberat de întrerupătorul de catenă trebuie să fie suficient de inert, lucru ce este realizat cel mai bine de către structurile cu rezonanță multiplă. În cazul fenolilor împiedecați steric stabilizarea se realizează conform mecanismului :



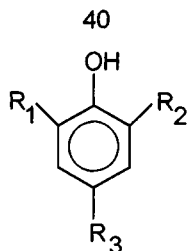
În cazul aminelor procesul este similar :



Un caz tipic de AO fenolic este 2,6-di-t-butil-4-metilfenolul care reacționează cu radicalul peroxi $\text{PO}_2\cdot$ formînd radicalul fenoxi care, ulterior, se stabilizează prin rezonanță:

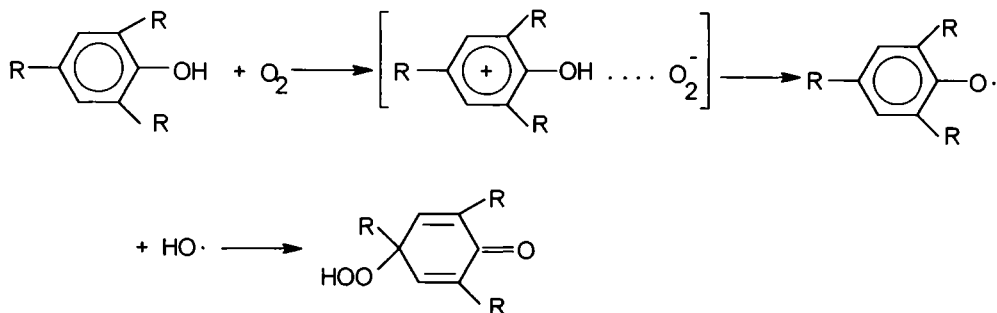


Studiile efectuate pînă în prezent au arătat că la AO fenolici de tipul :

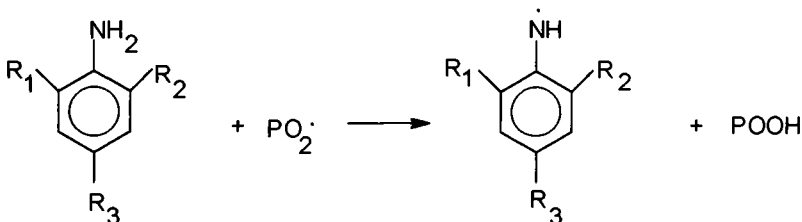


- grupele donoare de electroni (metil, t-butil, metoxi) măresc activitatea AO;
- grupele acceptoare de electroni (nitro, carboxil, halogen) micșorează eficiența AO;
- grupele alchil α - ramificate în poziție orto produc o creștere a reactivității AO în timp ce poziția para dăunează descreșterea reactivității [111].

Fenolii substituiți inhibă procesul de oxidare cu oxigen conform mecanismului :

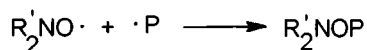


Cît privește efectul de AO al aminelor aromatice, acesta este următorul :

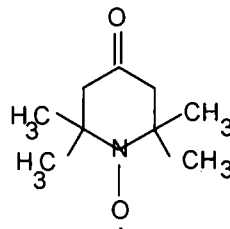
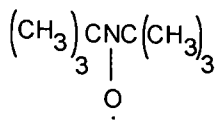


Efectul diferitelor grupe R_1 , R_2 , și R_3 este similar în ceea ce privește activitatea cu cel al fenolilor [112].

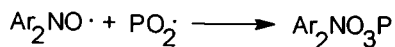
2) În acest mecanism radicalii alchil se adăunează la inhibitor. Inhibitorii cei mai des utilizați sunt nitroderivații aromatici și compușii de tip nitrozo. Radicalii stabili alchil-nitroxizi reacționează conform mecanismului general :



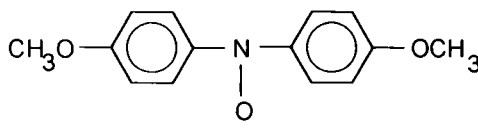
Radicalii di-t-butil-nitroxid (1) și 2,2,6,6-tetrametil-4-piridon-nitroxid (2) reacționează exclusiv cu radicalul $\cdot P$ și nu cu $PO_2\cdot$.



În schimb, diarilnitrozii reacționează și cu radicalii $\text{PO}_2\cdot$ conform ecuației :

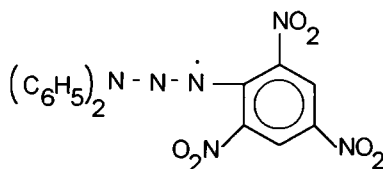


Radicalul 4,4'-dimetoxidifenilnitroxid



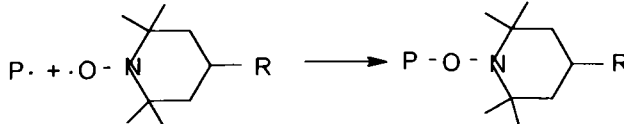
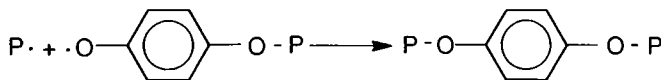
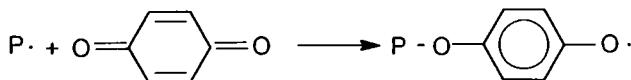
reacționează atât cu $\text{P}\cdot$, cât și cu $\text{PO}_2\cdot$.

Radicalul liber 1,1-difenil-picrilhidrazil



este utilizat frecvent în același scop [113].

De asemenea, se mai utilizează compuși de tip chinonic și piperidinoxi.

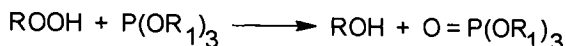


În prezența unei cantități suficiente de oxigen, aceste reacții sunt neimportante deoarece radicalii alchil se transformă foarte rapid în radicali peroxi.

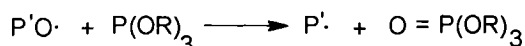
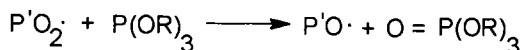
Stabilizare cu antioxidanți secundari

AO secundari (sau preventivi) descompun hidroperoxizii fără formarea intermediară a radicalilor liberi.

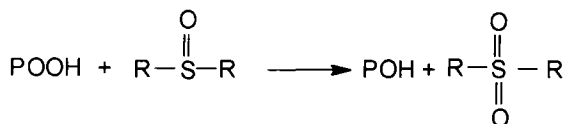
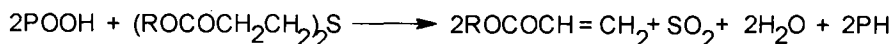
Fosfiții sunt reprezentanții tipici ai acestei clase de AO; ei reduc hidroperoxizii la alcoolii corespunzători și se transformă în fosfați :



Mecanismele de reacție ale fosfiților cu radicalii peroxi și alcooxi sunt :



Cea de-a doua clasă de AO secundari o reprezintă compușii organici ai sulfului (esteri de tip ditiopropionat, tiolii și bisulfurile) [114] :



Alte mecanisme de stabilizare

Din această categorie de mecanisme de stabilizare face parte dezactivarea ionilor metalici, care conduce la formarea de compuși chelatici metalici. Stabilizatorii care acționează după acest mecanism sunt :

- derivați ai oxamidei care dezactivează cuprul;
- unele amine (derivați ai p-fenilendiaminei) care dezactivează tot cuprul;
- unii compuși ce conțin grupe S-H, N-R sau O-H care pot transfera hidrogenul la radicalul $\text{RO}_2 \cdot$ format ca efect catalitic al ionilor metalici ;
- fosfine și fosfați organici, hidroxi-acizi, compuși heterociclici care dezactivează ionii metalici [109].

În mai multe cazuri nu se poate distinge clar mecanismul de stabilizare prin dezactivarea ionilor metalici de efectul de stabilizare prin descompunerea hidroperoxizilor, ambele mecanisme conducând la reducerea simțitoare a vitezei de inițiere peroxidică de autooxidare [115].

Sinergismul dintre antioxidanți

Prin combinarea AO primari și secundari s-a observat uneori că performanța amestecului este superioară sumei efectelor stabilizante individuale. Acest efect a fost denumit sinergism. Cele mai cunoscute exemple de amestecuri sinergice sunt cele formate din dilauril-tiodipropionat (DLTDP) sau distearil-tiodipropionat (DSTDP) cu fenoli împiedecați steric.

Un alt exemplu de sinergism cu importante aplicații industriale este cel format din fenoli împiedecați steric cu fosfiți și fosfoniți [116].

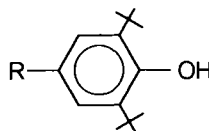
În cazul stabilizării *aditive* a polimerilor cu AO acesta trebuie să îndeplinească următoarele condiții generale [60] :

- să fie compatibil cu polimerul;
- să dezvolte capacitatea de-a stabili în condițiile de lucru și de utilizare ale polimerului;
- să nu producă mirosuri neplăcute și să aibă o toxicitate redusă;
- să aibă un preț de cost convenabil.

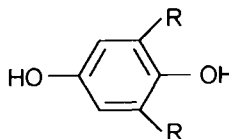
La alegerea AO este necesar să se ia în considerare, în primul rând, natura polimerului, mecanismul de degradare la care este supus (în funcție de procedeul de prelucrare) și domeniul de aplicare [117].

În funcție de natura chimică a fiecărui tip de polimer, pentru stabilizarea acestora se folosesc următoarele clase importante de AO [118] :

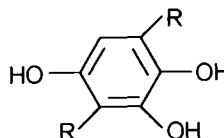
- Fenoli împiedecați steric



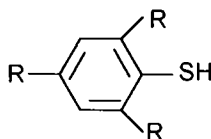
- Fenoli monohidroxicilici



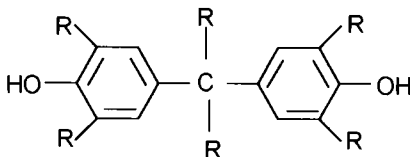
- Fenoli polihidroxicilici
(tipuri orto și para)



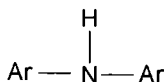
-Compusi cu sulf



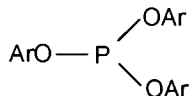
- Bisfenolul (tipuri orto si para)



- Arilamine (secundare si tertiare)



- Esteri ai fosforului



4.1.2 Stabilizarea poliuretanilor în practică

În cadrul capitolului 3.1. s-a prezentat mecanismul degradării termooxidative a PU care a demonstrat faptul că apariția structurii chinon-imidice este răspunzătoare de degradarea PU sintetizați pe bază de diizocianați aromatici. Pentru obținerea unor PU cu stabilitate superioară celei a PU aromatici s-au utilizat următoarele căi :

- înlocuirea diizocianaților aromatici cu diizocianați alifatici în cadrul sintezei PU [97];
- înlocuirea diizocianaților aromatici cu diizocianați aromatici modificați în etapa de sinteză a PU [102] ;
- stabilizarea PU cu AO [119].

A. Poliuretani alifatici

Utilizarea diizocianaților alifatici în locul celor aromatici, deși îmbunătățește stabilitatea termooxidativă, are un mare dezavantaj: modificarea proprietăților fizico-mecanice datorită prezenței grupărilor saturate flexibile în locul celor aromatice rigide [121].

Primul diizocianat alifatic comercial (Nacconate H-12) sintetizat de Bailey în 1965 [120] a fost urmat de alte tipuri (Tabelul 6) utilizate în producția PU alifatici cu stabilitate superioară PU aromatici [121].

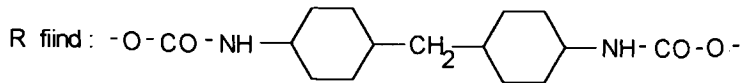
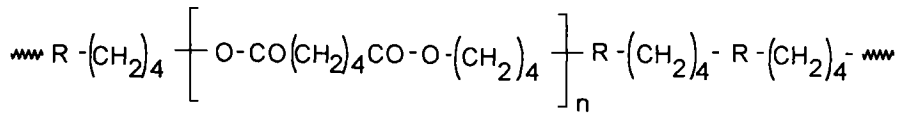
Tabelul 6 - Diizocianați alifatici comerciali [121].

| Denumirea comercială | Denumirea chimică | Formula de structură |
|-----------------------------|--|---|
| Nacconate H-12 | 4,4-Metil bis (ciclohexil izocianat) | |
| HMDI | Hexametilendiizocianat | $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ |
| IPDI | Izoforondiizocianat | |
| TMHDI | 2,2,4-Trimetilhexametilen diizocianat | |
| IPCI | Izopropil bis (4-ciclohexil izocianat) | |
| CDI | Bis (2-izocianatoetil) carbonat | |
| TMDI | Tetrametilendiizocianat | $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\text{NCO}$ |

În cazul PU termoplasic obținut din diizocianat aromatic care a fost supus încălzirii la 120°C, timpi variabili în atmosferă, s-au obținut maxime de absorbție în spectrul UV la 245 nm (corespunzător nucleului aromatic) și la 280 nm (corespunzător structurii chinonimidice). În acest caz degradarea este rapidă deoarece chiar la începutul expunerii (timp scurt-cîteva ore) apar structurile chinon-imidice răspunzătoare pentru propagarea accelerată a degradării.

Aceste maxime nu se întîlnesc, așa după cum era de așteptat, în spectrul UV al PU termoplasic obținut cu diizocianat alifatic. Lucrul acesta evidențiază eficacitatea utilizării diizocianatului alifatic pentru obținerea structurii PU mai stabile.

Spectrele UV-VIZ ale PU termoplasic sintetizat cu diizocianat alifatic care are structura următoare :



sunt (Figura 9) [122] :

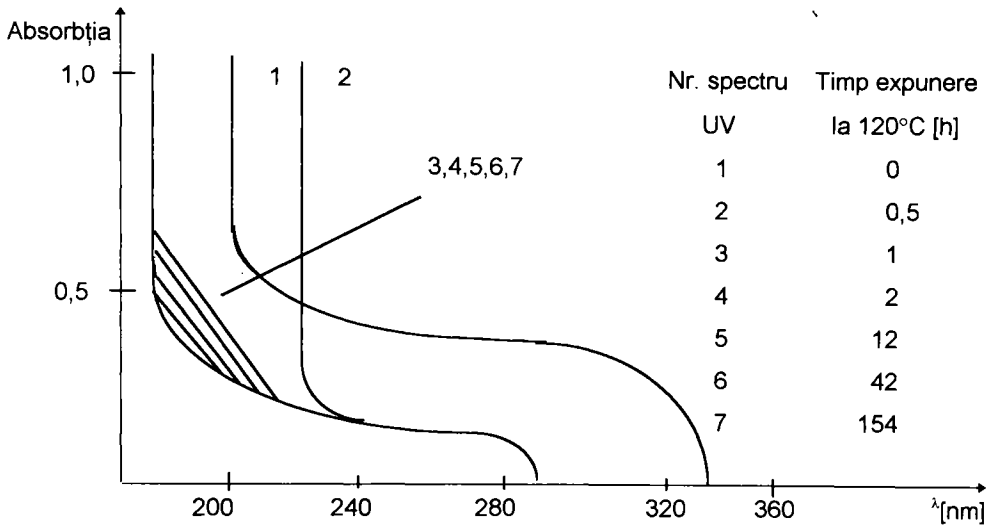


Figura 9 - Spectrele UV-VIZ ale unui PU alifatic în funcție de timpul de expunere la 120°C [122].

Aceste spectre UV evidențiază faptul că nu există grupare chinon-imidică în structura PU supus degradării termooxidative [123].

O stabilitate deosebită la termooxidare prezintă PU sintetizați pe bază de trimeri ciclici de tip izocianurat ai HMDI [124,125] și pe bază de oligomeri izocianici ai IPDI [126,127]. De asemenea, o stabilitate deosebită prezintă PU sintetizați pe bază de trimeri ai HMDI și IPDI [128].

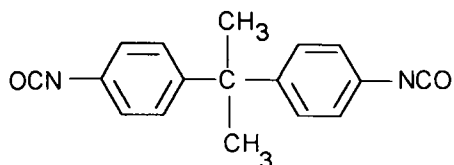
Concluzia care se desprinde în ceea ce privește PU alifatici este aceea că nu se poate vorbi în acest caz de o stabilizare în practică a acestora prin adaus de stabilizator deoarece nu este necesar, stabilitatea termooxidativă fiind corespunzătoare.

B. Poliuretani aromatici modificați

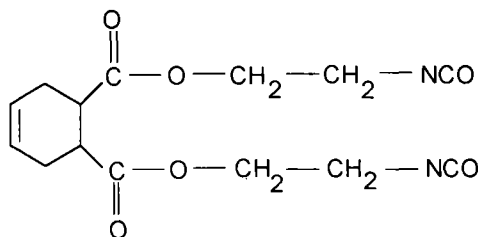
Deși utilizarea diizocianaților aromatici modificați în locul celor aromatici asigură o stabilitate termooxidativă corespunzătoare PU, aceștia prezintă dezavantajul că au un

preț de cost ridicat ceea ce limitează aplicabilitatea acestor PU cu stabilitate mai mare decât cea a PU aromatici clasici. Procedeu acesta nu este de fapt o stabilizare propriu-zisă [129].

Cu rezultate bune în ceea ce privește stabilizarea s-au folosit următorii diizocianați aromatici modificați :



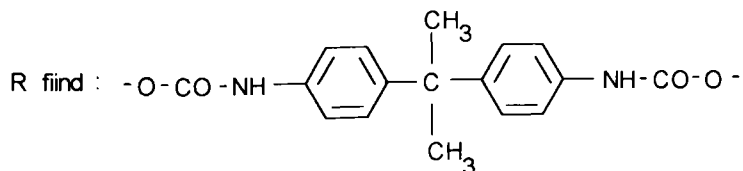
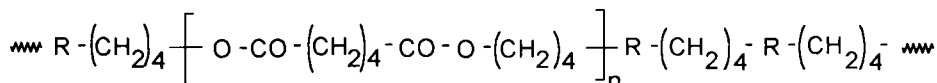
DM - MDI (dimetil difenil metan - p,p'- diizocianat)



CEDI [bis(2-izocianatoetil)-4-ciclohexan-1,2-dicarboxilat]

Față de spectrele UV ale PU termoplastic sintetizat pe bază de diizocianat aromatic, în acest caz nu apar modificări sesizabile decât după 12 ore de expunere la 120°C, ceea ce demonstrează o rezistență ridicată la autooxidare [97].

Spectrele UV-VIZ ale unui PU termoplastic aromatic modificat :



sunt prezentate în Figura 10.

În acest caz, doar după 154 ore de expunere la 120°C a PU apare banda de absorbție de la 270-310 nm specifică structurii chinon-imidice.

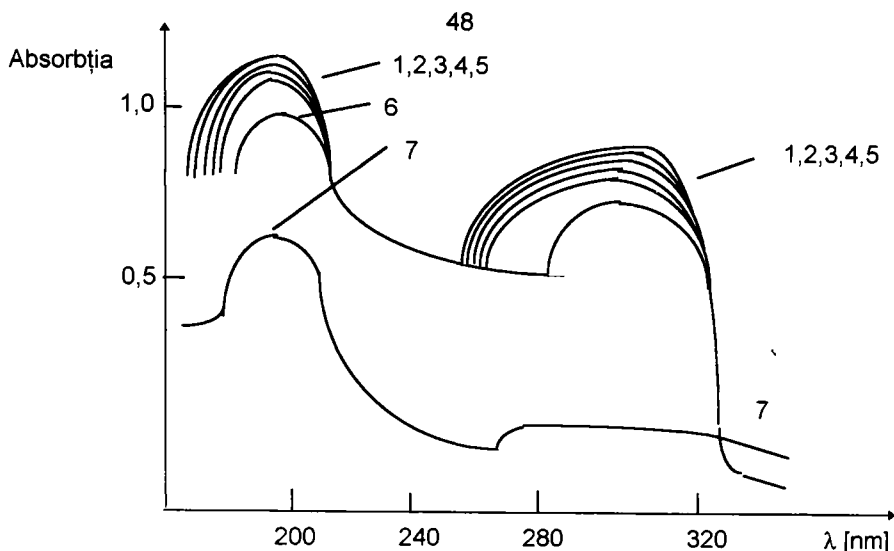
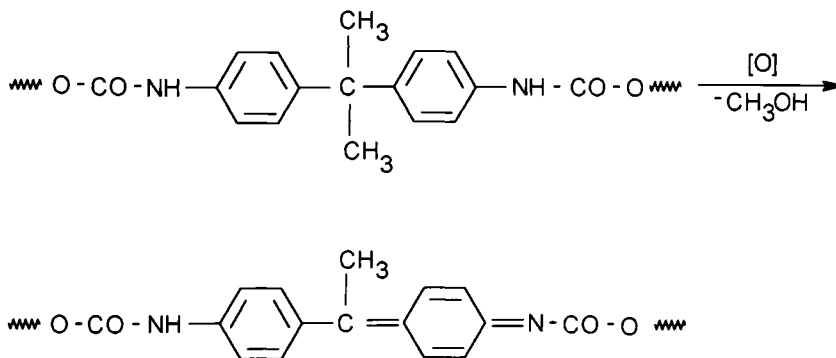


Figura 10 - Spectrele UV-VIZ ale PU termoplastice aromatice modificate.

Tendința de autooxidare a inelelor diuretice la chinon-imidă este considerabil mai redusă în cazul diizocianatilor aromatici modificați, lucru evidențiat de reacția [97] :

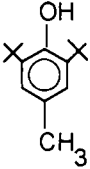
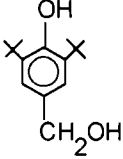
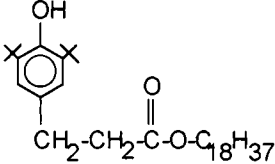
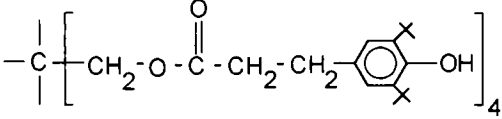
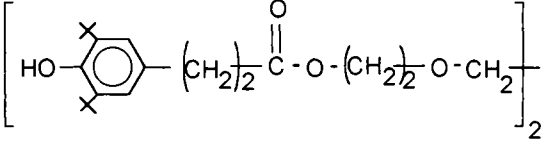
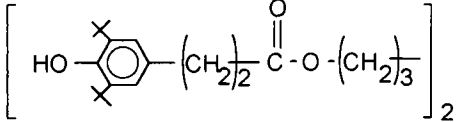
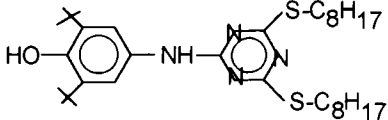


C. Stabilizarea poliuretanilor cu antioxidanți

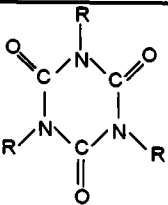
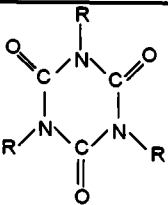
Ca și la alți polimeri, soluția practică pentru inhibarea termooxidării constă în încorporarea AO în matricea PU (stabilizare aditivă).

Se folosesc atât AO primari (fenoli împiedecați steric, amine primare și secundare) cât și AO secundari (fosfiți) pentru stabilizarea termooxidativă a PU (Tabelul 7) [130].

Tabelul 7 - Antioxidanți comerciali pentru PU [130].

| Denumirea chimică și/sau comercială | Abreviere | Formula structurală |
|---|------------------|--|
| 2,6-Diterțbutil - 4 - metilfenol (MPJ) | AO - 1 |  |
| 4-Hidroximetil-2,6-diterțbutilfenol (Ethanox 754) | AO - 2 |  |
| Octadecil-3-(3,5-diterțbutil-4-hidroxifenil) propionat (Irganox 1076) | AO - 3 |  |
| Pentaeritritil tetrakis-3-(3,5-diterțbutil-4-hidroxifenil) propionat | AO - 4 |  |
| Trietilenglicol bis (3-terțbutil-4-hidroxi-5-metilfenil) propionat | AO - 5 |  |
| 1,6-Hexametilen bis-3-(3,5-diterțbutil-4-hidroxifenil) propionat | AO - 6 |  |
| 4,4-Diterțoctil - difenilamina | AO - 7 |  |

Tabelul 7 - Antioxidanți comerciali pentru PU [130].- continuare

| | | | |
|--------------|--------|---|---|
| Irganox 3125 | AO - 8 |  | $R = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2 \text{---} \text{OH}$ |
| Cyanox 1790 | AO - 9 |  | $R = \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{H}_3\text{C})_2 \text{---} \text{OH}$ |

În cazul PU, de regulă, AO se introduce în componenta poliolică formată din polioli, extender de lanț, catalizator, agent de expandare, colorant și agent activ de suprafață. Ca o particularitate a stabilizării PU este faptul că AO este prezent în amestecul de reacție în timpul sintezei, ceea ce poate conduce la posibile reacții neinvestigate. De regulă se utilizează în concentrații cuprinse între 0,05 și 2%.

Aminele aromatice nu pot fi folosite la concentrații mai mari de 0,05 % din cauza modificării culorii pe care o suportă. Din acest motiv se utilizează frecvent amestecuri de AO aminici cu AO fenolici.

Stabilizarea termooxidativă a PU este funcție de tipul de PU, de tipul de antioxidant și de concentrația acestuia. Astfel, în cazul unui PU flexibil sintetizat pe bază de poliester liniar, o stabilizare corespunzătoare s-a realizat cu ajutorul AO de tip fenotiazinic, hidrochinonic, fenolic (2,6-diizobutil-4-metilfenol) și fosfitic (triscrezilfosfit), la concentrații cuprinse între 0,05 și 0,3 % [131]. În schimb, stabilitatea termooxidativă a PU obținută din polioxiopropilenă și hexametilendiizocianat s-a realizat cel mai eficient în cazul în care s-a utilizat un procent de 1 % de AO - 3 [132].

Cu rezultate corespunzătoare s-a utilizat 2,6-diterțbutil-p-crezolul sau pirocatecolul, mai ales în cazul spumelor PU din TDI [133] și de tip izocianurat [134].

Modul în care tipul de AO și concentrația sa influențează stabilitatea termooxidativă a spumei PU flexibile, având o grosime de 2 cm, este cuantificat prin măsurarea temperaturii până la care poate fi menținut timp de 30 minute, respectiv timpul de menținere la 190°C (Tabelul 8) [130].

În cazul stabilizării termooxidative a PU cele mai bune rezultate se obțin atunci când se pune în valoare efectul sinergic al amestecurilor de AO [135].

Tabelul 8 - Stabilitatea termooxidativă a spumei PU flexibile [130].

| Procentul de AO față de cantitatea de polieter | Temperatura la care spuma poate fi ținută 30 min [°C] | Timpul de menținere la 190°C [min] |
|---|--|---|
| 0 | 172 | 12 |
| 0,25% AO - 1 | 191 | 32 |
| 0,25% AO - 4 | 194 | 36 |
| 0,25% AO - 5 | 185 | 21 |
| 0,17% AO - 3 | 199 | 57 |

Metodele de testare a eficacității stabilizării termooxidative a PU constau în evaluarea și compararea proprietăților fizico-mecanice imediat după sinteză și apoi pe parcursul procesului de îmbătrânire naturală sau accelerată. De asemenea, modificările structurale din timpul degradării se pot evalua cu ajutorul spectroscopiei IR și UV-VIZ [136].

4.2. Stabilizarea fotooxidativă

Stabilizarea polimerilor față de acțiunea luminii are drept scop atenuarea efectelor fotochimice (fotodegradarea și fotoreticularea) cauzate de radiația UV prezentă în lumina solară și, în mai mică măsură, în diverse surse de lumină artificială [137]. Această operațiune are denumirea uzuală de fotostabilizare, iar aditivii folosiți în acest scop sunt denumiți stabilizatori de lumină sau fotostabilizatori (FS) [138].

Stabilizarea polimerilor cu FS uzuali prezintă dezavantajele cunoscute ale stabilizării *aditive* a polimerilor. FS sunt compuși cu masă moleculară mică (incompatibili cu polimerul) care migrează din matricea polimerului în timpul utilizării de lungă durată a acestuia : unii sunt volatili sau sunt extrași ușor de fluidele cu care polimerul vine în contact în timpul utilizării. Ca urmare a acestor fenomene concentrația FS în matricea de polimer scade în timp, reducând astfel eficiența stabilizării [139].

4.2.1. Mecanismele stabilizării fotooxidative

FS încorporați în matricea de polimer își exercită efectul de diminuare a degradării fotooxidative prin mai multe tipuri de mecanisme :

- absorbția radiațiilor UV ;
- dezactivarea stărilor excitate ale grupelor cromofore (Quenching) ;
- descompunerea hidroperoxizilor ;
- captarea radicalilor liberi.

A. Absorbția radiațiilor UV

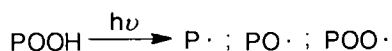
Prin acest mecanism lumina UV este absorbită și apoi este remisă ca lumină cu lungime de undă mai mare, inactivă [140].Drept rezultat are loc o reducere a vitezei de inițiere a procesului de fotooxidare.

B. Quenching

Are loc dezactivarea stărilor excitate ale grupelor cromofore, revenindu-se la starea inițială printr-un proces de transfer energetic.Ca și consecință a acestui mecanism are loc, de asemenea, o reducere a vitezei de inițiere a procesului de fotooxidare.

C. Descompunerea hidroperoxizilor

Are loc transformarea hidroperoxizilor în compuși mai stabili prin generarea de radicali liberi înaintea descompunerii fotolitice din etapa de propagare a lanțului :



Se produce astfel o reducere a procesului de inițiere care uneori este considerat cel mai important pas al stabilizării UV.

D. Captarea radicalilor liberi

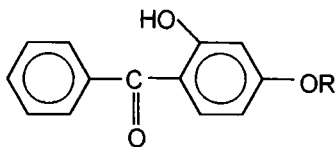
Acest mecanism constă în captarea cât mai curînd posibil, după formare, a radicalilor liberi, ca de exemplu cei alchil ($\text{P}\cdot$) sau peroxi ($\text{PO}\cdot$). Are loc prin acest mecanism o reducere a vitezelor de fotooxidare în toate etapele procesului.

Există mai multe clase de FS :

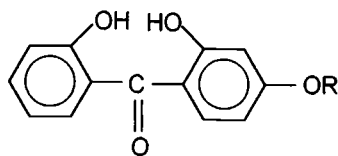
- absorberi UV (UVA): benzofenone, benzotriazoli, etc. ;
- quenchers ; compuși ai Ni (fenolați);
- descompunători de hidroperoxizi : compuși ai Ni, amine împiedecate steric;
- captatori de radicali liberi : amine împiedecate steric (HALS), benzoați, etc.

1) Absorberi UV

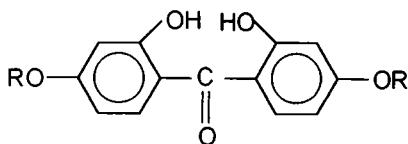
Au rolul de-a absorbi inițial radiațiile UV și-a le disipa apoi. Protejează de regulă doar secțiuni cu o grosime apreciabilă. Nu se utilizează în cazul secțiunilor subțiri (filme). Absorb în principal radiațiile UV cuprinse în domeniul 300-400 nm. FS din această categorie fac parte din următoarele clase de compuși:

a) - hidroxibenzofenoneR : -H; -C₁₂H₂₅

2,4 - Dihidroxibenzofenona

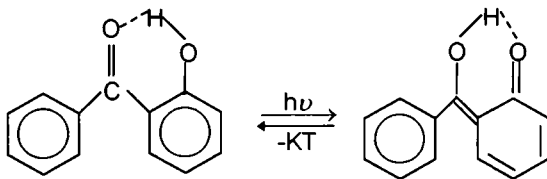
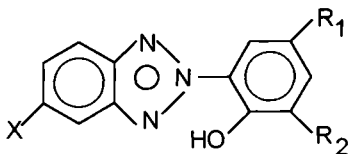
R : -H; -CH₃

2,2',4 - Trihidroxibenzofenona

R : -H, -CH₃

2,2',4,4' - Tetrahidroxibenzofenona

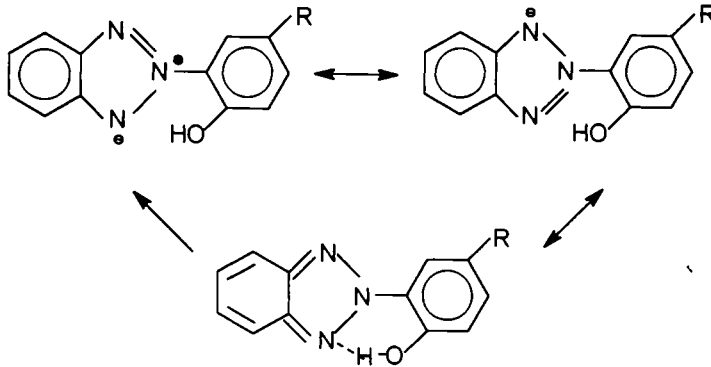
De mare importanță în procesul de fotostabilizare este transferul intramolecular al protonului în cazul 2 - hidroxibenzofenonei (tautomerie fenol-enolică) [141,142,143] :

b) - 2(2 - hidroxifenil) benzotriazoli

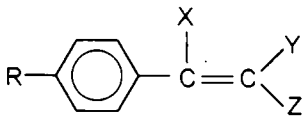
X : -H; -Cl

R₁: radicali alchil C₁ - C₈R₂: -H; alchili

În cazul acestor compuși energia luminii absorbite este convertită într-o energie vibratoare printr-un proces radial fără schimb de spin. Mecanismul fotostabilizării are la bază rapida tautomerizare a stărilor excitate [144] :

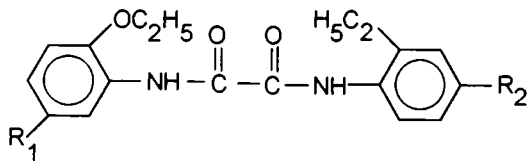


c) - alți absorberi UV



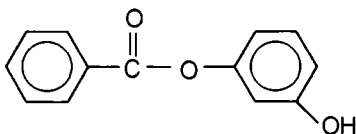
R : - H ; - OCH₃
 X : - H ; - CH₃ ; - C₆H₅
 Y, Z : - CN ; - COOR

Cinamati

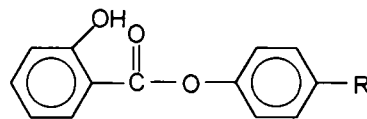


R₁ = R₂ = -H ; t- C₄H₉

Oxanilide



Benzoați



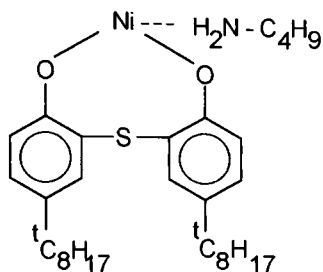
R : - H ; t- C₄H₉ ; t- C₈H₁₇

Salicilați

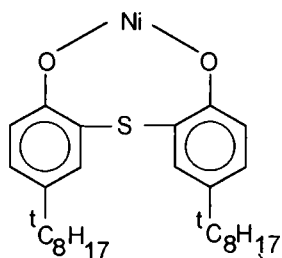
Principalele clase de UVA utilizați pentru fotostabilizarea polimerilor sunt benzofenonele și benzotriazolii [145].

2. Quenchers

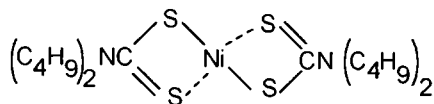
Sunt compuși organici ai Ni ce absorb în domeniul UV la lungimi de undă cuprinse între 290 și 400 nm. Acțiunea fotostabilizantă este independentă de grosimea stratului de polimer, astfel că ei pot fi folosiți și-n cazul protejării filmelor și-a fibrelor. Au utilizări importante în stabilizarea poliolefinelor.



CYASORB 1084



UV CHECK AM 101

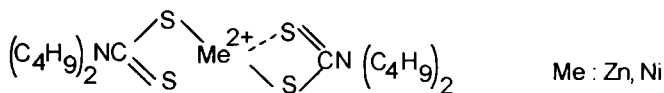


NBC

Absorbția ditiocarbamatului NBC este mult mai importantă decât a absorberilor UV tipici (hidroxibenzofenone și benzotriazoli).

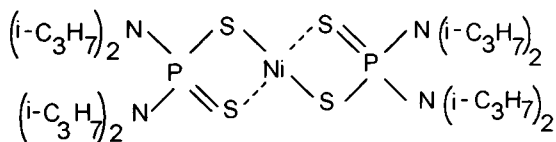
3. Descompunători de hidroperoxizi

Sunt în general complecși metalici ai compușilor organici ce conțin sulf și au o eficiență ridicată în cazul descompunerii hidroperoxizilor formați în procesul de fotodegradare al polipropilenei.

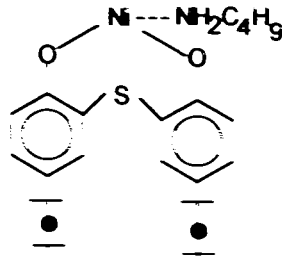


Me : Zn, Ni

Dialchiliditiocarbamați



Dialchiliditiofosfați

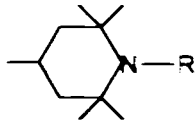


Tobisfenolat

4. Captatori de radicali liberi

Din această categorie fac parte AC primari (fenoli împiedecați steric) care reacționează cu radicalii responsabili de propagarea degradării ($P\cdot$ și $POO\cdot$).

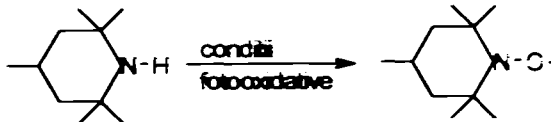
Compușii de tip HALS sunt cei mai importanți captatori de radicali liberi utilizați cu succes pentru stabilizarea secțiunilor subțiri (filme și fibre).



R, H - amine secundare

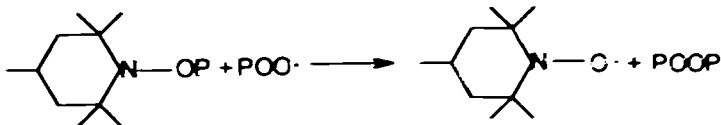
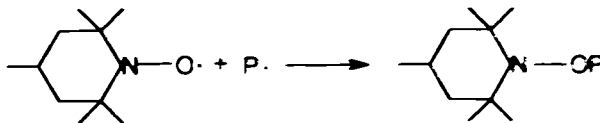
R, R - amine terțiare

Mecanismul de acțiune în cazul fotostabilizării este următorul:



amină împiedecată steric

radical nitroxid



Inițial s-au utilizat HALS cu masă moleculară mică, dar ulterior s-au sintetizat și HALS cu masă moleculară mare.

Captarea radicalilor liberi se mai poate realiza și cu ajutorul benzoatilor împiedecați steric.

Pe baza informațiilor referitoare la mecanismele stabilizării fotooxidative și la clasele de FS se pot realiza corelații între acestea (Tabelul 9) [130].

Tabelul 9 - Corelația mecanism de fotostabilizare - fotostabilizator [130].

| <i>Tipul de fotostabilizator</i> | <i>Mecanismul fotostabilizării</i> | | | |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| | <i>Absorbția UV</i> | <i>Quenching</i> | <i>Descompunerea hidroperoxizilor</i> | <i>Captarea radicalilor liberi</i> |
| Benzofenone | X | | | |
| Benzotriazoli | X | | | |
| Amine împiedecate steric | | | X | X |
| Fenolați ai Ni | | X | X | X |
| Ditiocarbamați ai Ni | | | X | |
| Benzoați împiedecați steric | | | | X |

Cercetările referitoare la mecanismul fotooxidării PU au scos în evidență dublul aspect al fotochimiei acestora : absorbția directă a radiațiilor UV care conduce la obținerea de produse ale rearanjamentului foto de tip Fries și fotosensitivarea radicalilor liberi ai lanțurilor oxidate. Acest lucru conduce la concluzia că există două posibilități de stabilizare. Prima constă în utilizarea unor UVA pentru a readuce absorbția directă a PU și pentru a dezactiva singletul excitat ce conduce la obținerea de produse ale rearanjamentului foto de tip Fries.

A doua posibilitate asigură inhibarea propagării radicalilor prin încorporarea acceptorilor de radicali liberi cum sunt AO fenolici și HALS [146].

Indiferent de alegerea uneia sau alteia dintre posibilitățile de stabilizare prezentate anterior important este faptul de a se realiza o stabilizare fotooxidativă corespunzătoare a PU expuși radiațiilor solare.

4.2.2. Stabilizarea poliuretanilor în practică

Stabilitatea PU la lumină depinde într-o măsură însemnată de structura sa chimică care la rândul său este dependentă de cei doi componenți chimici principali : polioliul și diizocianatul [147]. Astfel, PU sintetizați din diizocianați alifatici și polioli poliesterici au o stabilitate fotochimică mult mai bună față de PU sintetizați din diizocianați alifatici și polioli polieterici.

Dintre tipurile de PU, în funcție de domeniul de utilizare, necesită fotostabilizare cei expuși la radiațiile solare. Aceștia sunt elastomerii PU microcelulari utilizați pentru confecționarea tălpilor de încălțăminte de tip sport, duromerii utilizați pentru obținerea bărcilor și-a surfurilor, spumele cu peliculă integrală folosite pentru realizarea unor carcase și-a reperelor auto și peliculogenele utilizate în cazul acoperirilor suprafețelor expuse radiațiilor solare.

Stabilizarea fotooxidativă este utilizată în principal în cazul peliculelor. Scăderea elasticității peliculei și îngălbenirea sunt criteriile importante de testare pentru PU obținuți din diizocianați aromatici [148].

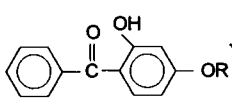
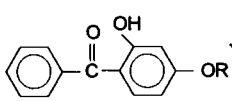
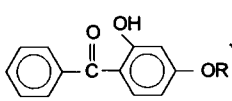
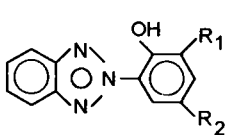
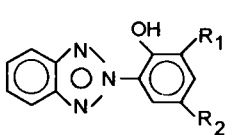
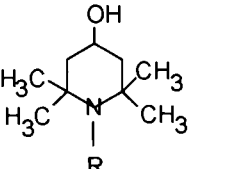
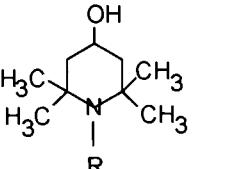
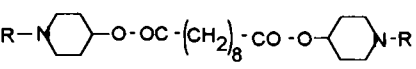
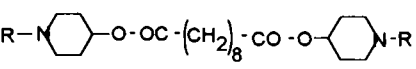
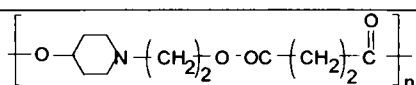
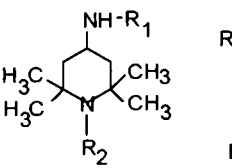
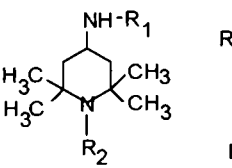
O lungă perioadă de timp au fost utilizați cu rezultate corespunzătoare UVA din clasa 2 (2-hidroxifenil)-benzotriazolilor [149]. Apoi s-au folosit HALS fie ca atare, fie în combinație cu benzotriazolii și/sau cu AO fenolici [150].

Actualmente, în domeniul PU, principalii FS comerciali utilizați sunt UVA (în special benzofenonele și benzotriazolii) și HALS (cu masă moleculară mică sau oligomeri) (Tabelul 10) [151].

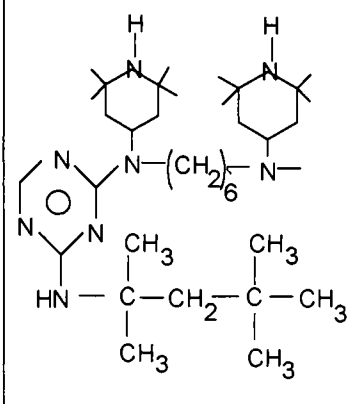
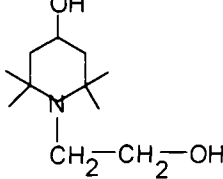
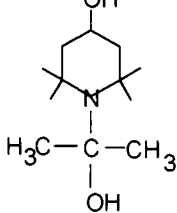
De regulă FS comerciali se adaugă în componenta poliolică deoarece conțin grupări similare cu cele ale materiilor prime (-OH ; -NH-), astfel că stabilitatea chimică a acestora nu este afectată prin reacții nedorite. Ei se utilizează în concentrații cuprinse între 0,05% și 5%. De asemenea, se folosesc fie ca atare, fie ca amestecuri sinergetice pentru stabilizarea PU [76, 152].

Efectul sinergetic al FS este reliefat de faptul că pentru păstrarea proprietăților fizico-mecanice și-a culorii PU obținuți din poliesteri aromatici dintre FS (utilizați individual sau în amestecuri sinergetice) cele mai bune rezultate s-au obținut atunci când s-a folosit sistemul HALS-3/UVA -5 (Tabelul 11) [130, 153].

Tabelul 10 - Fotostabilizatori comerciali utilizați în domeniul PU [151].

| Denumirea chimică și/sau comercială | Abreviere | Formula structurală |
|--|-----------|--|
| 2-Hidroxi-4-metoxi-benzofenona (UVASORB MET) | UVA - 1 |  R = -CH ₃ |
| 2,4-Dihidroxi-benzofenona (UVASORB 2 OH) | UVA - 2 |  R = - H |
| 2-Hidroxi-4-octiloxi-benzofenona (UVASORB 3C) | UVA - 3 |  R = - C ₈ H ₁₇ |
| 3,5-Diterț - amid - 2- hidroxi benzotriazol (Tinuvin 328) | UVA - 4 |  R ₁ , R ₂ = t-amil |
| 5-Metil-2-hidroxi-benzotriazol (Tinuvin P) | UVA - 5 |  R ₁ = - H R ₂ = - CH ₃ |
| 2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidinol | HALS - 1 |  R = - H |
| 1,2,2,6,6-Pentametil-4-piperidinol | HALS - 2 |  R = - CH ₃ |
| Tinuvin 770 | HALS - 3 |  R = - H |
| Tinuvin 292 | HALS - 4 |  R = - CH ₃ |
| Tinuvin 622 | HALS - 5 |  |
| 4-Amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidină | HALS - 6 |  R ₁ = - H R ₂ = - H |
| 4-(3-Aminopropil)amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidină | HALS - 7 |  R ₁ = -(CH ₂) ₃ NH ₂ R ₂ = -H |

Tabelul 10 - Fotostabilizatori comerciali utilizați în domeniul PU [151]- continuare

| | | |
|--|-----------|--|
| Chimassorb 944 | HALS - 8 |  |
| N-Etanol (-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil) piperidină | HALS - 9 |  |
| N-Izopropanol (-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil) piperidină | HALS - 10 |  |

Tabelul 11 - Fotostabilizarea PU sintetizați din poliesteri aromatici [130,153].

| Stabilizatori utilizați | Timul de reducere cu 50% a proprietăților | |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|
| | Rezistența la tracțiune [zile] | Alungirea la rupere [zile] |
| Fără | 21 | 21 |
| 1% UVA-5+1% AO-1 | 14 | 35 |
| 0,5% HALS - 3 | 50 | 100 |
| 1% HALS - 1 | 50 | >100 |
| 0,5%HALS-3 + 0,5%UVA-5 | 83 | >100 |

Grosimea filmului a fost de 0,05 mm, iar expunerea s-a realizat timp de un an (iulie 1990-iulie1991) direct la radiații solare cu o energie de 340 kJ/cm^2 , sub un unghi de 45° , în Basel (Elveția).

La fotostabilizarea PU aromatici s-a observat un efect mai important al HALS cu masă moleculară scăzută. Acest aspect este și mai evident în cazul probelor expuse sub sticlă. Interesant este faptul că rezultatele sunt diferite în cazul probelor expuse în zone climatice diverse: în Europa Centrală (Basel) decolorarea și modificarea proprietăților fizico-mecanice apar practic simultan, în timp ce în climă subtropicală (Florida), colorarea apare mult mai târziu decât modificarea proprietăților fizico-mecanice. Acest lucru demonstrează influența decisivă a lungimii de undă a radiației UV în ceea ce privește scăderea proprietăților fizico-mecanice (Tabelul 12) [130].

Tabelul 12 - Fotostabilizarea PU aromatici [130].

| Stabilizatori utilizați | Energia la 420 nm corespunzătoare pierderii a 15 unități pe scala colorimetrică a transmisiei | | | |
|--------------------------------|--|-------------------|--|-------------------|
| | Basel [Kj/cm^2] | | Florida [Kj/cm^2] | |
| | Direct | Sub sticlă | Direct | Sub sticlă |
| Fără | 10 | 20 | 10 | 20 |
| 0,5% UVA-5 + 0,5% AO-1 | 60 | 100 | 50 | 120 |
| 0,5% HALS - 3 | 40 | 250 | 60 | 390 |
| 0,5% HALS - 5 | 20 | 80 | 30 | 290 |
| 0,5% HALS - 8 | 40 | 180 | 50 | 330 |
| 0,5% HALS - 4 | 40 | 230 | 50 | 380 |

Grosimea filmului a fost de 0,06 mm.

Fotostabilizarea spumelor PU poliesterice flexibile cu celule închise utilizate, de exemplu, pentru obținerea tălpilor de încălțăminte și-a găsit importanța recent, în special din motive estetice. Efectul stabilizării (când se utilizează numai HALS) este cu mult inferior celui în care se utilizează amestecul sinergetic benzotriazol/AO fenolic. Sistemul tricomponent AO fenolic/ HALS / UVA asigură, așa după cum era de așteptat, performanțe crescînde în ceea ce privește stabilizarea (Tabelul 13) [102].

Tabelul 13 - Fotostabilizarea PU poliesterici flexibili [102].

| Stabilizatori utilizați | Timpul de îngălbenire pînă la atingerea a 20 unități pe scara colorimetrică [h'] |
|---|---|
| Fără | 5 |
| 0,5% AO - 1 + 0,5% UVA - 5 | 60 |
| 0,5% HALS - 3 | 6 |
| 0,5% HALS - 3 + 0,2% AO - 1 | 18 |
| 0,5% HALS - 3 + 0,2% UVA - 5 | 15 |
| 0,5% HALS - 3 + 0,2 % UVA - 5 + 0,2% AO - 1 | 63 |
| 0,5% HALS - 3 + 0,5% UVA - 5 + 0,25% AO - 1 | 155 |
| 0,5% HALS - 3 + 0,5% UVA - 5 + 0,5% AO - 1 | 180 |

Expunere : Xenotest 150, măsurarea indexului de îngălbenire prin expunerea suprafeței spumei PU cu o grosime de 0,06 mm.

Compararea stabilității filmelor de PU aromatici și alifatici relevă, așa după cum era de așteptat , superioritatea celor alifatici față de cei aromatici. În ceea ce privește stabilizatorii utilizați, cele mai bune rezultate s-au obținut atunci cînd s-a folosit stabilizatorul HALS - 3 (Tabelul 14) [130].

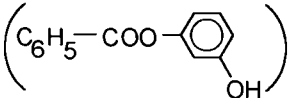
Tabelul 14 - Fotostabilizarea PU aromatici și alifatici [130].

| Stabilizatori utilizați | Timpul de reducere cu 50% a alungirii la rupere [h] | |
|--------------------------------|--|--------------------|
| | PU aromatic | PU alifatic |
| Fără | 170 | 3.200 |
| 0,5% UVA - 5 + 0,5% AO - 1 | 390 | 4.500 |
| 0,5% HALS - 3 | 920 | 13.400 |
| 0,5% HALS - 5 | 670 | 11.500 |
| 0,5% HALS - 4 | 850 | 13.900 |

Expunere : Xenotest 450 ; Δ T ; pierderea transmisiei la 420 nm; grosimea stratului de 0,06 mm.

Evident, pentru secțiuni subțiri, UVA nu sunt eficienți deoarece cantitatea de radiație absorbită este proporțională cu distanța de la suprafața iradiantă.

S-au efectuat studii aprofundate și în ceea ce privește activitatea inhibitoare a altor tipuri de FS cu utilizări mai reduse. Astfel, polimerii uretanici au fost fotostabilizați prin încorporarea în soluția de prepolimer izocianic a fotostabilizatorilor HALS - 2 [154], HALS - 6 [155] și HALS - 7 [156]. Deși acești FS conțin grupări reactive (-OH ; - NH₂ și - NH -) ce pot reacționa cu gruparea - NCO din prepolimerul izocianic autorii nu evidențiază faptul că se poate realiza o stabilizare reactivă a PU în aceste condiții.

Rezorcinolmonobenzoatul  s-a studiat în ideea utilizării

sale ca fotostabilizator al adezivilor PU (într-o proporție optimă de 0,1-0,2%) folosiți la lipirea apărătorilor de vânt din industria auto [157]. De asemenea, s-a studiat și efectul de fotostabilizare al benzofenonelor și nitroderivaților aromatici în amestec prin încorporarea în semiprepolimerul cu grupe terminale - NCO în proporții cuprinse între 0,1 și 2% [153]. Pentru stabilizarea spumelor PU cu rezistență ridicată la acțiunea distructivă a O₂ atmosferic și-a luminii naturale se utilizează cu precădere alcanolamine, alchilamine, oxirani și nitroalcani, fie ca atare, fie în amestec [159]. Rezultatele nu recomandă utilizarea unor astfel de stabilizatori la scară industrială. În schimb, stabilizarea cea mai des folosită în cazul elastomerilor PU microcelulari utilizați pentru confecționarea tălpiilor de încălțăminte de tip sport este cea realizată cu UVA - 5, care alături de pigmenti și coloranți asigură o bună rezistență la lumină [160].

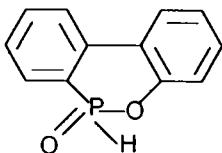
Efectul sinergetic al stabilizatorilor a fost demonstrat în cadrul unui experiment în care s-a utilizat lumina monocromatică de la 253,7 nm, iar ca stabilizatori 4 - metoxi - 2,6 - difenilfenol și α, α' - difenil - dietilsulfid [161].

În ceea ce privește procentul optim de FS folosit în cazul fotostabilizării PU studiile efectuate cu 4-acriloiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidină și compuși benzotriazolici au demonstrat faptul că acesta este de aproximativ 0,3% [162]. La radiații ce au lungimea de undă mai mare de 350 nm o protecție eficientă a PU cu 2-(2-hidroxifenil)-2,4-benzotriazol se realizează dacă se folosește un procent de 0,01 - 5%, iar în cazul 5-benzensulfonil-2-(2-hidroxi-3-terțbutil-5-(- β -octanilcarboniletil)fenil)-2H-benzotriazol procentul este cuprins între 3 și 5% [163].

Literatura de specialitate conține și date privind stabilizarea unor tipuri de copolimeri (poliuretan - acrilat, PUA; poliuretan - poliuree, PUPU; poliuretan - acrilat - butadien -

hidroxietilmetacrilat - stiren, PUABHEMS) și de aliaje polimerice (poliuretan - policlorură de vinil, PU + PVC; poliuretan - policarbonat, PU + PC).

În cazul copolimerilor PUA filmele transparente care prezintă o flexibilitate ridicată și o bună rezistență la abraziune se fotostabilizează cu UVA și HALS [164,165]. În ultima perioadă de timp se bucură de largă utilizare rășinile PUA (mai ales în domeniul de vîrf al tehnicii, cum este producerea de fibre optice) cu rezistență ridicată la acțiunea radiațiilor UV datorită fotostabilizării cu UVA [166] și cu dibenzooxafosfonoxid a cărui formulă structurală este [167,168] :



În cazul acestui copolimer degradarea termo-și fotooxidativă apare în mod normal după 26 de zile de menținere la 60°C, iar dacă este stabilizat cu dibenzooxafosfonoxid aceasta apare după 56 de zile [169].

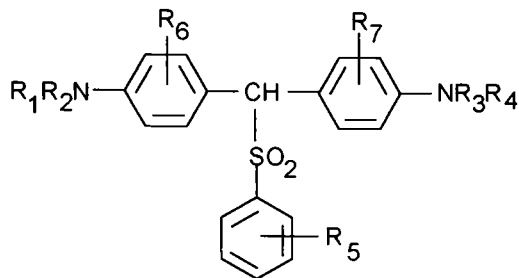
Tot în cazul copolimerului PUA o fotostabilizare corespunzătoare se realizează cu ajutorul UVA de tip hidroxi-fenilbenzotriazol și-a HALS. Demn de remarcat este sinergismul amestecului UVA + HALS [170].

Un proces de stabilizare similar s-a realizat în cazul PU termoplastic cu grupări terminale reactive - NCO care s-a grefat pe un copolimer acrilonitril - butadien - hidroxietil metacrilat - stiren (PUABHEMS) în vederea obținerii unui polimer cu rezistență ridicată la impact [171]. Același tip de stabilizare s-a realizat și-n cazul primerilor PU ce necesită o stabilizare ridicată la radiații UV [172].

Un studiu foarte interesant [173] demonstrează faptul că un amestec format dintr-un AO fenolic și-un trialchilfenilizocianat poate constitui un stabilizator termo-și fotooxidativ al PVC. De asemenea, s-a ajuns la concluzia că amestecurile PU + PVC și PU + PC au o stabilitate fotooxidativă mai mare decât fiecare dintre componentele luate separat [174].

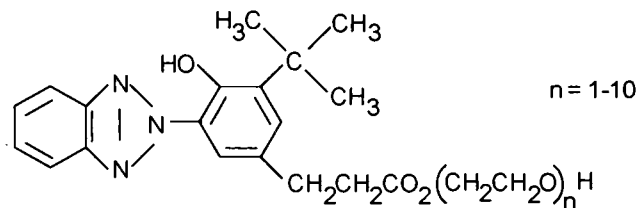
Cea mai modernă modalitate de stabilizare a PU este aceea în care stabilizatorul este înglobat sub formă de microcapsule. Eliberarea stabilizatorului din microcapsulă se realizează atunci când, din cauza măririi temperaturii, are loc degradarea învelișului protector. Astfel, microcapsulele ce conțin 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-1-benzotriazol au fost utilizate pentru stabilizarea lacurilor PU utilizate în imprimăria pe hîrtie [175].

Copolimerii de tip PUPU sintetizați din MDI au fost stabiliizați cu stabilizatori înglobați în microcapsule, structurile acestora fiind următoarele :



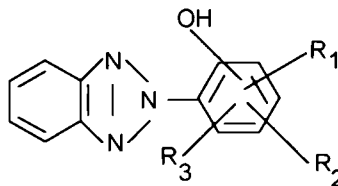
(R_{1-4} = alchil C_{1-5} ; R_{5-6} = H, alchil C_{1-5} , alcoxi C_{1-5} , halogen; R_7 = alchil C_{1-5} , alcoxi C_{1-5} , halogen) [176].

Microcapsulele ce conțin benzotriazoli cu structurile :



s-au utilizat în cazul stabilizării fotooxidative a PU din HMDI și poliesteri aromatici [177].

Tot pentru astfel de PU s-au utilizat UVA de tip benzotriazol (capsulați în microcapsule) a căror structuri sunt [178] :



(R_1, R_2 = alchil C_{1-10} , alchil C_{5-10} ; R_3 = H, alchil $C_{<<5}$, alchiloxi $C_{<<5}$, halogen)

Toate aceste modalități practice de fotostabilizare asigură o stabilizare corespunzătoare a PU expuși radiațiilor solare.

5. STABILIZAREA REACTIVĂ A POLIURETANILOR

Încorporarea antioxidantilor și fotostabilizatorilor în matricea polimerului reprezintă soluția adoptată de practică pentru stabilizarea celor mai diferite tipuri de polimeri. Pentru eliminarea unor deficiențe ale acestei *stabilizări aditive* s-a elaborat și utilizat conceptul de *stabilizare reactivă* (Cap.5.1) aplicabil și la poliuretani (Cap. 5.2).

5.1. Conceptul de stabilizare reactivă

Stabilizarea *aditivă* a polimerilor prezintă o serie de dezavantaje. Astfel, în cazul majorității stabilizatorilor (antioxidanți și fotostabilizatori) este necesar ca acțiunea lor să fie exercitată în întreaga masă a polimerului, în acest scop, impunându-se dispersarea cât mai omogenă a stabilizatorului în polimer. Stabilizatorii uzuali sunt în general substanțe cu masă moleculară mică și structură chimică total diferită de cea a polimerului cu care sunt astfel incompatibili. Aceasta îngreuiază dispersarea omogenă în polimer, mai ales că majoritatea stabilizatorilor sunt utilizați în concentrații foarte mici (chiar sub 0,1%).

Datorită incompatibilității se produc o serie de fenomene nedorite. Stabilizatorii exsudează din polimer și sunt îndepărtați de pe suprafața reperelor prelucrate datorită acțiunii agenților exteriori. În contact cu alte reperi se poate produce o migrare a stabilizatorilor. La contactul cu diferiți agenți chimici, în special apă și solvenți, stabilizatorii sunt extrași de către aceștia. Unii stabilizatori sunt suficient de volatili încât să se poată pierde în timpul prelucrării polimerului, atît în faza de aditivare, cît și în cea de obținere a reperelor prelucrate. Fenomenele descrise micșorează sau, în unele cazuri chiar anulează eficiența stabilizării [179].

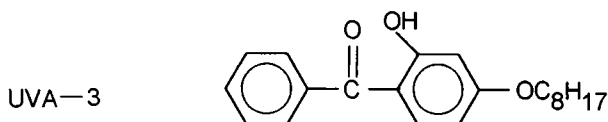
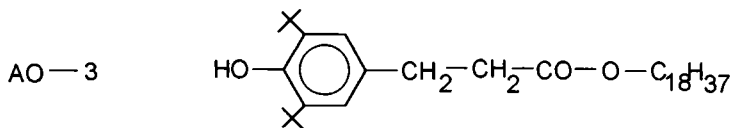
Pentru eliminarea deficiențelor apărute la utilizarea stabilizatorilor uzuali (cu masă moleculară mică) cercetările efectuate au urmărit fie creșterea *permanenței* stabilizatorului în matricea de polimer (prin atașarea unei catene *compatibilizatoare* sau prin mărirea masei moleculare), fie eliminarea totală a posibilității de îndepărtare a stabilizatorului din polimer (prin legarea chimică a stabilizatorului de catena polimerului).

A. Atașarea la molecula stabilizatorului a unei catene cu structură compatibilă cu catena polimerului.

Se înlătură incompatibilitatea celor două sisteme (polimer și stabilizator) și dezavantajele generate de aceasta, asigurîndu-se astfel o micșorare a procesului de migrare a stabilizatorului la suprafața polimerului și extragerea acestuia de către apă sau

solvenți. De asemenea, se îmbunătățește dispersarea omogenă a stabilizatorului în polimer. De exemplu, pentru poliolefine în structura AO sau FS se introduce o catenă hidrocarbonată lungă.

Exemplu :



B. Aditivarea cu stabilizatori cu masă moleculară mare sau macromoleculari.

Se elimină prin acest procedeu practic complet problema volatilității stabilizatorului cu masă moleculară mică și se îmbunătățește considerabil *permanența* stabilizatorului în matricea de polimer, făcându-l mai puțin susceptibil la migrare, exudare, etc.

Conform acestei direcții de cercetare au fost elaborați:

- stabilizatori cu masă moleculară mare (cca. 1000) ce conțin mai multe grupe funcționale în moleculă (AO - 4 ; AO - 8) ;

- stabilizatori macromoleculari (oligomeri și polimeri) obținuți prin diferite procedee, ca de exemplu homopolimerizarea stabilizatorilor monomeri : compuși bifuncționali care pe lângă gruparea cu efect de stabilizare conțin și o dublă legătură polimerizabilă. Exemplu: HALS polimeri (HALS-5 ; HALS-6).

C. Legarea chimică a stabilizatorilor de catena polimerului

În acest scop stabilizatorul utilizat trebuie să posede o grupare chimică capabilă să reacționeze cu polimerul.

Formarea unei legături chimice între stabilizator și catena polimerului elimină teoretic toate problemele de *permanență* specifice stabilizatorilor uzuali, cu masă moleculară mică. Fiind legat chimic de polimer stabilizatorul nu mai este volatil, nu poate migra și nu poate fi extras. Dispare și noțiunea de compatibilitate necesară asigurării dispersării omogene a stabilizatorului în polimer, aceasta fiind înlocuită de distribuția unităților stabilizatoare în catenele polimerului.

Pospișil și Klemchuk [180] au prezentat într-o schemă foarte sugestivă diferitele moduri de legare a unității stabilizatoare S în structuri macromoleculare (Figura 11):

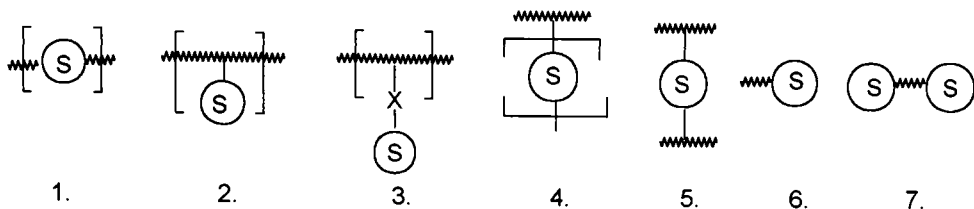


Figura 11 - Moduri de legare a unității stabilizatoare S în structuri macromoleculare [180].

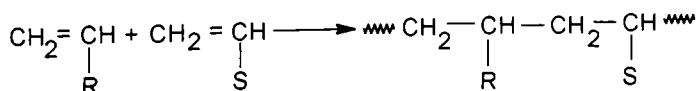
- 1 - unitatea stabilizatoare S se găsește în catena principală ;
- 2 - unitatea stabilizatoare S se găsește în catena laterală, legată direct de catena principală ;
- 3 - unitatea stabilizatoare S se găsește în catena laterală, legată prin intermediul altei grupări de catena principală ;
- 4 - unitatea stabilizatoare S este o parte componentă a catenei laterale ;
- 5 - unitatea stabilizatoare S formează o punte între două macromolecule ;
- 6 - unitatea stabilizatoare S este legată de unul din capetele macromoleculii ;
- 7 - unitățile stabilizatoare S sunt legate la ambele capete ale macromoleculii.

Natura grupării reactive a stabilizatorului este determinată de tipul de polimer [179].

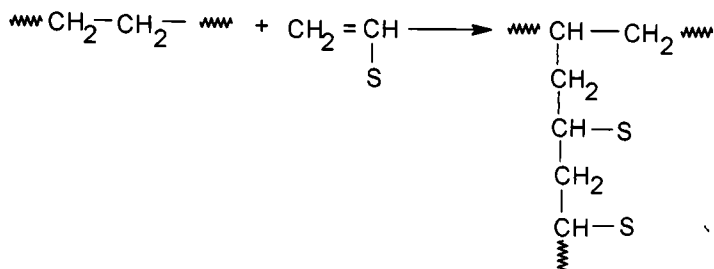
Cea mai mare parte a eforturilor de cercetare din domeniul stabilizării reactive au fost depuse pentru stabilizarea poliolefinelor care sunt cei mai mari consumatori de AO și FS.

Au fost investigate numeroase căi de legare chimică a unității stabilizatoare S de catena polimerilor, ca de exemplu :

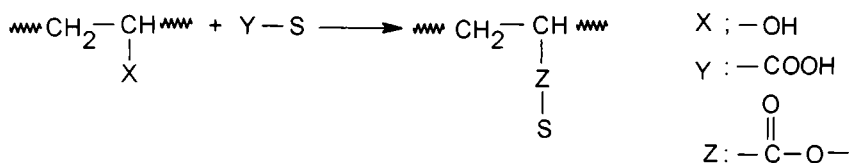
- copolimerizarea monomerilor cu *stabilizatori monomeri*



- grefarea stabilizatorilor monomeri



- reacții între grupe funcționale adecvate din structura stabilizatorului și polimerului (de obicei condensări)



Stabilizarea *reactivă* a polimerilor reprezintă o tendință actuală în procesul de stabilizare, cunoscând deja un succes comercial în unele domenii [181].

5.2. Posibilități de stabilizare reactivă a poliuretanilor

Pentru stabilizarea *reactivă* a PU este necesară utilizarea unor stabilizatori cu grupe reactive, altele decât cele responsabile pentru efectul de stabilizare, capabile să reacționeze cu grupările reactive ale PU. Deoarece PU conțin în mod normal grupe terminale reactive—NCO,—OH și—NH₂ este necesar ca stabilizatorii să conțină grupări ce pot reacționa cu acestea :—OH ;—NH₂ ;—NH— ;—NCO ;—COOH ;—COCl ; etc.

Importanța stabilizării *reactive* a PU constă în eliminarea dezavantajelor cunoscute ale stabilizării *aditive*, studiul stabilizării *reactive* prezentînd atît interes teoretic (prin determinarea eficienței stabilizatorilor legați chimic de catenă) cît și practic (prin faptul că se pretează în special la stabilizarea multor categorii de polimeri).

Stabilizarea *reactivă* se poate realiza prin legarea chimică a unor stabilizatori monomeri și polimeri în interiorul macromoleculei polimerului sau la capetele acesteia, în timpul sintezei polimerului, prin reacția grupelor funcționale ale stabilizatorului cu grupele funcționale ale monomerului sau polimerului. Acest lucru presupune, așa după cum s-a mai amintit, prezența în structura stabilizatorului a cel puțin unei grupe reactive care să poată reacționa cu grupele specifice fiecărui tip de PU.

Se poate recurge la două modalități de legare a stabilizatorilor în matricea PU :

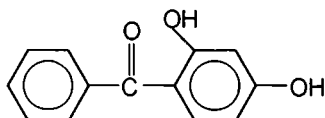
- a) - încorporarea stabilizatorului în componenta izocianică ;
- b) - încorporarea stabilizatorului în componenta poliolică.

A. Încorporarea stabilizatorului în componenta izocianică

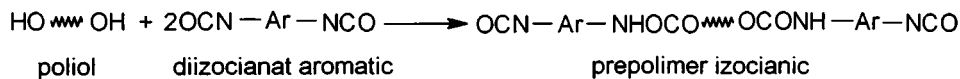
Reacția dintre grupările – OH, – NH₂ și –NH ale stabilizatorilor și grupările – NCO ale prepolimerului izocianic are loc înaintea reacției de poliadiție ce conduce la obținerea PU.

Varianta este extrem de puțin cercetată și este mai puțin agreată din punct de vedere practic deoarece reactivitatea ridicată a izocianaților poate să conducă (în prezența stabilizatorilor cu grupe susceptibile reacțiilor) la reacții de reticulare care generează în final deprecierea componentei izocianice.

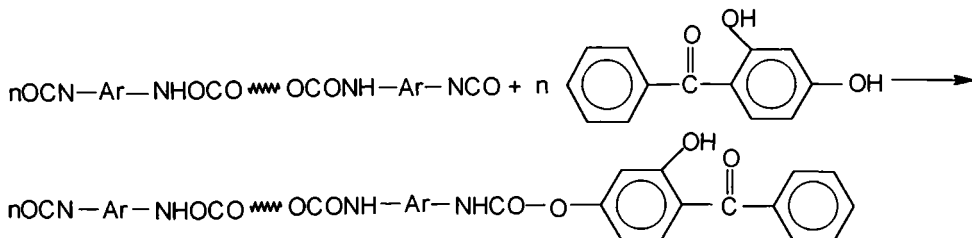
Ea poate fi exemplificată în cazul în care se utilizează ca fotostabilizator 2,4 - dihidroxibenzofenona (UVA - 2) ce prezintă următoarea formulă structurală :



Prima etapă constă în reacția dintre întreaga cantitate de diizocianat și o parte din polioli, cu formarea prepolimerului izocianic :

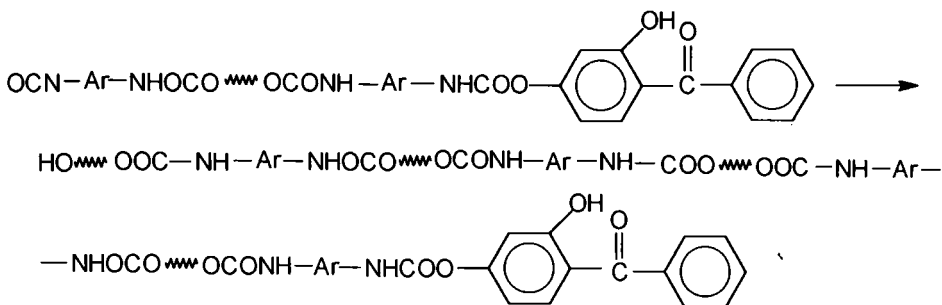


În etapa a doua prepolimerul izocianic reacționează cu fotostabilizatorul, formînd un prepolimer izocianic extins :



Numai o parte din prepolimerul izocianic existent în amestec reacționează cu fotostabilizatorul (cantitatea stoichiometric necesară), deoarece procentul de fotostabilizator necesar fotostabilizării este scăzut (sub 3% față de prepolimer). Restul de prepolimer izocianic rămîne nereacționat, structura sa fiind cea prezentată în prima etapă.

În etapa următoare prepolimerul izocianic și prepolimerul izocianic extins reacționează cu restul de polioli formînd PU fotostabilizat *reactiv* :

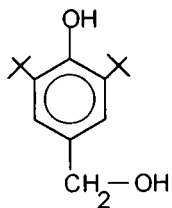


Datorită prezenței în sistem, în etapa a doua, a unui foarte mare exces de grupări -NCO față de cele -OH, -NH₂ și -NH- există riscul legării stabilizatorului prin intermediul grupării implicate în procesul de stabilizare. Acest lucru limitează aplicațiile procedurii prezentat.

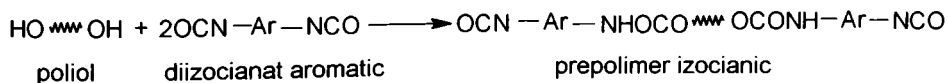
B. Incorporarea stabilizatorului în componenta poliolică

Componenta poliolică are de regulă grupări terminale -OH sau -NH₂ cu care stabilizatorul nu poate reacționa (dacă conține aceleași grupări -OH, -NH₂ și -NH-), reacția cu grupările -NCO din prepolimerul izocianic având loc concomitent cu reacția de poliadiție ce conduce la obținerea PU.

Procesul decurge prin intermediul mai multor etape exemplificate pentru antioxidantul 4-hidroxi-2,6-diterțbutilfenol (AO-2) ce prezintă următoarea formulă structurală :



Prima etapă constă în formarea prepolimerului izocianic în urma reacției dintre polioli și diizocianatul aromatic :



A doua etapă constă în reacția dintre prepolimerul izocianic, restul de polioli și antioxidant, cu formarea PU stabilizat *reactiv* :

Legarea acestora la catena prepolimerului izocianic este folosită pentru sinteza unui PU reactiv cu utilizări în domeniul adezivilor și-al lacurilor de acoperire.

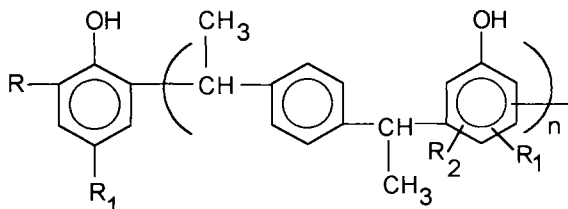
De asemenea, se mai folosesc bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacat, rezorcinolmonobenzoat și 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilacrilat, în special pentru adezivii PU.

Stabilizarea termooxidativă *reactivă* a PU se poate realiza și cu ajutorul AO de tip polimer. Se pot utiliza prepolimeri ai 1,3,5-tris(3,5-diterțbutil-4-hidroxi-benzil) izocianatului și izoforondiizocianatului.

De asemenea, se obțin AO de tip polimer prin condensarea clorurii cianice cu derivați ai 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidinei. Această reacție conduce la formarea poli-2-N,N'-di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) hexametilen-4-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)-1,3,5-triazinei. Se pot obține în mod similar compuși de acest tip ai morfolinei.

Numeroase posibilități de sinteză pentru obținerea AO de tip polimer sunt oferite de condensarea compuşilor cu masă moleculară mică cu reactanți bifuncționali.

AO următor ($R=H$, alchil; R_1 =alchil; $R_2=H, OH$, alcoxi) se obține prin condensarea unui alchil-fenol, alchil-hidrochinonă și/sau alcoxifenol cu dimetilbenzen sau divinilbenzen.



PU se pot fotostabiliza *reactiv* cu ajutorul unor copolimeri ce conțin grupări esterice sau amidice provenite din acizii maleic și fumaric, precum și esteri sau amide ce includ în structura lor porțiuni alchil-piperidinice.

Legarea chimică a stabilizatorilor în macromolecula PU s-a pus în evidență prin intermediul spectroscopiei IR (benzi pentru grupări de tip uretanic, ureic, amidic, alofanat, biuret) și a spectroscopiei UV-VIZ, cu ajutorul acestei ultime metode dovedindu-se persistența stabilizatorului legat chimic față de cel înglobat fizic.

Pentru aceasta s-a realizat extracția solid-lichid în aparatul Soxlet, faza solidă fiind PU, iar faza lichidă alcoolul etilic, hexanul sau tetrahidrofuranul. În acești solvenți marea majoritate a stabilizatorilor sunt solubili spre deosebire de PU care este insolubil.

Determinarea concentrației stabilizatorului din extract se realizează și prin cromatografie gazoasă (GC), cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC), cromatografie permeabilă pe gel (GPC) și cromatografie în strat subțire (TLC).

În ceea ce privește condițiile de realizare a sintezei PU în prezența stabilizatorilor înglobați fizic, acestea nu se modifică sesizabil, în general stabilizatorul fiind dispersat în componenta poliolică. În schimb, stabilizarea *reactivă* produce o modificare structurală a PU, ceea ce induce la rândul său o modificare, într-o oarecare măsură, a proprietăților fizico-mecanice, lucru care uneori este benefic, iar alteori dezavantajos.

Privitor la randamentul legării stabilizatorilor în macromolecula PU se poate afirma că acesta poate atinge valori ridicate (85-96%) datorită reactivității grupării –NCO din PU și-a grupelor –OH, –NH₂, și –NH– din stabilizatori.

Pentru realizarea unei termo-și fotostabilizări *reactive* corespunzătoare a PU se poate pune în valoare efectul sinergetic al unor AO și FS prin utilizarea unor amestecuri ale acestora. De asemenea, prezența a două grupe funcționale diferite în molecula stabilizatorului asigură un autosinergism al acestuia, influența favorabilă a prezenței simultane a grupării fenolice și aminice în aceeași moleculă fiind demonstrată practic.

Din păcate literatura de specialitate consultată nu prezintă date comparative privind stabilizarea *aditivă* și *reactivă* a PU.

În concluzie, privitor la stabilizarea *reactivă* a PU se poate afirma că stabilizatorii comerciali, care conțin pe lângă gruparea funcțională implicată în procesul de stabilizare și o a doua grupare funcțională (identică sau diferită) reactivă și neîmpiedecată steric, pot fi utilizați cu succes într-un astfel de proces. În schimb, stabilizatorii ce conțin doar gruparea funcțională implicată în procesul de stabilizare își pot pierde proprietățile stabilizante în urma reacției cu grupările –NCO din PU, nefiind indicați a fi utilizați în procesul de stabilizare *reactivă* a PU.

Prin realizarea unei stabilizări *reactive* a PU procesul de migrare al stabilizatorilor spre suprafața PU este întârziat, oferind posibilitatea prelungirii duratei de funcționare a polimerului. Desprinderea stabilizatorului din macromolecula PU se produce prin ruperea legăturii uretanice (–NH–CO–O) formată de gruparea –OH din stabilizator (care nu este implicată în mecanismul de stabilizare) și gruparea –NCO din PU. Gruparea uretanică este labilă termic, lucru demonstrat prin analiză termogravimetrică.

Posibilitatea stabilizării *reactive* a PU a fost investigată de mai mulți cercetători [182-208]. Cu toate acestea, numărul publicațiilor pe această temă este foarte redus în comparație cu numărul publicațiilor referitoare la stabilizarea *reactivă* a poliolefinelor.

6. SCOPUL LUCRĂRII. PROGRAMUL DE CERCETARE.

În capitolele precedente s-au prezentat date de literatură privind structura PU (Cap.2), degradarea PU (Cap.3), stabilizarea PU (Cap.4) și stabilizarea *reactivă* a PU (Cap.5).

Soluțiile practice utilizate pînă în prezent pentru eliminarea degradării PU sintetizați din diizocianați aromatici constau în stabilizarea lor cu AO și FS înglobați fizic în matricea polimerului. Deși stabilizatorii comerciali conțin grupe funcționale capabile să reacționeze cu gruparea -NCO, posibilitatea unor astfel de reacții în cadrul sintezei PU este rareori menționată.

Dezavantajele cunoscute ale acestei stabilizări *aditive* (incompatibilitatea stabilizator-polimer; dispersarea neuniformă a stabilizatorului în polimer; migrarea și volatilitatea unor stabilizatori cu masă moleculară mică) au condus la ideea stabilizării *reactive* a PU cu ajutorul unor stabilizatori care să fie legați chimic de catenele polimerului, asigurîndu-se astfel permanența stabilizatorului în matricea polimerului în cursul utilizării de lungă durată a acestuia.

Domeniile de utilizare cele mai susceptibile degradării termo- și fotooxidative sunt : elastomerii PU microcelulari pentru tălpi de încălțăminte, spumele flexibile și semiflexibile cu peliculă integrală și peliculogenele.

Faptul că numărul publicațiilor referitoare la stabilizarea *reactivă* a PU este foarte redus demonstrează că acest domeniu este puțin explorat. De aceea scopul lucrării constă în :

- realizarea unui studiu privind stabilizarea *reactivă* a PU prin utilizarea unor AO și FS adecvați chimic și structural, capabili să reacționeze cu PU, menținîndu-și în același timp rolul stabilizator ;

- investigarea posibilelor reacții dintre stabilizatorii comerciali și PU, în timpul sintezei acestuia , lucru care rareori este menționat în literatura de specialitate.

În cadrul programului de cercetare s-au studiat , pentru început, reacțiile AO și FS cu compuși model : mono-și diizocianați (Cap.7). În acest scop s-au efectuat sinteze prin reacția AO și FS mono-, di-și tetrafuncționali cu mono- și diizocianați (Cap.7.2), urmărindu-se apoi separarea și purificarea produșilor de reacție în vederea analizării ulterioare (Cap.7.2.4).

S-au utilizat în acest caz atât stabilizatori comerciali, la care izocianatul poate reacționa doar cu grupa funcțională responsabilă pentru efectul stabilizator (de obicei -OH), cât și stabilizatori *reactivi* ce conțin o grupare -OH suplimentară față de cea implicată în mecanismul de stabilizare. Cu acest prilej s-au estimat toate structurile preferențiale și posibile (din punct de vedere teoretic) a se obține ținând cont de natura reactanților și de condițiile de reacție (Cap.7.2.5).

În etapa următoare produșii de reacție au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei de absorbție în infraroșu (Cap.7.3.1), spectroscopiei de absorbție în ultraviolet (Cap.7.3.2) și cromatografiei de lichid de înaltă performanță (Cap.7.3.3). Folosind aceste metode s-a încercat identificarea structurii compușilor individuali din amestecul complex rezultat în urma reacției izocianaților cu stabilizatorii.

Pentru determinarea stabilității termice a produșilor sintetizați s-a apelat la metode de analiză termică (Cap.7.3.4).

Rezultatele obținute în cadrul studiului reacției izocianaților cu stabilizatorii au permis abordarea în continuare a studiului legării chimice a AO și FS în macromolecula PU în condițiile uzuale de sinteză a acestora, aplicate în practică (Cap.8). La sinteza PU s-au utilizat atât AO și FS comerciali (monofuncționali) cât și stabilizatori *reactivi* (bifuncționali) cu structuri similare (Cap.8.2).

Pentru determinarea conținutului de stabilizator legat chimic de catenele PU a fost necesară elaborarea unei metode adecvate (Cap.8.3). S-a urmărit evidențierea diferenței dintre stabilizatorii uzuali și cei *reactivi* în ceea ce privește eficiența stabilizării PU (Cap.8.4).

Capacitatea stabilizatorilor *reactivi* de a se lega de catenele PU, cu randamente relativ mari (85-96%), ceea ce are ca rezultat creșterea considerabilă a permanenței stabilizatorilor în matricea de polimer, a făcut tentantă încercarea de a fi exploatată în câteva domenii de utilizare practică, selecționate în funcție de tipul PU și condițiile de mediu în care se utilizează (Cap.9). S-a investigat astfel stabilizarea *reactivă* a elastomerilor PU microcelulari (Cap.9.1), a pelicologenelor (Cap.9.2) și-a adezivilor PU bicomponenți (Cap.9.3).

Pe baza rezultatelor obținute în cadrul capitolelor menționate s-au enunțat și alte posibile aplicații ale stabilizării *reactive* a PU care vor fi verificate în lucrări experimentale ulterioare (Cap.9.4).

La fiecare din cele trei secțiuni majore ale lucrărilor experimentale efectuate în cadrul programului de cercetare elaborat: reacțiile antioxidantilor și fotostabilizatorilor cu izocianați (Cap.7), legarea chimică a antioxidantilor și fotostabilizatorilor în

macromolecula poliuretanilor (Cap.8) și aplicații posibile ale stabilizării *reactive* a poliuretanilor (Cap.9), se vor prezenta concluzii parțiale, iar în final , concluziile generale ale tematicii abordate (Cap.10).

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

7. REACȚIILE ANTIOXIDANȚILOR ȘI FOTOSTABILIZATORILOR CU IZOCIANAȚI

7.1 Introducere. Principii. Mecanisme.

Cunoscând reactivitatea deosebită a grupării -NCO din izocianați și faptul că majoritatea stabilizatorilor comerciali conțin grupări -OH, -NH₂ și -NH- se pot anticipa reacții între stabilizatori și izocianați în timpul sintezei PU. Din această cauză s-au studiat reacțiile unor stabilizatori uzuali, ce conțin un singur tip de grupă funcțională, cu mono-și diizocianați aromatici. Astfel de stabilizatori uzuali sunt AO cu structură de fenol împiedecat steric conținând una (AO-1 și AO-3) sau mai multe grupe -OH identice (AO-4), precum și absorberii UV 2-hidroxi-4-alcoxibenzofenonă (UVA-1 și UVA-3). Comparativ s-au studiat și reacțiile acelorași izocianați cu stabilizatori *reactivi* (compuși cu structuri asemănătoare cu acele ale stabilizatorilor uzuali) conținând față de gruparea cu efect stabilizator o grupare reactivă suplimentară. Astfel de stabilizatori *reactivi* sunt antioxidanții AO-2 și absorberul UVA-2. De asemenea, s-a investigat *regenerarea* stabilizatorilor prin descompunerea termică a legăturii uretanice formate în urma reacției cu izocianații.

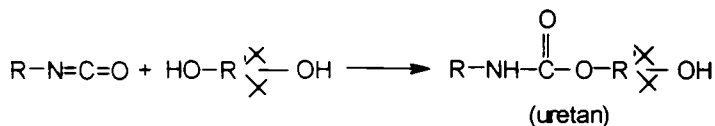
Pentru a studia legarea stabilizatorilor în macromolecula PU s-a apelat la compuși model investigându-se reacțiile pe care le pot da mono-și diizocianații (PhI, MDI, TDI) cu AO și FS uzuali și *reactivi*. Studiul urmărește să demonstreze experimental faptul, argumentat teoretic, că legarea stabilizatorului de izocianat se realizează într-o măsură mai mare prin intermediul grupării -OH neîmpiedecată steric. Această grupare (diferită de cea implicată în procesul de stabilizare) este cea prin care se va realiza legarea stabilizatorului în matricea PU în cadrul stabilizării *reactive*. Schema 1 prezintă principalele mecanisme ale reacțiilor stabilizatorilor *reactivi* cu izocianații, evoluția acestora depinzând de raportul reactanților și de condițiile de reacție.

În procesul de stabilizare reactivă a PU este necesar să se asigure condiții care să favorizeze reacțiile a) și c) deoarece în aceste cazuri gruparea -OH împiedecată steric

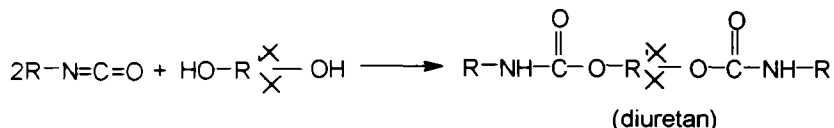
(care participă la procesul de stabilizare) nu este afectată, putînd să-și exercite rolul stabilizant în structura legată de catena PU. Dacă stabilizatorul reacționează conform reacției b) gruparea -OH împiedecată steric nu-și mai poate exercita rolul stabilizant.

Schema 1

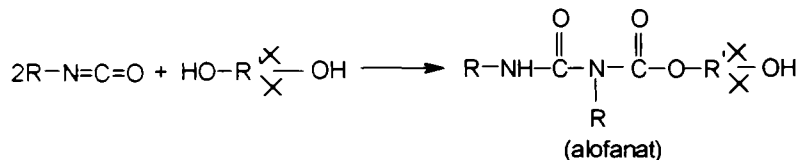
a) - raport molar izocianat / stabilizator = 1/1 și $t < 60-70^{\circ}\text{C}$



b) - raport molar izocianat / stabilizator = 2/1 și $t < 60-70^{\circ}\text{C}$



c) - raport molar izocianat / stabilizator = 2/1 și $t > 60-70^{\circ}\text{C}$



7.2. Sinteza

Cu ajutorul materiilor prime avute la dispoziție s-au realizat 20 de variante preparative în condiții de sinteză variate (raport molar reactanți, catalizatori, solvent, temperatură).

7.2.1. Materii prime

Datele generale ale materiilor prime utilizate în cadrul acestui studiu sunt prezentate în Tabelul 15.


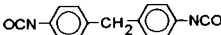
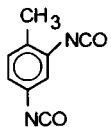
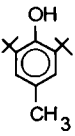
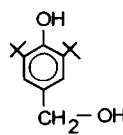
7.2.2. Reacțiile stabilizatorilor cu izocianații

Reacțiile stabilizatorilor cu izocianații au fost efectuate în soluție (CCl_4 , dar în majoritatea experimentelor în hexan), atât la temperatura camerei, cât și la reflux.

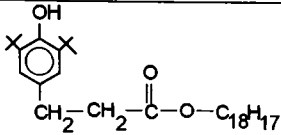
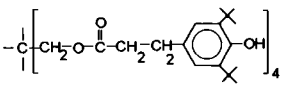
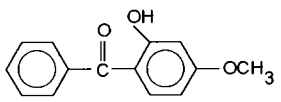
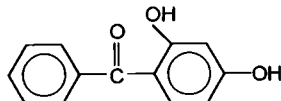
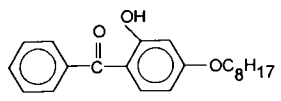
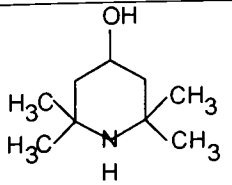
A. Sinteze la temperatura camerei

Într-un balon cu șlif de tip Erlenmeyer cu o capacitate de 200 ml s-au introdus, la temperatura ambiantă, solventul, izocianatul, stabilizatorul și catalizatorul, amestecul fiind lăsat în repaus timp de 24 ore. După ce la început s-a observat dizolvarea completă a reactanților în solvent, rezultând o soluție limpede, pe măsură ce reacția avansa s-a observat tulburarea soluției, iar apoi apariția unor precipitate cristaline sau sub formă de pulbere, de culoare galben-alb, funcție de natura materiei prime.

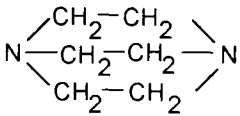
Tabelul 15 - Caracteristicile materiilor prime

| <i>Denumire chimică</i> | <i>Denumire comercială</i> | <i>Formulă structurală</i> | <i>Caracteristici</i> | <i>Firma producătoare</i> |
|--|----------------------------|---|--|--|
| a) Izocianți Fenilizocianat (PhI) | — |  | Lichid transparent MM=203 D=1,093g/cm ³ P.f.=62-64°C | Fluka A.S. (Elveția) |
| 4,4-Difenilmetan- diizocianat (MDI) | Ongronate |  | Cristale albe MM=238 P.t.=37,5°C %NCO=33,5 | Borsody Vegy Kombinat (Ungaria) |
| 2,4-Toluien- diizocianat (TDI) | — |  | Lichid incolor MM=174 D=1,22g/cm ³ P.f.=112-114°C | Merck (Germania) |
| b) Antioxidanți 2,6-Diterțbutil-4- metilfenol (AO-1) | MPJ |  | Cristale albe-gălbui MM=220 P.t.=68-70,5°C | Metafin (Austria) |
| 4-Hidroxiometil- 2,6-diterțbutil- fenol (AO-2) | Ethanox 754 |  | Pulbere albă MM=236 P.t.=140-143°C | Ethyl Corporation (S.U.A.) |

Tabelul 15 - Caracteristicile materiilor prime - continuare

| | | | | |
|--|-----------------|---|---|--|
| Octadecil-3-(3,5-diterțbutil-4-hidroxi fenil) propionat (AO - 3) | Irganox 1076 |  | Pulbere albă MM=531 D=1,02g/cm ³ P.t.=50-55°C | Ciba-Geigy (Elveția) |
| Pentaeritritil tetrachis-[3-(3,5-diterțbutil-4-hidroxi fenil) propionat] (AO - 4) | Irganox 1010 |  | Pulbere albă MM=1178 D=1,15g/cm ³ P.t.=110-125°C | Ciba-Geigy (Elveția) |
| c) Fotostabilizatori 2-Hidroxi-4-metoxi-benzofenona (UVA - 1) | UVASORB MET |  | Pulbere galbenă MM=228 D=0,70g/cm ³ P.t.=63-64,5°C | Sigma Prodotti Chimici (Italia) |
| 2,4-Dihidroxi-benzofenona (UVA - 2) | UVASORB 2OH |  | Pulbere galbenă MM=214 D=1,30 g/cm ³ P.t.=144- 146°C | Sigma Prodotti Chimici (Italia) |
| 2-Hidroxi-4-octiloxi-benzofenona (UVA - 3) | UVASORB 3C |  | Pulbere galbenă MM=326 D=0,50g/cm ³ P.t.=48°C | Sigma Prodotti Chimici (Italia) |
| 2,2,6,6-Tetrametil-4-piperidinol (HALS - 1) | — |  | Pulbere galben - roz MM=152 D=0,85g/cm ³ P.t.=128-130°C | Sigma Prodotti Chimici (Italia) |

Tabelul 15 - Caracteristicile materiilor prime - continuare

| | | | | |
|---|--------------------|---|--|---|
| d) Catalizatori Dibutil-staniu-dilaurat (DBSnDL) | — | $\left[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \right]_2 \text{Sn}$ $\left[\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10} \text{CH}_3 \right]_2$ | Lichid gălbui MM=598,7 D=1,078g/cm ³ P.f.=187°C | Air Pro- ducts and Chemicals (S.U.A.) |
| Trietilendiamină (DABCO) | Dabco cristalin |  | Cristale albe higroscopice MM=112 D=0,14g/cm ³ P.t.=159,8°C P.f.=174°C | Air Pro- ducts and Chemicals (S.U.A.) |

MM : masa moleculară

D : densitatea

P.t. : punct de topire

P.f. : punct de fierbere

B. Sinteze la reflux

Într-un balon de 200 ml cu două gîtiri prevăzut cu refrigerent ascendent și cu termometru s-au introdus materiile prime. Amestecul a fost încălzit pînă la reflux (cca 68-69°C în cazul hexanului) menținîndu-se astfel timp de 4 ore. În timpul refluxării soluția din balon era limpede, de culoare alb-gălbuie, funcție de natura materiilor prime. După terminarea sintezei lichidul rezultat s-a transvazat integral într-un balon de tip Erlenmeyer de 200 ml și s-a răcit cu jet de apă pînă la temperatura camerei, proces în timpul căruia s-a observat depunerea unui precipitat cristalin sau sub formă de pulbere de culoare alb-gălbui, funcție de natura materiilor prime.

7.2.3. Variante preparative.

S-au utilizat următorii izocianați și stabilizatori :

- monoizocianatul PhI și diizocianații MDI și TDI ;

- antioxidanții AO-1 și AO-3 și fotostabilizatorii UVA-1 și UVA-3, compuși cu o singură grupare -OH ;

- antioxidantul AO-2 și fotostabilizatorii UVA-2 și HALS-1, considerați *stabilizatori reactivi* datorită grupei -OH suplimentare ;

- antioxidantul AO-4 cu patru grupe -OH împiedecate steric ;

Recepturile și condițiile de reacție ale fiecărui izocianat cu diferiții AO și FS sunt prezentate în Tabelele 16-18.

Tabelul 16- Variante preparative cu Phi.

| Reac- tanții și cond. de sin- teză | UM | Varianta preparativă | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 1a | 1b | 1c | 2a | 2b | 2c | 2d | 3 | 4 | 5 | 6a | 6b | 7a | 7b | 8a | 8b |
| Phi/AO-1 | mol / mol | 1/1 | 1/1 | 1/1 | | | | | | | | | | | | | |
| Phi/AO-2 | mol / mol | | | | 1/1 | 2/1 | 2/1 | 2/1 | | | | | | | | | |
| Phi/AO-3 | mol / mol | | | | | | | | 1/1 | | | | | | | | |
| Phi/AO-4 | mol / mol | | | | | | | | | 4/1 | | | | | | | |
| Phi / UVA-1 | mol / mol | | | | | | | | | | 1/1 | | | | | | |
| Phi / UVA-2 | mol / mol | | | | | | | | | | | 2/1 | 2/1 | | | | |
| Phi / UVA-3 | mol / mol | | | | | | | | | | | | | 1/1 | 1/1 | | |
| Phi / HALS-1 | mol / mol | | | | | | | | | | | | | | | 1/1 | 1/1 |
| DBSnDL | 10 ⁻³ moli | 3 | 3 | | 3 | 3 | 3 | | 3 | 3 | | 3 | | 3 | | 3 | |
| DABCO | 10 ⁻³ moli | | | 3 | | | | 3 | | | 3 | | 3 | | 3 | | 3 |
| Hexan | ml | | 100 | 100 | | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CCl ₄ | ml | 100 | | | 100 | | 100 | | | | | | | | | | |
| Tempera- tură | °C | 20 | 68- 69 | 68- 69 | 20 | 68- 69 | 20 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 | 68- 69 |
| Timp de reacție | h | 24 | 4 | 4 | 24 | 4 | 24 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 | 4 | 4 | 4 | 4 |

Tabelul 17 - Variante preparative cu MDI.

| Reactanți | Raport molar | Varianta preparativă | | | | | |
|--------------|--------------|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| MDI / AO - 1 | mol / mol | 1/1 | | | | | |
| MDI / AO - 2 | mol / mol | | 1/1 | | | | |
| MDI / UVA -1 | mol / mol | | | 1/1 | | | |
| MDI / UVA -2 | mol / mol | | | | 1/2 | | |
| MDI / UVA -3 | mol / mol | | | | | 1/2 | |
| MDI /HALS-1 | mol / mol | | | | | | 1/2 |

Condiții de reacție : reflux în 100 ml hexan, 4 ore la 68-69°C, în prezența a 3×10^{-3} moli catalizator DBSnDL.

Tabelul 18 - Variante preparative cu TDI.

| Compuși | UM | Varianta preparativă | | | | | |
|--------------|-----------|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| TDI / AO - 1 | mol / mol | 1/2 | | | | | |
| TDI / AO - 2 | mol / mol | | 1/2 | | | | |
| TDI / UVA-1 | mol / mol | | | 1/2 | | | |
| TDI / UVA-2 | mol / mol | | | | 1/1 | | |
| TDI / UVA-3 | mol / mol | | | | | 1/2 | |
| TDI / HALS-1 | mol / mol | | | | | | 1/2 |

Condiții de reacție : reflux în 100 ml hexan, 4 ore la 68-69°C , în prezența a 3×10^{-3} moli catalizator DBSnDL.

La sintezele cu PhI (efectuate fie la temperatura camerei, fie la reflux) utilizând doi catalizatori cu activitate diferită și diferiți timpi de reacție (Tabelul 16) s-au determinat condițiile care asigură cele mai bune randamente de reacție.

Aceste condiții optime (refluxare timp de 4 ore la 68-69°C în hexan , catalizator DBSnDL) au fost ulterior aplicate pentru variantele preparative pe bază de MDI (Tabelul 17) și TDI (Tabelul 18).

7.2.4 Separarea și purificarea produșilor de reacție

Produșii de reacție au fost separați din soluția rezultată în urma sintezei prin filtrare și spălare pe hîrtie de filtru. Purificarea lor s-a realizat prin recristalizare din dimetilformamidă (DMF) și uscare ulterioară în etuvă la aproximativ 50-60°C. Separarea produșilor de reacție s-a bazat pe faptul că majoritatea AO și FS sunt relativ ușor solubili în solvenți uzuali, spre deosebire de uretani care sunt practic insolubili. Așteția din urmă sunt relativ solubili în DMF la cald și aproape insolubili la temperatura camerei.

Tabelul 19 - Solubilitatea izocianaților, stabilizatorilor și catalizatorilor în solvenții utilizați în sinteze și pentru purificare.

| <i>Reactanți</i> | <i>Cantitatea maximă de reactanți (g/100ml hexan)</i> | <i>Solubilitatea la 20°C (gr. / 100 ml) în</i> | |
|------------------|---|--|-------------------------|
| | | <i>Hexan</i> | <i>Dimetilformamidă</i> |
| Phi | 4,76 | >100,00 | >110,00 |
| MDI | 2,50 | 1,19 | 2,69 |
| TDI | 1,74 | >100,00 | >150,00 |
| AO-1 | 6,60 | 60,00 | 141,57 |
| AO-2 | 9,44 | 2,58 | 100,25 |
| AO-3 | 5,31 | 48,27 | 15,77 |
| AO-4 | 2,94 | 8,71 | 92,08 |
| UVA-1 | 2,36 | 8,13 | 151,94 |
| UVA-2 | 4,28 | 5,91 | 117,87 |
| UVA-3 | 6,42 | 23,17 | 128,24 |
| HALS-1 | 3,14 | 6,67 | 8,86 |
| DABCO | 0,33 | 2,26 | 6,22 |
| DBSnDL | 0,16 | >100,00 | >100,00 |

Se observă faptul că, cu excepția AO-3, toate materiile prime au o solubilitate mai ridicată în DMF decît în hexan. Acest lucru demonstrează faptul că prin spălarea cu hexan și recristalizarea din DMF a produșilor de reacție s-a realizat o purificare corespunzătoare.

Faptul că separarea și purificarea produșilor de reacție sunt eficiente este reliefat de inexistența materiilor prime în produsele de reacție, lucru dovedit prin rezultatele analizei spectrale IR și HPLC. Produșii de reacție astfel purificați și uscați au fost apoi cîntăriți la balanța analitică pentru determinarea randamentelor de reacție și depozitați în sticlucțe ermetic închise. Depozitarea s-a realizat la temperatura camerei, la întuneric, în vederea analizării ulterioare.

7.2.5 Structuri posibile ale produșilor de reacție

Ținînd cont de structura reactanților, reactivitatea grupelor funcționale și condițiile de sinteză utilizate se prezintă în continuare structurile teoretic *posibile* ale produșilor de reacție la variantele preparative utilizate (Tabelele 16 -19), specificîndu-se structurile *preferențiale* determinate de condițiile specifice fiecărei variante preparative.

Pe lîngă considerentele teoretice (reactivitatea grupelor implicate în reacții, *funcționalitate*, împiedecare sterică, legături de hidrogen) prezentarea structurilor *preferențiale* și *posibile* a fost decisă și de rezultatele experimentale (randamentul de reacție, spectroscopia IR, HPLC) ce vor fi prezentate detaliat și comentate în Capitolul 7.3.

A. Variante preparative pe bază de monoizocianat PhI

Monoizocianatul PhI a reacționat cu antioxidanți și fotostabilizatori :

- *monofuncționali*, conținînd o singură grupă -OH: AO-1 (Variantele 1a-1c), AO-3 (Varianta 3), UVA-1 (Varianta 5), UVA-3 (Variantele 7a și 7b) ;

- *bifuncționali*, conținînd două grupe -OH : AO-2 (Variantele 2a-2d), UVA-2 (Variantele 6a și 6b) ;

- *bifuncționali*, conținînd o grupare -OH și o grupare -NH- : HALS-1 (Variantele 8a și 8b) ;

- *tetrafuncționali*, conținînd patru grupe -OH : AO-4 (Varianta 4).

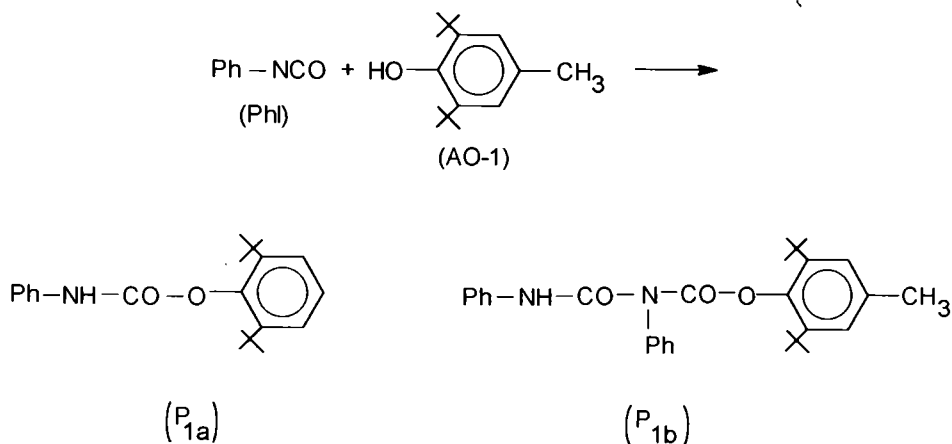
La stabilizatorii *monofuncționali* raportul molar PhI/stabilizator = 1:1, la stabilizatorii *bifuncționali* s-a lucrat de regulă la raport molar PhI/stabilizator = 2 :1 (mai puțin 1 :1), iar la antioxidantul *tetrafuncțional* AO-4 s-a utilizat raportul molar PhI/stabilizator = 4 :1.

Am introdus conceptul de *funcționalitate* a stabilizatorilor pentru a defini numărul de grupe din molecula acestora capabile să reacționeze cu gruparea -NCO. Un stabilizator *polifuncțional* poate însă să nu fie stabilizator *reactiv*, de exemplu antioxidantul *tetrafuncțional* AO-4 a cărui structură conține patru grupe -OH identice, implicate în procesul de stabilizare. Antioxidantul *bifuncțional* AO-2 este însă un antioxidant *reactiv*

deoarece, pe lângă gruparea -OH fenolică, conține și gruparea -OH neîmpiedecată steric, mai susceptibilă adității izocianatului (Schema 1).

A₁. Reacțiile monoizocianatului PhI cu antioxidantul monofuncțional AO-1

Schema 2



Ph : C₆H₅

Varianta 1a: Raport molar PhI / AO -1=1/1

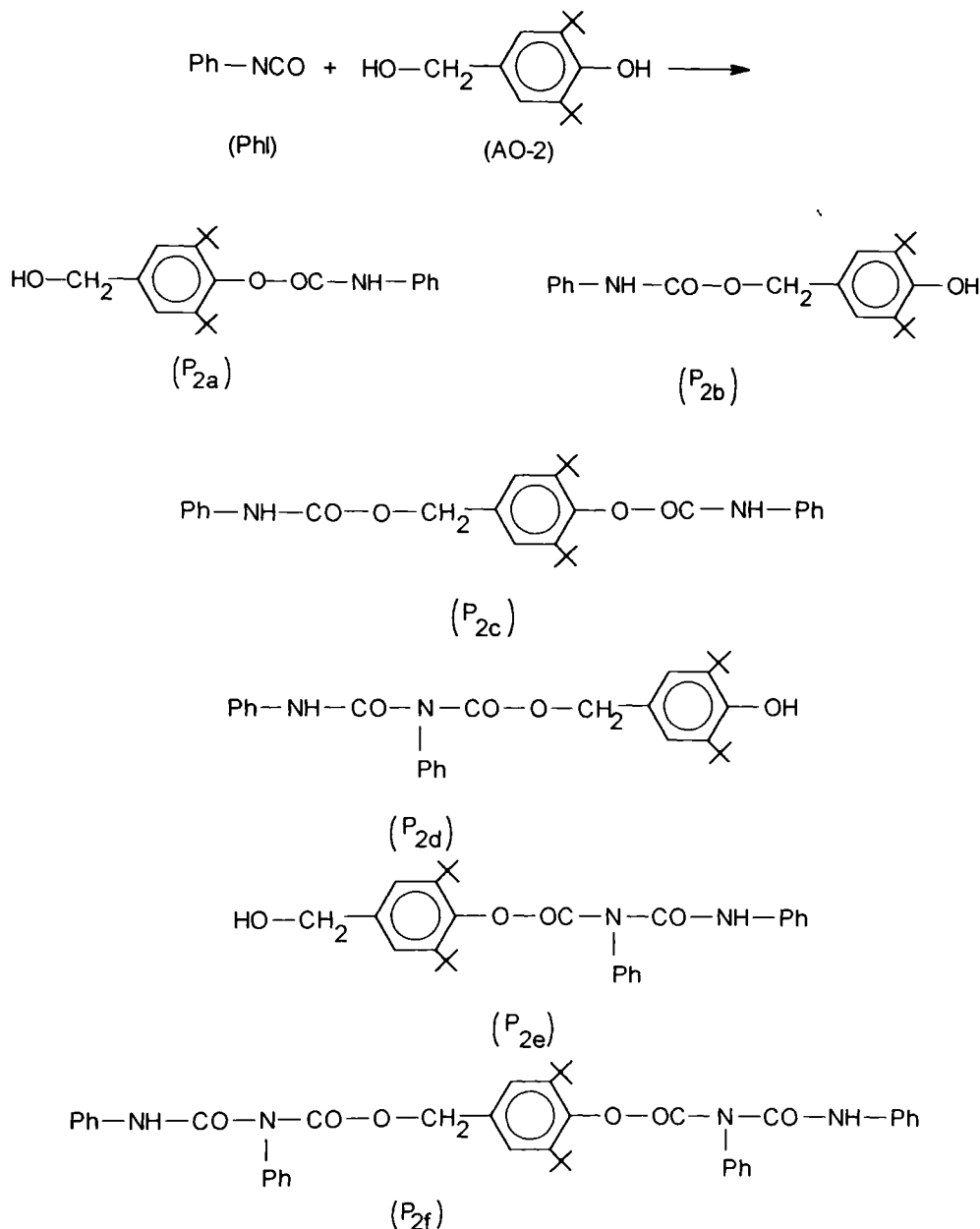
La temperatura camerei și în prezența unui catalizator eficient (DBSnDL) este puțin probabil ca reacția dintre monoizocianat și grupa -OH din fenolul împiedecat steric să decurgă altfel decât cu formarea structurii P_{1a} (Schema 2).

Varianta 1b: Raport molar PhI / AO -1=1/1

Efectuând reacția la temperatură ridicată (68-69°C), alături de P_{1a} este posibilă și apariția compusului de tip alofanat P_{1b} (Schema 2).

Varianta 1c: Raport molar PhI / AO -1=1/1

Folosirea unui catalizator mai puțin eficient (DABCO) față de cel din varianta 1a (DBSnDL) ar asigura obținerea *preferențială* a produsului P_{1a}, iar lucrul la temperatură ridicată (68-69°C) ar putea face posibilă și obținerea produsului de tip alofanat P_{1b} (Schema 2).

A₂. Reacțiile monoizocianatului PhI cu antioxidantul bifuncțional AO-2.**Schema 3**

Varianta 2a: Raport molar PhI / AO-2=1/1

Izocianatul poate reacționa atât cu gruparea -OH fenolică (structura P_{2a}) cât și cu gruparea -OH alcoolică (structura P_{2b}). Deși raportul molar de 1/1 favorizează formarea

structurilor în care o singură grupare -OH din AO reacționează cu PhI, este posibilă totuși și formarea structurii de *diadiție* (P_{2c}), prin reacția ambelor grupări -OH ale AO. Efectuarea reacției la temperatura camerei face puțin probabilă formarea structurilor alofanat P_{2d} - P_{2f} (Schema 3).

Varianta 2b : Raport molar PhI / AO -2=2/1

În condițiile acestei variante se formează structurile P_{2b} și P_{2c} menționate în varianta anterioară. Utilizarea raportului molar PhI / AO-2=2/1 ar trebui să favorizeze formarea produsului de *diadiție* (P_{2c}). Conducerea reacției la temperaturi mai mari poate determina apariția structurilor monoalofanat (P_{2d} și P_{2c}). O structură posibilă este și cea care conține două grupări alofanat (P_{2f}).

Varianta 2c : Raport molar PhI / AO -2=2/1

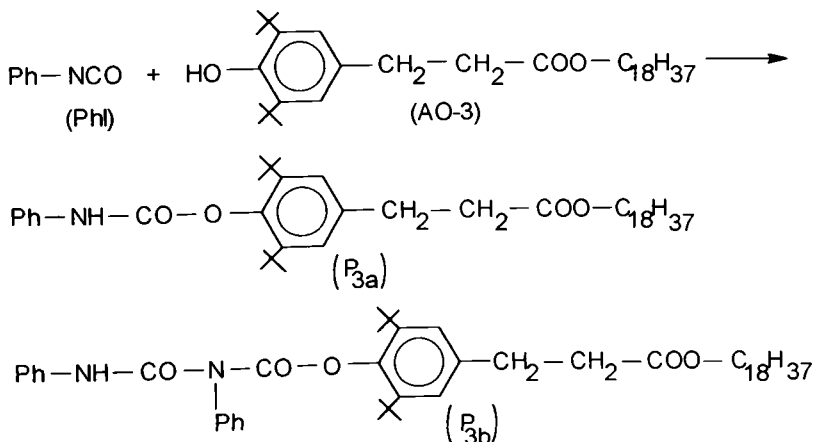
Efectuând reacția la temperatura camerei, dar la raport molar PhI / AO -2=2/1 față de varianta 2a (raport molar 1/1), este de așteptat creșterea ponderii structurii de *diadiție* (P_{2c}) și apariția structurii P_{2a} care nu era prezentă în varianta anterioară.

Varianta 2d : Raport molar PhI / AO-2=2/1

Utilizarea unui catalizator cu activitate catalitică mai slabă (DABCO) permite reacția grupei -NCO doar cu cei doi hidroxili diferiți, cu formarea structurilor P_{2a} și P_{2b} . Este puțin probabilă formarea structurii de *diadiție* (P_{2c}) și a structurilor alofanat (P_{2d} și P_{2e}) cu grupe terminale -OH, deși reacția este condusă la reflux, ca și în cazul variantei 2b. În schimb, poate apare structura P_{2f} .

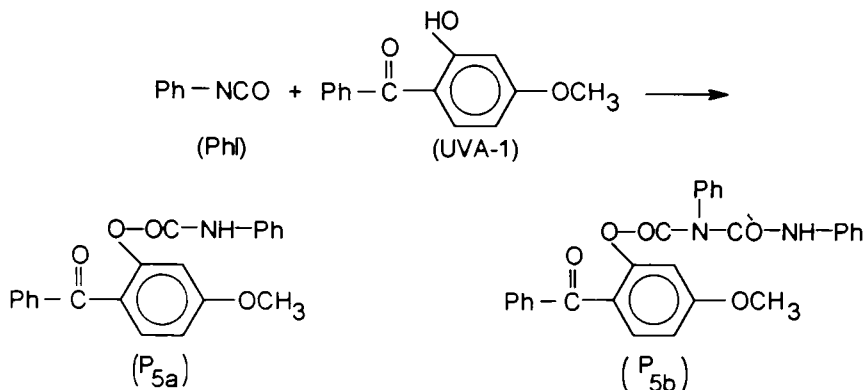
A₃. Reacțiile monoizocianatului PhI cu antioxidantul *monofuncțional* AO-3.

Schema 4



A₆. Reacțiile monoizocianatului PhI cu fotostabilizatorul *monofuncțional* UVA-1.

Schema 6

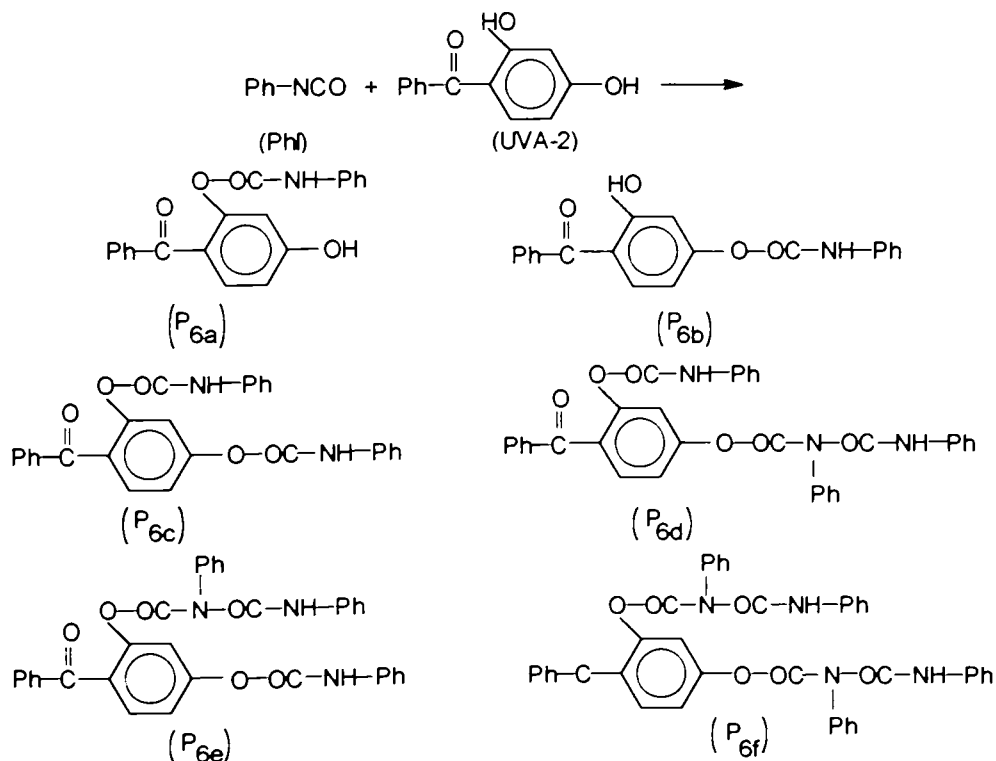


Varianta 5 : Raport molar Ph / UVA-1=1/1.

Ca și la antioxidantul *monofuncțional* AO-1 structurile posibile sunt : cea rezultată din reacția grupelor -NCO și -OH (P_{5a}) precum și structura alofanat P_{5b} (Schema 6).

A₆. Reacțiile monoizocianatului PhI cu fotostabilizatorul *bifuncțional* UVA-2.

Schema 7



Varianta 6a : Raport molar Ph / UVA-2=2/1.

În structura absorberului UVA-2 există două grupări -OH :

- gruparea -OH definită *normală*, implicată în mecanismul de stabilizare UV, ce formează cu gruparea cetonică legături de hidrogen ;

- gruparea -OH definită *reactivă* deoarece, nefiind implicată în legături de hidrogen, poate reacționa mult mai facil cu izocianatul.

De aceea absorberul UV *bifuncțional* UVA-2 poate fi considerat stabilizator *reactiv*.

Structurile preferențiale obținute prin această variantă sunt consecința reacției izocianatului cu fiecare din cele două grupe -OH ale fotostabilizatorului (P_{6a} și P_{6b}). Raportul molar PhI / UVA-2=2/1 face posibilă și formarea structurii de *diadiție* P_{6c} , iar temperatura ridicată la care s-a condus reacția permite și formarea structurilor alofanat P_{6d} - P_{6f} (Schema 7).

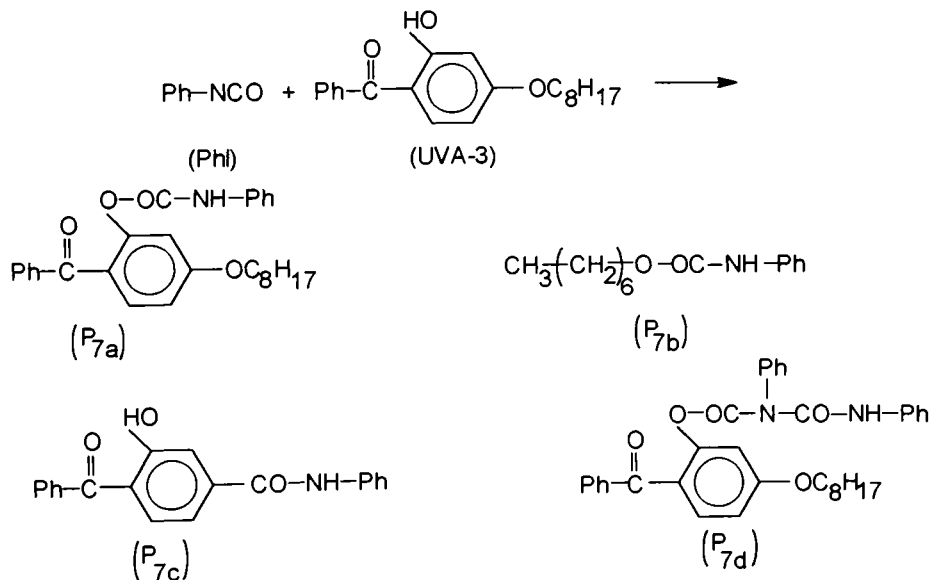
Varianta 6b : Raport molar PhI / UVA-2=2/1.

Dezavantajul utilizării unui catalizator mai puțin activ (DABCO) este compensat de un timp mai lung de reacție (6h) care ar permite obținerea preferențială a trei structuri (P_{6a} , P_{6b} și P_{6c}), față de numai două structuri (P_{6a} și P_{6b}) la varianta precedentă.

Este posibilă însă și formarea structurilor alofanat (P_{6d} - P_{6f}) datorită efectuării reacției la reflux (Schema 7).

A7. Reacțiile monoizocianatului PhI cu fotostabilizatorul *monofuncțional* UVA-3.

Schema 8



Varianta 7a : Raport molar PhI /UVA-3=1/1.

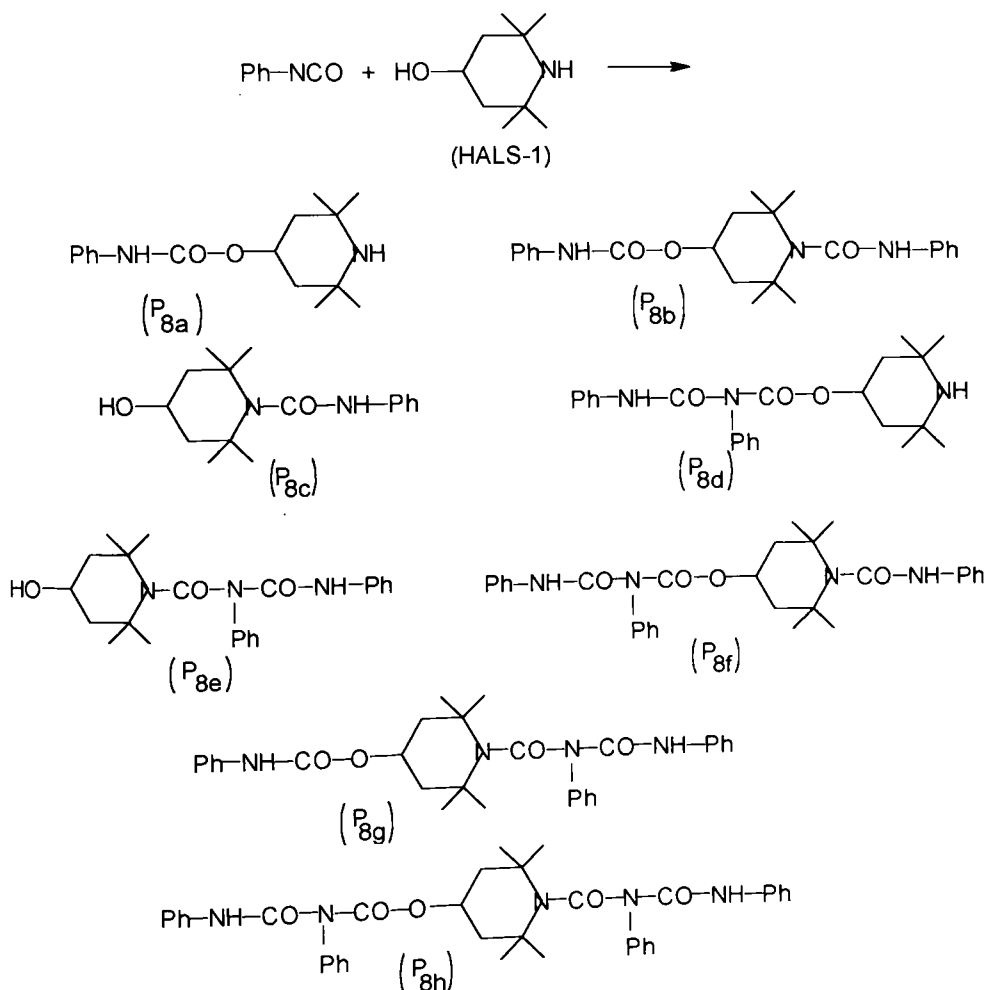
Această variantă este singura în care prezența grupării eterice din UVA-3 permite considerarea ca structuri preferențiale a compușilor de tip aminoesteric (P_{7b}) și amidic N-substituit (P_{7c}). Mai este posibilă și formarea structurii alofanat P_{7d} (Schema 8).

Varianta 7b : Raport molar PhI / UVA-3=1/1.

Reacția în prezența unui catalizator mai puțin activ (DABCO) nu permite scindarea grupării eterice, astfel că preferențial se pot obține următoarele structuri : P_{7a} (adiția PhI la gruparea -OH) și P_{7d} (structura alofanat). Teoretic pot fi prezente în producții finali și structurile P_{7b} și P_{7c} (Schema 8).

A₈. Reacțiile monoizocianatului PhI cu fotostabilizatorul bifuncțional HALS-1.

Schema 9



Varianta 8a : Raport molar PhI / HALS-1=1/1.

HALS-1 este un compus *bifuncțional* deoarece conține alături de gruparea -NH- implicată în procesul de stabilizare și gruparea -OH nîmpiedecată steric și reactivă. Ținînd cont de reactivitatea fiecărei grupări din cei doi reactanți și de condițiile de reacție se poate presupune a se obține preferențial structurile P_{8a} (adiție la -OH), P_{8b} (adiție la -OH și mai probabil la -NH-) și P_{8c} (adiție foarte puțin probabilă numai la -NH-).

Teoretic sunt posibile și structurile de tip alofanat (P_{8d}-P_{8f}) (Schema 9).

Varianta 8b : Raport molar PhI / HALS-1=1/1.

Ca și-n alte variante anterioare (1c,2d,5,6b,7b) folosirea unui catalizator mai puțin activ (DABCO) reduce numărul structurilor preferențiale la una (și anume P_{8a}) rezultată din reacția grupării -NCO cu gruparea -OH. Celelalte structuri (P_{8b}-P_{8f}) sunt doar teoretic posibile .

B. Variante preparative pe bază de diizocianat MDI.

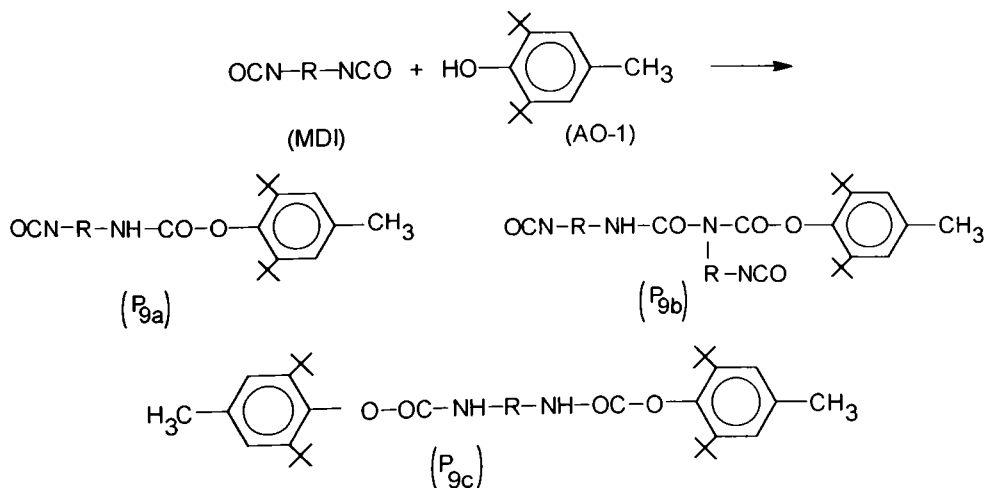
Diizocianatul MDI a reacționat cu antioxidanți și fotostabilizatori :

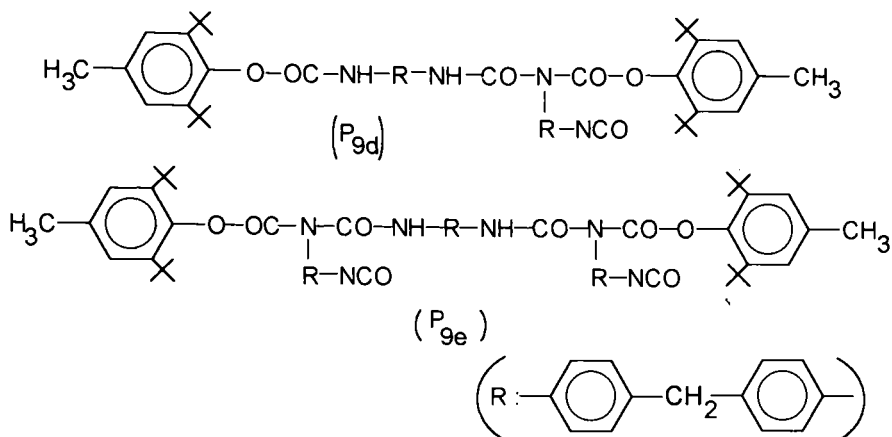
- *monofuncționali*, conținînd o singură grupă -OH : AO-1 (Varianta 9), UVA-1 (Varianta 11) și UVA-3 (Varianta 13) ;

- *bifuncționali*, conținînd două grupe -OH : AO-2 (Varianta 10) și UVA-2 (Varianta 12);

- *bifuncționali*, conținînd o grupare -OH și-o grupare -NH- : HALS-1 (Varianta 14).

La stabilizatorii *monofuncționali* s-a lucrat cu rapoarte molare MDI / stabilizator de 1/1 (Variantele 9 și 11) și 1/2 (Varianta 13), iar la stabilizatorii *bifuncționali* s-au utilizat rapoarte molare MDI / stabilizator de 1/1 (Varianta 10) și 1/2 (Variantele 12 și 14).

B₁. Reacțiile diizocianatului MDI cu antioxidantul *monofuncțional* AO-1.**Schema 10**



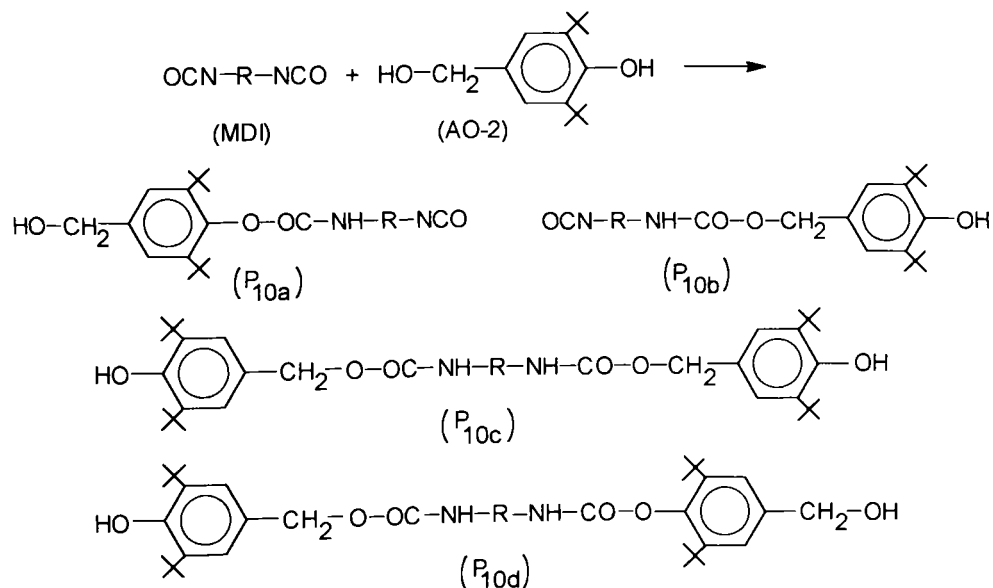
Varianta 9 : Raport molar MDI / AO-1=1/1.

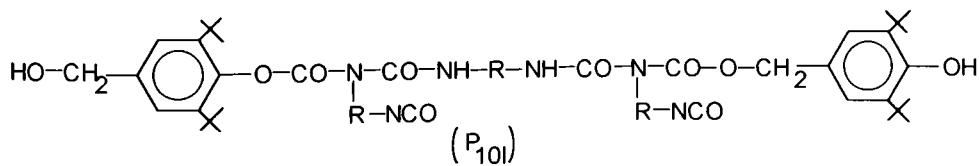
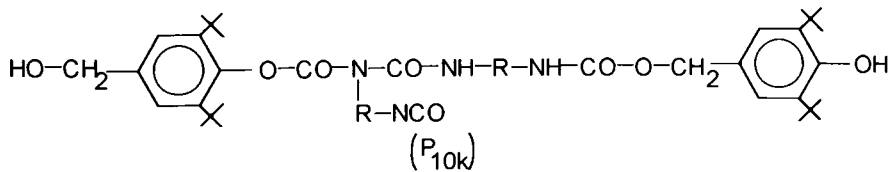
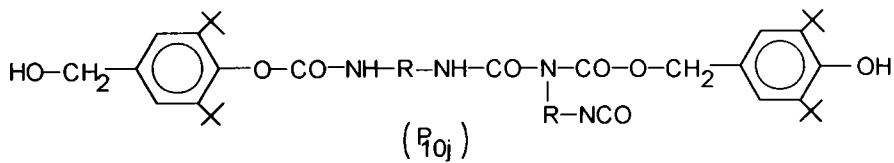
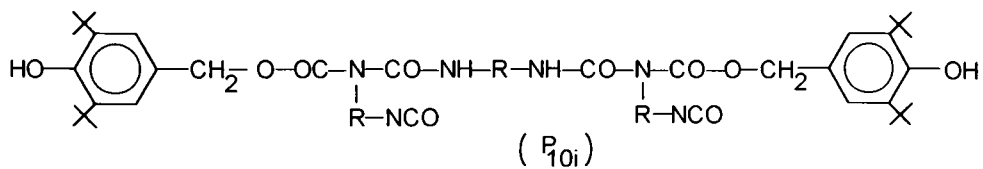
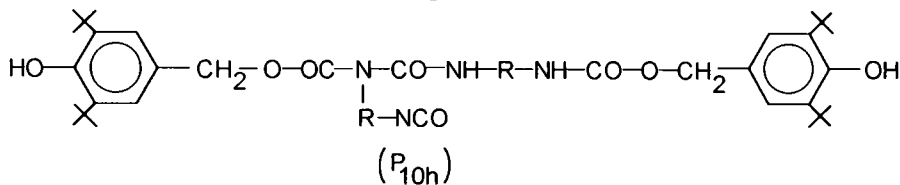
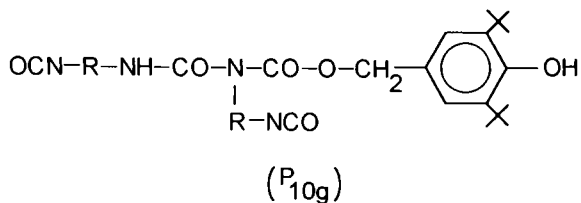
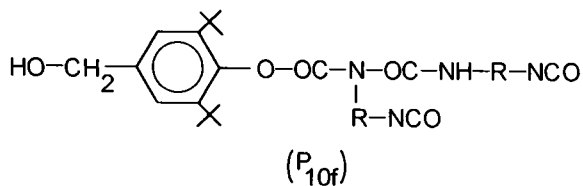
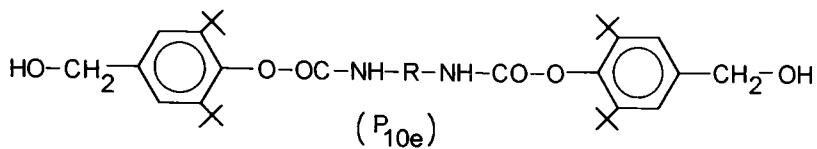
Ținând cont de funcționalitatea reactanților (2 la MDI și 1 la AO-1), de raportul molar al acestora și mai ales de condițiile de reacție (refluxare în hexan, 4 ore la 68-69°C, în prezență de DBSnDL), se presupune obținerea preferențială a structurilor P_{9a} și P_{9b}. În schimb, structurile P_{9c} - P_{9e} sunt doar teoretic posibile (Schema 10).

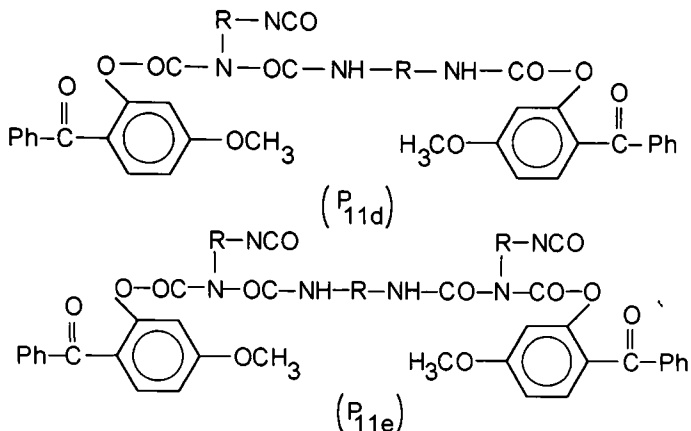
S-a utilizat un raport molar de 1/1 în această variantă pentru a se lega într-un procent cât mai mare AO-1 de molecula MDI prin intermediul singurei grupări -OH care este împiedecată steric, deci are o reactivitate scăzută.

B₂. Reacțiile diizocianatului MDI cu antioxidantul bifuncțional AO-2.

Schema 11





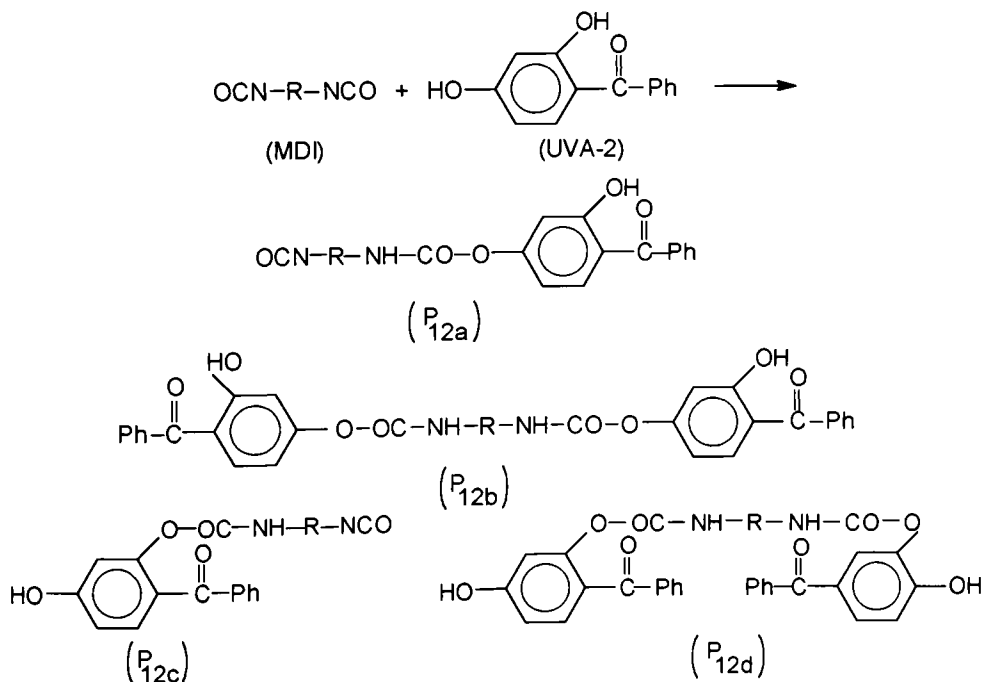


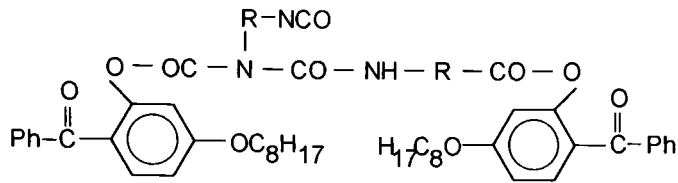
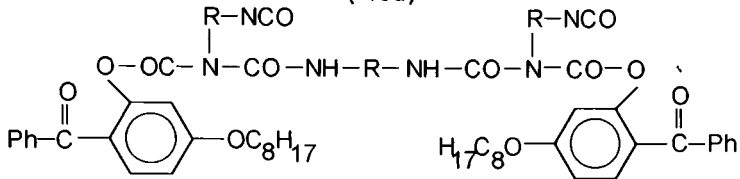
Varianta 11 : Raport molar MDI / UVA-1=1/1.

Existența unei singure grupe funcționale -OH în structura fotostabilizatorului (legată prin legături de hidrogen intramoleculare cu gruparea carbonil) și utilizarea unui raport molar de 1/1 permite formarea preferențială a compușilor cu o grupare uretanică (P_{11a}), cu două grupări uretanice (P_{11b}) și cu o grupare alofanat (P_{11c}). Celelalte structuri (P_{11d} și P_{11e}) sunt doar teoretic posibile (Schema 12).

B₄. Reacțiile diizocianatului MDI cu fotostabilizatorul *bifuncțional* UVA-2.

Schema 13



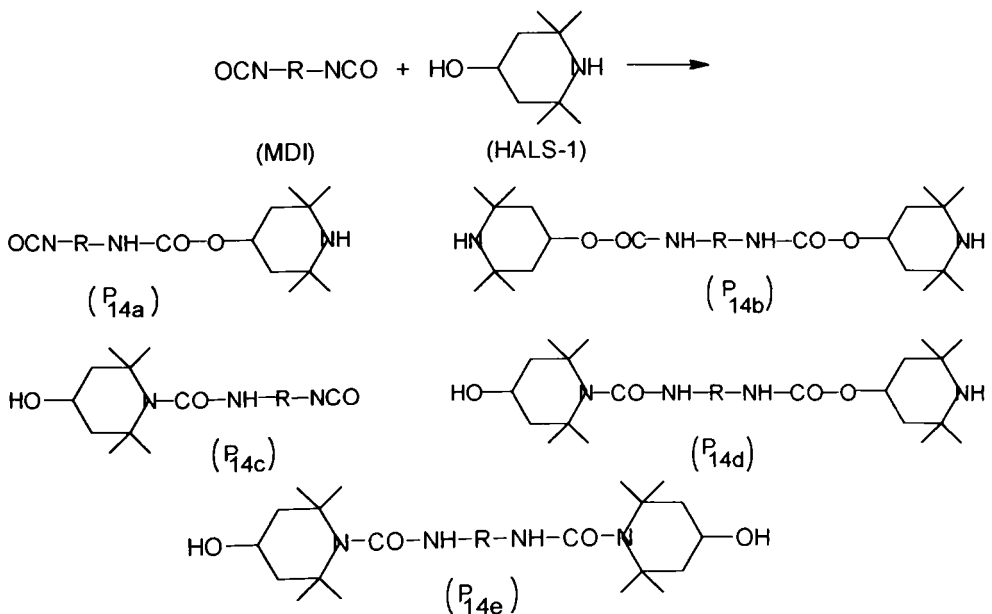
(P_{13d})(P_{13e})

Varianta 13: Raport molar MDI / UVA-3=1/2.

Lucrând la un raport stoichiometric al reactanților structura preferențială este P_{13a} (Schema 14). Reactivitatea ridicată a grupării -NCO, prezența unui catalizator activ (DBSnDL) și temperatura suficient de ridicată (68-69°C) face posibilă și obținerea compușilor de tip alofanat P_{13c} - P_{13e}, chiar dacă reactivitatea grupării -OH din fotostabilizator este mai mică decât cea a grupării -OH libere, din cauza legăturii de hidrogen formată cu gruparea carbonil.

B₆. Reacțiile diizocianatului MDI cu fotostabilizatorul bifuncțional HALS-1.

Schema 15



Varianta 14 : Raport molar MDI / HALS-1=1/2.

Cunoscând faptul că gruparea -OH este mult mai reactivă decât gruparea -NH- din structura fotostabilizatorului este cel mai probabil că se va obține structura preferențială P_{14a} (Schema 15). Excesul de fotostabilizator (raport molar MDI / HALS-1=1/2) nu face posibilă apariția compușilor de tip alofanat, în schimb face posibilă apariția compușilor ureici substituiți (P_{14c} și P_{14e}) și uretan-ureic substituit (P_{14d}).

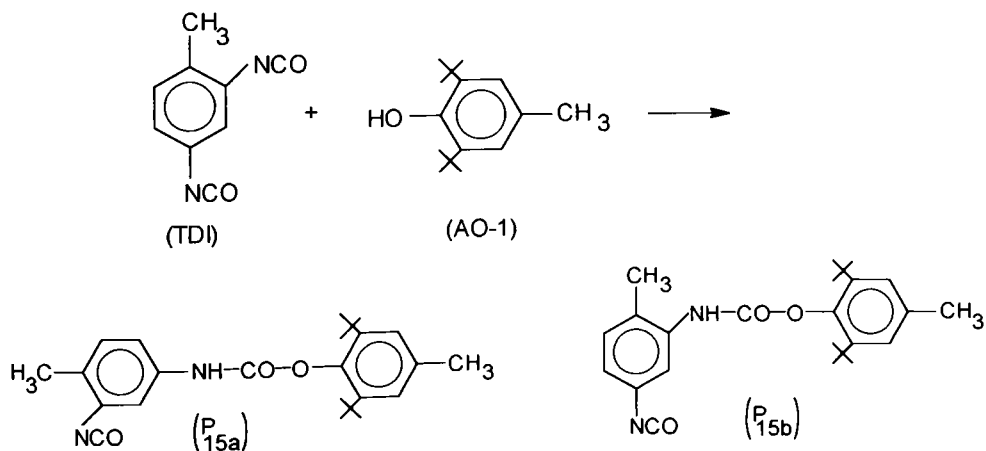
C. Variante preparative pe bază de diizocianat TDI.

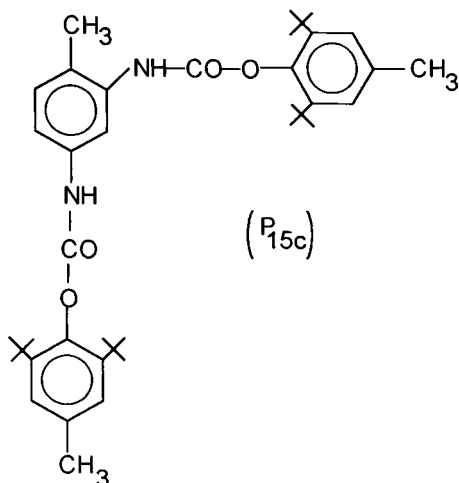
Diizocianatul TDI a reacționat cu antioxidanți și fotostabilizatori :

- *monofuncționali*, conținând o singură grupă -OH : AO-1 (Varianta 15), UVA-1 (Varianta 17) și UVA-3 (Varianta 19) ;
- *bifuncționali*, conținând două grupe -OH :AO-2 (Varianta 16) și UVA-2 (Varianta 18) ;
- *bifuncționali*, conținând o grupare -OH și o grupare -NH- : HALS-1 (Varianta 20).

Față de diizocianatul MDI, la TDI intervin considerații sterice în capacitatea grupelor -NCO de a reacționa cu grupele -OH și -NH- ale stabilizatorilor. Reactivitatea mai mică a TDI față de MDI constatată în reacția cu polioli uzuali (esteri, eteri) se manifestă și la reacția TDI cu grupele -OH ale stabilizatorilor.

La stabilizatorii *monofuncționali* s-a lucrat cu rapoarte molare TDI / stabilizator=1/2 (variantele 15,17 și 19), iar la stabilizatorii *bifuncționali* s-au folosit rapoarte molare TDI / stabilizator de 1/1 (variantele 18) și 1/2 (variantele 16 și 20). În general s-a lucrat cu exces de stabilizator pentru a se evita formarea compușilor de tip alofanat.

C₁. Reacțiile diizocianatului TDI cu antioxidantul monofuncțional AO-1.**Schema 16**

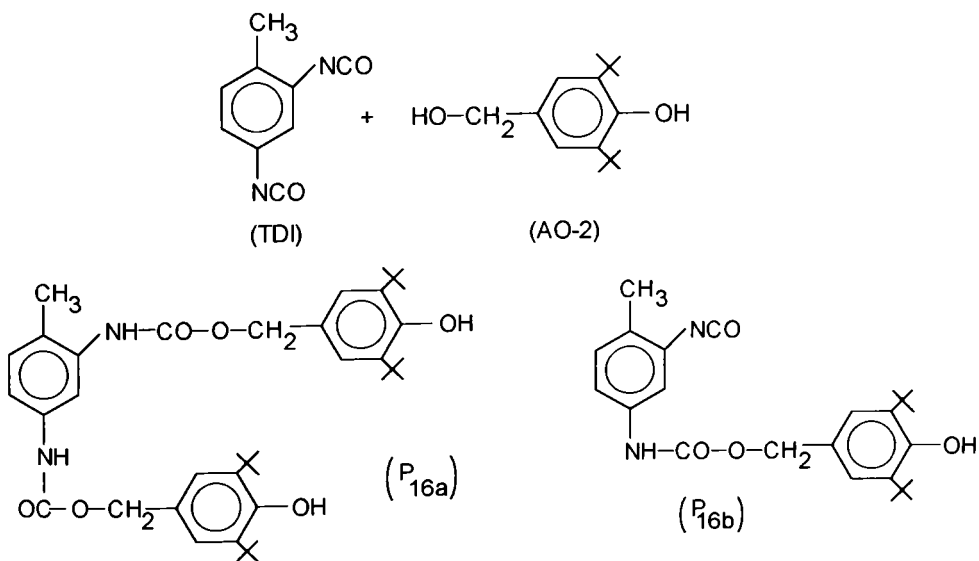


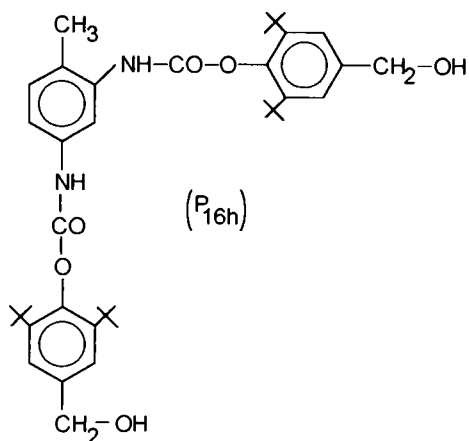
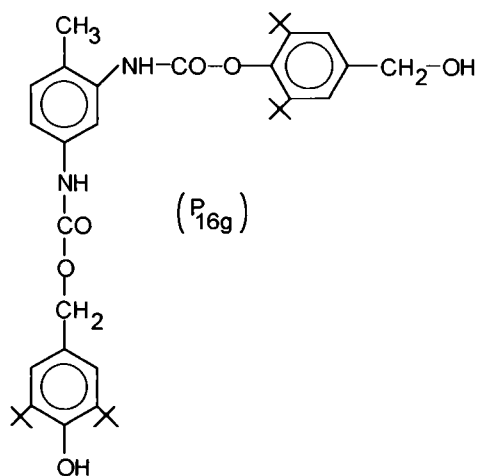
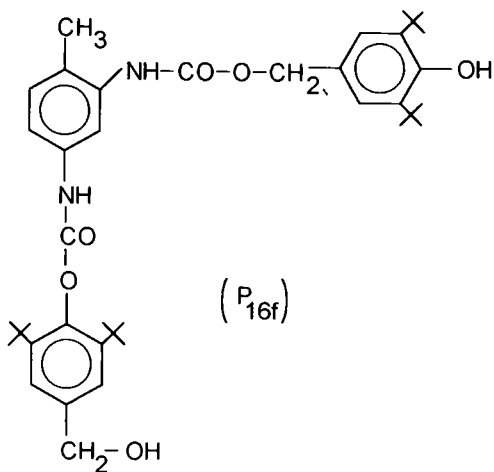
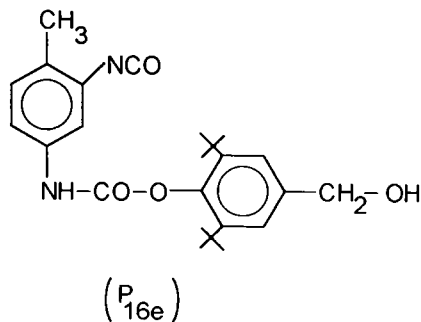
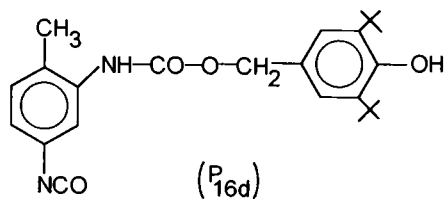
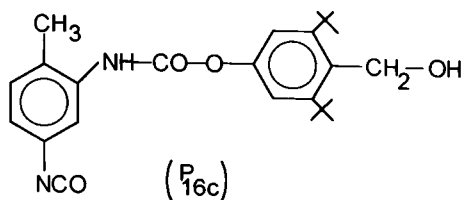
Varianta 15 : Raport molar TDI / AO-1=1/2.

Ținând cont de considerentele sterice se așteaptă formarea preferențială a unui singur produs (P_{15a}) rezultat prin adiția grupării -OH a AO la gruparea -NCO mai accesibilă din poziția para (Schema 16). Raportul molar al reactanților face însă posibilă și adiția grupei -OH la grupa -NCO din poziția orto (produsul P_{15b}) sau la ambele grupe -NCO (produsul P_{15c}).

C₂. Reacțiile diizocianatului TDI cu antioxidantul bifuncțional AO-2.

Schema 17



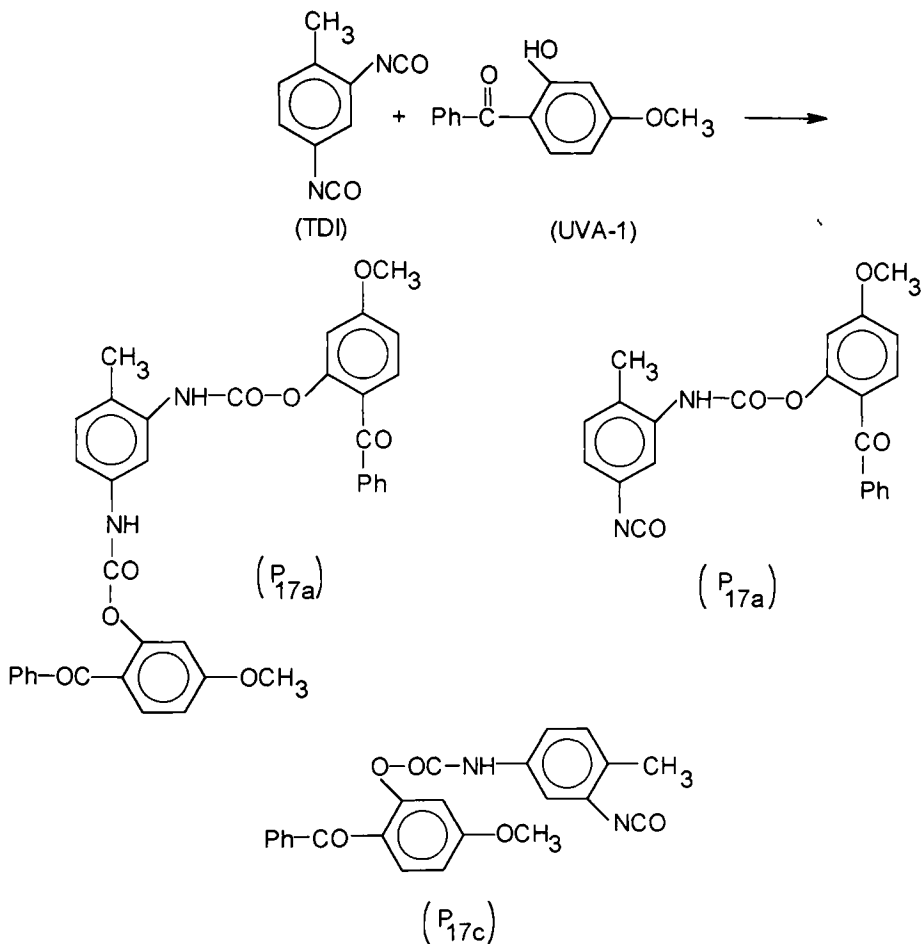


Varianta 16 : raport molar TDI / AO-2=1/2.

La același raport molar diizocianat / antioxidant (1/2) reacția TDI cu antioxidantul *bifuncțional* AO-2 formează, evident, un amestec de produși mult mai complex decât la reacția cu antioxidantul *monofuncțional* AO-1. Structura P_{16h} ce implică reacția TDI cu două molecule de AO-2 prin intermediul grupeii -OH împiedecată steric este puțin posibilă. Celelalte structuri (P_{16a} - P_{16g}) prezentate în Schema 17 pot fi considerate *preferențiale*, formarea acestor compuși fiind evidențiată prin HPLC.

C₃. Reacțiile diizocianatului TDI cu fotostabilizatorul *monofuncțional* UVA-1.

Schema 18

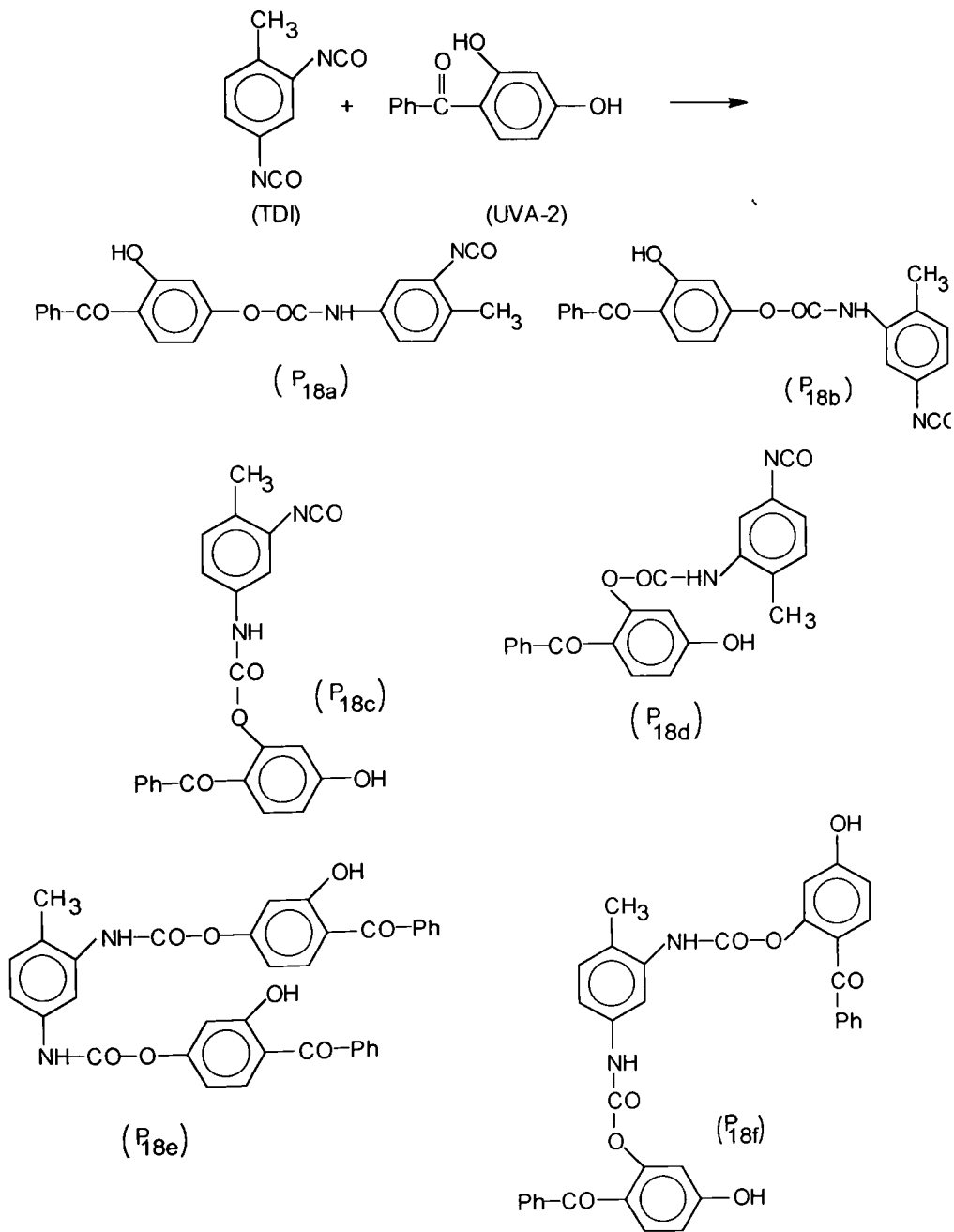


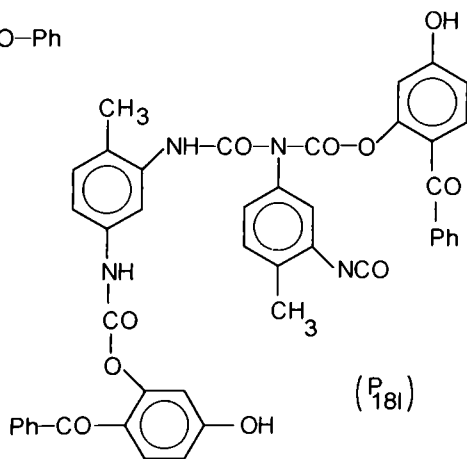
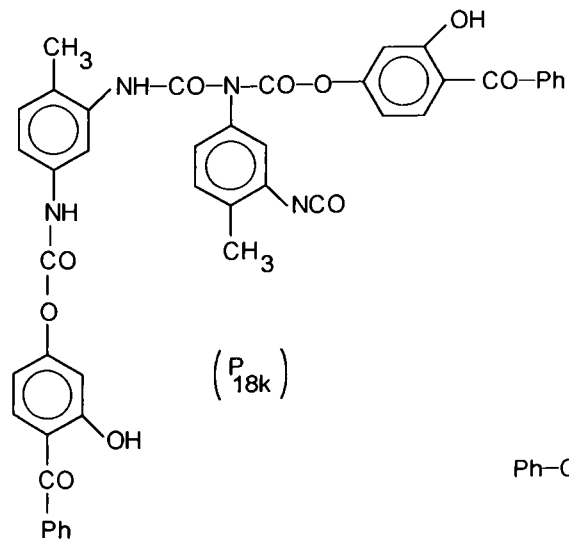
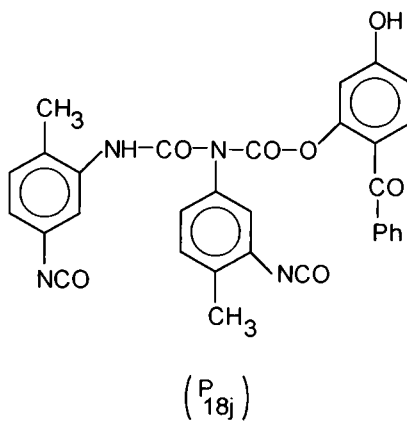
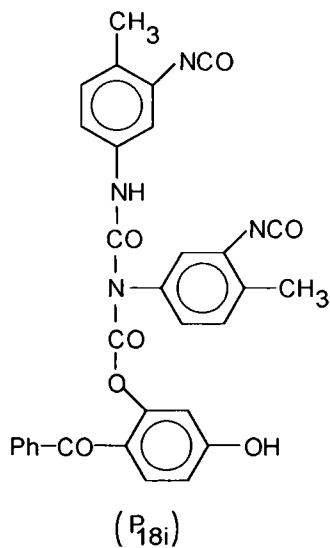
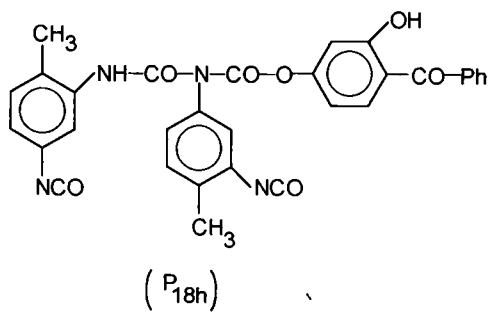
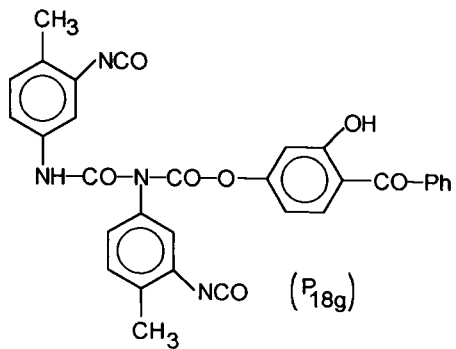
Varianta 17 : Raport molar TDI / UVA-1=1/2.

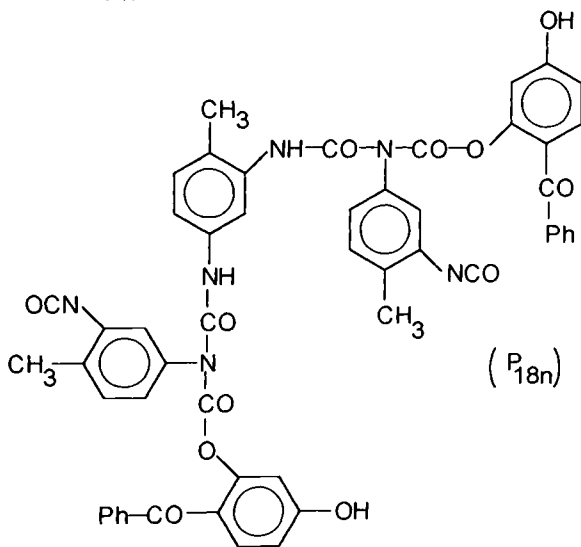
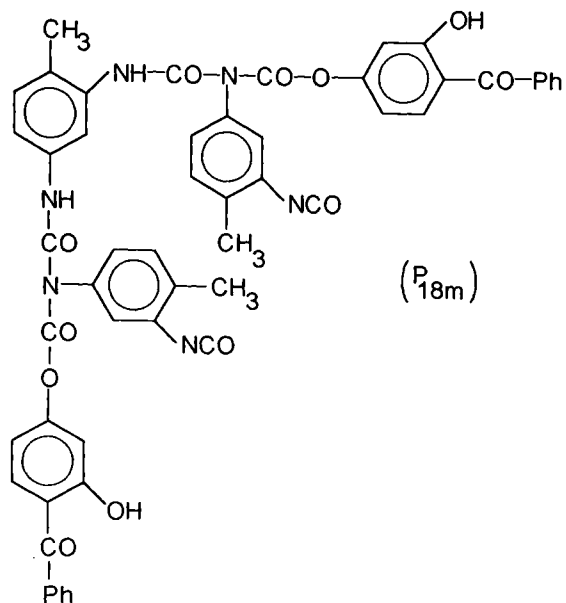
Gruparea -OH din UVA-1, fiind situată în apropierea grupării carbonil cu care formează legături de hidrogen, are reactivitate relativ scăzută. La aceasta se adaugă reactivitatea mai mică a grupelor -NCO din TDI față de MDI, precum și considerentele sterice. De aceea, există doar două structuri preferențiale (P_{17b} și P_{17c}) și una posibilă (P_{17a}). De asemenea, formarea compușilor de tip alofanat este practic exclusă deoarece raportul molar al reactanților este favorabil fotostabilizatorului.

C₄. Reacțiile diizocianatului TDI cu fotostabilizatorul bifuncțional UVA-2.

Schema 19





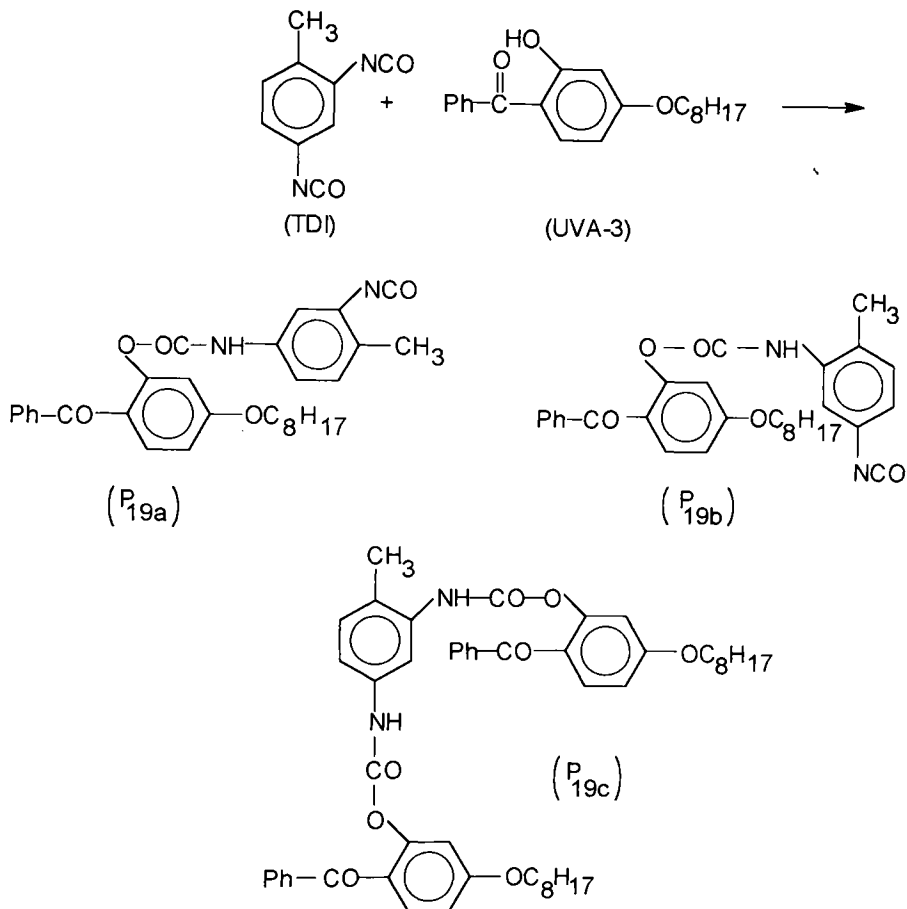


Varianta 18 : Raport molar TDI / UVA-2=1/1.

Lucrându-se la raport stoichiometric (1/1) și fotostabilizatorul avînd o grupare -OH reactivă în plus față de fotostabilizatorul din varianta precedentă rezultă că numărul structurilor preferențiale ce se pot obține este destul de mare (P_{18a} -P_{18d}). Teoretic sunt posibile și structuri diuretice (P_{18e} și P_{18f}) și alofanat (P_{18g} - P_{18n}).

C₆. Reacțiile diizocianatului TDI cu fotostabilizatorul *monofuncțional* UVA-3.

Schema 20.

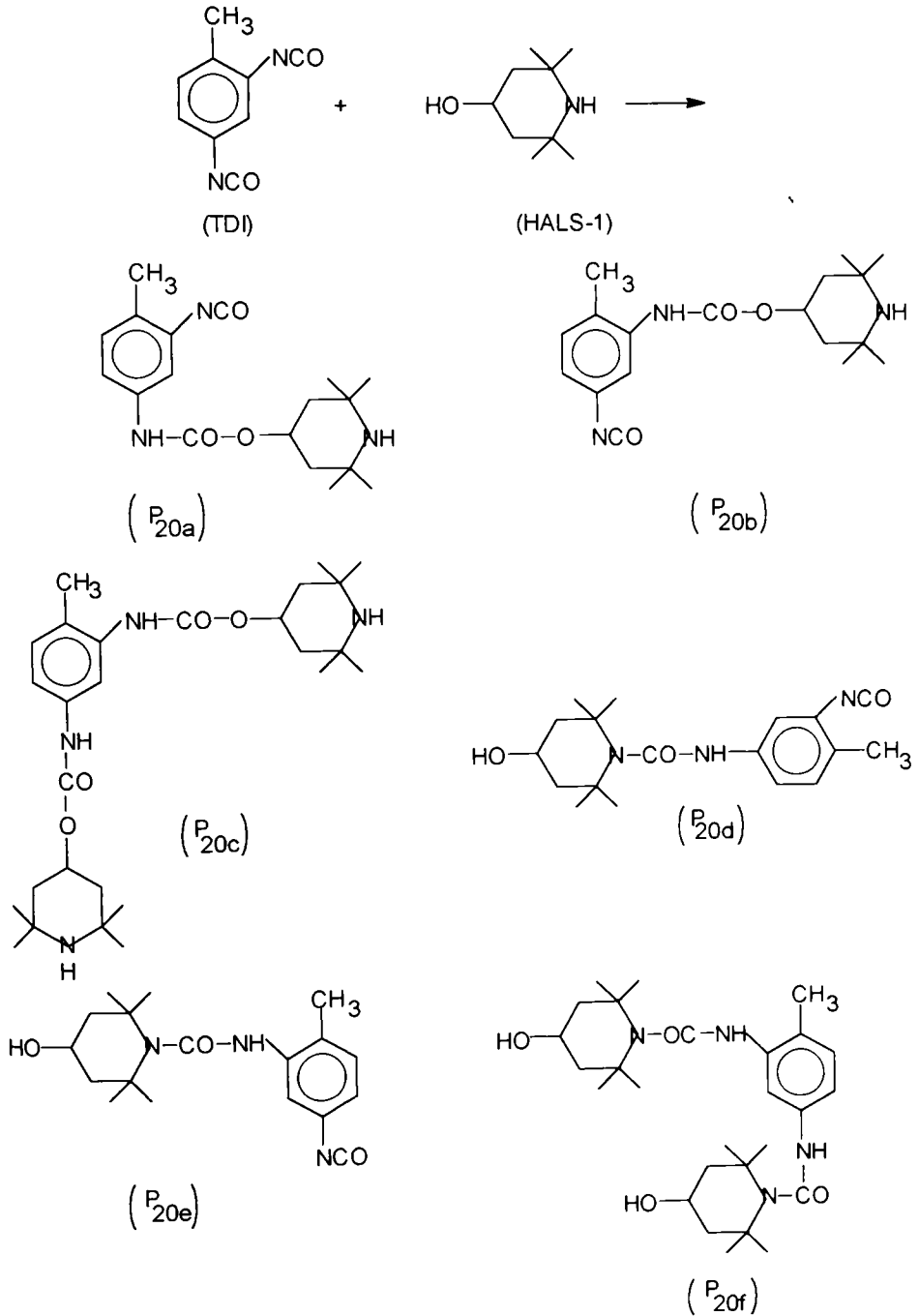


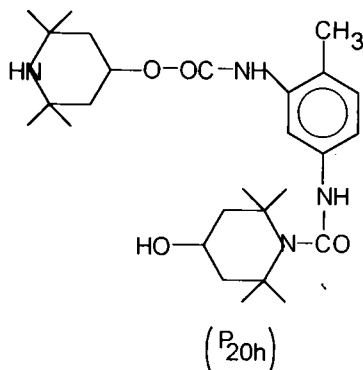
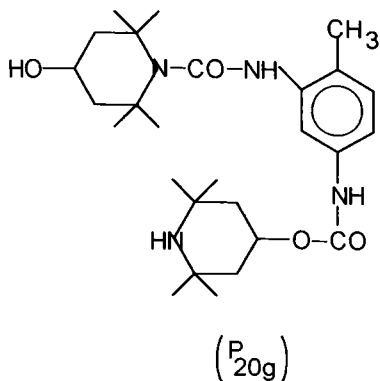
Varianta 19 : Raport molar TDI / UVA-3=1/2.

Ca și în cazul reacției cu fotostabilizatorul *monofuncțional* UVA-1 (Varianta 17) și la UVA-3 situarea grupării -OH în apropierea grupării carbonil conduce la micșorarea reactivității grupării -OH datorită formării legăturilor de hidrogen, ceea ce reduce posibilitatea obținerii unor structuri preferențiale. Dacă se ține seama în principal de raportul molar al reactanților structurile posibile sunt cele monouretanice (P_{19a} și P_{19b}), respectiv diuretanică (P_{19c}).

C₆. Reacțiile diizocianatului cu fotostabilizatorul bifuncțional HALS-1.

Schema 21.





Varianta 20 : Raport molar TDI / HALS-1=1/2.

Deoarece gruparea -OH din structura fotostabilizatorului este incomparabil mai reactivă decât gruparea -NH- rezultă că produșii ce preferențial s-ar obține sunt P_{20a} și P_{20b} . Restul structurilor diuretice (P_{20c}), ureice substituite (P_{20d} și P_{20e}), diureice substituite (P_{20f}) și uretan-ureice substituite (P_{20g} și P_{20h}) sunt teoretic posibile ținându-se cont mai ales de raportul molar al reactanților (Schema 21).

7.3. Caracterizarea produșilor de reacție.

După separarea și purificarea produșilor de reacție obținuți prin diferitele variante preparative (Tabelele 16-18) s-au calculat randamentele de reacție și s-au determinat punctele de topire (Tabelul 20).

Tabelul 20 - Caracterizarea preliminară a produșilor de reacție.

| VARIANTĂ preparativă | Raport molar reactanți | Randament [%] | Aspect | Punct de topire * [°C] |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 1a | PhI/AO-1=1/1 | 10,2 | cristale fine albe | 244-245 |
| 1b | PhI/AO-1=1/1 | 12,0 | cristale albe | 146 ; 242-244 |
| ** 1c | PhI/AO-1=1/1 | 6,9 | cristale albe | - |
| 2a | PhI/AO-2=1/1 | 72,0 | cristale albe | 129-132 |
| 2b | PhI/AO-2=2/1 | 66,3 | cristale albe-gălbui | 124-125 |
| 2c | PhI/AO-2=2/1 | 48,6 | cristale albe | 114 ; 121-123 |
| 2d | PhI/AO-2=2/1 | 67,6 | cristale fine galbene | 121-123 |
| 3 | PhI/AO-3=1/1 | 9,1 | cristale albe | 127-133; 234-258 |
| 4 | PhI/AO-4=4/1 | 14,9 | cristale albe | 105-111;140-145; 222 |

Tabelul 20 - Caracterizarea preliminară a produșilor de reacție - continuare

| | | | | |
|-------|----------------|------|-----------------------------|-------------------|
| ** 5 | Phi/UVA-1=1/1 | 7,7 | produs elastic foarte vâcos | - |
| 6a | Phi/UVA-2=2/1 | 64,0 | cristale albe | 151-154 |
| 6b | Phi/UVA-2=2/1 | 92,7 | pulbere albă | 152-154 |
| ** 7a | Phi/UVA-3=1/1 | 11,0 | cristale albe | - |
| ** 7b | Phi/UVA-3=1/1 | 0,6 | cristale albe -gălbui | - |
| 8a | Phi/HALS-1=1/1 | 74,2 | pulbere albă | 135-136 |
| 8b | Phi/HALS-1=1/1 | 86,1 | pulbere albă | 136-137 |
| ** 9 | MDI/AO-1=1/1 | 8,1 | cristale albe | - |
| 10 | MDI/AO-2=1/1 | 50,5 | cristale gălbui | 177-180 |
| 11 | MDI/UVA-1=1/1 | 21,9 | cristale albe | 56;65;236 |
| 12 | MDI/UVA-2=1/2 | 61,7 | cristale albe | 178-182 |
| 13 | MDI/UVA-3=1/2 | 20,9 | produs elastic foarte vâcos | 57-62;245 |
| 14 | MDI/HALS-1=1/2 | 91,0 | cristale portocalii | 167-173;250 |
| 15 | TDI/AO-1=1/2 | 5,6 | cristale albe | 163-166;250 |
| 16 | TDI/AO-2=1/2 | 68,7 | cristale roșii-portocalii | 90;105-114 |
| 17 | TDI/UVA-1=1/2 | 45,6 | cristale albe | 56-60;107-110;131 |
| 18 | TDI/UVA-2=1/1 | 79,3 | pulbere albă | 98-100;116-123 |
| ** 19 | TDI/UVA-3=1/2 | 0,4 | cristale fine albe | - |
| 20 | TDI/HALS-1=1/2 | 64,0 | cristale albe | 151-162;185-186 |

* - Determinat cu metoda Boetius

** - Datorită randamentului mic, cantitatea de produs nu a fost suficientă pentru caracterizare.

Randamentele variază într-un domeniu foarte larg (0,4-92,7%) confirmând astfel diferitele posibilități de reacție ale izocianatilor cu stabilizatorii (Schemele 2-21), determinate de structura reactanților și condițiile de sinteză.

Unii produși de reacție prezintă două sau trei puncte de topire evidențiind astfel existența a cel puțin doi sau trei compuși chimici diferiți.

Pentru caracterizarea produșilor de reacție s-a apelat la metode analitice adecvate: spectroscopia de absorbție în infraroșu (Cap.7.3.1), spectroscopia de absorbție în ultraviolet (Cap. 7.3.2.) și cromatografia de lichid de înaltă performanță (Cap. 7.3.3.), urmărindu-se evidențierea structurii compușilor formați, precum și ponderea acestora în produșii de reacție.

Compușii sintetizați au fost caracterizați și prin termogravimetrie în vederea determinării stabilității termice (Cap.7.3.4.).

7.3.1. Spectroscopia de absorbție în infraroșu.

Reacțiile grupelor -NCO din izocianați cu grupele -OH din stabilizatori formează diferiți compuși chimici având legături uretanice și alofanat (Cap.7.2.2.). Spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR) este capabilă să evidențieze aceste transformări prin monitorizarea benzilor de absorbție IR specifice.

7.3.1.1. Aparatură și mod de lucru.

Spectrele de absorbție în infraroșu (IR) au fost înregistrate pe un aparat SPECORD 75 IR, utilizând două tehnici uzuale de pregătire a probelor :

- în film, între ferestre de NaCl ;
- în pastilă de KBr.

Înregistrarea spectrelor IR în film.

S-a realizat un film între ferestre transparente de NaCl atât pentru probele lichide (Phi, TDI, DBSnDL, hexan) cât și pentru probele solide (MDI, AO, FS, DABCO, produși de reacție) care au fost în prealabil dizolvate într-un solvent corespunzător, ce nu prezintă absorbții în domeniul IR utilizat pentru analiza compușilor organici ($400-4000\text{cm}^{-1}$). Pentru dizolvarea produșilor de reacție de tip uretanic și alofanat s-a utilizat cu rezultate foarte bune CCl_4 . Unele probe lichide, ca atare sau astfel preparate, au fost introduse cu ajutorul unei seringi, prin orificiul destinat acestui scop, în cuva specială de 1,01 mm cu ferestre fixe de NaCl. În cazul altor probe s-au folosit cuve cu ferestre mobile de NaCl, injectarea probei în acest caz realizându-se cu ajutorul unei micropipete.

Înregistrarea spectrelor IR din pastilă de KBr.

Pentru probele solide s-a utilizat și tehnica pastilei de KBr. S-a preparat un amestec omogen (cu ajutorul unui mojar cu pistil) de probă solidă și KBr. S-a introdus acest amestec în matrița necesară obținerii pastilei și s-a presat timp de 2-3 minute la o presiune de 20 atm. Pentru a realiza o înregistrare corespunzătoare a spectrului IR pastila obținută trebuie să fie transparentă, perfect uniformă și fără fisuri.

În cazul ambelor tehnici de presare a probelor, spectrele IR au fost înregistrate în domeniul IR mediu ($400-4000\text{cm}^{-1}$), uzual caracterizării compușilor organici.

7.3.1.2. Spectrele de absorbție în infraroșu.

S-au înregistrat spectrele IR ale izocianaților, stabilizatorilor și produșilor de reacție obținuți prin diferitele variante preparative (Cap. 7.2.3.), evidențiindu-se benzile de absorbție IR caracteristice grupărilor funcționale specifice :

- a) benzi de absorbție caracteristice grupării $-N=C=O$:
 - 2250-2275 cm^{-1} , bandă foarte intensă atribuită vibrației de valență asimetrică ;
 - 1350 cm^{-1} , bandă de intensitate medie atribuită vibrației de valență simetrică.
- b) benzi de absorbție caracteristice grupării $-OH$ fenolice :
 - 3670 cm^{-1} , bandă largă intensă atribuită vibrației de valență ;
 - 1230 cm^{-1} , bandă largă intensă atribuită vibrației de valență.
- c) benzi de absorbție caracteristice grupării $-OH$ alcoolice :
 - 3390 cm^{-1} , bandă largă intensă atribuită vibrației de valență ;
 - 1100 cm^{-1} , bandă intensă atribuită vibrației de valență în alcoolii primari ;
 - 1000-1050 cm^{-1} , bandă intensă atribuită vibrației de valență în alcoolii secundari.
- d) benzi de absorbție caracteristice grupării $-NH-CO-O-$:
 - 1690--1740 cm^{-1} , bandă foarte intensă atribuită vibrației de valență.
- e) bandă de absorbție caracteristică grupării $-NH-CO-NR-CO-O-$:
 - 1720 cm^{-1} , bandă intensă atribuită vibrației de valență.

Reacțiile dintre izocianați și stabilizatori au fost urmărite pentru a se evidenția absorbțiile IR caracteristice grupelor chimice implicate : dispariția totală sau parțială a benzilor caracteristice materiilor prime ($-NCO$ din izocianați ; $-OH$ fenolic și alcoolic din AO și FS) și apariția benzilor caracteristice produșilor de reacție ($-NH-CO-O-$ din uretani ; $-NH-CO-NR-CO-O-$ din alofanat).

Cu excepția fotostabilizatorului HALS-1, în ceilalți stabilizatori grupele capabile să reacționeze cu grupa $-NCO$ din izocianați sunt doar grupe $-OH$. Rezultatul acestor reacții sunt compuși chimici cu legături uretanice și alofanat. Atât la diizocianați cit și la stabilizatorii *bifuncționali* este posibil ca doar o singură grupă ($-NCO$, respectiv $-OH$) să reacționeze. Conform reacțiilor posibile în diferite variante preparative (Schemele 2-21), compușii chimici rezultați pot conține alături de grupele uretan și alofanat și grupe $-OH$ și $-NCO$.

Tabelul 21 evidențiază grupele decelate în produșii sintetizați, pe baza absorbțiilor IR specifice acestor grupe , absorbții constatate în spectrele înregistrate. Intensitatea acestor benzi oferă o indicație asupra ponderii grupelor în produșii sintetizați.

Tabelul 21 - Benzi de absorbție IR specifice reactanților și produșilor de reacție.

| Varianta preparativă | Poziția benzilor de absorbție IR (cm ⁻¹) din | | | | | | | | |
|----------------------|--|-------|---------------|-------------------------|----------------|----------------------------------|------|----------------|-----------|
| | Izocianați | | Stabilizatori | | | Produși de reacție | | | |
| | Tip | -NCO | Tip | -OH fenolic | -OH alcoolic | -OH | -NCO | Ure-tan | Alo-fanat |
| 1a | PhI | 2270i | AO-1 | 3670m 2980i 1230m | - | - | - | 1715i 1690i | - |
| 1b | PhI | 2270i | AO-1 | 3670m 2980i 1230m | - | - | - | 1690i 1700i | 1720i |
| 1c | PhI | 2270i | AO-1 | 3670m 2980i 1230m | - | - | - | 1695i 1750i | 1720i |
| 2a | PhI | 2270i | AO-2 | 3650i 1210i | 2950m 1000i | 1210i 1000i | - | 1695i | - |
| 2b | PhI | 2270i | AO-2 | 3650i 1210i | 2950m 1000i | 1210i 1000i | - | 1700i | 1720i |
| 2c | PhI | 2270i | AO-2 | 3650i 1210i | 2950m 1000i | 3670i 2970i 1230i 1050i | - | 1710i | - |
| 2d | PhI | 2270i | AO-2 | 3650i 1210i | 2950m 1000i | 1215i 1045i | - | 1700i | - |
| 3 | PhI | 2270i | AO-3 | 3645i 1210i | - | 3690m 2950i 1230i 1030i | - | 1690s 1710s | - |

Tabelul 21 - Benzi de absorbție IR specifice reactanților și produșilor de reacție -
continuare

| | | | | | | | | | |
|----|-----|-------|--------|-------------------------|----------------|----------------------------------|-------|----------------|-------|
| 4 | Phl | 2270i | AO-4 | 2640i 1215i | - | 3685m 2940i 1220i 1010i | - | 1710s | - |
| 5 | Phl | 2270i | UVA-1 | 2970i 1200i | - | - | - | 1690i | 1722i |
| 6a | Phl | 2270i | UVA-2 | 3610s 2980s | - | 3635i | - | 1715i | |
| 6b | Phl | 2270i | UVA-2 | 3610s 2980s | - | 2870i | - | 1690m | 1720i |
| 7a | Phl | 2270i | UVA-3 | 2960i | - | - | - | 1690m | 1720i |
| 7b | Phl | 2270i | UVA-3 | 2960i | - | - | - | 1695m | 1720i |
| 8a | Phl | 2270i | HALS-1 | - | 2970m 1110m | 2970s | - | 1670i | - |
| 8b | Phl | 2270i | HALS-1 | - | 2970m 1110m | - | - | 1690i | - |
| 9 | MDI | 2260i | AO-1 | 3670m 2980i 1230m | - | - | 2270m | 1680i 1700s | 1720s |
| 10 | MDI | 2260i | AO-2 | 3650i 1230i | 2950m 1000i | 3650m 2970m 1000i | 2260m | 1690i | - |
| 11 | MDI | 2260i | UVA-1 | 2970i 1200i | - | 2970m 1200i | 2290m | 1680i 1700s | 1720s |
| 12 | MDI | 2260i | UVA-2 | 3610i 2980s | - | - | 2280m | 1650i | - |
| 13 | MDI | 2260i | UVA-3 | 2960i | - | 2960i | 2290i | 1690i 1710i | 1720i |
| 14 | MDI | 2260i | HALS-1 | - | 2970m 1110m | 2970m | 2280s | 1690i 1715i | 1720i |

Tabelul 21 - Benzi de absorbție IR specifice reactanților și produșilor de reacție -
continuare

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|-------|-------|---|
| 15 | TDI | 2265i | AO-1 | 3670m 2980i 1230m | - | 2980s | 2300s | 1715i | - |
| 16 | TDI | 2265i | AO-2 | 3650m 1210i | 2950m 1000i | 3660s 2970m 1000i | 2290m | 1710i | - |
| 17 | TDI | 2265i | UVA-1 | 2970i 1200i | - | 2930s 1230i | 2285m | 1700s | - |
| 18 | TDI | 2265i | UVA-2 | 2980s 3610s | - | 3105s 2940s | 2280s | 1710s | - |
| 19* | TDI | 2265i | UVA-3 | 2960i | - | - | - | - | - |
| 20 | TDI | 2265i | HALS-1 | - | 2970m 1110m | 2980i | 2290m | 1715i | - |

Intensitatea benzilor de absorbție IR : i - bandă intensă ; m - bandă de intensitate medie ; s - bandă slabă.

* Datorită randamentului mic, cantitatea nu a fost suficientă pentru caracterizare.

7.3.1.3. Interpretarea spectrelor de absorbție în infraroșu.

Spectrele IR ale produșilor de reacție oferă indicații asupra numărului și structurii compușilor chimici rezultați la diferitele variante preparative : de exemplu formarea compușilor uretanici și alofanați. Absența sau prezența în spectrele IR a benzilor caracteristice grupelor funcționale ale materiilor prime arată reacția totală sau parțială a acestor grupe.

Se prezintă în continuare câteva exemple de spectre IR selecționate pentru ilustrarea situațiilor reprezentative :

- reacția monoizocianatului PhI cu un stabilizator *monofuncțional* (AO-1, Fig. 12) și *bifuncțional* (AO-2, Fig. 13) ;

- reacția unui diizocianat (MDI) cu un stabilizator *monofuncțional* (AO-1, Fig.14) și *bifuncțional* (AO-2, Fig.15).

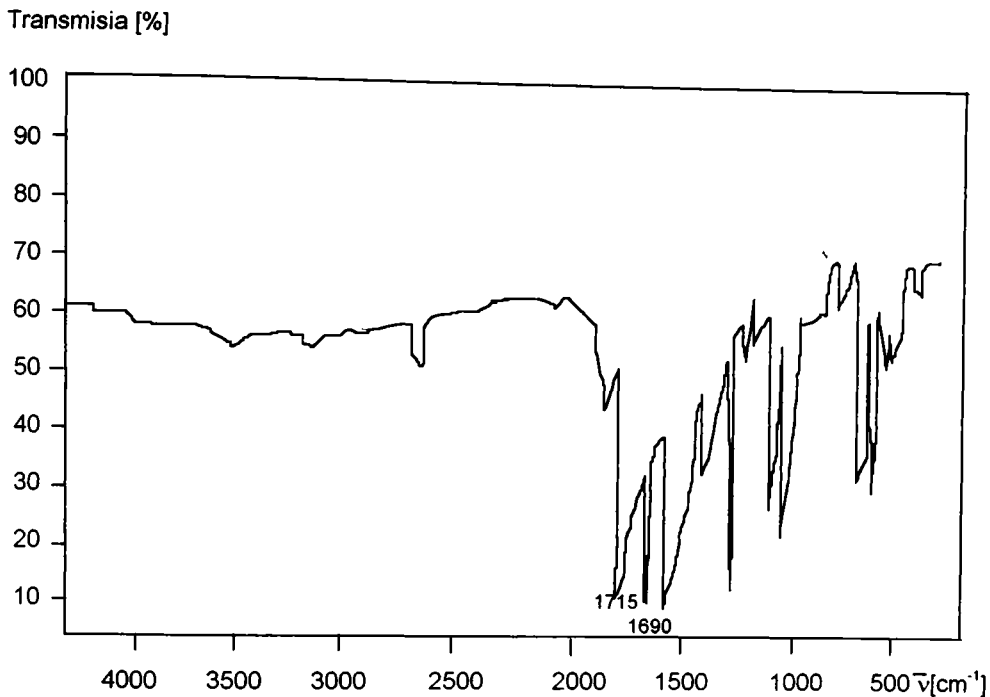


Figura 12 - Spectrul de absorbție IR al produsului reacției PhI/AO-1=1/1 (Varianta preparativă 1a ; Pastilă KBr)

Spectrul de absorbție IR al produsului reacției PhI și AO-1 (Fig.12) nu conține benzile de absorbție IR de la 2270 cm^{-1} și din domeniul $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ specifice grupării -NCO din PhI, respectiv grupării -OH fenolice din AO-1. Absorbția foarte intensă din domeniul $1690\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$, caracteristică grupării -NH-CO-O- , demonstrează formarea compusului uretanic P_{1a} (Schema 2). Absența benzii de absorbție IR de la 1720 cm^{-1} demonstrează faptul că nu s-a format structura alofanat P_{1b} datorită temperaturii mici de reacție.

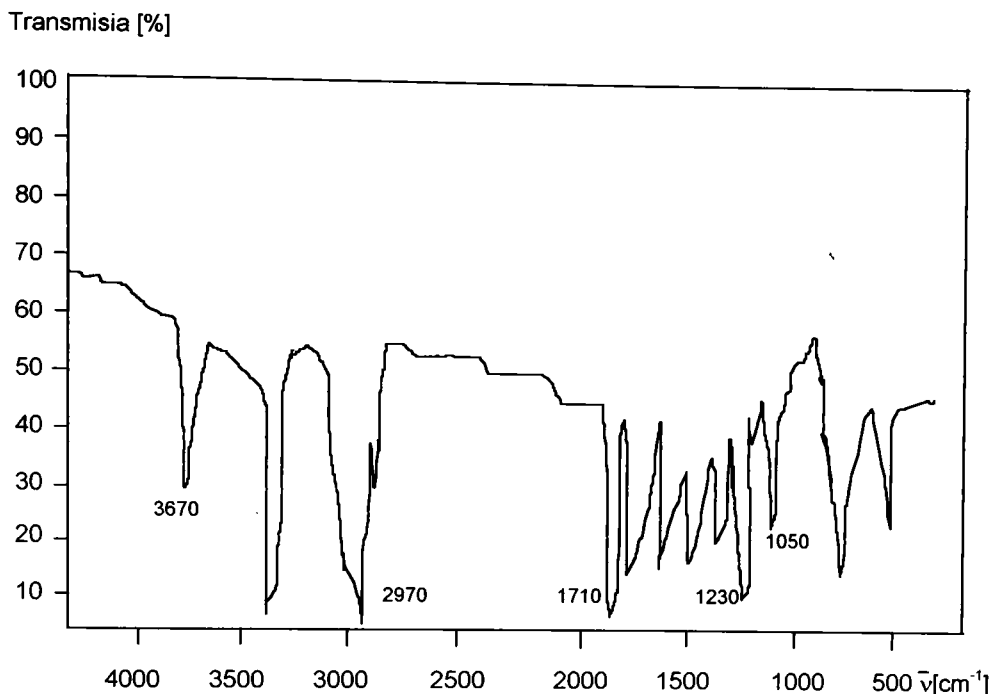


Figura 13 - Spectrul de absorbție IR al produsului reacției PhI/AO-2=2/1 (Varianta preparativă 2c ; Pastilă KBr)

Spectrul de absorbție IR al produsului reacției dintre monoizocianatul PhI și antioxidantul *bifuncțional* AO-2 prezintă benzi de absorbție caracteristice atât grupelor -OH fenolice (3670 cm^{-1} , 1230 cm^{-1}) cât și grupelor -OH alcoolice primare (1050 cm^{-1}) din antioxidantul AO-2. Aceasta demonstrează că, deși s-a utilizat raportul molar PhI/AO-2=2/1, izocianatul nu reacționează complet cu cele două grupe -OH diferite, formând doar compusul de *diaditiv* P_{2c} (Schema 3), produsul de reacție conținând și structurile de *monoaditiv* P_{2a} și P_{2b}. Apariția benzii foarte intense de absorbție de la 1710 cm^{-1} , caracteristică grupării -NH-CO-O-, demonstrează formarea structurilor uretanice posibile (P_{2a} - P_{2c}). Structura alofanat P_{2d} (puțin probabil a se forma în condițiile de efectuare a reacției) nu poate fi evidențiată de spectrul IR, banda de absorbție specifică acesteia (1720 cm^{-1}) fiind mascată de intensa bandă de la 1710 cm^{-1} caracteristică structurilor uretanice preponderente.

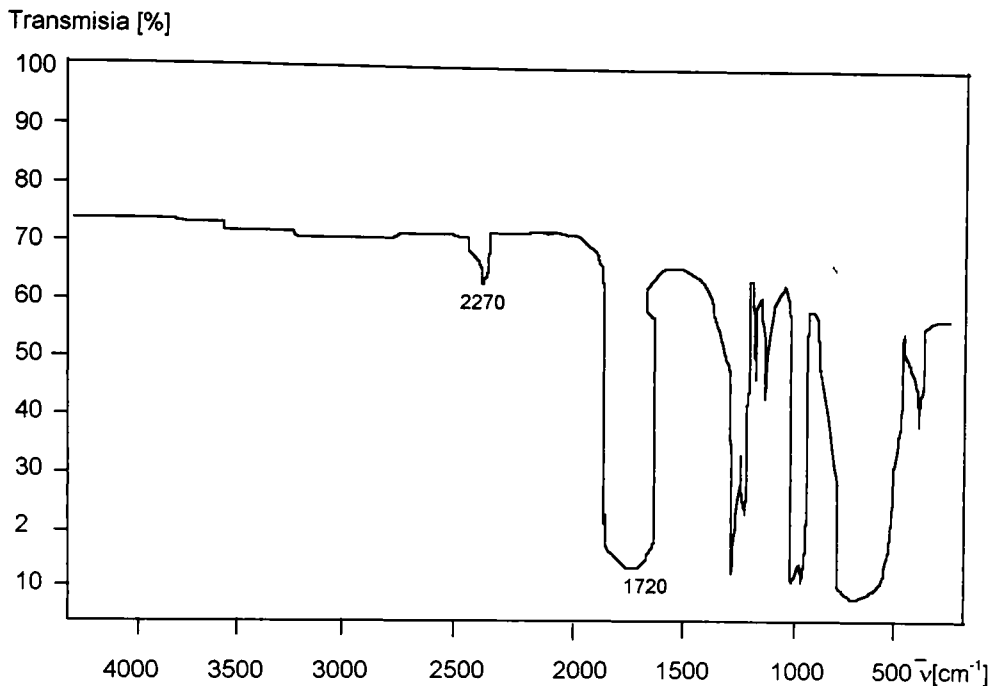


Figura 14 - Spectrul de absorbție IR al produsului reacției MDI/AO-1=1/1 (Varianta preparativă 9 ; Pastilă KBr)

Spectrul de absorbție IR al produsului reacției dintre diizocianatul MDI și antioxidantul *monofuncțional* AO-1 (Fig.14) nu conține benzile de absorbție IR de la 3400-3600 cm^{-1} caracteristice grupării -OH fenolice din AO-1. Absorbția medie de la 2270 cm^{-1} caracteristică grupării -NCO și banda largă și intensă din domeniul 1680-1720 cm^{-1} caracteristică grupărilor -NH-CO-O- și -NH-CO-NR-CO-O- demonstrează formarea structurilor uretanice și alofanat P_{9a} și P_{9b} (Schema 10), dar nu exclude nici formarea, cu o mică probabilitate, a produșilor P_{9d} și P_{9e} . În schimb, structura P_{9c} nu este evidențiată în spectrul IR deoarece acesta nu conține grupe -NCO, banda acestei grupări fiind prezentă în spectru.

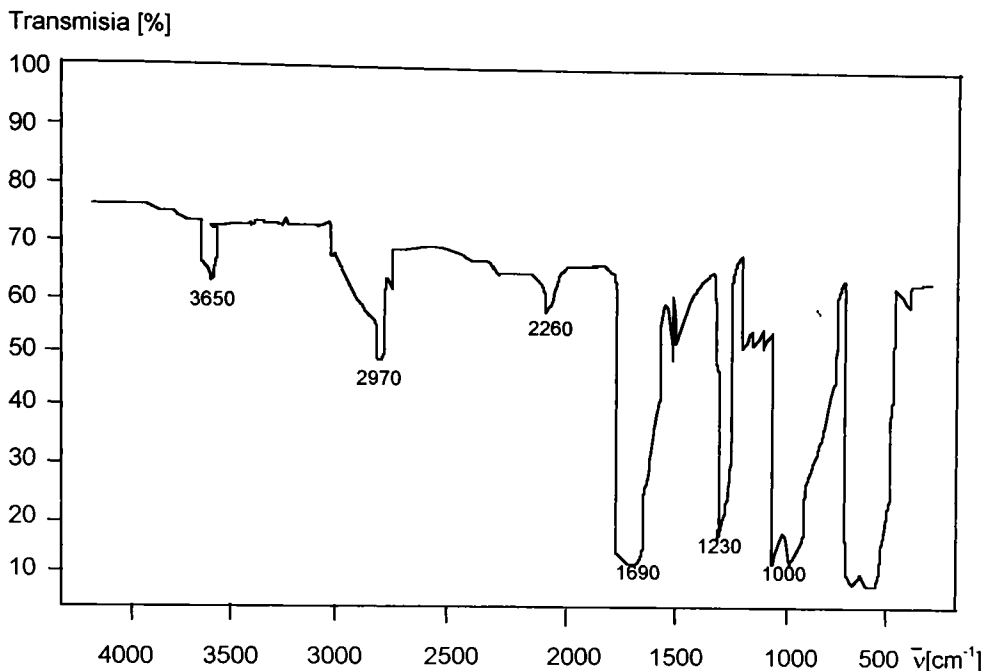


Figura 15 - Spectrul de absorbție IR al produsului reacției MDI/AO-2=1/1 (Varianta preparativă 10 ; Pastilă KBr)

În spectrul de absorbție IR al produsului reacției dintre diizocianatul MDI și antioxidantul *bifuncțional* AO-2 (Figura 15) se regăsesc benzi caracteristice grupei -NH-CO-O- (bandă intensă la 1690 cm⁻¹), grupelor -OH fenolice și alcoolice primare (benzi medii la 3650 cm⁻¹ și 2970 cm⁻¹; benzi intense la 1230 cm⁻¹ și 1000 cm⁻¹) și grupei -NCO (bandă slabă la 2260 cm⁻¹). Aceste date demonstrează formarea structurilor P_{10a} și P_{10b} (Schema 11). Structurile alofanat (P_{10f} - P_{10n}) posibil a se forma în condițiile de efectuare a reacției la reflux, nu pot fi evidențiate cu certitudine de spectrul IR deoarece banda de absorbție specifică acestora (1720 cm⁻¹) este mascată de intensa bandă de la 1690 cm⁻¹ atribuită structurilor uretanice preponderente. Totuși, lățimea benzii poate sugera și prezența grupării alofanat.

Rezultatele obținute prin spectroscopia de absorbție IR confirmă experimental diferitele posibilități de reacție ale izocianatilor cu stabilizatorii, în funcție de structura acestora și de condițiile de sinteză. Datele sumarizate în Tabelul 21 permit enunțarea următoarelor concluzii :

- indiferent de condițiile de reacție (raport molar al reactanților, temperatură, solvent, catalizator) este favorizată formarea structurilor uretanice care sunt prezente în toate variantele preparative ;

- în cazul monoizocianatului (PHI) gruparea -NCO reacționează complet (Variantele 1-8) spre deosebire de diizocianați (MDI și TDI) la care nu reacționează ambele grupări -NCO (Variantele 9-20) ;

- gruparea -OH fenolică din stabilizatori nu reacționează cu gruparea -NCO din diizocianați când se lucrează cu exces de stabilizator față de raportul stoechiometric (Variantele 2a, 12, 16), când se lucrează la raport stoechiometric, dar în prezență de catalizator mai puțin reactiv (Variantele 2d, 6b, 7b), sau la raport stoechiometric în prezență de catalizator reactiv (Variantele 2b, 2c, 6a, 10, 13, 15, 17, 18) ;

- sintezele la temperatura camerei nu favorizează formarea structurilor alofanat (Variantele 1a, 2a), în schimb cele care au loc la temperaturi ridicate și la raport molar stoechiometric sau favorabil izocianatului favorizează formarea acestor structuri ;

- spectroscopia de absorbție IR nu este însă capabilă să diferențieze prezența simultană a celor două structuri cu benzi de absorbție apropiate: structura uretanică ($1690-1740\text{ cm}^{-1}$) și alofanat (1720 cm^{-1}).

Aceste concluzii demonstrează faptul că , pentru identificarea și caracterizarea corespunzătoare a produșilor de reacție din punct de vedere structural, este necesară și utilizarea altor metode fizico-chimice : spectroscopia UV, cromatografia de lichid de înaltă performanță și termogravimetria.

7.3.2. Spectroscopia de absorbție în ultraviolet

Înregistrarea spectrelor de absorbție UV ale reactanților și produșilor de reacție au urmărit alegerea lungimii de undă convenabile a detecției UV în separările prin cromatografie de lichid de înaltă performanță (Cap. 7.3.3).

De asemenea, spectroscopia UV a fost utilizată, în cazul absorberilor UV, pentru a verifica dacă modificarea structurii prin adăugarea grupelor -NCO din izocianați la grupele -OH din aceștia păstrează absorbțiile UV în domeniul de interes practic (200-400nm)

Spectrele UV ale compușilor de interes au fost trasate utilizând spectrofotometrul Hitachi UV-VIS model 1100. Solventul utilizat a fost metanol Merck. Concentrația compușilor a fost reglată în așa fel încât, pe tot domeniul analizat (210-400 nm), să nu fie depășită valoarea 3 pentru extincție.

Se prezintă spectrele de absorbție UV ale reactanților: izocianați (Fig. 16), antioxidanți (Fig. 17) și fotostabilizatori (Fig. 18). De asemenea, se prezintă, pentru exemplificare, și spectrele UV ale unor produși de reacție (Fig. 19,20).

Absorbțiile maxime în UV ale reactanților și ale produșilor de reacție sunt centralizate în Tabelele 22 și 23.

Tabelul 22 - Maximele de absorbție UV ale reactanților.

| Reactantul | Maxime de absorbție UV (nm) |
|-------------------|------------------------------------|
| PhI | 233 |
| MDI | 220 , 275 |
| TDI | 220 , 240 |
| AO-1 | 220 , 275 |
| AO-2 | 220 , 270 |
| AO-3 | 235 , 276 |
| AO-4 | 236 , 276 |
| UVA-1 | 239 , 283 |
| UVA-2 | 245 , 288 |
| UVA-3 | 220 , 289 |
| HALS-1 | 235 |

Datele obținute în urma efectuării investigațiilor reactanților și produșilor de reacție prin spectroscopia UV au fost de un real ajutor pentru realizarea ulterioară a unui studiu prin HPLC.

De asemenea, prin intermediul acestui studiu s-a verificat faptul că aditia izocianaților la absorberii UV utilizați nu produce modificări structurale care să conducă la absența absorberilor UV din domeniul de interes practic (200-400 nm). Exemplificarea din Figura 20, precum și datele globale din Tabelul 23 argumentează afirmația anterioară.

Spectrele UV ale produșilor de reacție din variantele respective (5, 6a, 6b, 7a, 11, 12, 13, 17, 18) conțin maxime de absorbție în domeniul UV, ceea ce demonstrează faptul că legarea absorberilor UV de izocianați nu conduce la pierderea proprietăților stabilizante ale acestora.

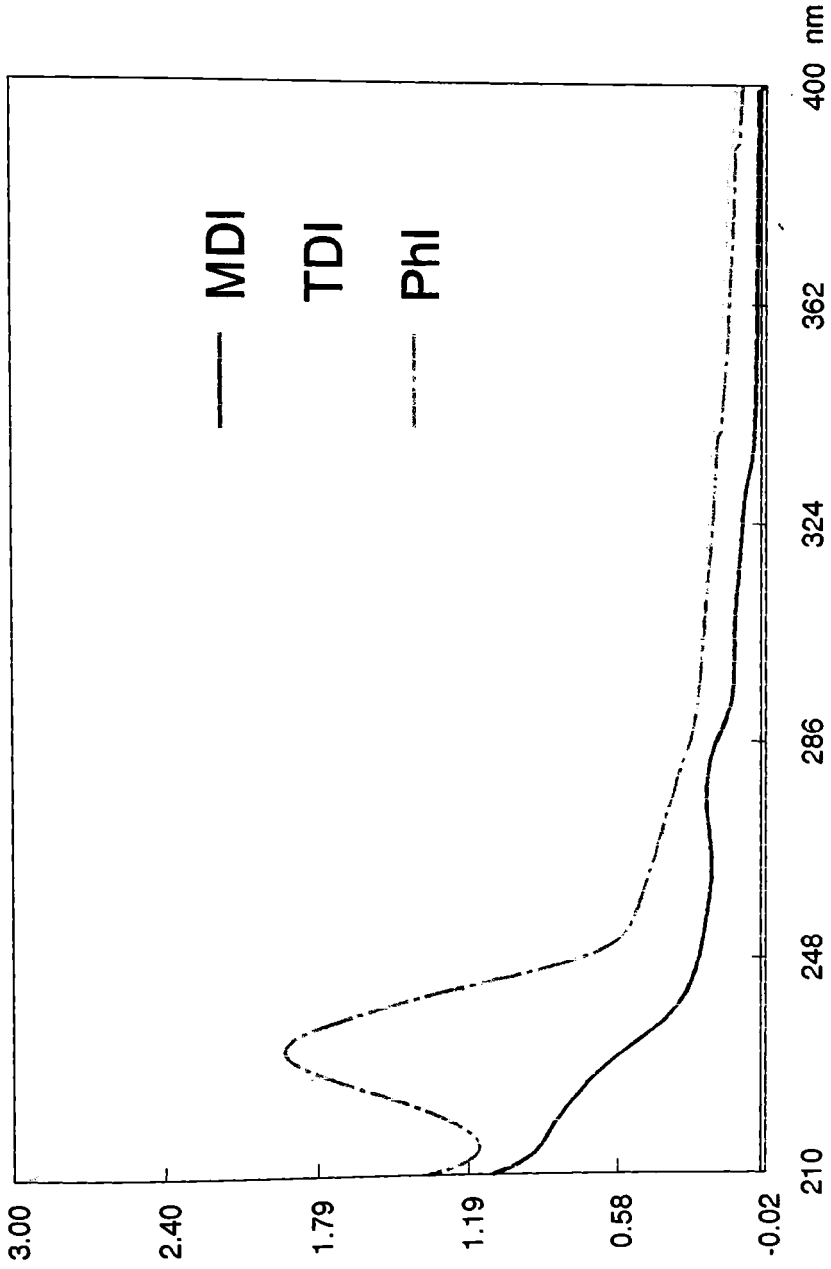


Figura 16 - Spectrele de absorbție UV ale izocianatilor

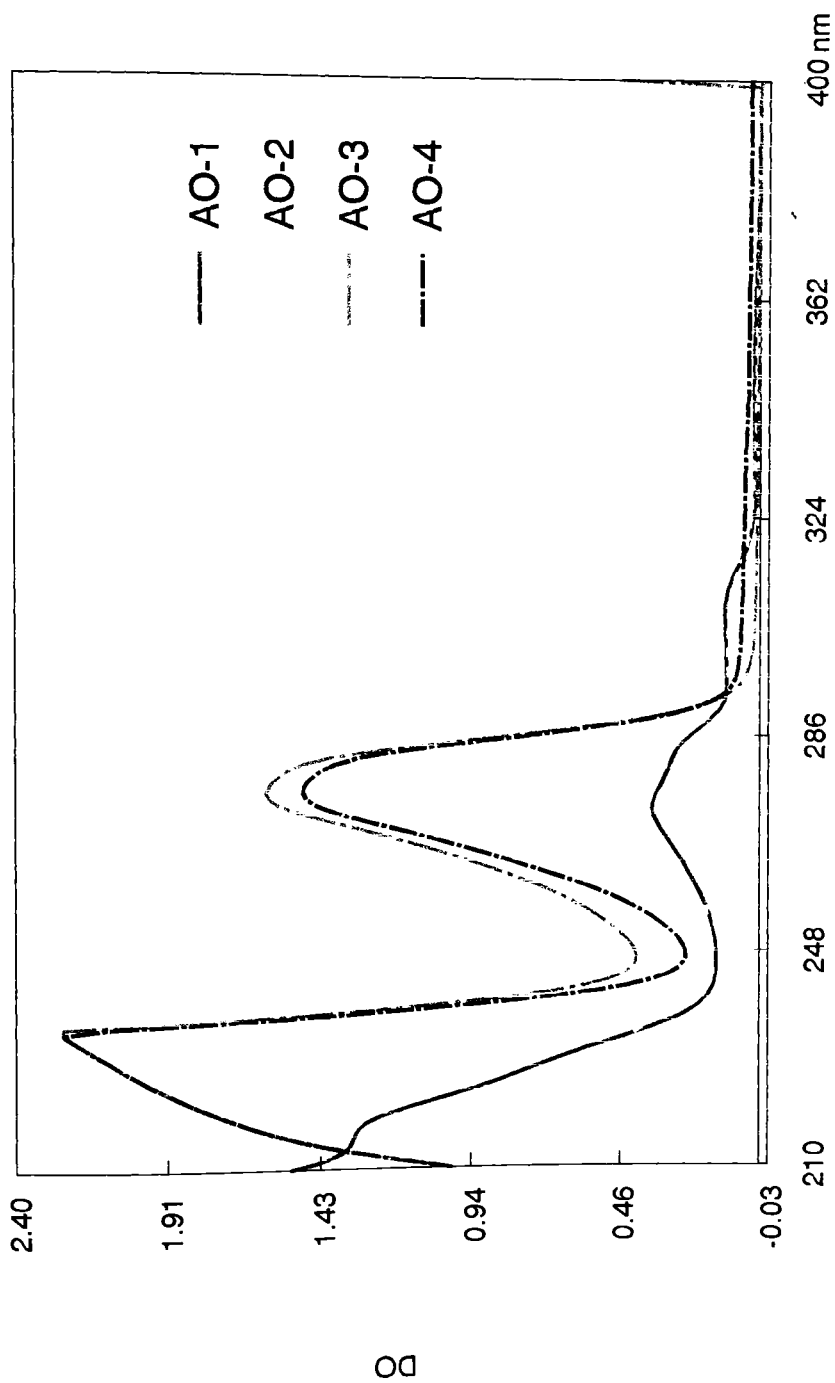


Figura 17 - Spectrele de absorbție UV ale antioxidanților

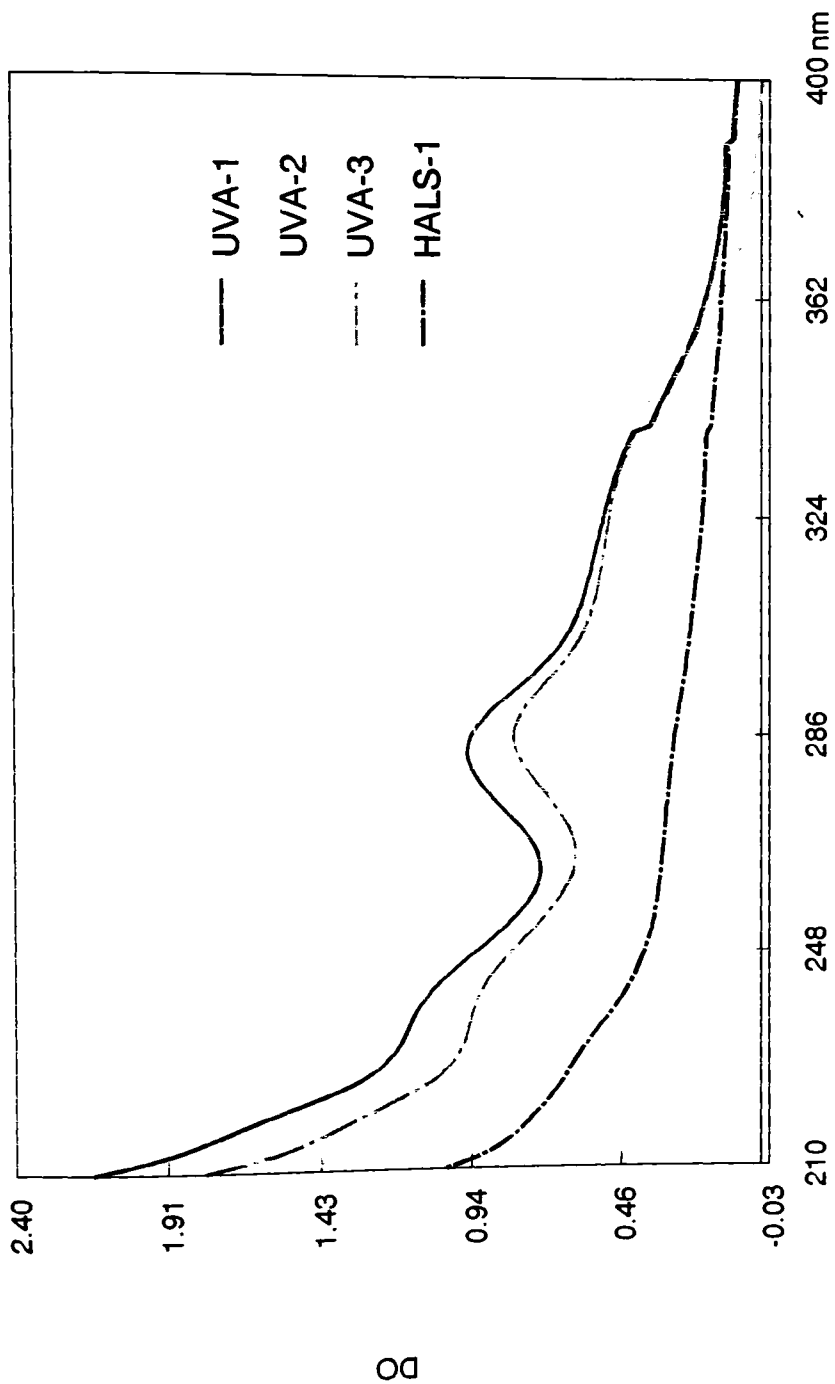


Figura 18 - Spectrele de absorbție UV ale fotostabilizatorilor

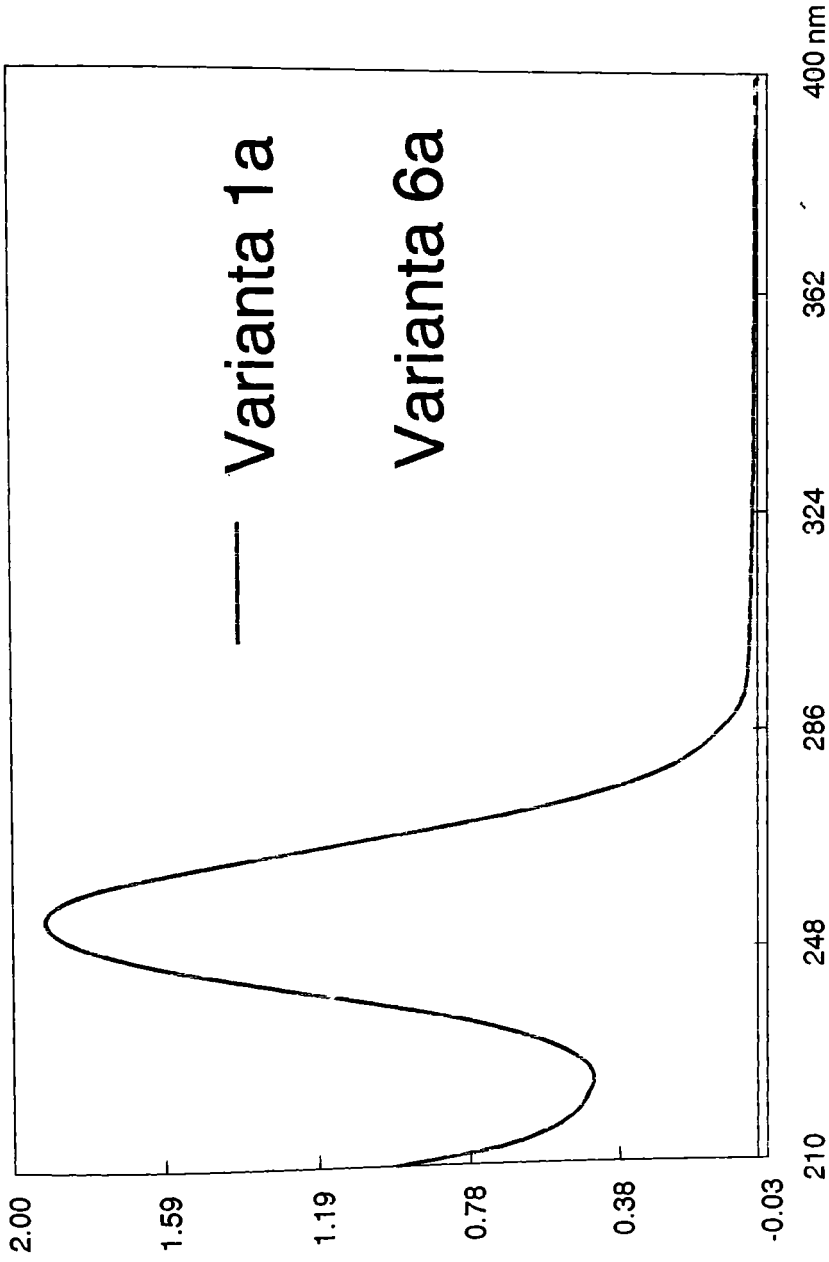


Figura 19 - Spectrele de absorbție UV ale produșilor reacțiilor Phi/AO-1=1/1 (Varianta 1a) și Phi/UVA-2=2/1 (Varianta 6a)

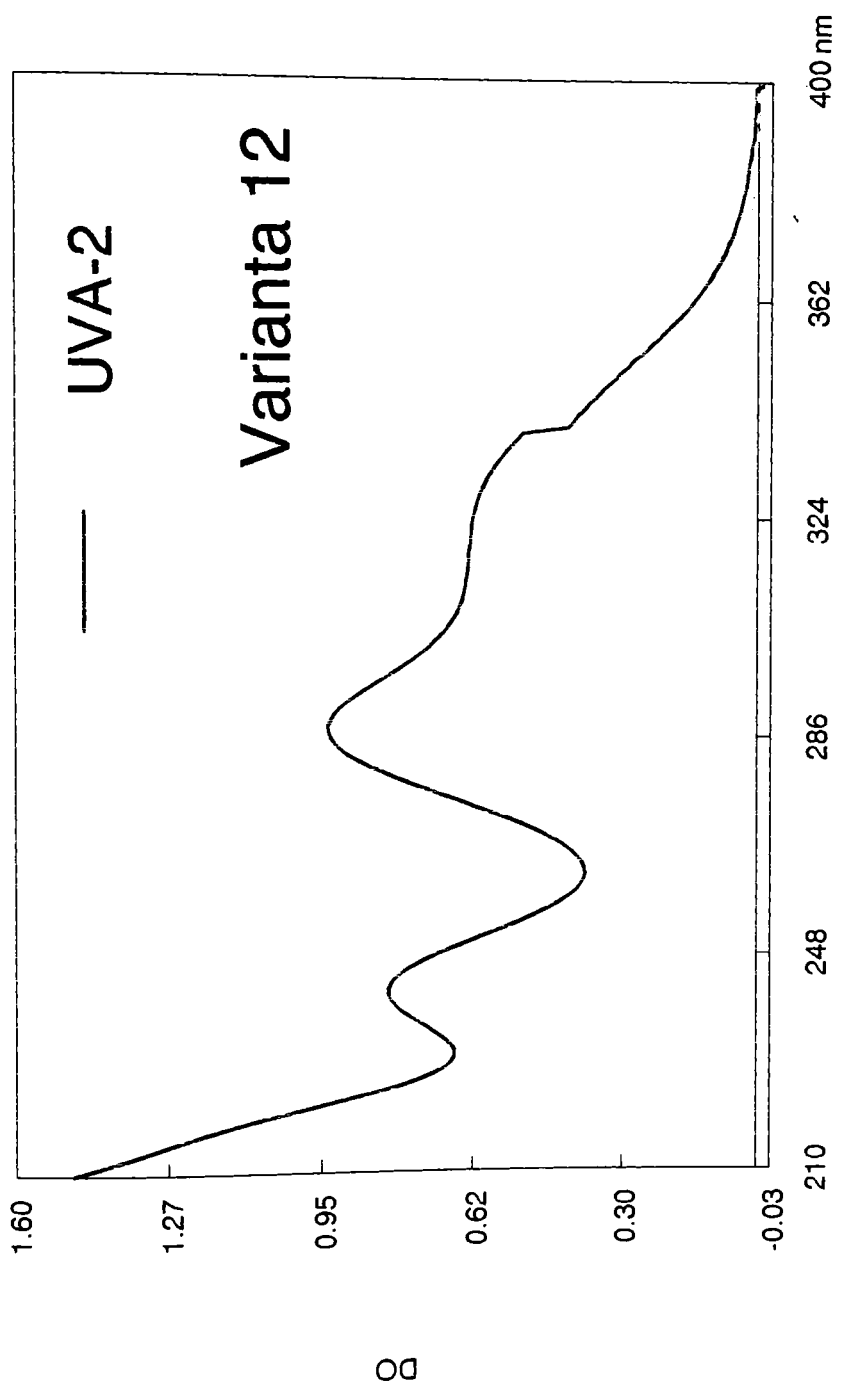


Figura 20 - Spectrele de absorbție UV ale absorberului UVA-2 și a produsului de reacție MDI/UVA-2=1/2 (Variantă 12)

Tabelul 23 - Maximele de absorbție UV ale produșilor de reacție.

| Varianta preparativă | Raport molar reactanți [mol/mol] | Maxime de absorbție (nm) |
|-----------------------------|---|---------------------------------|
| 1a | PhI / AO-1=1/1 | 253 |
| 1b | PhI / AO-1=1/1 | 255 |
| 1c | PhI / AO-1=1/1 | 250 |
| 2a | PhI / AO-2=1/1 | 240 |
| 2b | PhI / AO-2=2/1 | 245 |
| 2c | PhI / AO-2=2/1 | 248 |
| 2d | PhI / AO-2=2/1 | 230 |
| 3 | PhI / AO-3=1/1 | 253 |
| 4 | PhI / AO-4=4/1 | 253 |
| 5 | PhI / UVA-1=1/1 | 250 |
| 6a | PhI / UVA-2=2/1 | 238 ; 285 |
| 6b | PhI / UVA-2=2/1 | 233 |
| 7a | PhI / UVA-3=1/1 | 248 |
| 7b | PhI / UVA-3=1/1 | * |
| 8a | PhI / HALS-1=1/1 | 238 ; 290 |
| 8b | PhI / HALS-1=1/1 | 240 ; 300 |
| 9 | MDI / AO-1=1/1 | 249 |
| 10 | MDI / AO-2=1/1 | 249 |
| 11 | MDI / UVA-1=1/1 | 247 ; 291 |
| 12 | MDI / UVA-2=1/2 | 246 ; 290 |
| 13 | MDI / UVA-3=1/2 | 249 ; 288 |
| 14 | MDI / HALS-1=1/2 | 248 |
| 15 | TDI / AO-1=1/2 | 261 |
| 16 | TDI / AO-2=1/2 | 248 ; 290 |
| 17 | TDI / UVA-1=1/2 | 238 ; 286 |
| 18 | TDI / UVA-2=1/1 | 230 ; 290 |
| 19 | TDI / UVA-3=1/2 | * |
| 20 | TDI / HALS-1=1/2 | 230 ; 280 |

* Datorită randamentului mic, cantitatea de produs nu a fost suficientă pentru caracterizare.

7.3.3. Cromatografia de lichid de înaltă performanță.

Diferitele posibilități teoretice de reacție dintre izocianați și stabilizatori (Capitolul 7.2.5.) precum și studiul prin spectroscopie IR (Capitolul 7.3.1.) sugerează faptul că rezultatul reacției este un amestec de compuși chimici diferiți, complexitatea acestuia depinzând de natura reactanților și de condițiile de sinteză (Variantele preparative 1-20). De aceea, s-a apelat la cromatografia de lichid, metodă analitică capabilă să separe diferiții compuși chimici din produșii de reacție.

Compușii chimici rezultați prin reacția stabilizatorilor cu izocianații pot fi considerați *stabilizatori modificați*. Pentru analiza acestora prin cromatografie de lichid informațiile cunoscute asupra analizei stabilizatorilor sunt foarte utile. Astfel, literatura subliniază faptul că în cazul mării majorități a stabilizatorilor cromatogramele se înregistrează la două lungimi de undă cuprinse de regulă în intervalul 230-290nm. Realizarea unei separări cromatografice corespunzătoare se poate obține prin alegerea adecvată a fazei staționare și-a fazei mobile, precum și prin modificarea, în funcție de necesități, a *tăriei* și pH-ului fazei mobile în funcție de structura stabilizatorului.

Cromatografia de lichid a devenit metoda preferată de analiză a stabilizatorilor în polimeri. Munteanu [209,210] recenzează utilizarea acestei metode. Pentru analiza amestecurilor de diferiți AO și FS se folosesc, cel mai frecvent, următoarele trei tehnici ale cromatografiei de lichid :

- cromatografia de lichid de înaltă performanță, fază normală (NP-HPLC : *normal-phase high performance liquid chromatography*) ;
- cromatografia de lichid de înaltă performanță, fază inversă (RP-HPLC : *reversed-phase high performance liquid chromatography*) ;
- cromatografia de excluzie sterică (SEC : *size exclusion chromatography*).

Dintre acestea, majoritatea separărilor au fost efectuate prin RP-HPLC, utilizând coloane cu fază staționară RP-18 și faze mobile amestecuri $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CN} : \text{tetrahidrofuran (THF)}$. Spre deosebire de NP-HPLC, RP-HPLC asigură timpi de retenție reproductibili. Valorile mici ale indicelui de refracție ai solventilor utilizați în faza mobilă permit creșterea sensibilității detectorului RI (indice de refracție). Majoritatea analizelor au fost efectuate cu modul de separare izocratic (compoziție constantă a fazei mobile). Astfel, a fost posibilă utilizarea detectorului RI în cazul stabilizatorilor care nu absorb radiația UV cu lungime de undă uzuală (250-280 nm).

Evident, dacă toți stabilizatorii analizați prezintă o bună absorbție UV se preferă utilizarea detectorului UV, mult mai sensibil decât detectorul RI și care permite și modul de

lucru cu gradient de eluție (compoziție variabilă a fazei mobile), recomandat separării amestecurilor foarte complexe de stabilizatori.

Ținând cont de datele existente asupra analizei prin cromatografie de lichid a stabilizatorilor în polimeri, pentru separarea compușilor rezultați în urma reacției stabilizatorilor cu izocianații, s-a optat pentru tehnica RP-HPLC, modul de lucru izocratic (fază mobilă $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$) și detecție UV (toți compușii investigați absorb în domeniul UV 250-280 nm).

7.3.3.1. Aparatură și mod de lucru

S-a utilizat un sistem HPLC compus din :

- pompă de înaltă presiune, cu dublu cap tip *L-6200A Intelligent Pumps* ;
- detector UV tip Merck *L-4000UV Detector* (lungime de undă variabilă) ;
- integrator model *D-2500 Chromato-Integrator* ;
- injector tip Rheodine cu buclă de 20 μl .

Sistemul HPLC a fost utilizat pentru separări prin tehnica RP-HPLC cu modul de lucru izocratic, în următoarele condiții generale :

- coloană 125x 4,6 cm conținând faza staționară Lichrospher RP-18 5 μm (Merck, Darmstadt, Germania);
- fază mobilă : amestecuri $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (80 : 20 și 60 : 40), debit 1 ml/min.

S-a utilizat metanol transparent UV (HPLC grade), proveniență Merck (Darmstadt, Germania) și Fluka (Bucks, Elveția), iar apa a fost demineralizată, distilată în vase de sticlă și filtrată (filtre Millipore 0,2 μm) înainte de utilizare. Faza mobilă s-a preparat prin amestecarea metanolului cu apa distilată, în proporția dorită, urmată de degazarea amestecului prin ultrasonare. Valoarea pH-ului fazei mobile s-a reglat prin adăugarea acidului acetic.

Reactanții (izocianați, stabilizatori) și produsele de reacție (Variantele 1-20) au fost dizolvați în metanol la o concentrație de 1 mg/ml. După filtrarea soluției (filtru Millipore 0,2 μm) probele au fost injectate în coloana cromatografică cu ajutorul injectorului cu buclă de 20 μl .

Eluția compușilor individuali separați în coloana cromatografică din produsul de reacție analizat a fost monitorizată cu detectorul de absorbție UV, lungimea de undă selectată depinzând de maximul de absorbție al substanțelor analizate. S-a verificat experimental faptul că izocianații nu reacționează cu apa pe durata analizei HPLC, astfel că acuratețea determinării nu este afectată de acest aspect.

7.3.3.2. Separarea și identificarea componentelor.

Investigarea prin RP-HPLC a produselor de reacție dintre izocianați și stabilizatori, în care se presupune prezența mai multor compuși chimici, implică existența a două condiții esențiale :

a) stabilirea condițiilor cromatografice care să permită separarea componentelor individuali ;

b) identificarea compușilor separați.

Creșterea gradului de complexitate a amestecului de compuși face din ce în ce mai dificilă îndeplinirea celor două condiții. Nu doar creșterea numărului de compuși, dar și asemănarea dintre structurile acestora complică analiza. La aceasta se adaugă necesitatea obținerii rezultatelor într-un interval de timp și cu eforturi experimentale rezonabile.

Separarea componentelor din produșii de reacție se produce prin eluția diferențiată în faza mobilă a compușilor individuali *reținuți* de faza staționară. Timpul de eluție (retenție) depinde esențialmente de rezultatul interacțiunii unui anumit compus atât cu faza staționară cât și cu cea mobilă.

Interacțiunea compus / fază staționară este determinată, în principiu, de polaritatea compusului. Un compus *nepolar* (mai exact cu polaritate foarte mică), cum este AO-3 (datorită lanțului hidrocarbonat lung atașat de fenolul împiedecat steric), este puternic reținut de faza staționară nepolară RP-18 astfel că eluează greu, după un timp îndelungat. Din contră, compușii foarte polari (cum sunt AO-1 și AO-2) sunt slab reținuți de faza staționară, eluează rapid, imediat după frontul de solvent, timpii de retenție fiind mici.

Interacțiunea compus / fază mobilă este determinată, în principiu, de polaritatea (*tăria*) fazei mobile. Utilizând un eluent puternic, cum este CH₃OH, acesta nu permite separarea completă a compușilor polari, picurile cromatografice corespunzătoare acestora suprapunându-se în prima porțiune a cromatogramei. Utilizarea unui eluent puternic este favorabilă doar separării compușilor nepolari, puternic reținuți de faza staționară nepolară RP-18, deoarece reduce timpul de eluție a acestora, micșorând durata analizei.

Principalul factor de optimizare a separării prin RP-HPLC izocratic de care dispune analistul în investigarea unui amestec de compuși cu diferite polarități este deci *tăria* fazei mobile care poate fi reglată realizând amestecuri de solvenți (CH₃CN : H₂O, CH₃OH : H₂O, CH₃CN : THF) la diferite proporții.

Un factor adițional în optimizarea separării îl constituie valoarea pH-ului fazei mobile. În funcție de structura compusului, valoarea pH-ului fazei mobile poate produce o schimbare a polarității acestuia ceea ce determină o modificare a timpului de retenție. Acest lucru este foarte util atunci când timpii de retenție ai compușilor sunt foarte apropiați.

În cromatograma obținută ca rezultat al separării apar mai multe picuri care trebuie identificate. Metoda uzuală de identificare se bazează pe reproductibilitatea timpilor de injecție și constă în compararea timpilor de retenție ai compușilor analizați cu cei ai *standardelor* - compuși cu structură cunoscută, propuși a exista în amestecul analizat. Pentru aceleași condiții cromatografice, dacă picul unui compus separat apare la aceeași valoare a timpului de retenție ca picul standardului, este destul de probabil ca respectivul compus să aibă structura standardului.

Cu toate acestea, există situații în care, pentru aceleași condiții de separare, doi sau mai mulți compuși chimici, de obicei cu structuri apropiate, să aibă aceeași valoare a timpului de retenție, astfel că picul din cromatogramă este de fapt o suprapunere a picurilor compușilor individuali (*overlapping peaks*).

Detecția simultană la două lungimi de undă UV diferite, eventual și detecția RI, este un element ajutător. Rapoartele de detecție UV / RI și $UV_{\lambda_1} / UV_{\lambda_2}$ depind de structura chimică a compușilor analizați și, împreună cu valorile timpilor de retenție, sunt utilizate pentru identificarea compușilor individuali și detectarea picurilor suprapuse.

În separările efectuate s-a utilizat raportul absorbantă UV a compușilor la două lungimi de undă diferite ($UV_{\lambda_1} / UV_{\lambda_2}$). Deși acest raport este o caracteristică intrinsecă a fiecărui compus și depinde de spectrul său UV, raportul poate depinde foarte mult de condițiile în care a fost măsurat, de exemplu valoarea pH-ului și polaritatea fazei mobile.

Calcularea rapoartelor $UV_{\lambda_1} / UV_{\lambda_2}$ pentru fiecare compus și condiție de separare ($CH_3OH : H_2O = 60:40$ și $80:20$, $pH = 3,5$ și $6,5$) a demonstrat însă că rapoartele nu depind, practic, de compoziția fazei mobile. În consecință, aceste rapoarte oferă informații utile asupra structurii chimice a produșilor analizați.

Separările cromatografice au debutat cu investigarea reactanților (izocianați, antioxidanți, fotostabilizatori, catalizatori) pentru stabilirea timpilor de retenție în diferitele condiții cromatografice (compoziția fazei mobile, valoarea pH-ului). Rezultatele obținute (Tabelul 24) au fost utilizate în evaluarea cromatogramelor produșilor de reacție, urmărindu-se :

- prezența sau absența reactanților în produsul de reacție ;
- modificarea timpilor de retenție ca urmare a schimbărilor structurilor chimice și-a condițiilor de separare cromatografică.

Tabelul 24 - Analiza RP-HPLC a reactanților.

| Reactant | λ [nm] | pH | CH₃OH 60% | CH₃OH 80% |
|-----------------|----------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|
| PhI | 233 | 3,5 | 1,50 | 1,40 |
| MDI | 220 | 3,5 | - | 1,51 |
| TDI | 240 | 6,5 | - | 1,21 |
| AO-1 | 220 | 3,5 | 9,66 | 4,04 |
| | 220 | 6,5 | - | 3,55 |
| AO-2 | 220 | 3,5 | 5,93 | 4,02 |
| | 220 | 6,5 | - | 3,53 |
| AO-3 | 254 | 3,5 | 13,33 | - |
| AO-4 | 280 | 3,5 | 3,47 | - |
| UVA-1 | 283 | 3,5 | 6,28 | 3,28 |
| UVA-2 | 288 | 3,5 | 3,70 | 1,72 |
| | 283 | 6,5 | - | 1,68 |
| UVA-3 | 289 | 3,5 | 5,35 | 3,98 |
| HALS -1 | 235 | 3,5 | 3,52 | 1,70 |
| | 235 | 6,5 | - | 1,63 |
| DABCO | 254 | 3,5 | 1,48 | - |
| DBSnDL | 254 | 3,5 | 1,48 | - |

Rezultatele analizei RP-HPLC conduc la enunțarea unor concluzii privind variația timpului de retenție în funcție de *tăria* fazei mobile, de valoarea pH-ului și de structura chimică a compușilor analizați. Astfel, utilizarea unei faze mobile mai tari (CH₃OH / H₂O=80/20) față de una mai slabă (CH₃OH / H₂O=60/40) conduce la micșorarea timpilor de reacție (1,40 min. față de 1,50 min. la PhI ; 4,04 min. față de 9,66 la AO-1 ; 4,02 min. față de 5,93 min. la AO-2 ; 3,28 min. față de 6,28 min. la UVA-1 ; 1,72 min. față de 3,70 min. la UVA-2 ; 3,98 min. față de 5,35 min. la UVA-3 ; 1,70 min. față de 3,52 min la HALS-1 ; etc.), ceea ce conduce la micșorarea timpului de realizare a determinării, fără să fie afectată precizia acesteia. De asemenea, folosirea unei valori mai ridicate a pH-ului (6,5 față de 3,5) conduce la o micșorare a timpului de retenție (de la 4,04 min. la 3,55 min. pentru AO-1 ; de la 4,02 min. la 3,53 min. pentru AO-2 ; de la 1,72 min. la 1,68 min. pentru

UVA-2 ; de la 1,70 min. la 1,63 min. pentru HALS-1 ; etc.). Această micșorare este cu mult mai puțin importantă decât în cazul creșterii *tăriei* fazei mobile.

Structura chimică a fiecărui reactant influențează în mod hotărâtor timpul de retenție. Cu cât polaritatea acestuia este mai mare, cu atât este mai puțin reținut de către faza stabilă nepolară, putând fi eluat mai rapid, deci având un timp de retenție mai scurt.

Rezultatele obținute confirmă posibilitatea de *optimizare* a separărilor, în funcție de structura compușilor, prin modificarea *tăriei* și pH-ului fazei mobile. Astfel, pentru aceleași condiții de separare (CH₃OH / H₂O=60/40 și pH=3,5) AO-2 eluează mult mai devreme decât AO-1 datorită polarității sale mai mari (două grupe -OH în moleculă). La analiza AO-1 utilizarea unei faze mobile mai *tari* (CH₃OH / H₂O=80/20) scurtează eluția acestuia.

În schimb AO-3, care este cel mai nepolar compus utilizat în acest studiu, prezintă, așa după cum era de așteptat, cel mai lung timp de retenție (13,33 min.). Caracterul nepolar se datorează restului hidrocarbonat pe care-l conține.

În continuare, se discută câteva exemple reprezentative de separări cromatografice ale produsilor reacției izocianatilor cu stabilizatorii (Variantele preparative 1-20).

Cromatograma produsului de reacție dintre PhI și antioxidantul *monofuncțional* AO-1, reacție realizată la temperatura camerei, conține un singur pic (Fig.21b). Singura atribuire posibilă acestui pic este structura uretanică P_{1a} (Schema 2, Cap.7.2.5). Absența din cromatogramă a picurilor corespunzătoare reactanților PhI și AO-1 (Fig.21a) demonstrează eficiența sistemului de separare și purificare (Cap. 7.2.4).

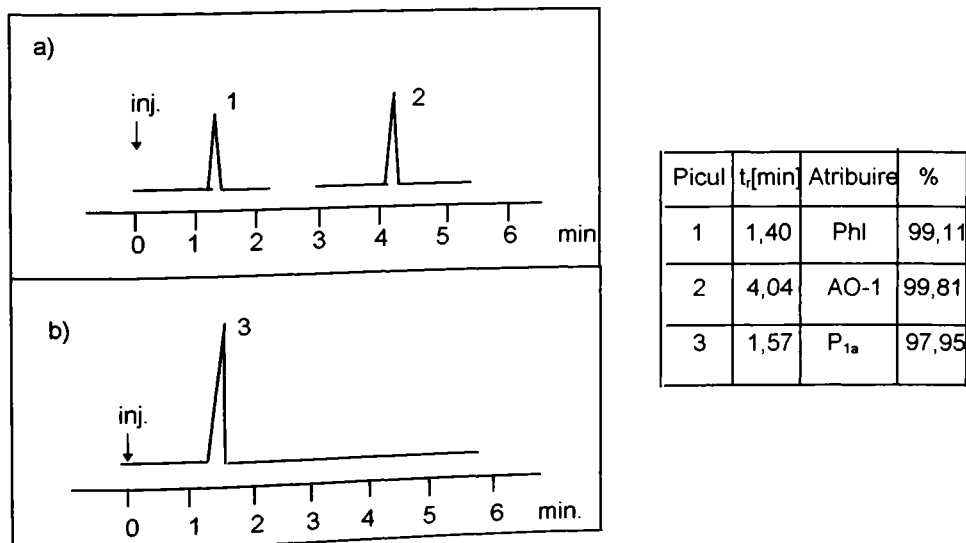
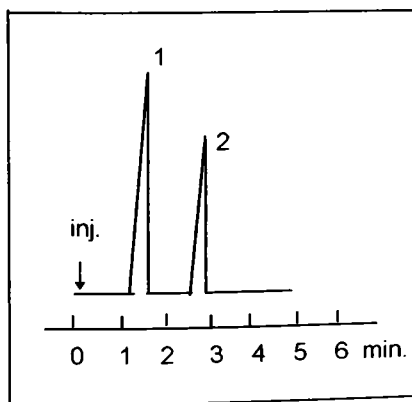


Figura 21 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție PhI/AO-1=1/1 (Varianta 1a).
Fază mobilă CH₃OH/H₂O=80/20; pH=3,5; Detectie la 253 nm.

Cromatograma produsului de reacție dintre PhI și antioxidantul *monofuncțional* AO-1, reacție desfășurată la 68-69°C în hexan, conține două picuri (Fig. 22). Picul 1, având în aceleași condiții de separare același timp de retenție ca al unicului pic din cromatograma precedentă (Fig.21), a fost atribuit aceluiași compus uretanic P_{1a}. Singura atribuire posibilă picului 2 este structura alofanat P_{1b} (Schema 2, Cap. 7.2.5). Acest lucru demonstrează faptul că lucrul în hexan la reflux conduce la obținerea unui produs de reacție de tip alofanat (P_{1b}) datorită temperaturii înalte, alături de produsul P_{1a} obținut în cazul variantei precedente, când s-a lucrat în CCl₄ la temperatura mediului ambiant. Timpul de retenție mai mare corespunzător structurii P_{1b} decât cel corespunzător structurii P_{1a} se explică prin prezența a 3 nuclee aromatice nepolare în structura P_{1b} față de 2 nuclee aromatice în structura P_{1a}. De aceea, polaritatea în ansamblu a structurii P_{1a} fiind mai mare, compusul este mai slab reținut de faza staționară nepolară și va da un pic la un timp de retenție mai mic decât compusul P_{1b}, care fiind mai nepolar va fi reținut mai puternic de către faza staționară, picul corespunzător fiind la un timp de retenție mai ridicat. Și în acest caz, absența picurilor reactanților PhI și AO-1, demonstrează eficiența sistemului de purificare și separare (Cap. 7.2.4). Absența reactanților din producții de reacție a fost constatată în toate separările efectuate, astfel că nu va mai fi menționată în continuare.



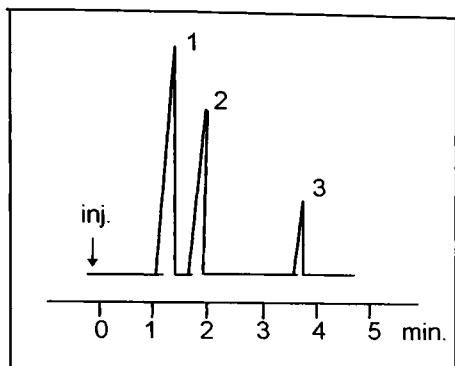
| Picul | t _r [min] | Atribuire | % |
|-------|----------------------|-----------------|-------|
| 1 | 1,57 | P _{1a} | 59,06 |
| 2 | 2,74 | P _{1b} | 40,92 |

Figura 22 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție PhI/AO-1=1/1 (Varianta 1b).

Fază mobilă CH₃OH/H₂O=80/20; pH=3,5; Detectie la 233nm.

Cromatograma produsului de reacție dintre PhI și antioxidantul *bifuncțional* AO-2, la temperatura camerei, conține trei picuri (Fig. 23). Atribuirea celor trei picuri a fost efectuată pe baza hidrofobicității celor trei compuși P_{2a} - P_{2c} posibili (Schema 3, Cap. 7.2.5). Timpul de retenție mai scăzut al picului corespunzător structurii P_{2b} decât cel al structurii P_{2a} se explică prin polaritatea grupării -OH fenolice care este mai mare decât cea

alcoolică (fenolii au aciditate mai mare decât alcoolii) și deci compusul P_{2b} este mai greu reținut de faza staționară nepolară. Structura P_{2c} , neavînd nici o grupare polară, va avea cel mai lung timp de retenție.

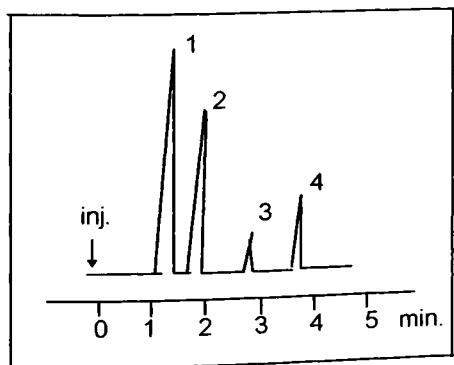


| Picul | t_r [min.] | Atribuire | % |
|-------|--------------|-----------|-------|
| 1 | 1,28 | P_{2b} | 49,60 |
| 2 | 1,66 | P_{2a} | 33,19 |
| 3 | 3,62 | P_{2c} | 17,21 |

Figura 23 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție PhI/AO-2=1/1 (Varianta 2a).

Faza mobilă $CH_3OH/H_2O=80/20$; pH=3,5; Detecție la 233 nm.

În cromatograma produsului de reacție dintre PhI și antioxidantul *bifuncțional* AO-2 (la temperatura camerei, dar la un raport molar PhI/AO-2=2/1) se observă prezența a patru picuri (Fig.24), dintre care trei (1,2 și 4) au fost identificate în cromatograma anterioară ca fiind corespunzătoare structurilor P_{2b} , P_{2a} și P_{2c} (Schema 3, Cap.7.2.5). Picul 3 a fost atribuit compusului P_{2e} datorită caracterului ionic mai pronunțat al acestuia decât cel al structurilor P_{2c} , P_{2d} și P_{2f} . Prezența unui compus de tip alofanat în plus (P_{2e}) față de compușii uretanici (P_{2a} , P_{2b} și P_{2c}) din varianta precedentă se explică prin utilizarea unui raport molar PhI/AO-2=2/1 față de 1/1.

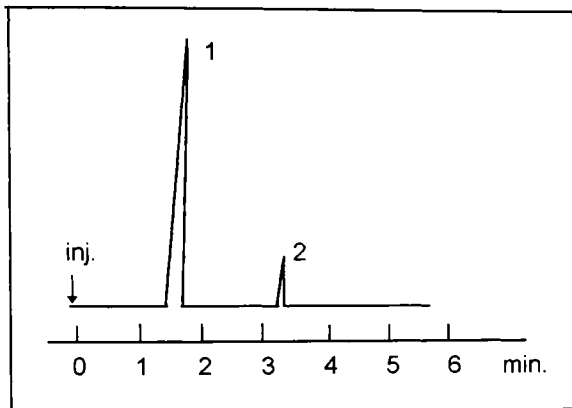


| Picul | t_r [min.] | Atribuire | % |
|-------|--------------|-----------|-------|
| 1 | 1,28 | P_{2b} | 47,25 |
| 2 | 1,65 | P_{2a} | 31,39 |
| 3 | 2,74 | P_{2e} | 3,86 |
| 4 | 3,61 | P_{2c} | 16,39 |

Figura 24 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție PhI/AO-2=2/1 (Varianta 2c).

Faza mobilă $CH_3OH/H_2O=80/20$; pH=3,5; Detecție la 233nm.

Cromatograma produsului de reacție dintre MDI și antioxidantul *monofuncțional* AO-1 conține două picuri (Fig. 25) corespunzătoare structurilor uretanice P_{9a} și alofanat P_{9b} (Schema 10, Cap. 7.2.5). Timpul de retenție al primului compus este mai mic pentru că acesta conține în structura sa trei nuclee aromatice, spre deosebire de cel de-al doilea compus care conține cinci nuclee aromatice. Caracterul nepolar al nucleelor aromatice în comparație cu cel polar al grupărilor -NCO, asigură o reținere mai puternică a compusului ce conține un număr mai mare de astfel de nuclee de către faza staționară nepolară.

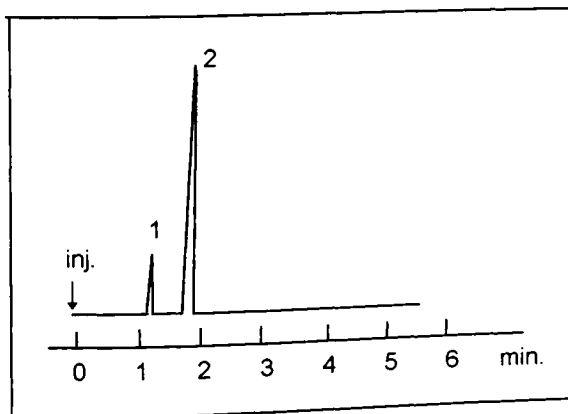


| Picul | t _r [min.] | Atribuire | % |
|-------|-----------------------|-----------------|-------|
| 1 | 1,69 | P _{9a} | 90,61 |
| 2 | 3,22 | P _{9b} | 4,11 |

Figura 25 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție MDI/AO-1=1/1 (Varianta 9).

Faza mobilă CH₃OH/H₂O=80/20; pH=3,5; Detectie la 220nm.

Cromatograma produsului de reacție dintre MDI și antioxidantul *bifuncțional* AO-2 conține două picuri (Fig. 26) a căror atribuire s-a făcut pe baza hidrofobității celor doi compuși probabili P_{10a} și P_{10b} (Schema 11, Cap. 7.2.5).

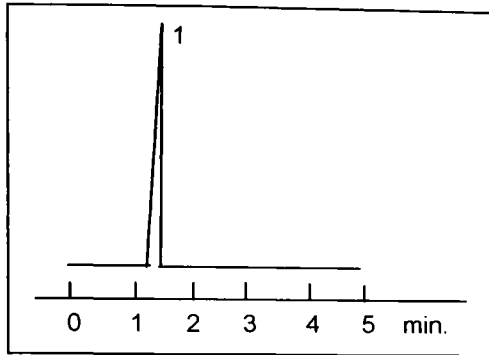


| Picul | t _r [min.] | Atribuire | % |
|-------|-----------------------|------------------|-------|
| 1 | 1,24 | P _{10b} | 27,35 |
| 2 | 1,68 | P _{10a} | 71,78 |

Figura 26 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție MDI/AO-2=1/1 (Varianta 10)

Fază mobilă CH₃OH/H₂O=80/20; Ph=3,5; Detectie la 220nm.

Cromatograma produsului de reacție dintre TDI și antioxidantul *monofuncțional* AO-1 conține un singur pic (Fig. 27). Atribuirea cea mai probabilă acestui pic este structura uretanică P_{15a} (Schema 16, Cap. 7.2.5).

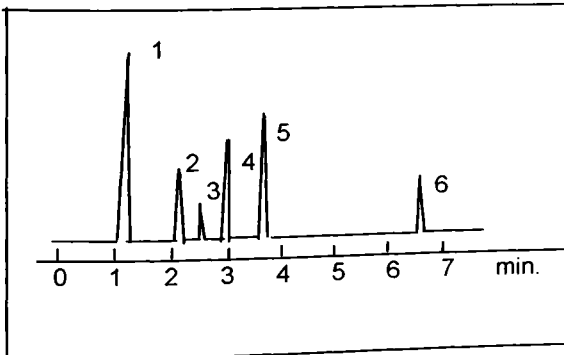


| Picul | t _r [min.] | Atribuire | % |
|-------|-----------------------|------------------|-------|
| 1 | 1,26 | P _{15a} | 97,60 |

Figura 27 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție TDI/AO-1=1/2 (Varianta 15).

Fază mobilă CH₃OH/H₂O =80/20; pH=6,5; Detecție la 255 nm.

Cromatograma produsului de reacție dintre TDI și antioxidantul *bifuncțional* AO-2 este cea mai complexă dintre cromatogramele acestui studiu deoarece conține șase picuri (Fig. 28). Absența compușilor standard nu permite atribuirea cu certitudine a unei anumite structuri pentru un anumit pic. De aceea, am considerat că picurile 1 și 2 pot fi atribuite oricărei dintre structurile P_{16b} sau P_{16d}, picurile 3 și 4 pot fi atribuite oricărei dintre structurile P_{16c} sau P_{16e}, picul 5 poate fi atribuit structurii P_{16a}, iar picul 6 poate fi atribuit fie structurii P_{16f}, fie structurii P_{16g}, fie ambelor (Schema 17, Cap.7.2.4) Atribuirea s-a realizat pe seama hidrofobității fiecărei structuri.



| Picul | t _r [min.] | Atribuire | % |
|-------|-----------------------|---------------------------------------|-------|
| 1 | 1,14 | P _{16b} sau P _{16d} | 48,79 |
| 2 | 2,10 | P _{16b} sau P _{16d} | 7,97 |
| 3 | 2,40 | P _{16c} sau P _{16e} | 4,85 |
| 4 | 2,70 | P _{16c} sau P _{16e} | 10,54 |
| 5 | 3,40 | P _{16a} | 20,32 |
| 6 | 6,41 | P _{16f} sau P _{16g} | 7,42 |

Figura 28 - Cromatograma HPLC a produsului de reacție TDI/AO-2=1/2 (Varianta 16).

Fază mobilă CH₃OH/H₂O =80/20; pH=6,5; Detecție la 280 nm.

Toate aceste exemple ilustrează faptul că, deși nu s-a dispus de standarde, s-a putut realiza o interpretare a cromatogramelor HPLC ale produșilor de reacție în concordanță cu structurile ce s-au preconizat teoretic a se obține (Cap. 7.2.5). Atribuirea s-a realizat, în principal, avînd în vedere ponderea grupărilor polare și nepolare în structura fiecărui compus.

7.3.3.3 Rezultate și discuții

Tabelul 25 prezintă rezultatele globale ale investigării produșilor de reacție izocianat / stabilizator (Variantele 1-20). Pentru identificarea produșilor separați prin HPLC nu a fost posibilă utilizarea metodei tradiționale de comparare a timpului de retenție a unui anumit produs cu cel al standardelor. De aceea, atribuirea diferitelor structuri posibile picurilor din cromatograme s-a făcut ținînd cont de :

- probabilitatea formării acestor structuri în funcție de natura reactanților și de condițiile de sinteză (Cap.7.2.4) ;
- probabilitatea ordinei de eluție a diferiților compuși în funcție de structura chimică a acestora și de condițiile de separare (Cap. 7.3.3.2).

Tabelul 25 - Analiza HPLC a produșilor reacției izocianatilor cu stabilizatorii
(Variantele preparative 1-20)

| Vari - anta | Reactanți | λ [nm] | pH | Picuri cromatografice | | | |
|----------------|----------------|-------------------|-----|------------------------|------------------------|------|-----------------|
| | | | | t_R [min.] | | % | *Atribuire |
| | | | | CH ₃ OH 60% | CH ₃ OH 80% | | |
| 1a | Phl / AO-1=1/1 | 253 | 3,5 | - | 1,57 | 97,9 | P _{1a} |
| 1b | Phl / AO-1=1/1 | 233 | 3,5 | - | 1,57 | 59,0 | P _{1a} |
| | | | | - | 2,74 | 40,9 | P _{1b} |
| 1c | Phl / AO-1=1/1 | 220 | 3,5 | 3,72 | - | 32,6 | P _{1a} |
| | | | | 7,83 | - | 64,5 | P _{1b} |
| 2a | Phl / AO-2=1/1 | 233 | 3,5 | - | 1,28 | 49,6 | P _{2b} |
| | | | | - | 1,66 | 33,1 | P _{2a} |
| | | | | - | 3,62 | 17,2 | P _{2c} |

Tabelul 25 - Analiza HPLC a produşilor reacţiei izocianaţilor cu stabilizatorii (Variantele preparative 1-20). - continuare

| | | | | | | | |
|----|------------------|-----|-----|-------|------|------|--|
| 2b | Phi / AO-2=2/1 | 233 | 3,5 | - | 1,28 | 34,2 | P _{2b} |
| | | | | - | 1,48 | 42,7 | P _{2d} |
| | | | | - | 2,75 | 8,3 | P _{2e} |
| | | | | - | 3,62 | 14,6 | P _{2c} |
| 2c | Phi / AO-2=2/1 | 233 | 3,5 | - | 1,28 | 47,2 | P _{2b} |
| | | | | - | 1,65 | 31,3 | P _{2a} |
| | | | | - | 2,74 | 3,8 | P _{2e} |
| | | | | - | 3,61 | 16,3 | P _{2c} |
| 2d | Phi / AO-2=2/1 | 220 | 3,5 | 3,62 | - | 10,8 | P _{2a} sau P _{2b} |
| | | | | 10,42 | - | 86,4 | P _{2f} |
| 3 | Phi / AO-3=1/1 | 254 | 3,5 | 23,33 | - | 98,8 | P _{3a} |
| 4 | Phi / AO-4=4/1 | 254 | 3,5 | 3,38 | - | 99,8 | P _{4a} sau P _{4b} sau P _{4c} |
| 5 | Phi / UVA-1=1/1 | 250 | 3,5 | 14,78 | - | 56,0 | P _{5a} |
| | | | | 17,61 | - | 41,5 | P _{5b} |
| 6a | Phi / UVA-2=2/1 | 233 | 3,5 | - | 1,38 | 45,4 | P _{6a} |
| | | | | - | 1,69 | 52,0 | P _{6b} |
| 6b | Phi / UVA-2=2/1 | 233 | 3,5 | 2,12 | - | 63,6 | P _{6a} |
| | | | | 4,04 | - | 3,4 | P _{6b} |
| | | | | 5,13 | - | 27,1 | P _{6c} |
| 7a | Phi / UVA-3=1/1 | 275 | 3,5 | - | 1,70 | 42,2 | P _{7b} |
| | | | | - | 2,83 | 57,7 | P _{7c} |
| 7b | Phi / UVA-3=1/1 | 220 | 3,5 | 3,48 | - | 36,1 | P _{7a} |
| | | | | 3,72 | - | 55,9 | P _{7d} |
| 8a | Phi / HALS-1=1/1 | 233 | 3,5 | - | 1,38 | 12,2 | P _{8c} |
| | | | | - | 1,68 | 72,7 | P _{8a} |
| | | | | - | 2,74 | 15,0 | P _{8b} |
| 8b | Phi / HALS-1=1/1 | 220 | 3,5 | 4,18 | - | 99,1 | P _{8a} |
| 9 | MDI / AO-1=1/1 | 220 | 3,5 | - | 1,69 | 90,6 | P _{9a} |
| | | | | - | 3,22 | 4,1 | P _{9b} |

Tabelul 25 - Analiza HPLC a produșilor reacției izocianaților cu stabilizatorii (Variantele preparative 1-20). - continuare

| | | | | | | | |
|----|------------------|-----|---------------------------------------|---|------|------|---------------------------------------|
| 10 | MDI / AO-2=1/1 | 220 | 3,5 | - | 1,24 | 27,3 | P _{10b} |
| | | | | - | 1,68 | 72,7 | P _{10a} |
| 11 | MDI / UVA-1=1/1 | 220 | 3,5 | - | 1,69 | 23,8 | P _{11a} |
| | | | | - | 2,13 | 20,2 | P _{11c} |
| 12 | MDI / UVA-2=1/2 | 288 | 3,5 | - | 1,51 | 12,8 | P _{12a} |
| | | | | - | 1,72 | 84,7 | P _{12b} |
| 13 | MDI / UVA-3=1/2 | 220 | 3,5 | - | 1,68 | 98,3 | P _{13a} |
| 14 | MDI / HALS-1=1/2 | 220 | 3,5 | - | 1,69 | 97,3 | P _{14a} |
| 15 | TDI / AO-1=1/2 | 255 | 6,5 | - | 1,26 | 97,6 | P _{15a} |
| 16 | TDI / AO-2=1/1 | 280 | 6,5 | - | 1,14 | 48,7 | P _{16b} sau P _{16d} |
| | | | | - | 2,10 | 7,9 | P _{16b} sau P _{16d} |
| | | | | - | 2,40 | 4,8 | P _{16c} sau P _{16e} |
| | | | | - | 2,70 | 10,5 | P _{16c} sau P _{16e} |
| | | | | - | 3,40 | 20,3 | P _{16a} |
| - | 6,41 | 7,4 | P _{16f} sau P _{16g} | | | | |
| 17 | TDI / UVA-1=1/2 | 283 | 6,5 | - | 1,21 | 3,3 | P _{17b} |
| | | | | - | 1,68 | 95,5 | P _{17c} |
| 18 | TDI / UVA-2=1/1 | 289 | 6,5 | - | 0,78 | 89,5 | P _{18b,c,d} |
| | | | | - | 1,21 | 9,5 | P _{18a} |
| | | | | - | 1,68 | 0,9 | P _{18j} |
| 20 | TDI / HALS-1=1/2 | 240 | 6,5 | - | 1,59 | 21,8 | P _{20b} |
| | | | | - | 1,84 | 75,4 | P _{20a} |

* Structura compușilor este prezentată în Schemele 2-21 (Cap. 7.2.5).

Rezultatele separărilor prin HPLC ale produșilor de reacție izocianați / stabilizatori au permis evidențierea dependenței compoziției acestora de natura reactanților și-a condițiilor de reacție.

Pentru compușii reacției monoizocianatului PhI rezultatele vor fi prezentate comparativ, în funcție de *funcționalitatea* stabilizatorilor implicați în sinteze PhI + stabilizator monofuncțional și PhI + stabilizator bifuncțional.

După evidențierea diferențelor dintre reacția grupei -NCO cu cele două grupe diferite de stabilizatori (-OH fenolic și -OH alcoolic sau -NH-) rezultatele în cazul diizocianatilor se sistematizează după schema : reacția unui diizocianat (MDI sau TDI) cu un anumit stabilizator monofuncțional și reacția cu corespondentul său bifuncțional.

Reacțiile monoizocianatului PhI cu stabilizatori monofuncționali.

Stabilizatorii monofuncționali sunt cei care conțin o singură grupare -OH fenolică sau alcoolică în moleculă (AO-1; AO-3; UVA-1 și UVA-3).

În cazul reacției PhI cu AO-1 la temperatura camerei (Varianta 1a, Tab.16, Cap.7.2.3), s-a obținut un singur produs uretanic (P_{1a}), așa după cum era de așteptat, ținând cont și de reactivitatea scăzută a grupei -OH fenolice din AO-1.

La temperatură ridicată, chiar dacă s-au utilizat catalizatori diferiți (Variantele 1b și 1c, Tab.16, Cap.7.2.3) s-au obținut doi produși de reacție (P_{1a} și P_{1b}). Prezența produsului alofanat P_{1b} se datorează temperaturii ridicate (68-69°C) care permite realizarea reacției de adiție dintre gruparea uretanică din P_{1a} și gruparea izocianică din PhI.

În cazul reacției cu AO-3, în hexan, la reflux, faptul că ambii reactanți sunt monofuncționali și că s-a lucrat la rapor molar 1/1 (Varianta 3, Tab.16, Cap.7.2.3) a condus la obținerea unui singur produs de reacție (P_{3a}). Acesta a prezentat, așa după cum era de așteptat, cel mai lung timp de retenție (23,33 min.) datorită existenței în structura sa a restului hidrocarbonat provenit din AO-3.

O altă reacție a PhI cu stabilizator monofuncțional este reacția cu fotostabilizatorul UVA-1.

Această reacție (Varianta 5, Tab.16, Cap.7.2.3) este similară , ca și condiții de reacție și ca funcționalitate a reactanților, cu varianta 1b. De aceea și din această reacție rezultă, la fel ca și în varianta 1b, doi produși de reacție : unul monourețanic (P_{5a}) și unul alofanat (P_{5b}).

În ambele variante ale reacției PhI cu UVA-3 (7a și 7b, Tab.16, Cap. 7.2.3) produsul de reacție conține câte doi compuși. Acești patru compuși sunt toți diferiți, lucru ce se explică prin faptul că în cadrul variantei 7a, utilizându-se un catalizator eficient , s-a obținut un compus amino-esteric (P_{7b}) și unul amidic N-substituit (P_{7c}) prin ruperea grupării eterice din UVA-3.

Reacția care decurge conform variantei 7b (în care s-a folosit un catalizator mai puțin eficient) nu poate produce o astfel de scindare, astfel că se obțin alte două structuri : una uretanică (P_{7a}) și una alofanat (P_{7d}).

Reacțiile monoizocianatului PhI cu stabilizatori bifuncționali și tetrafuncționali.

Stabilizatorii bifuncționali sunt cei care conțin fie o grupare -OH fenolică și una alcoolică (AO-2), fie două grupări -OH fenolice (UVA-2), fie o grupare -OH și o grupare -NH- (HALS-1), iar stabilizatorul tetrafuncțional conține patru grupări -OH fenolice (AO-4).

În cazul reacției PhI cu AO-2, lucrul la temperatură camerei (Varianta 2a, Tab.16, Cap. 7.2.3) conduce la formarea a doi compuși de tip monouretanic (P_{2a} și P_{2b}) și-a unui compus diuretanic (P_{2c}). Când s-a lucrat la temperatură ridicată (Varianta 2b, Tab.16, Cap. 7.2.3) și la raport stoechiometric (Varianta 2c, Tab.16, Cap.7.2.3), numărul produșilor de reacție a crescut de la trei la patru. După cum era de așteptat au apărut structurile alofanat (P_{2d} și P_{2e}) în locul produsului monouretanic P_{2a} . Cu un catalizator mai puțin eficient (DABCO în loc de DBSnDL), deși se lucrează la temperatură ridicată, se obțin doar doi produși (Varianta 2d, Tab.16, Cap.7.2.3) : unul monouretanic (P_{2a} și P_{2b}) și unul dialofanat (P_{2f}). Se confirmă astfel presupunerile făcute pe baza reactivității celor doi reactanți și-a condițiilor de sinteză.

În cazul reacției PhI cu fotostabilizatorul UVA-2, când s-a lucrat la temperatură ridicată și în prezența catalizatorului cu activitate catalitică ridicată (Varianta 6a, Tab.16, Cap.7.2.3), s-au obținut doi produși monouretanici (P_{6a} și P_{6b}). Dacă timpul de reacție este mai lung (Varianta 6b, Tab.16, Cap. 7.2.3), chiar dacă s-a lucrat cu un catalizator cu activitate catalitică mai scăzută, este evidențiată obținerea unui compus suplimentar de tip diuretanic (P_{6c}). Acest lucru confirmă faptul că numărul și natura produșilor de reacție poate fi controlat atât prin alegerea condițiilor de reacție (raport molar reactanți, tip de catalizator, solvent, temperatură) cât și a timpului de reacție.

În cadrul reacției PhI cu fotostabilizatorul HALS-1 utilizarea unui catalizator eficient conduce la obținerea unui număr mai mare de produși (Varianta 8a, Tab.16, Cap.7.2.3) decât în cazul utilizării unui catalizator mai puțin eficient (Varianta 8b, Tab.16, Cap.7.2.3). Astfel, în varianta 8a rezultă un produs uretanic (P_{8a}), unul ureic substituit (P_{8c}) și unul uretano-ureic (P_{8b}), spre deosebire de varianta 8b în care rezultă doar produsul uretanic P_{8a} .

S-a realizat o singură variantă de sinteză a PhI cu antioxidantul tetrafuncțional AO-4. Prezența unui singur pic în cromatograma variantei 4 (Tab.16, Cap.7.2.3) ar putea însemna, într-o evaluare sumară, existența structurii tetrauretanice P_{4d} . Faptul că timpul de retenție este relativ mic (3,38 min.) și existența benzilor de absorbție IR specifice -OH de retenție este relativ mic (3,38 min.) și existența benzilor de absorbție IR specifice -OH fenolic (Varianta 4, Tab.21, Cap.7.3.1.2) permite atribuirea picului uneia dintre structurile P_{4a} , P_{4b} sau P_{4c} . Cea mai probabilă structură este P_{4a} deoarece aceasta are cea mai mare polaritate (conține trei grupe -OH), ce ar corespunde unui astfel de timp de retenție

scăzut. Totuși, atribuirea este dificilă, avînd în vedere faptul că nu se are la dispoziție compuși standard.

Reacțiile diizocianatului MDI cu antioxidanți.

Prođușii reacțiilor diizocianatului MDI atît cu antioxidantul monofuncțional AO-1 cît și cu antioxidantul bifuncțional AO-2 conțin cîte doi compuși, ceea ce aparent n-ar trebui să se întîmple. Acest lucru este explicabil prin faptul că în varianta 9 (Tab.16, Cap.7.2.3), utilizîndu-se un raport molar MDI / AO-1=1/1, s-a putut obține , pe lîngă, produsul uretanic P_{9a}, și produsul alofanat P_{9b} , deoarece exista un exces de grupări -NCO, diizocianatul MDI avînd funcționalitate doi.

În cadrul variantei 10 (Tab.16, Cap.7.2.3) s-a lucrat tot la raport molar MDI / AO-2=1/1, dar ambii reactanți avînd funcționalitate doi nu au existat grupări -NCO sau -OH în exces. Acest lucru a făcut posibilă formarea produșilor uretanici P_{10a} și P_{10b}. Dacă s-ar fi lucrat cu exces de MDI sau AO-2 s-ar fi obținut cu siguranță și compuși diuretanici sau de tip alofanat . La aceste variante condițiile de reacție au fost identice.

Reacțiile diizocianatului MDI cu fotostabilizatori.

Cînd se lucrează la rapoarte molare ale reactanților care asigură un exces de grupări -NCO numărul de produși de reacție este mai mare pentru că se formează compuși de tip alofanat. Un astfel de exces de grupări -NCO s-a asigurat în cazul variantei 11 (Tab.16, Cap.7.2.3) în care raportul molar a fost MDI/UVA-1=1/1. În această variantă s-au depistat trei compuși: unul monouretanic (P_{11a}), unul diuretanic (P_{11b}) și unul alofanat (P_{11c}).

În varianta 12 (Tab.16, Cap.7.2.3), cînd s-a lucrat cu exces de grupări -OH (raport molar MDI / UVA-2=1/1), s-au obținut doi compuși : unul monouretanic (P_{12a}) și unul diuretanic (P_{12b}). În schimb, s-a obținut doar cîte un produs de reacție în cazul variantelor 13 și 14 (Tab.16, Cap.7.2.3) cînd s-a lucrat la raport molar MDI / UVA-3=1/2, respectiv MDI / HALS-1=1/2. Atît produsul P_{13a} cît și P_{14a} sunt compuși monouretanici.

Deși HALS-1 conține două grupe funcționale diferite, gruparea -NH- este mult mai puțin reactivă decît grupare -OH și , în plus, este și împiedecată steric. De aceea se formează doar produsul uretanic și nu cel ureic substituit.

Variantele 12, 13 și 14 au fost realizate în condiții de reacție identice, astfel că acestea nu au avut un rol perturbator în ceea ce privește obținerea unor anumiți produși.

Reacțiile diizocianatului TDI cu antioxidanți.

Datorită faptului că diizocianatul TDI conține o grupare -NCO mai reactivă (poziția para) și una mai puțin reactivă (poziția orto), în cadrul variantei 15 (Tab.16, Cap.7.2.3) s-a obținut un singur produs monouretanic (P_{15a}), deși s-a lucrat la raport molar TDI / AO-1=1/2 (număr egal de grupări -NCO și -OH).

În cadrul variantei 16 (Tab.16, Cap.7.2.3) s-a asigurat un exces de grupări -OH (raport molar TDI / AO-2=1/2) care a făcut posibilă obținerea structurilor monouretanice (P_{16b} , P_{16c} , P_{16d} și P_{16e}) și-a structurilor diuretanice (P_{16a} , P_{16f} , sau P_{16g}), în urma implicării în proces chiar și-a grupării -NCO mai puțin reactive. Numărul produșilor de reacție în această variantă a fost șase.

Se poate concluziona că un exces important de grupări -OH poate conduce la creșterea numărului de produși, antrenând în reacție chiar și grupări -NCO mai puțin reactive.

Reacțiile diizocianatului TDI cu fotostabilizatori.

În varianta 17 (Tab.16, Cap.7.2.3) s-a lucrat la un raport molar TDI / UVA-1=1/2 ceea ce-a asigurat egalitatea numerică a grupelor -OH și -NCO. S-au obținut doi compuși monouretanici (P_{17b} și P_{17c}). În schimb, în cadrul variantei 18 (Tab.16, Cap.7.2.3), tot la număr egal de grupări -NCO și -OH (raport molar TDI / UVA-2=1/1), prezența unei grupări -OH alcoolice suplimentare față de cea fenolică din structura UVA-2 asigură posibilitatea obținerii unui număr mai mare de produși (trei) : doi uretanici (P_{18a} și unul din produșii P_{18b} , P_{18c} și P_{18d}) și unul alofanat (P_{18j}).

Prezența unei grupări mai puțin reactive (-NH-) în structura HALS-1, alături de gruparea -OH alcoolică reactivă, conduce la obținerea tot a doi produși (Varianta 20, Tab.16, Cap.7.2.3) ca și în varianta 17, deși s-a lucrat cu un exces de grupări -OH și -NH- (raport molar TDI / HALS-1=1/2). Numărul relativ scăzut de produși din această variantă se poate explica ținând cont de reactivitatea redusă a grupărilor -NCO (poziția orto) și -NH- din structura celor doi reactanți.

Deși studiul RP-HPLC al produșilor de reacție s-a realizat în absența unor compuși standard, totuși, această metodă a oferit cele mai importante date privind numărul și tipul acestor produși. Datele prezentate sunt într-o bună concordanță cu cele obținute prin spectroscopia IR, confirmind, într-o mare măsură, structurile preferențiale presupuse a se obține din punct de vedere teoretic (Cap.7.2.5).

7.3.4. Metode de analiză termică.

Reacția izocianaților cu stabilizatori conținând grupe -OH formează structuri uretanice,acompaniate deseori de structuri alofanat (Schemele 2-20, Cap.7.2.2). Cunoscuta labilitate termică a grupării uretanice din produșii reacției izocianaților cu compușii fenolici [211-212] impune studiul stabilității termice a produșilor sintetizați (Variantele preparative

7.3.4.1. Aparatură și mod de lucru.

S-a utilizat termobalanța Derivatograph tip B-1500 T a firmei MOM (Budapesta, Ungaria) și următoarele condiții experimentale :

- greutatea probei : 100mg (substanța de referință Al_2O_3) ;
- viteză constantă de încălzire : $10^\circ\text{C}/\text{min.}$;
- atmosferă : aer static.

Aparatul înregistrează variația în timp a temperaturii (curba T), a greutății probei (curba TG) și derivata de ordinul I a curbei TG (curba DTG). Curba DTG reprezintă viteza de pierdere în greutate a probei. Prin prelucrarea curbelor trasate de înregistratorul termobalanței se obține variația în funcție de temperatură (T) a curbelor TG și DTG (exemplificare în Figura 29).

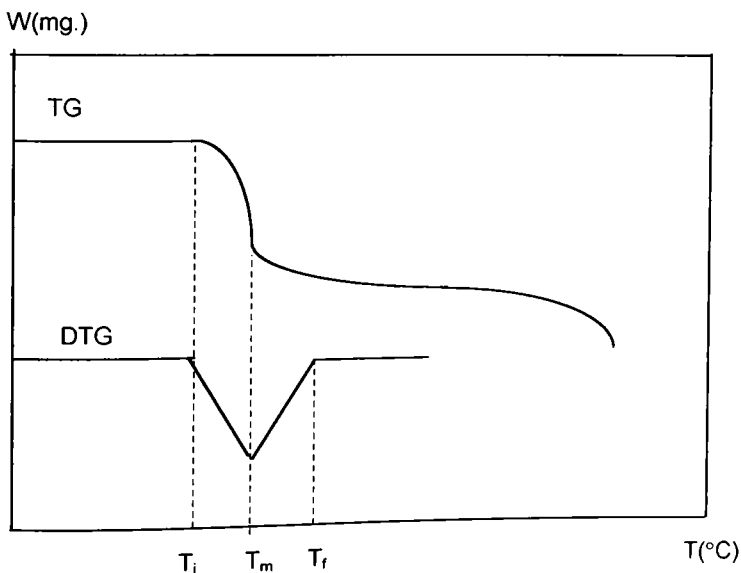


Figura 29 - Termogravimetria (TG) și termogravimetria derivată (DTG)

Termogravimetria evidențiază modificările în greutate ale probei analizate. În cazul compușilor investigați (izocianați, stabilizatori și produșii lor de reacție) creșterea temperaturii are ca rezultat scăderea în greutate a probei, ca efect al descompunerii chimice a compușilor, însoțită de devolatilizarea produșilor de descompunere. Uneori

însă, pierderea în greutate este consecința volatilizării compusului (de obicei compuși cu masă moleculară mică), fără modificarea structurii sale.

Temperatura inițială de descompunere (T_i în Fig. 29) este temperatura la care apar primele pierderi în greutate. Pe măsura creșterii temperaturii, procesul de descompunere avansează : pierderi în greutate mai mari (curba T) și creșterea vitezei de descompunere (panta curbei DTG). La valoarea T_m a temperaturii viteza de descompunere este maximă (virful curbei DTG și punctul de inflexiune al curbei TG). Creșterea în continuare a temperaturii mărește pierderea în greutate a probei, dar viteza de descompunere scade treptat devenind nulă la finalul procesului de descompunere (T_f : temperatura finală, revenirea curbei DTG la linia de bază).

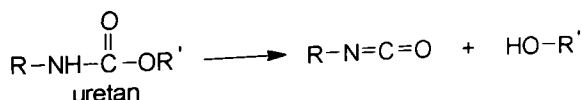
Evident, descompunerea unui produs poate avea loc în mai multe etape succesive, în diferite regiuni de temperatură. O etapă de descompunere nu implică, neapărat, existența unei singure reacții chimice responsabilă pentru descompunerea produsului. Deseori, descompunerea într-un anumit domeniu de temperatură este consecința mai multor reacții chimice, succesive sau concomitente, ceea ce complică interpretarea rezultatelor. Evident, aceeași complicație apare și la investigarea amestecurilor de compuși chimici, cum este cazul produșilor reacției izocianatilor cu stabilizatorii.

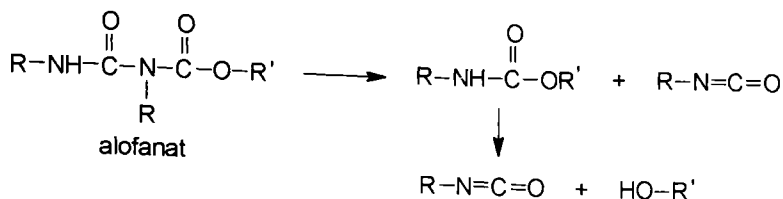
7.3.4.2. Stabilitatea termică a grupărilor uretanice și alofanat.

Produșii reacției izocianatilor cu stabilizatorii sunt compuși uretanici și alofanați ce nu conțin alte tipuri de grupări chimice (biuret, uree, izocianat) care există ca *defecte structurale* în PU comerciali.

Stabilitatea termică a produșilor sintetizați (Variantele 1-20, Cap. 7.2) este în consecință determinată de stabilitatea grupărilor uretanice și alofanat. Metodele de analiză termică au fost frecvent utilizate pentru elucidarea mecanismelor de descompunere termică a grupărilor uretanice și alofanat din diferite tipuri de PU [211-214].

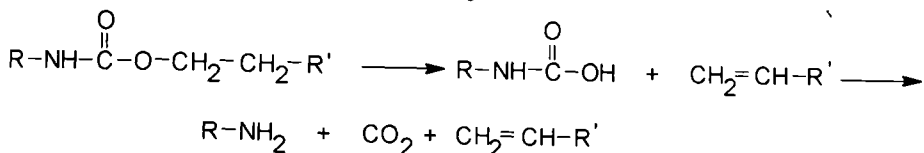
Atît în cazul grupărilor uretanice cît și la cele alofanat, descompunerea termică poate fi reversul reacției de formare a acestor grupări, respectiv disocierea în compușii inițiali (izocianatul și compusul hidroxilic) :



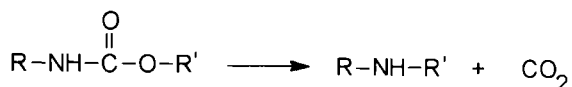


Gruparea uretanică se mai poate descompune și prin alte două mecanisme :

- descompunerea în amine primare și olefine :

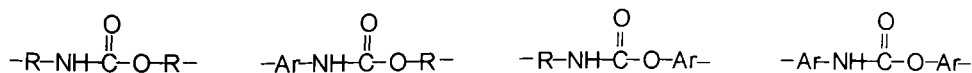


- descompunerea cu formare de amine secundare :



Grupările uretan din PU sunt în general mai stabile decât grupările alofanat. S-a stabilit că temperatura inițială de descompunere a grupărilor alofanat se situează în intervalul 120-180°C, iar a grupărilor uretanice în intervalul 150-250°C.

Temperatura la care începe descompunerea grupării uretanice (T_i) depinde foarte mult de natura substituenților din izocianati și dioli, stabilitatea maximă fiind conferită de substituenții alifatici (R), iar cea minimă de substituenții aromatici (Ar) :



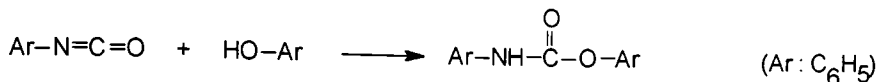
T_i : 250°C 200°C 180°C 150°C

Prođuși sintetizați prin reacția izocianatilor cu stabilizatorii sunt compuși cu masă moleculară mică, astfel că sunt de așteptat unele diferențe în privința descompunerii termice a grupărilor uretanice și alofanat față de aceleași grupări în catenele polimerilor uretanici. Fiind compuși în care ambii substituenți, proveniți din izocianati și stabilizatori, sunt aromatici, este de așteptat o labilitate termică a acestora, cu valori mici ale temperaturii inițiale de descompunere.

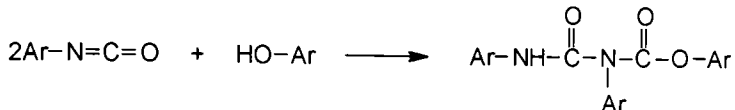
Pentru evidențierea diferențelor existente între comportarea termică a grupărilor uretanice și alofanat au fost sintetizați *compuși model*, alegându-se condiții de reacție care să favorizeze formarea preponderentă doar a unei structuri.

Astfel, prin reacția fenolului cu monoizocianatul PhI s-au obținut :

- difeniluretan (hexan, 20°C, 24 ore, raport molar PhI/ ArOH=1/1)



- trifenilalofanat (hexan, reflux, 4 ore, raport molar PhI/ArOH=2/1)



În reacția monoizocianatului PhI cu antioxidantul monofuncțional AO-1, la temperatura camerei și la raport molar PhI/AO-1=1/1, rezultă doar compusul uretanic P_{1a} (Schema 2, Cap.7.2.5.). Efectuînd însă reacția la temperatură ridicată (4 ore reflux în hexan) cu exces mare de izocianat (raport molar PhI/AO-1=3/1) se formează doar compusul alofanat P_{1b}.

Investigînd prin TG stabilitatea termică a structurilor uretanice și alofanat din compuşii model obţinuţi prin reacția PhI cu fenolul și antioxidantul fenolic AO-1, efectuată în condiții dirijate spre obținerea doar a unei structuri, nu s-au constatat diferențe semnificative (Figura 30). Producții investigați se descompun la temperaturi relativ scăzute (T_i =100-120°C) prin scindarea legăturilor carboxil din grupările uretanice și alofanat. Curba TG evidențiază o scădere rapidă în greutate a probelor pînă la 220-270°C (T_i) cînd procesul se încheie prin volatilizarea completă a compuşilor de descompunere.

Se constată totuși o ușoară diferență între structurile uretanice și alofanat, în special la producții reacției PhI cu AO-1. Descompunerea structurii alofanat începe puțin mai tîrziu decît a structurii uretanice (T_i = 120°C față de 100°C) și decurge în două etape, probabil datorită scindării succesive a legăturilor esterice și ureice substituie din gruparea alofanat.

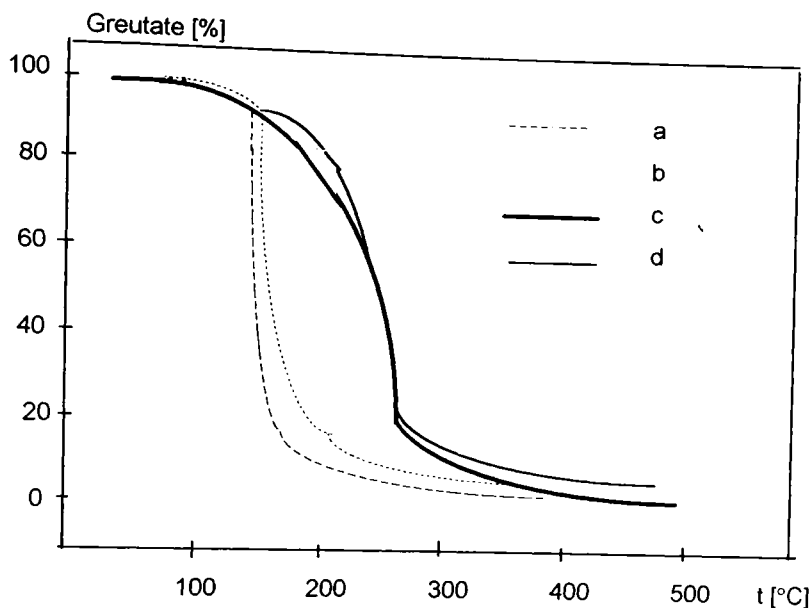


Figura 30 - Termogramele compușilor model cu structură uretanică și alofanat (100 mg, 10°C/min., aer static).

a= difeniluretan (PhI/ArOH=1/1);

b= trifenilalofanat (PhI/ArOH=2/1);

c= monouretan P_{1a} (PhI/AO-1=1/1);

d= monoalofanat P_{1b} (PhI/AO-1=3/1).

7.3.4.3 Rezultate și discuții.

Au fost analizați atât reactanții (stabilizatori și izocianați) cât și produșii de reacție ai tuturor variantelor preparative. Prezentarea tuturor termogramelor fiind imposibilă, s-a optat pentru prezentarea tabelară a rezultatelor, respectiv pentru indicarea pierderilor în greutate la diferite temperaturi, atât la izocianați, stabilizatori și catalizator (Tabelul 26) cât și la produșii de reacție (Tabelul 27).

În privința antioxidanților și fotostabilizatorilor datele obținute evidențiază dependența stabilității termice de structura chimică a compușilor (Tabelul 26). Astfel, în seria de antioxidanți AO-1, AO-2, AO-3, AO-4, temperatura inițială T_i crește, iar pierderile în greutate scad cu creșterea masei moleculare. La extremitățile acestei serii se situează

antioxidantul volatil AO-1 (15% pierdere în greutate la 200°C) și antioxidantul AO-4 (primele pierderi în greutate apar de abia la 300 °C).

Tabelul 26 - Analiza termică a reactanților.

| Reactanți | Masa molec | Pierdere în greutate [%] la temperatura [°C] | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|--|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| MDI | 238 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 4 | 23 | 44 | 44,5 | 44,9 | 45,5 |
| AO-1 | 220 | 0 | 0,3 | 1,6 | 5,5 | 15 | 80 | 99,6 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AO-2 | 236 | 0 | 0 | 0,5 | 1,3 | 3,5 | 23 | 37 | 66,5 | 81 | 84,5 | 88 |
| AO-3 | 531 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 10,5 | 70 | 96 | 98 |
| AO-4 | 1178 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 4,5 | 47 | 75 | 84,3 |
| UVA-1 | 228 | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 1,3 | 5 | 25 | 95 | 95,8 | 96 | 96 |
| UVA-2 | 214 | 0 | 0 | 0 | 0,3 | 0,5 | 3 | 13 | 54 | 93 | 93,5 | 94,5 |
| UVA-3 | 326 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 19 | 90 | 97 | 98 |
| HALS-1 | 152 | 0 | 0,9 | 4 | 13 | 38 | 97,8 | 98 | 98 | 98 | 98 | 98 |
| DABCO | 112 | 12 | 36 | 71 | 97,3 | 97,5 | 98,3 | 98,8 | 99,1 | 99,3 | 99,6 | 99,6 |

În cazul absorberilor UV (derivați ai 2,4-dihidroxibenzofenonei la care stabilitatea termică depinde de natura substituentului hidrogenului grupei 4-hidroxi) temperatura inițială T_i crește, iar pierderile în greutate scad în seria UVA-1, UVA-2, UVA-3 (-OCH₃, -OH, -OC₈H₁₇).

Ca și antioxidantul AO-1, fotostabilizatorul HALS-1 (compus cu masă moleculară mică) este volatil, primele pierderi în greutate apărând deja la 125°C (Tabelul 26).

Izocianații PhI (P.f.=62-64°C) și TDI (P.f.=112-114°C) sunt produși lichizi cu puncte de fierbere relativ scăzute, astfel că aplicarea TG nu are sens. Izocianatul MDI este un compus solid stabil termic, primele pierderi în greutate apărând doar la 200°C. Catalizatorul DABCO, deși solid (P.t.=159,8°C) este un produs volatil (P.f.=174°C), după cum rezultă și din alura curbei TG (Tabelul 26).

Catalizatorul DBSnDL este lichid cu punct de fierbere relativ scăzut (Tab. 15, Cap. 7.2.1) astfel că nu se justifică utilizarea TG.

Tabelul 27 - Analiza termică a produșilor de reacție majoritari.

| Varianta preparativă | Raport molar reac-tanți | Pierderea în greutate [%] la temperatura [°C] | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| 1a | PhI/AO-1=1/1 | 0 | 2 | 5 | 11 | 20,5 | 60 | 97,3 | 97,8 | 98 | 98 | 98,4 |
| 1b | PhI/AO-1=1/1 | 0 | 0 | 0,5 | 6,5 | 11 | 45 | 99,2 | 99,8 | 99,9 | 99,9 | 100 |
| 1c | PhI/AO-1=1/1 | 0 | 0 | 0,6 | 7 | 12 | 26,5 | 42,6 | 49 | 65 | 99,3 | 100 |
| 2a | PhI/AO-2=1/1 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 3 | 39,5 | 48,5 | 71 | 82,3 | 84,5 | 87,3 |
| 2b | PhI/AO-2=2/1 | 0 | 0,5 | 7 | 18 | 21,5 | 34 | 52 | 77,5 | 89,5 | 91,3 | 93 |
| 2c | PhI/AO-2=2/1 | 0,3 | 4 | 13,3 | 18 | 21 | 31,5 | 47,5 | 75 | 88,3 | 90 | 92,5 |
| 2d | PhI/AO-2=2/1 | 0 | 0,8 | 1,8 | 7 | 12,5 | 25 | 40 | 69 | 81,3 | 83 | 87,5 |
| 3 | PhI/AO-3=1/1 | 1,9 | 2,6 | 3 | 5,5 | 6,4 | 18,5 | 40,5 | 54 | 80,5 | 86 | 89 |
| 4 | PhI/AO-4=4/1 | 0 | 0,2 | 0,3 | 0,9 | 1,5 | 8,5 | 20 | 36,5 | 60,5 | 67 | 82 |
| 5 | PhI/UVA-1=1/1 | 1 | 1,5 | 2 | 4 | 7,5 | 27,5 | 54 | 89,5 | 92,3 | 92,8 | 93,6 |
| 6a | PhI/UVA-2=2/1 | 0 | 0 | 1,5 | 4,9 | 10,5 | 34 | 47 | 73 | 92 | 93 | 94,3 |
| 6b | PhI/UVA-2=2/1 | 0,6 | 1,8 | 5,5 | 11 | 20,5 | 39,5 | 51,5 | 73 | 82 | 83,5 | 85 |
| 8a | PhI/HALS-1=1/1 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 1 | 15 | 99 | 99,7 | 99,9 | 100 | 100 |
| 8b | PhI/HALS-1=1/1 | 0,2 | 0,8 | 1 | 1,5 | 3 | 18 | 98,3 | 98,8 | 99 | 99 | 99,5 |
| 9 | MDI/AO-1=1/1 | 1 | 3 | 7 | 13,5 | 22,5 | 38,5 | 45 | 58 | 60 | 63 | 67,5 |
| 10 | MDI/AO-2=1/1 | 1,5 | 3 | 4 | 4,2 | 4,5 | 6 | 19,5 | 45 | 64 | 68,5 | 72 |
| 11 | MDI/UVA-1=1/1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 31 | 68 | 72,2 | 76,5 | 78 |
| 12 | MDI/UVA-2=1/1 | 0 | 0 | 0,2 | 0,6 | 1 | 4 | 25 | 29 | 32,5 | 36,5 | 40 |
| 13 | MDI/UVA-3=1/2 | 1 | 1,5 | 2,5 | 2,8 | 3 | 4,2 | 11 | 30,8 | 37 | 62,5 | 68,8 |
| 14 | MDI/HALS-1=1/2 | 1 | 4,5 | 6,6 | 8 | 9,5 | 17,5 | 59 | 69 | 70,6 | 73 | 75,5 |
| 15 | TDI/AO-1=1/2 | 1,14 | 2,85 | 5,56 | 8 | 9,28 | 15,7 | 37,8 | 57,1 | 61,2 | 66,8 | 72,8 |

Tabelul 27 - Analiza termică a produșilor de reacție majoritari- continuare

| | | | | | | | | | | | | |
|----|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 16 | TDI/AO-2=1/2 | 1,3 | 1,9 | 2,5 | 4,5 | 6 | 14,5 | 30,5 | 57,5 | 68,5 | 72,4 | 76 |
| 17 | TDI/UVA-1 =1/2 | 0 | 0,3 | 1 | 2,5 | 4,5 | 19,5 | 58,5 | 83,5 | 87 | 88,3 | 90 |
| 18 | TDI/UVA-2 =1/1 | 1,3 | 1,5 | 2 | 2,9 | 4,5 | 14 | 30,5 | 45,5 | 53 | 56 | 59,5 |
| 20 | TDI/HALS-1 =1/2 | 1,2 | 1,5 | 2,3 | 2,9 | 3,5 | 11,5 | 73 | 80,9 | 84 | 86,9 | 89,2 |

În majoritatea cazurilor reacția izocianaților cu stabilizatorii formează un amestec de diferiți compuși chimici de tip uretanic și alofanat (Cap.7.2.5), evidențiat fără dubii de analiza produșilor de reacție prin RP-HPLC (Cap.7.3.3). De aceea, interpretarea rezultatelor analizei termice (Tabelul 27) este dificilă.

În funcție de natura reactanților și a condițiilor de sinteză se constată variații semnificative ale stabilității termice a compușilor investigați (valorile T_i , T_m și pierderile în greutate). În general, descompunerea are loc în două etape, prima fiind atribuită scindării legăturilor uretanice și alofanat, iar a doua volatilizării / descompunerii stabilizatorului *regenerat* prin scindarea acestor legături.

Pawelka și Habieker [215] investighează stabilitatea termică a unor antioxidanți fenolici cu masă moleculară mare, modificați prin adiția izocianaților (PhI, MDI, TDI). Temperatura de scindare a legăturii uretanice (T_m din primul vîrf al curbei DTG) se situează în domeniul 160-220°C, în funcție de structura antioxidantului *modificat* (conținînd legături uretanice).

Rezultatele studiului efectuat demonstrează, de asemenea, labilitatea termică a grupărilor uretanice și alofanat din produșii sintetizați.

În funcție de condițiile de sinteză, produșii de reacție ai PhI cu AO-1 sunt constituiți fie doar din compusul uretanic P_{1a} , fie din amestecul acestuia cu compusul alofanat P_{1b} .

Prezența în amestec a compusului alofanat (30-60% P_{1b}) este evidențiată de alura curbelor TG: descompunere în două trepte ce începe la temperatură puțin mai mare decît descompunerea într-o singură etapă a compusului uretanic P_{1a} (Figura 30c,d și Figura 31).

Scăderea ponderii compusului uretanic P_{1a} deplasează spre valori din ce în ce mai mari ale temperaturii descompunerea avansată a produsului.

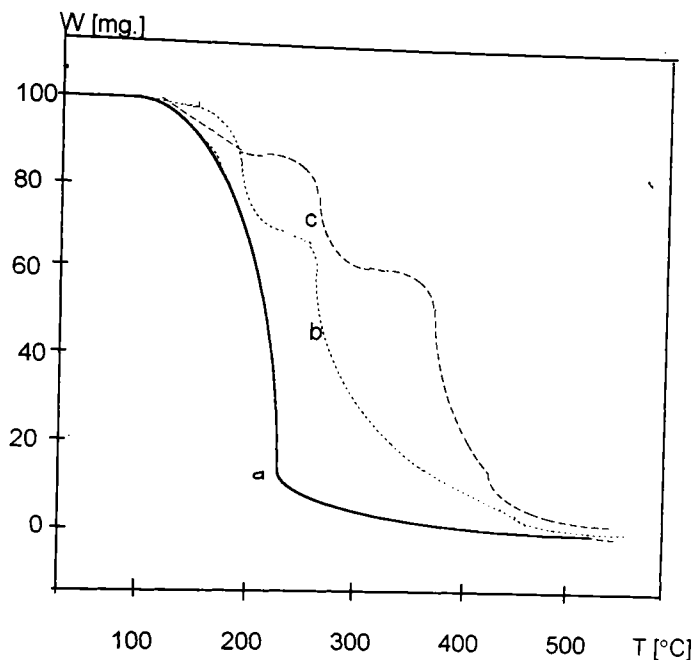


Figura 31 - Termogramele produselor reacției Phi/AO-1=1/1

- a) Varianta 1a (98,0% P_{1a})
- b) Varianta 1b (59,1% P_{1a} + 40,9 % P_{1b})
- c) Varianta 1c (32,6% P_{1a} + 64 5 % P_{1b})

La reacțiile Phi cu antioxidantul bifuncțional AO-2 apar mai mulți produși de reacție (monouretanici, diuretanici, monoalofanat, dialofanat, etc.) ponderea fiecăruia în amestec conducând la modificări ale alurii termogramelor. În cazul variantelor 2a, 2b, 2c și 2d termogramele produșilor de reacție indică o stabilitate termică mai ridicată a produșilor variantei 2a comparativ cu celelalte trei variante (Tabelul 27). La această variantă pierderea în greutate începe în mod semnificativ la 200°C (3%), la celelalte variante începând la 150-175°C.

În acest caz interpretarea rezultatelor TG se poate realiza pe baza afirmațiilor făcute în cadrul Cap.7.3.4.2 : temperatura la care începe descompunerea grupării uretanice (T_d)

depinde foarte mult de natura substituenților din izocianat și dioli, stabilitatea maximă fiind conferită de substituenții alifatici (R), iar cea minimă de substituenții aromatici (Ar).

Prezența în proporție majoritară (49,6%) a produsului monouretanic P_{2b} (adiția grupării -NCO la -OH alcoolic) printre produșii variantei 2a conduce, datorită stabilității termice mai ridicate a grupării uretanice ce conține un rest de radical alchil, la o creștere a temperaturii inițiale de descompunere. Acesta este însoțit de produsul monouretanic P_{2a} (adiția grupării -NCO la -OH fenolic) și de cel diuretanic P_{2c} .

Scăderea ponderii produsului P_{2b} în cadrul variantelor 2b și 2c (34,2% și respectiv 47,2%), concomitent cu apariția produsului monoalofanat P_{2e} (în cadrul variantei 2c) a condus la micșorarea temperaturii inițiale de descompunere.

Creșterea foarte mică a temperaturii inițiale de descompunere în cadrul variantei 2d comparativ cu variantele 2b și 2c indică prezența unui compus de tip dialofanat (P_{2f}) cu o stabilitate termică mai bună decât a celui monoalofanat (P_{2e}), alături de cea a unuia dintre compușii monouretanici P_{2a} și P_{2b} . Deși din studiul RP-HPLC nu s-a putut afirma cu certitudine care dintre cei doi produși se află în amestecul de reacție, totuși, în urma TG se poate considera că foarte probabilă este prezența produsului monouretanic P_{2b} , care este mai stabil termic decât P_{2a} . Prezența alături de produsul P_{2b} a compusului dialofanat P_{2f} mai puțin stabil termic face ca temperatura inițială a amestecului de produși ai variantei 2d să fie inferioară celei de la varianta 2a (130°C față de 190°C).

La reacția PhI cu AO-3, datele obținute prin RP-HPLC demonstrează formarea unui singur compus monouretanic (P_{3a}). Acesta se descompune în două etape, din care prima poate fi atribuită scindării legăturii uretanice care are loc la temperaturi mult mai mici decât cele la care apar pierderile în greutate ale antioxidantului monofuncțional AO-3 ($T_i = 90^\circ\text{C}$ față de 275°C și 40,5% pierdere în greutate la 300°C față de 2%).

O comportare similară se constată și la produșii reacției PhI cu antioxidantul tetrafuncțional AO-4 : $T_i = 180^\circ\text{C}$ față de 310°C și 20% pierdere în greutate la 300°C față de 0,5%.

Aceeași comportare se întâlnește și la produșii reacțiilor PhI cu absorberii UV mono-și bifuncționali. Astfel, prima etapă de descompunere a produșilor reacției PhI cu absorberul UV monofuncțional UVA-1 are loc la temperaturi mai mici decât la UVA-1 ($T_i = 100^\circ\text{C}$ față de 175°C) și poate fi atribuită scindării legăturilor uretanice și alofanat din compușii corespunzători (P_{5a} și P_{5b}).

Deși produșii reacției PhI cu absorberul UV bifuncțional UVA-2 au o comportare similară cu cei din varianta precedentă (stabilitate termică mai mică decât la UVA-2 care are $T_i = 210^\circ\text{C}$) se constată totuși unele mici deosebiri : $T_i = 135^\circ\text{C}$ în cazul amestecului de

compuşii monouretanici P_{6a} şi P_{6b} şi $T_i = 112^\circ\text{C}$ în cazul apariţiei suplimentare a compusului diuretanic P_{6c} . Scăderea T_i pentru produsul diuretanic se datorează scindării termice mai uşoare a uneia din cele două grupări uretanice, lucru cauzat de prezenţa în structura produsului a celei de-a doua grupări uretanice ce exercită influenţe electronice favorabile acestui proces.

În cazul produşilor reacţiei PhI cu FS bifuncţional HALS-1 se constată o comportare diferită. HALS-1, fiind un compus uşor volatil ($T_i = 129^\circ\text{C}$) prezintă o stabilitate termică inferioară celei pe care o au produşii de reacţie. Descompunerea termică a amestecului produşilor P_{8a} , P_{8b} şi P_{8c} decurge în două etape: în prima are loc scindarea grupării uretanice din P_{8a} şi P_{8b} , iar în a doua se scindează gruparea ureică din P_{8b} şi P_{8c} . Gruparea ureică are $T_i = 180\text{-}260^\circ\text{C}$, comparativ cu gruparea uretanică ce are $T_i = 150\text{-}250^\circ\text{C}$ [211-214]. Prezenţa compusului ureic P_{8c} (12,2%) şi ureo-uretanic P_{8b} (15%) alături de cel uretanic P_{8a} (72,7%) în cadrul amestecului de produşi al variantei 8a produce o deplasare a T_i spre valori mai ridicate (200°C). Scindările acestor grupări au loc la temperaturi mult mai mici decât cele la care apar pierderile în greutate ale FS bifuncţional HALS-1 (18% la 250°C comparativ cu 97,8%).

Comportarea TG a produşilor reacţiilor izocianatului bifuncţional MDI cu stabilizatorii mono- şi bifuncţionali este în toate cazurile aceeaşi: descompunerea se produce în două etape, din care prima poate fi atribuită scindării legăturilor uretanice ce decurge la temperaturi mult mai mici decât cele la care apar pierderile în greutate ale stabilizatorului. În aceste variante se întâlnesc amestecuri de compuşii monouretanici, diuretanici, monoalofanat şi dialofanat. De regulă, scindarea grupelor diuretanice sau dialofanat se produce succesiv. Stabilitatea termică mai redusă a produşilor de reacţie decât a materiilor prime din care provin se reflectă în T_i mai mici şi pierderi de greutate mai mari. Astfel, chiar şi-n cazul reacţiei MDI cu FS bifuncţional volatil HALS-1 se constată că $T_i = 100^\circ\text{C}$ a amestecului de compuşii monouretanici P_{14a} şi diuretanici P_{14b} este inferioară celor ale materiilor prime ($T_i = 200^\circ\text{C}$ pentru MDI şi $T_i = 129^\circ\text{C}$ pentru HALS-1). De asemenea, la 250°C pierderea în greutate a compuşilor rezultaţi variază între 4% şi 38,5%, spre deosebire de MDI la care este de 4%, UVA-2 la care este de 3% şi UVA-3 la care nici nu are loc.

Instabilitatea termică cea mai ridicată se întâlneşte la produşii reacţiilor diizocianatului TDI cu stabilizatorii mono- şi bifuncţionali. Exceptînd $T_i = 150^\circ\text{C}$ înregistrată în cazul amestecului de compuşii monouretanici P_{17b} şi P_{17c} , în toate celelalte variante $T_i < 150^\circ\text{C}$. Cea mai scăzută valoare ($T_i = 75^\circ\text{C}$) corespunde amestecului de compuşii monouretanici

P_{20a} și P_{20b} rezultați din reacția TDI cu HALS-1, lucru ce poate fi explicat prin prezența ciclului piperidinic în apropierea grupării uretanice. De asemenea, pierderea în greutate la 300°C se situează la aceste variante între 30,5% și 73%, spre deosebire de unii stabilizatori (AO-2, UVA-1, UVA-2) la care se situează între 13% și 37% și de alții mai instabili termic (AO-1 și HALS-1) la care sunt între 99,6% și 98%.

Din studiul descompunerii termice a compușilor model sintetizați din izocianați mono- și bifuncționali cu stabilizatori mono-, bi- și tetrafuncționali se desprind următoarele concluzii :

- grupările uretanice și alofanat au o stabilitate termică mai redusă decît a celorlalte grupări existente în reactanți ;
- scindarea termică a legăturilor uretanice și alofanat are loc , cu mare probabilitate , ca o reacție inversă formării acestora, cu regenerarea stabilizatorului ;
- dacă compusul conține două grupări uretanice sau alofanat scindarea acestora are loc succesiv ;
- stabilitatea termică a grupării uretanice este mai mare dacă substituenții care se leagă de ea sunt alifatici.

Deși reacția dintre izocianații și stabilizatorii *monofuncționali* comerciali decurge cu randamente mici (sub 12%) ea poate să aibă loc și în condițiile de sinteză a PU utilizate în practică (Cap.8). Labilitatea termică a grupelor uretanice și alofanat prin care stabilizatorul este legat de catenele PU intervine în acele aplicații în care temperatura depășește temperatura de scindare a acestor legături. Astfel, la fabricarea blocurilor de spumă PU flexibilă, dificila eliminare a căldurii de reacție conduce la creșterea temperaturii în interiorul blocului și degradarea polimerului (fenomenul de *scorching*). Utilizarea AO diminuează consecințele acestui fenomen. În condițiile de temperatură existente legătura antioxidant-polimer se poate scinda cu regenerarea AO. Aceeași comportare s-ar manifesta și la AO *reactivi* (bifuncționali).

La stabilizarea de lungă durată a polimerului, în timpul utilizării acestuia, nu se atinge însă temperatura de scindare a grupelor uretanice și alofanat, astfel că eficiența stabilizatorului este determinată, în cea mai mare măsură, de permanența acestuia în matricea PU (Cap.8).

7.4. Concluzii

- Reacțiile grupei -OH din stabilizatori cu grupa -NCO din izocianati formează grupări uretanice și alofanat, ponderea acestora depinzând de natura reactanților și de condițiile de sinteză.

- Indiferent de natura reactanților și de condițiile de reacție (raport molar al reactanților, temperatură, solvent, catalizator) este favorizată formarea structurilor uretanice care sunt prezente în toate variantele preparative.

- Desfășurarea sintezelor la temperatura camerei nu favorizează formarea structurilor alofanat, în schimb cele care au loc la temperaturi ridicate favorizează formarea acestor structuri, astfel că numărul produșilor de reacție crește.

- Randamentele de reacție sunt foarte mari la PhI (max.92,7%) datorită reactivității grupării -NCO atașate unui nucleu aromatic. La diizocianati (MDI și TDI) randamentele sunt mai mici (max.91%, respectiv 79,3%), cele două grupe -NCO reacționează succesiv, prima grupă implicată în sinteză (para în cazul TDI) având reactivitate mai mare decât gruparea -NCO reziduală.

- Reactivitatea grupei -OH alcoolice din AO bifuncțional este superioară celei fenolice împiedecată steric din AO monofuncțional sau bifuncțional, la fel ca și reactivitatea grupării -OH din poziția 4 a FS de tip benzochinonic față de gruparea -OH din poziția 2, precum și-a grupării -OH din FS piperidinic față de gruparea -NH-. Aceste grupări -OH reactive suplimentare au o reactivitate mărită față de cele -OH sau -NH- cu efect stabilizator.

- Numărul de produși de reacție este mai ridicat atunci când se lucrează cu rapoarte molare ce asigură un exces de grupe -NCO sau grupe reactive ale stabilizatorului (-OH, -NH-) datorită formării compușilor alofanat și-a participării la reacție chiar și-a unor grupări funcționale mai puțin reactive.

- Utilizarea unui catalizator mai activ (DBSnDL) favorizează desfășurarea unui număr mai mare de reacții paralele ce conduc la obținerea unui număr sporit de compuși în produsul de reacție.

- Timpul mai lung de reacție favorizează, de asemenea, desfășurarea mai multor reacții paralele care au drept rezultat obținerea unui număr mai mare de compuși individuali.

- Cu cât funcționalitatea reactanților este mai mare cu atât și posibilitatea formării de compuși cu grupe funcționale multiple sau mixte (monouretanice, diuretanice, monoalofanat, dialofanat, uretan-ureice, uretan-alofanat) este mai mare.

- Stabilitatea termică a produșilor este inferioară celei a reactanților datorită labilității termice a grupărilor uretanice și alofanat a căror scindare are loc, cu mare probabilitate, ca o reacție inversă a sintezei, cu regenerarea stabilizatorului.

- Spectrele de absorbție UV ale produșilor de adiție a izocianatilor la absorberii UV nu diferă semnificativ de spectrele UV ale acestora, astfel că produșii sintetizați păstrează calitatea de absorberi ai radiațiilor UV în domeniul lungimilor de undă de interes practic în fotostabilizare (200-400 nm).

Concluziile enunțate sunt utile în abordarea legării chimice a AO și FS în macromolecula PU.

8. LEGAREA CHIMICĂ A ANTIOXIDANȚILOR ȘI FOTOSTABILIZATORILOR ÎN MACROMOLECULA POLIURETANILOR

8.1 Introducere

Studiul reacțiilor izocianaților cu stabilizatori mono- și bifuncționali (Cap.7.2.2) a elucidat aspectele legate de reacția grupărilor -NCO cu grupările -OH și -NH- la compuşii model. Este de aşteptat ca aceste reacții să aibă loc și în timpul sintezei PU la adăugarea stabilizatorilor. De asemenea, este de aşteptat ca stabilizatorii reactivi (care conțin o grupare funcțională suplimentară față de cea cu efect de stabilizare) să fie înglobați în PU într-o proporție mai mare decât stabilizatorii uzuali (ce conțin numai o grupare funcțională cu proprietăți stabilizante). Acest lucru este reflectat de randamentele de reacție mai mari întâlnite la compuşii model obținuți din stabilizatori reactivi (Variantele 2a,2b, 2c, 2d,6a,6b, 8a, 8b, 10, 12, 14, 16, 18, 20; Tab. 20; Cap.7.3).

În vederea studierii legării chimice a AO și FS în macromolecula PU s-au parcurs următoarele etape :

- sinteza PU nestabilizat ;
- sinteza PU stabilizat *aditiv* ;
- sinteza PU stabilizat *reactiv* ;
- determinarea conținutului de stabilizator legat chimic în structura PU ;
- îmbătrânirea accelerată a PU ;
- evaluarea unor proprietăți fizico-mecanice a PU.

8.2. Sinteza poliuretanilor stabiliizați.

Pentru a putea compara eficacitatea stabilizării *reactive* cu cea a stabilizării *aditive* este necesar să se sintetizeze același tip de PU (duromer, elastomer microcelular, spumă, lac, adeziv, etc.) folosind aceleași materii prime : polioli (polieteric sau poliesteric), extender de lanț (diol sau diamină), agent de expandare (apă sau freon), catalizator (amină sau compus organo-metalic) și condiții identice de sinteză (raport molar, temperatură, timp, etc.).

În vederea realizării acestui studiu s-a ales, dintre toate tipurile de PU, varianta elastomerilor microcelulari utilizați pentru obținerea tălpilor de încălțăminte de tip sport injectate direct pe fețe. Alegerea s-a făcut pe considerentul că elastomerii PU

microcelulari de acest tip sunt supuși unei degradări atât termooxidative cât și fotooxidative, ceea ce reclamă realizarea unei stabilizări corespunzătoare.

În ceea ce privește alegerea stabilizatorilor, aceasta s-a făcut în așa fel încât stabilizatorul *reactiv* să aibă o structură similară cu cea a stabilizatorului *aditiv*, dar cu o grupă -OH reactivă în plus.

Pentru a putea compara stabilizarea *reactivă* cu cea *aditivă* s-au ales două perechi de stabilizatori cu structuri asemănătoare :

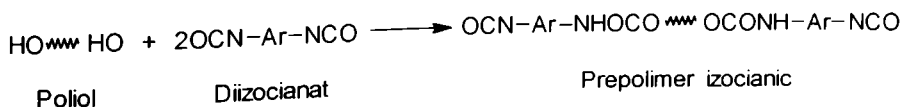
- antioxidantul monofuncțional AO-1 și bifuncțional AO-2 ;
- absorberul UV monofuncțional UVA-1 și bifuncțional UVA-2.

Stabilizatorul monofuncțional (Stab. -OH) poate intra în catena PU prin intermediul grupării -OH împiedecată steric. Legarea se poate face doar la capătul catenei, randamentul reacției fiind însă mic. Evident că este de așteptat ca stabilizatorul bifuncțional (HO-Stab-OH) să aibă un grad mai mare de legare în macromolecula PU, aceasta realizându-se preferențial tot la capătul catenei, însă cu randamente mari. Stabilizatorul bifuncțional se leagă în structura PU cu precădere prin intermediul grupării -OH *adițională*. Legarea prin intermediul grupării -OH cu efect de stabilizare este puțin probabilă. Tot puțin probabilă este legarea stabilizatorului bifuncțional în interiorul macromoleculei PU (ca extender de lanț) datorită reactivității scăzute a grupării -OH împiedecată steric, ce prezintă proprietăți stabilizante. Printr-o legare de acest fel stabilizatorul și-ar pierde rolul de stabilizare.

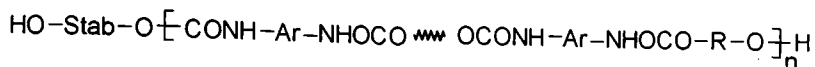
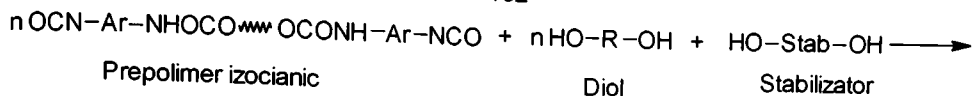
S-au sintetizat trei tipuri de PU :

- nestabilizat ;
- stabilizat *aditiv* cu stabilizator monofuncțional (AO-1 și UVA-1) ;
- stabilizat *reactiv* cu stabilizator bifuncțional (AO-2 și UVA-2).

O schemă de principiu a ultimei variante (în care se utilizează un stabilizator bifuncțional) este cea în care, în prima etapă, se formează prepolimerul izocianic :



În etapa următoare acesta reacționează cu extenderul de lanț (diol) și cu stabilizatorul:



Elastomer PU stabilizat *reactiv*

Pentru sinteza PU s-au utilizat următoarele materii prime :

- a) Componenta poliolică : poliadipat de 1,4-butandiol și monoetilenglicol(PABE) obținut prin poliesterificarea acidului adipic cu 1,4-butandiol și monoetilenglicol (raport molar 1 : 0,75 : 0,37, 180-220°C, 30 mmHg, 12h ; $\rho_{40^\circ\text{C}}=1,16 \text{ g/cm}^3$; $I_{\text{OH}}=59,14 \text{ mg KOH/g}$; $I_{\text{Ac}}=1,22 \text{ mg KOH/g}$; $\% \text{H}_2\text{O}=0,069$; $\eta_{40^\circ\text{C}}=437 \text{ m Pa}\cdot\text{s}$);
- b) Extender de lanț : 1,4-butandiol (1,4-BD) (umiditate sub 200ppm);
- c) Agent de expandare : apa ;
- d) Componenta izocianică : prepolimer izocianic (SP-1) obținut prin reacția MDI cu PABE (raport molar 1,5 : 1, 60-70°C, 4 h ; $\rho_{40^\circ\text{C}}=1,19 \text{ g/cm}^3$; $\eta=485 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; $\% \text{NCO}= 16,88$) ;
- f) Stabilizatori : antioxidant monofuncțional (AO-1), bifuncțional (AO-2) ; absorber UV monofuncțional (UVA-1), bifuncțional (UVA-2) (Tab.15, Cap.7.2.1.).

Pentru sinteza elastomerului PU microcelular s-a utilizat modul de lucru în topitură, varianta cu prepolimer izocianic. În acest scop s-au folosit rețeturile din Tabelul 28.

Tabelul 28 - Rețeturile de sinteză ale poliuretanilor.

| Materia primă | UM | Varianta preparativă | | | | |
|---------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | PU-1 | PU-2 | PU-3 | PU-4 | PU-5 |
| PABE | moli | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1,4 - BD | moli | 3,22 | 3,22 | 3,22 | 3,22 | 3,22 |
| Apă | moli | 0,322 | 0,322 | 0,322 | 0,322 | 0,322 |
| DABCO | mmoli | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 3,8 |
| AO-1 | moli | - | 0,189 | - | - | - |
| AO-2 | moli | - | - | 0,189 | - | - |
| UVA-1 | moli | - | - | - | 0,189 | - |
| UVA-2 | moli | - | - | - | - | 0,189 |
| SP-1 | moli | 4,542 | 4,731 | 4,920 | 4,731 | 4,920 |

Numărul de moli de SP-1 este diferit în varianta PU-1 față de PU-2 și PU-4, respectiv PU-3 și PU-5 deoarece s-a ținut cont și de grupările -OH din stabilizator, pe lângă cele din polioli, extender de lanț și agent de expandare, care în toate variantele sunt egale. Deci toate aceste recepturi sunt calculate la un raport stoichiometric al reactanților.

Operațiile care s-au efectuat în cadrul modului de lucru au fost următoarele :

Pregătirea materiei prime pentru sinteză

S-a realizat spălarea matriței cu dimetilformamidă și cu clorură de metilen, ștergerea și demularea cu un demulant siliconic, iar în final termostatarea la 40°C.

Condiționarea componentei poliolică.

S-a făcut prin dozarea (800gr), conform recepturii de lucru, a polioliului, a extenderului de lanț, a agentului de expandare, a catalizatorului și, după caz, a stabilizatorului. Apoi s-a realizat omogenizarea timp de 15 minute cu un agitator de laborator avînd turația de 300 rot. / min.

Dozarea amestecului de reacție, omogenizarea și turnarea acestuia în matriță.

Într-un vas de polietilenă s-a cîntărit cantitatea necesară de componentă poliolică, iar apoi, peste aceasta, s-a adăugat cantitatea corespunzătoare (conform variantei de sinteză) din componenta izocianică. Ambele componente au fost menținute în prealabil în etuvă la 40°C și au fost omogenizate printr-o agitare energetică. Depozitarea s-a făcut în vase închise cît mai etanș pentru a împiedeca pătrunderea umidității din atmosferă.

Amestecul de reacție dozat s-a omogenizat timp de 20-25 secunde cu ajutorul unui agitator de laborator cu o turație de 2000 rot./min., iar apoi s-a turnat în matriță cantitatea necesară de elastomer PU microcelular. După turnare s-a închis etanș matrița și s-a înclinat în poziția adecvată eliminării gazelor rezultate din reacție.

Maturarea PU în matriță.

După turnare, amestecul de reacție a fost menținut în matriță timp de 15-20 minute în vederea definitivării reacțiilor (timp de maturare), iar apoi, PU obținut s-a depozitat 24 de ore înainte de efectuarea evaluării proprietăților fizico-mecanice.

S-au obținut epruvete cu dimensiunile 400x400x6 mm (50 bucăți pentru fiecare variantă de PU stabilizat și 100 bucăți pentru PU nestabilizat.

8.3. Determinarea conținutului de stabilizator legat chimic.

Principiul metodei de determinare a conținutului de stabilizator legat chimic în macromolecula PU constă în realizarea extracției solid-lichid în aparatul Soxlet, utilizînd un solvent în care stabilizatorul este ușor solubil și determinarea apoi (pe baza unor

curbe de etalonare, cu ajutorul spectroscopiei UV) a conținutului de stabilizator nelegat chimic. Conținutul de stabilizator legat chimic se calculează făcând diferența între conținutul inițial din PU și conținutul din extract. Prin această metodă este extras cu ajutorul solventului numai stabilizatorul *aditiv*, cel *reactiv*, datorită legării chimice de structura PU, neputând fi desprins de către solvent.

Pentru a compara stabilizarea *aditivă* și cea *reactivă* a elastomerilor PU microcelulari a fost necesară realizarea prealabilă a unei îmbătrîniri artificiale accelerate. Astfel, cîte 50 de epruvete din variantele PU-1, PU-2 și PU-3 (nestabilizată + stabilizate cu AO ; Tab.28) au fost supuse procesului de îmbătrînire artificială accelerată prin menținere în etuvă la 120°C, în atmosferă normală, timpi variabili, în ideea urmăririi în timp a modificării proprietăților fizico-mecanice și a concentrației stabilizatorului.

De asemenea, cîte 50 de epruvete din variantele PU-4 și PU-5 (nestabilizată + stabilizate cu FS ; Tab.28) au fost supuse unei îmbătrîniri artificiale accelerate cu ajutorul unui aparat XENOTEST model 150 (Germania) care asigură un ciclu de 25 minute radiații UV și 5 minute ploaie artificială.

După o prealabilă mărunțire pînă la faza de pulbere a elastomerului PU microcelular din variantele preparative PU-2, PU-3, PU-4 și PU-5 s-a realizat extracția cu aparatul Soxlet. S-a folosit ca fază lichidă alcoolul etilic deoarece stabilizatorii cu care s-a lucrat (AO-1, AO-2, UVA-1 și UVA-2) sunt solubili, în schimb PU este insolubil. În cadrul fiecărei variante s-au refluxat inițial, cîte 3 ore, 20 gr PU și 50 ml alcool etilic și s-a filtrat.

Apoi s-au adăugat peste cele 20 gr PU încă 50 ml alcool etilic, s-a refluxat încă 3 ore și s-a filtrat peste filtratul primei șarje. În final s-a adus la semn în balon cotat de 100 ml cu alcool etilic.

Determinarea conținutului de stabilizator legat chimic în macromolecula PU s-a efectuat cu ajutorul spectroscopiei UV-VIZ, utilizînd un aparat SPECORD UV-VIS. În prealabil s-au trasat curbele de etalonare pentru toți stabilizatorii :

$$E = f \cdot c$$

unde : E= extincția ;

f= factor caracteristic fiecărui stabilizator ;

c= concentrația stabilizatorului (g/100ml).

Evaluările s-au realizat folosind o cuvă de 1cm, domeniul de lucru fiind 238-333 nm. Maximele de absorbție pentru stabilizatori sunt în domeniul 274-277 nm, iar compensarea s-a efectuat cu alcool etilic.

Spectroscopia UV-VIZ a permis determinarea concentrației stabilizatorului în anumite etape ale experimentului, valoarea acesteia reflectînd gradul de legare chimică al

stabilizatorului în macromolecula PU. Metoda utilizată permite determinarea cantității de stabilizator extras din PU care reprezintă stabilizatorul nelegat chimic. Prin diferență față de cantitatea inițială se determină cantitatea (respectiv concentrația) de stabilizator legat chimic în structura PU. Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 29.

Tabelul 29 - Legarea chimică a stabilizatorului în poliuretan.

| Varianta preparativă | Stabilizator legat chimic | |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------|
| | Concentrație [%] | Randament [%] |
| PU-2 | 0,055 | 27,5 |
| PU-3 | 0,195 | 97,5 |
| PU-4 | 0,044 | 22,0 |
| PU-5 | 0,193 | 96,5 |

Concentrația inițială a stabilizatorului în PU a fost de 0,2%.

Valorile cuprinse în acest tabel sunt cele determinate la 24 ore de la efectuarea sintezei și ele demonstrează faptul că stabilizatorii ce conțin o grupare -OH reactivă în plus față de gruparea -OH implicată în procesul de stabilizare (AO-2 și UVA-2) asigură o legare chimică însemnată în macromolecula PU (Variantele PU-3 și PU-5).

După 1000 ore de îmbătrânire artificială accelerată nu s-a mai depistat, în filtratul nici unei variante, prezența stabilizatorilor, ceea ce arată că cei nelegați chimic în macromolecula PU s-au consumat în procesul de stabilizare. Stabilizatorii legați chimic nu pot fi puși în evidență în mod direct prin această metodă.

Pentru a demonstra cât de important este raportul molar componentă hidroxilică / componentă izocianică (în cadrul sintezei PU stabilizat) pentru legarea chimică a stabilizatorului în macromolecula PU s-au realizat încă două variante preparative PU-6 și PU-7. În acestea nu s-a ținut cont de funcționalitatea stabilizatorilor. Ele sunt similare cu variantele preparative PU-2, respectiv PU-3 (Tab.28, Cap.8.2), singura deosebire fiind numărul de moli de SP-1 : 5 moli în ambele variante (față de 4,731 în PU-2 și 4,920 în PU-3). Excesul de grupări -NCO a condus în cazul variantei PU-7 la o creștere a concentrației stabilizatorului legat de la 0,195% în varianta PU-3 la 0,1985%, respectiv o creștere a randamentului de la 97,5% la 99,25%. Creșterile acestea sunt neimportante deoarece și excesul de grupări -NCO este redus. În schimb, în cazul variantei PU-6, valoarea semnificativă a excesului de grupe -NCO (de la 4,731 moli în varianta PU-2 la 5 moli în varianta PU-6) a condus la creșterea concentrației stabilizatorului legat de la

0,055% (Varianta PU-2) la 0,155%, respectiv o creștere a randamentului de la 27,5% la 77,5%. În acest caz modificările sunt importante, dar nu sunt benefice deoarece printr-o astfel de legare a stabilizatorului monofuncțional acesta își pierde proprietățile stabilizante, lucru ce va fi reliefat în cadrul capitolului 8.4.

8.4. Determinarea eficacității stabilizării.

Realizarea unei îmbătrîniri artificiale accelerate a PU a avut ca scop redarea într-un timp mai scurt (măsurat în ore) a comportării acestora sub acțiunea intemperiiilor naturale, pentru perioade îndelungate de exploatare (luni sau ani). Pentru stabilirea efectului intemperiiilor artificiale asupra PU, epruvetele variantelor preparative au fost expuse, în condiții controlate, acțiunii următorilor factori : lumină, căldură, umiditate, curent de aer.

Deoarece rolul AO este de-a realiza o stabilizare termooxidativă corespunzătoare a PU, varianta etalon (PU-1) și variantele stabilizate cu AO (PU-2, PU-3, PU-6, PU-7) au fost supuse unui proces de îmbătrînire artificială accelerată prin menținere în etuvă la 120°C, în atmosferă normală, timpi variabili. Din fiecare variantă s-au utilizat câte 50 epruvete.

Varianta nestabilizată (PU-1) și variantele stabilizate cu FS (PU-4 și PU-5) au fost supuse unei îmbătrîniri artificiale accelerate cu ajutorul unui aparat XENOTEST model 150 (Germania) care asigură un ciclu de 25 minute radiații UV și 5 minute ploaie artificială. Și-n aceste variante s-au folosit câte 50 epruvete.

Îmbătrînirea artificială accelerată a PU s-a realizat în ideea determinării eficacității stabilizării *aditive* și *reactive* prin evaluarea modificării proprietăților fizico-mecanice în timp.

Dintre proprietățile fizico-mecanice ale elastomerilor PU microcelulari supuși procesului de îmbătrînire artificială accelerată s-au evaluat rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul 100%. Aceste caracteristici s-au determinat la intervale regulate de timp (până la 200 h din 40 în 40h, iar apoi din 30 în 30h) pe cele 50 de epruvete din fiecare variantă.

Eficacitatea stabilizării *aditive* și *reactive* a PU este demonstrată de timpii de reducere ai proprietăților cu 50% (Tabelul 30).

Modalitatea aceasta de evaluare (care este specifică variantelor în care s-au folosit AO) s-a aplicat și-n cazul variantelor în care s-au utilizat FS deoarece aprecierea vizuală a modificării culorii în funcție de timpul de expunere este subiectivă. Îngălbenirea

epruvetelor variantei PU-1 s-a realizat mult mai rapid decât a epruvetelor variantei PU-4. Epruvetele variantei PU-5 s-au îngălbenit mult mai târziu.

Tabelul 30 - Eficacitatea stabilizării *aditive* și *reactive*.

| Varianta preparativă | Timpiul de reducere a proprietăților cu 50% [h] | | |
|-----------------------------|--|----------------------------|-------------------|
| | Rez. la tracțiune | Alungirea la rupere | Modul 100% |
| PU-1 | 372 | 214 | 289 |
| PU-2 | 689 | 487 | 401 |
| PU-3 | 897 | 698 | 656 |
| PU-4 | 712 | 418 | 432 |
| PU-5 | 977 | 668 | 618 |

Timpii mai lungi de reducere a proprietăților cu 50% în cazul variantelor PU-3 și PU-5 demonstrează faptul că legarea stabilizatorului ce conține două grupări -OH în macromolecula elastomerului PU microcelular asigură menținerea acestuia un timp mai îndelungat în interiorul polimerului, ceea ce conduce la creșterea eficacității stabilizării. Aceste date atestă eficacitatea superioară a stabilizării *reactive* în comparație cu stabilizarea *aditivă*.

În cazul variantei preparative PU-6 valorile obținute pentru timpii de reducere a proprietăților cu 50% sunt apropiate de cele ale variantei nestabilizate PU-1 (396h în cazul rezistenței la tracțiune, 260h în cazul alungirii la rupere și 316h în cazul modulului 100%). Acest lucru demonstrează faptul că legarea AO-1 la capătul catenei PU anulează proprietățile stabilizatoare ale acestuia. În schimb, în cazul variantei preparative PU-7 s-au obținut valori apropiate de cele ale variantei PU-3 (876h pentru rezistența la tracțiune, 681h pentru alungirea la rupere și 679h pentru modulul 100%), ceea ce conduce la concluzia că un mic exces de grupări -NCO nu produce o legare semnificativă a grupării -OH implicată în procesul de stabilizare din structura AO-2.

Una dintre problemele pe care le ridică legarea chimică a stabilizatorului în macromolecula PU constă în faptul că are loc o modificare a structurii acestuia care poate influența într-o oarecare măsură caracteristicile fizico-mecanice ale polimerului. Deoarece concentrația stabilizatorului legat chimic în structura PU poate fi de maxim 0,2% (s-a lucrat cu un astfel de procent de stabilizator) teoretic ar trebui să nu aibă loc modificări majore ale proprietăților fizico-mecanice. Acest lucru a fost demonstrat experimental prin compararea valorilor obținute pentru rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul

100% înainte de supunerea epruvetelor procesului de îmbătrânire artificială accelerată la 24 ore de la sinteză (Tabelul 31).

Tabelul 31 - Proprietățile fizico-mecanice ale poliuretanilor la 24 ore de la sinteză.

| Proprietatea | UM | Varianta | | | | |
|-------------------------|---------------------|----------|--------|--------|--------|--------|
| | | PU-1 | PU-2 | PU-3 | PU-4 | PU-5 |
| Rezistența la tracțiune | daN/cm ² | 60,52 | 63,20 | 62,61 | 59,87 | 61,12 |
| Alungirea la rupere | % | 207,50 | 226,00 | 222,50 | 211,60 | 203,10 |
| Modul 100% | daN/cm ² | 37,38 | 40,50 | 39,17 | 36,18 | 38,57 |

Valorile relativ apropiate pentru fiecare proprietate în cazul celor cinci variante confirmă faptul că modificarea structurală în cadrul macromoleculi de PU, prin adăugarea stabilizatorului, nu schimbă substanțial proprietatea respectivă.

Așa după cum era de așteptat, în cazul variantelor PU-6 și PU-7 valorile determinate la 24 ore de la sinteză sunt apropiate de cele ale variantelor PU-1...PU-5 (58,7 și 61,6 daN/cm² pentru rezistența la tracțiune; 216,5 și 208,6 % pentru alungirea la rupere ; 35,78 și 39,18 daN/cm² pentru modul 100%), ceea ce confirmă faptul că PU nu suferă modificări structurale esențiale în urma legării chimice a stabilizatorilor în macromolecula polimerului.

8.5. Concluzii

În urma efectuării studiului privind legarea chimică a AO și FS în macromolecula PU se pot trage următoarele concluzii :

- Stabilizatorii bifuncționali prezintă randamente mai mari de legare în macromolecula PU decât cei monofuncționali .
- Stabilizatorii bifuncționali legați chimic în macromolecula PU asigură o protecție mai bună polimerului decât stabilizatorii monofuncționali înglobați fizic în acesta .
- Stabilizarea *reactivă* a PU este superioară celei *aditive* datorită persistenței mai mari a stabilizatorului bifuncțional în macromolecula polimerului .
- Legarea stabilizatorului în PU este necesar să se realizeze prin intermediul grupării funcționale suplimentare celei implicate în procesul de stabilizare, aceasta din urmă trebuind să rămână neafectată pentru a-și îndeplini rolul stabilizator .

- O stabilizare *aditivă* sau *reactivă* corespunzătoare se poate obține doar dacă se lucrează la rapoarte molare componentă hidroxilică / componentă izocianică astfel alese încât să asigure nelegarea grupării -OH stabilizante din stabilizator în macromolecula PU .
- Stabilizarea *reactivă* nu afectează în mod hotărîtor structura chimică a PU deoarece stabilizatorii se adaugă în proporții foarte reduse (sub 1% pentru AO și sub 2% pentru FS).

9. APLICAȚII POSIBILE ALE STABILIZĂRII REACTIVE A POLIURETANILOR

Concluziile desprinse din studiul reacțiilor AO și FS cu izocianați (Cap.7.4), precum și din investigarea legării chimice a stabilizatorilor în macromolecula PU (Cap.8.5) justifică utilizarea conceptului de stabilizare *reactivă* în practică. Lucrările experimentale efectuate în acest scop au selectat câteva aplicații posibile pentru diverse tipuri de PU : elastomeri microcelulari (Cap.9.1), peliculogene (Cap.9.2) și adezivi (Cap.9.3). Evident, există și alte aplicații posibile (Cap.9.4) ce așteaptă confirmarea experimentală.

9.1. Elastomeri poliuretani microcelulari

Elastomerii PU microcelulari utilizați pentru confecționarea rosturilor elastice ce se montează la podurile rutiere și-a elementelor elastice pentru șinele de tramvai, reclamă o stabilizare termo-și fotooxidativă care să permită folosirea pe o perioadă de minim 7-8 ani, în mediul ambiant, fără modificarea semnificativă a proprietăților fizico-mecanice. O astfel de stabilizare se poate obține, cel mai probabil, prin utilizarea unor amestecuri de AO și FS. În acest scop, s-au realizat în prealabil trei variante de sinteză ale elastomerului PU microcelular folosindu-se amestecuri în proporții diferite de antioxidant bifuncțional AO-2 și absorber UV bifuncțional UVA-2. Pentru a aprecia eficiența stabilizării s-a realizat și o variantă nestabilizată de elastomer PU microcelular.

Recepturile pentru sinteza celor patru variante de elastomer PU microcelular sunt redate în Tabelul 32 (caracteristicile materiilor prime au fost prezentate în Cap.8.2). Condițiile de sinteză ale PU sunt similare celor utilizate anterior (Cap.8.2).

Epruvetele cu dimensiunile 400x400x6 mm obținute au fost supuse unui proces de îmbătrânire artificială accelerată prin menținere în etuvă la 120°C, în atmosferă normală, timp de 400 ore.

Pentru evaluarea eficienței stabilizării s-a urmărit variația în timp a alungirii la rupere (Figura 32) , rezistenței la tracțiune (Figura 33) și modulului 100% (Figura 34), prin determinarea acestor proprietăți la intervale regulate de timp.

Tabelul 32 - Recepturile variantelor de elastomer PU microcelular pentru rosturi de poduri rutiere.

| Compusul | Varianta preparativă | | | |
|------------------------|-----------------------------|-------------|--------------|--------------|
| | PU-8 | PU-9 | PU-10 | PU-11 |
| Poliester PABE, % | 46,30 | 45,67 | 45,77 | 45,77 |
| 1,4- Butandiol , % | 6,94 | 6,85 | 6,86 | 6,86 |
| DABCO , % | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| Apă , % | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| Negru de fum , % | - | 0,45 | - | - |
| Oxid roșu de fier , % | - | - | 0,45 | 0,45 |
| AO-2 , % | - | 0,45 | 0,45 | 0,22 |
| UVA-2 , % | - | 0,45 | 0,22 | 0,45 |
| Semiprepolimer SP-1, % | 46,33 | 45,70 | 45,82 | 45,82 |

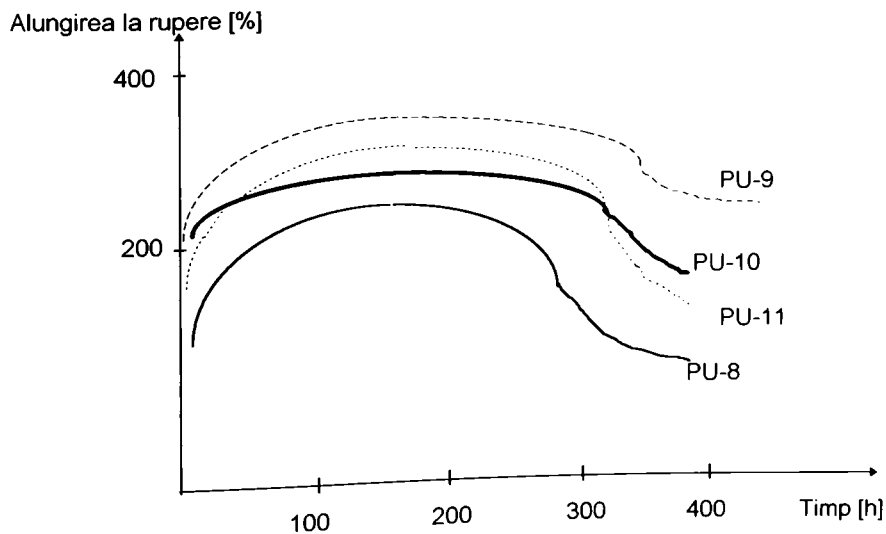


Figura 32 - Variația alungirii la rupere a PU în funcție de timpul de îmbătrânire (etuvă, 120°C).

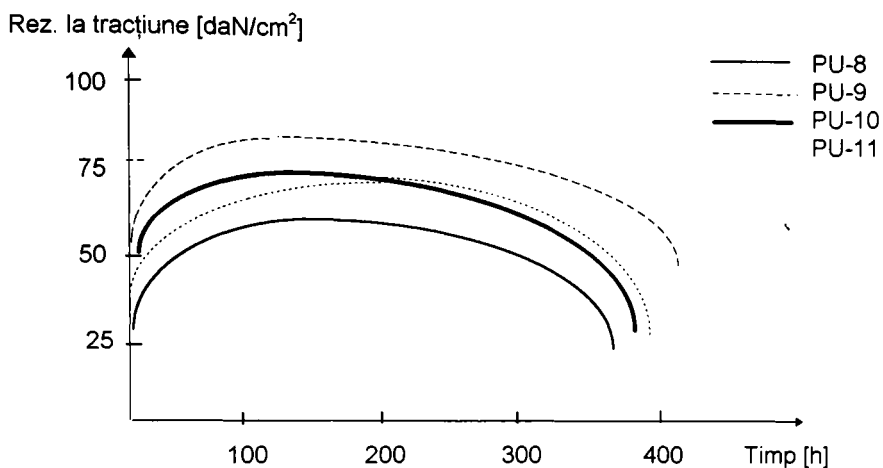


Figura 33 - Variația rezistenței la tracțiune a PU în funcție de timpul de îmbătrânire (etuvă, 120°C).

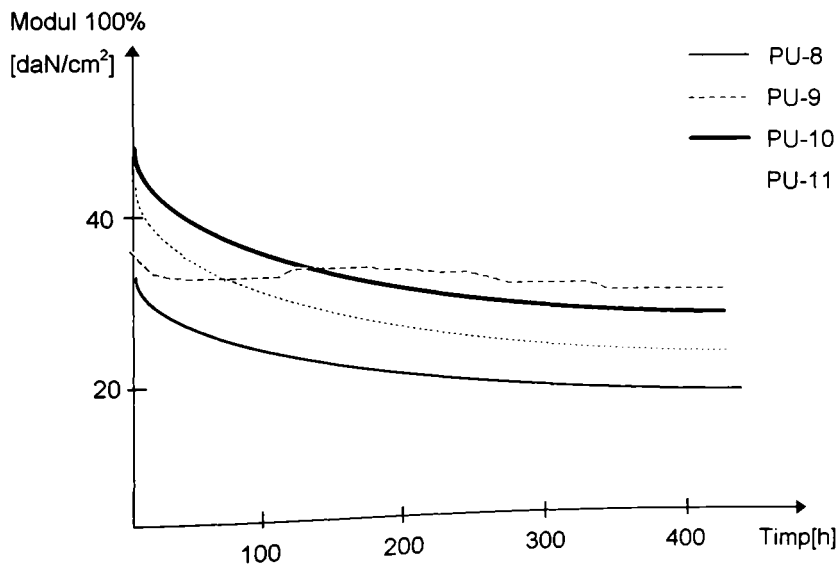


Figura 34 - Variația modulului 100% a PU în funcție de timpul de îmbătrânire (etuvă, 120°C).

Rezultatele obținute demonstrează comportarea superioară a PU stabilizați (Variantele preparative PU-9, PU-10, PU-11) față de PU nestabilizat *referință* (PU-8). Scăderea proprietăților fizico-mecanice, ca urmare a testului de îmbătrânire accelerată, este mai puțin pregnantă la PU stabilizați (Figurile 32-34). După cum era de așteptat, dintre probele de PU stabilizat cea mai bună rezistență la degradare se constată la cea mai mare concentrație de stabilizatori (Varianta PU-9 : 0,45% AO-2 + 0,45% UVA-2).

Rosturi confecționate cu PU stabilizați (Variantele preparative PU-9, PU-10 și PU-11) au fost încastrate prin lipire cu adeziv PU în zone de traverse de pod rutier din beton. Acestea au fost supuse unor încercări specifice pe standul de probe de la Facultatea de Construcții-Catedra de Drumuri și Poduri în urma cărora proiectantul a propus constructorului (S.C.Drumuri Municipale S.A. Timișoara) utilizarea în premieră națională a rosturilor PU pentru reabilitarea podurilor din Timișoara.

Utilizând elastomer PU microcelular obținut pe baza recepturii variantei preparative PU-9 (Tabelul 32) s-au realizat, la cererea R.A.T.Timișoara, amortizoare de șoc pentru liniile de tramvai, acestea fiind elemente elastice ce înconjoară șina în părțile laterale și-n partea inferioară. Rezultatele încercărilor efectuate în laboratorul de evaluări fizico-mecanice de la C.C.C.F.Timișoara (alungirea la rupere=230% ; rezistența la tracțiune=66daN/cm² ; modul de elasticitate 100%=49 daN/cm² ; rezistența la desprindere=35 daN/cm²) și montarea amortizoarelor de șoc pe o lungime de aproximativ 1 km au determinat extinderea acestui sistem. Folosirea unor asemenea amortizoare elastice din PU este o premieră națională.

Stabilizarea *reactivă* a elastomerilor PU microcelulari poate fi realizată și la alte repere (tălpi de încălțăminte sport, elemente de etanșare, balize dirijare circulație, etc.). Alegerea sistemului de stabilizare depinde esențial de condițiile de utilizare a reperelor. Astfel, îmbunătățirea permanenței stabilizatorului în matricea de polimer, realizată prin stabilizarea *reactivă*, recomandă acest sistem pentru utilizările în care reperul de PU (tălpi, garnituri) este supus contactului cu diferite lichide.

9.2. Peliculogene.

S-a abordat și domeniul vopselelor PU bicomponente pentru trasarea marcajelor rutiere realizându-se, în premieră națională, astfel de materiale. În acest domeniu este necesară obținerea unei aderențe cât mai bune a vopselei pe asfalt, a unei rezistențe ridicate la abraziune și-a menținerii culorii o perioadă cât mai îndelungată, cerințe care nu

sunt îndeplinite în mod corespunzător de către vopselele de tip clorcauciuc care se folosesc actualmente.

Utilizarea vopselei PU bicomponente în acest scop prezintă marele avantaj că reacția de reticulare are loc pe asfalt, pătrunderea vopselei în porii acestuia și ușoara expandare ce se înregistrează asigurând o aderență net superioară celei obținute prin folosirea vopselei sintetizată pe bază de clorcauciuc.

Condițiile drastice la care sunt supuse marcajele rutiere (expunere la radiația solară, ploaie) impun utilizarea FS.

Aplicarea vopselei PU bicomponente pe asfalt a fost precedată de realizarea unui studiu de laborator privind sinteza și stabilizarea pelicologenelor (Tabelul 33).

Tabelul 33 - Sinteza și stabilizarea vopselei PU bicomponente pentru marcaje rutiere.

| | <i>Varianta preparativă</i> | | | |
|------------------------|-----------------------------|--------------|---------------|--------------|
| | <i>PU-12</i> | <i>PU-13</i> | <i>PU-14</i> | <i>PU-15</i> |
| Receptură | | | | |
| Poliester ramificat, % | 37,50 | 37,30 | 37,30 | 37,30 |
| Acetonă, % | 37,50 | 37,30 | 37,30 | 37,30 |
| UVA-1, % | - | 0,51 | - | 0,25 |
| UVA-2, % | - | - | 0,51 | 0,26 |
| Bioxid de titan, % | 8,33 | 8,29 | 8,29 | 8,29 |
| MDI, % | 16,67 | 16,60 | 16,60 | 16,60 |
| Degradare | | | | |
| Timp de colorare*, ore | 6 | 26 | 42 | 89 |
| Culoare după 400 ore* | maron închis | maron | maron deschis | galben |

* Expunere XENOTEST-150 (ciclu 25 min. UV+5 min. ploaie), epruvete 1,5 mm. grosime.

Cele două componente ale vopselei sunt componenta poliestică și componenta izocianică. Componenta poliestică este constituită din poliesterul ramificat (obținut din anhidridă ftalică și trimetilolpropan în raport molar 1/2) dizolvat în acetonă, absorberul UV și bioxid de titan. Dispersarea bioxidului de titan s-a realizat cu ajutorul unei mori cu bile. Componenta izocianică este 4,4' - difenilmetandiiizocianatul brut (MDI brut). Cele două componente au fost depozitate în vase închise etanș, amestecarea lor realizându-se cu ajutorul unui agitator cu o turație de 2000 rot./min. Aplicarea vopselei astfel obținute a

fost necesar să se realizeze în maxim 30 minute de la amestecare, după această perioadă avînd loc reticularea vopselei și întărirea acesteia, proces ce s-a încheiat după 4 ore. Cu aceste variante de vopsea PU bicomponentă s-au confecționat, prin depunere pe suporturi cartonate, cîte 50 epruvete cu dimensiunile 140x45x1,5 mm. Epruvetele au fost supuse procesului de îmbătrînire artificială accelerată folosind un aparat XENOTEST model 150 (Germania) care a asigurat un ciclu de 25 min. radiații UV și 5 min. ploaie artificială. Cu ajutorul unui dispozitiv special circa 50% din suprafața epruvetei a fost acoperită, nefiind expusă intemperiiilor. În acest mod s-a putut sesiza ușor diferența de culoare între zona expusă și cea neexpusă.

Testul de îmbătrînire accelerată simulează condițiile la care sunt expuse marcajele rutiere în practică (radiație UV, ploaie). Criteriul de evaluare a eficacității stabilizării este *timpul de colorare* a epruvetei, respectiv perioada după care degradarea fotooxidativă a polimerului produce modificarea culorii datorită formării structurii chinon-imidice din nucleele aromatice (Cap.3.1). Absorberii UV măresc considerabil stabilitatea PU, timpul de colorare crescînd de la 6 ore (PU-12, nestabilizat) la 26-89 ore (PU-13, PU-14, PU-15, stabilizați). La aceeași concentrație de absorber UV (0,51%) stabilizarea *reactivă* este de aproape două ori mai eficientă decît cea *aditivă*. Într-adevăr, legarea chimică a stabilizatorului în catena PU împiedecă extragerea acestuia de către ploaia artificială.

La aceeași concentrație totală (0,51% stabilizator) amestecul de absorber UV mono-și bifuncțional (UVA-1/UVA-2=1/1) produce un interesant efect sinergic (Figura 35).

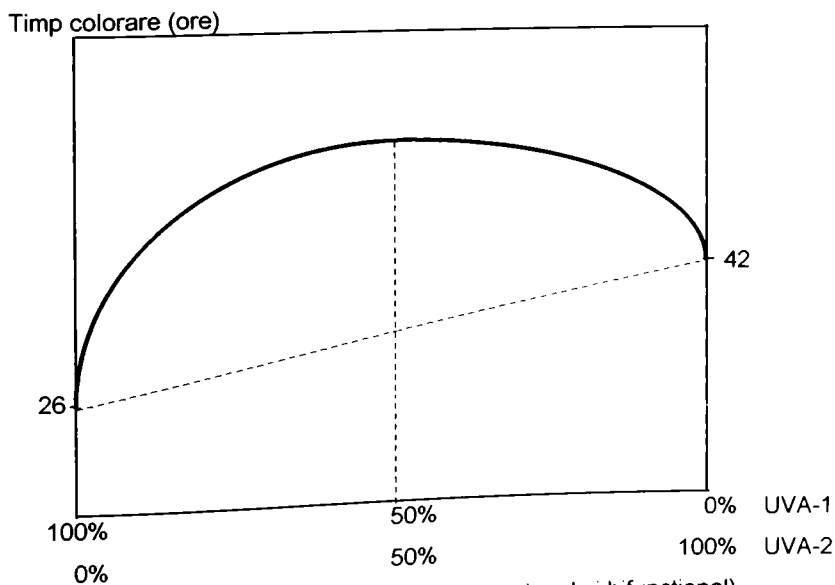


Figura 35 - Sinergismul absorberilor UV (monofuncțional și bifuncțional).

Timpul de colorare (89 ore) este mult mai mare decât la oricare din cei doi componenți individuali. Sinergismele în stabilizarea polimerului apar frecvent și, deși sunt exploatate în practică, rămân deseori fără o explicație științifică riguroasă [61,70,90,114,135,158].

În acest caz fenomenul poate fi probabil atribuit diferenței de mobilitate a stabilizatorului în matricea polimerului. Absorberul UV monofuncțional UVA-1, fiind legat chimic de PU într-o proporție mică este mult mai mobil decât absorberul UV bifuncțional UVA-2 legat chimic la capetele catenei de PU, prin intermediul grupei $-OH$ neimplicată în mecanismul de stabilizare.

Mobilitatea stabilizatorilor legați chimic în matricea de polimer este și în prezent un subiect de dispută în literatura de specialitate, atât rezultatele experimentale cât și interpretarea acestora fiind contradictorii [181].

Aceleași concluzii se desprind și dacă criteriul de degradare este culoarea probei la sfârșitul perioadei de îmbătrânire artificială (Tabelul 33).

Pentru că varianta preparativă PU-15 a dat cele mai bune rezultate s-au preparat 60 kg vopsea PU bicomponentă cu care s-au trasat două marcaje pietonale de către S.C. Drumuri Municipale S.A. Timișoara. Deoarece beneficiarul a dorit ca reluarea traficului să se poată face după o oră de la terminarea aplicării vopselei pe asfalt s-a realizat catalizarea acesteia prin adăugarea a 0,03% trietilamină în componenta poliestică.

S-au preparat și 30 Kg vopsea PU bicomponentă (Varianta PU-15) în care s-a utilizat ca pigment 4% cromat de zinc (galben) în locul bioxidului de titan (alb). Datorită atât proprietăților fizico-mecanice deosebite (în special rezistența la abraziune) cât și fotostabilizării corespunzătoare, aceste marcaje pietonale se prezintă în condiții corespunzătoare (mai ales varianta de culoare galbenă) chiar și după doi ani de la trasare, spre deosebire de marcajele rutiere trasate cu vopsea pe bază de clorcauciuc care au o durată de exploatare de maxim 6 luni.

Ca urmare a rezultatelor obținute S.C.Drumuri Municipale S.A.Timișoara și S.C.Drumuri Municipale S.A. Arad intenționează să utilizeze pe scară largă acest tip de vopsea.

Folosind în varianta PU-15 ca pigment oxid verde de crom și roșu permanent în locul bioxidului de titan și-a cromatului de zinc s-au realizat vopsele PU bicomponente utilizate pentru vopsirea piscinelor din beton. Vopselele PU bicomponente au fost preferate altora din import, de către constructori, datorită rezistenței ridicate la intemperii, a unei impermeabilități corespunzătoare și-a aspectului plăcut.

Aceeași variantă PU-15 colorată cu negru de fum a fost experimentată cu succes pentru antifonarea autoturismelor. Faptul că vopselele PU bicomponente se pot aplica pe

suprafețe foarte diverse se datorează adeziunii PU de acest tip pe aproape orice fel de suprafață (lemn, ceramică, metal, material plastic, etc.).

9.3. Adezivi poliuretanici.

Excelenta capacitate a PU de a adera la diferite suporturi a fost exploatată în numeroase aplicații practice. În îmbinările adezive astfel realizate PU este supus îmbătrânirii astfel că, de cele mai multe ori, fiabilitatea reperului realizat depinde de stabilitatea PU. Evident, utilizarea AO și FS contribuie la atenuarea degradării PU și implicit la creșterea speranței de viață a îmbinării adezive. Din păcate, evaluarea eficacității stabilizării PU din îmbinările adezive este mult mai dificil de realizat decât la stabilizarea reperelor alcătuite doar din PU (teste consacrate de îmbătrânire artificială accelerată-Cap.8.3). De aceea, la aceste utilizări practice predomină principiul empiric al *probei timpului* - constatarea duratei în care îmbinarea adezivă nu își modifică proprietățile impuse, în condițiile concrete de utilizare în practică.

Ca urmare, în experimentele efectuate s-a adoptat procedeul stabilizării *reactive* a PU utilizând stabilizatori bifuncționali (AO-2, UVA-2, HALS-1). Legarea chimică a acestor stabilizatori în catenele PU, deja demonstrată (Cap.8.4), mărește permanența lor în matricea polimerului și implicit rezistența la degradare a îmbinării adezive.

Pentru îmbunătățirea proprietăților bitumului și mixturilor asfaltice se cunosc diferite soluții, majoritatea apelând la modificarea cu polimeri [216].

Ideea obținerii de mixturi asfaltice utilizând ca liant adezivul PU bicomponent în locul bitumului are ca finalitate repararea covoarelor asfaltice chiar și pe timp de iarnă. Folosirea adezivului PU bicomponent în acest scop nu necesită aport termic ca și în cazul mixturilor asfaltice bituminoase.

Actualmente, în cadrul S.C.Drumuri Municipale S.A. Timișoara receptura de obținere a mixturii asfaltice (37,29% nisip riu, 36,38% nisip concasaj, 17,28% praf de cretă și 9,05% bitum) trebuie să asigure următoarele caracteristici fizico-mecanice : densitate aparentă=2,0-2,2 g/cm³, absorbție de apă = max. 7% și rezistență la compresiune la 22°C=25-45 daN/cm².

Având ca punct de plecare această rețetă s-au realizat șase variante de mixturi asfaltice în care, în locul bitumului, s-a folosit adeziv PU bicomponent (Tabelul 34). În unele cazuri s-a utilizat și solvent (acetat de butil) pentru a mări gradul de umectare al granulelor de nisip.

Tabelul 34 - Recepturile și caracteristicile variantelor preparative ale amestecurilor
asfaltice poliuretanic.

| | <i>Varianta preparativă</i> | | | | | |
|---|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | <i>PU-16</i> | <i>PU-17</i> | <i>PU-18</i> | <i>PU-19</i> | <i>PU-20</i> | <i>PU-21</i> |
| Receptură | | | | | | |
| Nisip riu, % | 49,79 | 35,67 | 49,79 | 52,16 | 49,79 | 52,79 |
| Nisip de concasaj, % | 36,38 | 34,78 | 36,37 | 36,37 | 36,37 | 36,81 |
| Praf de cretă, % | 4,75 | 16,50 | 2,37 | - | 2,37 | - |
| Acetat de butil, % | - | - | 2,37 | 2,37 | 2,37 | 1,20 |
| Adeziv PU-comp.A, % | 6,05 | 8,68 | 6,08 | 6,06 | 6,80 | 6,87 |
| Adeziv PU-comp. B, % | 3,00 | 4,34 | 3,00 | 3,00 | 2,26 | 2,29 |
| AO-2, % | 0,03 | - | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| UVA-2, % | - | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,03 |
| Caracteristici fizico - mecanice | | | | | | |
| Densitatea aparentă, g/cm ³ | 1,997 | 2,111 | 2,060 | 2,030 | 2,100 | 2,000 |
| Absorbția de H ₂ O raportată la masa epruvetei | 9,68 | 5,13 | 2,24 | 3,57 | 1,00 | 3,61 |
| Absorbția de H ₂ O raportată la volumul epruvetei | 18,53 | 10,75 | 4,7 | 7,35 | 2,10 | 7,30 |
| Rezistența la compresiune, daN/cm ² | 67,18 | 69,23 | 72,40 | 35,90 | 41,00 | 37,10 |

Componenta A a adezivului PU bicomponent este o soluție 50% de poliester ramificat (obținut din anhidridă ftalică și trimetilolpropan în raport molar 1/2,5) în acetat de etil, iar componenta B este MDI brut. Antioxidantul AO-2 și absorberul UVA-2 au fost în prealabil încorporați în componenta A a adezivului PU bicomponent. Prin amestecarea tuturor componentelor fiecărei variante la temperatura camerei s-au obținut epruvete cubice (cu latura de 80 mm) utilizând matrițe speciale și dispozitive de presare.

Caracteristicile fizico-mecanice (Tabelul 34) au fost determinate folosind standardele uzuale amestecurilor asfaltice bituminoase.

Mixturile asfaltice PU-19, PU-20 și PU-21 au caracteristici fizico-mecanice care se încadrează în valorile impuse mixturilor asfaltice bituminoase. Variantele PU-17 și PU-18 pot fi utilizate (datorită valorilor mari ale rezistenței la compresiune) pentru obținerea betoanelor rigide care reclamă astfel de valori ale rezistenței la compresiune.

Caracteristicile mixturii asfaltice PU și faptul că poate fi aplicată chiar și în sezonul rece o recomandă ca posibil înlocuitor al mixturii asfaltice bituminoase (prețul de cost este doar cu 10% mai mare).

Mixturile asfaltice PU-19, PU-20 și PU-21 colorate cu pigmenți de culori diferite (bioxid de titan, oxid verde de crom, roșu permanent, cromat de zinc, etc.) pot fi utilizate pentru obținerea suprafețelor terenurilor de sport, a aleilor, pardoselilor, scârilor, etc.

Stabilizarea *reactivă* a PU s-a utilizat cu succes și-n cazul adezivului PU bicomponent elaborat pentru lipirile materialelor plastice și-a metalelor (Tabelul 35).

Tabelul 35 - Adezivul PU bicomponent FEPLAST.

| Receptură | | Caracteristici | |
|------------------------|--------|--------------------------------------|-----------|
| Componenta A | | | |
| Poliester ramificat, % | 49,87 | Indice de aciditate, mgKOH/g | max. 3 |
| Acetat de etil, % | 49,087 | Indice hidroxil, mgKOH/g | 146±3 |
| AO-2, % | 0,10 | Viscozitate la 20°C, mPa · s | 280±20 |
| HALS-1, % | 0,10 | Densitate la 20°C, g/cm ³ | 1±0,05 |
| Trietilamină, % | 0,06 | Conținut de apă, % | max. 0,2 |
| Componenta B | | | |
| MDI brut, % | 80 | Conținut de grupe -NCO, % | 25±1 |
| Clorură de metilen, % | 20 | Viscozitate la 20 °C, mPa · s, | 27±3 |
| | | Densitate la 20°C, g/cm ³ | 1,25±0,05 |

Raportul gravimetric de combinare al componentei A cu componenta B este de 2/1. Acesta, împreună cu procentul de catalizator (0,06% trietilamină), asigură un timp de utilizare (pot-life) al adezivului PU bicomponent de aproximativ 50-60 minute.

Sub denumirea comercială FEPLAST adezivul este utilizat din anul 1991 pentru lipirea cablurilor de comandă ale autoturismelor la S.C Tehnomet S.A.Timișoara.

Rezistența îmbinărilor adezive depășește considerabil valorile impuse de beneficiar (Tabelul 36).

Tabelul 36 - Caracterizarea îmbinărilor adezive efectuate cu adezivul FEPLAST.

| Forța de dezlipire | Cond. impuse | Condiții determinate | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|----------------------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Med |
| Plastic/plastic | min.2daN | 53,7 | 48,8 | 58,6 | 58,3 | 56 | 58,5 | 58,5 | 60,5 | 56 | 58,8 | 56,7 |
| Plastic/metal | min.2daN | 8,4 | 8,2 | 8,1 | 8,5 | 8,0 | 8,5 | 8,1 | 8,6 | 8,2 | 8,4 | 8,3 |

În cazul determinării forței de dezlipire (plastic/metal) nu s-a putut realiza dezlipirea datorită întinderii tecii metalice, lucru ce demonstrează eficacitatea lipirii. Faptul că stabilizarea *reactivă* asigură menținerea caracteristicilor lipirii o perioadă lungă de timp este confirmat de faptul că pînă în prezent nu s-a semnalat nici o reclamație din partea beneficiarului privitoare la proprietățile adezive ale adezivului PU bicomponent FEPLAST. Tot cu acest adeziv s-au lipit de metal elementele elastice din elastomer PU microcelular pentru șinele de tramvai (Cap.9.1).

9.4. Alte aplicații posibile. Concluzii.

Rezultatele corespunzătoare în ceea ce privește stabilizarea *reactivă* a elastomerilor PU microcelulari, a vopselelor PU bicomponente și-a adezivilor PU bicomponenți îndreptățesc susținerea afirmației că acest tip de stabilizare se poate aplica și în cazul altor clase de PU spume (flexibile, semiflexibile, rigide), lacuri, duromeri, PU termoplastici, etc. O astfel de stabilizare este foarte utilă mai ales în cazul reperelor care sunt expuse unor condiții climaterice drastice, putînd suferi degradări termo- și fotooxidative.

Astfel, stabilizarea *reactivă* poate să aibă posibile aplicații în cazul spumelor flexibile din care se confecționează articolele de plajă, anumite scaune auto și saltele tip Relaxa. În cazul spumelor rigide se poate aplica pentru cele care nu sunt tip sandwich, ci pentru cele termoizolante care vin în contact direct cu atmosfera. La spumele semiflexibile stabilizarea *reactivă* poate avea posibile aplicații în cazul reperelor auto cu peliculă integrală care nu sunt lăcuite (unele volane, cotiere, tetiere).

O posibilă aplicație ar putea fi și cea din domeniul lacurilor PU utilizate în industria auto și aerospațială, care reclamă caracteristici fizico-mecanice deosebite pentru o perioadă lungă de timp și-n condiții climaterice foarte variate. De asemenea, PU

termoplastici și duromerii din care se confecționează repere expuse factorilor climatici se pot preta pentru realizarea unei stabilizări *reactive*.

În urma efectuării studiilor din acest capitol, se pot trage următoarele concluzii :

- Stabilizarea *reactivă* s-a aplicat cu succes la o parte din tipurile de PU (elastomeri, pelicologene, adezivi, etc.) și există premise pentru a se aplica și la alte tipuri (spume, duromeri, PU termoplastici, etc.).

- Stabilizatorul trebuie adăugat în componenta hidroxilică (poliolică sau poliuretanică) și nu în componenta izocianică pentru a evita reacția grupării -OH sau -NH- cu rol stabilizator cu gruparea -NCO din izocianat și a anula astfel proprietățile stabilizatoare.

- Stabilizarea *reactivă* asigură menținerea proprietăților reperului din PU o perioadă mai lungă de timp în condiții de exploatare.

10. CONCLUZII GENERALE.

1. În studiul de literatură efectuat s-a încercat o tratare concisă și sistematică a PU, accentuându-se dependențele existente între structura, degradarea și stabilizarea acestor polimeri.

2. Tipul de PU și condițiile de utilizare în practică determină natura procesului de degradare și, implicit, cerințele de stabilizare. Astfel, elastomerii microcelulari, spumele rigide, PU termoplastici, adezivii și duromerii sunt, în general, supuși degradării termooxidative, iar la spumele flexibile și semiflexibile, pelicologene și unele tipuri de elastomeri microcelulari intervine și degradarea fotooxidativă.

3. La PU sintetizați din diizocianați aromatici degradarea termo-și fotooxidativă generează structuri mono-și dichinon-imidice, răspunzătoare de înrăutățirea proprietăților fizico-mecanice și de modificare a culorii. Pentru atenuarea efectelor degradării PU aromatici, ce dețin cea mai mare pondere (aprox.80%) în producția de PU, este necesară stabilizarea acestora. PU obținuți din diizocianați alifatici și aromatici modificați sunt mult mai rezistenți la acțiunea temperaturii și-a radiației UV, astfel că nu trebuie stabiliți pentru utilizarea în practică.

4. Stabilizarea PU aromatici decurge în practică prin încorporarea AO și FS în matricea polimerilor (stabilizare *aditivă*) stabilizatorii fiind încorporați în componenta poliolică, înainte de sinteza PU. Datorită moleculei mici (în comparație cu macromolecula PU) și incompatibilității structurale are loc o migrare a stabilizatorului la suprafață, existând astfel riscul îndepărtării acestuia sub acțiunea factorilor exteriori. Fenomenul conduce la micșorarea eficacității stabilizării datorită scăderii treptate a concentrației stabilizatorului în polimer. În practică se folosesc amestecuri de AO și FS punându-se uneori în valoare efectul sinergic al acestora.

5. Grupele -OH, -NH-, -NH₂ din structura stabilizatorilor comerciali, de obicei implicate în mecanismul de stabilizare, sunt grupe tipice pentru reacția grupării -NCO, existind astfel posibilitatea unor reacții între stabilizatori și componenta izocianică în timpul sintezei PU. Cu toate acestea, literatura nu menționează faptul că în cazul stabilizării *aditive* are loc o legare a stabilizatorilor în macromolecula PU.

6. Pentru eliminarea deficiențelor apărute la utilizarea stabilizatorilor uzuali (cu masă moleculară mică) s-au adoptat soluții de creștere a *permanenței* stabilizatorului în

matricea polimerilor (prin atașarea unei catene *compatibilizatoare* sau prin mărirea masei moleculare).

S-a elaborat și conceptul de stabilizare *reactivă* ce urmărește realizarea permanenței totale a stabilizatorului în matricea polimerului, prin legarea chimică a acestuia de catenele polimerului.

7. Pentru realizarea stabilizării *reactive* a PU este necesară utilizarea unor stabilizatori ce conțin cel puțin o grupare reactivă suplimentară celei responsabilă de efectul de stabilizare. Această grupare trebuie să fie capabilă să reacționeze cu grupările reactive ale PU. Pentru că PU conțin în mod normal grupări terminale reactive -NCO, -OH și -NH₂ este necesar ca stabilizatorii să conțină grupări ce pot reacționa cu acestea : -OH, -NH₂, -NH-, -NCO, -COOH, -COCl, etc.

8. Studiul posibilităților de legare a stabilizatorilor în macromolecula PU a debutat cu sinteza unor compuși model, investigându-se reacțiile pe care le pot da mono-(PhI) și diizocianații (MDI,TDI) cu AO și FS uzuali și *reactivi* ce au structuri asemănătoare. S-au utilizat AO din clasa fenolilor steric împiedecați, absorberi UV de tip hidroxibenzofenonă și FS din clasa aminelor steric împiedecate (HALS), toți stabilizatorii conținând grupa -OH. Reacția stabilizatorilor cu izocianații formează structuri uretanice și alofanat.

9. În cazul reacțiilor izocianaților cu stabilizatori monofuncționali (ce conțin o singură grupare funcțională și aceea implicată în procesul de stabilizare) randamentele de reacție sunt mici (sub 10%). În schimb, în cazul utilizării stabilizatorilor bifuncționali (ce conțin o grupare funcțională suplimentară celei implicată în procesul de stabilizare) randamentele ating valori ridicate (85-96%). Aceste rezultate susțin ideea stabilizării *reactive*.

10. Desfășurarea unui număr mai mare de reacții paralele, ce conduc la obținerea unui număr mai mare de compuși, este posibilă atunci când se lucrează la rapoarte molare ale reactanților care asigură un exces de grupări -NCO, -OH sau -NH-, când se utilizează un catalizator cu activitate catalitică importantă și când se folosește un timp de reacție mai lung.

11. Studiul experimental efectuat a demonstrat faptul că cu cât funcționalitatea reactanților este mai mare cu atât și posibilitatea formării de produși cu grupe funcționale multiple sau mixte (monouretanice, diuretanice, monoalofanat, dialofanat, uretan-ureice, uretan-alofanat) este mai mare.

12. Reactivitatea stabilizatorilor bifuncționali (AO-2 și UVA-2) comparativ cu cea a stabilizatorilor monofuncționali cu structură asemănătoare (AO-1 și UVA-1) este net superioară în cazul reacției cu izocianații (PhI, MDI, TDI) datorită prezenței grupării -OH neîmpiedecată steric și neimplicată în mecanismul de stabilizare.

13. Dacă se lucrează la rapoarte molare stoechiometrice adiția izocianaților la AO și FS bifuncționali nu produce modificări structurale care să conducă la pierderea sesizabilă a proprietăților stabilizatoare. În aceste condiții, gruparea funcțională a stabilizatorilor ce reacționează cu gruparea -NCO este , preferențial, cea neimplicată în mecanismul de stabilizare.

14. Producții reacției stabilizatorilor cu izocianații au fost caracterizați prin spectroscopie IR, UV, HPLC și metode de analiză termică. Separarea prin HPLC a compușilor chimici rezultați a evidențiat complexitatea produșilor de reacție. În funcție de natura reactanților și condițiile de sinteză producții de reacție conțin pînă la 7 compuși individuali. De aceea, identificarea completă a acestora nu a fost posibilă în cazurile cele mai complexe.

15. Metodele de analiză termică au demonstrat că, în producții sintetizați, stabilitatea termică cea mai redusă o prezintă grupările uretanice și alofanat. De aceea, stabilitatea termică a PU este inferioară celei a stabilizatorilor, iar mecanismul cel mai probabil de descompunere implică scindarea legăturilor uretanice și alofanat cu regenerarea stabilizatorului.

16. Adiția izocianaților la absorberii UV utilizați în cadrul experimentului (UVA-1, UVA-2, UVA-3) nu produce modificări structurale care să conducă la pierderea proprietăților stabilizante din domeniul UV de interes practic (200-400 nm).

17. Studiul reacțiilor stabilizatorilor *monofuncționali* (comerciali) și *bifuncționali* (reactivi) cu grupele -NCO, în condițiile uzuale de sinteză ale unui PU aromatic, a evidențiat diferența pregnantă între cele două categorii de stabilizatori (ambele avînd aceeași structură cu efect de stabilizare).

Stabilizatorii monofuncționali (AO-1, UVA-1) se pot lega în catena PU doar prin intermediul singurei grupe -OH existente în structură. Legarea stabilizatorului se face doar la capătul catenei, cu pierderea proprietăților stabilizatoare deoarece grupa -OH este implicată în mecanismul de stabilizare. Randamentele de reacție sunt mici (0,6-21,9%) datorită poziției grupei -OH în structura stabilizatorului (împiedecare sterică în AO, tautomerie ceto-enolică și legături de hidrogen în absorberii UV).

18. Stabilizatorii bifuncționali (AO-2, UVA-2, HALS-1) prezintă un grad mult mai mare de legare în macromolecula PU, aceasta realizîndu-se preferențial tot la capătul catenei, însă cu randamente foarte mari (86,1-92,7%). Stabilizatorii bifuncționali se leagă cu precădere prin intermediul grupării -OH *adiționale*. Legarea prin intermediul grupării -OH cu efect de stabilizare este puțin probabilă, la fel ca și cea în interiorul macromoleculei PU (ca extender de lanț), datorită reactivității scăzute a acestei grupe.

19. Stabilizatorii bifuncționali legați chimic în macromolecula PU asigură o protecție mai bună polimerului decât stabilizatorii monofuncționali înglobați fizic în acesta. Lucrul acesta a fost demonstrat prin evaluarea proprietăților fizico-mecanice (rezistența la tracțiune, alungirea la rupere, modul 100%) în timpul procesului de îmbătrânire artificială accelerată.

20. Stabilizarea *reactivă* a PU este superioară celei *aditive*, nu datorită unui mecanism intrinsec mai eficient, ci doar datorită persistenței mai mari a stabilizatorului bifuncțional în macromolecula polimerului, ca urmare a legării chimice.

21. Majoritatea aplicațiilor stabilizării *reactive* (elastomeri PU microcelulari, pelicologene, adezivi) s-au realizat la rapoarte molare stoechiometrice ale componentei hidroxilice și componentei izocianice. La astfel de rapoarte molare stabilizatorii *aditivi* prezintă randamente scăzute ale reacțiilor de legare în macromolecula PU prin intermediul grupărilor funcționale implicate în procesul de stabilizare.

În schimb, randamentele reacțiilor de legare în macromolecula PU a stabilizatorilor *reactivi* sunt mari datorită existenței în structură a grupării reactive neimplicată în procesul de stabilizare. În acest caz gruparea stabilizatoare rămâne practic liberă.

Cînd se lucrează cu exces de componentă izocianică randamentul reacției de legare a stabilizatorului *aditiv* în macromolecula PU este mare, înregistrîndu-se o scădere a concentrației grupărilor stabilizatoare. În aceste condiții stabilizatorul *reactiv* se leagă în PU și prin intermediul grupărilor stabilizatoare, ceea ce are ca rezultat pierderea parțială a capacității stabilizante.

De aceea, este de preferat ca stabilizarea *reactivă* a PU să se realizeze la rapoarte molare stoechiometrice ale reactanților hidroxilici și izocianici.

22. Utilizarea conceptului de stabilizare *reactivă* pentru cîteva aplicații practice ale PU (elastomeri microcelulari, pelicologene, adezivi) a confirmat potențialul acestei metode de stabilizare și posibilitatea sa de extindere și la alte tipuri de PU (spume, duromeri, PU termoplastici, etc.).

Rezultatele obținute justifică continuarea lucrărilor experimentale pentru exploatarea teoretică și practică a acestei metode de stabilizare a PU.

11. BIBLIOGRAFIE

1. R.Vieweg și A.Hochtlen, "Kunststoff-Handbuch. Polyurethane" ,Vol. VII, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1966, p.76-81.
2. J.Mc Cann, Urethanes Technology, **2** , 26 (1985).
3. L.Lacroix, Polyurethanes Newsletter, **3** , 4 (1986).
4. B.Bregar, Urethanes Technology, **13** , 5 (1996).
5. X.Malbranque, Polyurethanes Newsletter, **13** , 7 (1996).
6. J.Jarvik, Urethanes Technology, **13** , 9 (1996).
7. J.H.Saunders și K.C.Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology" ,Vol. I, Interscience Publishers, New York, 1961, p.2-7.
8. C.Bolcu, Buletinul de Fizică și Chimie, **12-13**, 193 (1988-1989).
9. G.Manea, "Materiale Plastice Celulare", Editura Tehnică, București , 1978, p.102-110.
10. G.Oertel , "Polyurethane-Kunststoff Handbuch", Carl Hanser Verlag, Munchen, 1983, p.23-61.
11. C.Banu, "Poliuretani", Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1973, p.7-12.
12. F.A.Stoenescu, Revista de Chimie, **8** , 710 (1984).
13. B.Volmert, "Polymer Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1973, p.31-63.
14. G.Scott, "Developments in Polymer Stabilisation-2", Applied Science Publishers, London, 1980, p.66-78.
15. C.Decker, K.Monsasa și T.Bendaikha, J.Polym. Sci., **29**, 739 (1991).
16. F.R.Stohler, și K.Berger, Angew. Makromol. Chemie, **158/159**, 223 (1988).
17. R.Vieweg și A. Hochtlen, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, Munchen, 1976, p.8-66
18. R.Frick,IV Polyurethane-Symposium, Gottwaldow, C.S.S.R., 28-30 Mai, 1985, Referat 1.4, p.2-25.
19. C.Bolcu, Buletinul de Fizică și Chimie, **14**, 143 (1990).
20. K.C.Frisch și S.L.Reegen, "Advances in Urethane Science and Technology",Vol. I, Technomic Publishing Co. , 1971, p.12-110.
21. P.Bruin, Kunststoffe, **45**, 383 (1955).
22. S.L.Kaplan, L.E.Mc Allister și A.T.Stewart, Polymer Eng. and Sci., **6**, 65 (1966).
23. G.Woods, "The ICI Polyurethanes Book", ICI Polyurethanes and J.Wiley, Chichester, 1987, p.4 -10.

24. D.J.Williams, "Polymer Science and Engineering", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliff, New York, 1971, p.50-81.
25. J.A.Brydson, "Plastics Materials", Interscience, New York, 1975, p.83-102.
26. J.R.Quay, J.Blackwell și C.D.Lee, *J.Macromol. Sci-Phys.*, **24**, 61 (1985).
27. G.Trepp, "Polyurethane Elastomers", London, 1968, p.36-42.
28. M.Conroy, Z.Ali-Adib, P.Hodge, D.West și T.King, *J.Mater. Chem.*, **4**, 41 (1994).
29. "Unit Processes in Organic Synthesis", Mc Grow-Hill, New York, 1952, p.210-231.
30. J.P.Armistead și G.L.Wilkes, *J.Appl. Polym.Sci.*, **35**, 601 (1982).
31. K.A.Earhart și L.G.Montagne, *Ind.Eng.Chem.*, **49**, 1097 (1957).
32. S.S.Sorlie și R.Pecora, *Macromolecules*, **21**, 1437 (1988).
33. A.Caraculacu, G.Robilă, E.C.Buruiană, A.Airinei și V.Bărbuță, "Materiale Plastice", **4**, 221 (1979).
34. A.D.Jenkins, "Polymer Science. A Material Science Handbook", North Holland Publishing Co. ; Amsterdam, 1972, p.10-26.
35. B.Volmert, "Polymer Chemistry", Springer Verlag, Berlin, 1973, p.31-47.
36. N.S.Enikalotian și R.G.Gleizer, *Uspehi Himii*, **48**, 1833 (1979) ; *Chem. Abstr.*, **90**, 14785 (1979).
37. C.H.Bamford și C.E.H.Tipper, Chapter 2-A Free Radical Polymerisation în "Comprehensive Chemical Kinetics", Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1976, p.56-91.
38. K.D.Herbrich și R.Thiele, *Chem. Technol.*, **19**, 333 (1967).
39. Liu Shean-Cin și N.R.Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 797 (1962).
40. T.Volintiru și G.Ivan, "Introducere în fizico-chimia polimerilor", Editura Tehnică, București, 1980, p.86-105.
41. N.C.Billingham și A. D. Jenkins, Chapter 2, The Chemical Structure of Polymers în "Polymer Science", Ed.A.D.Jenkins, Vol. I, North-Holland Publishing Co. , Amsterdam, 1972, p.121-191.
42. K.K.Chee, *J.Appl.Polym.Sci.*, **30**, 1359 (1985).
43. H.Wenchun și J.T.Koberstein, *J.Polym. Sci. , Part B, Polym. Phys.*, **32**, 437 (1994).
44. B. Szczepaniak, K.C.Frisch, P.Penczek, E. Rudnik și M. Cholinska, *J.Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 3231 (1993).
45. C.C.Grewalt și J.H.Futrell, *J.Polym. Sci., Part A* , **27**, 301 (1989).
46. J.M.Richards, W.H.Mc Clennen și H.L.C.Menzelaar, *J.Appl.Polym. Sci.*, **34**, 1967 (1987).
47. M.S.M.Alger, "Polymer Science Dictionary", Elsevier Applied Science, London, 1989, p.270-275.

48. W.L.Hergenrother, J.Appl.Polym.Sci. , **32**, 3683 (1986).
49. A.Masayuki, G.Takakazu și T.Mitsuru, J.Polym. Sci., Part A , Polym. Chem., **27**, 317 (1989).
50. I.Gustavson și P.Flodin, Reactive Polymers, **14**, 119 (1991).
51. H.Sivriev, V.Kaleva, G.Borissow, L.Zabski și Z.Jedlinski, Eur. Polym.J. , **24** , 365 (1988).
52. J.K.Haken, R.P.Burford și P.A.D.T.Vilmalasiri, J.Chrom., **349**, 347 (1985).
53. M.Ilavsky și K.Dusek, Macromolecules, **19**, 2139 (1986).
54. D.R.Mootoo și B.Fraser-Reid, J.Chem. Soc., Chem. Commun., **57**, 1570 (1986).
55. S.R.Jin, J.M.Widmaier și G.C.Meyer, Polym. Commun., **29**, 26 (1988).
56. M.G.B.Mahboubian, D.Hayward și R.A.Pethrick, Eur. Polym. J., **23** , 855 (1987).
57. S.R.Jin, J.M.Widmaier și G.C.Meyer, Polymer, **29** , 346 (1988).
58. I.Anon, Plast. Eng., **35**, 25 (1979).
59. B.Zeller și R.Andebert, Eur. Polym. J., **10**, 163 (1974).
60. S.Horun și O.Sebe, "Degradarea și Stabilizarea Polimerilor", Editura Tehnică, București, 1983, p.21-60.
61. E.Conley și T.Robert, "Thermal Stability of Polymers", Marcel Dekker, New York, 1970 p.24-81.
62. A.S.Hawkins, "Stabilisation of Polymers", Mc Grow-Hill, New York, 1972, p.43-58.
63. D.H.Kaelbe, Polym. Eng. Sci., **17**, 474 (1977).
64. A.Ballistreri, J.Polym. Sci., **17**, 2469 (1979).
65. J.N.Helbert, J.Polym. Sci., Polym. Chem., **17**, 48 (1979).
66. H.A.Laneb și G.Marten, Kautchuk Gummi Kunst., **30**, 11 (1977).
67. Z.Shina, Plaste und Kautschuk, **26**, 199 (1979).
68. L.V.Nevskii, O.G.Tarakanov și V.K.Belyakov, Soviet Plastics, **7**, 45 (1966); *Chem. Abstr.*, **64**, 2346 (1966).
69. H.C.Beachell și C.P.Ngoc- Son, J.Appl.Polym. Sci., **7**, 2217 (1963).
70. G.Geuskens, "Degradation and Stabilisation of Polymers", Interscience Publishers, London, 1975, p.82-96.
71. T.Kanzawa și K.Naito, Japan Chem.Quart., **3**, 38 (1967).
72. M.Ma Chen-Chi, S.Wen-Chang, L.Ming-Shin, L.Ye-Shin și S.Shih-Chin, Cailiao Keshue, **25** , 95 (1993); *Chem. Abstr.*, **118**, 4859 (1993).
73. R.L.Sandridge, A.S.Morecroff, E.E.Hardy și J.H.Saunders, J.Chem. and Eng. Data, **5**, 495 (1960).
74. T.Takao, Jpn. Pat., 78484 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 8746 (1995).

75. A.J.Damusic, J.D.Mc Clellan și K.C.Frisch, *Off. Digest*, **32**, 251 (1960); *Chem.Abstr.*, **54**, 14318 (1960).
76. I.Madorski, "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience Publishing, London, 1966, p.86-110.
77. P.Penczek, K.C.Frisch, B.Szezepaniak și E. Rudnik, *J.Polym. Sci., Part A*, **31**, 1211 (1993).
78. B.Chu, T.Gao, Y.Li, J.Wang, C.R.Desper și C.A.Byrne, *Macromolecules*, **25**, 5724 (1992).
79. J.T.Koberstein, A.F.Galambos, *Macromolecules*, **25**, 5618 (1992).
80. C.J.Curry, *J.Anal. and Appl. Pyrolysis*, **11**, 213 (1987).
81. K.R.Carduner, R.O.Carter, M.Zinbo, J.R.Gerlock, și D.R.Bauer, *Macromolecules*, **21**, 1598 (1988).
82. L.Taimir și J.Pospişil, *Angew. Makrom. Chem.*, **52**, 31 (1976).
83. L.M.Leung și J.T.Koberstein, *Macromolecules*, **19** (3), 706 (1986).
84. B.Szezepaniac, K.C.Frisch, P.Penczek, J.Mejsner, I.Leszezynska și E.Rudnik, *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 3223 (1993).
85. R.Streicher, P.Robert, J.Arvid, E.James, I.Cooper, V.Charles, O.Fischback și J.Thomas, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **56**, 437 (1995).
86. F.Farkaş, *Magy. Kem. Lapya*, **37**, 398 (1982); *Chem. Abstr.*, **98**, 108105 (1993).
87. Z.K.Zinovich și I.V.Kamenska, *Khim. Tekhnol.*, **11**, 70 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 172229 (1977).
88. B.Waight, *Plastics*, **28**, 130 (1963).
89. Y.S.Ding, R.A.Register, C.Yang și S.L.Cooper, *Polymer*, **30**, 1213 (1989).
90. E.Yildiz, A.Gungor, H.Yildirim și M.B.Baysal, *Angew. Mackromol. Chem.*, **219**, 55 (1994).
91. H.N.Naitove, *Plastics Technology*, **19**, 677 (1973).
92. B.Ranby și J.F.Rabek, "Photodegradation, Photooxydation and Photostabilisation of Polymers", John Wiley and Sons Ltd., London, 1975, p.120-146.
93. R.Awad, W.Kern și K.Hummel, *Farbe und Lacke*, **99**, 991 (1993).
94. C.Decker, K.Monassa și T.Bendaikha, *J. Polym. Sci.*, **29**, 739 (1991).
95. F.R.Stohler și K.Berger, *Angew. Makromol. Chem.*, **158/159**, 223 (1988).
96. K.Nakayama, H.Aizawa și M.Yokoshima, *Jpn. Pat.*, 84874 (1996); *Chem. Abstr.*, **124**, 238764 (1996).
97. K.C.Frisch și S.L.Reegen, "Advances in Urethane-Science and Technology", Vol. II, Technomic Publishing Co., 1971, p.29-86.

98. C.E.Hoyle, G.No Young și S.K.Ezzell, A.C.S.Symp. Ser. , 381 (1989) ; *Chem. Abstr.*, **110**, 213555 (1989).
99. C.E.Hoyle, S.K.Ezzell, Y.G.No Young, K.Malome, S.F.Thames, *Polym. Degrad. Stab.*, **25**, 325 (1989).
100. J.P.Ravijst, *Polym. Paint Colour J.*, **7**, 185 (1995).
101. T.Fukami, K.Namura și N.Kunishige, *Jpn. Pat.* , 19629 (1994) ; *Chem. Abstr.*, **121**, 176853 (1994).
102. Z.Zamorshy, *Plast. a Kaucuk*, **17**, 4 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 136418 (1980).
103. V.K.Belyakov, L.V.Nevskn, A.P.Pivovarov și O.G.Tarakanov, *Vysokomol. Soedin. B*, **12**, 295 (1970).
104. R.G.Bennet, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1275 (1960).
105. K.U.Ingold, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 19 (1967).
106. F.Farkas, *Magy. Kem. Lapya*, **37** (9), 406 (1982) ; *Chem. Abstr.* , **98**, 108106 (1983).
107. A.Adrianova, *Vysokomol. Soedin. B*, **7**, 540 (1979).
108. C.H.Bamford și D.F.Fenton, *Polymer*, **10**, 63 (1969).
109. S.K.Dolni, *J.Appl. Polym. Sci.*, **53**, 463 (1994).
110. H.Mittasch, *Plaste und Kautschuk*, **20**, 677 (1973).
111. M.W.Ranny, "Antioxidants Recent Developments", Noyes Data Corp., New York, 1979, p.101-118.
112. L.Jirochowa și T.Jelinkowa, *Chem. Ind.*, **11**, 384 (1979).
113. C.C.H.Bawn și S.A.Chandhri, *Polymer*, **9**, 113 (1968).
114. J.Voight, "Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Warme", Springer Verlag, Berlin, 1974, p.26-46.
115. D.Schwaitzer și L.Kumper, *Kunststoffe*, **10**, 670 (1976).
116. G.Tirpak, *S.P.E.Journal*, **26**, 26 (1970).
117. M.M.Koton, *Vysokomol. Soedin. A*, **11**, 2499 (1978).
118. B.S.Kim și D.S.Lee, *Macromolecules*, **19**, 2589 (1986).
119. J.Pospisil, "Thermal Oxidation and Stabilisation of Polyurethane", Vol. I , Technomic Publishing Co. , 1985, p.78-89.
120. A.Angelova, S.Wainova și D.Dimitrov, *Angew. Makrom. Chem.*, **64**, 75 (1977).
121. A.Wirsen și P.J.Flodin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2005 (1979).
122. F.Gugumus, Chapter 2, Photooxidation of Polymers and its Inhibition, în "Oxidation Inhibition in Organic Materials", Vol. II , J.Pospisil și P.P.Klemchuk, Eds., CRR Press Boca Raton, Florida, 1990, p.29-163.
123. K.Hatada și K.Ute, *J.Polym. Sci.*, **25**, 477 (1987).

124. O.Yoshikumi și H.Yasuhumi, Rad. Tech. Asia 1991, Conf. Proc. 77 (1991); *Chem. Abstr.*, **121**, 85740 (1994).
125. R.Retting, K.H.Houtschel, U.Walter, G.Ruttmann, H.J.Laas, L.Schnealstieg, R. Halpaap și H.Murtes, Eur. Pat. 693512 (1996); *Chem. Abstr.*, **124**, 205172 (1996).
126. H.Motoki, Rad.Tech. Asia 1991, Conf. Proc., 347 (1991); *Chem. Abstr.*, **121**, 159387 (1994).
127. T.Michio și O. Ichiro, Jpn. Pat. 57531 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 10127 (1996).
128. F.Pilger, U.Knipp, R.Halpaap, Eur. Pat. 275010 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 40097 (1989).
129. M.Ritsuo, I.Katsuhiko și O.Masayuki, Int. Congr. Adv. Non-Impact Print. Technol. 1993, 427 (1993); *Chem. Abstr.*, **124**, 18248 (1996).
130. F.Gugumus, Chapter 1, Antioxidants în "Plastics Additives Handbook, 3rd Edition, Eds. R.Gachter and H.Muller, Hanser Publishers, Munich, 1990, p.1-104.
131. R. Pernice și P. Pizziole, J.Cell. Plast., **24**, 589 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 232536 (1989).
132. T.Murata, H.Tanaka și M.Tsubota, Jpn. Pat. 193953 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 24923 (1989).
133. J.H.Saunders, P.G.Gemeinhart și R.L.Sandridge, Ger. Pat. 1150199 (1963); *Chem. Abstr.*, **59**, 12989 (1963).
134. J.S.Canaday, M.J.Skowronski și E.M.Londrigan, U.S.Pat. 4760099 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 9189 (1989).
135. K.Thinius, "Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen", Vol.I, Akademie Verlag, Berlin, 1969, p.123-130.
136. S.H.Kandil, A.El-Khaly, M.El-Shirbiny și Z.El-Sheiklz, Polym. Degrad. Stab., **22**, 349 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 96342 (1989).
137. J.L.Gerlock, D.R.Bauer și L.M.Briggs, Polym. Degrad. Stab., **14**, 53 (1986).
138. K.Thinius, "Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen", Vol.II, AkademieVerlag, Berlin, 1969, p.49-62.
139. J.L.Gerlock, D.F.Mielewski și D.R.Bauer, Polym. Degrad. Stab., **20**, 123 (1988).
140. J.L.Gerlock și D.R.Bauer, J.Polym. Sci., **22**, 447 (1984).
141. J.L.Gerlock, D.F.Mielewski, D.R.Bauer și K.R.Gardner, Macromolecules, **21**, 1604 (1988).
142. J.L.Gerlock, D.R.Bauer și L.M.Briggs, Progress in Org. Coatings, **15**, 197 (1987).
143. J.L.Gerlock, H.V.Oene și D. Bauer, Eur. Polym. J., **19**, 11 (1983).

144. A.Torikai, H.Kato, K.Fueki, Y.Suzuki, F.Okisaki și M. Nogata, *J.Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2185 (1993).
145. J.L.Gerlock, M.J.Dean, T.J.Dean, T.J.Korniski și D.R.Bauer, *IEC Product Research & Development*, **25**, 449 (1986).
146. R.Vesna, *Pertanika*, **15**, 134 (1992) ; *Chem. Abstr.*, **120**, 8986 (1994).
147. C.Decker, K.Monssa și T.Bendaikha, *J.Polym. Sci., Part. A*, **29**, 739 (1991).
148. O.Isato, T.Nobno, N.Satoshi, O.Hidekatsu și T.Toshimasa, *J.Polym. Appl.*, **91**, 246 (1991) ; *Chem. Abstr.*, **120**, 120779 (1963).
149. E.Smith, *U.S.Pat.*, 3226413 (1965) ; *Chem. Abstr.*, **64**, 14130 (1966).
150. P.Uhrhan, H.Oertel, R.Lantsch și E.Roos, *Ger. Pat.* 2642374 (1978) ; *Chem. Abstr.*, **89**, 25318 (1978).
151. Sandoz-Patent-G.m.b.H., *Ger.Pat.*, 4233973 (1993) ; *Chem. Abstr.*, **120**, 108701 (1994).
152. M.Ronald și M.N.Terry, *U.S.Appl.*, **84**, 608 (1987).
153. R.D.Ritchie, "Plasticisers, Stabilisers and Fillers", *The Plastic Institute, London*, 1972 p.72-86.
154. I.Mizoguchi, *Jpn. Pat.*, 235318 (1988) ; *Chem. Abstr.*, **110**, 136430 (1989).
155. I.Pfahler, *Ger.Pat.* 3642374 (1979); *Chem. Abstr.*, **93**, 41346 (1980).
156. G.Oertel, *Ger.Pat.* 2642386 (1976); *Chem. Abstr.*, **86**, 243475 (1977).
157. R.Sunrhine, *U.S.Pat.* 3445423 (1969); *Chem. Abstr.*, **72**, 14321 (1970).
158. H.F.James și R.Gilden, *Ger. Pat.* 2132959 (1972) ; *Chem.Abstr.*, **76**, 134188 (1972).
159. Y.Zongdeng, B.Chen și J.Wu, *Cn.Pat.* 1110691 (1995) ; *Chem. Abstr.*, **124**, 204051 (1996).
160. M.Toshio, *Jpn. Pat.* 68207 (1995) ; *Chem. Abstr.*, **124**, 89123 (1996).
161. R.Chandra, B.P.Thaplyal și R.K.Soni, *Polym. Degrad. Stab.*, **39**, 93 (1993).
162. B.Gilg, A.Schmitter, G.Ryte, W.Stanffer și M.Clauss, *Eur. Pat.* 499581 (1992) ; *Chem Abstr.*, **118**, 103695 (1993).
163. R.Winter, H.V.Von Ahn, A.T.Stevenson, S.M.Holt și R.Ravichandran, *P.C.T.Int.Appl.* **155**, 654 (1991) ; *Chem. Abstr.*, **118**, 103729 (1993).
164. C. Decker, *Adv. Chem. Ser.*, **249**, 319 (1996) ; *Chem. Abstr.*, **124**, 90349 (1996).
165. Y.Kato, *Jpn. Pat.* 29216 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 31374 (1993).
166. H.Toshifumi, H.Tomoyuki și K.Kohei, *Eur. Pat.* 509487 (1992) ; *Chem. Abstr.*, **118**, 2345 (1993).
167. Y.Takamatsu, N.Masaki și M.Sato, *Jpn. Pat.* 70415 (1992) ; *Chem. Abstr.*, **118** 82967 (1993).

168. M.G.Tilley, Eur. Pat. 505737 (1992) ; *Chem. Abstr.*, **118**, 46786 (1993).
169. T.Shiuchi, O.Yoshino și Y.Tsunchide, Jpn. Pat. 39514 (1992).
170. C.Decker, K.Moussa și T.Bendaikha, J. Polym. Sci., Part. A, **29**, 739 (1991).
171. D.E.Henton, T.A.Chen, J.P.Moses și S.B.Ehrlich, Eur. Pat. 500259 (1992) ; *Chem. Abstr.*, **118**, 2114 (1993).
172. I.Sano, I.Kogaku, **27**, 11 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 67136 (1993).
173. G.A.Razwaev, B.B.Traitski, L.N.Malysheva, A.F.Leparov, L.S.Troitskaya, O.S. Dyachkovskaya și A.Malysheva, U.R.S.S.Pat. 362033 (1972) ; *Chem. Abstr.*, **78**, 148659 (1973).
174. Z.Osawa, T.Sunakami și Y.Fukuda, Polym. Degrad. Stab., **43**, 61 (1994).
175. H.Mifuji, R.Mando și K.Ishida, Jpn. Pat. 40158 (1994) ; *Chem. Abstr.*, **121**, 69602 (1994).
176. T.Tetsuo, K.Koji, H.Omura și T.Masahito, Jpn. Pat. 40312 (1994) ; *Chem. Abstr.*, **121**, 167061 (1994).
177. H.Mifuji și R.Mando, Jpn. Pat. 46773 (1995) ; *Chem. Abstr.*, **124**, 160428 (1996).
178. H.Mifuji și R.Mando, Jpn. Pat. 46774 (1995) ; *Chem. Abstr.*, **124**, 160420 (1996).
179. D.Munteanu, I.Tincul, T.Chirilă, Materiale Plastice, **18**, 147 (1981).
180. J.Pospîșil și P.P.Klemchuk, Chapter 1, Oxidative Deterioration Processes in Organic Material în "Oxidation Inhibition in Organic Materials", Vol. I , Eds.J.Pospîșil and P.Klemchuk, CRR Press., Boca Raton, Florida , 1990, p.5-86.
181. S.Al-Malaika, Reactive Antioxidants for Polymers, Chapter 6 în "Reactive Modifiers for Polymers",Ed.S.Al-Malaika, Blockie Academic & Professional, London, 1997, p.266-302.
182. P.P.Klemchuk, Proceedings of the International Conference on Advances in the Stabilisation and Controlled Degradation of Polymers, Lucerne, June 1980, p.107-110.
183. P.L.Dubin și W.J.Leonard, Plast. Eng., **33**, 29 (1977).
184. K.Berger, 11 th Colloquim of Danubian Countries for Natural and Artificial Ageng of Polymers, Dubrovnik, Yugoslavia, 1978, p.48-52.
185. J.L.Fan și J.C.W.Chien, Polym. Degrad. Stab., **12**, 43 (1985).
186. M.L.Kaplan, P.G.Kelleher, G.J.Bebbington și R.L.Hartless, J.Polym. Sci., **11**, 357 (1973).
187. A.M.Kochnev, F.T.Sageeva și V.P.Arkhireev, Plaste und Kautchk, **36**, 258 (1989).
188. G.Scott, Eur. Polym. J., **21**, 765 (1985).
189. C.Bolcu, Fotostabilizatori legați chimic de catenele poliuretanilor, în "Analele Universității din Oradea", **1**, 64 (1997).

190. C.Bolcu și D.Munteanu, Stabilizarea reactivă a poliuretanilor, în "Proceedings of Scientific Communication Meeting of Aurel Vlaicu University", Third Edition, Arad, **10**, 267 (1996).
191. T.E.Mac Leay și E.Ronald, Eur. Pat. 303281 (1989); *Chem. Abstr.*, **120**, 78674 (1994).
192. P.Lasev, V.N.Nesterovich și T.S.Tomina, Vestsi Akad. Navuk B SSR Ser.Fiz. Energ. Nauk, **4**, 97 (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 34576 (1984).
193. C.Andrei, Revista de Chimie, **37**, 677 (1986).
194. V.Bellenger și J.Verdu, J.Appl.Polym.Sci., **28**, 2599 (1983).
195. Y.W.Mai, D.R.Cotterell și B.W.Roberts, J.Mater. Sci., **15**, 3057 (1980).
196. M.De Bergalis și R.P.O'Fee, Eur. Pat. 120608 (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 67100 (1984).
197. V.Thomas, Ger. Pat. 2820419 (1978); *Chem. Abstr.*, **90**, 41003 (1979).
198. Y.Tsushima și H.Iizuka, Jpn. Pat. 253740 (1991); *Chem. Abstr.*, **120**, 33067 (1994).
199. F.E.Karrer, U.S.Pat. 4210612 (1980); *Chem. Abstr.*, **94**, 131214 (1981).
200. F.E.Karrer, U.S.Pat. 4294949 (1980); *Chem. Abstr.*, **94**, 213140 (1981).
201. W.S.E.Fernando și G.Scott, Eur.Polym. J., **16**, 971 (1980).
202. V.M.Nesterovich, Vesti Akad. Navuk B SSR Ser. Khim. Nauk, **3**, 111 (1985).
203. E.Wiezer, U.S.Pat. 4308362 (1981); *Chem. Abstr.*, **96**, 21314 (1982).
204. J.M.Herdan, M.Giurginca și A.Meghea, "Antioxidanți", Editura Tehnică, București, 1995, p.49-103.
205. E.Niki, Yakagaku, **37**, 893 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 53993 (1989).
206. K.Chung, U.S.Pat., 3372825 (1983); *Chem. Abstr.*, **101**, 23176 (1984).
207. Z.Sang, B.Ranby, A.Gupta, E.Borsig și O.Vogl, Polym. Bull., **12**, 245 (1984).
208. J.Poșișil, Aromatic Amine Antidegradants, Cap.5 în "Developments in Polymer Stabilisation", Ed. G.Scott, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1984, p.110-115.
209. D.Munteanu, A.Ișfan, C.Ișfan și I.Tincul, Chromatographia, **23**, 7, (1987).
210. D.Munteanu, Analysis of Antioxidants and Light Stabilisers in Polymers by Modern Liquid Chromatography, Cap.7 în "Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation", Ed.G.Scott, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1990, p.211-314.
211. L.P.Rumao și K.C.Frisch, J.Polym. Sci., **10**, 1499 (1972).
212. J.Simon, F.Barla, A.K.Haller, F.Farkaș și M.Krasener, Chromatographia, **25**, 99 (1988).
213. A.K.Haller și F.Farkaș, Thermochimica Acta, **92**, 297 (1985).

214. W.Litz, J.Thermal Analysis, **30**, 627 (1985).
215. B.Pawelka și W.D.Habiecher, Proceedings of 11 th Bratislava IUPAC International Conference of Polymers "Thermal and Photo-Induced Oxidation of Polymers and Its Inhibition in the Upcoming 21 Century", June 24-28, 1996, Paper P 31, p.105-106.
216. A.M.Usmani, "Asphalt Science and Technology", Ed.Marcel Dekker, New York, 1997.