

UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ" DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
ȘI INGINERIA MEDIULUI

615.057
114 5

Ing. TEODOR DEHELEAN

TEZA DE DOCTORAT

"Contribuții la sinteza și caracterizarea unor compuși fluorurați cu proprietăți superficiale"

Conducător științific:
Prof. dr. ing. RADU VALCEANU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

1995

CONTRIBUTII LA SINTEZA SI CARACTERIZAREA UNOR
COMPUSI FLUORURATI CU PROPRIETATI SUPERFICIALE

Cuprins

	pag
Introducere	1
Listă de simboluri, abrevieri și unități de măsură	
PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC	
1. STUDIU DE LITERATURA PRIVIND STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTARII CHIMIEI COMPUSILOR FLUORURATI CU PROPRIETATI SUPERFICIAL ACTIVE	3
1.1. Probleme actuale în domeniul chimiei și aplicațiilor compușilor perfluorurați	4
1.2. Compuși perfluorurați cu caracteristici speciale	5
1.2.1. Fluorocarburi	5
1.2.2. Perfluoroalchilioduri	6
1.2.3. Emulsii pe bază de compuși organici perfluorurați, înlocuitori de sânge	8
1.2.4. Compuși organofluorurați superficial activi, fluorotenside industriale	10
1.2.4.1. Agenți de stingere a incendiilor	11
1.2.4.2. Fluorotenside în industria acoperirilor galvanice	12
1.2.4.3. Fluorotenside în produse peliculogene	12
1.2.4.4. Compuși organofluorurați superficial activi, antistatizanți cu aplicații industriale	12

1.2.5. Freoni	14
1.2.6. Oxizi de fluor	15
1.3. Considerații teoretice structură-reactivitate la compuși organofluorurați superficial activi	16
1.3.1. Considerații structură-reactivitate la fluorocarburi	17
1.3.2. Structura și reactivitatea compușilor perfluorurați cu grupe funcționale	19
1.4. Metode de sinteză a compușilor organofluorurați superficial activi, valorificabile industrial	25
1.4.1. Fluorurarea electrochimică	26
1.4.2. Telomerizarea	26
1.4.3. Oligomerizarea	27
1.4.4. Fluorurarea cu fluoruri ale unor metale aflate în stare de valență superioară	28
1.4.5. Fluorurarea cu fluor elementar, fluoruri ale halogenilor, acid fluorhidric și alte fluoruri	29
1.4.6. Sinteze pe baza reacției Grignard	30
1.4.7. Compuși organofluorurați cu proprietăți superficiale derivați ai acizilor fosforului	31
1.4.8. Derivați ai acidului benzoic cu grupări perfluoroalchil	31
1.4.9. Compuși organofluorurați superficial activi cu punte	32
1.4.10. Introducerea grupelor hidrofiele în lanțurile fluorocarbonice pentru obținerea unor compuși organofluorurați superficial activi.	33
1.4.10.1. Esterificarea	34
1.4.10.2. Acilarea la azot	34
1.4.11. Polimeri cu catene laterale perfluorurate..	34
1.5. Proprietățile compușilor organofluorurați superficial activi	35

1.5.1. Tensiunea superficială a soluțiilor apoase a compuşilor organofluorurați superficial activi	40
1.5.2. Comportarea soluțiilor apoase ale compuşilor organofluorurați superficial activi....	42
1.5.3. Alte proprietăți fizico-chimice ale compuşilor organofluorurați superficial activi....	46
1.5.4. Concentrația critică micelară a compuşilor organofluorurați superficial activi.....	47
1.5.4.1. Structura micelilor	47
1.5.4.2. Solubilitatea micelară	49

PARTEA II-a. CERCETARI EXPERIMENTALE

2. POLIETILENGLICOLESTERI AI UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI	51
2.1. Sinteza polietilenglicolesterilor unor acizi perfluorocarboxilici	52
2.2. Proprietățile superficiale și de întrebuințare ale fluorotensidelor pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici ...	57
2.2.1. Tensiunea superficială	57
2.2.2. Determinarea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare	58
2.2.3. Proprietățile spumogene	63
2.2.4. Determinarea proprietăților antistatizante	63
2.2.5. Concluzii	65
2.3. Sinergisme pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici și hidroxietilceluloză	66
2.3.1. Determinarea eficacității procesului de spălare cu flote apoase conținând polietilenglicolesterii sintetizați și hidroxietilceluloză cu MS=2	67
2.3.2. Concluzii	71

3.	ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI ESTERIFICATI CU NONILFENOLI ETOXILATI. DERIVATI AI ACIDULUI PERFLUOROOCCTANOIC ...	72
3.1.	Sinteza unor fluorotenside pe bază de acizi perfluorocarboxilici esterificați cu nonilfenoli etoxilați	72
3.2.	Caracterizarea nonilfenolesterilor acidului perfluorooctanoic.....	76
3.3.	Interpretarea rezultatelor obținute	80
3.4.	Concluzii	81
4.	ACIZI 2[FLUORO-POLI(HEXAFLUOROPROPILENOXI)] - TETRAFLUOROPROPIONICI SI DERIVATI	82
4.1.	Sinteza unor compuși organofluorurați conținând lanțul oligo(hexafluoropropilenoxidic)	83
4.1.1.	Modul de lucru	84
4.2.	Sinteza și caracterizarea esterilor metilici ai acizilor 2[fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)]-tetrafluoropropionici	86
4.3.	Concluzii	89
5.	ALCHILOLAMIDE ALE UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI ...	90
5.1.	Sinteza monoetanolamidei acidului perfluorooctanoic, via ester metilic	90
5.1.1.	Sinteza esterului metilic al acidului perfluorooctanoic	91
5.1.2.	Sinteza monoetanolamidei acidului perfluorooctanoic, via ester metilic	93
5.2.	Sinteza unor alchilolamide ale unor acizi perfluorocarboxilici, din fluoruri de acil	95
5.2.1.	Sinteza dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C ₆ -C ₁₀	95
5.2.2.	Modul de lucru pentru obținerea dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C ₆ -C ₁₀	97
5.3.	Concluzii	98
6.	SARURI CUATERNARE DE AMONIU ALE UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI	99
6.1.	Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu ale unor acizi perfluorocarboxilici	100

6.2. Caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic..	103
6.2.1. Spectroscopia de absorbție IR aplicată pentru caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic	103
6.2.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară aplicată pentru caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic	109
6.2.3. Analiza termogravimetrică	114
6.2.4. Determinarea valorii de utilizare a sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic ...	121
6.3. Concluzii	125
7. CLORURILE ACIZILOR PERFLUOROCARBOXILICI	129
7.1. Clorura acidului perfluorooctanoic	129
7.1.1. Sinteza clorurii acidului perfluorooctanoic	130
7.2. Concluzii	132
8. PRECURSORI PENTRU COMPUȘI ORGANOFLUORURATI SUPERFICIAL ACTIVI. CLORURA, RESPECTIV FLUORURA ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC	133
8.1a. Sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic	134
8.1.1. Spectroscopia IR aplicată pentru caracterizarea clorurii acidului 2-etilhexanoic..	139
8.1b. Sinteza fluorurii acidului 2-etilhexanoic	141
8.2. Cercetarea toxicologică a clorurii, respectiv fluorurii acidului 2-etilhexanoic	143
8.2.1. Toxicitatea asupra șobolanului alb	143
8.2.2. Influența clorurii, respectiv fluorurii acidului 2-etilhexanoic asupra ochiului iepurelui	147
8.2.3. Influența compușilor cercetați asupra ficatului	147

8.2.4. Determinarea toxicității clorurii acidului 2-etilhexanoic și a fluorurii acidului 2-etilhexanoic asupra peștilor	150
8.2.5. Rezultate și interpretări	150
8.3. Concluzii	154
9. PROGRAM DE REPREZENTARE GRAFICA SI CALCUL DE INTERPOLARE CU FUNCTII SPLINE, IN LIMBAJ BORLAND PASCAL 7.0, A CON- CENTRATIEI CRITICE MICELARE SI A TENSIUNII SUPERFICIALE CORESPUNZATOARE A COMPUSILOR ORGANOFLUORURATI SUPERFICIAL ACTIVI	155
9.1. Punerea problemei	156
9.2. Listingul fișierului "TESDAT.PAS" cu datele iniți- ale ale concentrației și tensiunii superficiale..	164
9.3. Concluzii	168
10. APLICATII ALE COMPUSILOR ORGANOFLUORURATI SUPERFICIAL ACTIVI CERCETATI	169
10.1. Aplicații ale fluorurării electrochimice	170
10.2. Agenți de stingere a incendiilor pe bază de N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C ₆ -C ₁₀	176
10.2.1. Materii prime și auxiliare	179
10.2.2. Proces tehnologic pentru obținerea agentu- lui de stingere pe bază de N,N-dietanolami- dele acizilor perfluorocarboxilici C ₆ -C ₁₀	180
10.2.3. Controlul procesului tehnologic, a materii- lor prime și a produsului finit	183
10.2.3.1. Analiza produsului brut rezuitat la fluorurarea electrochimică .	183
10.2.3.2. Analiza N,N-dietanolaminei	185
10.2.3.3. Controlul reacției de amidare .	186
10.2.3.4. Controlul produsului finit	187
10.3. Agenți fluoroproteici de stingere a incendiilor	190
10.3.1. Materii prime și auxiliare	190
10.3.2. Proces tehnologic pentru obținerea agentu- lui fluoroproteinic de stingere a incendiilor	192

10.3.3. Performanțele de stingere ale agentului fluoroproteinic FP	19
10.4. Concluzii	
10.5. Fluorotenside pe bază de acizi organici perfluorurați și hidrolizat de keratină	20
10.5.1. Sinteza unor fluorotenside pe bază de acizi organici perfluorurați și hidrolizat de keratină	20
10.5.2. Modul de lucru	20
10.5.3. Caracterizarea compușilor obținuți....	20
10.5.4. Concluzii	20
10.6. Aplicații ale fluorotensidelor în industria acoperirilor electrochimice	20
10.7. Agent de antistatizare și de udare pentru industria fotografică și de film	21
10.8. Concluzii privind aplicațiile compușilor organofluorurați superficial activi	21
11. CONCLUZII GENERALE	21
12. BIBLIOGRAFIE	22

Introducere

Proprietățile fluorului, cel mai electronegativ element și natura deosebită a legăturii fluorului cu carbonul, sau alte elemente, determină proprietățile fizice și chimice deosebite ale compușilor fluorurați.

Compușii organici fluorurați se deosebesc în multe privințe și de analogii lor halogenați. Grupe funcționale, cum este grupa cetonică, primesc activități deosebite când sunt legate de radicali perfluorurați.

Compușii parțial fluorurați au și ei proprietăți deosebite și uneori imprevizibile. Un lanț perfluorocarbonic legat de un lanț hidrocarbonic imprimă o activitate deosebită în poziția α - hidrocarbonată.

Introducerea unui singur atom de fluor în grupa metil a acidului acetic duce la acidul monofluoracetic, care se deosebește fundamental de acidul acetic în ce privește, în special, proprietățile biologice.

Grupele funcționale ale compușilor organici fluorurați pot participa în continuare la reacțiile tipice acestor grupe.

Compușii organofluorurați superficial activi au o activitate superficială mult mai mare decât compușii organici hidrocarbonați analogi și rezistență chimică deosebită în medii puternic oxidante sau puternic reducătoare.

Importanța compușilor perfluorurați este incontestabilă și de aceea cercetarea aspectelor legate de obținerea lor este deosebit de interesantă.

Folosirea compușilor organofluorurați superficial activi ca agenți de stingere a incendiilor generate prin arderea

produselor petroliere a deschis calea către domenii de aplicare nebănuite și spectaculoase.

Se folosesc compuși organofluorurați superficial activi în medii apoase și neapoase și în emulsii, cu efecte care îndreptățesc interesul pentru aprofundarea cercetărilor în acest domeniu.

Rolul compușilor organofluorurați superficial activi și a perfluoroalchil derivaților ca înlocuitori de sânge, agenți de marcarea în punerea diagnosticului, în medicină, ca medicamente sau vectori pentru medicamente a fost dovedit prin experiențe clinice riguroase. Au fost deja lansate pe piață produse comerciale de mare eficiență.

Deși se obțin mai greu, există produși din această clasă care se produc industrial.

Combi națiile organice conținând un mare număr de atomi de fluor în moleculă se caracterizează prin slabe legături intermoleculare și de aceea, cele lichide, au tensiune superficială mică.

Activitatea superficială a combinațiilor perfluoroalifatiche, care conțin grupări polare: carboxilică, hidroxilică, sulfonică ș.a., în soluții apoase, mai mare decât a compușilor analogi hidrocarbonați, se manifestă și în mulți solvenți organici

Folosindu-se aceste proprietăți ale compușilor organofluorurați superficial activi se pot obține suprafețe antiadezive, se poate realiza hidro- și oleofobizarea fibrelor și firelor textile, antistatizarea lor etc.

Fără îndoială, chimia compușilor fluorurați superficial activi este un domeniu fascinant al chimiei, cu efecte dintre cele mai benefice asupra vieții, a mediului și confortului uman.

Se solicită imperios stăpânirea acestui domeniu, cu discernere asupra modului de valorificare a foloaselor, evitând posibilele efecte negative.

Prin această lucrare se prezintă contribuțiile la sinteza și caracterizarea unor compuși fluorurați cu proprietăți superficial active, precum și aplicațiile acestora, realizate pe baza lucrărilor de cercetare întreprinse.

Listă de simboluri, abrevieri și unități de măsură

Crinea	Simbolul	Unități de măsură în sistemul SI și derivate
Accelerația normală	g	m/s ² ; cm/s ²
Concentrația molară	mol/l	mol/litru soluție
Concentrația procentuală	%	kgA x 100 / kg(A+B)
Concentrația critică micelară	CCM	%; mol/l
Densitate	d	kg/m ³ ; g/cm ³
Densitatea curentului electric		A/m ² ; A/dm ²
Energie	E	J (Joule)
Entalpie	H	J (Joule)
Variația entalpiei masice	ΔH	J/kg;
Hexactilceluloză	HEC	
Hexafluoropropilenoxid	HFPO	
Indice de aciditate	IA	mg KOH/g
Indice de ester	IE = IS-IA	mg KOH/g
Indice de saponificare	IS	mg KOH/g ; (IOH)
Masa molară	M	kg/kmol ; g/mol
Presiune	P	N/m ² ; Kgf/cm ² ; at
Substanță uscată conținută	SU	% ; g/100g
Substituție molară	MS	mol/mol
Tensiune superficială	γ	mN/m ; dyn/cm
Temperatură de topire	T _t	°C ; K
Temperatură de fierbere	T _f	°C ; K
Timp	t	sec; min
Oxid de etilenă	OE	
Vâscozitate dinamică	η	poise (P); cP
Vâscozitate cinematică	$\frac{\eta}{d}$	Stokes; cSt
Vâscozitate dinamică relativă	η _r	°E
Laurilsulfat de sodiu	LSNa	

PARTEA I . STUDIU BIBLIOGRAFIC

1. STUDIU DE LITERATURA PRIVIND STADIUL ACTUAL AL
DEZVOLTĂRII CHIMIEI COMPUSILOR FLUORURATI CU
PROPRIETATI SUPERFICIALE

Cunoașterea compușilor organofluorurați superficial activi a fost mult întârziată din cauza dificultăților de obținere a lor și în special de dificultățile de obținere și manipulare a fluorului elementar.

Reacțiile fluorului cu compuși organici sunt puternic exoterme și o dată inițiate scapă de sub control, decurgând violent. În aceste condiții molecula organică este distrusă și apare tetrafluorura de carbon, CF_4 ca produs de reacție.

În comparație cu reacțiile similare ale clorului, căldurile de reacție sunt destul de mari pentru a produce ruperea legăturii C-C (81 Kcal), energia de legătură C-F fiind evaluată la 118 Kcal.

S-au realizat totuși multe reacții de fluorurare directă pentru obținerea unor compuși organofluorurați, diluând substanțele cu gaze inerte (azot) și luând măsuri pentru îndepărtarea rapidă a căldurii de reacție.

Un catalizator eficient al reacției de fluorurare este argintul metalic, care se transformă probabil la suprafață în AgF_2 , această difluorură fiind adevăratul agent de fluorurare.

Rezultate bune s-au obținut și prin alte metode, care folosesc ca agenți de fluorurare fluoruri ale metalelor în stare de valență superioară, de exemplu: CoF_3 , CeF_4 , MnF_3 etc, obținându-se de obicei, compuși perfluorurați prin substituția atomilor de hidrogen cu atomi de fluor.

O altă metodă mult întrebuințată pentru obținerea compușilor organofluorurați și a precursorilor lor constă din înlocuirea clorului, sau a altor halogeni din compușii corespunzători halogenați, prin reacții de substituție.

S-au mai folosit în acest scop fluorurarea electrochimică, telomerizarea, oligomerizarea ș.a.

1.1. Probleme actuale în domeniul chimiei și aplicațiilor compușilor perfluorurați

Compușii organici perfluorurați s-au impus prin proprietățile lor de aplicare unice și inaccesibile în chimia altor produși. Apariția lor în practică a fost tardivă, fiind legată de dificultățile de fabricare. La început s-au obținut gaze lichefiate, apoi mase plastice și în fine produși organofluorurați superficial activi.

Derivații funcționali ai perfluorocarburilor alifaticе, adică produși purtând o funcție organică clasică și un radical perfluorurat alifatic, legat direct sau cu punte metilenică hidrocarbonată deschid un capitol nou, al compușilor organofluorurați superficial activi, având un număr mare de aplicații /1-3, 4, 57, 61, 62-78, 85-87, 91-96, 98-100, 103-115, 123, 127, 131, 234-241/.

În legătură cu proprietățile chimice utile ale compușilor organofluorurați cu proprietăți superficiale, este cunoscut că prin natura sa grupa perfluorurată este inertă și de aceea acești compuși au mare stabilitate chimică și termică. Trebuie de asemenea remarcat că grupa funcțională nu este afectată, iar partea fluorurată a moleculei nu limitează reacțiile la care acești compuși pot participa.

Efectul stabilizant al părții fluorurate a moleculei permite sintetizarea unor noi compuși superficial activi-agenți de suprafață, utilizabili în condiții foarte severe.

Încă din 1953 Zisman, observând scăderea tensiunii superficiale datorită lanțurilor CF_2 ale politetrafluoretilenei, a încercat obținerea unor compuși noi perfluorurați

S-a reușit astfel să se obțină acidul perfluorolauric cu cea mai mică tensiune superficială măsurată (6 mN/m), în timp ce compuși superficial activi obișnuiți, hidrogenați, pot scădea tensiunea superficială a apei până la cca 30 mN/m.

În funcție de condițiile locale și de modul de asigurare cu materii prime, pot deveni eficiente unul sau altul dintre procedeele de obținere.

Fluorurarea electrochimică a fost mult timp și rămâne încă un procedeu important pe baza căruia se obțin și în prezent compuși organofluorurați superficial activi, sau precursori pentru asemenea compuși.

Un moment important în chimia compușilor fluorurați l-a constituit obținerea și aplicațiile industriale ale derivaților fluorurați ai metanului (freonii), ca agenți de răcire /6/.

Politetrafluoroetilena a fost descoperită de Plunkett în anul 1940, câțiva ani mai târziu trecându-se la producția industrială /7/.

Programul "Manhattan" de energie nucleară al SUA a impulsat mult cercetările în domeniul fluorurării cu fluoruri metalice /8,9 /.

Haszeldine, Jander și Fitt au cercetat, cu rezultate deosebite reacția dintre tetrafluoroetilenă și nitrozometan. S-au sintetizat astfel nitrozocauciucurile remarcabile pentru rezistența lor la temperaturi foarte joase /9/.

Compușii organofluorurați superficial activi obținuți prin fluorurare electrochimică au completat un gol important în domeniul agenților de suprafață /11,12/.

1.2. Compuși perfluorurați cu caracteristici speciale

1.2.1. Fluorocarburii

Se cunosc combinații fluorurate, derivând de la hidrocarburi, în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu atomi de fluor. Se cunosc și combinații compuse numai din carbon și fluor, perfluorocarburile /161/.

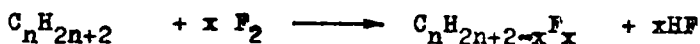
Fluorocarburile au formula generală $C_n H_{2n+2-x} F_x$, în care $x = 1 \dots 2n+2$.

Înlocuirea hidrogenului cu fluor se poate face prin tratare cu fluor elementar diluat cu azot, deși reacția este puternic exotermă, dacă reacția se realizează în reactoare din cupru sau argint umplute cu site din aceleași metale, care fiind bune conducătoare de căldură permit îndepărtarea rapidă a căldurii de reacție. Temperatura poate fi menținută astfel între 200 și 300 °C.

Perfluorocarburile sunt cele mai stabile substanțe organice cunoscute. Ele nu reacționează cu acizii sau bazele tari, iar cu sodiul și potasiul metallic reacționează abia peste 400°C.

Compușii perfluorurați sau parțial fluorurați nu au echivalenți naturali. Sunt relativ puține laboratoare și firme din lume care abordează cercetări în domeniul unor astfel de compuși care au destinații speciale /1,2-16/.

Reacția de obținere a compușilor perfluorurați derivând de la hidrocarburi este simplă; realizarea ei practică este deosebită.



1.2.2. Perfluoroalchilioduri

Între compușii fluorurați alifatici, perfluoroalchiliodurile, $C_nF_{2n+1}I$, reprezintă o clasă de compuși deosebiți, datorită faptului că ei sunt precursori pentru un număr mare de alți compuși.

Prin proiectare moleculară, pornind de la perfluoroalchilioduri, se pot obține compuși noi prin variații succesive ale numărului de grupări CF_3 , CF_2 și CF , aranjate în catene liniare sau ramificate, cu o grupă activă terminală, sau cu un segment hidrocarbonat în mijlocul moleculei sau la marginea ei. Un număr de autori se ocupă de sinteza unor compuși organofluorurați superficial activi pornind de la perfluoroalchilioduri. Înlocuitorii de sânge sunt un exemplu /15,16/.

Firma Hoechst din Germania prezintă într-un material

publicitar o notă informativă cu lucrări științifice cu 138 referințe bibliografice în domeniul perfluoroalchiliodurilor /55/. Referate, articole științifice, simpozioane, brevete etc, tratează cu interes deosebit reacții și produse noi obținute pe baza perfluoroalchiliodurilor /11-41/.

Sunt cercetate aspecte ca: producția perfluoroalchiliodurilor și a precursorilor, reacțiile, aplicațiile și proprietățile toxice ale perfluoroalchiliodurilor.

Perfluoroalchiliodurile se caracterizează prin tensiune superficială redusă (10-15 mN/m), proprietăți de umectare bune, stabilitate termică, sunt bune produse de ungere (antifricțiune) nu sunt combustibile și au proprietăți ignifuge. Ele rezistă la apă și ulei, au proprietăți antiadezive, densități relativ mari (1,6-1,9 g/cm³), coeficient de dilatare redus și sunt puțin toxice.

Perfluoroalchiliodurile sunt compuși excelenți pentru pompe de energie, pentru industria laserilor, sau copolimeri pentru mase plastice. Derivații cu catenă lungă sunt lubrifianti excepționali în presarea la rece a metalelor /55/.

Cele mai valoroase întrebuițări ale perfluoroalchiliodurilor sunt însă în reacții chimice /25,55,59/. Selectând intermediarul specific, proprietățile moleculelor ce se obțin pot fi predeterminate.

Principalele domenii în care perfluoroalchiliodurile se folosesc drept precursori ai unor produși perfluorurați sau cu un radical perfluorurat sunt:

- protecția plantelor ;
- surfactanți (antispumanți, emulgatori, dispersanți) ;
- agenți de stingere a incendiilor;
- agenți de luciu pentru produse peliculogene;
- acoperiri metalice;
- hidrofobizanți pentru fibre și fire ;
- industria hârtiei;
- industria de filme, ca fluidizanți pentru emulsii;
- industria maselor plastice;
- industria lubrefianților;
- industria electronică, în fabricarea fibrelor optice;
- utilizări medicale și farmaceutice ș.a. /37, 47-55/.

1.2.3. Emulsii pe bază de compuși organici perfluorurați, înlocuitori de sânge

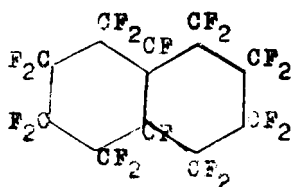
Un sistem dispers lichid-lichid este o emulsie dacă prezintă o anumită stabilitate, aceasta fiind o proprietate fundamentală.

Două lichide pure, nemiscibile, dau rareori emulsii stabile. Pentru ca emulsia să fie stabilă este necesară prezența unui emulgator, care are o solubilitate preferențială față de una dintre faze. Majoritatea emulgatorilor sunt compuși superficial activi.

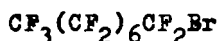
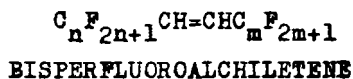
Lucrul mecanic cheltuit la emulsionare conduce la mărirea energiei superficiale a sistemului. Valoarea acestei energii depinde de doi factori: tensiunea interfacială și suprafața de separare a fazelor și este cu atât mai mare cu cât gradul de dispersie este mai ridicat /13,44,53,92/.

Unele emulsii pe bază de compuși organici perfluorurați au fost testate cu rezultate excepționale ca înlocuitori de sânge.

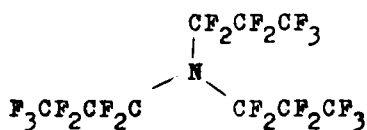
În decembrie 1989, instituțiile sanitare americane au aprobat pentru prima dată utilizarea unui transportor sintetic de oxigen injectabil, Fluosol-DA. El a fost destinat oxigenării inimii în timpul operațiilor pe inimă. Fluosol-DA este o emulsie a două fluorocarburi: perfluorodecalina și perfluorotripropilamina.



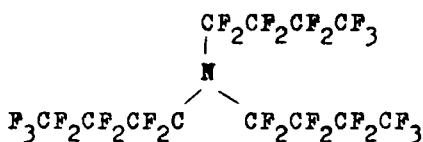
PERFLUORODECALINA



BROMURA DE PERFLUOROOCIL



PERFLUOROTRIPROPILAMINA



PERFLUOROTRIBUTILAMINA

Ideea de a realiza un înlocuitor de sânge, mai exact al globulelor roșii, în funcția lor transportoare de oxigen pentru respirație, nu este nouă.

Dificultățile întâlnite azi în privința transfuziei de sânge, provocate de apariția SIDA au grăbit cercetările pentru descoperirea unui asemenea produs /14-23/. Numărul produselor testate este mare și laboratoare mari de chimie și medicină din lume se ocupă de cercetarea unor posibili înlocuitori de sânge. Modelele de hemoglobină sintetică nu au dat rezultate. Hemoglobina naturală extrasă din mediul său pierde din proprietăți.

Fluorocarburile sunt excelenți solvenți ai gazelor și sunt în același timp inerte din punct de vedere chimic. Fiind insolubile în apă, fluorocarburile trebuie dispersate sub formă de emulsii într-un mediu fiziologic compatibil, înainte de a le injecta în sistemul vascular. Fluorocarburile sunt produse de sinteză, fără echivalent natural, care nu creează nici un risc infecțios. Sistemul enzimatic pare să nu le recunoască și ele sunt eliminate prin exhalție, fără ca structura lor chimică să fie modificată /23-26/.

Bromura de perfluorooctil, un alt produs perfluorurat experimentat, îndeplinește în și mai mare măsură condițiile impuse unui transportor de oxigen în organisme vii. Atomul de brom, situat la capătul lanțului, face molecula mai liofilă, ceea ce îi ușurează trecerea prin membrane biologice și îi ameliorează aderența la stratul de fosfolipide folosite ca agenți emulsionanți și stabilizatori ai emulsiilor /15,16,54/.

Bromura de perfluorooctil a reținut atenția inițial pentru opacitatea sa la razele X, datorită atomului de brom. Long și Mattrey de la Universitatea San Diego-SUA au selectat produsul pentru diagnostic radiologic, dar el s-a dovedit și un excelent transportor de oxigen.

În punerea diagnosticului, emulsiile de perfluorooctil sunt unice, căci ele joacă rolul de agent de contrast . la fel de bine în radiologie, în rezonanță magnetică nucleară sau în sonografie/24-36/.

În decursul ultimilor ani transfuzia sanguină s-a schimbat în gândirea publică, dintr-o formă de salvare a vieții, foarte răspândită, considerată inofensivă, într-o procedură riscantă care trebuie folosită cu circumspect. Sindromul SIDA este, fără

îndoială, primul motiv pentru această schimbare. Trebuie avute în vedere, riscul infecției, efectele imunodepresive și problemele etice în ce privește colectarea, comercializarea și stocarea produselor din sânge sau a înlocuitorilor /37-48,54/.

Creșterea numărului de conflicte militare și reducerea donatorilor de sânge determină de asemenea grăbirea cercetărilor în acest domeniu /14-16/.

Un loc deosebit în cercetarea înlocuitorilor de sânge îl au fără îndoială lucrările lui Jean G.Riess de la Universitatea Nice - Franța /14,17,18-21, 23-28,35,41/.

Prin cercetări recente (1988-1990) s-a realizat o mai bună înțelegere a factorilor structurali, care determină proporția de eliberare din organism și capacitatea de dizolvare a oxigenului de către compușii folosiți /15,16,54/.

Diversitatea aplicațiilor, căile de aplicare și proprietățile reologice, persistența intravasculară, formulările și aditivii necesari cer o stăpânire netă și completă a emulsiilor destinate ca înlocuitori de sânge. Această stăpânire depinde direct de activitatea agenților de suprafață folosiți pentru stabilizare /17,25,26,52/.

Problemele actuale în domeniul aplicațiilor emulsiilor de fluorocarburi ca vectori de oxigen în organisme vii (pe om) sunt legate de stabilitatea în timp în condiții normale, obținerea unor agenți de suprafață biocompatibili (netoxici), costul și realizarea industrială/37-53/.

1.2.4. Compuși organofluorurați superficial activi- fluorotenside industriale

Compușii organofluorurați superficial activi se folosesc cu rezultate excelente ca fluorotenside industriale, fie pure fie în amestec cu alte componente, formând sinergisme, care dobândesc proprietăți deosebite, putând să fie folosite în domenii diferite, în condiții limită față de agenții de suprafață obișnuiți/55,57-62/.

Preocupările pentru obținerea compușilor organofluorurați superficial activi se referă la obținerea precursorilor și la valorificarea compușilor finiți pentru

satisfacerea unor nevoi economice diverse/63-78/.

Problema fundamentală a secolului nostru este, fără îndoială, limitarea resurselor energetice destinate proceselor industriale sau confortului uman.

Compușii organofluorurați superficial activi pot aduce o contribuție esențială în acest sens prin modificarea energiei interfaciale și reologice.

Unul din procedeele de scădere a energiei superficiale cu ajutorul compușilor organofluorurați îl constituie depunerea pe suprafața metalelor a acoperirilor din politetrafluoroetilenă și din alte fluoroplaste, cu scopul de a conferi acestor suprafețe proprietăți antiadezive, antielectrostatice și ignifuge.

Procedeele se aplică în industria textilă, a hârtiei, a lemnului, a utilajelor alimentare etc / 3,4,6,10,11,55-78, 85-88,91,92,115,123/.

Impermeabilizarea fibrelor și firelor se aplică în finisajul textil, urmărind hidro- și oleofobizarea. Primii agenți textili pentru astfel de finisări au fost realizați de firma 3MCo sub marca Scotchgard / 57,60,87,92,98,207 /.

1.2.4.1. Agenți de stingere a incendiilor

Soluțiile apoase ale compușilor organofluorurați superficial activi au, de obicei, tensiunea superficială la concentrația critică micelară mai mică de 20 mN/m. Astfel de soluții pot acoperi cu o peliculă rezistentă la foc suprafața substanțelor ce ard, împiedicând contactul acestora cu aerul. Dintre acești produși realizați deja pe scară industrială mai cunoscuți sunt cei de tip LIGHT WATER. Sunt și alți compuși care pot fi folosiți cu rezultate bune, dar în anumite condiții compușii organofluorurați dau rezultate cu totul deosebite / 3-9, 11, 50, 57,60,61,65,66-78,85,87,92,98,99,115,116,118,120,123/.

Concentrațiile folosite sunt mici iar utilitatea practică deosebită. Asemenea compuși formează sinergisme cu agenți de stingere clasici mărirind efectul de stingere, reducând pagubele. Asemenea produse au fost experimentate în poligoane, în incendii de păduri, în instalații petroliere ș.a.

1.2.4.2. Fluorotenside în industria acoperirilor galvanice

În procesul depunerilor electrochimice există o serie de probleme legate de uniformitatea stratului depus la anod, de duritatea acestuia, de finețea lui și de asigurarea condițiilor corespunzătoare de lucru.

În procesul cromării electrochimice, în baia de cromare se formează o mare cantitate de hidrogen la catod. Hidrogenul se degajă la suprafață prin bule, antrenând picături de acid cromic în mediul înconjurător. Acidul cromic degajat este corosiv și tox necesitând folosirea unor sisteme de ventilație costisitoare. Pierderile de anhidridă cromică sunt mari, iar problemele de protecție a mediului deosebite.

Prin adăosul unui surfactant potrivit se poate reduce tensiunea superficială a soluției din baia de cromare sub 30mN/m , împiedicând formarea și răspândirea picăturilor fine de acid cromic.

Avantajele folosirii fluorotensidelor sunt evidente, atât pentru cromări dure cât și pentru luciu /61/.

1.2.4.3. Fluorotenside în produse peliculogene

Compușii organici superficial activi s-au dovedit eficienți ca agenți de egalizare în coloranți și vopsele, mărinđ fluiditatea, întărind acțiunea de egalizare și stabilitatea compozițiilor de bază.

Vopselele de acoperire pe bază de apă au fost dezvoltate ca alternativă a produselor peliculogene organofile din rațiuni de protecție a mediului. Noile tehnologii care satisfac din punct de vedere ecologic sunt adesea însoțite de probleme pentru utilizator.

Suprafețele insuficient degresate sunt o piedică deosebită pentru aplicarea vopselelor pe bază de apă. În asemenea situații apar defecte cum sunt cojirea și formarea de goluri în pelicula de vopsea. Probleme de acest tip și altele pot fi rezolvate prin adăosuri de fluorotenside.

Se obține astfel o îmbunătățire a proprietăților reologice (a fluidității), o vopsire bună chiar pe suprafețe murdare și o uniformizare a peliculei, prin creșterea puterii de acoperire.

Efecte deosebite asupra calității vopselelor și pigmentilor are sarcina electrică a pigmentului. Astfel flotarea și sedimentarea pigmentilor, îngroșarea vopselelor, pot fi explicate prin efectul sarcinilor electrice ale particulelor de pigmenti, prin încărcarea sau descărcarea în cursul frecării. Sarcinile electrice ale particulelor se formează în funcție de compoziția chimică a pigmentului, de factorul dielectric, de natura liantului, influențând marcant stabilitatea vopselelor.

Dispersarea pigmentilor în lianți este condiționată de umectarea lor de către lianți, deci de caracterul lor hidrofili sau oleofil, de granulație și de natura liantului. Pentru favorizarea dispersării pigmentilor în lianți se folosesc diferiți agenți de dispersie, care sunt agenți de suprafață. Îmbunătățirea gradului de dispersie influențează nuanța, luciul și puterea de acoperire a peliculelor de vopsele aplicate /79-82/.

1.2.4.4. Compuși organofluorurați superficial activi- antistatizanti cu aplicații industriale

Formarea sarcinilor electrice în procese tehnologice industriale are efecte importante asupra calității, randamentelor și stabilității diferitelor produse. Domeniile în care trebuie urmărită reducerea încărcării electrostatice, sau controlul ei sunt diverse /83,84/.

În industria textilă, odată cu dezvoltarea producției de fibre și fire sintetice, problema încărcării electrostatice în procesul de filare, țesere sau finisare prin simpla legare la pământ a utilajelor nu a dat rezultate. Încărcarea electrostatică este de ordinul a câtorva zeci de kilovolți, iar pericolul de electrocutare deosebit. Inconfortul generat de purtarea unor confecții din fire sintetice care se încarcă electrostatic prin purtare este neplăcut.

Preocupări pentru reducerea încărcării electrostatice sunt mai vechi de 20 de ani /61,64,71,73,79,83,84/.

Cercetări recente au evidențiat domenii noi de aplicare cu rezultate deosebite, prin folosirea compușilor organofluorurați superficial activi /61,63-68,69-78/.

Utilizarea compușilor organofluorurați superficial activi ca agenți de antistatizare permite realizarea unor straturi subțiri uniforme și acoperirea rapidă a peliculei fotografice în dezvoltarea color/61/.

Compușii organofluorurați superficial activi și-au dovedit eficiența și în calitate de materiale antistatizante și de control sarcină pentru diverse compoziții cu aplicații în industria electrotehnică și electronică /64,83,84/.

1.2.5. Freoni

Fluor-clor-metani, freonii, se obțin industrial prin reacția dintre tetraclorura de carbon și acidul fluorhidric anhidru, cu fluorură de antimoniu drept catalizator. Ei au formula generală CF_xCl_{4-x} . Sinteza se aplică în România la C.C.Târnăveni.

Difluor-diclorometanul, CF_2Cl_2 este un gaz la temperatura obișnuită, având temperatura de fierbere $-30^{\circ}C$, neinflamabil și netoxic. Produsul se folosește sub denumirea de Freon 12 în mașinile frigorifice, în locul dioxidului de sulf sau a clorurii de metil, cărora le este mult superior. Freonii se folosesc de asemenea în spray-uri, ca propelenți pentru parfumuri, insecticide, medicamente, spume etc. Ceilalți derivați fluor-clor-metanici au proprietăți asemănătoare, dar mai puțin performante /1,93/.

Brom-trifluormetanul este folosit sub denumirea de Freon 13-Br-1 ca agent de stingere a incendiilor, mai ales în transporturi aeriene.

În ultimii 30 de ani producția de freoni și de compuși perfluorurați s-a dublat în medie la 5 ani, astfel că volumul de producție actual depășește mai multe milioane de dolari pe an /85-87/.

În România se produce tot necesarul de freoni pentru mașini frigorifice industriale și de uz casnic.

1.2.6. Oxizi de fluor

Se cunosc patru oxizi de fluor: OF_2 , cel mai frecvent, O_2F_2 , O_3F_2 și O_4F_2 , toți având o mare putere de oxidare. Proprietățile fizico-chimice ale acestora au fost cercetate de Streng /1,50,88/.

Oxigen difluorura, OF_2 , rezultă în urma unor reacții chimice secundare, în procesul fluorurării electrochimice, când acidul fluorhidric conține apă, sau când suportul organic supus fluorurării are grupări cu oxigen ca cele hidroxilice, carboxilice etc.

Oxigen difluorura este un gaz relativ stabil la temperatura camerei, care se descompune termic la 200-250°C. La temperaturi sub -144°C este un lichid gălbui cu densitatea de 2,19 g/cm³. Are un miros neplăcut; este iritant și foarte otrăvitor. Produsul lichid se amestecă în orice proporție cu combustibilii lichizi, cu oxigenul și ozonul, rezultând amestecuri extrem de explozive. Gazul pur nu explodează chiar la presiuni de peste 10 Kgf/cm². Diluat cu oxigen produsul explodează violent prin scânteie.

Oxigen difluorura face parte din cei mai periculoși compuși gazoși fluorurați. Proprietățile deosebite ale produsului fac greu accesibile informațiile privind modul de obținere, manipulare și folosire a acestuia. Una din destinații este aprinderea și arderea de combustibili în rachete cosmice.

Tehnica lucrului cu oxizii de fluor este protejată prin brevete militare /50,62/.

1.3. Considerații teoretice structură-reactivitate la compuşii organofluorurați superficial activi

Fluorul are o egală tendință de a forma fie legături ionice, fie covalente, în funcție de elementele cu care se combină.

În combinațiile ionice fluorul există ca ion F^- , ce ia naștere prin acceptarea unui electron. Acest proces este exoterm, la halogenuri afinitatea având valori negative /1,2/.

Fluorul formează legături covalente cu elementele slab electronegative cum sunt: C, Si, P, As, O, S, B și cu metale aflate în stări de oxidare superioare ca Sn^{IV} , Pb^{IV} ; V, Cr^{VI}, U^{VI} etc.

Reactivitatea mare a fluorului (F_2) se datorește energiei mici de legătură, de 37,6 Kcal/mol, față de 58 Kcal/mol pentru Cl_2 și 46,1 Kcal/mol pentru Br_2 , care permite o mai ușoară rupere a moleculei în atomi de fluor și faptului că fluorul este cel mai electronegativ dintre toate elementele, formând cu celelalte elemente combinații numai în starea de oxidare -1.

Clorul, bromul și iodul formează cu fluorul combinații în stări de oxidare pozitive.

Efectul de ecranare al electronilor interiori asupra stratului de valență se manifestă la fluor deosebit față de ceilalți halogeni. La atomul de fluor se interpune între stratul electronilor de valență și nucleu un ecran de numai doi electroni ai stratului 1s. Electronii de valență ai fluorului aflați în orbitalii 2s și 2p sunt foarte puternic atrași de nucleu. Aceasta explică nivelul energetic scăzut (stabilitatea mare) a orbitalelor stratului de valență /1,4, 93,222,223,225,226/.

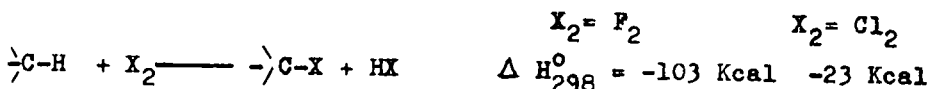
Singura metodă de obținere a fluorului este electroliza.

După o metodă descrisă de Moissan și aplicată industrial, se fabrică fluor prin electroliza unei soluții de KF în acid fluorhidric anhidru. Această soluție conține ionul HF_2^- /1/.

Reactivitatea neobișnuită a fluorului se manifestă și cu hidrogenul, cu care reacționează și la $-252^\circ C$. Cu un suflător de gaz de $H_2 + F_2$ se pot atinge temperaturi de cca $4000^\circ C$ /1/.

Exotermicitatea mare a reacțiilor fluorului cu compuşii organici iese în evidență dacă se compară cu reacțiile similare

ale clorului:



1.3.1. Considerații structură-reactivitate la fluorocarburii

Primii trei termeni din seria perfluorocarburilor saturate sunt gaze cu puncte de fierbere puțin mai înalte decât ale hidrocarburilor corespunzătoare. Incepând cu C_4F_{10} punctele de fierbere ale perfluorocarburilor sunt mai scăzute după cum se observă din tabelul 1 /1/.

Tabelul 1. Punctele de fierbere ale hidrocarburilor și perfluorocarburilor corespunzătoare

Hidrocarbura	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}
P.f., °C	-161	-42	-0,5	+36	+68	
Perfluorocarbura	CF_4	C_2F_6	C_3F_8	C_4F_{10}	C_5F_{12}	C_6F_{14}
P.f., °C	-128	-38	-5	+23	+51	

Este evident că forțele van der Waals intermoleculare sunt mai puternice la hidrocarburi. Densitățile perfluorocarburilor sunt mai mari decât ale hidrocarburilor corespunzătoare. Perfluorocarburile nu se dizolvă nelimitat în hidrocarburi, în alcooli și nici în apă. Ele se dizolvă ușor în eter și în unele fluoro-cloro-carburi. Perfluorocarburile sunt netoxice și neinflamabile.

Fluorocarburile aromatice se comportă diferit față de derivații corespunzători halogenați. Remarcabilă este mica variație a punctelor de fierbere în seria benzenilor fluorurați, după cum se observă în tab.2/93/.

Vâscozitățile și densitățile fluorocarburilor sunt mai mari decât ale hidrocarburilor corespunzătoare și variază mai mult cu temperatura. Compușii parțial fluorurați se dizolvă în alcool și pot fi astfel separați de perfluorocarburii.

Compușii fluorurați cu un singur atom de fluor legat de un

Tabelul 2. Punctele de fierbere ale benzenilor fluorurați

Compusul (formula)	P.f. (°C)	Compusul (formula)	P.f. (°C)
$C_6H_5CH_3$	111	C_6H_6	80
$C_6H_5CH_2F$	140	C_6H_5F	85
$C_6H_5CHF_2$	133	o- $C_6H_4F_2$	83
$C_6H_5CF_3$	103	m- $C_6H_4F_2$	88
		p- $C_6H_4F_2$	91
		1,2,4 - $C_6H_3F_3$	88
		C_6F_6	82

atom de carbon (de ex. $C_6H_5CH_2F$ sau CH_2F-CH_2F) sunt extrem de nestabili, descompunându-se uneori spontan. Studiile cinetice arată o reactivitate mai mică în hidroliză bazică, decât a compușilor bromurați corespunzători /97/. Această contradicție aparentă s-a lămurit în urma constatării că derivații fluorurați sunt mult mai sensibili la cataliză acidă. Așa de exemplu, prezența unor urme de acid fluorhidric în fluorura de benzil, determină o reacție de policondensare, cu eliminare de HF.

Toți compușii din această categorie sunt toxici, foarte probabil din cauza eliminării de acid fluorhidric.

În contrast net cu această comportare, derivații cu doi sau trei atomi de fluor legați de același atom de carbon, deci conținând grupe $-CF_2-$ sau $-CF_3$ sunt extraordinar de inerti la acțiuni chimice de orice fel și sunt fără nici o acțiune asupra organismului (de ex. CH_3CHF_2 , $C_6H_5CHF_2$, $C_6H_5CF_3$ etc)/90/.

Introducerea a doi atomi de fluor la același atom de carbon produce o schimbare în distribuția electronilor în legăturile C-F. Prin metoda difracției electronice s-a găsit că legătura C-F, în compuși alifatici cu un singur atom de fluor are o lungime de 1,41 Å, în timp ce compușii nereactivi cu doi atomi de fluor au lungimea legăturii C-F de 1,36 Å.

Atomii de fluor din compușii fluorurați exercită un efect inductiv, puternic atrăgător de electroni, asupra celorlalți atomi din moleculă /1, 89, 90, 93, 222, 223, 225, 226 /.

In tabelul 3 sunt prezentate câteva proprietăți fizice ale unor lichide perfluorurate utilizate ca transportori de oxigen în tratarea sindromului respirator dureros (astm) /40/.

Tabelul 3. Proprietățile perfluorocarburilor

Proprietăți	UM	Apa	PFDC	PFOB
Temperatura de fierbere	°C	100	142	143
Densitate la 25°C	g/cm ³	1,00	1,95	1,92
Vâscozitate cinematică, la 25°C	cS	1,00	2,44	0,96
Presiune de vapori la 37°C	Torr	47	13	11
Tensiune superficială, la 25°C	mN/m	72	19	18
Solubilitatea O ₂ la 37°C	ml/100ml	3	43	53
Solubilitatea CO ₂ la 37°C	ml/100ml	57	140	210

PFDC = perfluorodecalină

PFOB = perfluorooctilbromură

1.3.2. Structura și reactivitatea compușilor perfluorurați cu grupe funcționale

Proprietățile derivaților funcționali cu grupe perfluoroalchil, a perfluorocarburilor nesaturate sau a compușilor polifluorurați diferă, uneori foarte mult, de proprietățile analogilor hidrogenați, sau halogenați.

O analogie între proprietățile compușilor perfluorurați și hidrogenați poate oferi o bază pentru a imagina posibilități de reacție noi, ca direcții de cercetare pentru scopuri practice, sau de cercetare fundamentală.

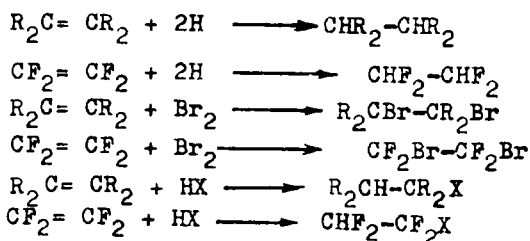
Prezența fluorului greșat pe un lanț carbonic influențează atât legăturile C-C din lanțul perfluoroalchilic cât și legăturile C-F, sau legăturile dintre atomii participanți la grupa funcțională. Prezența fluorului greșat pe un nucleu benzenic are influență asupra proprietăților benzenilor și asupra derivaților aromatici funcționali.

Influența prezenței grupelor $-CF_3$, $-CF_2-$, $=CF-$ asupra proprietăților fluorocarburilor a fost prezentată în subcapitolul 1.3.1.

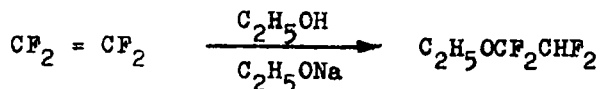
În timp ce hidrocarburile reacționează cu oxigenul (ard), cu formare de apă și CO_2 , perfluorocarburile nu reacționează cu oxigenul.

Hidrocarburile se halogenează, în condiții corespunzătoare iar perfluorocarburile nu reacționează cu halogenii. Cu metalele alcaline reacționează numai la temperaturi ridicate.

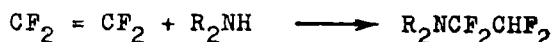
Comparând proprietățile chimice ale olefinelor și perfluoroolefinelor se constată unele proprietăți comune. Astfel și olefinele și perfluoroolefinele participă la reacții de hidrogenare catalitică, prin adiția hidrogenului la dubla legătură, adăunează de asemenea brom, alți halogeni sau acizi halogenhidrici la temperatură joasă:



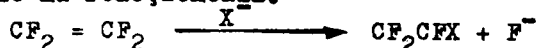
Există și reacții care diferențiază cele două grupe de compuși. Astfel în timp ce olefinele nu reacționează cu o soluție de alcoxid de sodiu în alcool etilic, la temperatură joasă, perfluoroolefinele reacționează:



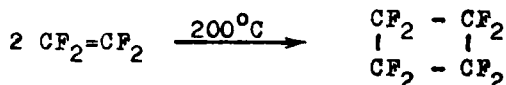
Olefinele nu reacționează cu aminele primare și secundare, în timp ce perfluoroolefinele reacționează.



Perfluoroolefinele reacționează cu reactanți nucleofili, în medii aprotice, prin reacții de substituție, în timp ce olefinele nu reacționează.



La încălzirea perfluorobutenei se produce o dimerizare, cu formarea perfluorociclobutanului, în timp ce din etilenă nu se formează ciclobutan.



Alcoolii perfluorurați de tipul $\text{R}_\text{F}\text{CF}_2\text{OH}$, în care R_F este un radical perfluorurat sunt nestabili și se descompun rapid cu degajare de HF. Acești compuși nu sunt cunoscuți în stare liberă.

Sunt stabili și bine cercetați alcoolii de tipul $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_\text{F}\text{CH}(\text{OH})\text{R}_\text{F}$ și $(\text{R}_\text{F})_3\text{COH}$ /1-6/. Acești alcoolii sunt mai acizi decât alcoolii care nu conțin fluor, aciditatea crescând pe măsură ce un număr tot mai mare de atomi de hidrogen sunt înlocuiți cu atomi de fluor.

Aciditățile alcoolilor secundari cresc față de ale celor primari și ale celor terțiari față de secundari, după cum rezultă și din tabelul 4.

Eterii perfluorurați au o bună stabilitate termică și de obicei sunt foarte stabili din punct de vedere chimic. Ei au o bazicitate mult mai mică decât analogii lor hidrogenați. Eterii arilperfluoroalchilici, ArOCF_3 , sunt deosebit de stabili, astfel că pot să fie folosiți ca agenți termici /3-6/.

Tabelul 4. Comportarea alcoolilor din punct de vedere a acidității acestora

Alcoolul	pK _a	Alcoolul	pK _a
CH ₃ OH	15,5	(CF ₃) ₂ CHOR	9,3
(CH ₃) ₃ COH	20,0	(CF ₃) ₃ COH	5,4
C ₂ H ₅ OH	11,3	(CF ₃) ₂ C(OH) ₂	6,6

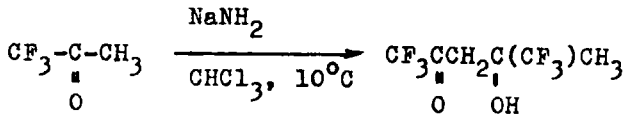
Influența grupei perfluorurate vecine asupra capacității de reacție a grupei carbonilice a fost prezentată de Hudlicky, Sheppard și Sharts în studiile privind cetonile perfluorurate /2-5/. În tabelul 5 este făcută o comparație între proprietățile chimice ale acetonei și hexafluoroacetonei/3/.

Tabelul 5. Compararea proprietăților chimice ale acetonei și hexafluoroacetonei

Reactantul și condițiile de reacție	(CH ₃) ₂ CO Reacțiile acetonei	(CF ₃) ₂ CO Reacțiile hexafluoroacetonei
H ₂ O, 20°C	nu reacționează	(CF ₃) ₂ C(OH) ₂
C ₂ H ₅ OH, 20°C	nu reacționează	(CF ₃) ₂ C(OH)OC ₂ H ₅
C ₂ H ₅ OH, HCl la fierbere	formează acetal (CH ₃) ₂ C(OC ₂ H ₅) ₂	formează semiacetal (CF ₃) ₂ C(OH)OC ₂ H ₅
NH ₃ , 20°C	nu formează un aduct stabil	formează un aduct stabil (CF ₃) ₂ C(OH)NH ₂
HCN	(CH ₃) ₂ C(OH)CN	(CF ₃) ₂ C(OH)CN
RMgX (react. Grignard)	(CH ₃) ₂ C(OH)R	(CF ₃) ₂ C(OH)R
Metil-vinil-eter	nu reacționează	(CF ₃) ₂ C(OH) - O CH ₂ CHOCH ₃
Benzen, AlCl ₃ , sub 20°C	nu reacționează	C ₆ H ₅ C(CF ₃) ₂ OH (substituție electrofilă)

Cea mai evidentă deosebire dintre aldehidele și cetonile obișnuite și cele perfluorurate constă în marea posibilitate a ultimelor de a reacționa cu compuși care au hidrogen activ.

Cetonele de forma R_FCOR în care grupele perfluoroalchil și alchil stau alături de carbonil posedă posibilități deosebite de reacție la grupa α -metilenică, comparativ cu dialchilcetonile. De exemplu două molecule de 1,1,1-trifluoroacetonă se condensează ușor:



Acizii perfluorocarboxilici sunt mai puternici decât analogii lor hidrogenați. Astfel acidul trifluoroacetic are $pK_a=0,23$, comparabil cu un acid mineral, iar acidul acetic are $pK_a=4,74$ /3,116/.

Cu toată deosebirea mare a acidității, chimia acizilor perfluorocarboxilici este foarte asemănătoare cu chimia acizilor alifatici corespunzători.

Acidul trifluoroacetic are multiple întrebuințări în calitate de solvent, mai ales pentru substanțe polare și de catalizator al unor reacții de eterificare și polimerizare. În scop asemănător se folosește cu bune rezultate și anhidrida trifluoroacetică.

În tabelul 6 este prezentată comparativ reactivitatea acizilor carboxilici alifatici și perfluorocarboxilici /3/.

Compușii aromatici perfluorurați sunt sensibili la acțiunea reactanților nucleofili, în timp ce analogii lor hidrogenați se supun cu precădere substituției electrophile.

Caracterul electronic al nucleului aromatic se modifică sensibil la înlocuirea hidrogenului cu fluor, provocându-se o distorsionare a densității de electroni. Efectul distorsionării densității electronice în nucleul perfluorobenzenic este ilustrat prin modificarea proprietăților fizice și chimice ale compușilor aromatici perfluorurați /1-6,92,93-97,222,223,225,226/.

În tabelul 7 sunt prezentate constantele de ionizare ale unor compuși organici perfluorurați, comparativ cu analogii hidrogenați /3/.

Tabelul 6. Compararea reacțiilor tipice ale acizilor carboxilici alifatici și perfluorocarboxilici

Reactant și condiții de reacție	RCOOH reacții și produse obținute	R _F COOH reacții și produse obținute
PCl ₅ , SOCl ₂ 20-60°C	cloruri de acil	cloruri de acil
C ₂ H ₅ OH, cu catalizatori	esteri	esteri
Reacția Hunsdieker Incălzire la temperatură ridicată	RCOOAg $\xrightarrow{X_2}$ RX	R _F COOAg $\xrightarrow{X_2}$ R _F X
Incălzirea sărurilor la temperaturi ridicate	produși de degradare termică	R _F CF ₂ COOH $\xrightarrow{550^\circ C}$ \rightarrow R _F CF=CF ₂ +HF+CO ₂
	RCOONa $\xrightarrow[CaO]{NaOH}$ RH+CO ₂	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOAg $\xrightarrow{270^\circ C}$ \rightarrow CF ₃ (CF ₂) ₄ CF ₃
		CF ₃ (CF ₂) ₃ COOK $\xrightarrow{200^\circ C}$ \rightarrow CF ₃ CF ₂ CF=CF ₂ + + CF ₃ CF=CFCF ₃
LiAlH ₄ , eter, -5°C	RCOOH \rightarrow RCH ₂ OH RCONH ₂ \rightarrow RCH ₂ NH ₂	R _F COOH \rightarrow R _F CH ₂ OH + R _F CH(OH) ₂ R _F CONH ₂ \rightarrow R _F CH ₂ NH ₂

Tabelul 7. Constantele de ionizare ale unor compuși aromatici perfluorurați comparativ cu analogii hidrogenați

Fenoli	pK _a	Acizi	pK _a
C ₆ H ₅ OH	9,9	C ₆ H ₅ COOH	4,21
C ₆ F ₅ OH	5,5	C ₆ F ₅ COOH	3,38

În tabelul 8 sunt prezentate comparativ proprietățile chimice ale compușilor aromatici hidrogenați și perfluorurați

Tabelul 8. Compararea proprietăților chimice ale compușilor aromatici și perfluoroaromatici

Reactanți și condiții de reacție	Reacții tipice ale compușilor aromatici	Reacții tipice ale compușilor perfluoroaromatici
$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$	Substituție electrofilă cu formarea $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	C_6F_6 nu reacționează $\text{C}_6\text{HF}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{F}_5\text{NO}_2$
$\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$	Substituție electrofilă cu formarea $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	C_6F_6 nu reacționează $\text{C}_6\text{HF}_5 + \text{CHCl}_3 \xrightarrow[150^\circ\text{C}]{\text{AlCl}_3} \rightarrow (\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}$
$\text{RBr}, \text{AlCl}_3$ 80°C NH_3 , în sol. apoasă	Substituție Friedel-Krafts; $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ Nu reacționează	C_6F_6 nu reacționează Substituție, $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$
RONa, ROH	Nu reacționează	Substituție, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OR}$
LiAlH_4	Nu reacționează	Substituție, C_6HF_5
Cl_2 , lumină	Adiție, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$	Nu reacționează

S-ar putea crede că un atom atât de electronegativ ca fluorul ar trebui să aibă o influență destabilizatoare asupra ionilor de carboniu. Totuși s-a arătat prin metode spectrale că există ioni de carboniu stabili în soluție.

Se cunosc și sunt bine cercetați ionii: $\text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{C}}\text{F}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{C}}\text{F}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{C}}\text{CF}_3$ și alții /3/.

1.4. Metode de sinteză a compușilor organofluorurați superficial activi valorificabile industrial

Compușii organofluorurați cu proprietăți superficiale se obțin prin reacții de fluorurare. Reacția de fluorurare face parte din reacțiile generale de halogenare, care reprezintă procesul chimic de introducere a atomilor de fluor într-o moleculă organică. Fluorurarea este o reacție chimică complexă care se deosebește fundamental de celelalte halogenări, care are totuși mai multe diversități practice de lucru.

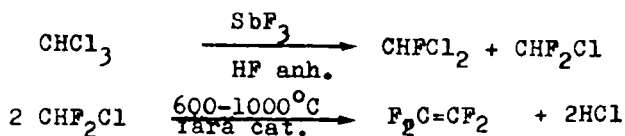
Transformarea unor reacții chimice, care stau la baza obținerii unor compuși fluorurați superficial activi, din stadiu de laborator în proces tehnologic, înseamnă rezolvarea unui număr important de probleme tehnice și tehnologice. De aceea din multitudinea de reacții chimice posibile numai o parte sunt transpuse și practicate la scară industrială, prin tehnologii eficiente /1-9,91,93,100/.

Compușii organofluorurați superficial activi - fluorotensiunile se obțin în principiu prin adăugarea unor lanțuri fluorocarbone la grupări hidrofiele de tip anionic, cationic sau neionic, nemijlocit sau prin grupări intermediare.

Mai complicată este realizarea sintezei eficiente și ieftine a unor lanțuri fluorocarbone potrivite și formarea unei legături puternice între acest lanț și grupa polară /1-6/.

Tetrafluoroetilena, $CF_2=CF_2$, este un precursor ideal, care după funcționalizare se transformă în compuși organofluorurați superficial activi valoroși.

Din cloroform, în prezența SbF_3 și HF se poate obține difluoroclorometan și apoi prin încălzire la $600...1000^\circ C$, fără catalizator, tetrafluoroetilenă-monomer.



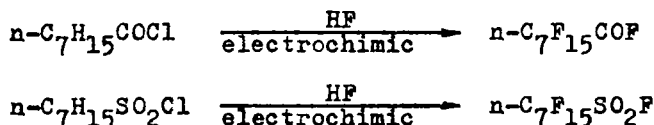
Spre deosebire de lanțurile carbonice hidrogenate, lanțurile fluorocarbonice nu există în natură și de aceea se folosește numai sinteza lor.

Pentru obținerea unor lanțuri hidrofobe fluorurate se descriu în continuare câteva metode /2-12, 17-43,56/.

1.4.1. Fluorurarea electrochimică

Fluorurarea electrochimică este o metodă eficientă de fluorurare, permițând înlocuirea tuturor atomilor de hidrogen din moleculele organice cu atomi de fluor.

La fluorurarea prin această metodă au loc și reacții secundare, de rupere a legăturii C-C, ceea ce duce la scăderea randamentului în produse finite. S-au obținut prin metoda fluorurării electrochimice acizi carboxilici și sulfonici cu 6...12 atomi de carbon, care sunt compuși organofluorurați cu proprietăți superficiale. Drept precursori se folosesc cloruri de acil, anhidride, alcoolii etc. Procesul se poate reprezenta simplificat pe baza reacțiilor:



Fluorurile de acil sunt trecute mai departe în derivați neutri prin reacție cu baze, amine etc.

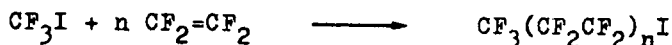
Pentru obținerea unor randamente ridicate se aleg cu grijă condițiile de reacție, forma și dimensiunile celulei de electroliză /2-9,11,50,56,59,72,89, 100,103-113, 114,124,127, 165-178,182-194/.

Metoda, descoperită și experimentată cu succes de Simons și colaboratorii săi a fost perfecționată și de alți cercetători /57,58,60,92,115,118-123,160-164,180,181/.

1.4.2. Telomerizarea

Prin polimerizarea radicalică a perfluoroolefinelor ($CF_2=CF_2$) și folosirea perfluoroalchiliodurilor drept telogen se obțin,

relativ ușor, perfluoroalchilioduri lungi:

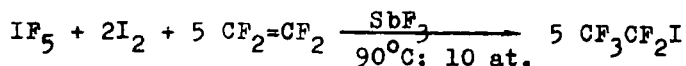


S-a realizat un număr mare de cecetări tehnologice pentru selecția celor mai eficienți telogeni, catalizatori etc /2-12,59/.

Prin folosirea metanolului drept telogen se obțin prin această metodă alcooli cu gruparea terminală $-\text{CH}_2\text{OH}$, confortabilă pentru introducerea ulterioară a altor grupări hidrofille.

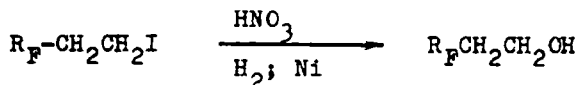
Metoda, descoperită și perfecționată de Haszeldine și colaboratorii săi se aplică cu bune rezultate folosind drept telogen iodura de pentafluoroetil.

Iodura de pentafluoroetil se obține din pentafluorură de iod, iod și tetrafluoroetilenă /9,59,170,189/.



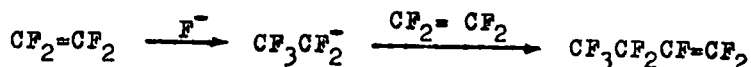
În laboratoarele firmei HOECHST AG din Germania s-a cercetat telomerizarea inițiată de peroxizi organici $(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO})_2$, $(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_2$ ș.a. obținuți din clorurile de acil respective și apă oxigenată în mediu alcalin.

Plecând de la ioduri de perfluoroalchil se pot sintetiza prin adiționare de etilenă, esterificare cu acid azotic și hidrogenare la alcooli, compuși organofluorurați superficial activi cu punte hidrogenată. În acest scop se folosesc reactanți adecvați ca: fosforul, acidul sulfuric, trioxidul de sulf, oxidul de etilenă ș.a. /2-5,59/.

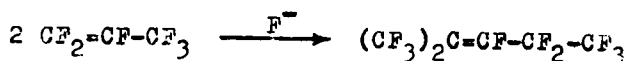


1.4.3. Oligomerizarea

Tetrafluoroetilenă, hexafluoropropilenă și hexafluoropropilenoxidul se polimerizează în prezența bazelor sau a anionului F^- , după un mecanism anionic, formând oligomeri. Deoarece perfluoroolefinele $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ care se formează au o legătură dublă, ele intră ușor în reacție cu agenți nucleofili, grupările hidrofille permițând valorificarea lor drept compuși superficial activi.



Prin oligomerizarea hexafluoropropilenei se formează dimerul C_6 cu temperatura de fierbere de circa 50°C și alți oligomeri, care se pot separa relativ ușor pe baza diferenței mari între temperaturile de fierbere.



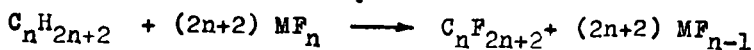
Compușii obținuți se funcționează ușor și sunt precursori pentru compuși organofluorurați superficial activi.

1.4.4. Fluorurarea cu fluoruri ale unor metale aflate în stare de valență superioară

Printre metodele generale de obținere a compușilor organofluorurați, metoda fluorurării cu fluoruri metalice de valență superioară este relativ des folosită, astfel că pe baza acestei metode există procese tehnologice industriale /117/.

În acest sens s-au dezvoltat două tipuri de procese: unul care prevede o substituție sau aditie cu fluorurare parțială și altul care permite realizarea unei fluorurări complete.

Fluorura inițială se reduce în timpul procesului de fluorurare la fluorura aceluiași metal aflat într-o stare de valență inferioară, conform reacției:



în care M = metal (Co, Ag, Ce, Mn, Pb, Sb)

Fluorurarea cu fluorură de stibiu este tratată în mod deosebit în literatură /117/.

1.4.5. Fluorurarea cu fluor elementar, fluoruri ale halogenilor, acid fluorhidric și alte fluoruri

Reacția directă a fluorului cu compușii organici duce de obicei la fragmentarea compusului inițial și nu dă produșii scontate prin substituție sau adiție.

S-au realizat totuși adiții la duble legături și substituții de hidrogen sau halogeni în compușii organici, lucrând sub -75°C , diluând fluorul sau agentul de fluorurare cu azot sau heliu /2/. Diluția este relativ mare 4:1 până la 7:1, iar vitezele de reacție diferite. Se lucrează cu sau fără catalizatori.

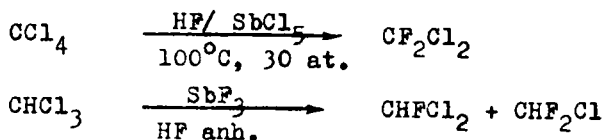
S-au folosit: F_2 , ClF , ClF_3 , BrF_3 , IF_5 , realizând fluorurări în fază gazoasă sau solvenți (CCl_4 , CFCl_3), cu randamente de 10-45 % /2/.

Procedeul se folosește mai ales pentru înlăturarea urmelor de hidrogen nesubstituit prin alte reacții, din molecule polifluorurate, obținând astfel compuși perfluorurați.

Catalizatorii folosiți sunt: Cu, Ag, Au, Ni, Cr, Hg,. Se lucrează la temperaturi de $200-300^{\circ}\text{C}$, cu randamente de 16-40 %.

Folosind catalizator de argint s-au fluorurat: heptanul, benzenul, toluenul, antracenuș.a. la compușii perfluorurați corespunzători, la temperaturi de $135-300^{\circ}\text{C}$, cu randamente de 43-87% /2,201-203/.

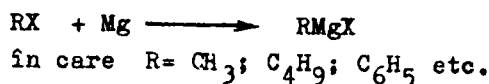
Acidul fluorhidric este un agent blând de fluorurare directă, fiind eficient mai ales în reacții de schimb cu halogenii. Astfel se obțin freonii /1/.



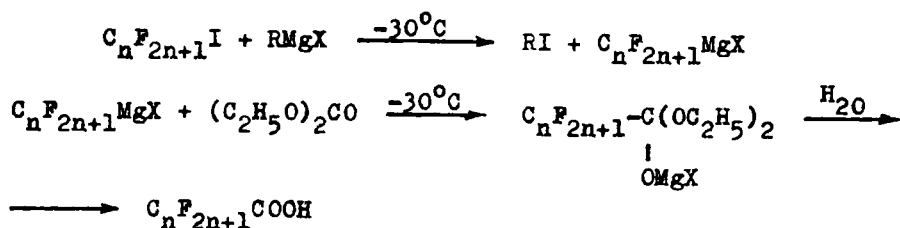
Fluorurări parțiale ale unor zaharuri, medicamente etc s-au realizat și cu fluoruri ale unor elemente din grupa I -a (AgF , KF ș.a.) în același scop s-au folosit fluoroborați, simplificând condițiile de lucru /3/.

1.4.6. Sinteze pe baza reacției Grignard

Victor Grignard a arătat că halogenurile de alchil, RX , în care R este un radical alchilic, iar X un halogen, reacționează cu magneziul, în mediu de eter uscat, dând compuși organomagnezieni micști, $RMgX$ și că soluțiile, ușor de obținut, se pot folosi în sinteze de o varietate deosebită /93/.



S-au cercetat reacții în care compușii organomagnezieni sunt puși să reacționeze cu ioduri de perfluoroalchil, obținând compuși organomagnezieni de forma $R_F MgX$, în care $R_F = C_n F_{2n+1}$ cu $n = 6-12$.

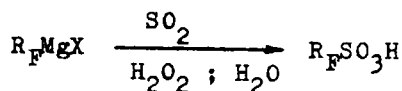


Carbonatul de etil se obține relativ ușor prin reacția dintre fosgen și alcool etilic.



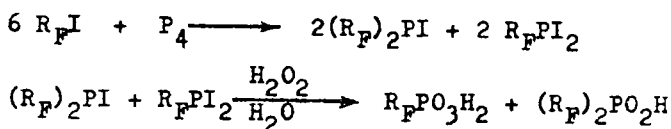
Tehnica sintezei Grignard a deschis calea pentru obținerea multor compuși organofluorurați superficial activi /59/.

Acizii perfluoroalchilsulfonici pot fi obținuți din compuși Grignard prin reacție cu SO_2 , hidroliză și oxidare cu apă oxigenată /59/.



1.4.7. Compuși organofluorurați cu proprietăți superficiale, derivați ai acizilor fosforului

Iodurile de perfluoroalchil, $R_F I$, cu $R_F = C_n F_{2n+1}$ reacționează cu fosforul galben, P_4 și conduc la compuși organofluorurați superficial activi, derivați ai acizilor perfluoroalchilfosfonici, respectiv fosfinici /59,154,158-161/.



Acești acizi pot reacționa mai departe cu baze anorganice (NaOH, KOH etc), cu amine și se pot etoxila pentru obținere unor compuși superficial activi cu grupă hidrofobă perfluorurată.

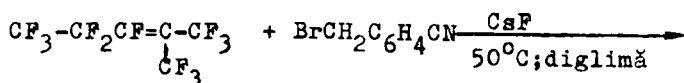
Derivații aminofosforici sunt citați ca agenți de suprafață amfoteri cu proprietăți puternic bactericide /13/.

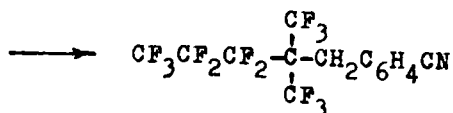
1.4.8. Derivați ai acidului benzoic cu grupări perfluoroalchil

Compușii perfluoroalchil-arilici nu se găsesc în natură, iar preocupările pentru obținerea unor agenți de suprafață anionici, cu grupă hidrofilă carboxilică, pornind de la acești compuși sunt recente /173/.

În chimia compușilor organofluorurați superficial activi destinați ca agenți de suprafață, problema esențială este aceea a găsirii sursei potrivite pentru gruparea hidrofobă, care imprimă caracter deosebit întregii molecule.

Perfluoro-2-metil-2-pentena este un produs comercial, care se obține conform reacției prezentate în subcapitolul 1.4.3. Prin reacția ei cu bromometilbenzonitrilul se obține perfluoro-1,1-dimetilbutilbenzonitrilul:





In continuare se obține derivatul carboxilic prin hidroliză acidă sau bazică, acidul perfluoro-1,1-dimetilbutil-metilbenzoic.

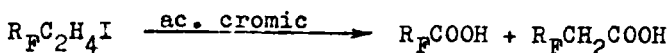


In urma hidrolizei bazice, folosind o soluție de KOH in etanol s-a obținut numai derivatul para, mai activ, produsele secundare fiind amidale corespunzătoare.

Sarea de sodiu a derivatului para are proprietăți superficial active, comparabile în mod favorabil cu compuşii organofluorurați superficial activi cunoscuți, deși gruparea perfluorurată se află într-o structură specifică și ocupă doar o parte a grupării hidrofobe./173/.

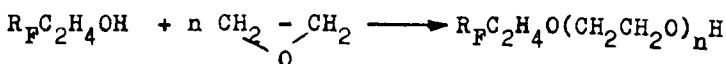
1.4.9. Compuși organofluorurați superficial activi cu punte

Iodurile de perfluoroalchiletlenă se pot oxida cu acid cromic, obținând acizi perfluorocarboxilici și/sau derivați cu punte metilenică:



In urma reacției cu tiouree, apoi cu clorul, aminele etc, de la același precursor se obțin acizi sulfonici, sulfamide și derivații lor, deosebit de valoroși pentru o gamă largă de aplicații/59,162/.

Din 2-perfluoroalchiletanoli se obțin alte produse cu proprietăți superficial active:

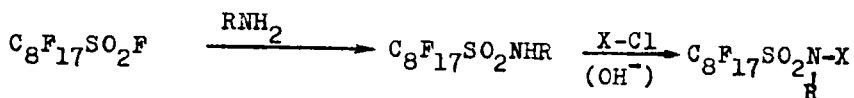


$$n = 3 \dots 8$$

1.4.10. Introducerea grupelor hidrofili în lanțurile fluorocarbonice pentru obținerea unor compuși organofluorurați superficial activi

Fluoroanhidridele acizilor perfluorocarboxilici sau perfluorosulfonici, obținuți prin fluorurare electrochimică, pot fi hidrolizate cu alcalii la acizii corespunzători. Sărurile acestor acizi sunt agenți de suprafață.

Din $C_8F_{17}SO_2F$ se pot obține agenți de suprafață cationici, anionici, neionici sau amfoteri.

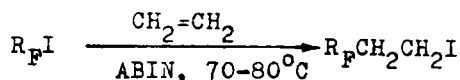


Dacă: $X = CH_2COO^-K^+$, rezultă agenți de suprafață anionici;
 $X = CH_2CH_2N(CH_3)_3I^-$, rezultă agenți cationici;
 $X = (CH_2CH_2O)_nH$, rezultă agenți neionici.

O altă cale de introducere a grupelor hidrofili în lanțurile fluorocarbonice este aceea care pleacă de la perfluoroalchilioduri.

Iodul din molecula perfluoroalchiliodurii (R_FI) se află sub influența unui puternic efect acceptor de electroni al radicalului R_F și în general, intră cu greu în reacții de substituție de tip ionic. De aceea, în combinațiile obținute prin telomerizare, de tip R_FI este imposibil de a introduce o grupă polară direct, prin reacție cu un reactant nucleofil /2,26/.

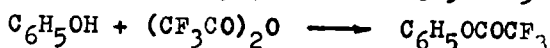
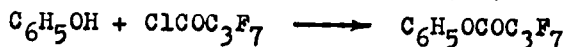
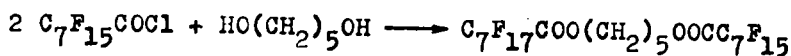
De obicei se conduce compusul către o combinație care conține o dublă legătură și apoi se introduce grupa polară. Astfel perfluoroalchiliodura prin reacție cu etilena se transformă în perfluoroalchiletileniodură, care apoi se hidrolizează la perfluoroalchiletanol, sau se separă din ea acidul iodhidric, iar olefina obținută se oxidează la acidul perfluorocarboxilic / 2,26,55,56,58,59,61,198,207/.



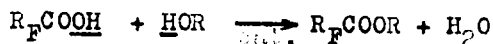
ABIN = azobisisobutironitril

1.4.10.1. Esterificarea acizilor perfluorocarboxilici

Condițiile de reacție depind de natura acidului și a componentei hidroxilice /1,93,156/. Se pornește deseori de la cloruri de acil sau anhidride corespunzătoare:

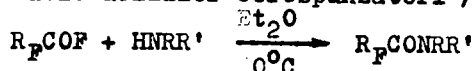


Esterificarea catalitică a acizilor perfluorocarboxilici se bazează pe reacția:

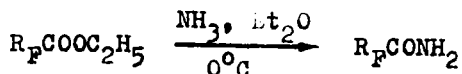


1.4.10.2. Acilarea la azot

Halogenurile de acil ale acizilor perfluorocarboxilici sunt reactivi comuni pentru conversia aminelor mono- sau di-substituite la amidele respective. În același scop se folosesc și anhidridele acizilor corespunzători /1,93/.



În același scop se pot folosi și esterii metilici sau etilici corespunzători:



1.4.11. Polimeri cu catene laterale perfluorurate

În prezent, agenții hidro- și oleorepelenți se obțin în majoritatea cazurilor din polimeri ce au catenele principale ale acizilor poli-acrilic sau poli-metacrilic. La grupările acide ale acestor polimeri se pot lega prin reticulare, cu ajutorul legăturilor esterice, lanțuri perfluoroalchil./200/.

Similar se obțin din tetrafluoroetilenă, trioxid de sulf și hexafluoropropilenoxid, schimbători de ioni /174/.

1.5. Proprietățile compușilor organofluorurați superficial activi

Compușii organofluorurați superficial activi sunt agenți de suprafață, care conțin ca grupă hidrofobă lanțul perfluoroalchil și au o conformație similară agenților de suprafață clasici, hidrogenați, având și o grupă polară, hidrofilă reprezentată ca în fig.1 /13,31,92-96/.

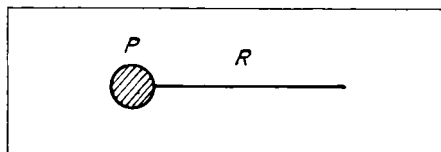


Fig.1.Reprezentarea grafică a moleculei unui compus organofluorurat superficial activ

În figura 1, P reprezintă grupa polară, hidrofilă, care poate fi: acidă (carboxilică, sulfonică etc), bazică (aminică), sau neionică (etoxilată, prepoxilată), iar R grupa hidrofobă, care poate fi un lanț perfluoroalchil liniar, $CF_3(CF_2)_n$ cu $n=6-12$, sau ramificat.

La suprafața de contact a două faze apare întotdeauna o regiune de separație numită interfață, care are o structură și proprietăți specifice, diferite de structura și proprietățile fazelor. Interfața este o pătură superficială, care cuprinde în ea toate moleculele aflate sub suprafața aparentă a fazei până la o adâncime egală cu raza sferei de acțiune moleculară.

Interfața apare la contactul fazelor indiferent de starea de agregare a acestora. În ea sunt înglobate toate proprietățile termodinamice ale regiunii de separație, fazele fiind considerate omogene până la interfață /6,44,92,99,100,103/.

Dacă o picătură de lichid este pusă în contact cu o suprafață solidă, se poate întâmpla ca lichidul să nu ude suprafața, cum se arată în fig.2a, sau lichidul să ude suprafața solidă ca în fig.2b.

Proprietățile de udare sunt apreciate de obicei prin unghiul dintre forța F , tangentă la suprafața de separație și planul suprafeței S . Acest unghi se poate măsura cu aparate corespunzătoare. La un unghi mai mic de 90° lichidul (soluția) nu udă suprafața, iar la un unghi mai mare de 90° se apreciază că lichidul udă suprafața.

Efectul este global și determinat de activitatea superficială a lichidului, sau a substanței dizolvate în lichid și de natura suprafeței solide.

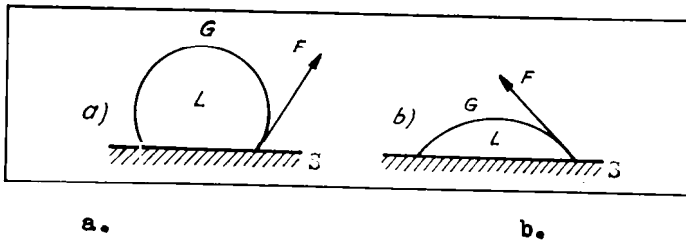


Fig.2. Reprezentarea contactului dintre o picătură de lichid și o suprafață solidă; a) lichidul nu udă suprafața S ; b) lichidul udă suprafața S ; L-faza lichidă, G-faza gazoasă, F-forța tangențială la suprafața de separație

Primele studii termodinamice riguroase privind faza de interfață, ca fază de echilibru au fost efectuate de Gibbs, care a propus un model și a determinat ecuația care îi poartă numele, pentru corelarea unor mărimi ce caracterizează stratul superficial /13,92/.

Pentru două componente, ecuația lui Gibbs aplicabilă soluțiilor ideale este:

$$G = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

în care: G este cantitatea de substanță adsorbită, în mol/cm^2 ;

c - concentrația substanței, în mol/l ;

$R = 8,313 \cdot 10^7$ $\text{erg}/\text{grd} \cdot \text{mol}$, constanta gazelor;

T - temperatura absolută, în K ;

γ - tensiunea superficială, în mN/m

Lichidele se diferențiază de solide prin mobilitatea lor, proprietate acceptată sub denumirea de fluiditate. Această fluiditate se datorește forței de atracție relativ slabe dintre moleculele lichidelor. Intre moleculele unui corp există forțe de atracție, care sunt invers proporționale cu mișcarea termică a moleculelor. Moleculele în mișcare au o energie cinetică medie constantă la o anumită temperatură.

Tensiunea superficială este definită ca lucrul mecanic necesar pentru formarea a 1 cm^2 de suprafață. Energia corespunzătoare se numește energie superficială și este totdeauna pozitivă, ceea ce arată că la interfață există totdeauna un exces de energie în comparație cu interiorul lichidului. Acest exces de energie se explică prin faptul că la suprafața de separare structura este deosebită de cea din interior.

În tabelul 9 sunt prezentate tensiunile superficiale ale câtorva lichide la diferite temperaturi.

Tabelul 9. Tensiunile superficiale ale câtorva lichide

Substanța	Temperatura (°C)	Tensiunea superficială, (mN/m)
Hidrogen	-252	2
Oxigen	-183	13
Apă	20	73
Apă oxigenată	18	76
Benzen	20	29
Hexan	20	22
Cloroform	20	27

Langmuir și Harkins au dezvoltat teoria prezentată, arătând că o moleculă polară, posedând grupe cu energii potențiale diferite se dispune în suprafață astfel ca grupele cu energie potențială maximă să fie îndreptate spre interior, din cauza atracțiilor moleculare învecinate, iar grupele cu energie potențială minimă spre exterior (spațiu gol, gaz). Stratul superficial va prezenta la exterior minimum de energie potențială /13,44,59,61,92,93,97 /.

Alcoolii, de exemplu, se orientează cu grupa -OH spre interiorul apei și cu radicalul perfluoroalchil spre exterior. De aceea alcoolii superiori cu o grupă perfluorurată la capăt au tensiuni superficiale apropiate de hidrocarburile corespunzătoare.

Alcanii parțial fluorurați, care au grupe trifluorometil se orientează în suprafață astfel încât să prezinte spre exterior grupele trifluorometil, indiferent de lungimea catenei.

Compușii organici conținând un mare număr de atomi de fluor, perfluorurați sau înalt fluorurați, se caracterizează printr-o slabă forță de atracție intramoleculară. Ei au tensiune superficială mică.

În fig.3 este prezentată variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în apă a câtorva acizi perfluorocarboxilici, iar în fig.4, tensiunea superficială în funcție de concentrația în apă a unor acizi carboxilici alifatici.

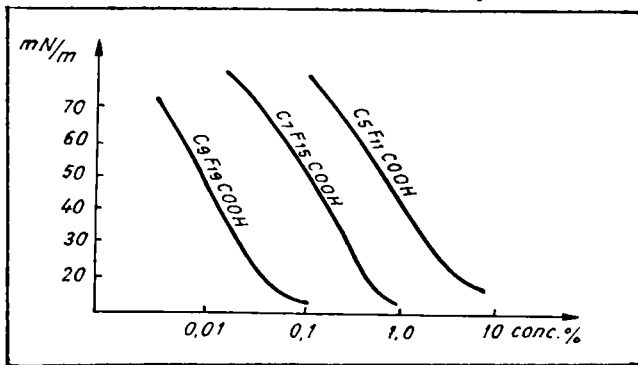


Fig.3. Variația tensiunii superficiale cu concentrația acizilor perfluorocarboxilici

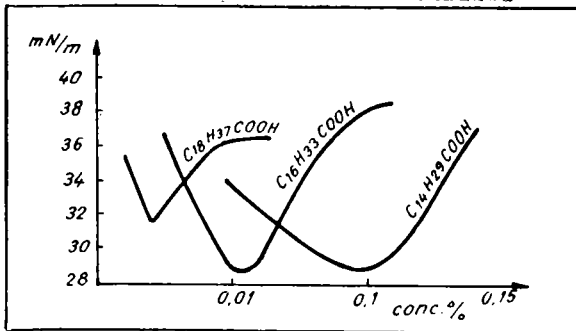


Fig.4. Variația tensiunii superficiale cu concentrația acizilor carboxilici alifatici

Prezintă activitate superficială acizii perfluorocarboxilici cu 6-12 atomi de carbon și acizii carboxilici alifatici cu 12-22 atomi de carbon.

Polimerii cu fluor se caracterizează de asemenea prin energie de suprafață scăzută, capacitate de udare și coeficient de frecare reduse, comparativ cu alte materiale solide /92,93,101-103,200/.

Zisman și colaboratorii săi au caracterizat proprietățile superficiale ale compușilor organofluorurați, făcând referiri complete la :

- proprietățile suprafețelor solide; pe astfel de suprafețe formate din grupe CF_3 , sau CF_2 , unghiurile de contact lichid-solid-gaz, ale aproape tuturor lichidelor sunt mai mari decât pentru suprafețe formate din grupe CH_3 , sau CH_2 , (fig.2a, b);
- proprietățile soluțiilor apoase care conțin combinații perfluoroalifatică cu grupe polare: carboxil, sulfonat, hidroxil etc, se deosebesc mult de soluțiile ce conțin combinații analoage fără fluor (hidrogenate);
- în solvenți organici, compușii perfluorurați dovedesc o activitate superficială crescută în comparație cu oricare agent de suprafață clasic.

Capacitatea de udare a suprafeței unui solid se apreciază prin valoarea tensiunii superficiale critice de umectare. Această mărime introdusă de Zisman este egală cu tensiunea superficială a lichidului pentru care unghiul de contact devine egal cu zero. Aceasta este tensiunea superficială a lichidului care udă complet suprafața materialului solid /4,10,92,93-97,200/.

La depunerea pe o placă de platină a unui strat monomolecular de acid perfluorolauric, tensiunea superficială critică a suprafeței devine 6 mN/m în condiții normale. Este cea mai mică tensiune superficială măsurată în astfel de condiții /4,100/.

Aceasta se explică prin dispunerea compactă a radicalului perfluorurat spre exterior astfel că suprafața apare ca fiind formată din grupe trifluorometilice terminale.

Polimerii care au suprafețele formate din grupe $-CF_3$ sau $(-CF_2-CF_2-)$ au cele mai scăzute valori ale tensiunilor superficiale critice /200/.

În tabelul 10 sunt date valorile tensiunilor superficiale critice de udare pentru câțiva polimeri.

Tabelul 10. Valorile tensiunilor superficiale critice de udare ale unor polimeri

Polimerul	Tensiunea superficială critică de udare, (mN/m)
$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15} \end{array}$	10,4
$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	18,5
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	31,0
$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)$	31,0- 35,0
rășină carbamidoformaldehidică	61

1.5.1. Tensiunea superficială a soluțiilor apoase a compușilor organofluorurați superficial activi

Compușii superficial activi cu catenă hidrogenată pot să coboare tensiunea superficială a soluțiilor apoase până la 25 mN/m.

Compușii organofluorurați, care au ca radical hidrofob un lanț perfluoroalchilic pot scădea tensiunea superficială a soluțiilor apoase sub 15 mN/m. În afară de aceasta, tăria mare a legăturii C-F dă lanțului perfluoroalchilic stabilitate chimică și termică, astfel că tensidele obișnuite sunt mai sensibile la oxidare și încălzire decât fluorotensidele.

Compușii organofluorurați superficial activi se orientează la interfață în funcție de concentrație ca în fig.5. La început este caracteristică o dezordine a moleculelor. Pe măsură ce concentrația crește, începe să scadă tensiunea superficială și începe o ordonare a moleculelor la interfață (fig.5b). Există o limită peste care tensiunea superficială a soluției nu mai scade semnificativ cu toată creșterea concentrației (fig.5c). Aceasta este concentrația critică micelară (CCM) și este o caracteristică importantă a compușilor superficial activi.

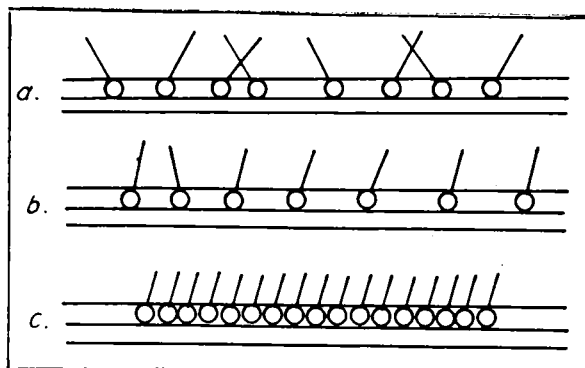


Fig.5. Poziția moleculelor de agent de suprafață în stratul superficial; a.diluție mare; b.diluție sub concentrația critică micelară; c.la concentrația critică micelară

Au fost obținuți și se cercetează un număr apreciabil de compuși organofluorurați superficial activi. Aceștia sunt agenți de suprafață care cunțin ca grupe hidrofobe radicali perfluoroalchilici legați de grupe hidrofile /2-10,11-43, 48, 55, 56-78,85-88,91-125/.

În fig.6 sunt prezentate scăderile tensiunilor superficiale ale câtorva astfel de agenți de suprafață.

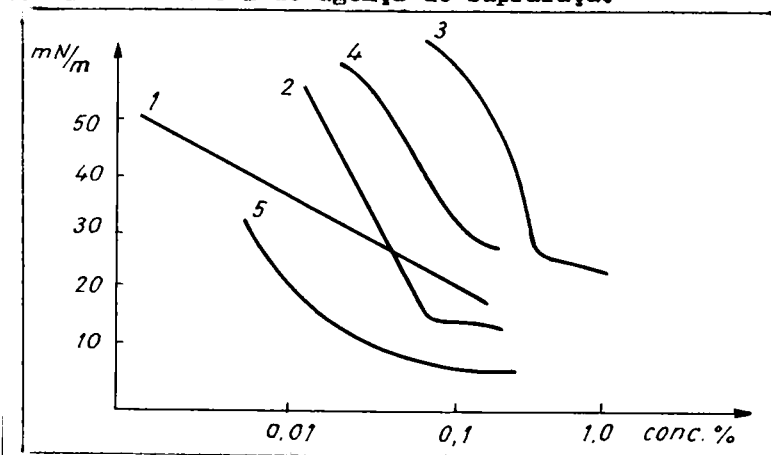


Fig.6. Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase ale unor compuși organofluorurați în funcție de concentrație. 1.acid perfluorolauric, 2.acid perfluorooctanoic, 3.acid perfluoroheptanoic, 4.acid perfluorooctilsulfonic, 4.perfluorooctil-sulfonat de potasiu în acid azotic 9,4 M

Grupele trifluorometil terminale au un rol important în activitatea superficială a compușilor organofluorurați. Proprietățile tensioactive ale compușilor parțial fluorurați se diminuează. În fig.7 se observă că monohidrocompușii fluorurați, care conțin grupa $-CHF_2$ terminală au proprietăți tensioactive apropiate de sistemele hidrocarbonate.

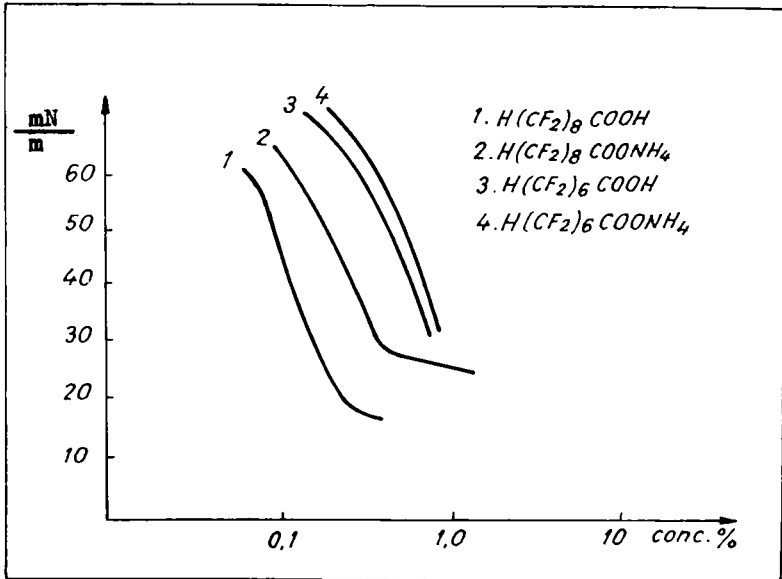


Fig.7. Tensiunea superficială a soluțiilor apoase ale compușilor ce conțin un radical perfluoroalchil monohidrogenat

1.5.2. Comportarea soluțiilor apoase ale compușilor organofluorurați superficial activi

Compușii organofluorurați superficial activi sunt formați de obicei din molecule mari, asimetrice cu părți hidrofile și hidrofobe. Sunt hidrofiele grupele funcționale și hidrofobe grupele perfluorurate.

În funcție de hidrofilitatea grupelor funcționale, respectiv de lipofilitatea radicalului hidrofob, compușii fluorurați superficial activi pot avea proprietăți de înmuienți, dispersanți, emulsionanți, spumanți etc.

Deosebirea față de agenții de suprafață clasici se manifestă și prin faptul că aceeași scădere a tensiunii superficiale, la temperatură constantă, se realizează cu compuși organofluorurați cu 6-12 atomi de carbon. Sunt activi din punct de vedere al scăderii tensiunii superficiale compușii hidrogenați cu 12-22 atomi de carbon /13,92,100,105/.

În stabilirea proprietăților de utilizare a compușilor organofluorurați superficial activi trebuie să se țină seama de balanța dintre proprietățile hidrofile și lipofile (HLB), condiționată de natura radicalului perfluorurat și de natura și poziția grupei hidrofile /13,59,100,105/.

Valoarea indicelui HLB se deduce prin calcul, pe baza unor constante fizico-chimice, cu ajutorul unor formule. Astfel în cazul agenților de suprafață de tip esterice (acizi grași polietoxilați), formula cea mai uzuală este:

$$HLB = 20\left(1 - \frac{IS}{IA}\right)$$

în care: IS este indicele de saponificare al produsu-
etoxilat, în mg KOH/g ;

IA - indicele de aciditate al acidului
supus etoxilării, în mg KOH/g

Structura chimică a compușilor organofluorurați superficial activi se poate reprezenta prin următoarea formulă generală:



radical perfluorurat

grupă funcțională

Radicalul perfluorurat poate fi normal (liniar) sau ramificat, puntea poate să fie o catenă etilenică, oxietilenică, esterice etc, iar grupa funcțională poate fi anionică, cationică, neionică sau amfoteră. /59,92,100,106/.

Orientarea radicalului perfluorurat la interfață este dependentă de capacitatea sa de a se mișca liber. Aceasta

se poate face mult mai ușor dacă grupa terminală $-CF_3$ este legată de grupa funcțională printr-o grupare $(-CF_2)_n$, în care n este mai mare de 6.

Puntea reprezentată mai sus poate să lipsească, poate să fie hidrogenată sau fluorurată.

Soluțiile compușilor organofluorurați superficial activi au proprietăți care se modifică brusc la concentrația critică micelară a compusului respectiv. Variația tensiunii superficiale în funcție de concentrație este dependentă de natura compusului, de natura solventului și de temperatură.

Motivul comportării specifice a soluțiilor compușilor superficial activi la concentrația critică micelară îl constituie formarea de agregate organizate (micelii) ale moleculelor.

Comportarea specifică a compușilor superficial activi la concentrația critică micelară se manifestă prin modificarea bruscă a tensiunii superficiale, a vâscozității și presiunii osmotice. /92/.

Nu toți compușii organofluorurați asimetrici sunt foarte activi superficial. Compușii de forma $HCF_2(CF_2)_nCH_2OH$ nu au proprietăți superficiale în soluții apoase.

Datorită însușirilor deosebite, manifestate și în soluții apoase, compușii organofluorurați superficial activi se bucură de un interes deosebit cu toate că prețul lor este încă destul de mare /109,110/.

În tabelul 11 se prezintă comparativ tensiunile superficiale ale unor compuși superficial activi perfluorurați și hidrogenați în soluție apoasă.

Influența lungimii catenei perfluorurate asupra concentrației critice micelare se poate vedea în tabelul 12.

Pe lângă lungimea catenei perfluorurate și structura acesteia, este importantă și natura grupelor polare, așa cum rezultă din tabelul 13.

La compușii superficial activi hidrogenați, activitatea superficială maximă, manifestată la atinegrea concentrației critice micelare, are loc îndată ce este atinsă concentrația respectivă. O serie de compuși organofluorurați superficial activi se comportă diferit. Astfel în cazul compușilor perfluoroalchilsulfonici miceliile nu se formează imediat și scăderea tensiunii superficiale se realizează după un timp.

Tabelul 11. Comparație între fluorotenside și tenside hidrogenate

Produsul	Tensiunea superficială a soluției apoase în mN/m, la 25°C, la conc.,%		
	1,00	0,10	0,01
Perfluorooctiletanol etoxilat	18,5	18,5	20,0
Octilfenoletoxilat	30,4	30,0	31,1
Acid perfluorononanoic sare de K	14,3	14,7	19,0
Laurilsulfat de Na	32,7	31,9	44,5

Tabelul 12. Valorile concentrațiilor critice micelare ale unor acizi perfluorocarboxilici

Compusul	Concentrația critică micelară, mol/l
CF_3COOH	2,6000
C_2F_5COOH	2,0600
C_4F_9COOH	0,5300
$C_6F_{13}COOH$	0,0500
$C_7F_{15}COOH$	0,0090
$C_8F_{17}COOH$	0,0045
$C_9F_{19}COOH$	0,0009
$C_{10}F_{21}COOH$	0,0005

Tabelul 13. Influența naturii grupei polare asupra tensiunii superficiale a unor compuși cu grupă perfluorurată

Compusul	Tensiunea superficială a soluției apoase de 0,1%, în mN/m
$C_7F_{15}CH_2OSO_3Na$	47
$C_7F_{15}COOH$	40
$C_7F_{15}CH_2O(CH_2CH_2O)_4H$	28
$C_7F_{15}CONH(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$	17

Timpu necesar pentru a se ajunge la activitate superficială maximă la o anumită concentrație poate să difere destul de mult de la un produs la altul.

În tabelul 14 se compară timpul și concentrațiile necesare pentru a realiza aceeași scădere a tensiunii superficiale a unei soluții apoase. După cum se observă în acest tabel, pentru aceeași scădere a tensiunii superficiale, de cca 23 mN/m sunt necesare concentrații și timpi mult diferiți./110/.

Tabelul 14. Scăderea tensiunii superficiale a unor soluții apoase de fluorotenside

Compusul	Tensiunea superficială (mN/m)	Concentrația (g/l)	Timpu la conc. de 1 g/l (min)
$C_8F_{17}SO_3K$	23,0	4,0	600
$C_8F_{17}SO_3NH_4$	22,4	1,2	1050
$C_8F_{17}SO_3N(CH_3)_4$	23,2	1,2	200
$C_8F_{17}SO_3N(C_2H_5)_4$	22,6	0,24	100

1.5.3. Alte proprietăți fizico-chimice ale compușilor organofluorurați superficial activi

Compușii organofluorurați superficial activi au molecule relativ mari, cu structură asimetrică, acționând în soluții la concentrații foarte mici. Proprietatea acestora de a fi active în concentrații mici se datorește tendinței moleculelor de a se concentra orientat la interfețe lichid-gaz, lichid-lichid sau lichid-solid. Când se stabilește o suprafață în prezența unei fluorotenside, moleculele acesteia trebuie să se orienteze migrând din lichid la suprafață. Viteza de migrare este cu atât mai mare cu cât incompatibilitatea dintre lanțul perfluoroalchil și dizolvant este mai mare. Caracterul esențial al proprietăților soluțiilor compușilor organofluorurați superficial activi derivă din existența particulelor coloidale, sau a micelilor formate prin asocierea moleculelor sau a ionilor lor. Micelile sunt în echilibru termodinamic stabil cu acești ioni sau molecule.

Tinând seama de echilibrul dintre micelle și particulele de dimensiuni moleculare, este evident că orice factor care acționează asupra formării sau distrugerii micellelor, influențează și activitatea superficială /13,44,92,93-97/.

Din punct de vedere al conductivității electrice și al proprietăților osmotice, sărurile solubile ale acizilor perfluorurați se comportă ca electroliți simpli, cu condiția ca soluțiile lor să fie foarte diluate. La concentrații mai mari proprietățile osmotice încep să se abată de la comportarea ideală. Toți agenții de suprafață anionici și cationici se comportă asemănător și sunt cuprinși în clasa electroliților coloidalii. Formarea soluțiilor coloidale este favorizată, în general, de temperatura joasă (dar peste o limită), de creșterea masei moleculare și de prezența electroliților. Compușii neionici formează în soluție numai asociații moleculare neutre, care se găsesc în echilibru cu moleculele individuale.

1.5.4. Concentrația critică micelară a compușilor superficiali activi

Dacă într-un sistem de coordonate se trasează curbele corespunzătoare variațiilor diferitelor proprietăți în funcție de concentrație, pentru agenții de suprafață fluorurați, se constată că punctele de inflexiune ale curbelor se găsesc în domeniul concentrațiilor de 0,01- 1% /4,13,92,100/.

Este unanim acceptat că domeniul de concentrație în care apar variațiile bruște ale diferitelor proprietăți fizico-chimice, ale soluțiilor diluate de agenți de suprafață, coincide cu începutul formării pe scară largă a particulelor micelare, denumit domeniul concentrației de formare a micellelor (CCM).

Pentru concentrații mai mici decât CCM, agentul de suprafață se dizolvă sub formă de ioni individuali, iar solubilitatea crește proporțional cu temperatura.

1.5.4.1. Structura micellelor

După cum s-a arătat formarea micellelor în soluțiile diluate este condiționată de atingerea concentrației critice micelare, și de o anumită temperatură (punctul lui Krafft).

Peste temperatura corespunzătoare punctului Krafft, în soluție nu mai există cristale, fapt ce determină izotropia soluțiilor respective.

În soluții concentrate asociațiile micelare sunt atât de dezvoltate încât soluția capătă o structură fibroasă, macroscopică (cristale lichide), devenind anizotropă./4,92,100/.

Micelele agenților ionogeni sunt de obicei de formă sferică și rezultă prin asocierea ionilor cu catenă lungă, orientați cu grupele nepolare spre centrul sferei și cu grupele polare spre exterior, fig.8 /44/.

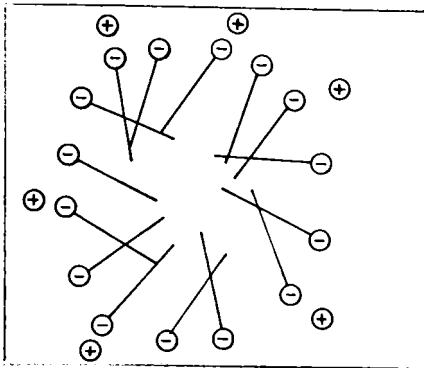


Fig.8. Schema unei micelule sferice

Schimbările de conductivitate electrică la concentrația critică micelară se explică prin existența ionilor cu volum mic de sarcină electrică opusă - contraioni, care aderă la suprafața particulei micelare. Numărul de contraioni legați de micelule variază cu concentrația și temperatura.

Se consideră că explicarea multor fapte experimentale nu este posibilă decât admitând și existența unor micelule lamelare sau cilindrice /4,31,44,92-97/. Din cercetările cu raze X s-a dovedit cert existența micelulelor lamelare, care formează structuri duble, cu planurile hidrofobe față în față și cu planurile polare îndreptate spre solventul polar.

În fig.9 sunt prezentate micelule de formă lamelară și cilindrică, care pot trece ușor una în alta în funcție de pH.

Agenții de suprafață neionici nu conțin ioni micelari, ci numai micelle neutre, deoarece grupele solubilizante nu sunt dissociate. Solubilizarea lor în apă se realizează prin legături de hidrogen, la nivelul atomilor de hidrogen ai grupelor hidrofile /44/.

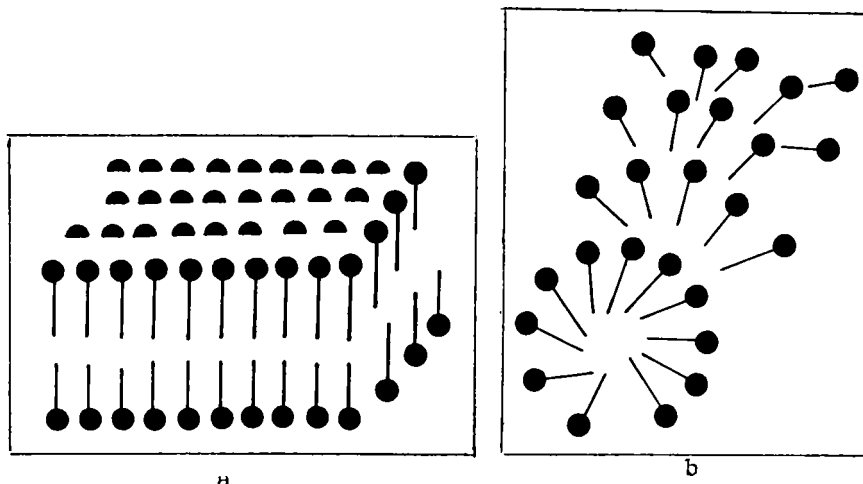


Fig.9. Miceli lamelare și cilindrice
a.forma lamelară, mai puțin hidrofilă;
b.forma cilindrică, mai hidrofilă

1.5.4.2. Solubilitatea micelară

Soluții diluate de compuși organofluorurați superficial activi pot dizolva cantități apreciabile de substanțe, care în mod obișnuit nu se dizolvă în solventul folosit, dând soluții optic clare.

Problema prezintă o importanță considerabilă în purificarea unor amestecuri, a emulsiilor, în tehnologia unsoarelor consistente, în industria de materiale plastice și cauciucuri sintetice etc.

În literatura de specialitate, solubilizarea produsă de agenții de suprafață este denumită deseori hidrotropie. Hidrotropia se manifestă chiar la concentrații mai mici de 0,1%.

Mecanismul de solubilizare a făcut obiectul a numeroase teorii. Unii cercetători susțin că fenomenul se datorește

adsorbției la nivelul suprafeței micelilor , alții că substanța de dizolvat (de ex.uleioasă) pătrunde între catenele hidrofobe ale agentului de suprafață.

Shinoda K. se ocupă consecvent de comportarea soluțiilor de agenți de suprafață, de importanța fazei superficiale și continua modificare a indicelui HLB /31,94-97/.

Efectul temperaturii asupra comportării soluțiilor de agenți de suprafață ionici sau neionici este complet diferit. Totuși atât agenții ionici cât și cei neionici se comportă similar la modificarea indicelui HLB.

În fig.10 este ilustrată schematic structura probabilă a fazei superficiale în prezența uleiului și a apei /97/. Negrul și albul reprezintă fazele de apă, respectiv ulei.



Fig.10. Ilustrarea schematică a structurii fazei superficiale.

PARTEA II-a. CERCETARI EXPERIMENTALE

2. POLIETILENGLICOLESTERI AI UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI

Sinteza și cercetarea proprietăților unor polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici, prezintă un interes deosebit pentru obținerea de noi compuși superficial activi.

Acest capitol cuprinde rezultatele cercetărilor efectuate privind sinteza și caracterizarea monoesterilor acizilor perfluorocarboxilici cu 7, 8 și 9 atomi de carbon în moleculă, obținuți prin esterificare cu polietilenglicoli cu greutate moleculară 200 g/mol, respectiv 600 g/mol, notați PEG-200 și PEG-600.

Derivații unor acizi perfluorocarboxilici s-au dovedit a fi substanțe tensioactive eficiente în medii apoase sau neapoase, în prezența unor oxidanți sau reducători puternici, în condiții în care nici o substanță tensioactivă obișnuită nu poate rezista /59, 63-78/.

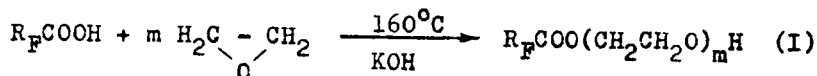
Micșorarea energiei superficiale a soluțiilor conținând astfel de substanțe tensioactive, până la limite neatinse cu substanțe tensioactive obișnuite, este în consens cu tendințele actuale de valorificare superioară și de economisire a resurselor energetice.

Acești compuși sunt capabili de participarea la formarea unor sinergisme cu alți compuși tensioactivi sau fără activitate superficială. Interesul pentru sintetizarea și cercetarea unor astfel de substanțe este stimulat și de rezultatele remarcabile obținute în testarea lor ca

antistatizanți.

2.1. Sinteza polietilenglicolesterilor unor acizi perfluorocarboxilici

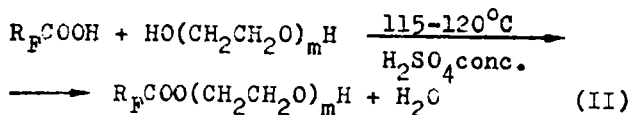
Prin etoxilarea acizilor perfluorocarboxilici se modifică grupa polară a acestora și balanța dintre proprietățile hidrofile și lipofile ale moleculei, obținându-se compuși tensioactivi valoroși, conform reacției (I):



Tinând seama însă de dificultățile pe care le impune folosirea oxidului de etilenă (restricții la transport și manipulare conform normelor internaționale), cât și de condițiile severe necesare sintezei (mediu anhidru, lipsit de oxigen, sub presiune de azot de 3 at., la 160°C), am cercetat o altă cale de obținere a clasei de compuși menționați. În acest scop s-a aplicat reacția de esterificare a acizilor perfluorocarboxilici cu polietilenglicoli. Avantajul metodei constă în posibilitatea lucrului în condiții obișnuite, lipsa toxicității și evitarea manipulării și transportului oxidului de etilenă.

Polietilenglicolii, cu mase moleculare diferite, sunt capabili să participe la reacții de esterificare prin una sau ambele grupări hidroxilice pe care le conțin /130,131,156/.

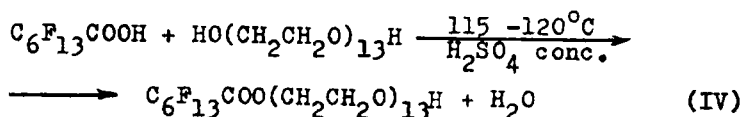
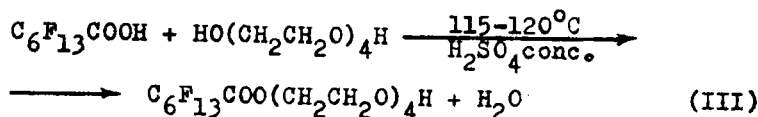
Reacția generală conform căreia se pot obține agenți neionici de suprafață, ca polietilenglicolesteri ai acizilor perfluorocarboxilici este prezentată în continuare (II):



în care, $R_F = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, cu $n = 6, 7, 8$ și
 $m =$ gradul de extoxilare.

Reacțiile prezentate în continuare exemplifică sinteza

acidului perfluoroheptanoic etoxilat cu 4 moli oxid de etilenă (III), respectiv a acidului perfluoroheptanoic etoxilat cu 13 moli oxid de etilenă (IV):



Reactanții s-au folosit în sinteze în raport echimolar, proprietățile acestora fiind prezentate în tabelul 15.

Acizii perfluorocarboxilici folosiți au fost de tip pentru sinteză, proveniți de la firma RIEDEL DE HAEN AG, cu greutatea moleculare practic egale cu cele stoechiometric calculate.

Polietilenglicolii purificați au fost obținuți de la Laboratorul de Cercetări al Societății "ROMTENSID" SA Timișoara.

Drept catalizator s-a folosit H_2SO_4 p.a. concentrat, $d = 1,89 \text{ g/cm}^3$. Cantitatea de catalizator folosită a fost de 0,2% față de cantitatea de polietilenglicol.

Tabelul 15. Proprietățile reactanților folosiți la sinteza polietilenglicolesterilor unor acizi perfluorocarboxilici

Reactanți	Proprietăți
Acid perfluoroheptanoic, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$	$M = 364 \text{ g/mol}$, solid, cristalin, higroscopic
Acid perfluorooctanoic, $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	$M = 414 \text{ g/mol}$, min.95%, solid, cristalin, higroscopic, $T_t = 53-54^\circ\text{C}$, $T_f = 192^\circ\text{C}$, $d = 1,8 \text{ g/cm}^3$
Acid perfluorononanoic $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$	$M = 464 \text{ g/mol}$, solid, crista- lin, min. 99,6%

Tabelul 15 continuare

Reactanți	Proprietăți
Polietilenglicol -200, PEG-200, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ $n_{\text{mediu}} = 4,14$	M= 200 g/mol, produs tehnic purificat, lichid incolor, solubil în apă, $d = 1,05 \text{ g/cm}^3$, $T_f = 106^\circ\text{C}$
Polietilenglicol-600, PEG-600, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ $n_{\text{mediu}} = 13,25$	M= 600 g/mol, produs tehnic purificat, lichid vâcos, solubil în apă, $d = 1,10 \text{ g/mol}$, $T_f = 240^\circ\text{C}$

Reacțiile s-au condus la $115-120^\circ\text{C}$, în baie de ulei termostată, sub agitare continuă, într-o instalație de laborator conform fig.11. Apa eliberată din reacție se poate colecta.

Timpul de reacție a fost de circa 5 ore.

Controlul asupra desfășurării reacțiilor s-a realizat prin determinarea periodică a indicelui de aciditate, IA.

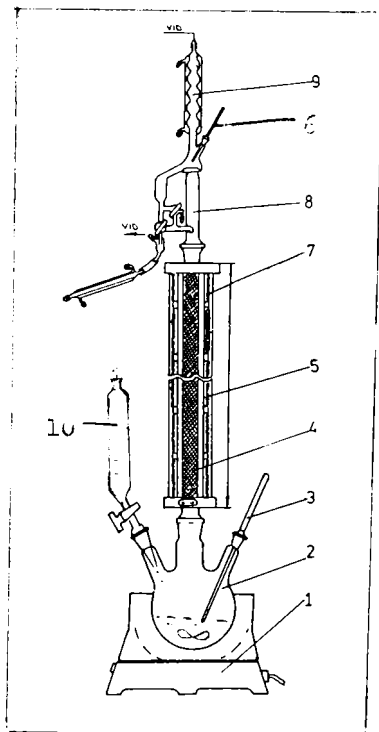
Condițiile de reacție pentru sinteza polietilenglicol-esterilor unor acizi perfluorocarboxilici sunt prezentate în tabelul 16.

Tabelul 16. Condițiile de reacție pentru sinteza polietilenglicolesterilor unor acizi perfluorocarboxilici

Reactanți	Raport de reacție (mol:mol)	Catalizator H_2SO_4 (%)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Timp (ore)
Acizi perfluorocarboxilici, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$ $n = 6, 7, \text{ și } 8$ și Polietilenglicoli PEG-200; PEG-600	1:1	0,2	115-120	5

Fig.11. Instalația de laborator folosită pentru sinteze.

- 1.Sursă de încălzire cu agitator magnetic;
- 2.Reactor
- 3.Termometru reactor;
- 4.Umplură coloană;
- 5.Manta dublă;
- 6.Termometru coloană;
- 7.Rezistențe electrice;
- 8.Dispozitiv de fracționare;
- 9.Refrigerent;
- 10.Pâlnie dozatoare.



Pentru exemplificarea modului de lucru aplicat, prezentăm în continuare sinteza unui produs din seria polietilenglicolesterilor unor acizi perfluorocarboxilici, caracterizați prin formula generală $C_n F_{2n+1} COO(CH_2CH_2O)_m H$, în care $n = 6, 7, 8$, iar $m = 4, 14$, respectiv 13, 23.

Sinteza unui agent de suprafață neionic pe bază de acid perfluoroheptanoic etoxilat cu 4,14 moli oxid de etilenă, prin reacția de esterificare, decurge astfel: în reactorul 2, fig.11, se introduc 0,05 moli (18,2 g) acid perfluoroheptanoic, $C_6F_{13}COOH$ și 3 picături de H_2SO_4 p.a. $d=1,89 g/cm^3$; se reglează temperatura în reactor la $115-120^\circ C$, sub agitare continuă cu un agitator magnetic teflonat până la lichefiere completă; în continuare se reglează debitul de apă de răcire pe refrigerentul 9, iar din pâlnia de dozare, 10 se adaugă treptat 0,05 moli (10 g) PEG-200, în timp de o oră.

Se continuă agitarea, menținând temperatura în limitele stabilite, timp de 5 ore, prelevând probe de 1 ml din oră în oră cu ajutorul unei seringi. Se determină indicele de aciditate (IA), continuând lucrul până ce acesta rămâne constant.

Se obțin 24,1 g produs omogen, limpede, slab gălbui, ceea ce corespunde unui randament de 88,3% produs brut.

Pentru obținerea celorlalți compuși din această serie s-a aplicat modul de lucru prezentat, raportul dintre reactanți fiind conform tabelului 16.

Produsele obținute au fost simbolizate astfel:

$C_6F_{13}COO(CH_2CH_2O)_{4,14}H$	- C7200
$C_7F_{15}COO(CH_2CH_2O)_{4,14}H$	- C8200
$C_8F_{17}COO(CH_2CH_2O)_{4,14}H$	- C9200
$C_6F_{13}COO(CH_2CH_2O)_{13,23}H$	- C7600
$C_7F_{15}COO(CH_2CH_2O)_{13,23}H$	- C8600
$C_8F_{17}COO(CH_2CH_2O)_{13,23}H$	- C9600

În simbolul esterului, C7, C8, C9 reprezintă catena perfluorurată a acidului, iar 200 și 600 greutatea moleculare ale polietilenglicolilor.

Compușii sintetizați au fost caracterizați chimic prin indicele de aciditate, IA, indicele de ester și indicele de hidroxil (IE, respectiv IOH). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 17.

Tabelul 17. Proprietățile chimice ale produselor obținute

Esterul	IA (mgKOH/g)	IOH (mgKOH/g)		IE (mgKOH/g)	
		calculat	determinat	calculat	determinat
C 7200	0,5	102,7	105,2	102,7	101,5
C 8200	0,3	94,1	95,6	94,1	92,5
C 9200	0,2	86,8	86,6	86,8	85,5
C 7600	0,4	59,3	60,2	59,3	58,5
C 8600	0,3	56,3	57,5	56,3	55,6
C 9600	0,5	53,6	54,3	53,6	54,6

Din datele tabelului 17 se constată scăderea indicelui de aciditate la valori mici ceea ce confirmă desfășurarea sintezelor conform reacției (II).

Indicii de hidroxil și indicii de ester au valori apropiate de cele calculate stoechiometric, ceea ce arată că reacțiile sunt practic totale și că produsele au structura și proprietăți corespunzătoare.

2.2. Proprietățile superficiale și de întrebuințare ale fluorotensidelor pe bază de polietilenglicol-esteri ai unor acizi perfluorocarboxilici

Produsele obținute au fost analizate din punct de vedere al proprietăților superficial active și de întrebuințare prin metode specifice /13, 92, 164/.

2.2.1. Tensiunea superficială

Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase s-au determinat prin metoda stalagmometrică. Valorile obținute au fost verificate și prin metoda greutății picăturii de lichid / 13, 92, 164/. În acest scop s-au preparat soluții de concentrație 1% în apă distilată, care s-au diluat progresiv măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială. Toți compușii au solubilitate mai mare de 1%, la 25°C, astfel că soluția 1% este limpede.

Variațiile tensiunilor superficiale în funcție de concentrații sunt prezentate în tabelul 18 comparativ cu laurilsulfatul de sodiu (LSNa).

Tensiunea superficială a apei, măsurată în aceleași condiții a fost de 72,8 mN/m.

Se remarcă valorile mici ale tensiunilor superficiale, caracteristică importantă a substanțelor tensioactive cu radical hidrofob perfluorurat. S-a ales comparația cu LSNa deoarece acizii carboxilici hidrocarbonați corespunzători au proprietăți superficiale modeste, catena hidrocarbonată fiind prea scurtă.

Sunt tensioactivi acizi carboxilici hidrocarbonați stoxilați cu 12 - 22 atomi de carbon.

Tabelul 18. Variația tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase, în funcție de concentrația în polietilenglicolesteri ai acizilor perfluorocarboxilici

Produsul	Tensiunea superficială în mN/m în funcție de concentrația procentuală, %							
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,062	0,031	0,016	0,008
C 7200	14,56	14,70	15,32	16,39	18,90	19,06	23,24	30,33
C 8200	15,01	15,32	16,54	17,12	19,41	24,26	32,35	36,40
C 9200	14,85	14,86	18,31	23,11	27,47	35,51	52,92	59,42
C 7600	19,64	19,94	20,50	23,86	30,33	40,44	52,90	
C 8600	17,54	18,66	21,10	22,75	25,10	26,47	34,66	37,81
C 9600	14,41	14,56	14,27	18,20	24,67	32,35	42,20	52,94
LSNa	38,70	38,82	38,90	43,06	51,69	51,79	62,40	

2.2.2. Determinarea concentrației critice micelare și a tensiunilor superficiale corespunzătoare

Pentru determinarea concentrațiilor critice micelare și a tensiunilor superficiale corespunzătoare s-a folosit programul TESCRIS rulat pe un calculator IBM-PC 486.

Programul TESCRIS este un program propriu de calcul, reprezentare grafică și interpolare cu funcții SPLINE în limbaj Borland PASCAL 7.0 [17].

Acest program permite:

- reprezentarea grafică a variației tensiunilor superficiale ale compușilor organofluorurați superficial activi cercetați în funcție de concentrație;
- determinarea concentrației critice micelare și
- determinarea tensiunii superficiale corespunzătoare concentrației critice micelare.

Datele de intrare sunt perechile de valori ale tensiunii superficiale și concentrației, determinate experimental conform capitolului 2.2.1.

Programul TESCRIS este prezentat detaliat în capitolul 9.

În figurile 12-18 sunt prezentate grafic variațiile tensiunilor superficiale în funcție de concentrații și determinările cu programul TESCRIS a concentrațiilor critice micelare și a tensiunilor superficiale corespunzătoare.

Rezultatele obținute sunt prezentate sintetic în tabelul 19.

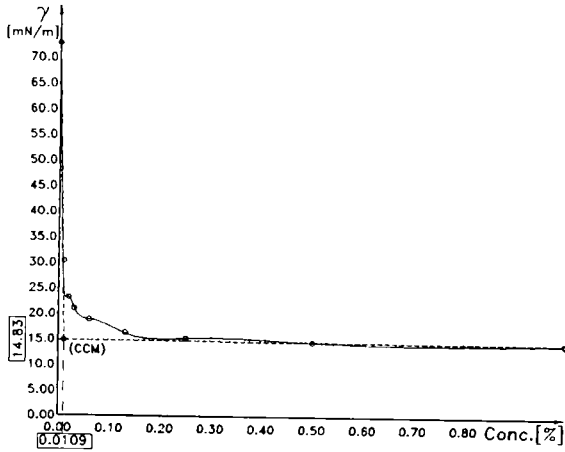


Fig.12. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul: C_7200

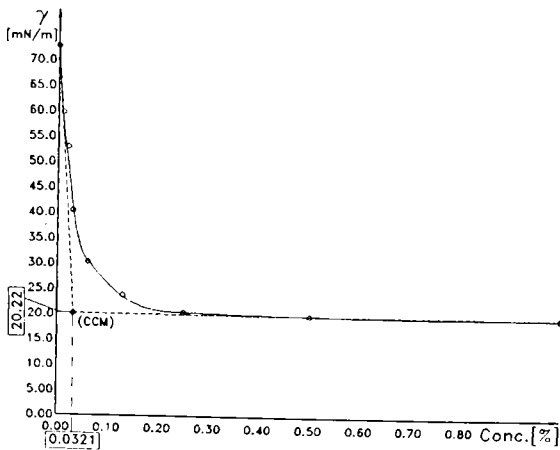


Fig.12. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul: C_7600

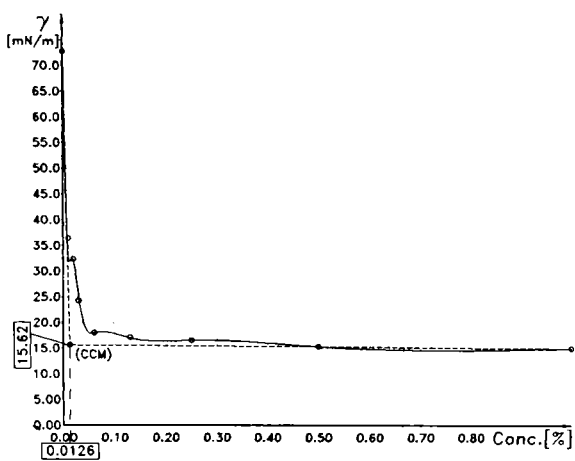


Fig. 14. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C 8200

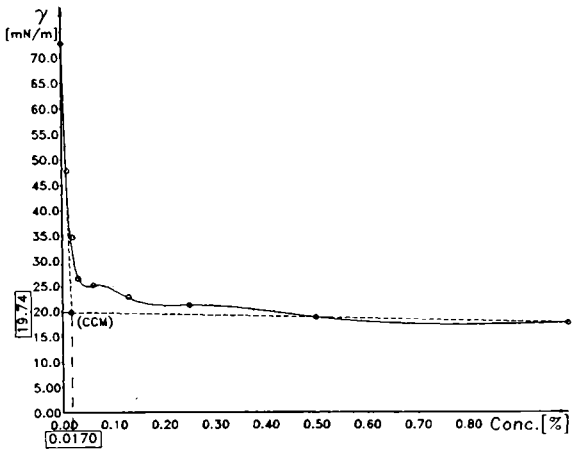


Fig. 15. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C 8600

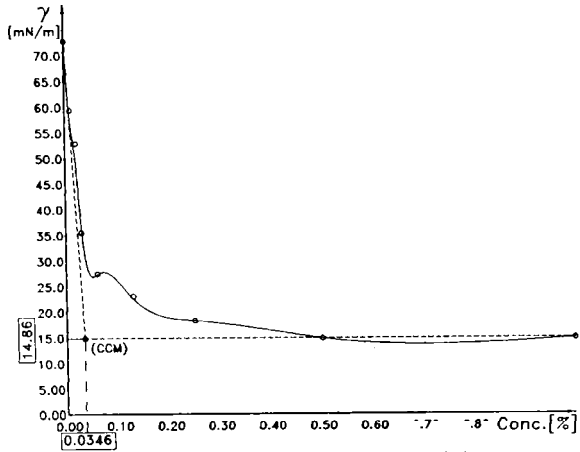


Fig.16. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C 9200

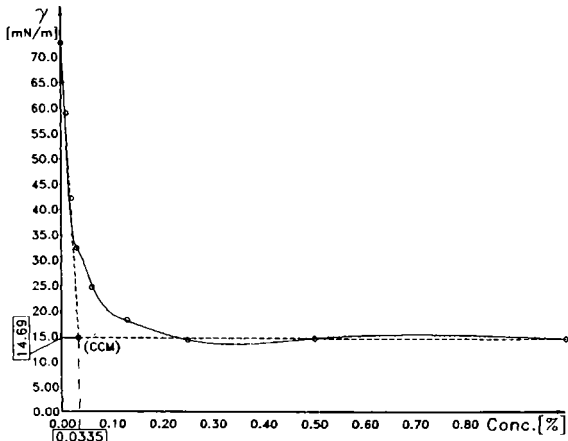


Fig.17. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C 9600

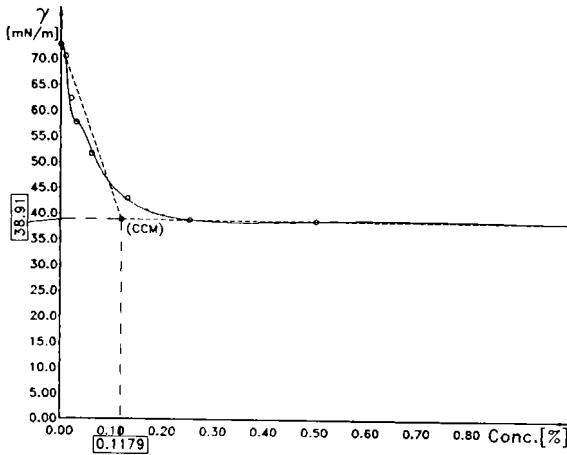


Fig.18. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul:LSNa

Tabelul 19. Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare determinate cu programul TESCRIȘ

Produsul	Concentrația critică micelară, (%)	Tensiunea superficială, (mN/m)
C 7200	0,0109	14,83
C 8200	0,0126	15,62
C 9200	0,0346	14,86
C 7600	0,0321	20,22
C 8600	0,0170	19,74
C 9600	0,0335	14,69
LSNa	0,1179	38,91

2.2.3. Proprietățile spumogene

Produsele obținute au fost testate din punct de vedere al proprietăților spumogene, în soluții apoase de 0,1 %, respectiv 0,5 %, comparativ cu LSNa, prin metoda Ross-Miles. Metoda este standardizată în România și acceptată de Organizația Internațională de Standardizare (ISO)/13,92,165/.

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 20.

Din datele tabelului 20 rezultă o putere de spumare mai mică decât la LSNa, explicabilă deoarece catena hidrofobă este mai scurtă. Spuma este însă densă și stabilă, fiind formată din bule mici. Proprietatea este apreciabilă pentru evaluarea posibilităților de utilizare în scopuri practice a produselor.

Tabelul 20. Proprietățile spumogene ale produselor cercetate

Produsul	Concentrația (%)	Înălțimea spumei în mm, după timpul:		
		30 s	3 min	5 min
C 7200	0,1	70	65	60
C 8200	0,1	80	70	65
C 9200	0,5	55	50	45
C 7600	0,5	165	155	150
C 8600	0,1	75	70	68
C 9600	0,5	60	58	55
LSNa	0,1	160	155	150

2.2.4. Determinarea proprietăților antistatizante

Incărcarea electrostatică este azi un fenomen nedorit în multe domenii, care trebuie evitat sau redus prin diferite mijloace. Simpla legare la pământ a utilajelor nu rezolvă problema. Uneori fenomenul se manifestă în situații când se impun măsuri severe de antistatizare.

Proprietățile antistatizante ale produselor sintetizate s-au determinat cu aparatul STAT-CHARGE F.D.28 pe pânze textile din poliester, de 100x300 mm, tratate cu soluții de 2 g/l, uscate. Determinările s-au făcut comparativ cu produsele ROMESTAT PE-26, respectiv TIMOLAN ale Societății "ROMTENSID" SA din Timișoara, destinate special acestui scop /71,83,84,168,169/

În principiu, metoda și aparatul urmăresc variația încărcării electrostatice în funcție de numărul de cicluri de frecare a unor epruvete din pânză și timpul de descărcare după punerea la pământ.

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în figura 19.

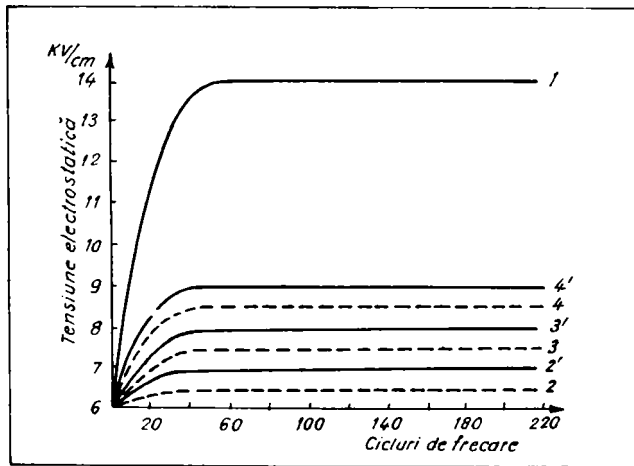


Fig.19. Variația tensiunii electrostatice în funcție de numărul de cicluri de frecare a pânzelor din poliester tratate cu produsul C 8200, comparativ cu produsul TIMOLAN la aceeași concentrații. 1. Pânză netratată. 2, 3, 4, Pânză tratată cu soluții apoase de 1,0 ; 0,5; 0,25 g/l produs C 8200. 2', 3', 4' Pânză tratată cu TIMOLAN

Toate produsele obținute au proprietăți antistatizante deosebite, limitând încărcarea electrostatică maximă posibilă și producând descărcare instantanee la legarea la pământ.

Epruvetele din pânză de poliester au fost examinate

Înainte de determinarea efectului antistatizant, pentru aprecierea influenței asupra tușeului. S-a constatat în toate cazurile o micșorare a rigidității materialului textil, fără deteriorarea gradului de alb.

Aceleași efecte s-au constatat și în cazul aplicării tratamentului similar unor epruvete din pânză de bumbac 100%.

2.2.5. Concluzii

Prin lucrările realizate s-au investigat proprietățile superficial active ale monoesterilor acizilor perfluorocarboxilici, $C_n F_{2n+1} COO(CH_2CH_2O)_m H$ cu $n=6, 7, 8$, care sunt agenți neionici polietoxilați cu $m=4, 14$, respectiv 13,23 moli OE.

S-au determinat de asemenea condițiile de reacție pentru sinteza acestor produse.

Produsele obținute și modul de lucru sunt contribuții originale.

S-au determinat proprietățile superficial active și tehnice referitoare la capacitatea de scădere a tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase, concentrațiile critice micelare, tensiunile superficiale corespunzătoare, proprietățile antistatizante și de ameliorare a tușeului materialelor textile din poliester și bumbac.

Pentru determinarea proprietăților superficial active s-a folosit un program original de calcul, programul TESCRIS, rulat pe un calculator IBM-PC 486.

Din determinările efectuate în condiții de laborator, rezultă că în urma reacțiilor dintre acizii perfluorocarboxilici și polietilenglicolii cu greutate moleculară 200 g/mol, respectiv 600 g/mol, în condiții bine determinate, evitând reacția de etoxilare, se pot obține produse valoroase, superficial active, cu proprietăți antistatizante deosebite.

La aceeași concentrație de 0,05% tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase ale produselor obținute sunt, în toate cazurile, mai mici decât ale laurilsulfatului de sodiu.

Toate produsele sunt solubile în apă distilată la 25°C.

Concentrațiile critice micelare determinate cu programul TESCRIIS sunt în domeniul 0,036- 0,167%, iar tensiunile superficiale corespunzătoare în domeniul 30- 15 mN/m.

Produsele au proprietăți medii de spumare.

2.3. Sinergisme pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici și hidroxietilceluloză

Compușii superficial activi pot realiza sinergisme între ei, sau în amestec cu alți compuși fără activitate superficială, rezultând amestecuri cu valoare de întrebuițare mai mare /59,63-78, 130, 131, 156/.

Prezentăm în continuare rezultatele cercetărilor privind proprietățile superficiale ale unor amestecuri formate din monoesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici cu polietilenglicoli sintetizați și caracterizați conform lucrărilor prezentate în subcapitolele 2.1 și 2.2 și hidroxietilceluloză (HEC).

Eterii de celuloză solubili în apă, de tipul alchilhidroxialchilceluloză, se folosesc în mod curent ca agenți de condiționare pentru medicamente, coloranți și mai ales în rețete de agenți de spălare /170,171/.

Hidroxietilceluloza folosită a fost un produs tehnic, tip B, obținut de S.C. VASCOFIL SA- București cu proprietăți conform tabelului 21 /171/.

Tabelul 21. Proprietățile fizico-chimice ale hidroxietilcelulozei (Vascofil -București)

Proprietăți	UM	Valori
Aspect		lichid, vâscos, transparent
Culoare		galben roșcat
Conținut în HEC	%	15
Conținut în grupe eterice	%	30
Substituție molară (MS), moli OE/moli anhidro-celuloză		2

Tabelul 21 (continuare)

Proprietăți	UM	Valori
Grad de polimerizare		250
Vâscozitatea soluției 2%	cP	20
pH		10
Vâscozitate la livrare	cP	15.000

2.3.1. Determinarea eficacității procesului de spălare cu flote apoase conținând polietilen-glicolesterii sintetizați și hidroxietil-celuloză cu MS=2

Testarea amestecurilor s-a făcut în flote murdărite artificial utilizând metoda elaborată de D.Popescu și W.Schmidt pentru determinarea eficacității procesului de spălare /170/.

Capacitatea unei recepturi detergente de a menține stabilitatea sistemului coloidal flotă detergentă-murdărie este definită drept eficacitatea procesului de spălare.

Capacitatea unei recepturi detergente de a crea sistemul coloidal flotă detergentă-murdărie este definită drept putere de spălare.

Am utilizat mostre de țesături etalon nemurdărite, care s-au menținut un anumit timp, la o anumită temperatură, sub agitare continuă cu viteză constantă, într-o flotă detergentă, în prezența unui agent artificial de murdărire.

Pigmentul de murdărire artificială folosit a fost Negru Microdis M pe bază de negru de fum. Concentrația folosită a fost de 0,2 g/l echivalent în negru de fum.

Apa folosită a avut duritatea de 15 °d; $1^{\circ}\text{d}=10\text{ mgCaCO}_3/\text{l}$.

Flotele de lucru s-au preparat în baloane cotate.

Temperatura de lucru: 60°C.

Timpul de preîncălzire: 15 minute.

Timpul de menținere la temperatura de lucru: 20 minute.

Agitare în regim constant, 35 minute.

Pentru determinări s-a folosit aparatul SCOUROTESTER (Ungaria). Volumul flotelor a fost de 150 ml. Într-o cuvă s-au introdus câte 8 mostre de 5cm x 5cm.

După expirarea timpului de lucru mostrele s-au scos din aparat și s-au clătit timp de 1 minut cu un jet de apă rece.

După clătire mostrele s-au întins pe bucăți de geam plan și s-au uscat în etuvă la 40°C până la greutate constantă.

Gradul de alb al mostrelor tratate s-a determinat cu un Leuometru etalonat în prealabil cu un filtru de opal, comparativ cu mostre netratate.

Ca rezultat s-a luat media a 16 citiri, obținute prin dubla examinare a celor 8 mostre de pânze din aceeași cuvă.

Prin calcul s-au obținut două serii de rezultate:

- eficacitatea absolută a procesului de spălare ,

$$E.A. = \frac{B}{A} \times 100 \quad (\%)$$

- eficacitatea relativă a procesului de spălare,

$$E.R. = \frac{EA \text{ a recepturii testate}}{EA \text{ a unei recepturi etalon}} \times 100 \quad (\%)$$

unde A este gradul de alb inițial, iar B gradul de alb după tratarea în flota murdărită artificial.

Într-o primă fază s-a studiat comportarea produselor sintetizate față de pânza de bumbac 100%, comparativ cu produsul Bayer FLUOROTENSID 719 de compoziție similară și cu sulfosuccinații de etil și butil. Rapoartele între fluorotenside și HEC au fost de 1:0 ; 1:10 ; 1:20.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 22.

Din datele obținute conform tabelului 22 rezultă o slabă eficacitate de spălare a tuturor produselor pure și o îmbunătățire apreciabilă a eficacității amestecurilor.

Produsul C 9600 are o valoare medie a eficacității de spălare.

Asocierile cu hidroxietilceluloză în rapoartele 1:10 și 1: 20 indică clar apariția unui fenomen de sinergism. Hidroxietilceluloza singură nu are proprietăți detergente.

Tabelul 22. Eficacitatea absolută a procesului de spălare pe pânză de bumbac,

Produse superficial active folosite	Rapoarte între componente		
	Fluorotensidă: HEC		
	1: 0	1: 10	1:20
Sulfosuccinat de etil	29	70	81
Sulfosuccinat de butil	18	48	64
C 8200	27	54	61
C 9200	17	36	50
C 7600	23	47	60
C 8600	32	56	67
C 9600	51	77	79
FLUOROTENSID Bayer FT 719	31	58	67

Se remarcă faptul că în seria omoloagă eficacitatea procesului de spălare crește odată cu creșterea numărului de atomi de carbon. În aceeași serie, tensiunea superficială la concentrația critică micelară variază în sens invers.

A doua serie de determinări s-a efectuat utilizând ca pânză etalon una din cele mai pretențioase pânze din punct de vedere al procesului de spălare, anume pânza formată din amestec de celofibră și poliester.

Au fost testate amestecuri de fluorotenside și hidroxietilceluloză în rapoartele 1:5 ; 1:10 și 1:20.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 23. Din datele tabelului 23 rezultă eficacitate superioară la produsele C 8200 și C 9600.

A treia serie de determinări s-a efectuat folosind șase materiale textile etalon și un amestec de fluorotenside-hidroxietilceluloză în raport de 1:10.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 24.

Din datele tabelului 24 se observă că cele mai bune eficacități de spălare se obțin pe pânze de celofibră și cele din fire poliacrilonitrilice (PNA).

Lucrările sunt programate să se continue și pentru determinarea eficacității relative a procesului de spălare.

Tabelul 23. Eficacitatea absolută a procesului de spălare pe pânză din amestec celofibră + poliester,

Produse superficial active folosite	Rapoarte între componente Fluorotensidă: HEC		
	1: 5	1: 10	1: 20
	Sulfosuccinat de etil	36	45
Sulfosuccinat de butil	31	37	56
C 8200	57	65	79
C 9200	44	51	69
C 7600	46	49	51
C 8600	51	56	69
C 9600	54	67	72

Tabelul 24. Eficacitatea absolută a procesului de spălare în raport 1:10 pe diferite pânze,

Produse folosite	PNA	C	C+PE	PE	B+PE	B
Sulfosuccinat de etil	49	65	45	52	55	50
Sulfosuccinat de butil	35	64	37	39	39	35
C 8200	71	62	65	61	71	51
C 9200	28	48	51	48	46	35
C 7600	49	62	49	49	45	42
C 8600	53	64	58	56	51	45
C 9600	72	65	66	67	72	59

Observație. Simbolurile folosite reprezintă: PNA-pânză pe bază de fibre poliacrilonitrilice, C-pânză din celofibră, C+ PE - pânză din amestec de fibre celulozice și poliesterice, B+ PE- pânză din amestec de fibre de bumbac și poliester, B - pânză din bumbac.

2.3.2. Concluzii

Au fost testate, din punct de vedere al eficacității procesului de spălare, amestecuri de produse pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici și hidroxietilceluloză cu MS =2, în raporturile 1:5 , 1:10 și 1:20.

S-au folosit pânze etalon din bumbac, pollester, celofibră , poliacrilonitrilice și amestecuri între ele.

Rezultatele obținute permit să se tragă concluzia unui efect sinergetic evident.

Amestecurile sunt eficiente la temperaturi mici (60°C).

Cele mai bune rezultate s-au obținut cu produsele C 8200 și C 9600.

3. ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI ESTERIFICATI CU NONILFENOLI ETOXILATI. DERIVATI AI ACIDULUI PERFLUOROOCETANOIC

Procesele de esterificare s-au dezvoltat mult datorită aplicațiilor multiple ale esterilor.

Astfel, esterii acizilor carboxilici cu alcoolii saturați se folosesc ca dizolvanți în industria de lacuri pentru nitro și acetoceluloză și pentru rășinile sintetice sau naturale. Sunt cunoscute utilizările unor esteri ca plastifianți, ca materii prime pentru sinteze organice, antioxidanți și ca stabilizatori pentru mase plastice. Esterii acizilor aromatici dicarboxilici se utilizează la fabricarea fibrelor poliesterice /155-157/.

3.1. Sinteza unor fluorotenside pe bază de acizi perfluorocarboxilici esterificați cu nonilfenoli etoxilați

Sinteza și cercetarea proprietăților unor esteri ai acizilor perfluorocarboxilici cu nonilfenoli etoxilați prezintă un interes deosebit pentru obținerea de noi compuși superficial activi, respectiv pentru obținerea de sinergisme pe baza structurii chimice a unor astfel de compuși.

Nonilfenolii etoxilați cu mase moleculare diferite sunt compuși neionici, care conțin o grupă hidroxilică legată prin intermediul unui lanț oxietilenic de lungime diferită- de

un nucleu benzenic. Ei sunt reprezentați prin formula generală $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, în care n reprezintă gradul de etoxilare, respectiv numărul de moli de oxid de etilenă (OE).

Este cunoscută metoda de cercetare a compușilor superficial activi prin care se urmărește modificarea raportului dintre proprietățile hidrofile și lipofile pentru obținerea de noi compuși utili /97,98,103,126,128,129,136/.

Această metodă am aplicat-o și în acest caz, folosind ca grupare lipofilă (hidrofobă) radicalul perfluoroalchilic al acidului perfluorooctanoic.

Formulele generale ale compușilor organofluorurați superficial activi care conțin o grupare lipofilă și una hidrofilă, legate sau nu cu o punte etilenică, oxietilenică etc, au permis imaginarea unor posibilități de sinteză pentru obținerea de compuși noi de forma $R_FCO(OCH_2CH_2)_mOC_6H_4C_9H_{19}$,

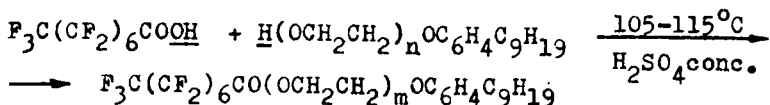
În cazul sintezelor efectuate $R_F = -C_7F_{15}$, iar $m = 6-16$.

Compușii cercetați au caracteristică o grupare lipofilă perfluorurată, o grupare lipofilă alchilbenzenică extremă și o punte mixtă, esterică și oxietilenică.

Prin cercetarea efectuată am urmărit modul de desfășurare a reacțiilor pentru sinteza și caracterizarea compușilor din punct de vedere al proprietăților superficiale.

Ideea realizării unor astfel de compuși este originală, nefiind semnalată în literatura de specialitate până în prezent. Activitatea superficială trebuie să fie legată de diferența de lipofilitate între radicalul perfluorurat (fluorofil) și radicalul alchilaril, mai puțin lipofil, când asemenea compuși sunt puși să activeze în solvenți polari sau nepolari. Puntea hidrofilă mărește asimetria moleculei, una din condițiile esențiale imprimării caracterului superficial activ.

Nonilfenolii etoxilați, cu mase moleculare diferite, datorită numărului diferit de moli de oxid de etilenă adiționali, sunt capabili să participe la reacții de esterificare prin grupările hidroxilice pe care le conțin. Am cercetat derivații acidului perfluorooctanoic:



Reactanții folosiți, de tip tehnic, au simbolurile și proprietățile conform tabelului 25.

Tabelul 25. Proprietățile reactanților

Reactanți	Simbol	Proprietăți
Acid perfluorooctanoic $C_7F_{15}COOH$	CS	M= 414 g/mol conc.min. 95% $T_t = 53-54^\circ C$ $T_f = 192^\circ C$, $d = 1,8 g/cm^3$
Nonilfenol etoxilat cu 6 moli OE $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_6H$	NF6	M= 484 g/mol OE= 52,4% PEG= 2,0% lich. vâsc. greu solub. în apă
Nonilfenol etoxilat cu 8 moli OE $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	NF8	M= 572 g/mol OE= 60,54 % PEG= 1,0% lic.vâsc. solubil în apă
Nonilfenol etoxilat cu 10 moli OE $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$	NF10	M= 660 g/mol OE= 64,10% PEG= 2,5% lic.vâsc. solubil în apă
Nonilfenol etoxilat cu 16 moli OE $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{16}H$	NF16	M= 924 g/mol OE= 75,00% PEG= 1,10% pastă, solubil în apă

Reacțiile s-au condus la $105-115^\circ C$, în baie de ulei termostată, sub agitare continuă, într-o instalație de laborator din sticlă conform fig.11.

Reactanții s-au folosit în raport echimolar (0,05 moli: 0,05 moli).

Timpul mediu de reacție a fost de 8 ore.

Controlul desfășurării reacțiilor s-a făcut prin determinarea periodică a indicelui de aciditate. Drept catalizator s-a folosit H_2SO_4 p.a. conc, $d = 1,89 g/cm^3$.

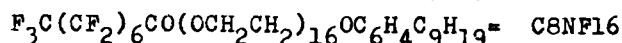
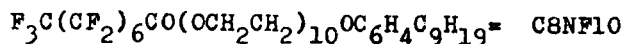
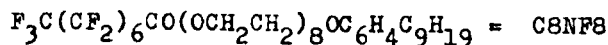
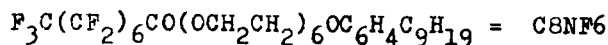
Cantitatea de catalizator folosită a fost de 0,2% față de nonilfenol etoxilat.

Reacțiile s-au condus până la menținerea constantă a valorii indicelui de aciditate.

Din masa de reacție s-au prelevat din oră în oră probe de câte 1 ml cu ajutorul unei seringi, pentru determinări.

Produsele obținute au fost caracterizate chimic prin indicele de aciditate (IA), indicele de saponificare (IS) și indicele de ester (IE), valori prezentate în tabelul 23.

Produsele obținute și simbolurile acestora sunt:



Exemplificăm modul de lucru pentru sinteza nonilfenol-etoxiesterului acidului perfluorooctanoic simbolizat C8NF6.

În reactorul 1, având capacitatea de 100 ml (fig.11) s-au introdus 0,05 moli (20,7 g) acid perfluorooctanoic, 3 picături de acid sulfuric concentrat și treptat 0,05 moli (24,2 g) nonilfenol etoxilat NF6.

Observație importantă: reactivii au fost uscați, iar instalația încălzită 30' la parametrii de lucru și suflată cu azot înainte de introducerea reactanților.

Baia de ulei a fost termostată la $110 \pm 5^\circ C$ și s-a menținut până la sfârșitul reacției în limitele stabilite.

Timpul de lucru a fost de 8 ore.

S-au obținut 40,2 g de produs C8NF6, cu un randament de 91,1%.

În simbolurile produselor C8 reprezintă numărul de atomi de carbon din molecula acidului perfluorocarboxilic. NF - simbolizează nonilfenolul, iar numerele 6, 8, 10, 16 reprezintă numărul de moli de oxid de etilenă.

Din datele tabelului 26 rezultă o scădere a indicelui de aciditate la valori mici, ceea ce este o dovadă a esterificării acidului.

Indicii de ester au valori apropiate de cele calculate stoechiometric, ceea ce arată că după 8 ore reacțiile sunt

practic finalizate.

Pentru celelalte sinteze s-a procedat identic. S-a lucrat în aceeași instalație cu cantități corespunzătoare raportului de 0,05 moli: 0,05 moli.

Tabelul 26 . Proprietățile chimice ale compușilor obținuți

Compusul (simbol)	Randament (%)	IA (mgKOH) g	IS (mgKOH) g	IE= IS-IA (mgKOH/g)	calculat determinat
CBNF6	91,10	5,12	69,87	63,75	64,75
CBNF8	82,20	15,15	74,45	57,95	59,30
CBNF10	84,30	15,33	70,45	53,12	55,12
CBNF16	87,50	6,12	49,62	42,50	43,50

3.2. Caracterizarea nonilfenoletoxiesterilor acidului perfluorooctanoic

Obiectul principal al cercetării l-a constituit determinarea proprietăților superficial active în mediu apos.

Produsele obținute sunt solubile în apă, în condiții normale (25°C).

Toate produsele au caracteristic apariția unui punct de tulburare a soluțiilor apoase la temperaturi de 70-95°C. La răcirea soluțiilor, acestea redevin limpezi. Explicația fenomenului este legată de formarea micelilor, solubilitatea și stabilitatea acestora.

Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase s-au determinat prin metoda stalagmometrică/164/. În acest scop s-au preparat soluții de concentrație 1% în apă distilată, care s-au diluat progresiv, măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 27 .

Proprietățile spumogene ale produselor s-au determinat prin metoda Ross-Miles /92,164-168/. Produsul CBNF16 are proprietăți medii de spumare, iar celelalte produse au proprietăți reduse de spumare.

Tabelul 27. Variațiile tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase în funcție de concentrații pentru compușii sintetizați, la 20°C

Compusul	Tensiunea superficială, în mN/m, în funcție de concentrația procentuală, (%)						
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,062	0,031	0,016
CSNF6 ^x	30,76	30,76	31,38	34,00	37,00	42,30	50,15
CSNF8	23,52	24,00	25,80	28,80	30,76	34,17	40,10
CSNF10	20,05	22,00	23,14	25,00	27,50	31,10	37,31
CSNF16	28,57	29,62	31,38	33,33	36,14	40,25	50,17

În figurile 20-23 sunt reprezentate grafic variațiile tensiunilor superficiale în funcție de concentrații, obținute pe baza programului de reprezentare grafică și calcul de interpolare cu funcții SPLINE, în limbaj Borland PASCAL 7.0.

Pe baza acestui program de calcul s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare conform tabelului 28.

Tabelul 28. Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare, determinate cu programul TESCRI PAS, la 20°C

Compusul	Concentrația (%)	Tensiunea superficială, (mN/m)
CSNF6	0,0297	30,76
CSNF8	0,0237	24,45
CSNF10	0,0225	22,90
CSNF16	0,0298	30,60
LSNa	0,1179	38,91

^x Compusul CSNF6 are soluția 1%, slab opalescentă la 20°C

Din datele tabelului 25 rezultă că s-au obținut compuși caracterizați prin valori mai mici ale tensiunilor superficiale la concentrația critică micelară decât ale laurilsulfatului de sodiu. Concentrațiile critice micelare determinate în aceleași condiții sunt de circa 3 ori mai mici.

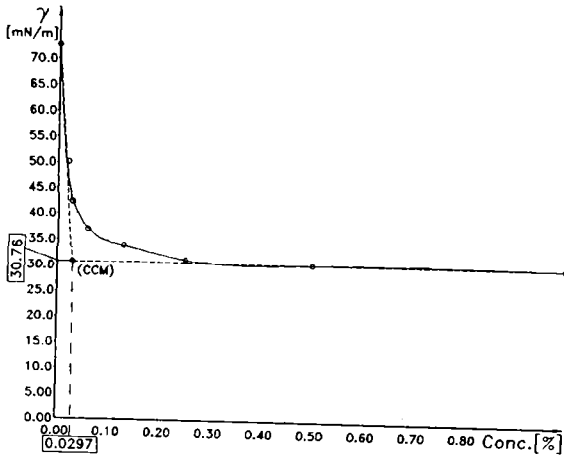


Fig. 20. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NF6

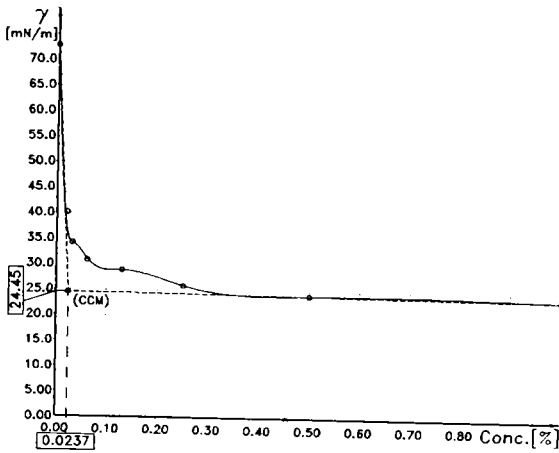


Fig. 21. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NF8

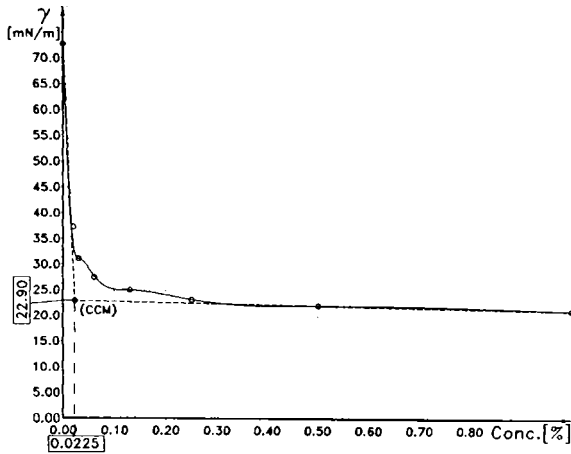


Fig.22. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NF10

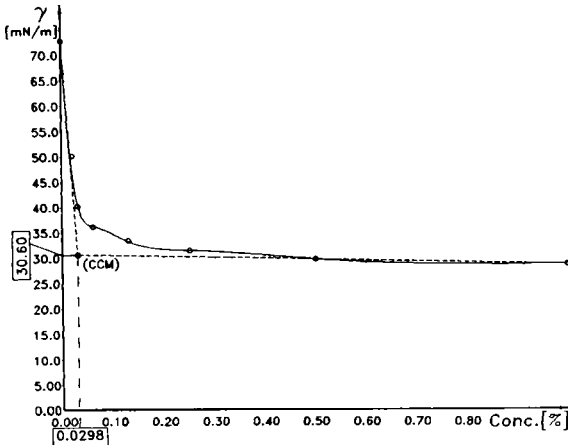


Fig.23. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NF16

Puterea de udare (înmuiere). Se definește ca putere de udare (înmuiere) capacitatea unei soluții apoase de a pătrunde complet într-un material textil, prin împingerea în afară a aerului dintre fibrele acestuia.

Exprimarea cea mai comodă este indicarea timpului, în secunde, necesar înmuierii mostrei de material textil, pentru o concentrație dată de agent de suprafață în soluție.

Puterea de udare s-a determinat conform metodei specifice preconizată și de ISO, pe pânză de bumbac 100% /13,92, 172/. În principiu, conform metodei, se măsoară timpul până la cădere al unei runde plane cu diametrul de 30mm imersată perpendicular pe planul suprafeței lichidului cu un dispozitiv special. Timpul până la cădere corespunde înmuierii complete a materialului, când acesta se desprinde de suport și cade sub influența atracției gravitaționale la fundul vasului.

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 29.

Tabelul 29. Variația timpilor de udare în funcție de concentrații, la 20°C

Compusul	Timpul de udare, în secunde, în funcție de concentrația procentuală, (%)		
	1,00	0,50	0,25
CSNF8	1	3	6
CSNF10	2	3	4
CSNF16	2	4	8

Compusul CSNF6 are timpul de udare mai mare de 10" și solubilitate limitată la 20°C.

3.3. Interpretarea rezultatelor obținute

Am urmărit obținerea de substanțe tensioactive cu două grupări hidrofobe (lipofile), una perfluorurată și una hidrocarbonată, plasate la cele două capete ale unei punți hidrofile formată din grupări polioxi-etilenice și o grupare esterică.

Reacția de esterificare a fost controlată prin

determinarea în timp a indicelui de aciditate.

Produsele obținute au fost caracterizate chimic prin indicii de aciditate și de ester. Randamentele obținute sunt acceptabile.

Capacitatea de reducere a tensiunii superficiale în soluție apoasă este deosebită, caracteristică compușilor organofluorurați superficial activi.

Puterea de udare mare, arată că produsele sunt eficiente pentru un posibil domeniu de folosire.

3.4. Concluzii

Cercetarea realizată a urmărit un model de desfășurare a reacțiilor și caracterizarea din punct de vedere al proprietăților superficiale, a compușilor de forma $R_FCO(OCH_2CH_2)_mOC_6H_4-C_9H_{19}$, în care $R_F = F_3C(CF_2)_5CF_2-$ și $m = 6, 8, 10, 16$.

Ideea realizării unor astfel de compuși este nouă, obținându-se patru compuși noi, simbolizați: CBNF6, CBNF8, CBNF10 și CBNF16, cu activitate superficială în mediu apos.

Cercetarea are valoare practică și tehnologică /67/.

4. ACIZI 2 [FLUCRO-POLI(HEXAFLUOROPROPILENOXI)] - TETRAFLUOROPROPIONICI SI DERIVATI

Cercetări recente în Europa, SUA, Japonia și China se ocupă de obținerea compușilor organofluorurați superficial activi în medii nepolare /67, 103, 126, 131, 136, 173, 174/.

În acest sens s-au întreprins lucrări care urmăresc legarea unor grupe perfluorurate de grupări arilice.

În capitolul 3 am descris sinteza și proprietățile unor fluorotenside pe bază de nonilfenoletoxiesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici. Folosind nonilfenoli etoxilați, în procesul esterificării se mărește hidrofilitatea moleculei datorită prezenței grupărilor polioxietilenice hidrofiele.

Folosirea unor grupări hexafluoropropilenoxidice, (HFPO), legate de grupe aril-sulfonil, sulfat, carboxil, fosfat etc, ar putea beneficia teoretic de proprietăți liposolubile și superficial active în mediu apos.

Prin inginerie moleculară, Ishikawa, Sasabe, Yeager ș.a. au prezis activități superficiale în mediu organic (nepolar) ale substanțelor de tipul $(\text{HFPO})_n\text{Ar}$ și au cercetat acest tip de substanțe /173, 174/.

Compușii de forma $(\text{HFPO})_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ sunt solubili în apă la limita a 10^{-4} - 10^{-5} mol/l și asemenea compuși au fost testați din punct de vedere al proprietăților superficiale în soluții apoase.

Hexafluoropropilenoxidul (HFPO), $\text{CF}_3-\text{CF}(\text{O})-\text{CF}_2$,

este astăzi un produs comercial utilizat și pentru obținerea de materiale sintetice fluorurate /56, 173-175/.

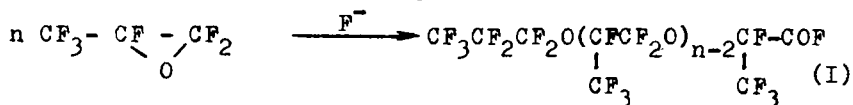
Pe baza relațiilor de colaborare dintre Academia Română și Academia SINICA a R.P.Chineze am putut participa la un stagiu, în anul 1994, la Institutul de Chimie Organică din Shanghai (SIOC), beneficiind de îndrumările competente ale D-lui Prof. Chang-Ming Hu, coeditor al revistei Journal of Fluorine Chemistry. Cu această ocazie am beneficiat de condiții corespunzătoare pentru posibilitatea sintezei și caracterizării acizilor 2-[fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)] tetrafluoropropionici și a derivaților lor. Tot acolo am cercetat și alți compuși organofluorurați superficial activi.

Lucrările valoroase ale lui W.Y. Huang, N. Ishikawa și M. Sasabe, cu care Institutul de Chimie Organică din Shanghai întreține relații de colaborare, mi-au permis accesul nemijlocit la cele mai noi realizări, la nivelul anului 1994.

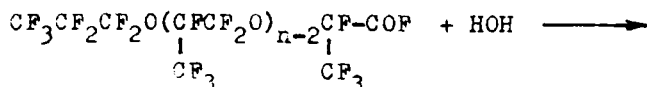
4.1. Sinteza unor compuși organofluorurați conținând lanțul oligo(hexafluoropropilenoxidic)

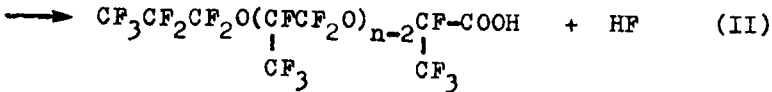
Ponomarenko V.A. și colaboratorii săi au cercetat sărurile de sodiu și amoniu ale acizilor carboxilici proveniți din hidroliza trimerului, tetramerului și pentamerului hexafluoropropilenoxidului, (HFPO)₃₋₅, măsurând efectiv capacitatea de reducere a tensiunii superficiale a apei /173,176/.

Sinteza are la bază reacția(I).



Hidroliza are loc în condiții normale la temperatura camerei, conform reacției(II).

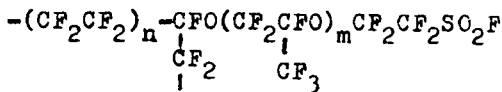




Reacția de bază nu este specifică, în sensul că nu se obțin produși unitari.

Cantitatea de hexafluoropropilenoxid folosită în condițiile de lucru poate duce la formarea unor oligomeri dintr-un număr diferit de molecule de HFPO, astfel că varietatea de compuși care se pot obține este relativ mare.

Yeager și Eisenberg au cercetat obținerea de membrane schimbătoare de ioni de tip Nafion, pe baza reacției dintre hexafluoropropilenoxid și aductul de sulfonilfluorură, obținut din SO_3 și $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Se obține un polimer perfluorosulfonat de forma:



care prin hidroliză, în prezența NaOH trece în forma $\text{R}_F\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, R_F fiind radicalul perfluorurat /174/.

Sinteza prezentată în continuare a fost realizată în cadrul Laboratorului de Compuși Fluorurați din Institutul de Chimie Organică din Shanghai, pe o instalație de laborator conform fig.24.

Toată instalația s-a montat într-o nișă ventilată corespunzător.

Pentru desfășurarea în bune condiții a reacției și pentru obținerea unor randamente superioare este foarte importantă uscarea instalației și anhidrificarea perfectă a reactanților și solvenților.

Instalația folosită a fost din sticlă, racordurile flexibile din cauciuc; butelia de HFPO este bineînțeleș din oțel. Drept catalizator s-a folosit KF anhidră. Solventul folosit a fost dietilenglicoldimetileterul - diglima.

4.1.1. Modul de lucru

Vasele de absorbție și de închidere uscate, se umplu până la 3/4 din volum cu diglimă, respectiv acid sulfuric conc.

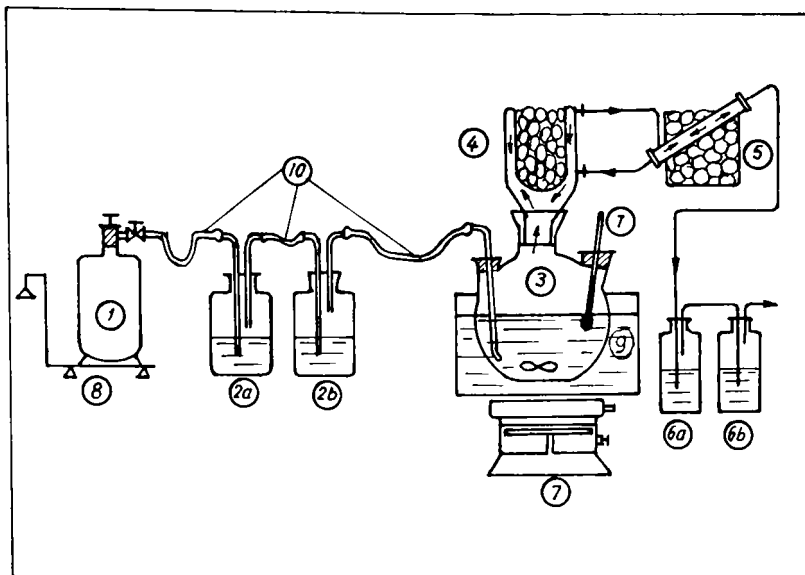


Fig.24. Schema instalației de laborator pentru sinteza oligomerilor HFPO. 1.Butelia de HFPO, 2.a, b. Vase spălătoare cu diglimă, 3.Reactor de oligomerizarea . 4.Condensator cu zăpadă carbonică și acetonă, 5.Refrigerent suplimentar. 6 a, b, Vase de închidere și absorbție cu H_2SO_4 conc. 7.Agitator magnetic. 8.Cântar pentru butelia de HFPO. 9.Baie de apă. 10.Racorduri flexibile.

minim 96%. Instalația s-a uscat prin încălzire cu flacără directă timp de 30'. Fluorura de potasiu s-a uscat într-un creuzet de porțelan prin încălzire cu flacără directă tot 30'. Diglima se usucă păstrând în solvent, sodiu metalic.

În reactorul 3, de 100 ml, cu trei găuri am introdus 30 g diglimă și 2 g KF anhidră și agitatorul magnetic. În baia de apă s-a introdus apă de robinet astfel ca reactorul să fie cufundat 2/3 în apă.

S-a pornit încălzirea și agitatorul magnetic 7, urmărind ca temperatura în reactor să se stabilizeze la 40-50°C.

Am introdus în condensatorul 4, cca 1Kg zăpadă carbonică și 200 ml acetonă ($t = -86^\circ C$), iar în refrigerentul 5, cca 1Kg zăpadă carbonică și 200 ml eter etilic ($t = -90^\circ C$).

Hexafluoropropilenoxidul are $M = 164$ g/mol și temperatura de fierbere $T_f = -27,4^\circ C$, fiind un gaz în condiții normale.

În continuare am suflat cca 10' instalația cu azot, am racordat butelia de HFPO de pe cântar, deschizând robinetele buteliei. Am reglat debitul de HFPO pentru o absorbție în bule, urmărind menținerea temperaturii și scăderea greutateii buteliei în timp. S-a folosit un debit de 0,06 moli (10g)/oră. S-a luat o probă după 65', iar reacția a continuat 6 ore. La terminarea lucrului s-a închis prima dată butelia de HFPO, apoi s-a suflat instalația 10' cu azot.

Produsul de reacție este un amestec de oligomeri ai HFPO în diglimă. Produsul activ are o grupă reactivă - COF și poate fi folosit în reacții de alchilare Friedel Crafts (Ar/AlCl₃) de amidare, de hidroliză, de esterificare etc.

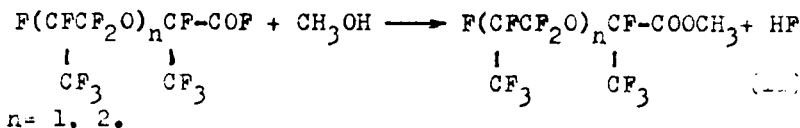
Din amestecul de oligomeri-diglimă separat după 65' s-a distilat 6,65 g produs în intervalul 50-120°C la presiune normală (fără vid). Debitul mediu fiind de 10 g HFPO/oră rezultă un randament în produși utili de cca 60%. Distilatul este format din dimer, trimer și probabil urme de alți oligomeri.

4.2. Sinteza și caracterizarea esterilor metilici ai acizilor 2 [fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)] - tetrafluoropropionici

Pentru obținerea esterilor metilici, amestecul de oligomeri obținut conform cap.4.1. în diglimă, împreună cu fluorura de potasiu folosită drept catalizator s-a introdus într-o pâlnie de separare, iar într-un reactor de esterificare cu trei găuri, conform fig. 25 s-au introdus 10 ml alcool metilic.

Raportul dintre reactanți a fost de 1:5, iar temperatura de lucru 15-20°C.

Reacția care are loc este: (11).



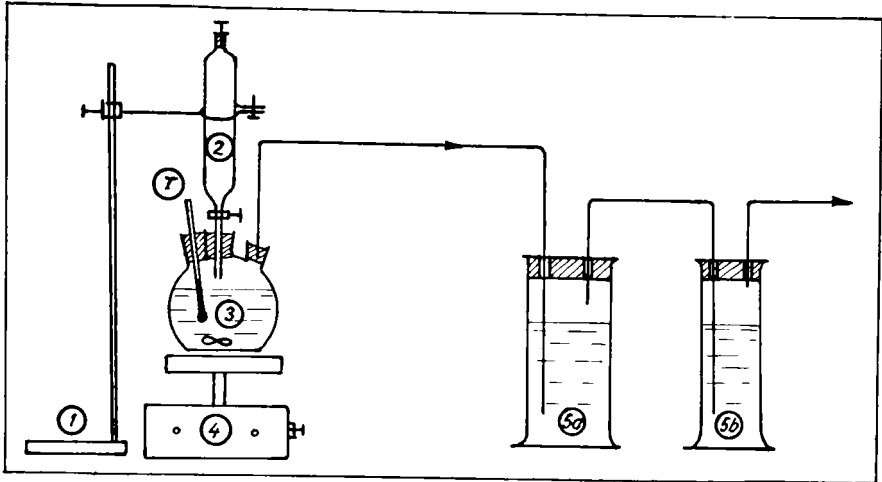


Fig.25. Instalația de laborator pentru obținerea esterilor metilici. 1.Stativ, 2.Pâlnie de dozare, 3.Reactor de esterificare, 4. Agitator magnetic, 5 a,b.Vase de absorbție cu NaOH 10%.

Din pâlnia de dozare s-a adăugat, în picături, sub agitare continuă, timp de o oră, amestecul de oligomeri aflat în masa de reacție, obținut conform modului de lucru menționat, peste alcoolul metilic, urmărind eliminarea HF în vasele de absorbție cu NaOH 10%. Instalația a fost din sticlă, montată într-o nișă ventilată corespunzător.

După terminarea reacției s-a ridicat temperatura la 30-40 °C timp de 30', s-a oprit încălzirea și s-a lăsat peste noapte pentru desăvârșirea reacției.

A doua zi, peste amestecul de reacție s-a adăugat 20 ml de apă distilată rece (10°C).

S-a separat o fază inferică, care este faza utilă, formată din esterii metilici ai acizilor 2 [fluoro-poli(hexa-fluoropropilenoxi)] tetrafluoropropionici.

Produsul obținut este un lichid incolor, având $d=1,64 \text{ g/cm}^3$, $T_f=136^\circ\text{C}$.

În fig.26 este prezentat spectrul IR al produsului obținut.

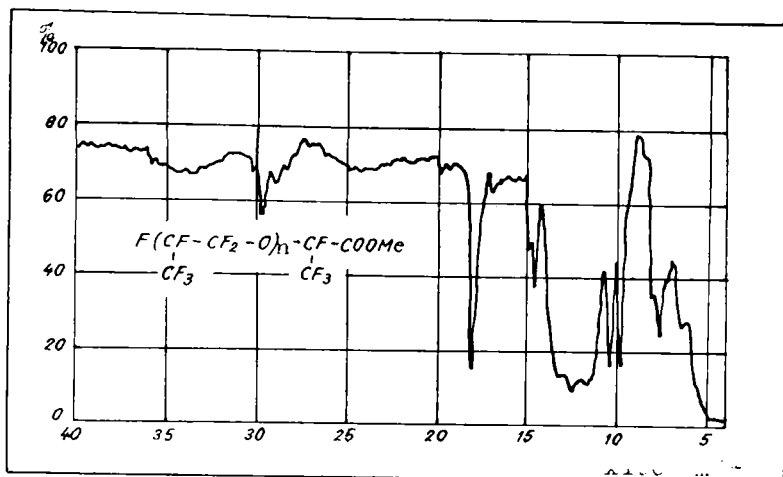


Fig.26. Spectrul IR al esterilor metilici ai acizilor 2 [fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)] tetrafluoropropionici

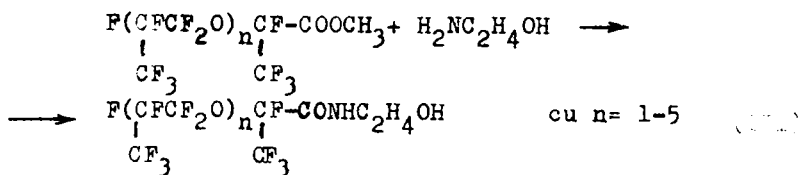
Principalele frecvențe ce apar în IR se atribuie astfel: ν_{C-F} la 1250 cm^{-1} , ν_{CH_3} la 1450 cm^{-1} , ν_{CO} la 1800 cm^{-1} , ν_{CH_3} la 2950 cm^{-1} .

Din spectrul IR dispar picurile caracteristice grupării carboxilice, blocate prin esterificare.

Lipsa picurilor caracteristice grupării OH (ν_{OH}), la 3400 cm^{-1} , arată că reacția este practic totală și că s-a făcut o purificare bună.

Esterii metilici obținuți și caracterizați conform datelor prezentate sunt compuși cu compoziție dispersă (neunitari stabili în condiții normale, utili într-o serie de sinteze organice.

Este prevăzută ca direcție de cercetare obținerea unor alchilolamide conform reacției (III).



4.3. Concluzii

Hexafluoropropilenoxidul (HFPO) este un precursor excelent pentru obținerea de compuși organofluorurați, prin reacții de oligomerizare.

Deși nu se pot obține direct din sinteză produși unitari, în condițiile de lucru concrete s-au obținut amestecuri care se pot separa, sau pot fi folosite ca atare.

Prin raportarea caracteristicilor produsului finit la condițiile concrete de lucru, rezultă contribuția personală la obținerea esterilor metilici ai acizilor 2 [fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)] tetrafluoropropionici.

În acest sens în lucrare sunt prezentate date privind sinteza oligomerilor HFPO, sinteza și caracterizarea esterilor metilici ai acizilor 2 [fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)] - tetrafluoropropionici.

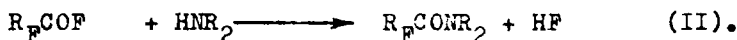
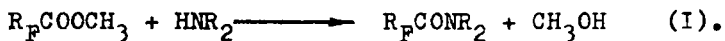
5. ALCHILOLAMIDE ALE UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI

Pentru obținerea unor amide ale unor acizi perfluorocarboxilici se pot folosi esterii, sau halogenuri de acil corespunzătoare /1, 3, 4, 93, 173/.

În capitolul 4.2 este prezentată metoda și modul de obținere a unor esterii metilici, iar în capitolul 1.4.1. se arată că produsul brut al reacției de fluorurare electrochimică este format din fluoruri de acil ale unor acizi perfluorocarboxilici, ca substanțe active.

În acest capitol sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale și modul de lucru pentru obținerea unor alchilolamide folosind ambele căi de obținere.

În principiu reacțiile care au loc sunt:



în care, R_F = un radical perfluorurat, iar
 R = $-CH_2CH_2OH$

5.1. Sinteza monoetanolamidei acidului perfluorooctanoic via ester metilic

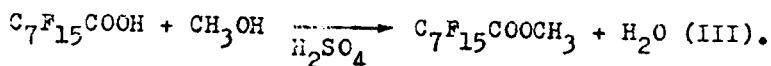
Ishikawa, Kobayashi, Sheppard, Sharts și Hudlicky amintesc în lucrările lor reacțiile de obținere a aminelor mono sau disubstituite acilate și unele utilizări ca emulgatori a acestora /1, 3, 4, 93/.

În general, sunt cunoscute și metode care pornesc de la cloruri acide, anhidride, esteri etc, pentru obținerea amidelor / 93, 155/.

Derivații acilați ai aminelor, amidele substituie conțin grupa RCO-. Ele sunt neutre, solide, frumos cristalizate, iar reacția este folosită pentru purificări și determinări gravimetrice.

5.1.1. Sinteza esterului metilic al acidului perfluorooctanoic

Principiul metodei aplicate constă în esterificarea acidului perfluorooctanoic cu metanol, conform reacției:



Pentru obținerea esterului metilic al acidului perfluorooctanoic s-a folosit o instalație de laborator conform fig. 27, constând dintr-un reactor din sticlă cu trei găuri, prevăzut cu termometru, refrigerent pentru refluxare răcit cu apă de 5-10°C și o pâlnie de dozare pentru metanol. Reactorul s-a introdus 2/3 într-o baie de ulei termostată la 105 ± 5°C.

În reactorul uscat s-au introdus 50 ml alcool metilic și 21 g acid perfluorooctanoic, 3 g acid sulfuric 96 % p.a. și agitatorul magnetic teflonat. S-a reglat debitul de apă de răcire, urmărind refluxarea metanolului. Reacția a durat 6 ore.

S-a lăsat pentru răcire cca o oră, apoi peste amestecul de reacție s-a adăugat cca 50 ml apă rece (5°C), s-a omogenizat și s-a lăsat pentru separare într-o pâlnie cca 30'.

Esterul metilic al acidului perfluorooctanoic este faza inferioară. Partea superiară s-a supus extracției de două ori cu câte 25 ml clorură de metilen. Produsul separat inițial împreună cu extractele s-a neutralizat cu 20 ml soluție saturată de NaHCO₃, până la pH=7.

Faza utilă, cea inferioară s-a separat din nou într-un pahar Berzelius, s-a adăugat 10 g Na₂SO₄ anhidru și s-a lăsat la rece peste noapte.

S-a folosit un raport molar de reacție de 1:5. S-au obținut 14,25 g de produs. Randamentul obținut a fost de 66,59% produs brut. Esterul metilic al acidului perfluorooctanoic este un lichid incolor limpede, superficial activ în soluție apoasă.

Soluția 1% în apă bidistilată este limpede la temperatura obișnuită.

Pentru determinarea tensiunii superficiale a soluției 1% în apă bidistilată s-a folosit metoda greutății picăturii de lichid /13, 92/.

Determinarea și sinteza s-au realizat la Institutul de Chimie Organică din Shanghai, în anul 1994.

Temperatura de lucru a fost de 20°C .

Tensiunea superficială se determină cu formula:

$$\gamma = F \frac{d \cdot v \cdot g}{r} \quad (\text{mN/m})$$

în care, $r = 0,1190$ cm , raza secțiunii transversale a suprafeței de picurare, d = densitatea soluției în g/cm^3 , $g = 980$ cm/sec^2 , (acelerația gravitațională).

Rezultatele se obțin bineînțeles în dyn/cm, dar au aceeași valoare și în sistemul SI (mN/m).

Volumul picăturii, v , s-a determinat de cinci ori:

$$v_1 = 0,0074 \text{ ml}$$

$$v_2 = 0,0075 \text{ ml}$$

$$v_3 = 0,0075 \text{ ml}$$

$$v_4 = 0,0076 \text{ ml}$$

$$v_5 = 0,0075 \text{ ml}$$

$$v_{\text{mediu}} = 0,0075 \text{ ml}$$

$$\frac{v}{r^3} = \frac{0,0075}{0,1190^3} = 4,451$$

La $v/r^3 = 4,451$ rezultă din tabele $F = 0,2552$

Inlocuind în formulă se obține:

$$\gamma = 0,2552 \frac{1 \times 0,075 \times 980}{0,1190} = 15,76 \text{ dyn/cm (mN/m)}$$

Determinarea s-a repetat cu metoda stalagmometrică , standardizată în România (STAS 6118-80).

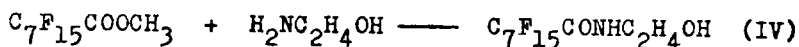
Tensiunea superficială a soluției 1% a esterului

metilic al acidului perfluorooctanoic , la 20°C, măsurată prin metoda stalagmometrică, la INSTITUTUL DE CHIMIE TIMISOARA a fost de 16,32 mN/m. Ca lichid etalon s-a folosit apa bidistilată, cu tensiunea superficială de 72,8 mN/m la 20°C.

Concordanța rezultatelor este acceptabilă având în vedere că determinările s-au făcut în două laboratoare diferite, prin metode diferite.

5.1.2. Sinteza monoetanolamidei acidului perfluorooctanoic din esterul metilic

Esterul metilic al acidului perfluorooctanoic obținut conform capitolului 5.1.1. este intermediar pentru sinteza monoetanolamidei respective conform reacției (IV).



Reacția s-a condus la temperatura camerei, în mediu de eter etilic, folosind un exces de monoetanolamină de 500%.

Instalația de laborator folosită a fost conform fig. 27. Nu s-a pus în funcțiune refrigerentul.

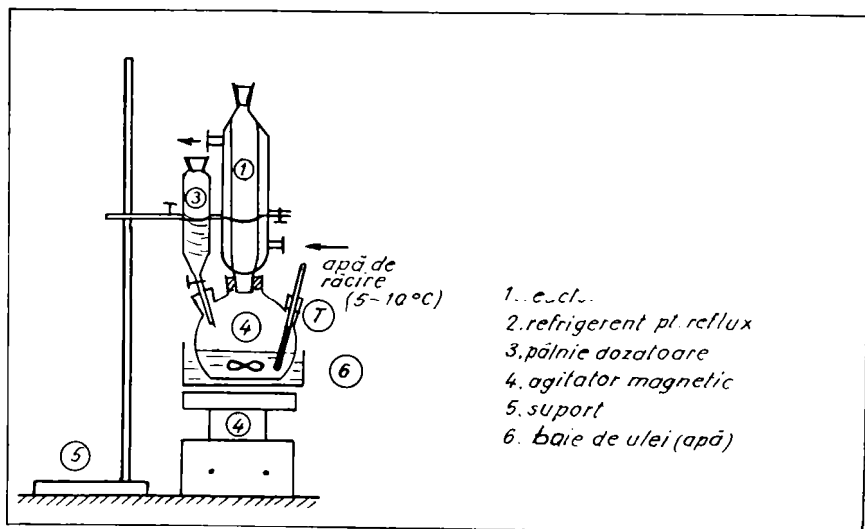
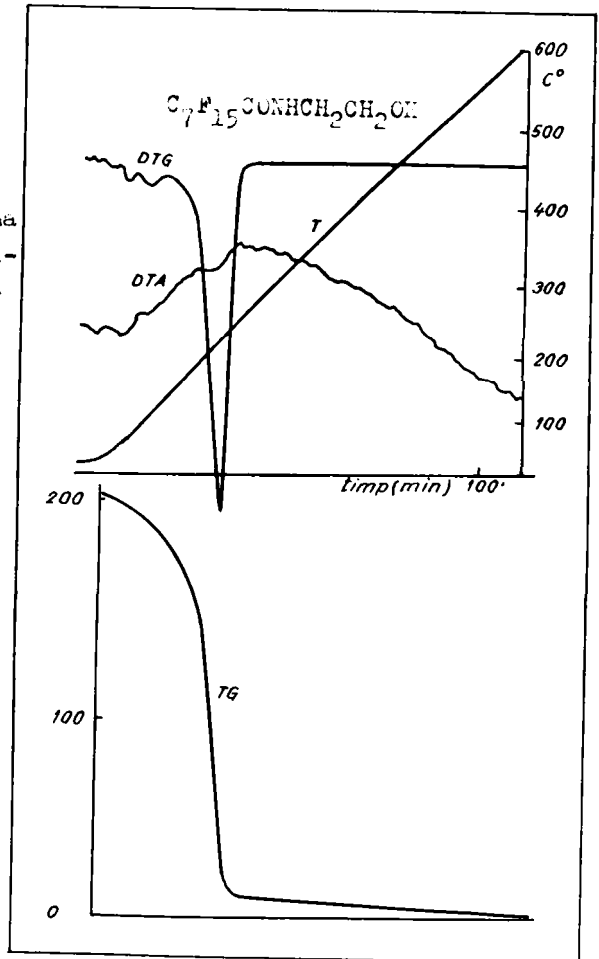


Fig.27. Instalația de laborator pentru sinteza monoetanolamidei acidului perfluorooctanoic

Monoetanolamina s-a adăugat, în picături, peste soluția eterică a esterului în timp de două ore. După terminarea reacției, peste amestecul de reacție am adăugat 30 ml apă distilată rece (10°C).

Monoetanolamida acidului perfluorooctanoic precipită cantitativ. Precipitatul a fost uscat după filtrare pe hârtie de filtru. Uscarea s-a făcut într-o etuvă de laborator reglată la 60°C, până la greutate constantă. Pentru verificarea stabilității termice a produsului, acesta s-a supus analizei termogravimetrice cu un derivatograf MOM Paulik-Paulik-Erdely, Budapesta. În fig.28 este prezentată derivatograma produsului.

Fig.28. Derivatograma monoetanolamidei acidului perfluorooctanoic



Metoda și modul de lucru sunt alternative variantei care pornește de la halogenurile de acil pentru sinteza unor alchilolamide ale unor acizi perfluorocarboxilici.

Metoda este cunoscută în literatura de specialitate, aplicarea ei în cazul concret prezentat este o contribuție proprie.

5.2. Sinteza unor alchilolamide ale unor acizi perfluorocarboxilici, din fluoruri de acil

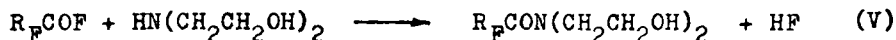
În urma reacției de fluorurare electrochimică a derivaților funcționali ai acizilor monocarboxilici normali se obține un amestec de reacție format din fluorurile unor acizi perfluorocarboxilici, eteri perfluorurați, perfluorocarburi și oxizi de fluor.

Fluorurile de acil reprezintă intermediarul pentru sinteza unor alchilolamide. Adevărul este că moleculele inițiale se fragmentează și în urma fluorurării electrochimice nu se obțin produse unitare.

În acest capitol se prezintă modul de lucru și proprietățile produsului obținut prin condensarea cu dietanolamină a masei de reacție rezultate prin fluorurarea electrochimică a acizilor grași fracția C₆-C₁₀.

5.2.1. Sinteza dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Sinteza are la bază reacția (V).



Reacția s-a desfășurat în mediu de eteri perfluorurați folosind un exces de amină, necesar și pentru neutralizarea acidului fluorhidric rezultat din reacție.

Reacția este exotermă. Căldura de reacție trebuie

preluată cu un sistem de răcire eficient, Practic s-a lucrat la o temperatură de 10-15°C, sub agitare continuă și răcire exterioară cu gheață. In masa de reacție rămân eterii ciclici perfluorurați, care nu reacționează și se separă.

Produsul obținut (amestecul) se prezintă sub forma unei mase vâscoase de culoare galben-brună, ușor solubilă în apă, cu spumare intensă, solubilă de asemenea în etanol și acetonă.

Spectrul IR prezintă o bandă caracteristică amidelor terțiare în domeniul 1670-1680 cm⁻¹, o bandă caracteristică compușilor fluorurați la 1205-1240 cm⁻¹ și o bandă caracteristică combinațiilor hidroxilice alifatică la 1065 cm⁻¹.

Soluția apoasă 1% în apă distilată a amestecului are pH = 7, iar caracteristicile de spumare determinate potrivit STAS 5774-68 sunt prezentate în tabelul 30.

Tabelul 30. Caracteristicile de spumare ale dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Concentrația soluției apoase, (%)	Puterea de spumare, (cm ³)			Stabilitatea spumei, (%)		Densitatea spumei, (vol.soluție/vol.spumă)
	30"	2'	5'	3'	5'	
0,1	247	227	216	91,8	87,5	0,043
0,2	301	282	267	93,7	88,9	0,026
0,4	452	434	418	95,8	92,5	0,024

Intermedii folosiți pentru sinteza dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici au fost:

- produse perfluorurate C₆-C₁₀, sub formă de amestecuri cu eteri perfluorurați, având 25-35% fluoruri acide; amestecul are densitatea de 1,76 g/cm³ și conține compuși cu temperatura de fierbere de 50-115°C, la presiune obișnuită; nu s-a considerat oportună separarea compușilor;
- dietanolamina, produs tehnic, min. 98%, slab gălbui, având densitate 1,09 g/cm³, temperatura de topire 28°C, temperatura de fierbere 270°C, miscibil cu apă.

In fig. 29 este prezentat spectrul IR al dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} .

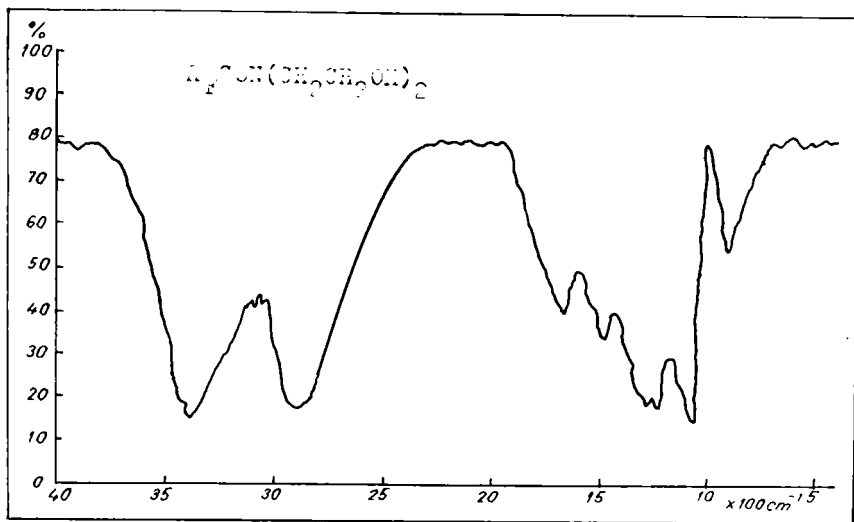


Fig.29. Spectrul IR al dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10}

5.2.2. Modul de lucru pentru obținerea dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10}

S-au realizat mai multe sinteze, iar produsele obținute au fost folosite pentru obținerea unor soluții spumante utilizabile în rețete de agenți de stingere a incendiilor.

Proprietățile soluțiilor spumante pe bază de dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} vor fi prezentate la capitolul privind aplicațiile acestei clase de compuși.

In continuare se prezintă detaliat modul de lucru, cu cantități și randamente, pentru obținerea produsului finit.

Intr-un reactor de 100 ml din sticlă, conform fig.27 s-au introdus 11,5 g dietanolamină de puritate 98% și agitatorul magnetic. Din pâlnia de dozare 3, s-a adăugat treptat, sub agitare continuă, timp de o oră, 68 g produs brut fluorurat,

rezultat prin fluorurarea electrochimică a acizilor grași C_6-C_{10} , ceea ce corespunde aproximativ la 20 g fluoruri de acil, exprimat în derivat al acidului perfluorooctanoic.

În locul băii de ulei s-a folosit un cristalizator cu apă și gheață. Temperatura în reactor s-a menținut la $5-10^{\circ}C$.

După terminarea adaosului s-a continuat agitarea încă 30', menținând temperatura la $5-10^{\circ}C$, după care masa de reacție s-a încălzit cu o baie de apă la $60-70^{\circ}C$ sub agitare continuă, timp de 60 de minute. Masa de reacție devine vâscoasă și lăsată în repaos se separă. Stratul inferior colorat galben-brun conține dietanolamida și fluorhidratul dietanolaminei; stratul superior, incolor conține eterii ciclici perfluorurați. Separând cele două straturi se obține 26,6 g masă vâscoasă și 50 g lichid incolor.

Masa vâscoasă separată este folosită ca atare pentru prepararea soluțiilor spumante destinate stingerii incendiilor.

În condițiile date în masa de reacție s-a obținut 27,33% dietanolamidă (substanță activă), 7,18 % fluorhidrat, 60,25 % eteri perfluorurați și 5,24 % substanțe nereacționate.

Randamentul în substanță activă, calculat față de fluorurile de acil, exprimate ca derivat al acidului perfluorooctanoic, a fost de 84,5 %.

5.3. Concluzii

În acest capitol au fost prezentate rezultatele cercetărilor experimentale și modul de lucru pentru obținerea unor alchilolamide.

S-au obținut astfel: monoetanolamida acidului perfluorooctanoic, via ester metilic, aplicând o metodă cunoscută într-un caz concret și N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} , rezultați ca fluoruri de acil corespunzătoare din fluorurarea electrochimică.

Dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} au proprietăți tensioactive, sunt spumogene și s-au folosit în rețete de agenți de stingere a incendiilor.

Reacțiile de obținere și proprietățile compuşilor obținuți au fost cercetate prin analize spectrale în IR și termogravimetrice.

6. SARURI CUATERNARE DE AMONIU ALE UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI

În soluție apoasă aminele formează ca și amoniacul baze complet ionizate.

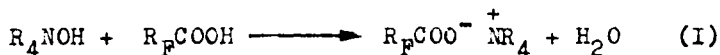
Bazele cuaternare de amoniu, cum este hidroxidul de tetrametilamoniu, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, sunt baze de aceeași tărie cu hidroxizii de sodiu sau de potasiu. Ele se comportă conform teoriei electroliților tari /93/.

Natura și numărul radicalilor din moleculele bazelor de tetraalchilamoniu sunt hotărâtoare pentru bazicitatea lor.

Proprietățile deosebite ale hidroxizilor de tetraalchilamoniu (bazicitatea, stabilitatea și modul de descompunere la temperatură ridicată) sunt consecința structurii lor deosebite.

Acizii perfluoroalchilcarboxilici au de asemenea proprietăți deosebite, fiind acizi tari, rezistenți la temperaturi ridicate, asemănându-se cu acizii anorganici din acest punct de vedere /1/. Proprietățile lor sunt influențate de natura și tăria legăturii F-C din lanțul perfluoroalchilic și de efectul inductiv al lanțului asupra electronegativității anionului /1, 3, 4, 13, 16, 128, 129/.

Reacțiile dintre bazele cuaternare de amoniu și acizii perfluorocarboxilici sunt reacții totale (I).



în care: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$
 $\text{R}_F = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, cu $n = 7; 8$.

6.1. Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu ale unor acizi perfluorocarboxilici

Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorocarboxilici se bazează pe reacția I.

Acizii perfluorocarboxilici au solubilitate limitată în apă. Ei se dizolvă bine în alcool etilic și alcool metilic. Hidroxizii de tetraalchil amoniu se obțin de obicei ca soluții alcoolice, în urma reacției dintre clorurile de tetraalchil-amoniu și hidroxidul de potasiu.

Mediul de reacție a fost ales ținând seama de cele prezentate anterior.

Reacțiile s-au realizat prin neutralizare până la pH= 7, la temperatura camerei, a soluțiilor alcoolice ale acizilor, pe rând cu fiecare din soluțiile hidroxizilor de tetraalchilamoniu, într-o instalație de laborator conform fig.27.

Caracteristicile reactanților sunt prezentate în tabelul 31.

Tabelul 31. Caracteristicile reactanților

Nr. crt.	Reactanți	Simbol	Caracteristici
1.	Acid perfluorooctanoic, $C_7F_{15}COOH$	C_8'	$M = 414$ g/mol, conc. min. 95%, $T_f = 53-54^\circ C$, $d = 1,8$ g/cm ³ , $T_f = 192^\circ C$
2.	Acid perfluorononanoic, $C_8F_{17}COOH$	C_9	$M = 464$ g/mol, conc. min. 99,6% (HGC)
3.	Hidroxid de tetrametil- amoniu, $(CH_3)_4NOH$	Me_4NOH	$M = 91,14$ g/mol, sol. et. 25%, produs p.a.
4.	Hidroxid de tetraetil- amoniu, $(C_2H_5)_4NOH$	Et_4NOH	$M = 147,26$ g/mol, sol.met. 25%, pur
5.	Hidroxid de tetrabutil- amoniu, $(C_4H_9)_4NOH$	But_4NOH	$M = 259$ g/mol, sol. et. 25%, pur

Condițiile de reacție și caracteristicile fizico-chimice ale compușilor obținuți sunt prezentate în tabelul 32.

Tabelul 32. Condițiile de reacție și caracteristicile compușilor obținuți

Nr. crt.	Comuși obținuți	Reactanți, raport de reacție, (mol:mol)	Mediu de reacție	Temp. (°C)	Timp (minute)
1.	$C_7F_{15}COON(CH_3)_4$ solid, crist., inc.,	$C_7F_{15}COOH$; $(CH_3)_4NOH$; 1:1,	C_2H_5OH	25	60
2.	$C_7F_{15}COON(C_2H_5)_4$ lic. vâsc., inc.,	$C_7F_{15}COOH$; $(C_2H_5)_4NOH$; 1:1,	CH_3OH	15	60
3.	$C_7F_{15}COON(C_4H_9)_4$ lic. vâsc., inc.,	$C_7F_{15}COOH$; $(C_4H_9)_4NOH$; 1:1	C_2H_5OH	25	60
4.	$C_8F_{17}COON(CH_3)_4$ solid, crist., inc.	$C_8F_{17}COOH$; $(CH_3)_4NOH$; 1:1	C_2H_5OH	25	60
5.	$C_8F_{17}COON(C_2H_5)_4$ lic., vâsc., inc.	$C_8F_{17}COOH$; $(C_2H_5)_4NOH$; 1:1	CH_3OH	15	60
6.	$C_8F_{17}COON(C_4H_9)_4$ lic., vâsc., inc.	$C_8F_{17}COOH$; $(C_4H_9)_4NOH$; 1:1	C_2H_5OH	25	60

6.1.1. Modul de lucru pentru sinteza sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorocarboxilici

Pentru obținerea sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorocarboxilici s-a lucrat cu câte 0,05 moli acid și respectiv 0,05 moli hidroxid de tetraalchilamoniu, în soluții de 25% în etanol sau metanol, conform tabelului 32.

S-au realizat mai multe serii de sinteze, pentru a se putea trage concluzii generale.

Exemplul 1. Pentru sinteza perfluorooctanoatului de tetrametilamoniu, în reactorul 1, (fig.27) s-au introdus 0,05 moli (21 g) acid perfluorooctanoic, 63 g alcool etilic

absolut și agitatorul magnetic teflonat. Temperatura de lucru s-a reglat la 25°C, folosind o baie de apă racordată la un termostat de laborator. Nu s-a folosit refrigerentul. Acidul s-a dizolvat complet după 15' de agitare continuă la temperatura de lucru.

Din pâlnia de dozare, 3 s-a adăugat în picături, în timp de 60', 18,2 g hidroxid de tetrametilamoniu 25% în alcool etilic, echivalent a 4,45 g $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$.

S-a verificat pH-ul, care a fost 5,6 și s-a mai adăugat cu o biuretă 6 ml soluție alcoolică de hidroxid până la pH=7.

Perfluorooctanoatul de tetrametilamoniu, obținut ca o soluție în alcool etilic anhidru, s-a uscat în etuvă la 60°C până la greutate constantă.

S-au obținut 20,9 g produs solid, cristalizat cu un randament de 85,65%.

Exemplul 2. Pentru obținerea perfluorononanoatului de tetraetilamoniu, în reactorul 1, fig. 27, s-au introdus 0,05 moli (23,2 g) acid perfluorononanoic, 70 g alcool metilic p.a. și agitatorul magnetic. În locul băii de ulei s-a folosit o baie de apă racordată la un termostat de laborator. S-a pornit termostatul, reglând temperatura la 15[±] 0,5°C.

S-a pornit agitarea pentru dizolvarea acidului. Timpul de dizolvare a fost de 20'.

Din pâlnia de dozare, 3 s-a adăugat în picături, sub agitare continuă, timp de 60', 29,4 g hidroxid de tetraetilamoniu 25% în metanol, echivalent a 7,36 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$.

S-a verificat pH-ul, constatând un pH= 6,7. S-a mai adăugat 2ml soluție alcoolică de hidroxid până la pH=7.

Produsul s-a uscat în etuvă la 60°C, până la greutate constantă. S-au obținut 24,2 g lichid vâcos, incolor, randamentul fiind de 82,31%.

Procedând similar la celelalte 4 sinteze s-au obținut următoarele randamente: pentru perfluorooctanoatul de tetraetilamoniu -69,4%, perfluorooctanoatul de tetrabutilamoniu -79,2 %, perfluorononanoatul de tetrametilamoniu -68,8% și perfluorononanoatul de tetrabutilamoniu - 81,9%.

Sărurile de tetrametilamoniu sunt solide, iar cele de

tetraetil și tetrabutilamoniu s-au obținut ca lichide vâscoase incolore.

6.2. Caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic

Pentru caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorocarboxilici s-au folosit metode fizice moderne. Aceste metode oferă informații care se completează pentru o caracterizare cât mai completă.

Metodele folosite sunt universale, rapide, nedistructive și oferă informații practice valoroase.

S-au folosit astfel: spectrometria de absorbție vibrațională (spectrometria de infraroșu), spectrometria de rezonanță magnetică nucleară și analiza termogravimetrică.

Proprietățile superficiale ale acestor compuși, ca și cele aplicative referitoare la puterea de udare, puterea de spumare și caracteristicile spumelor, concentrația critică micelară și tensiunea superficială corespunzătoare etc, au fost cercetate în mod deosebit, prin metode specifice.

6.2.1. Spectroscopia de absorbție aplicată pentru caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic

Spectrele de absorbție în infraroșu (spectrele IR) oferă date calitative importante în ce privește, mai ales, starea sau modificările grupelor funcționale. Exprimat în numere de undă, domeniul cercetat a fost între 400 și 4000 cm^{-1} .

O legătură chimică dintr-o moleculă prezintă într-un câmp de energie radiantă, în domeniul IR, poate avea două tipuri de mișcări de vibrație: vibrație de întindere γ ,

numită și vibrație de valență și vibrație de deformare δ , prin care se deformează unghiul valențelor.

Intensitatea benzilor s-a apreciat calitativ și s-a notat astfel: foarte intense -(fi), intense -(i), medii -(m), slabe -(s), bandă largă -(l).

Cele mai multe grupe funcționale pot fi identificate prin frecvențele (numerele lor de undă) caracteristice în IR. Analiza calitativă a grupelor funcționale este cea mai importantă aplicație practică a spectroscopiei IR.

Prin aplicarea spectroscopiei de absorbție IR la compușii sintetizați s-au identificat benzile caracteristice pentru următoarele vibrații de legătură sau de grup: ν_{CF_3} , ν_{CF_2} , ν_{CO} , ν_{OH} , δ_{CH_2} , δ_{CH_3} .

S-au folosit prescurtările: sim.=simetric, as.=antisimetric, pentru tipul vibrațiilor de grup.

Azotul cuaternar nu prezintă benzi caracteristice în IR /179, 180, 181/

În tabelele 33 și 34 sunt prezentate principalele frecvențe IR, conform spectrelor din fig. 30-35.

Spectrele IR au fost realizate cu un aparat SPECORD 75 IR CARL ZEISS JENA, în pastilă sau în film lichid, în condiții normale de înregistrare.

Atribuirile s-au făcut pe baza catalogului "The Aldrich Library of Infrared Spectra", ediția II-a, al lui Charles J. Pouchert și "Aplicații ale metodelor fizice în chimia organic", autori: A.T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany /180, 181/.

Suprapunerea unor benzi de absorbție a dus la formarea unor benzi largi.

În cataloagele de spectre studiate nu există spectrele compușilor cercetați.

Este sigură influența factorilor intramoleculari și intermoleculari asupra benzilor spectrale.

Având în vedere că unii din compușii cercetați sunt higroscopici, în spectrele lor s-au înregistrat benzi caracteristice pentru apă (1640, 3400 cm⁻¹).

Tabelul 33. Principalele frecvențe IR și atribuiri lor pentru sărurile de tetraalchilamoniu ale acidului perfluorooctanoic

$C_7F_{15}COON(CH_3)_4$		$C_7F_{15}COON(C_2H_5)_4$		$C_7F_{15}COON(C_4H_9)_4$	
cm ⁻¹	atribuire probabilă	cm ⁻¹	atribuire probabilă	cm ⁻¹	atribuire probabilă
1150-1200 (i)	ν_{CF}	1150-1200 (i)	ν_{CF}	1150-1200 (i)	ν_{CF}
1360-1400 (m)	$\delta_{CH_3, sim.}$	1350 (m)	$\delta_{CH_3, sim.}$	1350 (m)	$\delta_{CH_3, sim.}$
1490 (m)	$\delta_{CH_3, as.}$	1450 (m)	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH_3}$	1470 (m)	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH_3}$
1650 (i)	$\nu_{C=O, as.}$	1680 (i)	$\nu_{C=O, as.}$	1690 (i)	$\nu_{C=O, as.}$
3000 (s)	$\nu_{CH_3, as.}$	2990 (m)	ν_{CH_2}, ν_{CH_3}	2880 (m)	ν_{CH_2}, ν_{CH_3}
3400 (l)	$\nu_{OH (H_2O)}$	3400 (l)	$\nu_{OH (H_2O)}$	3400 (l)	$\nu_{OH (H_2O)}$

Tabelul 34. Principalele frecvențe IR și atribuiri lor pentru sărurile de tetraalchilamoniu ale acidului perfluorononanoic

$C_8F_{17}COON(CH_3)_4$		$C_8F_{17}COON(C_2H_5)_4$		$C_8F_{17}COON(C_4H_9)_4$	
cm ⁻¹	atribuire probabilă	cm ⁻¹	atribuire probabilă	cm ⁻¹	atribuire probabilă
1150-1200 (i)	ν_{CF}	1150-1200 (i)	ν_{CF}	1150-1200 (i)	ν_{CF}
1360-1400 (m)	$\delta_{CH_3, sim.}$	1360 (m)	$\delta_{CH_3, sim.}$	1350 (m)	$\delta_{CH_3, sim.}$
1490 (m)	$\delta_{CH_3, as.}$	1460 (m)	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH_3}$	1470 (m)	$\delta_{CH_2}, \delta_{CH_3}$
1650 (i)	$\nu_{C=O, as.}$	1680 (i)	$\nu_{C=O, as.}$	1690 (i)	$\nu_{C=O, as.}$
3000 (s)	$\nu_{CH_3, as.}$	3000 (m)	ν_{CH_2}, ν_{CH_3}	2960 (m)	ν_{CH_2}, ν_{CH_3}
3400 (l)	$\nu_{OH (H_2O)}$	3400 (l)	$\nu_{OH (H_2O)}$	3400 (l)	$\nu_{OH (H_2O)}$

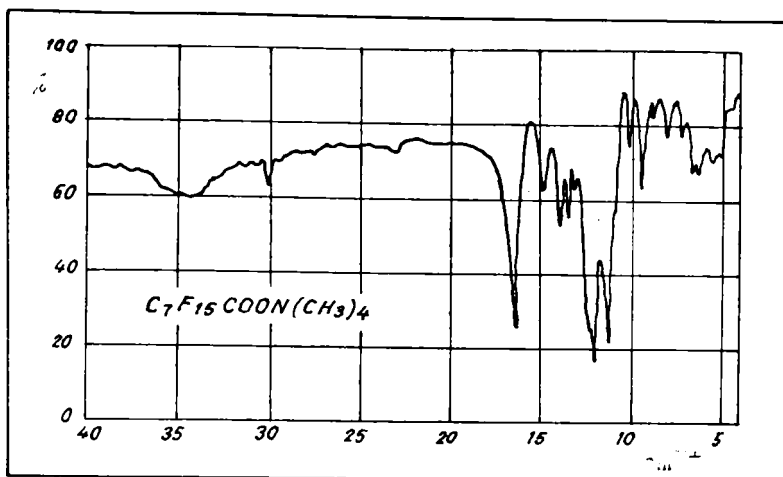


Fig.30. Spectrul IR al perfluorooctanoatului de tetrametilamoniu

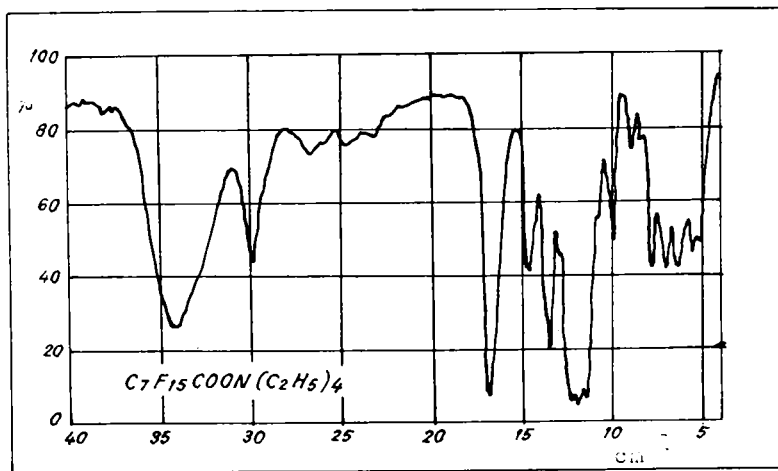


Fig.31. Spectrul IR al perfluorooctanoatului de tetraetilamoniu

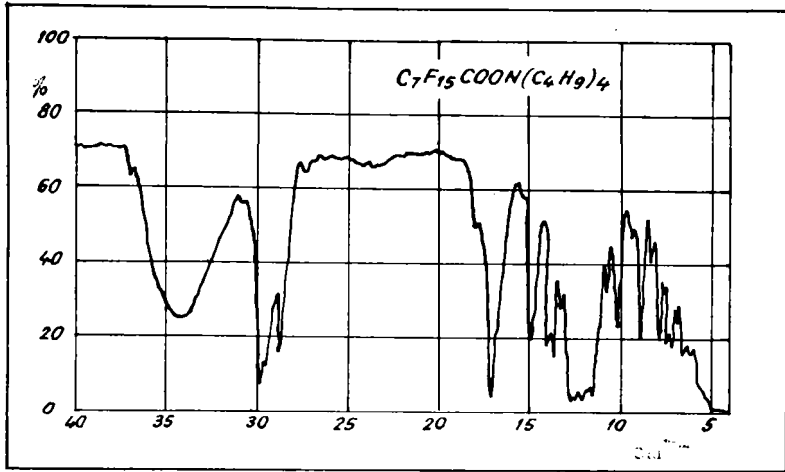


Fig.32. Spectrul IR al perfluorooctanoatului de tetrabutilamoniu

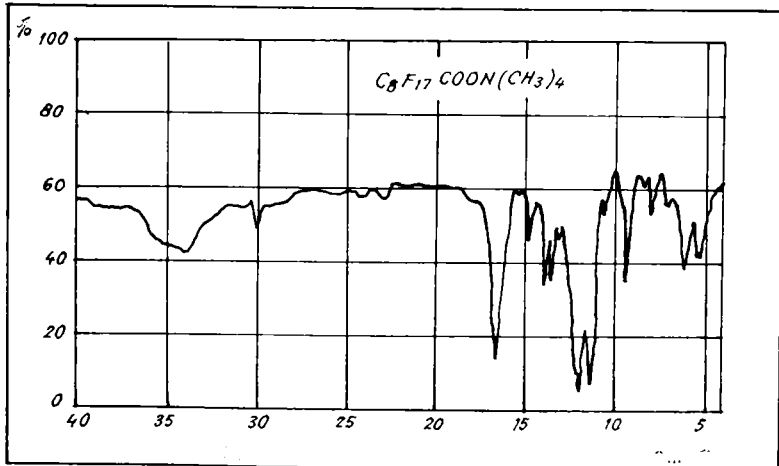


Fig.33. Spectrul IR al perfluorononanoatului de tetrametilamoniu

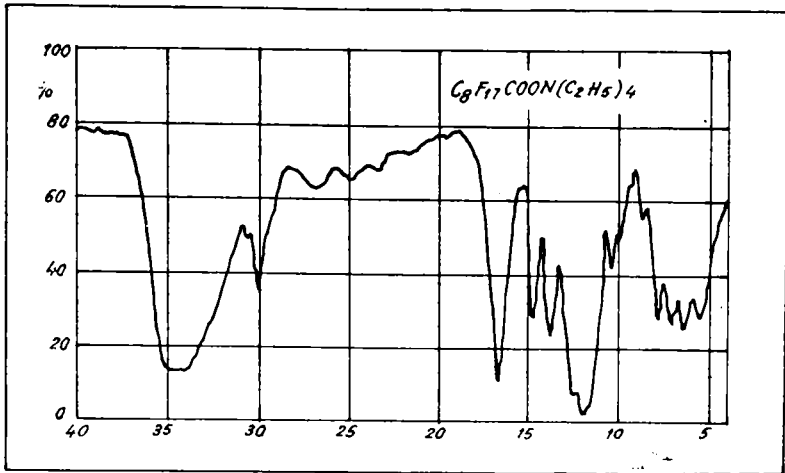


Fig.34. Spectrul IR al perfluorononanoatului de tetraetilamoniu

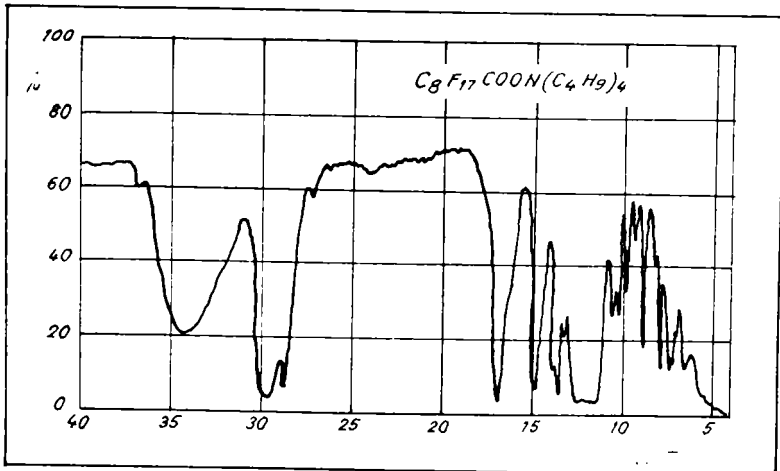


Fig.35. Spectrul IR al perfluorononanoatului de tetrabutilamoniu

6.2.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară aplicată pentru caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic

Rezonanța magnetică nucleară reprezintă cel mai puternic și deci cel mai important instrument de investigare a structurii și reactivității compușilor organici. Semnalele sunt interpretabile relativ ușor.

Spectrele ^1H -RMN conțin exact informația necesară, care poate fi pusă în legătură directă cu formula structurală a substanței.

Spectrul RMN este curba absorbției de energie radiantă (radiații electromagnetice) de către nucleele probei, în funcție de câmpul magnetic aplicat (în cazul baleiajului de câmp), sau în funcție de frecvență (în cazul baleiajului de frecvență).

Diferența valorilor câmpurilor magnetice de rezonanță, la baleiajul de câmp, sau a frecvențelor de rezonanță, la baleiajul de frecvență, în funcție de vecinătățile structurale se numește deplasare chimică.

Deplasarea chimică indică poziția din spectru a semnalului fiecărui nucleu.

S-a folosit exprimarea deplasării chimice ca diferență relativă de ecranare a nucleelor în raport cu trimetilsilanul - $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, prescurtat TMS, care are un semnal unic al celor 4 atomi de carbon, respectiv celor 12 protoni echivalenți și care este standardul uzual.

Deplasarea chimică se exprimă în valori δ (ppm).

$$\begin{aligned}\delta_{(\text{ppm})} &= \frac{H_{\text{standard}} - H_{\text{nucleu}}}{H_{\text{standard}}} \times 10^6 = \\ &= \frac{\gamma_{\text{nucleu}} - \gamma_{\text{standard}}}{\gamma_{\text{standard}}} \times 10^6\end{aligned}$$

Protonii din grupele metilice, etilice, butilice ale radicalilor tetraalchil au ecranări diferite și se diferențiază în spectrul RMN. Nucleele mai puternic ecranate dau semnal de

frecvență mai mică, comparativ cu nucleele mai puțin ecranate.

Spectrele $^1\text{H-RMN}$ (fig.36-41) confirmă structura sărurilor de tetraalchilamoniu.

Deplasările chimice ale grupelor alchil sunt cele caracteristice sărurilor cuaternare de amoniu. Astfel, grupele CH_3 și CH_2 legate direct de azotul cuaternar sunt relativ dezecranate față de cele din aminele corespunzătoare ($\delta_{\text{CH}_3} = 3,31$ ppm și $\delta_{\text{CH}_2} = 3,30-3,40$ ppm).

Scindarea semnalelor datorită cuplajelor spin-spin H-H și H- ^{14}N sunt de asemenea caracteristice sărurilor cuaternare de amoniu /181a /. Pe lângă scindările obișnuite-triplet pentru grupe CH_2 vecine cu CH_2 sau CH_3 și cuartet pentru grupe CH_2 vecine cu CH_3 - apar și cuplaje vicinale $^3J_{\text{H,N}} = 2\text{Hz}$, caracteristice pentru săruri cuaternare de amoniu, după cum se poate vedea și în figurile 38 și 39.

Cuplajele geminele $^2J_{\text{H,N}}$ sunt practic neglijabile.

În sărurile de tetrametilamoniu, grupele CH_3 apar sub forma unui semnal ascuțit la $\delta = 3,31$ ppm.

Raportul protonilor confirmă de asemenea structura, fiind cel normal, 3:2 pentru grupele etil și 3:2:2:2 pentru grupele n-butil.

În tabelul 35 sunt prezentate semnalele de rezonanță pentru protonii din perfluorooctanoatul de tetraetilamoniu.

Tabelul 35. Deplasările chimice, multiplicitatea semnalelor și atribuirea din spectrul $^1\text{H-RMN}$ al perfluorooctanoatului de tetraetilamoniu

δ (ppm)	Protoni	Multiplicitate	Cuplaj J(Hz)	Atribuire
1,25	12	triplet de triplete	$^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz $^3J_{\text{H,N}} = 2$ Hz	CH_3
2,00	-	multiplet	-	solvent
3,40	8	cuartet	$^3J_{\text{H,H}} = 7$ Hz	CH_2
3,50	-	singlet	-	HO (H_2O)

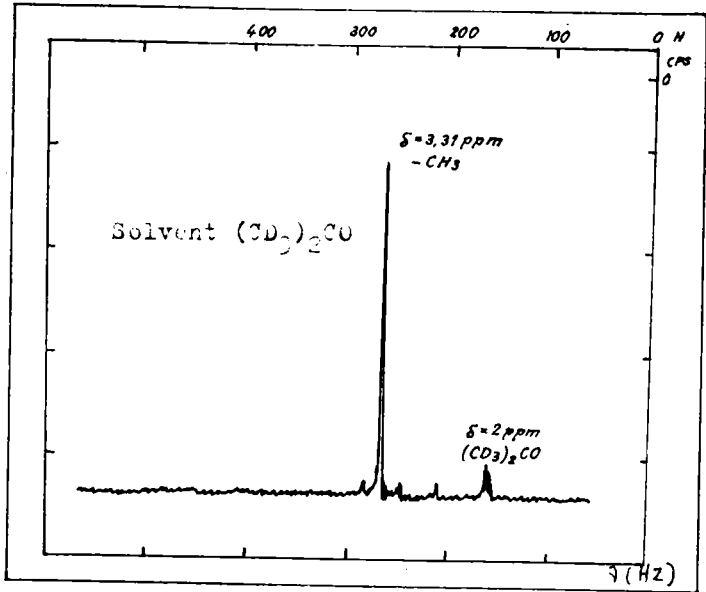


Fig.36. Spectrul RMN al perfluorooctanoatului de tetrametilamoniu

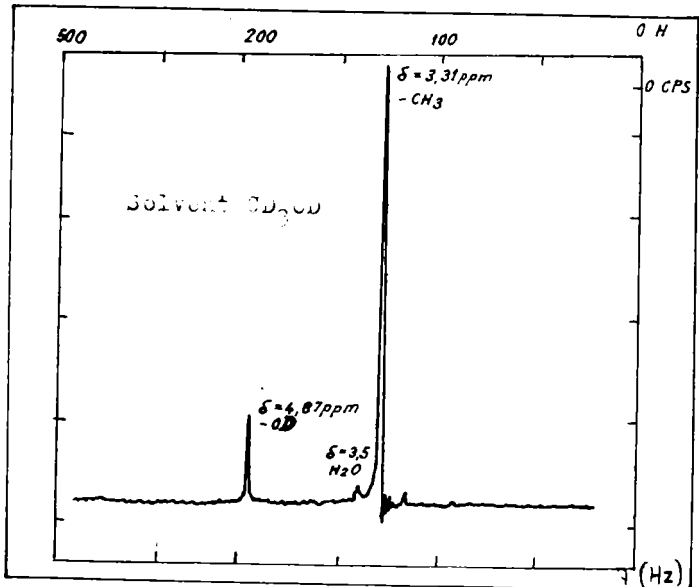


Fig.37. Spectrul RMN al perfluorononanoatului de tetrametilamoniu

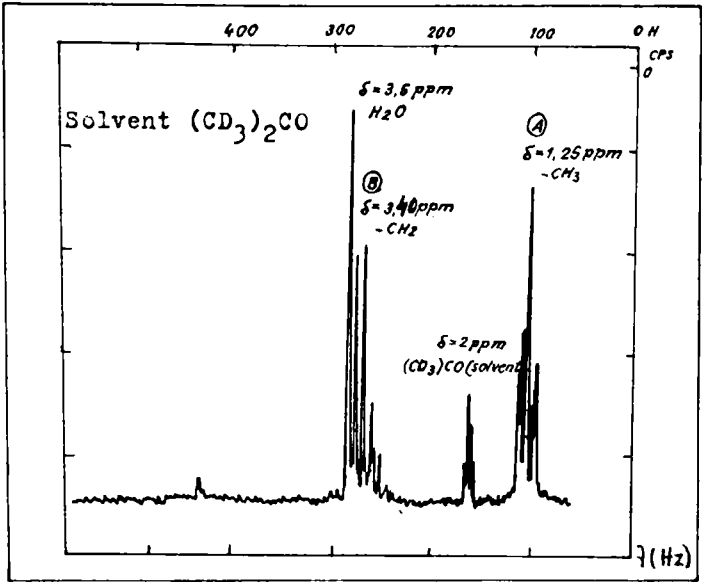


Fig.38. Spectrul RMN al perfluorooctanoatului de tetraetilamoniu

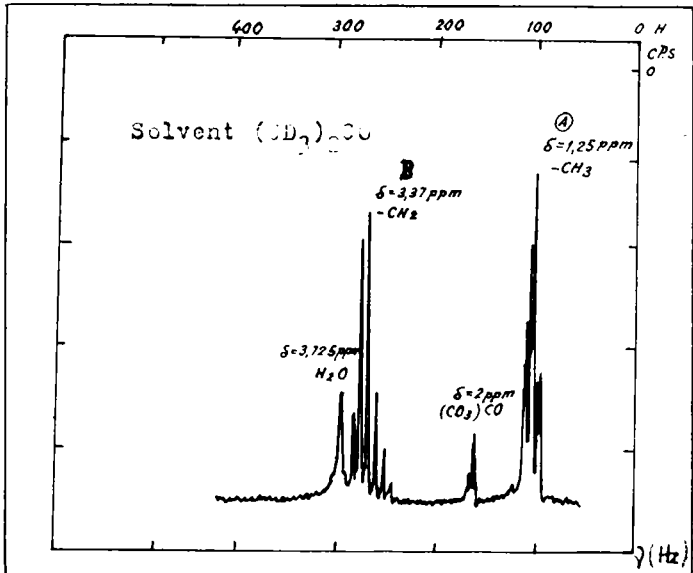


Fig.39. Spectrul RMN al perfluorononanoatului de tetraetilamoniu

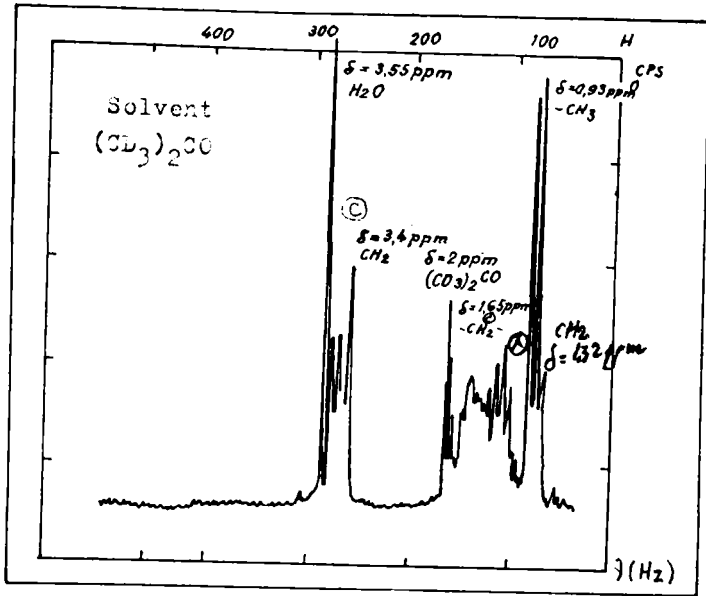


Fig. 40. Spectrul RMN al perfluorooctanoatului de tetrabutilamoniu

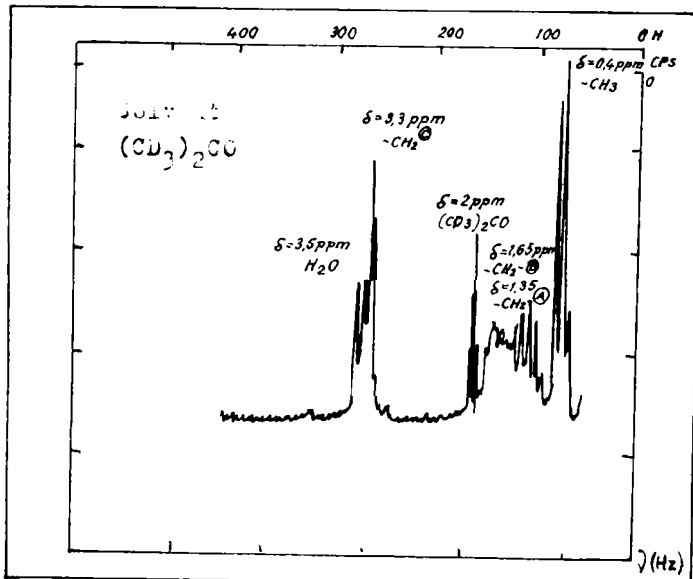


Fig.41. Spectrul RMN al perfluorononanoatului de tetrabutilamoniu

6.2.3. Analiza termogravimetrică

Folosind un aparat de tip Paulik-Paulik-Erdely, care înregistrează concomitent cele patru curbe: T, TG, DTG și DTA, a fost cercetată comportarea la încălzire a sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic.

Cercetări relativ recente se ocupă de stabilitatea la încălzire a sărurilor de amoniu ale acizilor organici /183, 184/.

Urmărind derivatogramele prezentate în figurile 42-47 se constată că nu se produc modificări importante până la temperatura corespunzătoare schimbării de stare.

Ușoare denivelări pe curbele TG, DTG și DTA la temperaturi de 80-100°C se datoresc urmelor de apă din probe.

Pierdere_a de greutate este continuă și marcantă la $t = 200^{\circ}\text{C}$ pentru $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COON}(\text{CH}_3)_4$ și $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COON}(\text{CH}_3)_4$, la $t = 150^{\circ}\text{C}$ pentru $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ și $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ și la $t = 155^{\circ}\text{C}$ pentru $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COON}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, respectiv $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COON}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$.

Pierderile de greutate marcate la temperaturile de 200°C, 150°C și 155°C sunt endoterme și totale până la temperatura de circa 300°C.

La sărurile de terabutilamoniu apar procese exoterme, mai mici la perfluorooctanoat și apreciabile la perfluorononanoat.

Din modul de comportare a sărurilor de tetrametil și tetraetilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic la încălzire s-a dedus posibilitatea folosirii lor ca fluorotenside în rețete de agenți de stingere a incendiilor.

Activitatea superficială deosebită și endotermicitatea la schimbarea de fază sunt proprietăți importante impuse soluțiilor spumante folosite la stingerea incendiilor.

Stabilitatea termică perfectă până la temperaturi de peste 150°C, arată că acești compuși se pot încălzi fără pericol de degradare, în etuvă la 105°C pentru eliminarea apei (a solvenților).

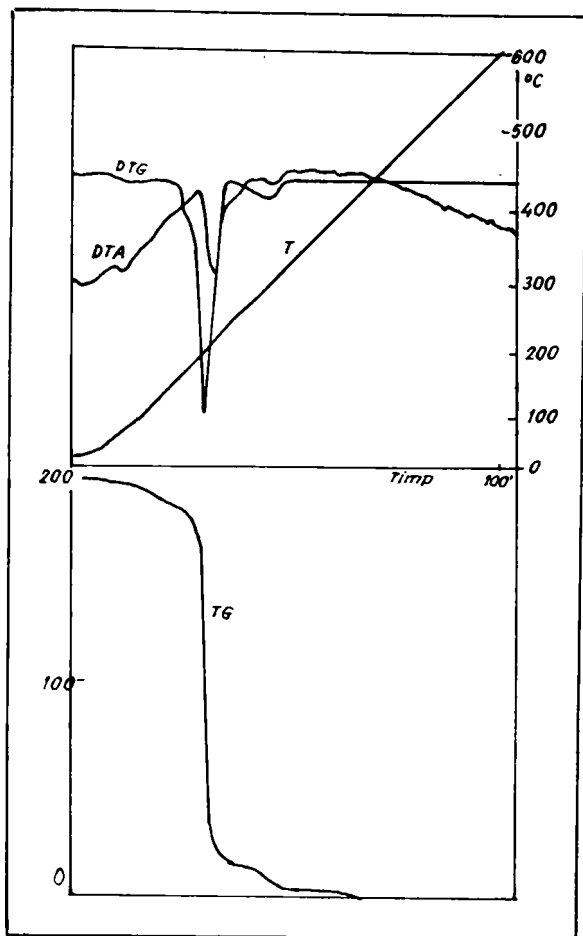


Fig.42. Derivatograma perfluorooctanoatului de tetrametilamoniu

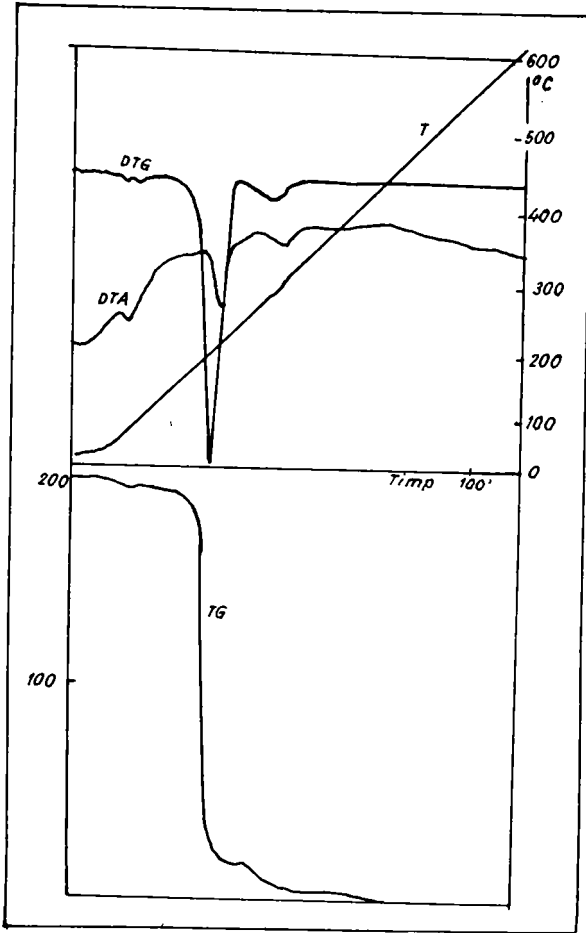


Fig.43. Derivatograma perfluorononanoatului de tetrametilamoniu

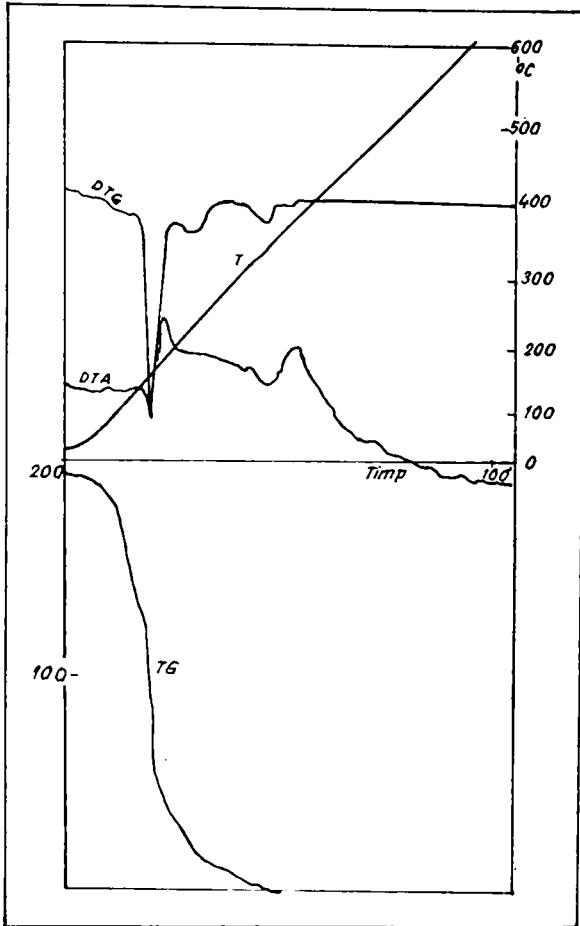


Fig.44. Derivatograma perfluorooctanoatului de tetraetilamoniu

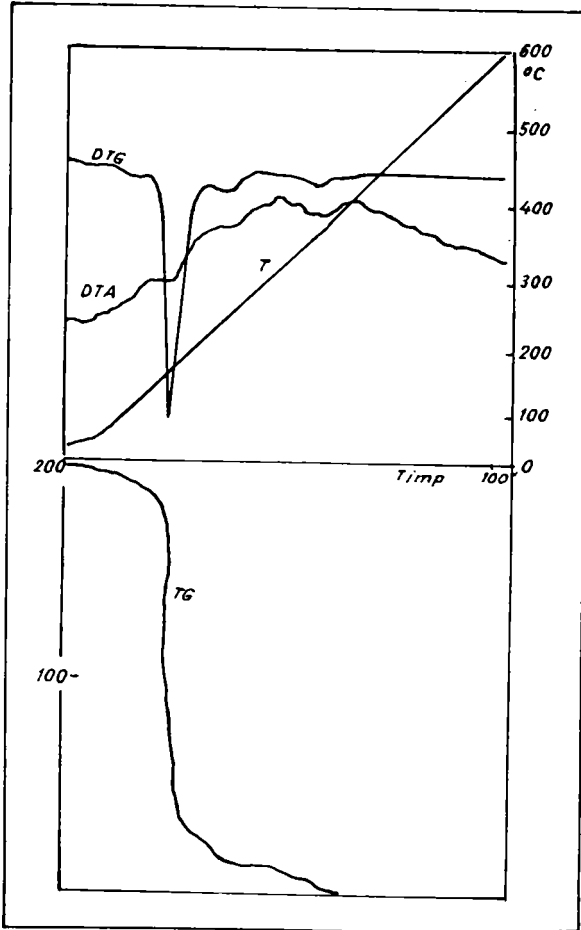


Fig. 45. Derivatograma perfluorononanoatului de tetraetilamoniu

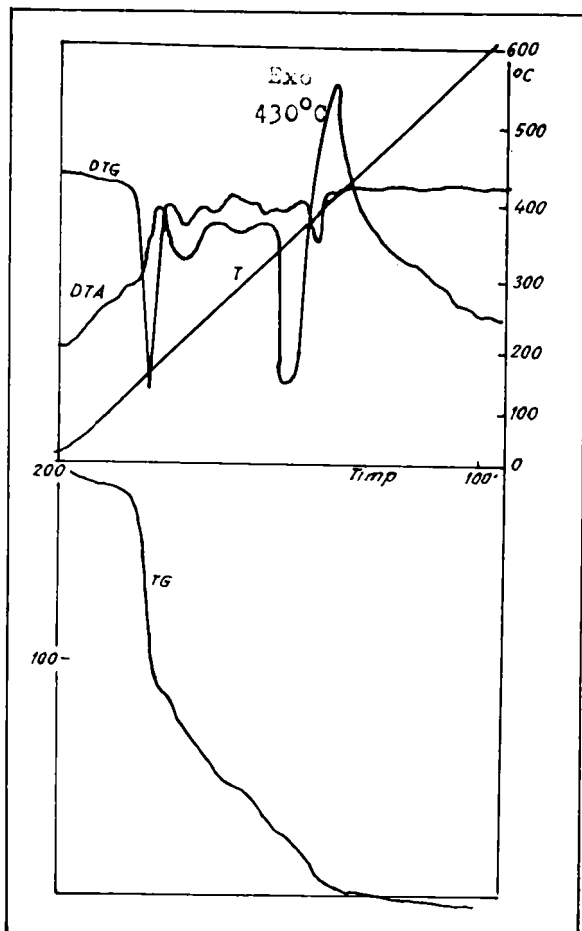


Fig.46. Derivatograma perfluorooctanoatului de tetrabutilemoniu

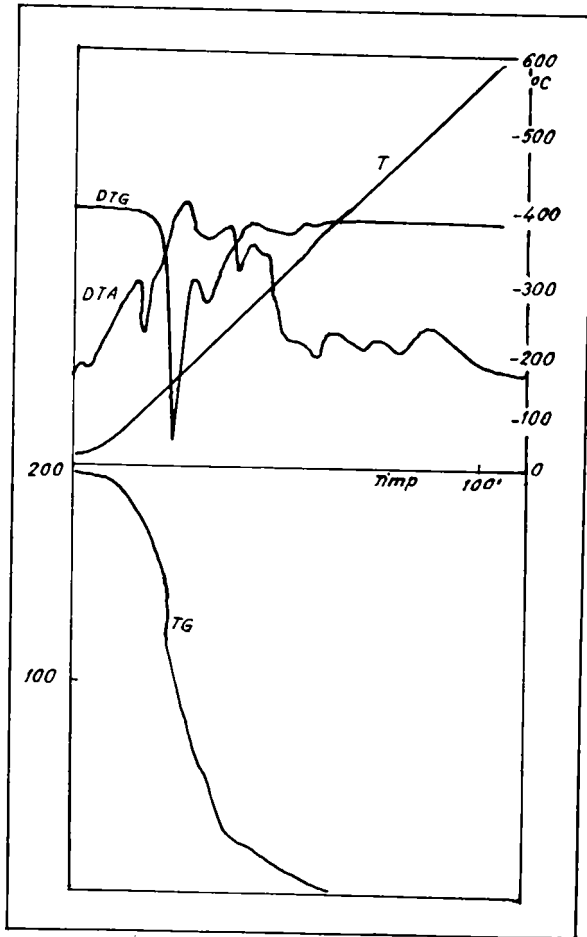


Fig.47. Derivatograma perfluorononanoatului de tetrabutilamoniu

6.2.4. Determinarea valorii de utilizare a sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic

Din punct de vedere practic, determinarea valorii de utilizare a compușilor organofluorurați superficial activi este foarte importantă /13,59,92/.

Indicații asupra valorii de utilizare a sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic s-au obținut prin determinarea principalelor proprietăți superficiale.

Concentrația critică micelară (CCM), dă indicații asupra concentrației optime de utilizare în soluție apoasă a compusului respectiv.

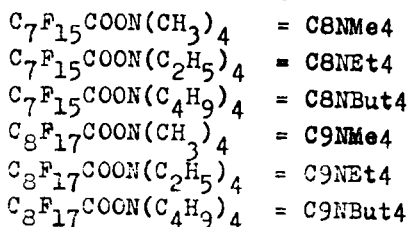
Tensiunile superficiale s-au determinat prin metoda stalagmometrică. În domeniul CCM are loc o scădere bruscă a tensiunii superficiale.

Puterea de spumare și caracteristicile spumelor soluțiilor apoase s-au determinat conform STAS 5774-68 și metodei Ross-Miles, agreată de ISO.

Pentru evaluarea puterii de udare s-a folosit metoda preconizată de ISO și STAS 6097-68.

Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare s-au determinat cu programul "TESCRIS. PAS" rulat pe un calculator IBM-486.

Compușii sintetizați au fost simbolizați astfel:



În figurile 48-53 sunt prezentate variațiile tensiuni-

lor superficiale cu concentrațiile compușilor obținuți, pe baza datelor cuprinse în tabelul 36.

Sărurile cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorocarboxilici au restul hidrofob cu sarcină electrică negativă și fac parte din grupa compușilor superficial activi anionici.

Cationul, conținând atomul de azot cuaternar, conferă moleculei proprietăți solubilizante, reologice și superficiale deosebite, care au fost cercetate având în vedere și o asemănare cu compușii cu azot cuaternar cunoscuți ca agenți de suprafață cationici.

Tabelul 36. Variația tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase ale sărurilor de tetraalchilamoniu în funcție de concentrație, comparativ cu LSNa, la 20°C

Compușul, Simbol	Tensiunea superficială, în mN/m, în funcție de concentrația procentuală, (%)						
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,062	0,031	0,016
C8NMe4	17,39	18,18	26,66	36,36	41,60	46,00 ^x	58,00 ^x
C8NEt4	20,00	19,51	21,62	30,76	40,00	45,60	57,33
C8NBut4	21,05	21,62	21,63	23,52	28,57	38,09	47,10
C9NMe4	17,17	17,39	18,60	22,22	33,33	44,00 ^x	56,00
C9NEt4	17,00 ^x	18,51	19,04	19,04	21,62	30,76	46,56
C9NBut4	21,02	21,05	21,05	22,00	22,00	25,80	34,78
! LSNa	38,70	38,82	38,90	43,06	51,69	51,79	62,40

^x solubilitate limitată, valori aproximative

În tabelul 37 sunt prezentate proprietățile spumogene ale soluțiilor apoase ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale acidului perfluorooctanoic, iar în tabelul 38 ale sărurilor corespunzătoare ale acidului perfluorononanoic.

În tabelele 39 și 40 sunt prezentate caracteristicile spumelor compușilor sintetizați.

Principalele proprietăți superficiale ale compușilor cercetați sunt prezentate sistematic în tabelul 41. Tabelul 41 prezintă : concentrația critică micelară și tensiunea superficială corespunzătoare, determinate cu programul "TESCRIS.PAS", vâscozitatea, timpul de udare și solubilitatea.

Tabelul 37. Proprietățile spumogene ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale acidului perfuloro-octanoic, la 20°C, determinate după metoda Ross-Miles

Timpul în minute	Volumul spumei, în cm ³ , corespunzătoare compusului la concentrația, (%)								
	C8NMe4			C8NEt4			C8NBut4		
	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25
0	500	500	240	600	525	350	170	100	-
0,5	490	490	225	550	500	300	160	75	-
5	480	475	200	500	475	280	120	45	-
10	480	475	200	500	475	280	100	40	-
30	450	390	170	350	375	250	100	40	-
60	400	300	125	250	250	225	90	40	-
120	350	230	60	200	200	180	70	25	-

Tabelul 38. Proprietățile spumogene ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale acidului perfluoro-nonanoic, la 20°C, determinate după metoda Ross-Miles

Timpul în minute	Volumul spumei, în cm ³ , corespunzătoare compusului la concentrația, (%)								
	C9NMe4			C9NEt4			C9NBut4		
	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25
0	175	300	320	130	375	350	225	50	-
0,5	175	300	320	130	375	350	220	35	-
5	170	280	290	120	325	315	200	25	-
10	170	260	260	115	275	325	185	25	-
30	140	230	240	65	275	300	150	25	-
60	115	225	240	55	250	275	100	25	-
120	100	160	230	50	200	250	50	20	-

Tabelul 39. Caracteristicile spumelor soluțiilor apoase ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale acidului perfluorooctanoic, la 20°C, la diferite concentrații

Compusul, Simbolul, Concentrația	Timpul de sepa- rare a 50% lichid din spumă (secunde)	Puterea de spumare (cm ³)	Stabili- tatea spu- mei după 30' (%)	Densitatea spumei (g/cm ³)	Coefici- entul de spumare	
C8NMe4	1%	120	500	90,00	0,10	10
	0,50%	40	500	78,00	0,10	10
	0,25%	40	240	70,83	0,21	4,8
C8NEt4	1%	30	600	58,33	0,08	12
	0,50%	30	525	71,43	0,09	10,5
	0,25%	150	350	71,43	0,14	7
C8NBut4	1,%	105	170	58,82	0,29	3,4
	0,50%	20	100	40,00	0,50	2
	0,25%	-	-	-	-	-

Tabelul 40. Caracteristicile spumelor soluțiilor apoase ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale acidului perfluorononanoic, la 20°C, la diferite concentrații

Compusul, Simbolul, Concentrația	Timpul de sepa- rare a 50% lichid din spumă (secunde)	Putere de spumare (cm ³)	Stabili- tatea spu- mei după 30' (%)	Densita- tea spu- mei (g/cm ³)	Coefici- entul de spumare	
C9NMe4	1,0%	1620	175	80,00	0,28	3,5
	0,50%	390	300	76,66	0,17	6
	0,25%	300	320	81,25	0,16	6,4
C9NEt4	1,0%	1200	130	50,00	0,38	2,6
	0,50%	180	375	73,33	0,13	7,5
	0,25%	600	350	85,71	0,14	7,0
C9NBut4	1,0%	210	225	66,66	0,22	4,5
	0,50%	60	50	50,00	0,50	1
	0,25%	-	-	-	-	-

Tabelul 41. Principalele proprietăți superficiale active ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic

Proprietăți și unități de măsură	C ₇ F ₁₅ COON-			C ₈ F ₁₇ COON-		
	(CH ₃) ₄	(C ₂ H ₅) ₄	(C ₄ H ₉) ₄	(CH ₃) ₄	(C ₂ H ₅) ₄	(C ₄ H ₉) ₄
Vâscozitate, °E, la 20°C	0,97	1,05	1,06	1,00	2,06	1,05
Concentrația critică micelară, %, la 20°C	0,0546	0,0556	0,0315	0,0526	0,0328	0,0218
Tensiunea superficială la CCM, mN/m	18,88	19,07	22,15	17,58	18,89	21,07
Timpul de udare a sol. 0,5%, la 20°C în secunde	2	2	1	1	2	2
Aspectul sol. 1% la 20°C	limp.	limp.	opal.	limp.	limp.	opal.

6.3. Concluzii

În acest capitol s-au prezentat rezultatele originale ale cercetărilor experimentale și modul de lucru pentru obținerea sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic.

S-au obținut șase compuși noi nemenționați în literatura de specialitate, care au fost caracterizați prin metode moderne: spectroscopia IR, RMN, derivatografie.

Proprietățile superficiale s-au cercetat cu tehnici de acuratețe deosebită (programul "TESCRIS.PAS").

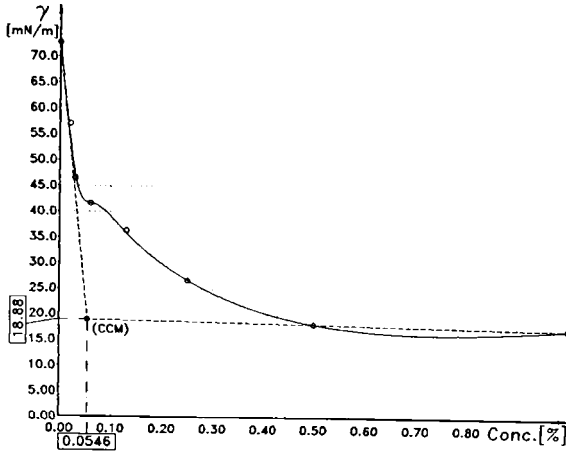


Fig. 48. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NMe4

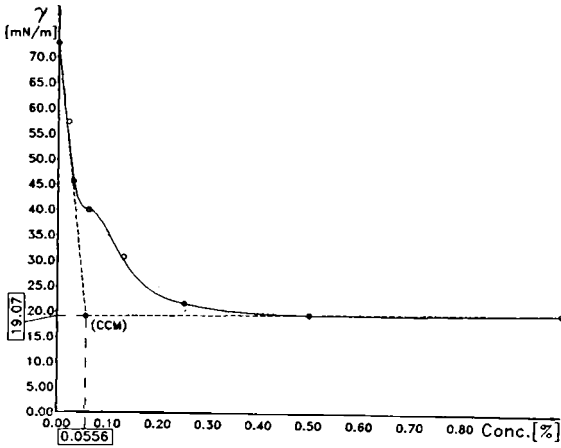


Fig. 49. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NEt4

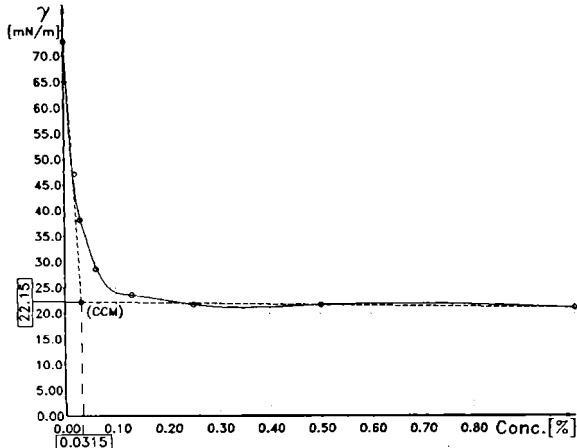


Fig 50. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8NBut4

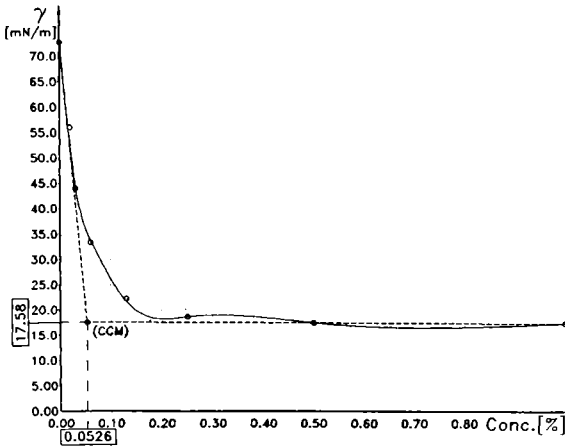


Fig. 51 Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C9NMe4

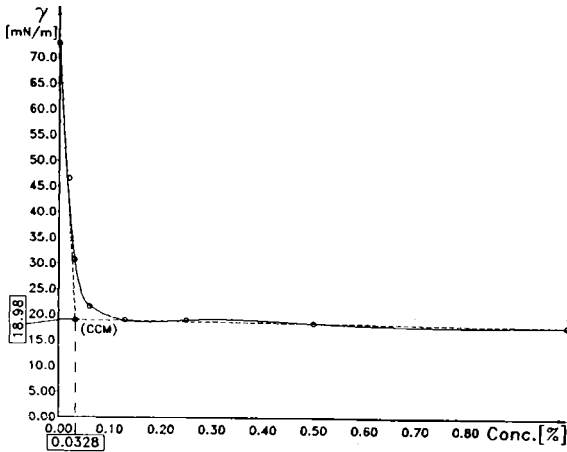


Fig. 52. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C9NET4

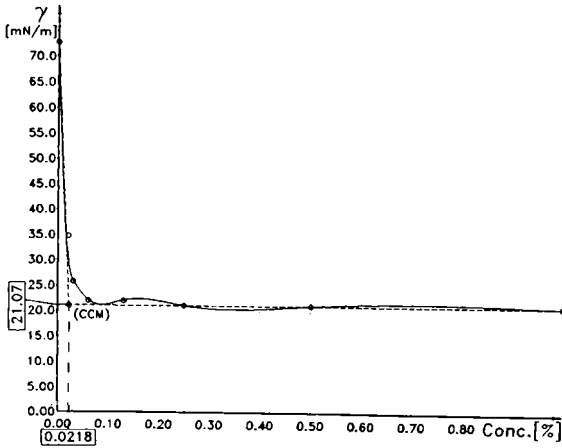


Fig. 53. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C9NBut4

7. CLORURILE ACIZILOR PERFLUOROCARBOXILICI

Clorurile acizilor perfluorocarboxilici sunt materii prime importante pentru sinteza esterilor, aminelor acilate și altor produse de importanță deosebită /1, 2,3, 4, 70, 77 /.

Ele se pot obține folosind ca agenți de clorurare: clorura de tionil, fosgenul sau pentaclorura de fosfor. Folosirea fosgenului și a pentaclorurii de fosfor prezintă dezavantaje cum sunt restricții la manipulare și formarea unor depuneri vâscoase greu de înlăturat.

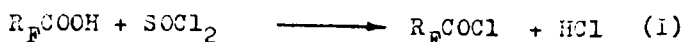
Folosirea clorurii de tionil prezintă avantaje nete în comparație cu celelalte metode. Experiența obținută la prepararea clorurilor acizilor carboxilici a permis abordarea procesului tehnologic de laborator pentru obținerea clorurilor acizilor perfluorocarboxilici.

7.1. Clorura acidului perfluorooctanoic

În capitolele 4-6 am descris sintezele unor esteri, amide și săruri cuaternare de amoniu pornind de la acizii sau fluorurile de acil corespunzătoare.

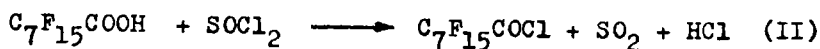
Folosirea clorurilor de acil obținute din acizii corespunzători și clorura de tionil ar putea fi o cale alternativă pentru obținerea eficientă, în funcție de condițiile locale, a unor compuși similari.

Reacția generală care are loc la obținerea clorurilor de acil prin metoda preconizată este (I).



7.1.1. Sinteza clorurii acidului perfluorooctanoic

Sinteza are la bază reacția (II).



În această reacție produșii secundari de reacție sunt gaze, astfel că produsul principal, clorura acidă, este mai ușor de izolat și purificat.

Materialii prime și auxiliare. Ca materii prime s-au folosit: acid perfluorooctanoic, $C_7F_{15}COOH$, $M = 414 \text{ g/mol}$, anhidrificat, clorură de tionil, $SOCl_2$, $M = 118,9 \text{ g/mol}$, $d = 1,6 \text{ g/cm}^3$, iar drept catalizator N,N -dimetilformamidă- $HCON(CH_3)_2$, $M = 73,1 \text{ g/mol}$.

Pentru uscarea instalației s-a folosit azot tehnic din butelii, iar pentru absorbția SO_2 și HCl o soluție de hidroxid de sodiu 10%.

Acidul perfluorooctanoic folosit a fost de tip tehnic, cu max 0,5 % apă, temperatura de topire $53-54^\circ C$, temperatura de fierbere $192^\circ C$ și $d = 1,8 \text{ g/cm}^3$, solid la temperatura obișnuită, higroscopic, cristalizat, caustic, solubil în alcool și greu solubil în apă.

Clorura de tionil folosită a fost de tip p.a., lichid incolor, cu miros înțepător, toxică, având temperatura de topire $-105^\circ C$, temperatura de fierbere $78,8^\circ C/746 \text{ mm Hg}$; se descompune în prezența apei în SO_2 și HCl .

N,N -Dimetilformamida folosită drept catalizator a fost reactiv p.a., lichid cu $d = 0,948 \text{ g/cm}^3$ la $20^\circ C$, toxică prin inhalare și în contact cu pielea.

Azotul folosit a fost uscat, lipsit de O_2 și apă.

Instalația de laborator. Reacția s-a desfășurat într-un reactor din sticlă conform fig.25, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator magnetic cu termoreglare, pâlnie de dozare și termometru. Reactorul se leagă cu un furtun din cauciuc la vasele de absorbție în care se află câte 200 mililitrii soluție 10% $NaOH$.

Instalația s-a montat într-o nișă bine ventilată.

Reacția este endotermă.

Modul de lucru. În reactor s-a introdus cantitatea de

0,05 moli (21 g) acid perfluorooctanoic uscat 6 ore la 40°C. S-a pornit încălzirea și agitarea cu un agitator teflonat, adăugând 3 picături de N,N-dimetilformamidă. S-a montat refrigerentul pentru refluxarea SOCl₂ și s-a făcut legătura la vasele de absorbție. S-a reglat temperatura de 60-70°C și un debit de azot prin orificiul corespunzător termometrului, pentru îndepărtarea vaporilor de apă rezultați prin încălzirea acidului, care este higroscopic, cu refrigerentul montat, dar fără a da drumul la apă prin el. Operația de uscare a durat 20'. In continuare s-a dat drumul apei de răcire prin refrigerent, apoi la clorura de tionil din pâlnia de dozare. In pâlnia de dozare s-au introdus 0,10 moli (12 g) clorură de tionil. S-a folosit un exces de 100% SOCl₂. Dozarea SOCl₂ s-a făcut în 60'.

S-a ridicat temperatura la 80±5°C urmărind refluxarea clorurii de tionil, timp de 30'.

In continuare s-a oprit încălzirea, s-a suflat un curent de azot, având refrigerentul demontat și orificiul corespunzător obturat, eliminând restul de SOCl₂ spre vasele de absorbție.

Operația a durat cca 10'.

In continuare s-a montat un refrigerent pentru distilare, legat la un vas de colectare a distilatului. S-a pornit din nou încălzirea urmărind creșterea temperaturii în masa de reacție. Clorura de tionil distilă la 78,8°C. La degajarea clorurii de tionil, masa de reacție se răcește brusc. Pentru evitarea fierberii violente, prin masa de reacție s-a barbotat continuu printr-o capilară un debit minim de azot. S-a separat clorura de tionil distilată, iar la 85°C s-a schimbat vasul de colectare, pentru distilarea clorurii acidului perfluorooctanoic.

Clorura acidului perfluorooctanoic fierbe la 135°C și se prezintă ca un lichid incolor, cu miros înțepător.

S-au obținut 18,00 g produs, corespunzător unui randament de 83,3 % (produs distilat).

In fig.54 este prezentat spectrul IR al produsului.

In spectrul IR al clorurii acidului perfluorooctanoic apar benzi caracteristice grupării -COCl la 1780-1800 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹ și alte picuri la 1260 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 830 cm⁻¹ și 725 cm⁻¹.

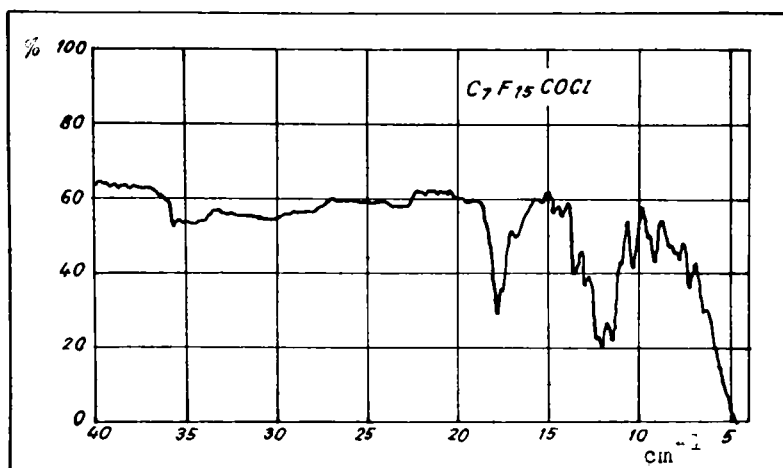


Fig.54. Spectrul IR al clorurii acidului perfluorooctanoic.

7.2. Concluzii

Prin lucrările întreprinse s-a determinat modul de lucru pentru obținerea clorurilor acizilor perfluorocarboxilici, în condiții concrete, folosind ca reactiv de clorurare clorura de tionil și drept catalizator *N,N*-dimetilformamida.

Compușii obținuți sunt importanți pentru obținerea de alți compuși.

În spectrul IR apar benzi caracteristice grupării $-COCl$, dovadă că reacțiile decurg corespunzător.

8. PRECURSORI PENTRU COMPUSI ORGANOFLUORURATI
SUPERFICIAL ACTIVI. CLORURA, RESPECTIV FLUORURA
ACIDULUI 2-ETILHEXANOIC

Pentru obținerea unor compuși organofluorurați prin fluorurare electrochimică se pleacă de la cloruri de acil, care se transformă chimic în fluorurile de acil corespunzătoare, apoi se supun fluorurării electrochimice. În principiu, pe această cale toți atomii de hidrogen pot fi înlocuiți cu fluor, obținându-se fluorurile de acil ale acizilor organici perfluorurați. De la aceste substanțe se pot apoi obține o varietate mare de compuși cu proprietăți și aplicații deosebite, care nu există în natură și care se comportă deosebit din punct de vedere chimic și biologic /1-12, 63-78/.

În acest capitol se prezintă rezultatele cercetărilor proprii privind obținerea clorurii acidului 2-etilhexanoic și a fluorurii aceluiași acid.

Radicalul 2-etilhexil prezintă interes pentru obținerea unor sinergisme cu agenți de suprafață clasici, fiind utilizat ca parte parte nepolară (hidrofobă).

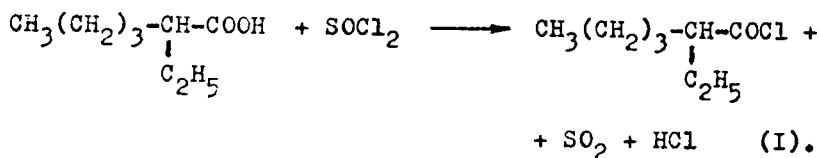
Pornind de la acest fapt am cercetat condițiile de reacție pentru obținerea succesivă a clorurii și fluorurii acidului 2-etilhexanoic cu scopul folosirii lor ca precursori pentru obținerea pe cale electrochimică a perfluoroderivatului corespunzător.

Acidul 2-etilhexanoic este un produs comercial, disponibil în cantități industriale/186/.

8.1a. Sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic

Pentru obținerea clorurii acidului 2-etilhexanoic s-a folosit metoda cu clorură de tionil, pentru considerente prezentate deja în capitolul 7.

Sinteza are la bază reacția (I).



În această reacție, produșii secundari sunt gaze, astfel că produsul principal, clorura acidă, este mai ușor de izolat și purificat.

Materii prime și auxiliare. Ca materii prime s-au folosit acid 2-etilhexanoic pur, obținut prin distilarea acidului 2-etilhexanoic tehnic (STR 12014-86) la Laboratorul de Cercetări al CIPA Rm. Vâlcea, și clorură de tionil p.a.

Nu s-a folosit catalizator.

Acidul 2-etilhexanoic folosit este un lichid incolor, limpede, cu $d = 0,910 \text{ g/cm}^3$, indice de aciditate 380 mg KOH/g, indice de saponificare 380 mg KOH/g, $M = 144 \text{ g/mol}$.

Clorura de tionil are $M = 118,9 \text{ g/mol}$ și $d = 1,6 \text{ g/cm}^3$, fiind un lichid incolor, cu miros înțepător, toxică, cu temperatura de fierbere $78,8 \text{ }^\circ\text{C}/746 \text{ mmHg}$.

Pentru uscarea instalației de laborator s-a folosit azot tehnic din butelii, iar pentru absorbția gazelor reziduale o soluție 10% NaOH în apă.

Instalația de laborator. Sinteza s-a desfășurat într-o instalație de laborator conform fig.25, montată într-o nișă bine ventilată.

Reacția este endotermă.

Modul de lucru. În reactorul de 300 ml (fig.25) s-a introdus clorura de tionil, iar din pâlnia de dozare s-a dozat în timp de circa 60', acidul 2-etilhexanoic.

S-a lucrat, la început, fără aport termic exterior.

Temperatura s-a menținut la 20-25°C sub agitare continuă timp de circa 60' până la adăugarea întregii cantități de acid.

În continuare, cu refrigerentul montat și funcțional, s-a ridicat temperatura la 50-60°C, sub agitare continuă, timp de circa 30', apoi la 70-80°C timp de 15 -20', pentru perfectarea reacției și pentru îndepărtarea HCl și SO₂, prin vasele de absorbție.

Pentru determinarea parametrilor optimi de lucru la sinteza clorurii acidului 2-etilhexanoic (Cl2-EtH) s-a studiat variația randamentului în funcție de parametrii timp-temperatură și raportul dintre reactanți.

Din seria de sinteze realizate s-au determinat condițiile optime timp-temperatură și raportul optim dintre reactanți, pentru sinteza, cu randamente maxime, a clorurii acidului 2-etilhexanoic.

Pe baza experimentărilor efectuate s-au reținut următoarele observații:

- masa de reacție se închide la culoare tot mai mult pe măsura desfășurării reacției;
- pentru separarea dioxidului de sulf și acidului clorhidric, este util un sistem recuperator;
- acidul 2-etilhexanoic nu se amestecă ușor cu clorura de tionil, datorită naturii diferite a celor două substanțe, fiind necesar un sistem energetic de agitare;
- dozarea acidului 2-etilhexanoic s-a făcut prin imersie, ceea ce a îmbunătățit contactul dintre reactanți;
- este indicat a se folosi garnituri din polietilenă sau teflon.

Datele privind condițiile de sinteză și randamentele pentru o serie de șase sinteze sunt prezentate în tabelul 42.

În figura 55 este prezentată dependența randamentului în obținerea clorurii acidului 2-etilhexanoic în funcție de excesul de clorură de tionil.

În figura 56 este prezentată diagrama optimă temperatură-timp pentru sinteza Cl2-EtH, rezultată pe baza seriilor de sinteze realizate.

Tabelul 42. Randamentele reacțiilor de sinteză a clorurii acidului 2-etilhexanoic în funcție de raportul dintre reactanți

Reactanți	UM	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
Acid 2-etihexanoic	g	100	106	148	144	144	140
Clorură de tionil	g	109	96	123	119	126	130
Produs rezultat	g	115	119	169	166	163	153
Excesul de SOCl ₂	%	32	10	2	0	7	13
Randament	%	69,9	87,6	88,5	80,0	88,1	90,5

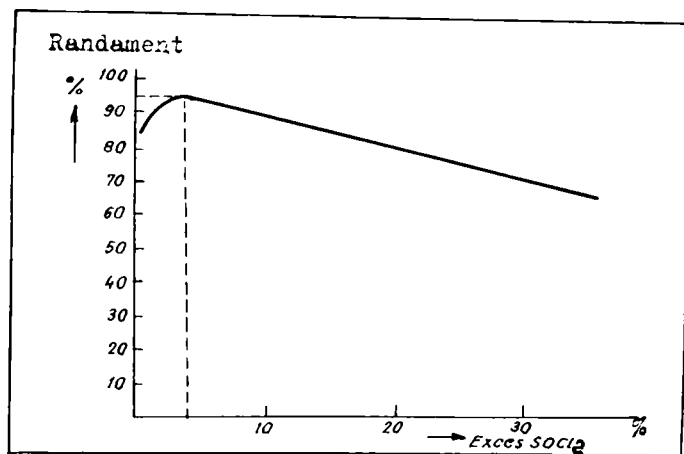


Fig.55. Randamentul în Cl₂-EtH în funcție de excesul de SOCl₂

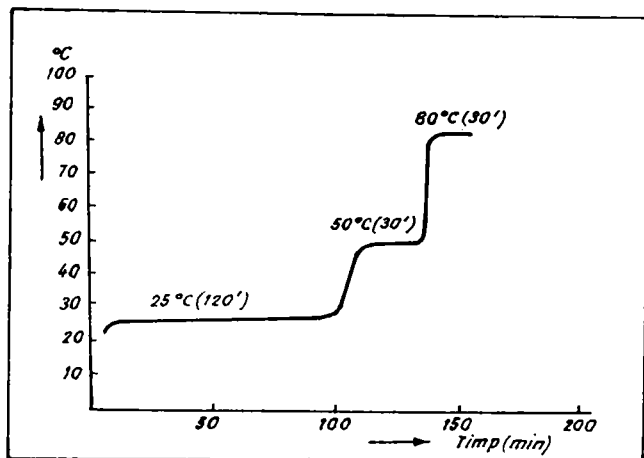


Fig.56. Diagrama optimă temperatură-timp pentru sinteza Cl₂-EtH

Produsul brut rezultat este un lichid brun cu miros înțepător, care conține resturi rezultate din degradarea parțială a acidului 2-etilhexanoic. Pentru purificare, produsul brut s-a supus distilării sub vid.

Pentru determinarea condițiilor aproximative de distilare s-a făcut similitudine cu clorura de n-octanoil.

Intr-o instalație de laborator de distilare sub vid s-a determinat dependența temperaturii de fierbere de presiune, conform tabelului 43, respectiv figura 57.

Observații:-un exces de peste 10% SOCl₂ duce la o spumare intensă în timpul distilării și nu se justifică din nici un punct de vedere;
-înainte de începerea distilării, instalația a fost inertizată cu azot;
- s-a folosit constant un debit de azot pentru asigurarea unei fierberi uniforme.

Tabelul 43. Dependența temperaturii de fierbere a
Cl₂-EtH de presiune

Temperatura (°C)	Presiunea (kgf/cm ²)
117,5	0,05
120,0	0,10
122,5	0,15
125,0	0,20

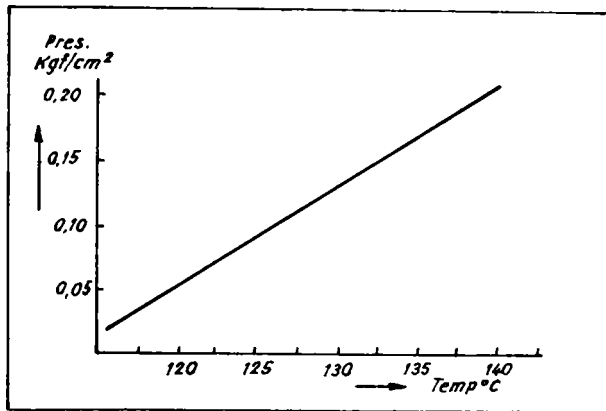


Fig.57. Dependența temperaturii de fierbere a
Cl₂-EtH de presiune

Sunt cunoscute diferite cloruri de acil cu număr diferit de atomi de carbon, cu catenă liniară sau ramificată.

Procedeele cunoscute nu le asigură performanțe deosebite.

Clorurile de acil se pot obține și prin clorurarea cu PCl_5 sau cu fosgen a acizilor corespunzători.

Randamentele comunicate sunt de 65-72% și față de clorurarea cu SOCl_2 prezintă diferite neajunsuri /70/.

Scopul lucrărilor întreprinse și contribuția originală constau în determinarea condițiilor pentru obținerea clorurii acidului 2-etilhexanoic de înaltă puritate, pornind de la clorura de tionil și, acid 2-etilhexanoic, pe o instalație care să asigure randamente și purități deosebite.

Procedeul a fost brevetat în România /70/.

Lucrând în condițiile determinate experimental s-au obținut randamente de 88- 90,5%, și purități de peste 98%.

8.1.1. Spectrometria IR aplicată pentru caracterizarea clorurii acidului 2-etilhexanoic

Avantajele folosirii spectrometriei IR au fost prezentate în subcapitolul 6.2.1.

Produsul se pretează foarte bine analizei prin metoda spectrometriei de absorbție în IR.

În figura 58 este prezentat spectrul IR al clorurii acidului 2-etilhexanoic.

În spectrul IR (fig.58) apare o bandă caracteristică vibrației de alungire, a grupării $-\text{COCl}$, la 1780 cm^{-1} și alte picuri conform tabelului 44.

Banda de la 1780 cm^{-1} , fiind o bandă caracteristică, ascuțită, într-un domeniu în care nu se suprapune cu alte benzi, s-a folosit pentru determinări cantitative. Puritatea produsului determinată astfel, la sinteza nr. 6 a fost 98,4%, iar a celorlalte între 95-98%.

Randamentul și puritatea au fost determinate titrimetric și cromatografic/77/.

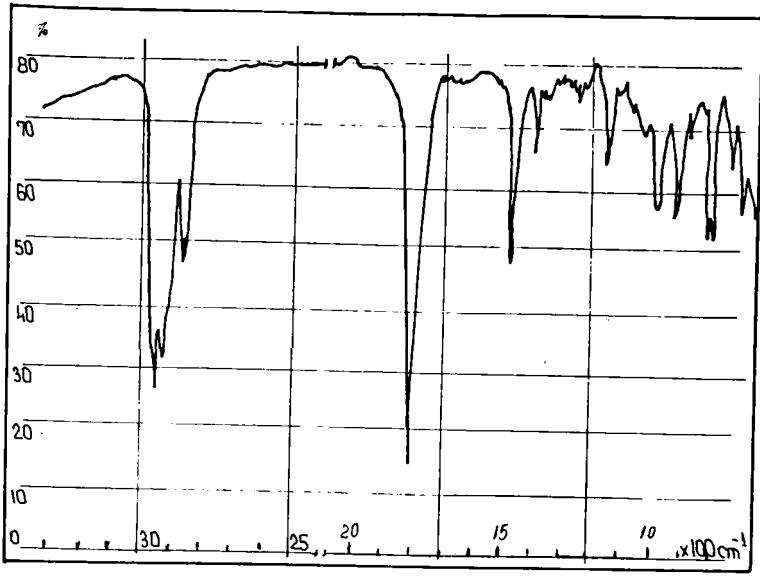


Fig.58. Spectrul IR al clorurii acidului 2-etilhexanoic.

Tabelul 44. Caracteristicile spectrale în IR ale Cl2-EtH

Frecvența (cm^{-1})	Inălțimea picului, B, în mm	$\frac{B}{B_{\max}} \times 100 (\%)$
2940	70	89,7
2860	36	46,2
<u>1780</u>	<u>78</u>	<u>100,0</u>
1450	40	51,4
1380	15	19,2
1140	17	21,8
970	22	28,2
910	25	29,5
800	30	38,5
782	30	38,5
734	10	12,8
690	7	9,0

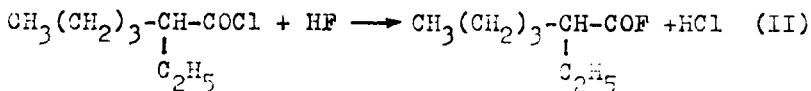
In tabelul 45 este dată dependența extincției de concentrația Cl₂-EtH în dioxan. Diluțiile respective au fost necesare pentru etalonarea aparatului. S-a lucrat cu un aparat SPECORD 75 IR.

Tabelul 45. Dependența extincției de concentrația Cl₂-EtH în dioxan

Nr. probei	Concentrația (g/l)	Extincția, E,
1.	1,144	0,93
2.	2,860	0,64
3.	5,076	0,45
4.	10,580	0,22
5.	12,880	0,21
6.	16,240	0,16
7.	21,920	0,14

8.1b. Sinteza fluorurii acidului 2-etilhexanoic

Sinteza are la bază reacția (II).



Sinteza s-a desfășurat într-o instalație de laborator ca în figura 59.

S-a lucrat cu acid fluorhidric anhidru, M = 20,01 g/mol, d = 1,0 g/cm³, T_F = 19,4°C la 760 mmHg, conc. min. 99,5%, provenit de la firma HUSCO B.V. DIENEN -Olanda.

În coloana de absorbție din teflon (fig.59) s-au introdus 1,0 moli (162 g) clorură a acidului 2-etilhexanoic distilată, iar din butelia cu HF, așezată pe cântar, s-a dozat în timp de 60 de minute 21 g (1,05 moli) acid fluorhidric anhidru. Coloana s-a umplut de la început cu span din teflon. După sfârșitul instalației s-a suflat circa 10 minute cu azot, iar produsul s-a colectat printr-un sistem etanș într-un

flacon din polietilenă. S-au obținut 171 g fluorură a acidului 2-etilhexanoic, cu un randament de 95,0 %.

Reacția de obținere a fluorurii acidului 2-etilhexanoic este foarte energetică și s-a desfășurat în condiții bune la temperatura obișnuită. Din butelia de azot s-a reglat continuu un debit de azot pentru diluarea acidului fluorhidric gazos.

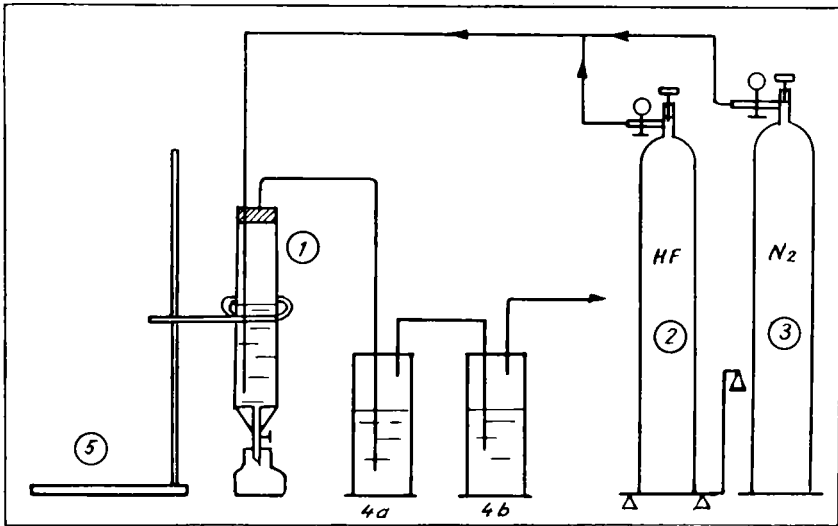


Fig.59. Schema instalației de laborator pentru sinteza fluorurilor de acil din clorurile de acil corespunzătoare

8.2. Cercetarea toxicologică a clorurii, respectiv fluorurii acidului 2-etilhexanoic

Substanțele toxice pot pătrunde în țesuturi și în celule determinând o afectare diferențiată a organismului, în funcție de concentrația locală, corelată cu capacitatea de detoxifiere și de eliminare a noxelor din organism.

În cazul nerespectării unor norme de protecția muncii se pot produce intoxicații și perturbări metabolice a căror desfășurare are loc stadial. Metabolizarea depinde de variația activității enzimelor de biotransformare a substanțelor exogene (toxice) în funcție de parametrii absorbției, distribuției și excreției /150, 187/.

Substanțele toxice produc o serie de modificări ale unor funcții celulare /145-153, 187-191/.

Organizația Mondială a Sănătății (OMS) a elaborat un ghid privind studiul substanțelor toxice, acțiunea selectivă asupra organismului fiind corelată cu structura acestor substanțe /190 /.

Prin cercetarea întreprinsă s-a urmărit acțiunea clorurii acidului 2-etilhexanoic (Cl2-EtH) și a fluorurii acidului 2-etilhexanoic (F2-EtH) asupra organismului animal.

În acest scop s-a folosit șobolanul alb, iepurele și peștele, rezultatele putând fi transpozabile la om, în măsura în care și alte cercetări vor evidenția acest lucru.

Cercetarea a fost realizată în colaborare cu Institutul de Științe Biologice din București.

8.2.1. Toxicitatea asupra șobolanului alb

Loturile de animale au fost compuse din câte 20 exemplare pentru fiecare lot experimental cât și pentru martor. Animalele au fost ținute sub observație timp de două săptămâni pentru verificarea stării de sănătate. În experiențe s-au folosit șobolani albi adulți, cântărind 100 - 150 g.

Dieta alimentară a fost obișnuită, iar după efectuarea stagiului de carantină s-a trecut la efectuarea experiențelor.

În vederea determinării toxicității acute s-au format loturi mai mici, de câte patru animale, pentru stabilirea limitelor de toxicitate. În final s-a determinat doza letală pentru 50 % din animale, DL₅₀, în funcție de calea de administrare.

Administrările s-au făcut astfel:

- pe cale orală, prin boluri sau gavaaj ;
- pe cale parenterală, prin injectare intraperitoneală;
- pe cale epidermică, prin badijonaj;
- pe cale oculară, prin instilații.

Rezultatele sunt cuprinse în tabelul 46.

Tabelul 46. Toxicitatea acută a Cl₂-EtH și F₂-EtH asupra șobolanului alb

Caracteristici	Lot mar- tor	Mod de administrare					
		Cl ₂ -EtH			F ₂ -EtH		
		boluri	gavaaj	intra- perito- neală	boluri	gavaaj	intra- perito- neală
Număr de animale	20	20	20	20	20	20	20
Doza pe zi în mg/kg corp		178	121	88	117	92	44
Număr de zile	9	8	8	9	7	7	8
Număr de animale decedate	-	10	10	10	10	10	10
DL ₅₀ în mg/kg corp	-	1424	968	712	819	644	352

Pentru determinarea toxicității cronice a compușilor cercetați, s-au format loturi ca în cazul determinării toxicității acute, urmând aceleași criterii de carantină și dietă alimentară.

S-a stabilit doza zilnică pentru toxicitatea cronică, funcție de toxicitatea acută, aplicând aceleași căi de adminis-

trare, rezultatele fiind prezentate în tabelul 47.

Tabelul 47. Toxicitatea cronică a Cl2-EtH și F2-EtH asupra șobolanului alb

Caracteristici	Lot mar- tor	Mod de administrare					
		Cl2-EtH			F2-EtH		
		boluri	gavaj	intra- perito- neală	boluri	gavaj	intra- perito- neală
Număr de animale	20	20	20	20	20	20	20
Doza pe zi în mg/kg corp	-	22,5	13	12	12	9	5
Număr de zile	80	70	80	73	74	82	79
Număr de animale decedate	-	10	10	10	10	10	10
DL ₅₀ mg/kg corp		1575	1040	876	888	738	395

Determinarea toxicității epidermice s-a făcut pe loturi de câte 20 de animale, urmând aceleași criterii de carantină și dietă alimentară.

Pentru determinarea toxicității epidermice, în regiunea cefei, s-a depilat o zonă de 3x3 cm, care s-a badijonat zilnic cu substanțele cercetate, timp de 7 zile. Lotul martor s-a tratat asemănător cu apă distilată.

Rezultatele cercetării sunt cuprinse în tabelul 48.

În tabelul 48 sunt trecute și observațiile referitoare la modificările apărute după o oră, 2 zile și 10 zile, după ce s-a terminat tratamentul.

Au fost necesare un număr de 10 zile pentru vindecarea arsurilor produse.

Toate animalele tratate s-au vindecat.

Tabelul 48. Toxicitatea epidermică a Cl₂-EtH și F₂-EtH asupra șobolanului alb

Caracteristici	Lot martor	Cl ₂ -EtH	F ₂ -EtH
Număr de animale tratate	20	20	20
Suprafața depilată, cm ²	9	9	9
Modificări apărute după:			
1 oră	-	arsuri slabe	arsuri
2 zile	-	escoriații	se menține
10 zile	-	vindecare	vindecare
Observații	-	caustic, arde pielea și mucoa- sele, producând ulcerații	idem, dar mai puternic

În continuare s-a determinat influența compușilor cercetați asupra principalelor organe interne ale șobolanului alb. În acest scop animalele supraviețuite au fost sacrificate la 24 de ore după ultima administrare. Animalelor decedate li s-a făcut examenul anatomopatologic, cercetându-se: creierul, cordul, stomacul, intestinele, plămânii, ficatul, pancreasul și rinichii, determinându-se cauza decesului.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 49.

Intensitatea zonelor hemoragice s-a notat astfel:

+++ - foarte intens;
++ - intens ;
+ - slab.

În continuare s-a determinat influența substanțelor cercetate asupra ochiului iepurelui.

Tabelul 49. Influența compușilor cercetați asupra principalelor organe interne ale șobolanului alb

Modificări hemoragice	Lot martor	Cl2-EtH	F2-EtH
Număr de animale	20	20	20
Creier	-	+ + +	+ + + +
Cord	-	+ + +	+ + +
Stomac	-	+ +	+ +
Plămâni	-	+ + +	+ + +
Ficat	-	+ + +	+ + +
Rinichi	-	+ + +	+ + +
Cauza decesului	-	asfixie	asfixie

8.2.2. Influența clorurii, respectiv fluorurii acidului 2-etilhexanoic asupra ochiului iepurelui

S-a stabilit câte un lot de 10 animale pentru fiecare substanță cercetată și un lot de 5 animale ca martor.

Aplicarea s-a făcut prin instilare oculară în sacul conjunctival. Lotului martor i s-a aplicat apă distilată în aceleași condiții.

Tratamentul s-a făcut timp de o oră. După o oră de tratament, în cazul ambelor substanțe, apar ulceratii ale corneii și arsuri conjunctivale care au necesitat 10 zile de vindecare.

8.2.3. Influența compușilor cercetați asupra ficatului

Determinările hepatice la șobolanii albi supuși tratamentului experimental s-au făcut după 24 de ore de la ultima administrare.

S-au determinat grupările -SH totale, proteice și neproteice prin metoda Sedlak / 191 /.

S-au mai determinat conținutul în apă, substanță uscată, substanțe organice și minerale, azot și amoniu etc, prin metode gravimetrice și colorimetrice specifice.

Rezultatele determinărilor sunt cuprinse în tabelele 50 și 51.

Tabelul 50. Concentrațiile în grupe -SH în ficatul animalelor tratate

Caracteristici	Lot martor	F2-EtH	Cl2-EtH
Număr de animale	20	20	20
Concentrația totală în grupe -SH, în mmoli/100 g țesut	1,520	1,331	1,435
Concentrația în grupe-SH proteice, în mmoli/ 100g țesut	1,130	0,936	0,972
Concentrația în grupe -SH neproteice în mmoli/100g țesut	0,390	0,395	0,436

Tabelul 51. Influența intoxicării cu Cl2-EtH asupra ficatului șobolanului alb (modificări biochimice)

Determinări	Modul de administrare	Rezultate în mg/100g	
		Lot experimentat	Lot martor
Conținut în apă, %	Epidermic	61,20	
	Boluri	67,60	67,16
	Gavaaj	66,15	
	Intraperitoneal	69,50	

Tabelul 51, continuare

Determinări	Modul de administrare	Rezultate, în mg/ 100g	
		Lot experimentat	Lot martor
Substanță uscată, %	Epidermic	38,80	
	Boluri	32,40	32,84
	Gavaj	33,85	
	Intraperitoneal	30,50	
Substanță orga- nică, % din substanță uscată	Epidermic	99,32	
	Boluri	95,90	96,49
	Gavaj	95,58	
Substanțe minerale, %	Intraperitoneal	95,36	
	Epidermic	0,68	
	Boluri	4,13	3,51
Azotiți, mg/100 g	Gavaj	4,42	
	Intraperitoneal	4,64	
	Boluri	74,9	
Azotați mg/ 100 g	Gavaj	64,3	20,30
	Epidermic	2,25	
Amoniu, mg/ 100 g	Boluri	1,50	0,39
	Gavaj	1,24	
	Epidermic	151,30	
Fosfați, mg/100 g	Boluri	28,46	28,13
	Gavaj	28,18	
Azot total, mg/100 g	Boluri	259,60	107,10
	Gavaj	123,60	
Sulfați, mg/100 g	Boluri	104,86	48,82
	Gavaj	93,72	
Calciu, mg/100 g	Boluri	998	
	Gavaj	1359	120
Magneziu , mg/ 100 g	Boluri	672	
	Gavaj	832	115
	Boluri	0	
	Gavaj	0	0

8.2.4. Determinarea toxicității clorurii acidului 2-etilhexanoic și a fluorurii acidului 2-etilhexanoic asupra peștilor

S-au luat în studiu pești din speciile *Cyprinus carpio* și *Gobio kessleri*. Concentrația utilizată a fost de 5mg/litru de apă, la 20°C.

Cercetările au demonstrat că peștii din speciile cele mai sensibile au suportat fără nici o modificare fiziologică, timp de două săptămâni contactul cu substanțele respective la concentrațiile menționate.

Acizii organici în concentrația respectivă nu sunt toxici.

În condițiile de lucru hidroliza este totală și se desfășoară conform reacțiilor (I) și (II).



Foarte probabil că acizii anorganici corespunzători se degajă, fără să influențeze vizibil sănătatea peștilor.

8.2.5. Rezultate și interpretări

Rezultatele obținute în urma cercetărilor efectuate, privind influența clorurii acidului 2-etilhexanoic și a fluorurii acidului 2-etilhexanoic asupra organelor diferite ale șobolanului alb, ale iepurelui și ale peștilor, demonstrează că ambele substanțe sunt foarte toxice și caustice.

Toxicitatea acută a clorurii acidului 2-etilhexanoic asupra șobolanului alb, prin boluri alimentare, prezintă o doză letală $DL_{50} = 819$ mg/kg corp, la o doză zilnică de 117 mg/kg, timp de 7 zile, iar prin gavaaj $DL_{50} = 644$ mg/kg la o doză zilnică de 92 mg/kg corp timp de 7 zile.

Prin administrare intraperitoneală $DL_{50}=352$ mg/kg, cu o doză zilnică de 44 mg/kg timp de 8 zile.

Fluorura acidului 2-etilhexanoic s-a dovedit a fi mai toxică.

Influența celor două substanțe asupra principalelor organe interne ale șobolanului alb s-a dovedit a fi extrem de caustică, provocând sângerări masive la nivelul tuturor organelor.

Asupra pielii, produsele provoacă arsuri cu ulceratii. Acțiunea fluorurii acidului 2-etilhexanoic este mai puternică.

Asupra ochiului de iepure, produsele provoacă ulceratii ale corneii și arsuri conjunctivale puternice, evidente la o oră după instilația substanțelor. Vindecarea s-a produs după 10 zile.

Dozarea concentrației de grupări -SH totale în ficatul șobolanului alb prezintă valoarea de 1,33 mmoli/ 100 g țesut hepatic, comparativ cu 1,520 mmoli/ 100 g țesut la martor, în cazul tratării cu fluorura acidului 2-etilhexanoic.

Grupările -SH neproteice nu se modifică semnificativ.

Modificările biochimice produse de clorura acidului 2-etilhexanoic asupra ficatului de șobolan alb intoxicat sunt prezentate în tabelul 51.

Din datele acestui tabel rezultă că substanța uscată este mai crescută când administrarea substanței se face epidermic și prin gavaj și mai scăzută la administrarea prin boluri și intraperitoneal.

Substanța organică scade, când administrarea se face prin boluri și gavaj și crește la administrare epidermică.

Substanțele minerale s-au acumulat în cazul administrării prin boluri alimentare, gavaj și intraperitoneal, inducând o scleroză hepatică. Rezultă că modul de administrare are influență asupra modificărilor biochimice. Influența nefastă este evidentă.

În metabolismul azotului, se produce o intensificare a sintezei azotaților de la 20,3 mg/100g până la 64,3-74,9 mg/100g, deci o creștere de circa 2,5 ori față de normal. Azotii cresc de la 0,39 mg/100g la 1,24 -2,25 mg/100g, deci o creștere de 4-4,5 ori.

Ionul amoniu s-a acumulat intens în ficat, de la 28,13 mg/100g la 151,30 mg/100g.

În metabolismul fosforului s-a constatat o stimulare a sintezei fosfaților de la 107,1 mg/100g, la martor, la 259,6 mg/100g la lotul experimental.

Azotul mineral total a crescut de circa 1,5 ori.

Sinteza sulfaților a fost stimulată, rezultând o creștere de 9-13 ori.

Metabolismul calciului prezintă o creștere de 5-8 ori, în schimb conținutul în magneziu este foarte redus neputând fi determinat.

Modificările acute sau cronice produse de substanțele cercetate sunt în legătură directă cu structura lor și depind de sensibilitatea substratului de acțiune.

Unele funcții metabolice sunt perturbate.

Modificările evidente ale organismului animal se datoresc gradientului de concentrație și liposolubilității substanțelor, modificărilor electronice de homeostazie sau inhibițiilor enzimatic.

În urma administrării substanțelor se produc tulburări metabolice în etape, prima etapă fiind aceea a leziunilor biochimice, care într-o fază mai avansată se traduc și la nivelul principalelor organe interne ale animalului, DL_{50} exprimând indicele de toxicitate.

Lucrările privind evaluarea potențialului toxic real al clorurii și fluorurii acidului 2-etilhexanoic au fost impuse de necesități practice. În literatură nu se găsesc date despre toxicitățile compuşilor cercetați.

Compușii cercetați au potențial toxic marcant și pot produce modificări intracelulare; aparatul cromozomial poate suferi modificări ce pot induce mutații genetice.

Există o legătură sigură între substanțele cercetate și centrele lor de fixare, care sunt enzimele receptoare.

Concluzii Cercetările toxicologice efectuate au demonstrat o toxicitate marcantă a clorurii și fluorurii acidului 2-etilhexanoic asupra organismului animal cu sânge cald și aparent o lipsă de toxicitate asupra peștilor.

Prin administrare acută, prin boluri alimentare s-a stabilit $DL_{50} = 819$ mg/kg, prin gavaj $DL_{50} = 644$ mg/kg, iar prin administrare intraperitoneală $DL_{50} = 352$ mg/kg, pentru fluorura acidului 2-etilhexanoic.

Clorura acidului 2-etilhexanoic prezintă următoarele caracteristici: $DL_{50} = 1424$ mg/kg la administrare prin boluri, $DL_{50} = 968$ mg/kg la administrare orală prin gavaj și $DL_{50} = 792$ mg/kg la administrare intraperitoneală.

Prin administrare cronică, pentru fluorura acidului 2-etilhexanoic s-au determinat următoarele caracteristici: $DL_{50} = 888$ mg/kg la administrare prin boluri, $DL_{50} = 738$ mg/kg la administrarea orală prin gavaj și $DL_{50} = 395$ mg/kg la administrare intraperitoneală.

Clorura acidului 2-etilhexanoic prezintă următoarele caracteristici la administrare cronică: $DL_{50} = 1575$ mg/kg prin boluri, $DL_{50} = 1040$ prin gavaj și $DL_{50} = 876$ mg/kg la administrare intraperitoneală.

Asupra epidermei de șobolan alb, ambele substanțe prezintă o acțiune foarte nocivă, care se manifestă prin arsuri, ulceratii și atacarea profundă a pielii. Acțiunea se manifestă la circa o oră după contact și este mai pronunțată la fluorura acidului 2-etilhexanoic. Vindecările s-au produs după 10 zile.

Acțiunea asupra principalelor organe interne ale șobolanului alb se manifestă prin leziuni hemoragice intense, cele mai afectate fiind plămânii, cordul și creierul. Decesul animalelor s-a produs prin insuficiență respiratorie acută, cu asfixie.

Asupra ochiului de iepure, substanțele au o acțiune foarte nocivă, manifestată prin apariția unor ulceratii și arsuri. Substanțele produc orbirea la contact prelungit.

Vindecarea arsurilor se face după 10 zile.

Concentrația în grupări -SH totale, în țesutul hepatic, a scăzut semnificativ după administrarea ambelor substanțe.

Concentrația în grupări -SH neproteice nu s-a modificat semnificativ.

Atât clorura acidului 2-etilhexanoic cât și fluorura aceluiași acid, la doza de 5mg/l de apă, nu determină efecte

toxice asupra peștilor din speciile *Cyprinus carpio* și *Gobio kessleri*, aflați în contact cu aceste substanțe timp de două săptămâni.

Modificările biochimice sub influența substanțelor cercetate se manifestă sub forma unor dereglări metabolice exprimate prin modificarea conținutului în apă, în substanță uscată minerală și organică, creșterea sintezei componentelor biogene, azot, fosfor, sulfatați și calciu.

8.3. Concluzii

În acest capitol sunt prezentate cercetările originale referitoare la condițiile de reacție pentru obținerea succesivă a clorurii și fluorurii acidului 2-etilhexanoic, cu scopul folosirii lor ca precursori pentru obținerea pe cale electrochimică a perfluoroderivatului corespunzător.

Acidul 2-etilhexanoic fiind un produs comercial, disponibil în cantități industriale și în România, s-a găsit o posibilă sursă de precursori pentru obținerea unor fluorotenside cu valoare deosebită.

Rezultatele deosebite, exprimate prin randamente de 88-90,5% și purități peste 98%, obținute la sinteza printr-un procedeu original a clorurii acidului 2-etilhexanoic, au permis brevetarea procedurii /70/.

Cercetările toxicologice ale clorurii și fluorurii acidului 2-etilhexanoic au demonstrat toxicitatea deosebită a ambelor substanțe asupra organismului animal cu sânge cald și o lipsă de toxicitate asupra peștilor.

Influența celor două substanțe asupra principalelor organe interne ale șobolanului alb s-a dovedit extrem de caustică, provocând sângerări masive la nivelul tuturor organelor.

S-au determinat dozele letale DL_{50} pentru clorura și fluorura acidului 2-etilhexanoic pentru administrare acută și cronică, prin boluri alimentare, prin gavaj și intraperitoneală.

Cercetarea toxicologică a fost impusă de necesități practice, datele toxicologice respective lipsind din literatură /137-139, 200/.

9. PROGRAM DE REPREZENTARE GRAFICA SI CALCUL DE INTERPOLARE CU FUNCTII SPLINE, IN LIMBAJ BORLAND PASCAL 7.0 A CONCENTRATIEI CRITICE MICELARE SI A TENSIUNII SUPERFICIALE CORESPUNZATOARE A COMPUSILOR ORGANOFUORURATI SUPERFICIAL ACTIVI

Pentru aprecierea valorii de întrebuințare a unui compus superficial activ este foarte importantă cunoașterea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare. Concentrația critică micelară este valoarea "economică", în sensul că peste această valoare nu se obțin efecte deosebite, chiar dacă concentrația crește.

Tensiunea superficială la concentrația critică micelară este în funcție de natura substanței și de raportul dintre proprietățile lipofile și hidrofile ale grupelor corespunzătoare din molecula substanței.

Cele două caracteristici ale proprietăților substanțelor superficial active se determină practic prin reprezentarea grafică a dependenței tensiunii superficiale de concentrație, pe hârtie milimetrică, ducerea tangentelor la curba reprezentată grafic, în punctele $M_1(0;72,8)$ și $M_n(1; \sqrt{1})$; aflarea punctului P și apoi a coordonatelor lui care sunt concentrația critică micelară (x_p), respectiv tensiunea superficială corespunzătoare (y_p), fig. 10.

Pentru determinarea concentrațiilor critice micelare și a tensiunilor superficiale corespunzătoare s-a folosit programul TESCRIIS rulat pe un calculator IBM-PC 486.

Programul TESCRIIS este un program original, de calcul, reprezentare grafică și interpolare cu funcții SPLINE în limbaj Borland PASCAL 7.0.

9.1. Punerea problemei

Problema care se pune din punct de vedere matematic este de a afla concret coordonatele punctului $P(x_p, y_p)$, care rezultă din intersecția dreptelor d_1 și d_2 /133, 134, 177, 178/.

Dreptele d_1 și d_2 trec prin două puncte aparținând curbei ce reprezintă variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în apă a compușilor organofluorurați superficial activi cercetați (fig.60).

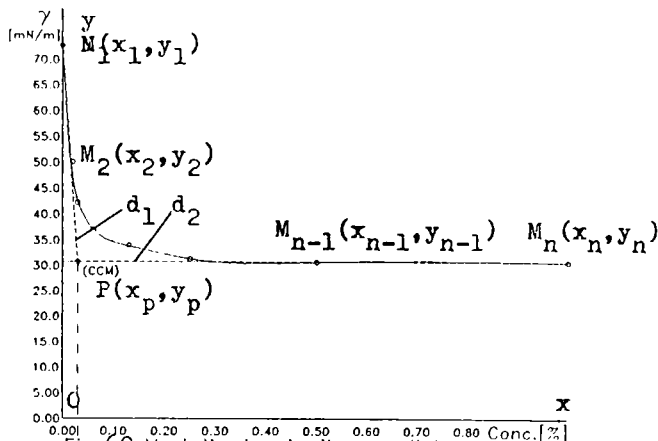


Fig.60. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru compușii organofluorurați superficial activi

Fig.60. Variația tensiunii superficiale a soluțiilor apoase a compușilor organofluorurați superficial activi în funcție de concentrație

Dreapta d_1 trece prin punctele $M_1(x_1, y_1)$ și $M_2(x_2, y_2)$ și are ecuația care rezultă din dezvoltarea determinantului D_1 , iar dreapta d_2 trece prin punctele $M_{n-1}(x_{n-1}, y_{n-1})$ și $M_n(x_n, y_n)$ și are ecuația ce rezultă din dezvoltarea determinantului D_2 .

Din determinanții D_1 și D_2 se obțin ecuațiile dreptelor d_1 și d_2 . Aceste drepte se întâlnesc într-un punct $P(x_p, y_p)$. Coordonatele punctului P sunt $x_p =$ concentrația critică micelară și $y_p =$ tensiunea superficială corespunzătoare.

$$D_1 = \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad D_2 = \begin{vmatrix} x & y & 1 \\ x_{n-1} & y_{n-1} & 1 \\ x_n & y_n & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} x(y_1 - y_2) - y(x_1 - x_2) = x_2 y_1 - x_1 y_2 & (\text{ecuația dreptei } d_1) \\ x(y_{n-1} - y_n) - y(x_{n-1} - x_n) = x_n y_{n-1} - x_{n-1} y_n & (\text{ecuația dreptei } d_2) \end{cases}$$

Rezolvând sistemul prezentat se obțin punctele comune dreptelor d_1 și d_2 , care sunt x_p și y_p , pentru fiecare caz în parte.

$$x_p = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{y_1 - y_2} + y_p \frac{x_1 - x_2}{y_1 - y_2}$$
$$y_p = \frac{x_n y_{n-1} - x_{n-1} y_n - \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{y_1 - y_2} (y_{n-1} - y_n)}{\frac{x_1 - x_2}{y_1 - y_2} (y_{n-1} - y_n) - (x_{n-1} - x_n)}$$

Sistemul are soluții reale și nu pune probleme deosebite din punct de vedere al interpretării matematice.

$$x_{\text{maxim}} = 1,00$$
$$y_{\text{maxim}} = 72,80$$

Rezolvarea matematică s-a făcut cu programul de reprezentare grafică și calcul de interpolare cu funcții SPLINE, în limbaj Borland PASCAL 7.0, TESCRI.SPAS .

Programul prezintă în final pe ecran datele concrete privind variația tensiunii superficiale în funcție de concentrație, dreptele d_1 și d_2 și coordonatele punctului P (concentrația critică micelară și tensiunea superficială corespunzătoare).

Schema logică a algoritmului de calcul este prezentată în fig. 61 , iar în continuare este prezentat și programul TESCRI.SPAS. Datele din programul TESCRI.SPAS s-au introdus în programul AUTO-LISP pentru trasat grafice în AUTOCAD 12, cu ajutorul căruia s-au obținut graficele prezentate.

Listingul fișierului cu datele de intrare privind

concentrațiile și tensiunile superficiale determinate experimental au primit codul TESDAT.PAS .

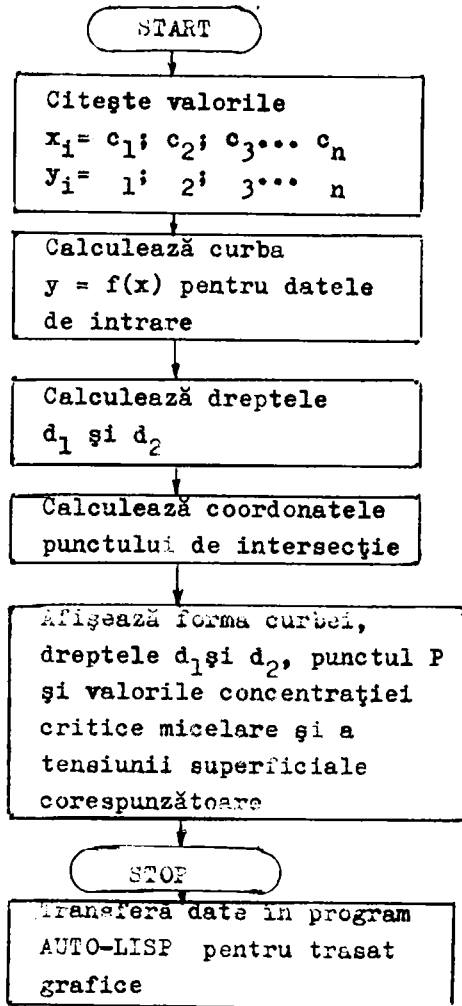


Fig.61.Schema logică a algoritmului de calcul

Programul este performant, preferabil prelucrării manuale a datelor. El se află stocat pe o dischetă comercială de 1,4 M și se poate folosi nelimitat.

Programul TESCRI.S.PAS a fost aplicat la toate seriile de determinări din această lucrare. Trebuie recunoscut că prima dată rezultatele experimentale s-au prelucrat manual.

Rezultatele comparative pentru 8 produse sunt prezentate în tabelul 52.

Tabelul 52. Rezultatele comparative ale folosirii programului TESCRI.S.PAS și reprezentării grafice manuale

Produsul	Concentrația critică micelară, în %		Tensiunea superficială, în mN/m	
	Calculat cu programul TESCRI.S.PAS	Determinat grafic manual	Calculat cu programul TESCRI.S.PAS	Determinat grafic manual
C 7600	0,0321	0,1670	20,22	20,00
C 8600	0,0170	0,0360	19,74	26,00
C 9600	0,0335	0,1670	14,69	15,00
CSNF6	0,0297	0,0620	30,76	30,76
CSNF8	0,0237	0,0470	24,45	23,80
CSNF10	0,0225	0,0340	22,90	21,30
CSNF16	0,0298	0,0620	30,60	28,91
LSNa	0,1179	0,2500	38,91	39,00

Din datele tabelului rezultă că tensiunile superficiale la concentrația critică micelară determinate cu programul TESCRI.S.PAS sunt apropiate de cele determinate prin reprezentare grafică manuală.

Concentrațiile critice micelare determinate cu programul TESCRI.S.PAS sunt mai mici. Explicația constă în faptul că la concentrații atât de mici corespund grafic dimensiuni de ordinul fracțiunilor de milimetru, care nu se pot practic măsura cu exactitate.

Programul TESCRI.S.PAS se poate aplica la oricare altă determinare cuplat sau nu cu AutoCAD 12.


```
program TESCRIS; {cod progr.TESCRIS.PAS}
{ Program de reprezentare grafica si calcul de interpolare cu functii }
{ SPLINE in limbaj Borland PASCAL 7.0 a concentratiei critice micelare }
{ si a tensiunii superficiale corespunzatoare pentru compusi organo- }
{ fluorurati superficiali activi }
uses CRT,GRAPH;
Label 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16;
Const Xsup=1.0 ; Ysup=80.0 ;
      Deltx=0.1 ; Delty=5.0 ;
      Scx=500.0 ; Scy=5.0 ;
      Ori=0.0;
VAR V1:ARRAY[1..9] of real;
    V2:ARRAY[1..9] of real;
    V18:ARRAY[1..9] of real;
    V19:ARRAY[1..9] of real;
    X :ARRAY[0..30] of real;
    Y :ARRAY[0..30] of real;
    S :ARRAY[0..30] of real;
    G :ARRAY[0..30] of real;
    A :ARRAY[0..30] OF Real;
    Work :ARRAY[0..30] of real;
    Nd:STRING[1];
    Con:STRING[10] ;
    Ten:STRING[10] ;
    SOL:STRING[10] ;
    Prod,Prods:STRING[8] ;
    Domain:ARRAY[1..601] of Real ;
    Func :ARRAY[1..601] of Real ;
    Fsp :ARRAY[1..601] of Longint ;
    Deriv :ARRAY[1..601] Of Real ;
    Fisier,Fis:TEXT ;

VAR Nrop,Nro,N,Xmaxa,Ymaxa,Dx,Dy,I,J,Narg,Yp,Xp,Xc1,Yc1 : INTEGER;
    Xi,Xim1,Xip1,Yi,Yim1,Yip1,Xo,H,T,W,U,So,Z,Inte :REAL ;
    Xmin,Xmax,Ymin,Ymax,V,M,Pl,Ser :real;
    Eps,Xc,Yc,Cc,Gama:Real;
    Xmaxi,Nx,Ny,Delx,Dely : Longint;
GraphPilote : INTEGER;
GraphMode : INTEGER;
CodeErreur : INTEGER;
Sx,Sy,Sz : STRING;
PROCEDURE Atentionare;
Begin Sound(500); Delay(600); NoSound;
      Sound(300); Delay(500); NoSound;
End;
Begin ClrScr;
Writeln('Scx=',Scx:3:2,' Deltx=',Deltx:3:2,' Xsup= ',Xsup:3:2);
Writeln('Scy=',Scy:3:2,' Delty=',Delty:3:2,' Ysup= ',Ysup:3:2);
{ Incepe programul principal de interpolare cu functii SPLINE }
13: Writeln('Introduceti numarul de ordine al produsului :) ;
     Readln(NrOP) ;
     ASSIGN(Fis,'C:\bp\bin\TESDAT.pas') ;
     Reset(Fis);
     For I:=1 To 8 Do Begin
       Read(fis,V18[i]) ; End ;
     Readln(fis) ;
     For I:=1 To 9 Do Begin
       Read(fis,V19[i]) ; End ;
     Readln(fis) ;
10: Readln(fis,NrO,N,Prod) ;
     For I := 1 To N DO Begin
       Read(fis,V2[i]) ; End ;
     Readln(fis) ;
```

```
      If NrOp>20 Then GoTo 11;
GoTo 12 ;
11: ATENTIONARE ;
WriteLn('Ati gresit, mai incercati odata(Nr.Max=20) !!');
GoTo 13 ;
12: If NrO<>NrOP Then GOTO 10 ;
    For I:= 1 TO N DO Begin
        Case N OF 8 : V1[i]:=V18[i] ;
                   9 : V1[i]:=V19[i] ; end; end ;
        For I := 1 to N do
Begin X[I] := V1[i]*Scx;          end;
writeLn;
        For I := 1 to N do
Begin Y[I] := V2[i]*Scy;          end;
Narg:= ROUND(Scx*Xsup)+1 ;
FOR I:=1 TO Narg DO Begin
    Domain[i]:= (I-1)*1.0 ; end ;
    Eps:=0.001 ;
For I:=2 TO N-1 DO Begin
    Xi:=X[i] ;
    Xim1:=X[i-1] ;
    Xip1:=X[i+1] ;
    Yi:=Y[i] ;
    Yim1:=Y[i-1] ;
    Yip1:=Y[i+1] ;
    Xo:=Xi-Xim1 ;
    H:=Xip1-Xim1 ;
    Work[i]:=0.5*Xo/H ;
    T:=((Yip1-Yi)/(Xip1-Xi)-(Yi-Yim1)/Xo)/H ;
    S[i]:=2*T ;
    G[i]:=3*T ; end ;
    S[1]:=0 ;
    S[N]:=0 ;
    W:=8-4*SQR(3) ;
1: U:=0 ;
For I:=2 To N-1 DO Begin
    T:=W*(-S[i]-Work[i]*S[i-1]-(0.5-Work[i])*S[i+1]+G[i]) ;
    H:=ABS(T) ;
    IF H>U THEN U:=H ;
    S[i]:=S[i]+T ; end ;
    If U>Eps Then GOTO 1 ;
FOR I:=1 to N-1 Do Begin
    G[i]:=(S[i+1]-S[i])/(X[i+1]-X[i]) ; end ;
    IF Narg=0 Then GOTO 2 ;
FOR J:=1 To Narg Do Begin
    I:=1 ; { Corector }
    T:=Domain[j] ;
    If T>X[1] Then GoTo 3 ;
4: WriteLn(' Eroare in programul SPLINE 1 ');
    WriteLn(' Argument in afara limitelor ');
    WriteLn('X[1]=',X[1]:6:2,' X[N]=' ,X[N]:6:2,' Domain[' ,J:2,']=',
        Domain[j]:6:2);
    ReadLn;
    GOTO 5 ;
3: I:=I+1 ;
    IF I>N Then GOTO 4 ;
    IF T>X[i] Then GOTO 3 ;
    I:=I-1 ;
    H:=Domain[j]-X[i] ;
    T:=Domain[j]-X[i+1] ;
    Xo:=H*T ;
    So:=S[i]+H*G[i] ;
    Z:=1/6 ;
    U:=Z*(S[i]+S[i+1]+So) ;
```

```
W:=(Y[i+1]-Y[i])/(X[i+1]-X[i]) ;
Func[j]:=W*H+Y[i]+Xo*U ;
Fsp[j]:=ROUND(Func[j]) ;
Deriv[j]:=W+(H+T)*U+Z*Xo*G[1] ;
End;
2: Inte:=0 ;
FOR I:=1 TO N-1 DO Begin
  H:=X[i+1]-X[i] ;
  Inte:=Inte+0.5*H*(Y[i]+Y[i+1])-1/24*H*H*H*(S[i]+S[i+1]) ; end ;
  { Incheiat programul de calcul al funct. SPLINE }
Yc:=(X[n]*Y[n-1]-X[n-1]*Y[n]-X[2]*Y[1]-X[1]*Y[2])/(Y[1]-Y[2])*(Y[n-1]-Y[n])/
  ((X[1]-X[2])/(Y[1]-Y[2])*(Y[n-1]-Y[n])-(X[n-1]-X[n])) ;
Xc:=(X[2]*Y[1]-X[1]*Y[2])/(Y[1]-Y[2])+Yc*(X[1]-X[2])/(Y[1]-Y[2]) ;
Xcl:=Round(Xc);
Ycl:=Round(Yc);
Cc:=Xc/Scx ;
Gama:=Yc/Scy ;
Writeln('Punctul critic al produsului ',Prod,' este la :');
Writeln('Concentratia=',Cc:7:4,' %', Tens. superf.Gama='Gama:7:4,' mn/m') ;
  Readln;
  { SCRIEREA DATELOR IN FISIERUL TEXT " SOL.DAT " }
  ASSIGN(Fisier,'C:\SOL12.DAT') ;
  Rewrite(Fisier) ;
  Writeln(Fisier,N:3,' ',Prod) ;
  Writeln(Fisier,Xsup:6:2,' ',Ysup:6:2) ;
  Writeln(Fisier,Deltx:6:2,' ',Dely:6:2) ;
  Writeln(Fisier,Scx:6:2,' ',Scy:6:2) ;
  Writeln(Fisier,V1[1]:7:3,' ',V2[1]:7:3) ;
  Writeln(Fisier,Xc:7:3,' ',Yc:7:3) ;
  Writeln(Fisier,V1[N]:7:3,' ',V2[N]:7:3) ;
  Writeln(Fisier,Cc:7:4,' ',Gama:7:4);

For I:=1 to N Do Begin
  Writeln(Fisier,V1[i]:6:2,' ',V2[i]:6:2) ;
End ;
FOR I:=1 To Narg DO Begin
  Writeln(Fisier,Domain[i]:6:2,' ',Func[i]:6:2);
End ;
Close(Fisier) ;
{Introducem pozitia axelor fata de ecran prin Dx si Dy}
Dx:=35; Dy:=30;

GraphPilote := Detect;
InitGraph(GraphPilote,GraphMode,'C:\bp\bgi');
CodeErreur := GraphResult;
setbkcolor(3);
setcolor(1);
{ setTextStyle(2,0,4);}
IF CodeErreur = grOk THEN
  BEGIN
    Line(Dx,0, Dx, GetMaxY-Dy);
    Line(Dx,GetMaxY-Dy,GetMaxX,GetMaxY-Dy);
    Nx:=ROUND(Xsup/Deltx); {Nx= Nr. de diviziuni pe axa Ox }
    Ny:=ROUND((Ysup)/Dely); {Ny= Nr. de diviziuni pe axa Oy }
    Delx:=ROUND(Scx*Deltx);
    Dely:=ROUND(Scy*Dely);
    for I:=1 To Nx DO
      begin
        MoveTo(Dx+DelX*I,GetMaxY-Dy+3);
        Yp:=GetMaxY-Dy;
        REPEAT PutPixel(Dx+DelX*I,Yp,15);
          Yp:=Yp-5;
          UNTIL Yp<= GetMaxY-ROUND((Ysup)*Scy)-Dy-1;
          Line(Dx+DelX*I,GetMaxY-Dy+3,Dx+DelX*I,GetMaxY-Dy-3); end;
  
```

```
For I:=1 To Nx-1 Do
Begin   STR(DeltX*I:3:1,Sx);
        OutTextXY(Dx+DelX*I-5,GetMaxY-Dy+7,Sx); end;
        MoveTo(Dx-5,GetMaxY-Dy+7);   STR(Ori:1:1,Sz);
        OutTextXY(Dx-5,GetMaxY-Dy+7,Sz);
For I:=1 to Ny DO
Begin
    MoveTo(Dx-3,GetMaxY-Dy-DelY*I);
    Xp:=Dx;
REPEAT  PutPixel(Xp,GetMaxY-Dy-DelY*I,15);
        Xp:=Xp+5;
        UNTIL Xp>=Round(Xsup*Scx)+Dx+1;
        Line(Dx-3,GetMaxY-Dy-DelY*I,Dx+3,GetMaxY-Dy-DelY*I); end;
    For I:=1 To Ny-1 Do
    Begin   STR(DelY*I:3:1,Sy);
            OutTextXY(Dx-33,GetMaxY-Dy-DelY*I-3,Sy); End;
    setcolor(12);
    for I:=1 To N DO
    begin
        SetTextJustify(1,1);
        OutTextXY(Dx+ROUND(X[I]),GetMaxY-Dy-ROUND(Y[I]),'o');
        (Se pot scrie numai literele "o" si "x", iar " " cu 2 la poz.vert. )
        PutPixel(Dx+ROUND(X[I]), GetMaxY-Dy-ROUND(Y[I]),63);
    end;
For I:=1 TO Narg-1 DO
BEGIN { PutPixel(Dx+Xg[I],GetMaxY-Dy-Yg[I],63); END;}
    Line(Dx+I,GetMaxY-Dy-Fsp[I],Dx+I+1,GetMaxY-Dy-Fsp[I+1]); end;
    Setcolor(1);
    SetLineStyle(3,0,1);
    Line(Dx+Round(X[1]),GetMaxY-Dy-Round(Y[1]),Dx+Xc1,GetMaxY-Dy-Yc1);
    Line(Dx+Round(X[n]),GetMaxY-Dy-Round(Y[n]),Dx+Xc1,GetMaxY-Dy-Yc1);
    SetTextJustify(0,1);
    SetTextStyle(2,0,6);
    OuttextXY(100,115,'Var. tens. superf. cu conc. pt. produsul:'+Prod);
    STR(Cc:6:4,Con) ;
    OutTextXY(100,145,'Concentratia critica='+Con);
    STR(Gama:6:3,Ten);
    OutTextXY(100,175,'Tens. sup. crit. Gama='+Ten);
    ReadLn;
    CloseGraph;
    END
ELSE
    WriteLn('Eroare grafica',
            GraphErrorMsg(CodeErreur) );
5: END.
```

9.2. Listingul fisierului "TESDAT.PAS" cu datele initiale ale concentratiei si tensiunii superficiale

0.0	0.016	0.031	0.062	0.125	0.25	0.50	1.0		
0.0	0.008	0.016	0.031	0.062	0.125	0.25	0.50	1.0	
1	8	C8NF6							
72.80	50.15	42.30	37.00	34.00	31.38	30.76	30.76		
2	8	C8NF8							
72.80	40.10	34.17	30.76	28.80	25.80	24.00	23.52		
3	8	C8NF10							
72.80	37.31	31.10	27.50	25.00	23.14	22.00	21.05		
4	8	C8NF16							
72.80	50.17	40.25	36.14	33.33	31.38	29.62	28.57		
5	9	C_7200							
72.80	30.33	23.24	21.06	18.90	16.39	15.32	14.70	14.56	
6	9	C_8200							
72.80	36.40	32.35	24.26	18.01	17.12	16.54	15.32	15.01	
7	9	C_9200							
72.80	59.42	52.92	35.51	27.47	23.11	18.31	14.86	14.85	
8	9	C_7600							
72.80	59.70	52.90	40.44	30.33	23.86	20.50	19.94	19.64	
9	9	C_8600							
72.80	47.81	34.66	26.47	25.10	22.75	21.10	18.66	17.54	
10	9	C_9600							
72.80	58.94	42.20	32.35	24.67	18.20	14.27	14.56	14.41	
11	9	LSNa							
72.80	70.50	62.40	57.79	51.69	43.06	38.90	38.82	38.70	
12	8	C7HyK							
72.80	65.50	59.48	53.38	47.10	40.40	33.36	27.10		
13	8	C8HyK							
72.80	68.43	60.02	49.58	39.32	31.68	27.37	23.93		
14	8	C9HyK							
72.80	43.47	39.13	28.98	22.36	18.18	14.22	14.22		
15	8	C8NMe4							
72.80	57.00	46.50	41.60	36.36	26.66	18.18	17.39		
16	8	C8NEt4							
72.80	57.33	45.60	40.00	30.76	21.62	19.51	20.00		
17	8	C8NBut4							
72.80	47.10	38.09	28.57	23.52	21.63	21.62	21.05		
18	8	C9NMe4							
72.80	56.00	44.00	33.33	22.22	18.60	17.39	17.17		
19	8	C9NEt4							
72.80	46.56	30.76	21.62	19.04	19.04	18.51	18.00		
20	8	C9NBut4							
72.80	34.78	25.80	22.00	22.00	21.05	21.05	21.02		

```
; Program AUTO-LISP pentru trasat grafice in AutoCAD 12
; datele provin din programul TESCRI.S.PAS
(defun c:SOL()
```

```
(setvar "CMDECHO" 0)
(setvar "BLIPMODE" 0)
(setvar "PDMODE" 32)
(setvar "PDSIZE" -2)
(setvar "UCSICON" 0)
(command "linetype" "S" "continuous" "")
(Setup Mx 60)
(Setup My 80)
(setq fis (open "C:\\Sol**.dat" "r"))
(setq poz1 (read-line fis))
(setq lmax (atoi (substr poz1 1 3))
  Prod (substr poz1 5 8))
(setq poz2 (read-line fis))
(setq Xsup (atof (substr poz2 1 6))
  Ysup (atof (substr poz2 8 6))
)
(setq poz3 (read-line fis))
(setq Deltx (atof (substr poz3 1 6))
  Delty (atof (substr poz3 8 6))
)
(setq poz4 (read-line fis))
(setq Scx (atof (substr poz4 1 6))
  Scy (atof (substr poz4 8 6))
)
(Setup poz5 (read-line fis))
(setq Xm (atof (substr poz5 1 7))
  Ym (atof (substr poz5 9 7))
)
(setq Xm (* Xm Scx)
  Ym (* Ym Scy)
)
(setq Xm (+ Xm Mx)
  Ym (+ Ym My)
)
(Setup poz6 (read-line fis))
(setq Xp (atof (substr poz6 1 7))
  Yp (atof (substr poz6 9 7))
)
(setq Xp (+ Xp Mx)
  Yp (+ Yp My)
)
(Setup poz7 (read-line fis))
(setq Xn (atof (substr poz7 1 7))
  Yn (atof (substr poz7 9 7))
)
(setq Xn (* Xn Scx)
  Yn (* Yn Scy)
)
(setq Xn (+ Xn Mx)
  Yn (+ Yn My)
)
(Setup poz10 (read-line fis))
(setq Ccm (atof (substr poz10 1 7))
  Gama (atof (substr poz10 9 7))
)
(setq Lx1 (+ Mx 30.0))
(setq Ly1 (+ My 30.0))
(setq Lx (+ (* Xsup Scx) Lx1))
(setq Ly (+ (* Ysup Scy) Ly1))
```

```
(command "limits" (list 0.0 0.0) (list Lx Ly))
(command "zoom" "all")
  (command "TRACE" 1.0 (list Mx My) (list (+ Mx (* Scx Xsup)) My) "")
  (command "TRACE" 1.0 (list Mx My) (list Mx (+ My (* Scy Ysup))) "")

(setq i 1)
(while (<= i Imax)
  (setq poz8 (read-line fis))
  (setq Vx (atof (substr poz8 1 6))
        Vy (atof (substr poz8 8 6))
  )
  (setq Vx (* Vx Scx)
        Vy (* Vy Scy))

  (setq Vx (+ Vx Mx)
        Vy (+ Vy My))
  (command (list Vx Vy))
  (command "point" (list Vx Vy))
  (setq i (1+ i))
)
  (setq poz9 (read-line fis))
  (setq x1 (atof (substr poz9 1 6))
        y1 (atof (substr poz9 8 6))
  )
  (setq x1 (+ x1 Mx)
        y1 (+ y1 My)
  )
  (command (list x1 y1))
  (command "pline" (list x1 y1))
(setq i 1)
(while (<= i 500)
  (setq poz9 (read-line fis))
  (setq x1 (atof (substr poz9 1 6))
        y1 (atof (substr poz9 8 6)))
  (setq x1 (+ x1 Mx)
        y1 (+ y1 My)
  )
  (command (list x1 y1))
  (if (= i 500) (command ""))
  (setq i (1+ i))
)
(command "rectang" (list (- Xp 15.0) (- My 15.0)) (list (+ Xp 15.0) (- My
25.0)))
(command "rectang" (list (- Mx 46.0) (+ Yp 20.0)) (list (- Mx 34.0) (- Yp
20.0)))
(command "linetype" "S" "DOT" "")
(command "LTSCALE" 15)
(setq Nx (/ Xsup Deltx))
(setq Ny (/ Ysup Deltx))
(setq Dx (* Scx Deltx))
(setq Dy (* Scy Deltx))
(command "style" "romand.shx" "0" "1" "0" "n" "n" "n" "")
(setq k 0)
(While (< k Nx)
  (setq k (1+ k))
  (command "line" (list (+ Mx (* K Dx)) (- My 2)) (list (+ Mx (* k Dx)) (+
(* Scy Ysup) My)) ""))
)
  (setq k 0)
(While (<= k (- Nx 2))
  (command "text" "J" "MC" (list (+ Mx (* k Dx)) (- My 12)) 8 0 (substr (rtos
(* k Deltx)) 1 4) ""))
  (setq k (1+ k))
)
)
```

```
(command "text" "J" "MC" (list (+ (+ Mx 11.0) (* k Dx)) (- My 12)) 12 0
"Conc.[%]")
(setq k 0)
(While (< k Ny)
  (setq k (1+ k))
  (command "line" (list (- Mx 2) (+ My (* k Dy))) (list (+ Mx (* Scx Xsup)
(+ My (* k Dy))) ""))
)
  (setq k 0)
(While (<= k (- Ny 2))
  (command "text" "J" "MC" (list (- Mx 16) (+ My (* k Dy))) 8 0 (substr (rtos
(* k Dely)) 1 4) "")
  (setq k (1+ k))
)
  (command "text" "MC" (list Xp (- My 25.0)) 9 0 (substr (rtos Ccm) 1 6) "")
  (command "text" "MC" (list (- Mx 40.0) Yp) 9 90 (substr (rtos Gama) 1 5) "")
  (command "text" "J" "TL" (list (+ Xp 5.0) (- Yp 5.0)) 8 0 "(CCM)")
  (command "text" "J" "MC" (list (- Mx 28) (+ (- My 1.0) (* k Dy))) 8 0
"[mN/m]")
  (command "text" "J" "TL" (list (+ Mx 1.0) (- My 40.0)) 14 0 "Fig.
Variatia tensiunii superficiale cu " "")
  (command "text" "J" "TL" (list (+ Mx 1.0) (- My 60.0)) 14 0 "
concentratia pentru produsul:" "")
  (command "text" "J" "TL" (list (+ Mx 415.0) (- My 60.0)) 14 0 (substr
Prod 1 8) "")
  (command "style" "greekc" "greekc.shx" "0" "1" "0" "n" "n" "n" "")
  (command "text" "J" "MC" (list (- Mx 25) (+ (+ My 20.0) (* k Dy))) 14
0 " g ")
  (command "linetype" "S" "DASHED2" "")
  (command "LTSCALE" 20)
  (command "line" (list Xm Ym) (list Xp Yp) (list Xn Yn) "")
  (command "point" (list Xp Yp))
  (command "linetype" "S" "DASHDOT" "")
  (command "LTSCALE" 20)
  (command "line" (list Mx Yp) (list Xp Yp) "")
  (command "line" (list Xp (- My 18.0)) (list Xp Yp) "")
  (command "linetype" "S" "continuous" "")
  (command "DIM" "DIMSCALE" "50" "dimtad" "on" "dimtih" "off" "dimtoh"
"off" "dimtofl" "on" "exi")
  (command "DIM1" "LEA" (list (+ Mx (* Scx Xsup)) My) (list (+ Mx 58) My)
"" " ")
  (command "DIM" "DIMSCALE" "50" "dimtad" "off" "dimtih" "off" "dimtoh" "off"
"dimtofl" "on" "dimsoxd" "on" "exi")
  (command "DIM1" "LEA" (list Mx (+ My (* Scy Ysup))) (list Mx My) "" " ")
)
```


9.3. Concluzii

Având în vedere volumul impresionant de date referitoare la caracterizarea compușilor organici și a proceselor legate de obținerea și purificarea lor, s-a impus necesitatea folosirii tehnicii moderne de calcul / 133, 134, 177, 178/.

Sistemul Borland PASCAL 7.0 face parte din ultima generație de sisteme de calcul (1995) și aplicat pe un calculator IBM-PC 486, a permis rezolvarea cu succes a problemei privind determinarea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare, pentru toți compușii sintetizați.

Pentru rezolvarea problemei s-a realizat programul TESCRIȘ.PAS, care este un program original de calcul, reprezentare grafică și interpolare cu funcții SPLINE în limbaj Borland PASCAL 7.0.

Partea grafică a fost realizată cu programul AUTOCAD 12.

Verificarea datelor obținute pe calculator cu cele obținute prin prelucrare manuală oferă concordanțe apreciabile.

Viteza de lucru, exactitatea determinărilor și aspectul părții grafice au determinat renunțarea la prelucrarea manuală a datelor experimentale.

Programul realizat este aplicabil determinărilor de concentrație critică micelară și tensiune superficială corespunzătoare, pentru oricare din compușii superficial activi.

10. APLICATII ALE COMPUSILOR ORGANOFLUORURATI SUPERFICIAL ACTIVI CERCETATI

Proprietățile speciale ale compușilor organofluorurați superficial activi îi recomandă la utilizarea în multe domenii. De aceea interesul pentru sinteza și caracterizarea unor astfel de compuși este deosebit / 1-10, 14-41, 55, 62-79, 91, 132, 135-141, 201-203, 206,207,211, 213, 215, 216, 218, 219, 233, 245, 246, 253, 255, 258, 259, 265/.

Prin lucrările realizate s-a abordat un domeniu interesant de cercetare , care s-a îmbogățit prin contribuții originale la sinteza și caracterizarea unor compuși. Au fost avute în vedere atât aspecte ale cercetării fundamentale cât și ale cercetării aplicative./15,16, 63-78, 80-84, 128, 129, 177, 192,193/.

Compușii organofluorurați superficial activi se impun față de agenții de suprafață clasici prin proprietățile superficiale și de întrebuințare superioare și prin investiții și costuri de fabricație mai mici, raportate la performanțele obținute /220-222/.

Prin lucrările experimentale întreprise s-au adunat suficiente informații pentru a se putea trece la industrializarea unor produse./ 15,16, 69, 70-75, 77/.

S-au găsit modalități de obținere a unor produse noi, mai eficiente, pe bază de amestecuri sinergetice, folosind componente accesibile /65, 69, 70 /.

Din studiul de literatură, privind stadiul actual al dezvoltării chimiei compușilor fluorurați cu proprietăți superficiale, s-a dedus că pentru aplicații tehnice se poate porni de la o varietate mare de precursori. S-au cercetat condițiile de reacție și mecanismele pentru transformarea precursorilor în produse utile valoroase / 154, 179, 194, 197, 198, 200, 222, 223, 224, 235, 248, 249, 254, 256, 260, 262, 263 /.

În lucrările aplicative am urmărit valorificarea unor acizi perfluoroalchilcarboxilici, perfluoroalchilsulfonici, a halogenurilor lor de acil și a eterilor perfluorurați în amestec cu fluorocarburi, pentru satisfacerea unor cerințe ale economiei naționale.

În principiu, s-au abordat două direcții: valorificarea amestecurilor disperse de reacție rezultate la fluorurarea electrochimică a halogenurilor acizilor carboxilici C_6-C_{10} , conform reacțiilor prezentate în cap. 1.4.1. și valorificarea unor produse mai bine caracterizate, monocomponente, de purități tehnice, pentru transformarea lor în produse chimice de largă utilizare.

10.1. Aplicații ale fluorurării electrochimice

Dintre metodele pentru obținerea compușilor organo-fluorurați superficial activi, fluorurarea electrochimică s-a dovedit încă o metodă eficientă, care se aplică pe baza lucrărilor inițiate de Simons și colaboratorii săi de la firma 3M Co din SUA. În acest domeniu s-au realizat lucrări teoretice și experimentale valoroase. Cercetarea mecanismelor de reacție a permis explicarea unor fenomene și modernizarea continuă a procedurii / 1-12, 36-50, 71-73, 163, 199, 221, 222, 223, 224, 226.227, 228, 252, 257, 261/.

În continuare sunt prezentate aspecte aplicative ale procedurii aplicat la Institutul de Chimie Timișoara.

Metoda fluorurării electrochimice constă, în principiu, în electroliza unei soluții de acid fluorhidric, care conține de la început compusul organic (substratul) dizolvat sau

dispersat, la o temperatură scăzută, insuficientă pentru eliminarea fluorului gazos, dar suficientă pentru a forma compusul fluorurat la anod.

Astfel, în condiții bine definite, după un proces tehnologic pus la punct în cadrul Institutului de Chimie Timișoara s-a realizat fluorurarea electrochimică a unor acizi carboxilici și sulfonici cu catenă hidrocarbonată, având 6-10 atomi de carbon. Pe aceeași instalație au fost fluorurate electrochimic și alte produse.

Prin fluorurare electrochimică se realizează o fluorurare completă a substratului organic, toți atomii de hidrogen fiind înlocuiți cu atomi de fluor, obținându-se astfel perfluoroderivații corespunzători /159/.

Unii compuși, ca halogenurile de acil, sulfonilhalogenurile și acizii carboxilici se transformă în compuși perfluorurați corespunzători, grupa funcțională modificându-se numai parțial. Se obțin astfel fluorurile de acil corespunzătoare, iar grupa funcțională se poate reface prin hidroliză.

Lucrările aplicative întreprinse au vizat mai ales obținerea de fluorotenside pe baza acizilor perfluoroalchilcarboxilici și perfluoroalchilsulfonici. În acest scop a fost necesar să se obțină mai înainte materiile prime (precursorii) care să se preteze la fluorurarea electrochimică /64,65,70,77/.

Realizarea unei instalații de laborator funcționale pentru fluorurarea electrochimică a permis trecerea la scară micropilot și pilot pe baza experienței acumulate, prin rezolvarea unor serioase probleme constructive și de aparatură /204, 205 /.

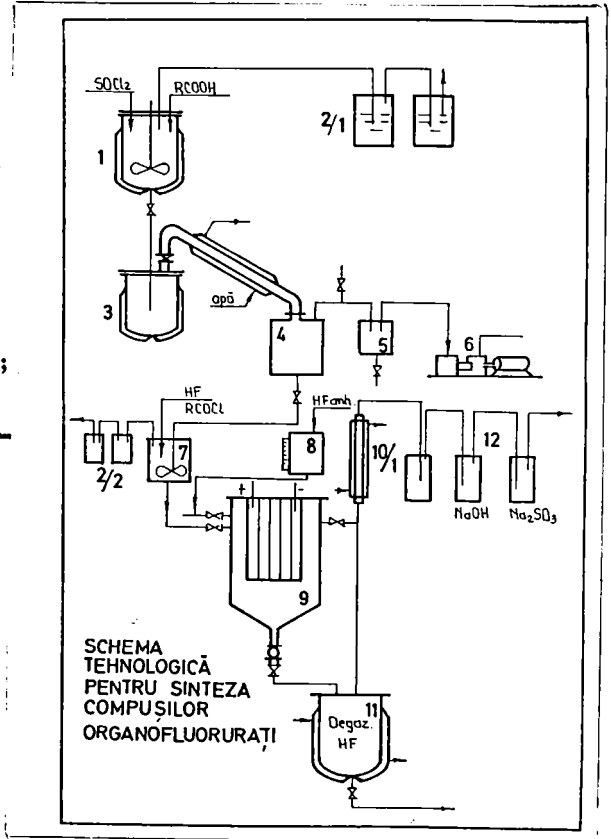
Condițiile de lucru pentru fluorurarea electrochimică au fost: tensiunea 4-10 V curent continuu, densitatea de curent pe anodi 0,1-2 A/dm², temperatura 0-15°C, electrozi de nichel.

Schema tehnologică a instalației folosite inițial este prezentată în fig.62. Utilajul principal este electroli-zorul 9.

Fluorurarea electrochimică este fără îndoială anodică.

La catod se formează hidrogen, care se degajă antrenând cantități apreciabile de acid fluorhidric.

- Fig.62.Schema tehnologică pentru sinteza pe cale electrochimică a compușilor organofluorurați superficial activi, aplicată la I.Ch.Timișoara
- 1.Reactor de preparare cloruri acide;
 - 2.Vase de absorbție
 - 3.Vas distilare cloruri;
 - 4.Colector cloruri acide;
 - 5.Vas pompă de vid;
 - 6.Pompă de vid;
 - 7.Reactor preparare fluoruri de acil;
 - 8.Vas de măsură HF;
 - 9.Electrolizor;
 - 10.Condensator HF;
 - 11.Vas degazare HF;
 - 12.Absorbere



Acidul fluorhidric, antrenat sub formă de ceață, se refluxează printr-un sistem de răcire eficient în electrolizor.

La anod se formează compusul perfluorurat, insolubil în acid fluorhidric. Compusul perfluorurat se depune la partea inferioară, conică, a reactorului de electroliză (electrolizorul), având o densitate mai mare decât acidul fluorhidric.

Procesul pus la punct pe baza cercetărilor din perioada 1973-1983, s-a perfecționat continuu și prin contribuție proprie.

Pe baza experienței acumulate s-a mărit capacitatea electrolizorului cu funcționare în sistem static de la 1 l, la 2 și apoi 3 l, în laborator și la 50 l în pilot.

În continuare s-a trecut de la sistemul static de electroliză la sistemul cu circulație forțată, modificând forma electrolizorului, de la paralelipiped cu electrozi plani, la electrolizor cilindric cu electrozi circulari /72/.

Instalația este construită bineînțeles din oțel, iar electrozii din tablă de nichel.

Schema tehnologică este prezentată în fig.63, iar electrolizorul în fig.64.

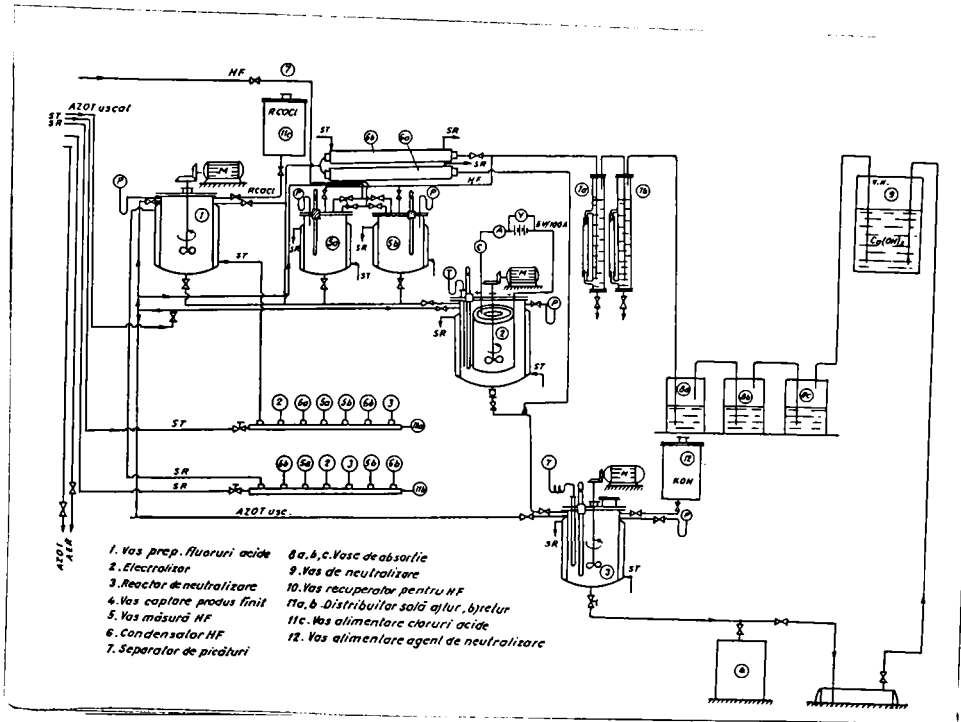


Fig.63. Schema instalației de laborator pentru obținerea compusilor organofluorurați superficial activi pe cale electrochimică după metoda cu circulație forțată.

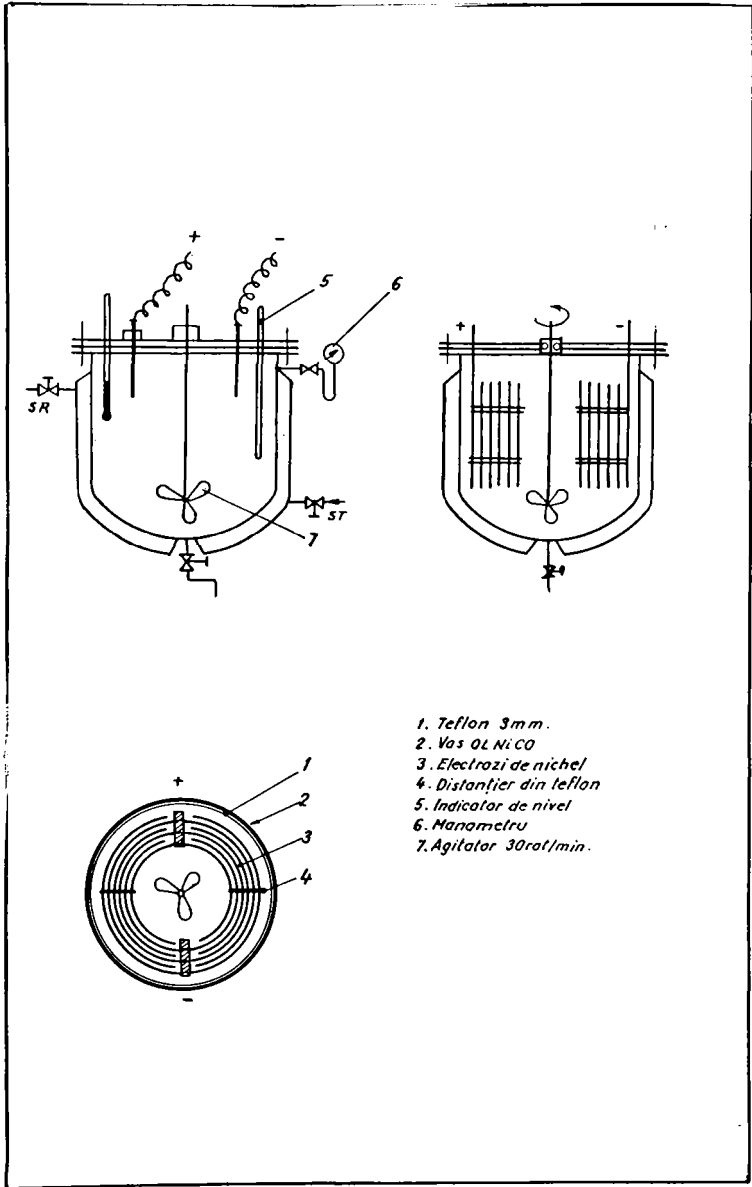
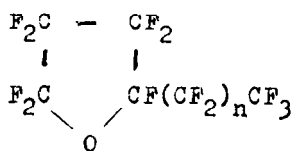
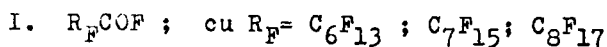


Fig.64. Schița electrolizorului cilindric cu electrozi circulari

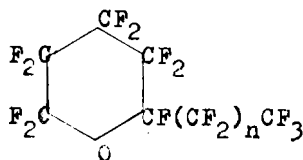
Prođuși de reacție nu sunt unitari chiar dacă se pleacă de la un substrat chimic pur.

La fluorurarea electrochimică a halogenurilor de acil se obțin în realitate amestecuri de fluoruri de acil perfluorurate, ca produși de bază, alături de perfluoroeteri și hidrocarburi perfluorurate mai scurte rezultate din ruperea lanțului carbonic al precursorilor. Prezența apei sau a oxigenului în moleculele precursorilor duce inevitabil și la formarea oxizilor de fluor, care trebuie neutralizați, fiind puternic explozivi.

La fluorurarea electrochimică a acizilor carboxilici C₆-C₁₀ s-au obținut, alături de compuși secundari, compuși de reacție de forma I, II, III, care au fost valorificați eficient.



II.



III.

Eterii perfluorurați sunt lichide complet insolubile în apă și hidrocarburi, parțial solubili în eter și acetonă, neinflamabili, incolori, fără miros, cu puncte de fierbere cuprinse între 50 și 135°C.

Ei se caracterizează prin densitate mare, d = 1,66-1,80 g/cm³, vscozitate la 15°C = 1,5...1,6 cP, tensiunea superficială 16...18 mN/m. Rezistivitatea este mai mare de 10¹⁶ Ohm.cm.

Produsele inerte separate într-un proces tehnologic conform fig.65, care a urmărit valorificarea produselor principale de reacție, au stabilitate termică deosebită. Nu ard în oxigen și nu reacționează cu sodiul metalic în condiții normale.

Amestecul de produse inerte rezultate din sinteză s-a separat de ceilalți compuși utili după funcționalizarea lor ca dietanolamide. Produsele inerte nu reacționează.

Amestecul de produse inerte format în majoritate din eteri perfluorurați se poate folosi cu rezultate bune ca dielectric în transformatoare electrice sau întrerupătoare de mare putere.

Cercetarea aplicativă a fost perfectată cu Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Industria Electrotehnică (ICPE SA) din București.

Eterii perfluorurați separați prin distilare fracționată au fost testați, cu rezultate foarte bune la ICPE SA -București, ca dispersanți pentru cerneluri xerografice în rețete multicomponente /84/.

Încercările de folosire ca agenți de curățire a circuitelor imprimate au dat rezultate competitive față de produsele similare /91/.

10.2. Agenți de stingere a incendiilor pe bază de N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Soluțiile apoase ale unor combinații chimice perfluorurate, sau cu un rest perfluorurat, ca dialchilolamidele unor acizi perfluorocarboxilici, sărurile de sodiu, potasiu sau tetraalchilamoniu, formează spume eficiente în lupta contra focului. Efectul de stingere se datorește unor caracteristici deosebite ale spumelor generate cu compuși organofluorurați superficial activi. Asemenea agenți de stingere se folosesc pentru stingerea incendiilor produse prin arderea produselor petroliere, în instalații chimice, rafinării, depozite de carburanți etc. / 60-62, 69, 74, 85, 87, 100, 115, 203, 246-252 /.

Spumele generate cu compușii menționați au proprietăți izolatoare și formează o peliculă protectoare față de aer, sunt rezistente la foc și foarte eficiente. Există metode agreeate de ISO pentru testarea lor și pentru aprecierea eficacității în poligoane special amenajate cu aparatură standardizată /164-166, 249-251/. Aceste metode se aplică și în România.

Pentru prima dată s-a realizat o asemenea soluție spumogenă conținând fluorotenside, destinată stingerii incendiilor

în anul 1964. Produsul a fost realizat de firma 3MCo din SUA, în colaborare cu Institutul American de Cercetări Marine, cu indicativul comercial F-200, sub denumirea de Light Water /246/.

În ultimii ani, pe plan mondial, agenții de stingere s-au diversificat, în prezent fabricându-se agenți de stingere pentru incendii generate prin arderea substanțelor nepolare de tip AFFF și pentru incendii generate prin arderea substanțelor polare de tip ATC /246-251/.

Tendința actuală este de a utiliza același agent de stingere în incendii generate prin arderea substanțelor combustibile nepolare și polare /247,251/.

În România, primele cercetări au început în anul 1981 și au vizat folosirea sării de potasiu a acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} , rezultați după separarea de eteri în procesul fluorurării electrochimice, ca substanță activă.

Necesitatea diversificării agenților de stingere a incendiilor folosibili pe nave, pentru stingerea incendiilor de păduri, la sondele de petrol etc, a impus accelerarea cercetărilor pentru obținerea unor agenți de stingere noi.

În continuare se prezintă rezultatele cercetărilor obținute prin folosirea N,N-dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} ca fluorotenside în agenți de stingere a incendiilor.

Produsul activ de bază, N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} , a fost obținut conform reacțiilor prezentate în cap. 5.2.

Tehnologia aleasă pentru obținerea agenților de stingere a incendiilor se consideră oportună, având în vedere necesarul economiei naționale și faptul că materiile prime sunt acum accesibile.

Procesul tehnologic nu comportă operații complexe, putând fi realizat pe instalații existente, cu investiții foarte mici.

Importanța economică a unor asemenea produse este incontestabilă.

Au fost studiate teoretic și s-au determinat experimental proprietățile substanței active, conform cap.5.2. și s-au

obținut agenți de stingere, având ca substanță activă amestecul amidelor respective.

Produsul brut de reacție (amestecul), rezultat la fluorurarea electrochimică, a fost prelucrat după o schemă tehnologică conform fig. 65.

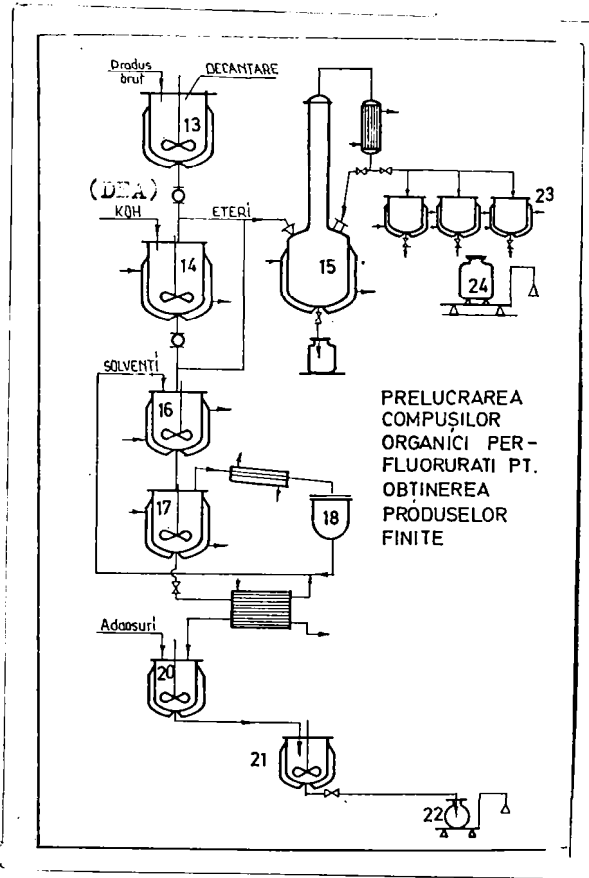


Fig.65. Schema tehnologică pentru obținerea agentului de stingere pe bază de N,N-dietanolamide din produsul brut de reacție rezultat la fluorurarea electrochimică. 13.Vas decantor; 14.Reactor; 15.Coloană de distilare eteri; 16.Reactor de condiționare-extracție; 17.Vas de distilare; 18.Vas intermediar pentru solvenți; 19.Schimbător de căldură; 20.Reactor de condiționare; 21.Finisor produs finit; 22.Vas de ambalare; 23.Vase colectoare; 24.Ambalaș.

10.2.1. Materii prime și auxiliare

Materiile prime și auxiliare pentru obținerea agentului de stingere a incendiilor pe bază de N,N-dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀ au fost:

- produse perfluorurate C₆-C₁₀, compuse în principal din fluoruri de acil ale acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀ și perfluoroeteri în amestec dispers, cu $d=1,725-1764 \text{ g/cm}^3$, cu 25-28% fluor legat chimic; amestecul distilă între 50-135°C, având 25-35% fluoruri de acil și 65-75% produse inerte;
- dietanolamină, HN(CH₂CH₂OH)₂, produs tehnic, lichid vâcos, slab gălbui, $d=1,09 \text{ g/cm}^3$, T_f=270°C, T_t=28°C, concentrație minimă 98%;
- monoetilenglicol, HOCH₂CH₂OH, lichid incolor, $d=1,11 \text{ g/cm}^3$, T_f=197-198°C, miscibil cu apa și cu etanolul, concentrație minimă 99,8%; produsul, amestecat cu apă în proporția de 60% monoetilenglicol și 40% apă, are temperatura de îngheț de -50°C;
- borax, Na₂B₄O₇·10 H₂O, produs chimic pur, solid, alb, cristalizat $d=1,73 \text{ g/cm}^3$;
- lauril eter-sulfat, produs tehnic, ca soluție 30%, lichid vâcos slab gălbui, agent de suprafață anionic, comercial.

Produsul se folosește ca o soluție spumogenă cu 10% substanță uscată.

Principalele operații pentru obținerea agentului de stingere pe bază de N,N-dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici sunt:

- sinteza amidelor;
- separarea eterilor perfluorurați;
- prepararea și condiționarea agentului de stingere.

Există date de literatură și au fost cercetate și prezentate în capitolele 4 și 5 modalități de obținere a unor amide ale acizilor perfluorocarboxilici sau perfluoroalchil-sulfonici pornind de la esterii sau halogenuri de acil.

În rețetele de agenți de stingere pe bază de compuși organofluorurați superficial activi se află în proporții bine stabilite agenți de suprafață clasici, anionici, cu care se obțin sinergisme, conferind produsului finit valoare de întrebuințare superioară. Adăosurile de condiționare sunt aditivi antiîngheț, stabilizatori de pH, antioxidanți, stabilizatori de spumă etc.

Au fost cercetați comparativ și alți agenți de stingere, testările fiind făcute în aceleași condiții și cu aceleași metode.

Produsul Light Water FC-200, al firmei 3MCo din SUA, se livrează la o concentrație de 6% în apă. Se poate dilua cu apă de mare apă tehnologică dulce și se folosește mai ales pentru stingerea incendiilor generate prin arderea produselor petroliere și a hidrocarburilor. Este un lichid gălbui, cu $d = 1,03 \text{ g/cm}^3$, $\text{pH} = 8$, coeficient de înfoiere: 7 /246/.

Produsul Expyrol CF, al firmei germane Hoechst AG, se utilizează cu precădere la stingerea incendiilor de lichide polare; are $d = 1,02 \text{ g/cm}^3$, $\text{pH} = 7,5$, punct de congelare -6°C , coeficient de înfoiere: 10, este compatibil cu alți agenți de stingere /247/.

Chubb Fire "Fluorofilm AFF Liquid", produs al firmei engleze Chubb Fire, se livrează în două concentrații, de 3% și 6%, având $d = 1,0$ respectiv $1,1 \text{ g/cm}^3$, temperaturile de îngheț: -9 respectiv -15°C și coeficienții de înfoiere 7 respectiv 9 /248/.

10.2.2. Proces tehnologic pentru obținerea agentului de stingere pe bază de N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici $\text{C}_6\text{-C}_{10}$

Schema operațiilor principale cu fluxurile de materiale este prezentată în fig.66 și cuprinde: dozarea reactanților, reacția fluorurilor de perfluoroacil cu dietanolamina, încălzirea, separarea și depozitarea esterilor, separarea N,N-dietanolamidelor în amestec cu fluorhidratul și condiționarea produsului finit prin dozare și amestecare cu apă, eter-sulfatați, monoetilenglicol și borax.

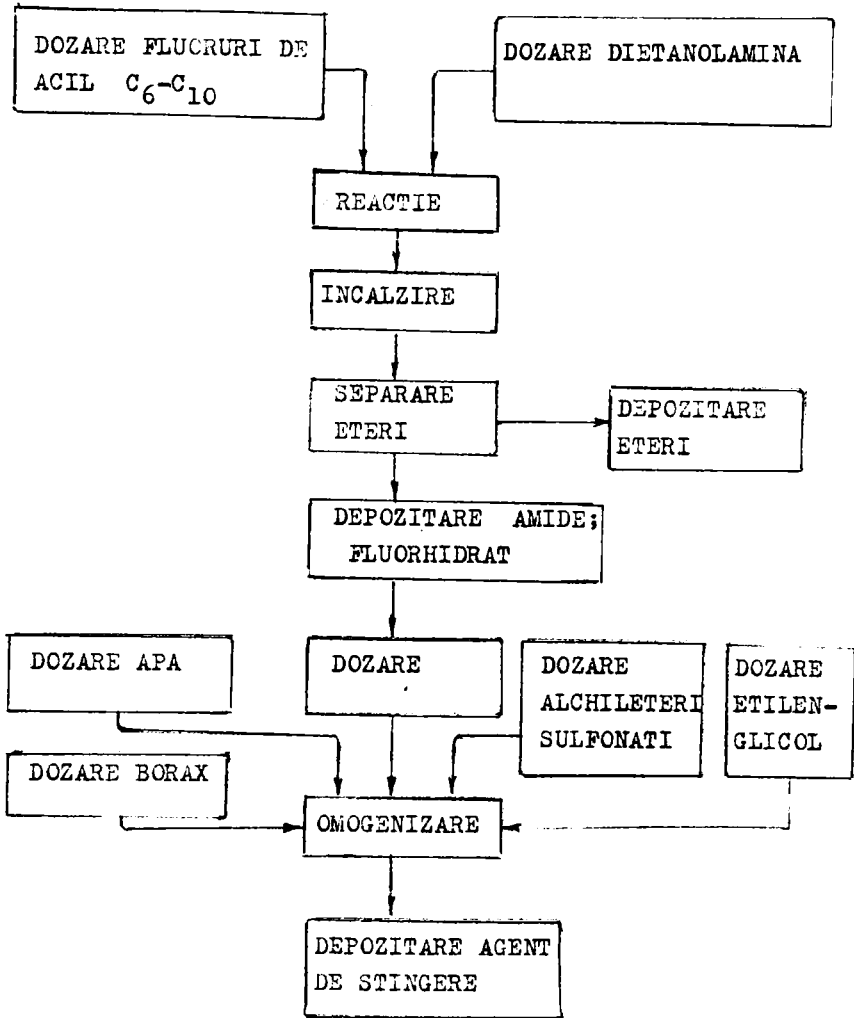


Fig.66. Schema operațiilor principale pentru obținerea agentului de stingere a incendiilor pe bază de N,N-diethanolamida acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Procesul tehnologic adoptat este realizabil pe o instalație conform fig.65a, compusă din:

1. Reactor cu agitator și manta de încălzire- răcire;
2. Condensator de reflux, răcit cu apă;
3. Vas de dozare;
4. Vas de separare a eterilor;
5. Omogenizator;
- 6... 11. Vase de măsură ;
- 12... 14. Vase de depozitare.

Procesul este discontinuu, în șarje. Pentru o șarjă de produs se folosesc: 13,6 kg fluoruri de acil și 23 kg dietanolamină.

Modul de lucru. Se încarcă reactorul 1 cu cantitatea prescrisă de dietanolamină din vasul de măsură 7. Se pornește agitatorul reactorului 1 și răcirea prin manta. Se măsoară cantitatea de fluoruri de acil C_6-C_{10} (produs brut de la fluorurarea electrochimică) în vasul 6 și se transvazează în vasul de dozare 3. Se dozează sub agitare continuă și răcire produsul brut peste dietanolamina din reactorul 1. Se continuă agitarea și răcirea respectând o temperatură de lucru de $20-30^{\circ}C$. Se pornește răcirea pe condensatorul de reflux 2. După terminarea reacției se încălzește masa de reacție la $70-90^{\circ}C$ circa o oră, apoi masa de reacție caldă se trece în separatorul 4. Se lasă la decantat o oră. Masa vâscoasă, conținând substanța activă și fluorhidratul dietanolaminei se trec în vasul de depozitare 12, iar masa fluidă (eterii) în vasul de depozitare 13.

Pentru prepararea a 100 kg agent de stingere s-au folosit 25 kg masă vâscoasă, 3,33 kg etersulfați și 5kg mono-etilenglicol, 0,05 kg borax și 91,3 kg apă demineralizată.

Dozarea componentelor s-a făcut sub agitare continuă, folosind un agitator ancoră cu 60 rot/min, la $40-60^{\circ}C$.

Masa fluidă, formată din eteri perfluorurați se ambalează în bidoane PVC, este netoxică și neinflamabilă. S-a testat posibilitatea folosirii eterilor ca dielectrici, anti-statizanți și agent de curățire a aparaturii electrice și electronice cu rezultate mai bune decât produsele tradiționale.

Fracțiunea 50-120°C din produsele inerte s-a analizat separat în ce privește capacitatea de dizolvare a unor gaze în condiții normale (presiune atmosferică și 20°C). Solubilitățile determinate astfel au fost: pentru oxigen - 48,8 ml/100 ml produse inerte; pentru azot-33,4 ml/100 ml produse inerte și pentru dioxid de carbon-192 ml/100 ml produse inerte.

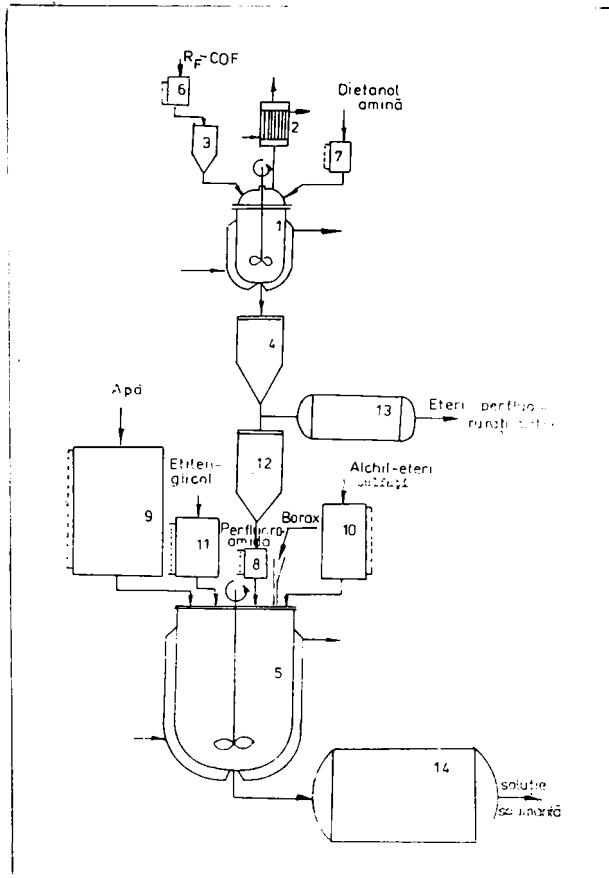


Fig.65a. Schema instalației pentru obținerea agentului de stingere a incendiilor pe bază de N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Al doilea produs secundar, fluorhidratul dietanol-aminei, rezultă prin neutralizarea acidului fluorhidric rezultat în urma reacției de condensare a fluorurilor de acil cu dietanolamina, care trebuie folosită în exces.

Controlul reacției de sinteză a N,N-dietanolamidei s-a făcut la început prin pH. S-a considerat optim un pH= 6,5-8,5.

Înainte de separarea eterilor, aceștia au avut deja o întrebuintare, ca mediu de reacție pentru sinteza N,N-dietanolamidelor C₆-C₁₀. Nu s-a considerat necesară separarea fluorhidratului.

Din procesul tehnologic nu rezultă ape reziduale.

Nu sunt eșapări (emanații) de gaze toxice în mediul de lucru. Dozarea fluorurilor de acil se face în sistem închis și nu se pun probleme deosebite de protecția muncii.

Reacția de obținere a N,N-dietanolamidei are loc permanent în exces de dietanolamină, astfel că acidul fluorhidric format se neutralizează în masa de reacție.

10.2.3. Controlul procesului tehnologic, a materiilor prime și a produsului finit

Importanța controlului tehnic într-un proces este incontestabilă și acesta trebuie realizat prin metode cât mai simple.

10.2.3.1. Analiza produsului brut rezultat la fluorurarea electrochimică

Produsul brut rezultat la fluorurarea electrochimică se degazează de acidul fluorhidric în instalația de fluorurare, prin încălzire și condensarea acidului fluorhidric.

În masa de reacție rămân eteri și produse parțial fluorurate, într-un amestec sub denumirea de "produse inerte" care s-au separat prin distilare fracționată. Pentru stabilirea randamentului electrochimic și pentru valorificarea mai departe a produsului util, format din fluorurile de acil ale acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀ este necesară determinarea conținutului

lui în fluor. Pentru determinarea conținutului de fluor în fracțiunea utilă, rezultată după separarea produselor inerte, s-a folosit metoda arderii cu aparatul Schöniger într-un vas închis. Ionul F^- s-a titrat apoi cu nitrat de toriu. Pentru evitarea erorilor s-au făcut probe paralele conținând cantități exacte de NaF. Compușii perfluorurați sunt rezistenți la temperaturi ridicate astfel că pentru activarea arderii, proba de produs s-a învelit în hârtie de filtru. Hârtia de filtru a fost umectată cu o soluție de azotat de potasiu și apoi uscată. În conul de hârtie de filtru s-a adăugat și o fâșie de polietilenă. Produsele de ardere s-au absorbit în apă bidistilată. Metoda este indicată în literatură /142-144/.

Conținutul procentual de fluor s-a calculat cu relația:

$$\%F = \frac{(V - v) F \times 100}{G}$$

în care V = ml de soluție de azotat de toriu folosită;
 v = ml de soluție de azotat de toriu folosită la proba carbă;
 F = factorul soluției de azotat de toriu, determinat cu NaF;
 G = grame de progă.

Drept indicator s-a folosit roșu de alizarină S, dar se pot folosi și alți indicatori (ericromcianină R, cromazurol S).

Metoda dă unele erori datorită reacțiilor incomplete.

Conținutul în fluor determinat pe fracțiuni distilate între 105 și 150°C a fost de 25 % până la 55,9%.

Eroarea metodei, determinată pe compuși cu conținut de fluor cunoscut, a fost sub 10%.

Pentru determinări gaz-cromatografice s-au folosit esterii metilici ai acizilor perfluorocarboxilici obținuți prin fluorurare electrochimică.

În acest scop s-a ales metoda hidrolizei prin spălare cu apă distilată, de mai multe ori și ușoară încălzire la 30-40°C, pentru îndepărtarea acidului fluorhidric și esterificarea acizilor perfluorocarboxilici cu diazometan.

Pentru etaloane s-au preparat soluții în eter etilic a acizilor perfluorocarboxilici puri.

Analiza gaz-cromatografică s-a realizat pe un cromatograf Carlo Erba model GT-200, cu dublă coloană și detector de conductivitate termică. Cromatogramele s-au înregistrat cu un înregistrator Speedomax G cu o scală de 1mV.

Separarea s-a făcut pe o coloană din oțel inoxidabil de 2 m și diametrul interior de 5 mm. Umplutura a fost din $\beta\beta'$ -oxidipropionitril depus pe chromosorb de 100 mesh.

Ca gaz purtător s-a folosit hidrogenul cu un debit de circa 60 ml/minut. Temperatura coloanei a fost de 70°C, iar cea a injectorului și detectorului de 150°C.

În aceste condiții, esterul metilic al acidului perfluoroheptanoic a avut o retenție de 3'10", a acidului perfluorooctanoic de 4'42", iar a acidului perfluorononanoic de 5'58".

Pentru calculul conținutului procentual s-au folosit înălțimile picurilor corespunzătoare ale compusului respectiv în probă și în etalon, ținând seama de cantitățile cântărite.

$$\% \text{ ester} = \frac{G_e \times h_p}{h_e \times G_p} \times 100$$

unde: G_e și G_p = grame substanță etalon și probă;
 h_e și h_p = înălțimile picurilor corespunzătoare compusului din etalon și probă, în mm.

S-au realizat un număr mare de analize pe probe rezultate din diferite fracții. S-a determinat, după transformările corespunzătoare: 5-10% acid perfluorohexanoic (prin diferență); 13-27% acid perfluoroheptanoic; 15-55% acid perfluorooctanoic și 6-9% acid perfluorononanoic, rămânând de fiecare dată câte 3-7% din masa de reacție supusă analizei care nu s-a putut determina.

10.2.3.2. Analiza N,N-dietanolaminci

Spectrul IR al produsului prezintă vibrații caracteristice grupelor funcționale -CH și =NH.

Se observă o bandă de absorbție la 3340 cm^{-1} și una la 1120 cm^{-1} , caracteristice vibrației de valență C-N, pentru amine secundare și una caracteristică grupei -OH la 1063 cm^{-1} . De asemenea se observă benzi de frecvență caracteristice grupărilor -CH₂- la 1360 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 2820 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} .

Dintre metodele volumetrice de dozare cantitativă s-a aplicat cu bune rezultate dozarea prin reacția cu sulfura de carbon /240/.

În trei baloane cotate de 250 ml se introduc câte 100 ml amestec de dizolvanți (25 ml piridină și 75 ml izopropanol); un balon se păstrează ca martor, iar în celelalte două se introduc câte 1 g din proba de dietanolamină, cântărit exact. Se adaugă în fiecare balon cu o pipetă 5 ml sulfură de carbon p.a. și se agită până la dizolvare. Se lasă la așteptare circa 30 de minute, se adaugă 5-6 picături de soluție 1% fenolftaleină în piridină în fiecare din cele trei baloane și se titrează cu NaOH 0,5N.

Conținutul în dietanolamină se calculează cu reacția:

$$\text{Dietanolamină (\%)} = \frac{(V-v) \times N \times E}{s \cdot 10}$$

În care: V= numărul de mililitri de NaOH 0,5N, necesari pentru titrarea probei, ca medie dintre cele două probe;
v= numărul de mililitri necesari pentru titrarea probei martor ;
N= normalitatea soluției de NaOH;
E= echivalentul gram al dietanolaminei (105);
s= greutatea probei luate în analiză (g).

Conținutul în dietanolamină determinat a fost de 94-98%.

10.2.3.3. Controlul reacției de amidare

La sfârșitul reacției, în masa de reacție nu trebuie să se găsească dietanolamină nereacționată.

Controlul s-a făcut prin identificare calitativă.

Din reactorul 1 s-a luat cu o seringă circa 1 ml de probă, care s-a dizolvat în 20 ml apă distilată; s-a tratat

cu 10 picături dintr-o soluție acetică de acid picric. S-a încălzit la 70°C circa 10 minute. Soluția a rămas limpede. Formarea unui precipitat galben de picrat indică existența aminei în masa de reacție. Amida și fluorhidratul nu reacționează cu acidul picric.

În scopul determinării sfârșitului reacției se poate folosi și reacția de culoare cu nitroprusiat de sodiu în mediu acetic. În prezența dietanolaminei se formează o colorație albastră-violetă.

10.23.4. Controlul produsului finit

Masa de reacție din reactorul 16 fig 65 conține ca substanță activă N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀ și fluorhidratul dietanolamidei. Instalația a fost concepută pentru a oferi posibilitatea separării componentelor utile prin extracție cu solvenți (toluen).

Amidele se determină prin titrare potențiometrică în mediu neapros cu acid percloric, folosind ca solvent anhidridă acetică sau dioxan /240, 271 /.

Alchilolamidele, de tipul dietanolamidelor acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀, conțin două grupe -OH esterificabile.

Pentru determinarea grupelor hidroxilice se prepară un amestec de acetilare, format dintr-un volum de anhidridă acetică și trei volume de piridină, un indicator mixt (roșu de crezol și albastru de timol, neutralizați cu NaOH) și o soluție de NaOH 0,5N în alcooletilic.

Din masa de reacție se cântăresc exact 1-2 g produs, într-un balon Erlenmayer cu dop rotat. Se adaugă exact 10 ml amestec de acetilare; se încălzește 45 de minute pe baia de apă; se adaugă apoi 10 ml apă distilată, se agită 10 minute răcind

balonul indirect cu gheață. Se agită din nou; se spală dopul și pereții vasului cu 10-20 ml alcool butilic și se adaugă 2-3 picături de indicator mixt, apoi se titrează cu soluția alcoolică de NaOH 0,5N. Se fac două determinări paralele, iar în a treia nu se introduce proba din masa de reacție.

Calculul se face cu relația:

$$\text{Grupe OH (\%)} = \frac{(V-v) \times N \times 1,7}{S}$$

în care: V= numărul de ml de NaOH consumați la proba de analizat ca medie a două determinări;

v= numărul de ml de NaOH consumați al proba martor, fără produs;

N= normalitatea soluției de NaOH (0,5);

S= greutatea probei de analizat în grame;

Produsul util are 70-73% dietanolamide .

10.2.3.5. Controlul proprietăților spumogene și aplicative ale agentului de stingere pe bază de N,N-dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Proprietățile spumogene ale agentului de stingerea incendiilor s-au determinat conform STAS 5774-68.

În tabelul 53 sunt prezentate principalele caracteristici referitoare la: puterea de spumare, stabilitatea spumei și densitatea spumei.

Tabelul 53. Caracteristicile de spumare ale agentului de stingere pe bază de N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀

Sarja	Puterea de spumare, în cm ³ , după timpul			Stabilitatea spumei după timpul (%)		Densitatea spumei (g/cm ³)
	30"	3'	5'	3'	5'	
	1.	452	454	418	95,82	
2.	301	282	267	93,70	88,90	0,026
3.	581	546	528	93,98	90,89	0,031
Light Water FC-200	350	345	340	98,57	97,14	0,030

Modul de lucru descris la pag.182 a fost respectat la obținerea celor trei șarje, variind cantitățile folosite și urmărind efectul asupra proprietăților fizico-chimice și aplicative, comparativ cu produsul Light Water FC-200. Au fost obținute mai multe șarje, dar efectul diferitelor componente este relevant în cazurile prezentate. Soluțiile spumante se folosesc de obicei la o concentrație de 3% și se livrează ca un "concentrat" de 6%.

S-a pornit de la ideea de a realiza o soluție direct utilizabilă pentru teste în poligon. Astfel șarja 1 are: 1,5% monoetilenglicol, 0,05% borax, 0,2 % fluorotenside ca N,N-dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀, 1,0% etersulfați C₁₂₋₁₄, ceea ce corespunde la 2,75% substanță uscată. Șarja 2 are: 0,21% fluorotenside, 1,20% etersulfați C₁₂₋₁₄, 1,5% monoetilenglicol și 0,05% borax, ceea ce corespunde la o concentrație de 2,96% substanță uscată. Șarja 3 are: 0,39% fluorotenside, 2,06% etersulfați C₁₂₋₁₄, 1,5% monoetilen-glicol și 0,05% borax, ceea ce corespunde la 4% substanță uscată.

Performanțele aplicative ale produsului s-au testat în colaborare cu Centrul de Studii și Experimentări pentru Prevenirea și Stingerea Incendiilor București. S-a folosit aparatura conform normelor ISO și un aparat generator de spumă conform fig.69. Testările s-au făcut comparativ cu Light Water FC-200 și SPUMOGEN TEHNIC STAS 5780-80, la stingerea incendiilor generate prin arderea de heptan, hexan și motorină.

Folosind o suprafață incendiată de 3 m² și concentrațiile conform rețetelor șarjelor prezentate anterior, un timp de precombustie de 60 secunde și o intensitate de lucru de 10-20 l/min.m² s-au obținut timpi de stingere de 90-125 secunde, comparativ cu 310 secunde cu spumogenul STAS 5780-80 și 60-90 de secunde cu Light Water FC-200.

Procesul tehnologic și produsul au constituit obiect de cercetare în perioada 1983-1987 și au fost omologate în România, pe baza brevetului RO 103054 /69/.

Prin lucrările întreprinse s-a realizat un agent de stingere a incendiilor eficient compatibil cu produsele similare ale unor firme de prestigiu, în condiții economice avantajoase.

10.3. Agenți fluoroproteinici de stingere a incendiilor

Agenții de stingere a incendiilor sunt produse strategice pentru economia națională. Solicitățile de asemenea produse sunt continue.

Cercetările pentru diversificarea agenților de stingere, ca una din numeroasele aplicații ale fluorotensidelor, au fost impuse de necesități practice.

S-a urmărit mai ales diversificarea bazei de materii prime și creșterea valorii de întrebuințare a produselor prin realizarea de sinergisme ale fluorotensidelor cu agenți de suprafață clasici și cosurfactanți. Cercetările au fost cuprinse într-un program de cercetare prioritar în perioada 1987-1994.

10.3.1. Materii prime și auxiliare

Ca fluorotenside, pentru obținerea agentului de stingere fluoroproteinic, s-au folosit atât amestecuri de reacție rezultate la fluorurarea electrochimică cât și produse pure (acizi perfluorocarboxilici și perfluoroalchilsulfonici) obținute de la firma Hoechst AG din Germania. Mai comercializează asemenea fluorotenside firmele 3M(East) AG din Elveția și Bayer AG din Germania.

Pentru obținerea alchilolamidelor acizilor perfluorurați s-au obținut mai înainte clorurile de acil corespunzătoare, prin metoda cu clorură de tionil (cap.7). Clorurile de acil ale acizilor perfluorurați s-au supus apoi reacției de condensare cu dietanolamină.

Ca fluorotenside s-au folosit în unele încercări și săruri de tetraalchilamoniu ale unor acizi perfluorocarboxilici obținute conform cap.6.

S-au folosit hidrolizate de proteină sub formă de soluții concentrate și ca pulbere, provenite de la mai mulți producători.

În mod curent s-au fabricat în perioada 1987-1994 atât hidrolizate de proteină bazice cât și acide. Am folosit hidrolizate proteice de la ICh Mărășești, F.B. Vidra -Orăștie, Laboratorul de Cercetări al Întreprinderii de Detergenți -Timișoara și de la Institutul de Cercetări pentru Pielărie și Încălțăminte București.

Toate hidrolizatele au avut caracteristici care s-au încadrat în caietele de sarcini ale producătorilor.

Rezultate deosebite s-au obținut cu hidrolizatul bazic HFB, rezultat prin hidroliza alcalină a deșeurilor de piele, având caracteristicile conform tabelului 54.

Tabelul 54. Caracteristicile fizico-chimice ale hidrolizatului HFB

Caracteristici	UM	Valori
Aspect		lichid omogen
Culoare		brun
Substanță uscată	%	30,50
Densitate	g/cm ³	1,07
Azot total din substanța uscată.	%	14,20
Cenușă	%	10
Substanțe grase	%	0,50
Substanțe proteice din substanța uscată	%	79,70
pH-ul soluției 1% în apă distilată		9
Greutate moleculară medie		8500

Agenții fluoroproteici de stingere a incendiilor realizați au conținut pe lângă hidrolizat bazic de proteină, fluorotenside pe bază de dietanolamide ale acizilor perfluoro-octanoic și perfluorononanoic, săruri de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluoroalchilsulfonici C₄-C₆, agenți de suprafață anionici și alți aditivi conform cap. 10.2.

10.3.2. Proces tehnologic pentru obținerea agentului fluoroproteinic de stingere a incendiilor

Procesul tehnologic a fost întocmit pe baza lucrărilor de cercetare care au vizat realizarea în România a unui agent de stingere a incendiilor, utilizabil mai ales pentru incendii generate prin arderea produselor petroliere.

Produsul se poate realiza pe instalații existente, care au nevoie de adaptări minime, cu consumuri tehnologice reduse. Produsul nu este energointensiv și aportul termic se reduce la asigurarea unei temperaturi de lucru de 40-80°C.

Majoritatea materiilor prime sunt accesibile din țară, unele prin valorificarea unor deșeuri, iar unii aditivi se pot procura de la firme cunoscute la un preț accesibil.

Firmele 3M(East)AG, Bayer și Hoechst oferă, în condiții avatajoase, acizi perfluoroalchilcarboxilici C₆, C₇, C₈ și C₉ și acizi perfluoroalchilsulfonici corespunzători, tehnici, aceste substanțe ne fiind acum prohibite pentru România.

Tehnologia și produsul sunt omologate la faza pilot, fapt ce permite unității producătoare să treacă la fabricația industrială.

Procesul tehnologic și produsul au fost transferate în producție pe bază de licență, fiind respectate condițiile legale de valorificare a cercetării.

Prin procedeul cercetat se obține un concentrat fluoroproteinic în sinergism cu agenți de suprafață anionici, antioxidanți, monoetilenglicol, ș.a. cu 30% substanță uscată, care se poate dilua la 10% înainte de livrare la beneficiar.

Pentru realizarea produsului există faze de pregătire a materiilor prime, dozare, asigurare a condițiilor de reacție prin încălzire indirectă cu abur de joasă presiune, omogenizare, reacții chimice pentru sinteza intermediarilor, decantare, separare, control interfazic și final, ambalare și depozitare.

Produsul finit este AGENT DE STINGERE FLUOROPROTEINIC FP.

Fluxul tehnologic este prezentat în fig.67 și cuprinde operațiile principale, iar schema tehnologică în fig.68.

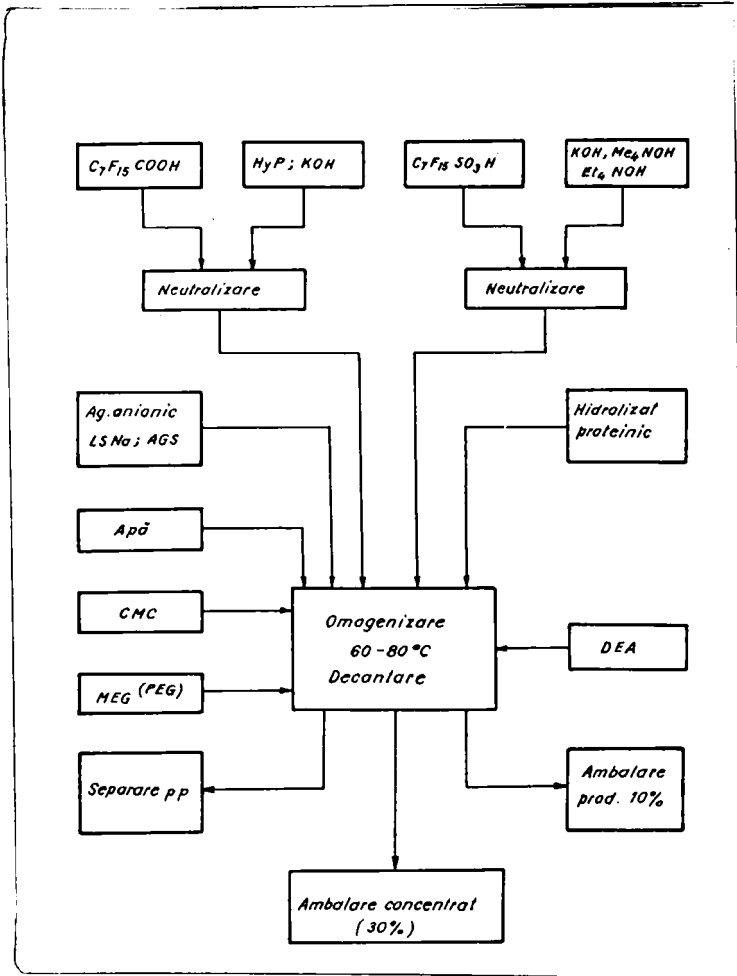


Fig.67. Schema fluxului tehnologic pentru obținerea agentului de stingere fluoroproteinic FP

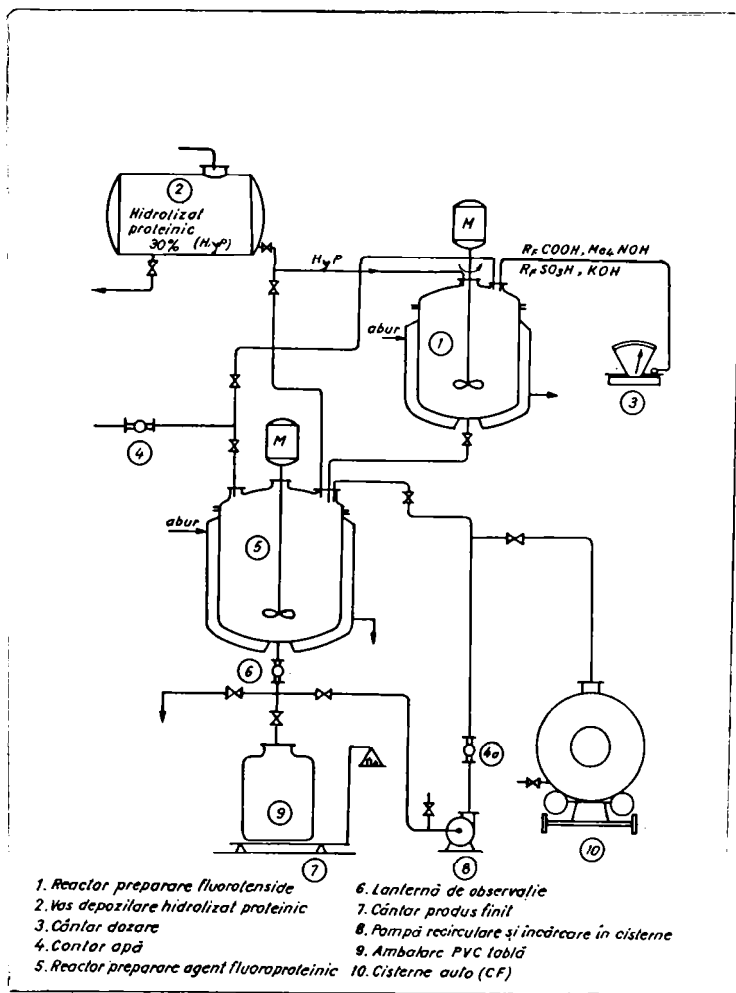


Fig.68. Schema tehnologică pentru obținerea agentului de stingere fluoroproteinic FP

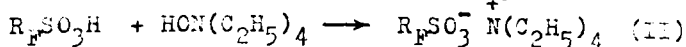
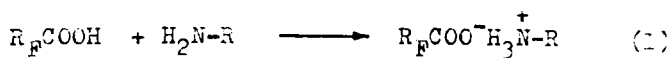
Agentul de stingere fluoroproteinic FP este compatibil cu Light Water FC-200, SPUMOGEN FC-600, TUTOGEN F, EXPYROL F15 ș.a.

Pentru obținerea agentului de stingere fluoroproteinic FP s-a adoptat schema operațiilor principale conform fig. 67, într-un flux tehnologic care cuprinde următoarele faze:

- obținerea agențului de suprafață fluoroproteinic, prin neutralizarea acidului perfluorooctanoic cu hidrolizat bazic de proteină HFB (HyP) ;
- obținerea componentei spumogene perfluorurate, prin neutralizarea acizilor perfluoroalchilsulfonici cu hidroxid de tetraetilamoniu;
- dozarea apei și hidrolizatului proteinic;
- încălzirea amestecului la 40-60°C;
- dozarea monoetilenglicolului și a celorlalți aditivi;
- amestecarea pentru omogenizare;
- decantarea și separarea precipitatului;
- controlul analitic și eventuala corecție a unor caracteristici;
- ambalarea și expedierea la beneficiar.

Procesul tehnologic se desfășoară într-o instalație conform fig.68, care cuprinde: reactorul de 100 l pentru obținerea fluorotensidelor-1 ; vas intermediar pentru hidrolizat proteinic-2; cântar semiautomat pentru dozări aditivi-3; alimentare cu apă prin contor-4; reactor de omogenizare și decantare-5; cântar semiautomat pentru produs finit-7; pompă de recirculare și încărcare-8.

Reacțiile chimice care au loc sunt: (I) , (II)



în care: $R_F = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ cu $n = 4 \dots 9$ și

R = radicalul rezultat din hidroliza
proteinei.

Regimul de lucru este discontinuu, în șarje.

Reacțiile au loc în mediu apos.

Pentru obținerea agentului de stingere fluoro-proteinic FP, în reactorul 1 se introduc 20 l de apă și 10 kg acid perfluorooctanoic sau perfluorooctilsulfonic. Se încălzește amestecul la 40-60°C apoi se neutralizează cu hidrolizat de proteină (HyP) sau cu hidroxid de tetraetilamoniu. În reactorul 5 se introduc 600 kg de apă, 400 kg hidrolizat proteinic 30% și 200 kg monoetilenglicol. Se încălzește amestecul sub agitare, la 40-60°C, adăugând 50 kg etersulfati C₁₂₋₁₄.

Pentru o șarjă de produs finit de 1200 kg se folosesc efectiv 2kg acid perfluorooctanoic și 1,5 kg acid perfluorooctilsulfonic.

După adăugarea ultimei componente se continuă agitarea încă 2 ore până la omogenizare completă.

Din proces rezultă un precipitat fin galben-brun în cantități de sub 1%, care se spară.

Din proces nu rezultă ape reziduale sau gaze toxice.

Produsul finit este agentul de stingere fluoroproteinic FP, care se prezintă ca un concentrat cu 30% substanță uscată, sau ca un produs de 10% substanță uscată, având caracteristici conform tabelului 55.

Tabelul 55. Caracteristicile fizico-chimice ale agentului de stingere fluoroproteinic FP

Caracteristici	UM	Valori	
		Produs 30%	Produs 10%
Aspect		lichid brun	lichid gălbui
Densitate	g/cm ³	1,07	1,02
Vâscozitate convențională, 20°C	°E	2,5	1,2
pH-ul sol 5%		8,5	7
Coef. de spumare		4	7
Stabilitatea spumei, 30'	%	80,00	93,40
Timp de separare, 50%	min	3	1
Punct de congelare	°C	- 12	-5
Tensiunea superf. 1%	mN/m	21,00	22,42
Compatibilitate testată		Light Water FC-200, SPUMOGEN FC-600, TUTOGEN F, EXPYROL	

10.3.3. Performanțele de stingere ale agentului fluoroproteinic FP

Agentul de stingere fluoroproteinic FP a fost testat, în ce privește performanțele sale de stingere a incendiilor generate prin arderea produselor petroliere, în colaborare cu Centrul de Studii și experimentări PSI din Comandamentul Trupelor de Pompieri al Ministerului de Interne.

Testarea s-a făcut cu aparatură și în condiții conform normelor internaționale (ISO), comparativ cu produsele Light Water FC-200, SPUMOGEN FC-600, TUTOGEN F și EXPYROL F 15.

Datele experimentale privind testarea în poligon a agentului de stingere fluoroproteinic FP, obținut pe baza cercetărilor proprii sunt prezentate în tabelul 56.

Tabelul 56. Performanțele de stingere ale agentului fluoroproteinic FP

Condiții de testare	Combustibil folosit		
	Heptan	Hexan	Motorină
Suprafața incendiată, m ²	3,00	3,00	3,00
Concentrația în apă la folosire, %	6,00	6,00	6,00
Presiunea de lucru, at	8,00	8,00	8,00
Timp de precombustie, s	60	60	60
Intensitate de lucru, l/min.m ²	17,90	21,30	10,30
Timp de control 90%, s	75	52	60
Timp de stingere, s	125	93	90
Reaprindeere,			
- control 90%, s	30	30	30
- stingere, s	150	74	74

Parametrii realizați sunt în concordanță cu normele ISO pentru această clasă de agenți de stingere. /74,75/.

S-au făcut teste pe suprafețe reduse incendiate ($0,28 \text{ m}^2$) și teste pe suprafețe normale (3 m^2).

S-a folosit o instalație de stingere conform fig.69. În fig.70 este prezentată instalația de stingere pregătită pentru testarea produsului, în fig.71, testul pe suprafață redusă, iar în fig.72 testul pe suprafața de 3 m^2 .

Testat la foc, produsul a confirmat capacitatea de formare a filmului barieră caracteristic agenților de stingere pe bază de fluorotenside și compatibilitatea cu produsele similare.

Produsul este omologat în România și urmează să intre în fabricație la SC VIROMET SA VICTORIA.

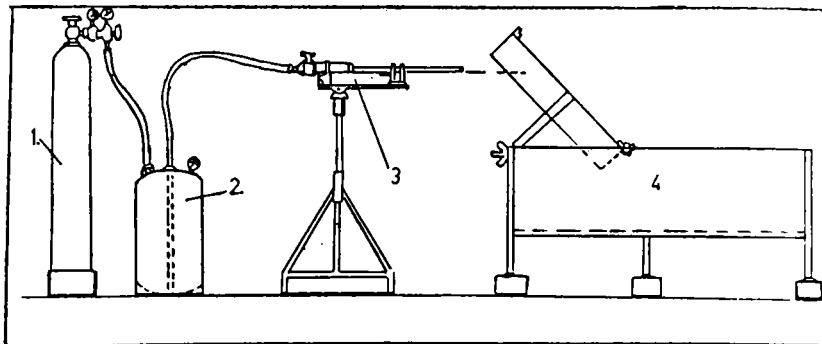


Fig.69. Instalația de stingere folosită pentru testări
1. Butelie de azot cu reductor de presiune;
2. Vas de presiune pentru agent de stingere;
3. Dispozitiv formare jet de spumă ;
4. Cuvă de 3 m^2 cu combustibil



Fig. 70. Stația de stingere pregătită pentru
lucrul

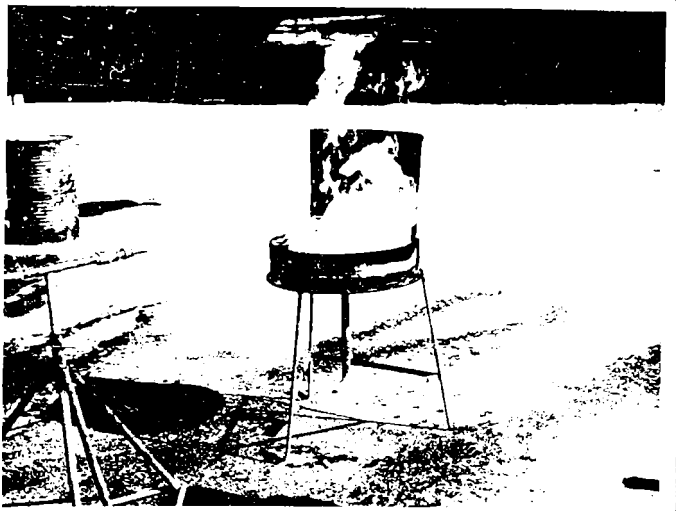


Fig. 71. Stația de stingere pregătită pentru
lucrul



Fig.72. Testul la foc, pe suprafața de 3 m², a agentului de stingere fluoroproteinic FP

10.4. Concluzii

Lucrările aplicative întreprinse au vizat valorificarea amestecurilor de reacție rezultate la fluorurarea electrochimică a acizilor carboxilici și sulfonici cu catenă perfluorurată C₄ ... C₉.

Produsele de bază (fluorurile de acil) au fost valorificate ca fluorotenside (alchilolamide, săruri de tetraalchilamoniu, sinergisme cu hidrolizat de proteină) iar produsele secundare (produsele inerte) ca dispersanți pentru cerneluri xerografice.

Cercetările vizând folosirea perfluoroeterilor ca înlocuitori de sânge au dus la concluzia că aceștia sunt inerti și au o solubilitate foarte bună pentru aer./76,77 /.

Am determinat astfel solubilitățile diferitelor gaze din aer în distilat, fracțiunea 50-120°C din produsele inerte, exprimate în ml gaz/100 ml distilat, care au fost: la oxigen-48,8, la azot-23,4, la dioxid de carbon-132,0 .

Lucrările aplicative vizând obținerea de agenți de stingere s-au concretizat în realizarea a două produse: agent de stingere pe bază de N,N-dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C₆-C₁₀ rezultați la fluorurarea electrochimică și agent de stingere fluoroproteinic FP. Produsele și tehnologiile lor au fost omologate în România conform legislației corespunzătoare. S-a demonstrat posibilitatea realizării în țară a unor produse de importanță strategică, compatibile cu produse similare ale unor firme de prestigiu./63-78/.

Posibilitatea procurării directe a unor componente perfluorurate și relațiile bune stabilite cu furnizorii de precursori perfluorurați: (BMCo (East) AG din Elveția, Hoechst AG și Bayer AG din Germania) oferă posibilitatea progresării rapide în domeniul aplicațiilor fluorotensidelor.

10.5. Fluorotenside pe bază de acizi organici perfluorurați și hidrolizat de keratină

Tensidele pe bază de acizi perfluorocarboxilici studiate fac parte din grupa agenților de suprafață anionici, în care grupa hidrofilă este radicalul carboxil, iar grupa liofilă un lanț perfluoroalchilic.

Prezența tensidelor menționate în soluții apoase conduce la modificări importante ale proprietăților fizice ale acestora. Astfel, energia superficială la contactul dintre faza lichidă (soluție) și faza gazoasă (aer), sau solidă, scade semnificativ. Am determinat efectul agenților de suprafață sintetizați prin măsurarea tensiunii superficiale la diferite concentrații.

Comparând capacitatea de scădere a tensiunii superficiale a fluorotensidelor sintetizate cu scăderile realizate cu agenți de suprafață hidrocarbonați obișnuiți, am ajuns la concluzii interesante.

După cum este cunoscut, tensiunea superficială a soluțiilor apoase a agenților de suprafață obișnuiți nu poate să coboare sub 25-27 mN/m, chiar dacă se depășește concentrația

critică micelară. Depășirea cu mai mult de 10-20% a concentrației critice micelare este însă neeconomică.

10.5.1. Sinteza unor fluorortenside pe bază de acizi organici perfluorurați și hidrolizat de keratină

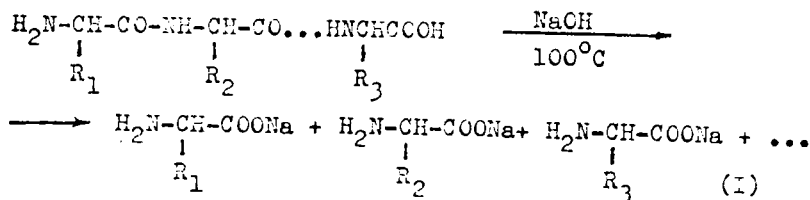
S-au folosit acizi perfluorocarboxilici, $C_nF_{2n+1}COOH$ cu $n = 6, 7, 8$ și hidrolizat de keratină. Acizii perfluorocarboxilici s-au folosit ca soluții 50% în apă distilată. S-au folosit acizi perfluorocarboxilici cu proprietăți conform tabelului 15.

Hidrolizatul de keratină s-a obținut prin hidroliza alcalină a părului de porc și a fost folosit ca reactiv de neutralizare a acizilor perfluorocarboxilici menționați, ca o soluție de 30% substanță uscată.

Keratina din păr face parte din proteinele insolubile și este un produs natural cu structură macromoleculară, care se transformă prin hidroliză alcalină într-un amestec de polipeptide cu greutatea moleculare mai mici, aminoacizi și amoniac.

Conținutul principalelor elemente în hidrolizatul de keratină este: C=50-52%, H=6-7,7%, S=0,5-2% și N=15-18% /93,94/.

Părul de porc conține 90-100% proteine hidrolizabile pe baza reacției: (I)

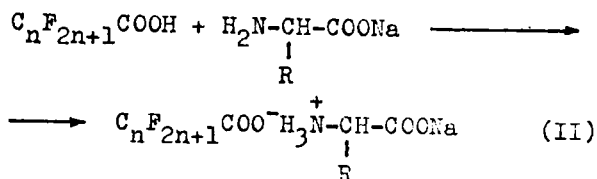


în care: R_1 este $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$ în leucină ;
 R_2 este $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ în tirozină;
 R_3 este $\text{HN}=\underset{\substack{| \\ \text{NH}_2}}{\text{C}}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ în arginină etc.

Grupele NH_3 , NH_2 parțial substituite, NH și OH sunt capabile să reacționeze mai departe cu acizii perfluorocarboxilici ca acceptori de electroni în reacții de neutralizare/222-224/.

Având în vedere prezența grupelor aminice în fracțiunile de polipeptide rezultate la hidroliza keratinei din păr, s-au imaginat posibilități de obținere a unor fluorotenside, care să aibă la cation catena polipeptidică rezultată din hidroliză.

Reacția care poate avea loc este: (II)



În care R reprezintă un radical al aminoacizilor rezultați după hidroliză, conținând și o grupă amidică (-CONH-).

Prin această reacție se modifică esențial grupa hidrofilă a acizilor perfluorocarboxilici. Se modifică astfel raportul dintre proprietățile hidrofile și cele lipofile ale celor două părți ale compușilor. Cercetarea se înscrie în problema generală aleasă, de a studia proprietățile superficiale ale compușilor obținuți prin modificarea indicelui HLB.

10.5.2. Modul de lucru

Hidrolizatul de keratină, simbolizat HyK, a fost obținut prin hidroliza alcalină a părului de porc, folosind în acest scop o soluție de hidroxid de sodiu 15% în apă. Raportul dintre reactanți a fost de 1: 0,15. Reacția s-a condus la 80-100°C, timp de 10 ore, sub agitare continuă, într-un reactor din sticlă.

Acizii perfluorocarboxilici s-au folosit ca soluții 50% în apă distilată.

Reacția s-a desfășurat la cald (80-100°C) până la neutralizarea acizilor perfluorocarboxilici.

Condițiile de reacție și raportul dintre reactanți sunt prezentate în tabelul 57.

Reacțiile sunt exoterme și decurg cu viteză moderată.

Produsele obținute au concentrații de circa 40% în substanță uscată și se prezintă la temperatura de lucru sub

formă de paste fluide care se solidifică la răcire.

Tabelul 57. Condițiile de sinteză

Reactanți	Raport molar față de azot aminic	Temperatura de lucru (°C)	Timpul de reacție (ore)
$C_6F_{13}COOH$: HyK	1:1,50	90-100	2
$C_7F_{15}COOH$: HyK	1:1,33	90-100	2
$C_8F_{17}COOH$: HyK	1:1,24	90-100	2

10.5.3. Caracterizarea compuşilor obținuți

Pentru simplificarea scrierii, produşii obținuți au fost simbolizați astfel: C7HyK, C8HyK, C9HyK.

În tabelul 58 sunt prezentate tensiunile superficiale la diferite concentrații, determinate conform STAS 6118-80.

Tabelul 58. Tensiunile superficiale ale produşilor obținuți, la diferite concentrații; 25°C

Produsul	Tensiunea superficială, în mN/m, la concentrația, (%)						
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,0625	0,0312	0,0156
C7HyK	27,60	33,36	40,04	47,10	53,38	59,40 ^x	66,00 ^x
C8HyK	23,93	27,37	31,68	39,32	49,58	60,02	68,43
C9HyK	11,34 ^x	14,22 ^x	18,85	22,36	28,98	39,13	43,47
LSNa	38,70	38,82	38,90	43,06	51,69	57,79	62,40

Observație: determinările s-au făcut la 25°C, comparativ cu LSNa

Pentru determinarea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare, dat foarte importante pentru aprecierea valorii de întrebunțare, s-a folosit programul TESCRI.S.PAS rulat pe un calculator IBM-PC 486. În fig. 73, 74, 75 sunt prezentate graficele realizate pe calculator, concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare, rezultate din prelucrarea datelor

de intrare din tabelul 58. Valorile din tabelul 58 notate cu asterix sunt aproximative.

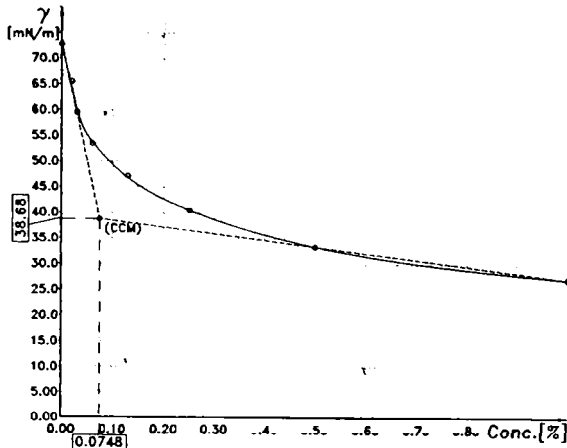


Fig.73. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C7HyK

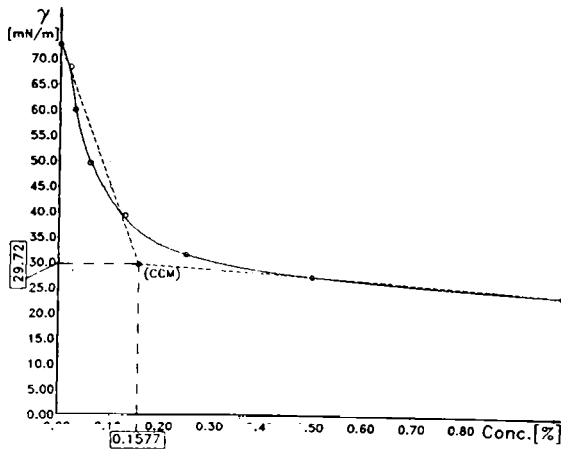


Fig.74. Variatia tensiunii superficiale cu concentratia pentru produsul: C8HyK

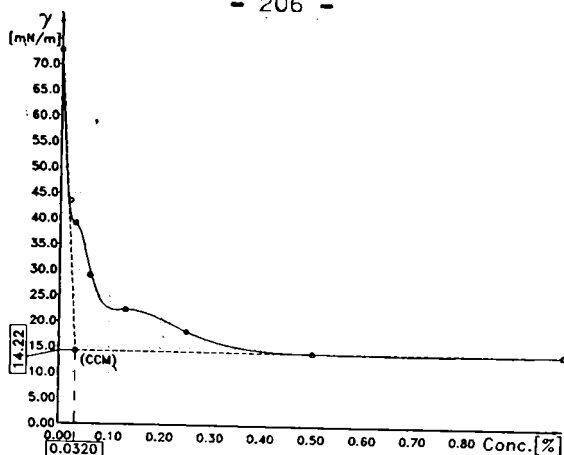


Fig.75. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul: C9HyK

Graficul reprezentând variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în apă a LSNa este același din fig.53.

În tabelul 59 sunt prezentate concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare determinate cu programul TESCRIS.PAS.

Tabelul 59. Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare ale compușilor obținuți comparativ cu LSNa

Compusul	Concentrația critică micelară (%)	Tensiunea superficială la concentrația critică micelară (mN/m)
C7HyK	0,0748	38,68
C8HyK	0,1577	29,72
C9HyK	0,032	14,22
LSNa	0,1179	33,91

Compușii obținuți au fost analizați, din punct de vedere al proprietăților de spumare, prin metoda Ross-Miles. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 60.

Proprietățile antistatizante ale compușilor obținuți s-au determinat pe probe de pânză de bumbac și poliester încărcate electrostatic. S-a folosit aparatul STAT CHARGE FD-28 de fabricație maghiară, urmărind reducerea încărcării electro-

statice în timp. Incărcarea electrostatică maximă posibilă scade cu creșterea concentrației de antistatizant în flota de tratare. S-a lucrat cu flotă având 2g produs/litru de apă distilată. Descărcarea a fost în toate cazurile instantanee. Determinări comparative sunt prezentate în capitolul 2.

Tabelul 60. Puterea de spumare a compușilor sintetizați

Compușul	Conc (%)	Înălțimea stratului de spumă, în mm, după timpul:		
		30"	3'	5'
C7HyK	0,10	nu spumează		
	0,05			
C8HyK	0,10	107	101	98
	0,05	25	18	11
C9HyK	0,10	86	78	13
	0,05	10	2	2

Proprietățile de emolierie ale compușilor sintetizați s-au determinat conform metodelor specifice pe pânze de bumbac / 13,92/. Toți compușii obținuți au proprietăți de emolierie foarte bune, conferind materialului textil un tușeu plăcut fără să influențeze gradul de alb sau culorile.

10.5.4. Concluzii

Prin lucrările întreprinse am investigat posibilitățile de utilizare a hidrolizatului de keratină ca reactant pentru obținerea unor fluorotenside.

În acest sens am determinat condițiile optime de reacție dintre hidrolizatului alcalin al keratinei din părul de porc și acizii perfluorocarboxilici $C_nF_{2n+1}COOH$, cu $n = 6, 7, 8$.

Compușii obținuți au fost analizați din punct de vedere al proprietăților tehnice (aspect, culoare, conținut în substanță uscată, pH etc), al proprietăților superficiale (capacitatea de scădere a tensiunilor superficiale ale soluțiilor

apoase, concentrația critică micelară și tensiunea superficială corespunzătoare) și de întrebuințare (putere de spumare, antistatizare și emolierie).

Din determinările efectuale, în condiții de laborator, rezultă că în urma reacției dintre acizii perfluorocarboxilici și hidrolizatul de keratină, obținut prin hidroliza alcalină a părului de porc, se obțin compuși care se comportă ca agenți de suprafață cu proprietăți deosebite.

Astfel, la aceeași concentrație de 0,5%, tensiunile superficiale ale produselor obținute sunt în toate cazurile mai mici decât tensiunea superficială a laurilsulfatului de sodiu (LSNa).

Concentrațiile critice micelare determinate cu programul TESCRI.S.PAS sunt în domeniul 0,03-0,15 %, iar tensiunile superficiale corespunzătoare în domeniul 14-39 mN/m.

Toți compușii au proprietăți de antistatizare foarte bune, comparativ cu produsul ROMESTAT FE-26 produs al SC ROMTENSID SA Timișoara, destinat special acestui scop.

Proprietățile de emolierie ale compușilor sunt deosebite.

Cercetările realizate au permis realizarea unor procese tehnologice pentru industrializarea produselor /71-73, 78/.

Am identificat astfel o sursă și un mod de obținere a unor fluorotenside valoroase, vizând și domeniile de aplicabilitate.

10.6. Aplicații ale fluorotensidelor în industria acoperirilor electrochimice

În timpul depunerilor electrochimice de crom se formează o mare cantitate de hidrogen la catod, antrenând cantități apreciabile de acid cromic. Acesta umple atmosfera de lucru sub formă de ceață, necesitând sisteme costisitoare de evacuare. Anhidrida cromică și acidul cromic sunt substanțe deosebit de toxice. Adăusul unui surfactant și reducerea consecutivă a tensiunii superficiale a electrolitului sub 30 mN/m împiedică formarea și răspândirea picăturilor fine de către hidrogenul care

se degajă. Surfactanții comerciali (hidrocarbonați) nu sunt capabili să reziste într-o baie de cromare în funcțiune.

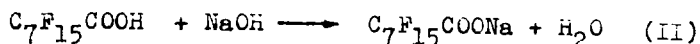
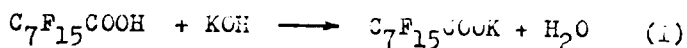
Fluorotensidele sunt capabile să reziste în asemenea condiții /61/.

Având în vedere condițiile severe de lucru am considerat că în asemenea condiții trebuie folosit un compus simplu bine caracterizat cum sunt sărurile acizilor perfluorocarboxilici cu metalele alcaline. O putere de spumare mare este total neindicată pentru asemenea scopuri.

Pentru cercetarea proprietăților de protecție a mediului am sintetizat în condiții de laborator sărurile de sodiu, potasiu și amoniu ale acizilor perfluorocarboxilici rezultați la fluorurarea electrochimică. Distribuția greutateților moleculare în amestec a fost prea dispersă și nu am putut trage concluzii ferme referitoare la rolul individual al componentelor din rețeta de agent de protecție tip "CROMPROTECT".

În continuare s-au încercat sărurile de potasiu și sodiu ale acidului perfluorooctanoic.

Reacția de sinteză este (I), respectiv (II).



Ca mediu de reacție s-a folosit alcool etilic, în care acidul este ușor solubil. Hidroxizii s-au folosit în soluție apoasă. Reacțiile sunt exoterme.

Rezultate deosebite privind obținerea unui agent de protecție a băilor de cromare s-au obținut cu sarea de potasiu a acidului perfluorooctanoic.

Sinteza s-a realizat în condiții de laborator în vase de reacție din sticlă, sub agitare continuă timp de 2 ore, folosind o soluție de 50% acid perfluorooctanoic în alcool etilic, care s-a neutralizat până la pH=7 cu o soluție de KOH 20% în apă.

În continuare s-a diluat astfel ca să rezulte o soluție de 5% perfluorooctanoat de potasiu în apă. Acest produs a fost testat în băi de cromare în concentrație de 2 g substanță activă la litru de electrolit, la I.M.Zărnești și ELBA-Timișoara.

Beneficiarii au confirmat reducerea de peste 10 ori

a conținutului de Cr O_3 în atmosfera de lucru față de situația când se lucrează fără agent de protecție. Se reduce consumul specific de anhidridă cromică, atmosfera de lucru este curată și nu sunt necesare costuri suplimentare pentru ventilație forțată. Numărul de îmbolnăviri profesionale a scăzut drastic. Produsul este în curs de asimilare.

10.7. Agent de antistatizare și de udare pentru industria fotografică și de film

Tendențele actuale în industria fotografică și de film sunt de a adopta procese rapide cu straturi cât mai subțiri. Domeniul filmului și fotografiei color, unde numărul de straturi este mai mare, pretinde într-un grad și mai mare rezolvarea problemelor de încărcare electrostatică și obținerea unor straturi uniforme și deosebit de fine. Compușii folosiți nu trebuie să fie toxici și să fie compatibili cu gelatina și celelalte materiale utilizate. Sunt cunoscute deja posibilitățile de folosire a înmuiantilor și antistatizantilor obișnuiți ca substanțe auxiliare în industria fotografică și de film /61/.

Pretențiile actuale sunt însă mult mai mari.

Se cunosc calitățile și limitele folosirii sărurilor de tetraalchilamoniu ale unor acizi perfluoroachilsulfonici în acest domeniu. Sărurile corespunzătoare de tetraetilamoniu, de exemplu, spumează abundent.

Am încercat folosirea ca agenți de antistatizare și de udare în industria fotografică și de film a sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorocarboxilici obținute conform cap.6.

Rezultate deosebite s-au obținut cu sărurile de tetrametil- și tetraetilamoniu ale acidului perfluorooctanoic și perfluoroalchilsulfonic C_3 - C_6 .

Produsul finit a primit denumirea comercială "FOTOSTAT" și este un amestec de fluorotenside conținând 20% substanță activă în alcool etilic. Testările s-au făcut în colaborare cu SC AZOMURES SA, unica producătoare de materiale fotografice în România.

FOTOSTAT este un agent de antistatizare și de udare eficient în emulsiile fotografice folosite în industria de film și hârtie fotografică.

În apă, la 20°C doar 1g FOTOSTAT/litru este suficient pentru a reduce tensiunea superficială a soluției de la 72 la 20 mN/m.

Produsul este o soluție alcoolică ce conține substanțe tensioactive perfluorurate cu concentrație critică micelară foarte mică.

FOTOSTAT previne formarea de bule în timpul acoperirii peliculei, având proprietăți antistatice alături de o excelentă stabilitate chimică și termică.

Produsul este rezistent la hidroliză, miscibil cu apa și ușor de manipulat nefiind toxic.

Adaosuri de 10-30 g FOTOSTAT/litru de soluție se pot include în emulsiile fotografice. Produsul acționează rapid, scăderea maximă a tensiunii superficiale apărând într-un timp scurt. Acest lucru este deosebit de important pentru procesele chimice rapide care au loc la acoperirea peliculei fotografice. Produsul nu are efecte negative asupra clarității și stabilității emulsiilor și straturilor. El este util în special în acoperirile cu mai multe straturi. Produsul este stabil la depozitare a mai mult de 1 an.

Agentul de antistatizare și de udare pentru industria fotografică și de film FOTOSTAT este în curs de asimilare, fiind foarte solicitat de industria de profil.

10.8. Concluzii privind aplicațiile compușilor organofluorurați superficial activi

Caracterul aplicativ al lucrărilor de cercetare întreprinse a fost impus de necesități practice. Domeniul nu a fost cercetat în România și revine Institutului de Chimie din Timișoara prioritatea absolută în țară.

Produsele brevetate și procesele tehnologice corespunzătoare sunt lansate în producție pe bază de licență, iar

altele sunt în curs de asimilare. Toate produsele s-au realizat după concepție originală, sunt competitive cu cele mai bune produse similare ne fiind în nici un caz reproduceri ale acestora.

Aria de lucru este mai largă, se diversifică mereu.

Am prezentat aici șapte produse și domenii în care rezultatele sunt certe. Până în prezent nu s-au obținut asemenea produse decât din import.

Prin contracte de know-how este asigurată asistența tehnică pentru industrializare. Analiza economică indică rentabilitatea producerii în țară a fluorotensidelor, care au valoare de întrebuințare deosebită.

Prin cercetarea fundamentală prezentată în capitolele 2- 9, s-au adunat date care pot prezice direcții clare de folosire pentru compușii cercetați.

Prin lucrările de cercetare aplicativă întreprinse s-au urmărit două direcții principale : valorificarea produselor reacției de fluorurare electrochimică și obținerea unor compuși puri, bine caracterizați, reproductibili vizând domenii de utilizare ale chimiei fine.

Compușii rezultați de la fluorurarea electrochimică ca amestec dispers, au fost separați și funcționalizați prin condensare cu alchilolamine, hidroliză și neutralizare etc, iar produsele inerte s-au supus distilării fracționate pentru obținerea unor produși puri bine caracterizabili vizând folosirea lor ca înlocuitori de sânge. Rolul perfluoroeterilor ca dielectrice și dispersanți în cerneluri xerox este cert.

S-au realizat doi agenți de stingere a incendiilor pe bază de dietanolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} , respectiv agent de stingere fluoroproteinic pe bază de derivați ai acidului perfluorooctanoic și perfluorooctilsulfonic, stabilind clar relațiile de aditivitate între proprietățile produsului și proprietățile componentelor. S-au pus la punct metodele de analiză și control corespunzătoare, proprietățile superficial active fiind cercetate cu ajutorul unui program de calcul original (TESCRIS.PAS) rulat pe un calculator IBM-PC 486.

Compușii cu proprietăți antistatizante utilizabili în industria textilă, sau cei pentru industria fotografică au

valori de întrebuințare deosebite în domeniul lor de aplicare. Folosirea fluorotensidelor pentru protecția mediului în instalații de cromare electrochimică s-a dovedit deosebit de eficientă.

Toate produsele cercetate sunt solicitate insistent de economia națională și au fost, în general, abordate pe baze unor programe de cercetare prioritară. Toate produsele și procesele tehnologice corespunzătoare sunt brevetate sau brevetabile /69-73/.

Cercetări recente pe plan internațional se referă la noi metode de sinteză a compușilor organofluorurați superficiali activi și la noi domenii de folosire /208-220/.

Abordând probleme specifice de sinteză s-au obținut surfactanți neionici și intermediari care vizează domenii noi sau tradiționale /253-270/.

11. CONCLUZII GENERALE

Prezenta lucrare cuprinde contribuțiile originale rezultate ca urmare a cercetărilor realizate, privind sinteza și caracterizarea unor compuși fluorurați cu proprietăți superficiale.

Lucrarea cuprinde zece capitole orientate în trei direcții.

1. Prima, este studiul de literatură privind stadiul actual al dezvoltării chimiei compușilor fluorurați cu proprietăți superficial active. Au fost studiate probleme actuale în domeniul chimiei și aplicațiilor compușilor perfluorurați, compuși organofluorurați superficial activi utilizabili ca înlocuitori de sânge sau fluorotenside industriale.

1.1. În domeniul fluorotensidelor industriale s-au studiat domenii de utilizare ca: agenți de stingere a incendiilor, protecția mediului în industria acoperirilor galvanice, produse peliculogene, antistatizanți etc.

1.2. S-au avut în vedere legăturile directe dintre structura și reactivitatea compușilor perfluorurați cu grupe funcționale și metodele de sinteză a compușilor organofluorurați superficial activi aplicabile industrial.

1.3. Au fost cercetate metode de sinteză ca: fluorurarea electrochimică, telomerizarea, oligomerizarea, fluorurarea cu fluoruri ale unor metale aflate în stare superioară de valență, sinteze pe baza reacției Grignard etc.

1.4. O parte din studiul de literatură se ocupă de proprietățile compușilor organofluorurați superficial activi

în soluții apoase ca: tensiunea superficială, concentrația critică micelară, proprietățile spumogene și comportarea soluțiilor apoase ale acestor compuși.

2. A doua direcție a vizat cercetări fundamentale în domeniul compușilor organofluorurați superficial activi. Această parte este desfășurată pe cuprinsul a opt capitole și cuprinde contribuții originale la sinteza și caracterizarea unui număr de 21 de compuși noi, sau modalități de sinteză originale.

2.1. Prin lucrările realizate s-au investigat modul de obținere și proprietățile superficial active ale monoesterilor acizilor perfluorocarboxilici, $C_nF_{2n+1}COO(CH_2CH_2O)_mH$, cu $n=6, 7, 8$, care sunt agenți neionici polietoxilați cu $m=4, 14$ respectiv 13,23 moli oxid de etilenă. Conform modului de sinteză cercetat se evită reacția de etoxilare directă cu oxid de etilenă.

Compușii obținuți au fost analizați, determinându-se capacitatea de scădere a tensiunii superficiale în soluții apoase, concentrațiile critice micelare, tensiunile superficiale corespunzătoare, proprietățile antistatizante și de ameliorare a tușeului materialelor textile etc.

Din determinările efectuate, în condiții de laborator, rezultă că în urma reacțiilor dintre acizii perfluorocarboxilici și polietilenglicolii cu greutate moleculară 200 g/mol, respectiv 600 g/mol, în condiții bine determinate, evitând reacția de etoxilare, se pot obține produse valoroase, superficial active, cu proprietăți antistatizante deosebite.

La aceeași concentrație de 0,5% în apă tensiunile superficiale sunt, întotdeauna, mai mici decât ale lauril-sulfatului de sodiu.

Toți compușii sunt solubili în apă distilată la 25°C, solubilitatea fiind mai mare decât concentrația critică micelară.

2.2. Compușii sintetizați sunt capabili să formeze sinergisme cu cosurfactanți ca hidroxietilceluloza. Au fost testate, din punct de vedere al eficacității procesului de spălare, amestecuri de produse pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici și hidroxietilceluloză cu substituție molară, $MS=2$, în raporturile 1:5, 1:10, 1:20.

S-au folosit pânze etalon din bumbac, poliester,

celofibră, poliacrilonitrilice și amestecuri între ele.

Rezultatele obținute permit să se tragă concluzia unui efect sinergetic evident. Amestecurile sunt eficiente la temperaturi mici, sub 60°C. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu derivații acidului perfluorooctanoic și perfluorononanoic.

2.3. Un capitol distinct prezintă rezultatele cercetărilor privind sinteza și caracterizarea nonilfenolesterilor de forma $R_FCO(OCH_2CH_2)_mOC_6H_4C_9H_{19}$, în care R_F este $F_3C(CF_2)_5CF_2-$ și $m=6, 8, 10, 16$. S-au obținut patru compuși noi, cu activitate superficială în mediu apos.

2.4. S-a realizat sinteza prin reacția de oligomerizare și caracterizarea unor compuși organofluorurați conținând lanțul oligo(hexafluoropropilenoxidic), ca esteri metilici.

Hexafluoropropilenoxidul este un precursor excelent pentru compuși organofluorurați superficial activi, prin reacții de oligomerizare. Din sinteză nu rezultă compuși unitari, iar în condițiile concrete de lucru alese s-au obținut amestecuri separabile prin distilare. Amestecul se poate folosi ca atare.

Prin raportarea caracteristicilor produsului finit la condițiile concrete de lucru rezultă contribuția personală la obținerea esterilor metilici ai unor acizi 2[fluoro-poli(hexafluoropropilenoxi)] tetrafluoropropionici, pornind de la hexafluoropropilenoxid.

2.5. Pentru obținerea unor amide ale unor acizi perfluorocarboxilici s-au cercetat două căi: pornind de la esterii metilici, sau de la halogenurile de acil corespunzătoare. S-au prezentat rezultatele privind modul de lucru pentru obținerea unor alchilolamide, în condiții concrete.

S-au obținut astfel: monoetanolamida acidului perfluorooctanoic, via ester metilic, aplicând o metodă cunoscută într-un caz concret și N,N-dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} , rezultați ca fluoruri de acil corespunzătoare din fluorurarea electrochimică a acizilor grași C_6-C_{10} .

Dietanolamidele acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} au proprietăți tensioactive, sunt spumogene și au fost folosite în rețete de agenți de stingere a incendiilor generate prin arderea produselor petroliere.

Reacțiile de obținere și proprietățile compușilor obținuți au fost cercetate prin analize spectrale, termogravimetrice, cromatografice etc.

2.6. S-au obținut și caracterizat sărurile de tetrametil-, tetraetil- și tetrabutilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic. Modul de lucru și caracterizarea celor șase compuși sunt contribuții personale la lărgirea cunoștințelor în domeniul compușilor organofluorurați superficial activi. Pentru caracterizarea compușilor obținuți s-au folosit tehnici moderne de analiză: spectrometria IR, spectrometria de rezonanță magnetică nucleară, analiza termogravimetrică și s-au determinat valorile de utilizare ca fluorotenside prin metode specifice.

Proprietățile superficial active (concentrația critică micelară și tensiunea superficială corespunzătoare) s-au determinat cu programul original TESCIS.PAS rulat pe un calculator IBM-PC 486.

2.7. Clorurile acizilor perfluorocarboxilici sunt precursori importanți pentru sinteza esterilor, a aminelor acilate și a altor compuși de importanță deosebită. Prin lucrările întreprinse s-a determinat modul de lucru și condițiile optime, pentru sinteza clorurilor acizilor perfluorocarboxilici, folosind ca reactiv de clorurare, clorura de tionil și drept catalizator N,N-dimetilformamida. Desfășurarea reacției și caracterizarea produsului de reacție s-a urmărit prin spectrometrie IR.

2.8. Pentru obținerea unor compuși organofluorurați superficial activi prin fluorurare electrochimică se pleacă, cel mai bine, de la cloruri de acil, care se transformă chimic în fluorurile de acil corespunzătoare. În acest sens am cercetat condițiile de reacție pentru obținerea succesivă a clorurii, respectiv fluorurii acidului 2-etilhexanoic, cu scopul folosirii lor ca precursori pentru sinteza pe cale electrochimică a perfluoroderivatului corespunzător. S-a determinat diagrama optimă temperatură-timp pentru sinteza cu randament maxim și cu puritate deosebită a clorurii acidului 2-etilhexanoic pe baza unor serii de sinteze.

Din clorura acidului 2-etilhexanoic s-a obținut

fluorura acidului 2-etilhexanoic prin reacția cu HF. Pentru analiza compușilor obținuți s-au folosit: spectrometra IR, metode volumetrice și cromatografice.

Un subcapitol distinct (8.2) prezintă rezultatele cercetării toxicologice a clorurii, respectiv fluorurii acidului 2-etilhexanoic.

Cercetarea toxicologică a clorurii și fluorurii acidului 2-etilhexanoic au demonstrat toxicitatea deosebită a ambelor substanțe asupra organismului animal cu sânge cald și lipsa de toxicitate asupra peștilor.

S-au determinat dozele letale DL_{50} pentru clorura și fluorura acidului 2-etilhexanoic, pentru administrare acută și cronică, prin boluri alimentare, prin gavaj și intraperitoneală.

Cercetarea toxicologică a fost impusă de necesități practice, datele toxicologice respective lipsind din literatură.

2.9. Pentru aprecierea valorii de întrebuițare a compușilor superficial activi este foarte importantă cunoașterea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare. Concentrația critică micelară este valoarea economică a unui produs, în sensul că peste această concentrație nu se obțin efecte suplimentare, chiar dacă concentrația crește.

Pentru determinarea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare până în prezent s-a folosit metoda reprezentării grafice a dependenței tensiunii superficiale de concentrație și calculul manual a concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare. Volumul mare de muncă a impus folosirea tehnicii moderne de calcul și reprezentare grafică.

Sistemul Borland PASCAL 7.0 face parte din ultima generație de sisteme de calcul și aplicat pe un calculator performant IBM-PC 486 a permis rezolvarea cu succes a problemei.

În acest scop am creat programul TESCIB.PAS, care aplicat are avantajul acurateții, exactității și vitezei deosebite

Programul TESCIB.PAS este un program original de calcul, reprezentare grafică și interpolare cu funcții SPLINE în limbaj Borland PASCAL 7.0. Partea grafică a fost realizată folosind programul AUTOCAD 12. Concordanța dintre datele obținute

pe calculator cu cele obținute prin prelucrare manuală este foarte bună.

Viteza de lucru, exactitatea determinărilor și aspectul părții grafice au determinat renunțarea la prelucrarea manuală a datelor experimentale.

Programul realizat este aplicabil determinărilor de concentrație critică micelară și tensiune superficială corespunzătoare pentru orice compus superficial activ.

3. Partea a treia a lucrării urmărește aplicații ale compușilor organofluorurați superficial activi cercetați.

Proprietățile speciale ale compușilor organofluorurați superficial activi îi recomandă la utilizarea în multe domenii.

3.1. S-a urmărit la început valorificarea compușilor organofluorurați rezultați la fluorurarea electrochimică. S-a realizat separarea și s-a găsit un mod de valorificare a perfluoroeterilor ca dispersanți pentru cerneluri xerox, și ca agenți de curățire a circuitelor imprimate (fracțiunea ușoară) și ca dielectrici (fracțiunea grea).

3.2. S-a obținut, caracterizat și testat un agent de stingere a incendiilor pe bază de alchilolamide ale acizilor perfluorocarboxilici C_6-C_{10} rezultați la fluorurarea electrochimică.

3.3. S-a obținut, caracterizat și testat un agent fluoroproteinic de stingere a incendiilor performant și competitiv, pe bază de derivați ai acizilor perfluorooctanoic și perfluoroachilsulfonic.

3.4. S-au cercetat modul de obținere și proprietățile aplicative a trei compuși pe bază de acizi organici perfluorurați și hidrolizat de keratină.

3.5. S-a obținut și experimentat industrial un agent de protecție a băilor de cromare electrochimică, foarte eficient.

3.6. S-a sintetizat și experimentat în condiții industriale, cu rezultate deosebite, un agent de antistatizare și de udare pentru industria fotografică și de film.

Caracterul aplicativ al lucrărilor de cercetare întreprinse a fost impus de solicitările deosebite ale economiei naționale. Domeniul este prioritar în România și în lume.

Produsele obținute pe bază de fluorotenside conform proceselor tehnologice cercetate sunt brevetate s-au brevetabile, având caracter de noutate.

Produsele brevetate și procesele tehnologice corespunzătoare sunt lansate în producție pe bază de licență proprie, sau sunt în curs de asimilare. Toate produsele sunt realizate după concepție originală.

Prin cercetarea fundamentală prezentată în capitolele 2-9 s-au adunat date care permit vizarea unor direcții sigure de folosire a produselor cercetate.

Valoarea de întrebuințare deosebită a acestor produse mărește interesul pentru aplicarea lor rapidă în producție.

Lucrarea cuprinde informații suficiente pentru industrializarea principalilor compuși, obținerea de produse noi folosind componente hidroxilice noi optenabile în țară.

S-au obținut produse eficiente pe bază de amestecuri sinergetice, stabilind metode de control simple și rapide pentru urmărirea proceselor tehnologice și pentru caracterizarea produselor finite.

Teza de doctorat este întocmită pe baza lucrărilor personale de cercetare concretizate în: 7 brevete acordate și 3 cereri de brevet depuse, 15 lucrări științifice publicate sau acceptate pentru publicare, 23 lucrări comunicate, 19 referate științifice la contracte de cercetare, 11 produse noi omologate pe baza cercetărilor proprii, 8 produse cercetate, omologate intrate în producție și 12 inovații și raționalizări aplicate.

În teză sunt prezentate modalitățile de obținere și caracterizarea a 21 de produși noi.

Lucrarea se extinde pe 220 pagini, conține 75 de figuri, 60 de tabele și 271 referințe bibliografice.

12. B I B L I O G R A F I E

1. M.HUDLICKY, "Chemistry of Organic Fluorine Compounds", 2nd Edition, Ed. Ellis Horwood Ltd., New York- London- Sydney-Toronto, 1976, p.6-160, 331, 531-615
2. R.E.BANKS, "Preparation, properties and industrial application of organofluorine compounds", Ed. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1982, p.85-138
3. W.A.SHEPPARD, M.C.SHARPS, "Organicheskaiya khimiya ftora" Izdatelstvo Mir, Moskva, 1972, p.374-376
4. N.ISHIKAWA, Y.KOBAYASHI, "Ftor Khimiya i primeneniye", Izdatelstvo Mir, Moskva, 1982, p.21, 118-121, 210-223
5. H.LIEBIG, Ulm Chemiker Zeitung, 1975, 99, 477
6. M.SCHREIBER, P.PORST, "Löschemittel chemisch-physikalische Vorgänge beim Verbrennen und beim Löschen", Staatverlag der D.D.R., Berlin, 1972, p.296-299, 381-387
7. R.J.PLUNKETT, U.S.Pat. 2230650, 1941, cf. Chem.Abstr., 1941, 35, 3365
8. P.LAURENT, Chimie et Industrie, 1954, 5, 912
9. R.N.HASZELDINE, J.JANDER, J.Chem.Soc., 1953, 4172
10. R.H.HANGE, J.Amer.Chem.Soc., 1979, 101, 6950
11. O.SCHERER, Technische Organische Fluor-Chemie, 1970, 14, 2149
12. C.G.KLAUS, Chem.Eng.Progr., Monographs, 1966, 62, 98
13. A.W.ADAMSON, "Physical Chemistry of Surfaces", Fourth Edition, Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1982, p.20-72, 158-160, 260, 369-382, 461-486

14. J.G.RIESS, Pour la science, 1990, 152, 18
15. R.VALCEANU, NICOLETA VALCEANU, T.DEHELEAN, Rev.Chim. (Bucureşti), 1994,45,970
16. R.VALCEANU, NICOLETA VALCEANU, T.DEHELEAN, Rev.Chim. (Bucureşti), 1994,45,1062
17. J.G.RIESS, Current Surgery, 1988, 45,365
18. D.C.LONG, R.FOLLANA, J.G.RIESS, Biomater Artif.Cells în Arttif.Organs, 1987,15,417
19. J.G.RIESS, Artif.Organs, 1984,8,44
20. J.G.RIESS, Il Pensiero Scientifico, 1987,32,316
21. J.G.RIESS, Biomater Artif.Cells în Artif.Organs, 1988,16,421
22. R.NAITC, K.YOKOYAMA, Fluosol-DA, The Green Cross Corporation Technical Information Series, 1978,5,3
23. M.LeBLANC , J.G.RIESS, "Oxigen carrying colloidal blood substitutes Fifth International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitutes", Mainz, 1981, W. Zuckschwerdt Verlag, München,1982,p.43
24. C.VARESCON, C.ARLEN, M.LeBLANC, J.G.RIESS, J.Chem.Phys.,1989, 86, 2111
25. J.G.RIESS, M.LeBLANC, "Blood Substitutes: Preparation Physiology and Medical Application", Ed. Ellis Horwood, Chichester, 1988, p.94
26. J.G.RIESS, "Proceed 2nd World Surfactant Congress, Paris, May, 1988", vol.4, p.256-263
27. C.ARLEN, Y.GAUFFRETEAU, F.JEANNEAUX, M.LeBLANC, J.G.RIESS, Bull.Soc.chim.France, 1985,562
28. M.LeBLANC, J.G.RIESS, Pure Appl.Chem.,1982,54,2386
29. A.S.KABALNOV, D.Y.APROSIN, O.B.PAVLOVA-VEREVKINA, A.V. PERTSOV, E.D.SCIUKIN, Kolloid.Zhur.,1986,48,27
30. A.V.PERTSOV, A.S.KBALOV, E.E.KUMACEVA, E.A.AMELINA, Kolloid.Zhur., 1988,50,616
31. K.SHINODA, H.KUNEDA, T.ARAI, H.ASAIJO, J.Phys.Chem.,1984, 88, 5126
32. T.DEHELEAN, NICOLETA VALCEANU, R.VALCEANU, Rev.Chim. (Bucureşti), 1995, sub tit.
33. H.A.SLOVIER, T.KAMIMOTO, Nature,1967,216,458
- 33a. M.K.BERNETT, W.A.ZISMAN, J.Phys.Chem.,1959, 63, 1912

34. R.NAITO, K.YOKOYAMA, "Technical Information Series", Green Cross Corp., Osaka, Japan, 1981,7, p.3
35. L.C.CLARK, USPat., 4289499-1981, cf.Chem.Abs., 1981,95,209719
36. R.NAITO, Plasma Forum, 1980, 153
37. Y.NAITO, Y.INOUE, T.ONO, Y.ARAKAWA, C.FUKAYA, K.YOKOYAMA, Y.KOBAYASHI, K.YAMANOUCI, J.Fluorine Chem., 1984, 26,485
38. C.PORTELLA, B.DONDY, Tetrahedron Letters, 1991,32,83
39. K.YOKOYAMA, C.FUKAYA, Y.TSUDA, T.SUYAMA, R.NAITO, K.YAMANOUCI, K.V.SCHERER, "Symposium on organo-fluorine compounds in medicine and biology, Amer. Chem.Soc.Natl.Meeting, Las Vegas, March 1982, cf. Artif. Organs, 1984,8,52
40. G.J.WEERS, J.Fluorine Chem., 1993,64,73
41. J.G.RIESS, M.LeBLANC, Medicine et Armée, 1984,25
42. D.D.LAWSON, J.MOACANIN, K.V.SCHERER, TF.TERRANOVA, J.D. INGHAM, J.Fluorine Chem., 1978,12,221
43. J.A.WILKINSON, Chem.Rev., 1992,92,505
44. I.MANDRU, D.M.CEACAREANU, "Chimia coloizilor și suprafetelor Metode experimentale", Ed.Tehnică, București, 1976, p.56-102
45. W.I.HIGUCHI, J.J.MISRA, Pharm.Sci., 1962,51,459
46. R.XIONG, R.ZHANG, H.CHEN, W.HYANG, C.LUO, W.CAO, Chin. J. Surg., 1981,19,213
47. G.SERRATRICE, J.J.DELPUECH, R.DIGUET, Nouv.J.Chim., 1982,6, 489 cf. Artif. Organs, 1984,8,44
48. L.F.CHEN, J.MOHTASAM, G.L.GARD, J.Fluorine Chem., 1989,43, 329
49. A.G.STRENG, Chem.Rev., 1963,63,607
50. R.E.KIRK, D.F.OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology" vol. 10, Interscience, New York, 1976, p.630-654, 829-861
51. D.C.LONG, R.FOLLANA, J.G.RIESS, Biomater Artif.Cells Artif. Organs, 1978,15,417
52. J.F.FOWLER, Int.J.Radiat.Oncol.Biol.Phys., 1977,3,351
53. P.BECHER, "Emulsion Theory and Practice", Reinhold Publishing Co., New York, 1965, p.388
54. T.DEHELEAN, Știință și Tehnică (București), 1995,5,32

55. HOECHST AG, "Aliphatic Fluorochemicals", Product Information, Frankfurt am Main, 1990, p.3-15
56. W.Y.HUANG, J.Fluorine Chem., 1986, 32, 179
57. P.J.CHIESA Jr., U.S.Pat. 4060489, 1977
58. W.Y.HUANG, B.N.HUANG, C.M.HU, J.Fluorine Chem., 1983, 23, 193
59. E.SCHUIERER, Tenside Detergents, 1976, 13, 1
60. 3M(East)AG, "Fluorad Tenside Technische Informationen" Ed. 3M(Schweiz)AG, Rotkreuz, 1993, p.1-5
61. BAYER AG, "Bayer Fluorotenside Product Information", Leverkusen, 1991, p.3-7
62. J.G.C'REAR, P.J.SNIBOCSKI, NRL Report 5795, U.S.Naval Research Laboratory, 1962, cf. Lettere ed Arti, 1977, 136, 101
63. T.DEHELEAN, C.PIRTEA, N.VALCEANU, Simpozion "Zilele Academice Timișene" 23-25 Mai, 1991, p.45
64. T.DEHELEAN, T.SUHATEANU, N.GUSATU, R.VALCEANU, Simpozion "Zilele Academice Timișene" 23-25 Mai, 1991, p.45
65. T.DEHELEAN, D.POPESCU, Simpozion "Zilele Academice Timișene" 20-22 Mai, 1993, p.66
66. T.DEHELEAN, N.GUSATU, N.VALCEANU, Simpozion "Zilele Academice Timișene", 20-22 Mai, 1993, p.66
67. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, V.BAILA, N.GUSATU, E.STROE, Simpozion "Zilele Academice Timișene", 25-27 Mai, 1995, vol.2., p.173-178
68. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, V.BADEA, N.GUSATU, T.ENCEA, Simpozion "Zilele Academice Timișene", 25-27 Mai, 1995, vol.2., p.179-184
69. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, T.SUHATEANU, P.POPESCU, C.PIRTEA, M.TUGUI, V.TRANDAFIR, D.DEMBINSCHI, E.PUICA, Brev. RO 103054 -1991
70. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, N.VALCEANU, Brev.RO 101281 -1992
71. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, N.VALCEANU, N.GUSATU, Cerere de brevet, Dosar OSIM, RO 9300898- 1993
72. R.VALCEANU, T.DEHELEAN, Cerere de brevet, Dosar OSIM RO 9301126-1993
73. R.VALCEANU, N.VALCEANU, T.DEHELEAN, N.GUSATU, G.CRISAN, B.SACARESCU, Cerere de brevet, Dosar OSIM RO 9301529-1993

74. R.VALCEANU, I.SASU, I.CERNAT, T.DEHELEAN, O.CODIN, Pompierii Români (Bucureşti), 1994,8, 12
75. R.VALCEANU, I.SASU, I.CERNAT, T.DEHELEAN, O.CODIN, Buletin Informativ, (Bucureşti), 1994, 2, 105
76. R.VALCEANU, CHANG-MING HU, T.DEHELEAN, N.GUSATU, Rev.Chim. (Bucureşti), 1994,45,861
77. R.VALCEANU, N.VALCEANU, T.DEHELEAN, Rev. Chim.(Bucureşti), 1995,46,391
78. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, CHANG-MING HU, N.GUSATU, "Tensides a base d'acides organiques perfluorures et d'hydrolysé de kératine", sub tipar
79. N.ORBAN, "Pigmenţi anorganici", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1974, p.32
80. T.DEHELEAN ş.a. Simpozion "Protecţia, tratarea şi epurarea apelor", Timişoara 4-6 oct.1984, vol.3, p.73
81. T.DEHELEAN ş.a. Brev. RO 88614-1985
82. T.DEHELEAN ş.a. Brev. RO 91328-1986
83. V.M.DINCA, L.BADOI, N.GUSATU, P.FAZEKAS, L.GEORGESCU, E.MAURER, D.TATARU, F.SANDESCU, G.CRISAN, T.DEHELEAN, Brev. RO 83303-1983
84. E.STROE, M.MIRCIGIU, S.SIRBU, A.COBZARU, D.DRAGUSIN, T.DEHELEAN, Brev. RO 89737-1986
85. G.CAPORICCIO, Swisschem., 1987,5, 39
86. M.IONESCU, Rev.Chim.(Bucureşti),1989, 40, 452
87. 3M(East)AG, "The Science of Fluorochemistry Fluoro inert Liquids" Ed. 3M(East)AG, Switzerland, 1991, p.8-10
88. D.AXENTE, M.ABRUDEAN, A.BALDEA, Rev.Chim.(Bucureşti), 1987, 38, 33
89. M.ABRUDEAN, D.AXENTE, A.BALDEA, Rev.Chim.(Bucureşti), 1989, 40, 401
90. D.AXENTE, M.ABRUDEAN, A.BALDEA, Rev.Chim.(Bucureşti), 1994, 45, 774
91. D.DESBIENDRAS, J.J.MARTIN, P.MICHAUD, Brev.Fr. 900201-1992
92. S.ANASTASIU, E.JELESCU, "Detergenţi şi alţi agenţi de supra-faţă", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1968, p.20-73, 343-404

93. C.D.NENITESCU, "Tratat elementar de chimie organică", vol.1., Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1966, p.101, 421-423, 513-518
94. C.D.NENITESCU, "Chimie organică", vol.2., Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1968, p.394-421
95. K.SHINODA, T.HIRAI, J.Phys.Chem., 1977, 81, 1842
96. H.KUNEIDA, K.SHINODA, J.Colloid.Interface Sci., 1980, 75, 601
97. K.SHINODA, Progr.Colloid.and Polimer Sci., 1983, 68, 1
98. K.SHINODA, H.SAGITANI, J.Phys.Chem., 1983, 87, 2018
99. G.GAWALEK, "TENSIDE", Akademie Verlag, Berlin, 1975, p.251-255
100. N.ISHIKAWA, "Fluorine Compound Modern Technology and Application", sub red. A.V.FOKINA, Ed.MIR, Moskva, 1984, p.400-410
101. D.LINES, H.SUTCLIFFE, J.Fluorine Chem., 1981, 17, 423
102. E.P.MOORE Jr., A.S.MILLIAN Jr., H.S.ELENERIO, Brev.Fr. 1275799-1962
103. M.NAPOLI, C.FRACCARO, A.SCIPIONI, J.Fluorine Chem., 1991, 51, 103
104. C.PORTELA, M.IZNADEN, Tetrahedron, 1989, 45, 6467
105. H.G.BRYCE, "Fluorine Chemistry", Academic Press, New York, 1978, p.241
106. E.GÖTTE, Fette Seifen Anstrichmittel, 1960, 62, 789
107. H.M.FOX, F.N.RUEHLEN, W.C.CHILDS, J.Electrochem.Soc., 1972, 118, 1246
108. R.LICHTENBERGER, Chimie et Industrie, 1971, 104, 815
109. H.NIEDERPRUM, Seife Ole Fette Wachse, 1978, 15, 429
110. H.G.KLEI, H.NIEDERPRUM, Tenside Detergents, 1978, 15, 62
111. T.ABE, E.HAYASHI, H.FUKAYA, Y.HAYAKAWA, H.BABA, S.ISHIKAWA, K.ASAHINO, J.Fluorine Chem., 1992, 57, 101
112. T.ABE, E.HAYASHI, H.BABA, H.FUKAYA, J.Fluorine Chem., 1990, 48, 257
113. T.ABE, E.HAYASHI, H.FUKAYA, H.BABA, J.Fluorine Chem., 1990, 50, 173
114. F.BECK, "Organische Elektrochemie", Verlag Chemie Weinheim, 1974, p.257
115. HOECHST AG, "Aliphatic Fluorochemicals", Product Information, Leverkusen, 1991, p.3-7

116. M.Y.PLETNEV, A.P.ELEEV, A.F.ERMOLOV, Kolloid. Zhur., 1990, 4, 804
117. M.STACEY, J.C.TATLOW, Adv.Fluorine Chem., 1960, 1, 166
118. HOECHST AG, Jap.Pat., 77-156810 (1977), cf. J.Fluorine Chem., 1984, 25, 241
119. A.T.KUHN, "Industrial Electrochemical Processes", Elsevier Publishing Comp. Ltd., Amsterdam-London-New York, 1971, p.71-88
120. M.B.KAZAKOV, "Primenenie povernostno aktivnâh vescestv dlia tusheniya pojarov", Ed. Strojizdat, Moskva, 1977, p. 4-10
121. M.MEINERT, R.FACLER, J.MADER, P.REUTER, W.ROHLKE, J.Fluorine Chem., 1992, 351.
122. S.NAGASE, Fluorine Chem. Rev., 1967, 1, 77
123. CIBA-GEIGY AG, Pat.Germ., 2442106, 1975, cf. J.Fluorine Chem., 1981, 5, 437
124. C.FIROIU, "Tehnologia proceselor electrochimice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 9-27, 31-41
125. M.IZNADEN, C.PORTELLA, J.Fluorine Chem., 1989, 43, 105
126. C.PORTELLA, M.IZNADEN, J.Fluorine Chem., 1991, 51, 1
127. L.F.CHEN, J.MOHTASHAM, G.L.GARD, J.Fluorine Chem., 1990, 48, 107
128. T.DEHELEAN, N.GUSATU, R.VALCEANU, "THE IV-th SYMPOSIUM ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY", Ed. HELICON BANAT, TIMISOARA, 1992, p.118
129. T.DEHELEAN, R.VALCEANU, N.VALCEANU, N.GUSATU, "Fluorotensides based quaternary ammonium salts", THE V-th SYMPOSIUM ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY", Timișoara, 25-27 sept. 1995
130. D.ROMAN, E.CUIBAN, C.URSU, I.FARGAS, F.CUIBAN, Rev.Chim. (București), 1989, 40, 293
131. E.NEGOESCU, M.NITA, G.CHIRIAC, M.BCTEA, Rev.Chim. (București), 1990, 41, 173
132. H.G.KLEIN, J.N.MEUSSDORFFER, H.NIEDERPRUM, Metalloberfläche, 1975, 1, 5

133. G.MICULA, "Funcții SPLINE și aplicații", Ed. Tehnică, București, 1978, p.27-51
- 134.a. M.PESCHEL, "Regelungstechnik auf dem Personalcomputer" VEB VERLAG TECHNIK, Berlin, 1988, p.40-52, 197, 203
- 134.b. V.CRISTEA, I.ATHANASIU, E.KALISZ, L.NEGREANU, "Borland Pascal 7.0 pentru WINDOWS"; Ed.TEORA, București, 1995, p.196-220
135. N.L.JARVIS, W.A.ZISMAN, J.Phys.Chem.,1960, 64, 150
136. M.NAPOLI, C.FRACCARO, L.CONTE, G.P.GAMBARETTO, J.Fluorine Chem., 1989,45, 149
137. N.O.BRACE, J.Org.Chem.,1971, 36, 1904
138. N.O.BRACE, J.Org.Chem.,1962, 27, 3033
139. J.G.RIESS, J.Chem.Phys., 1987, 84,1119
140. W.DMOWSKI, H.PLENKIEWICZ, K.PIASEKA-MACIEJEWSKA, J.Fluorine Chem., 1990,48, 77
141. J.L.RENDALL, H.W.PEARLSON, U.S.Pat. 2862024, 1958, cf. J.Fluorine Chem., 1991,51,20
142. R.RIPAN, E.POPPER, C.LITEANU, "Chimie analitică calitativă", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1963, p. 255-257
143. L.MAZOR, "Analytical Chemistry of Organic Halogen Compounds", AKADEMIAI KIADO, Budapest, 1975, p.33-82
144. G.POPA, S.MOLDOVEANU, "Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed.Tehnică, București, 1969, p.270-273
145. R.Y.EAGERS, "TOXIC PROPERTIES OF INORGANIC FLUORINE COMPOUNDS", Ed. Elsevier Publishing Comp. Ltd., Amsterdam, London-New York, 1969, p.4-115
146. K.LEICHNITZ, "DRÄGER-PRÜFROHRCHEN-TASCHENBUCH GASANALYSENTECHNIK", Ed. DRÄGERWERK AG, Lübeck, 1979,p.68
147. MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, "Norme Departamentale de Protecția Muncii", Ed. MICH, București, 1982, p.157-158, 204-205
148. H.HOFFMAN, W.ULBRICHT, J.Phys.Chem., 1977, 106, 167

149. D.NEGOIU, A.KRIZA, "Poluanți anorganici în aer", Ed. Academiei RSR, București, 1977, p.148-158
150. M.COTRAU, M.PROCA, "TOXICOLOGIE ANALITICA", Ed.Medicală, București, 1988, p.58-62
151. I.DICULESCU, D.ONICESCU, "BIOLOGIE CELULARA", Ed.Academiei RSR, 1971, p.75
152. H.DREISPACH, "HANDBOOK OF POISONING LANE", Medical Publication, London, 1966, p.231
153. V.STROIESCU, "FARMACOLOGIE CLINICA", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975, p.17
154. D.F.A.TOY, "INORGANIC PHOSPHORUS CHEMISTRY", Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, 1973, p.534-538
155. I.DRIMUS, A.SPILIADIS, R.STOICA, "PROCESE FUNDAMENTALE IN INDUSTRIA ORGANICA DE SINTEZA", Ed.Tehnică, București, 1962, vol.1, p.23-110
156. I.DRIMUS, A.SPILIADIS, R.STOICA, "PROCESE FUNDAMENTALE IN INDUSTRIA ORGANICA DE SINTEZA", Ed. Tehnică, București, 1964, vol.2., p.230-241, 292-295,299
157. I.DRIMUS, A.SPILIADIS, M.MATEESCU, "PROCESE FUNDAMENTALE IN INDUSTRIA ORGANICA DE SINTEZA", Ed. Tehnică, București, 1968, vol. 3, p.430-434
158. D.PURDELA, R.VALCEANU, "Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui", Ed. Academiei RSR, București, 1965, p.271-429
159. D.PURDELA, "Nomenclatura chimiei organice", Ed.Academiei RSR, București, 1986, p.296
160. M.STACEY, J.C.TATLOW, A.G.SHARPE, Adv. Fluorine Chem., 1960, 1, 129, cf. Industrial Electrochemical Processes 1971, p.71
161. I.IKEDA, M.TSUJI, M.OKAHARA, Tenside Surfactants Detergents, 1987, 24, 272
162. N.GUSATU, V.PARAUSANU, Rev.Chim.,(București), 1980,31, 645
163. T.SUHATEANU, R.VALCEANU, I.RADCI, "LUCRARILE SIMPOZIONULUI DE ELECTROCHIMIE APLICATA", vol.2, Timișoara, 4-5 oct. 1985, p.559-566

- 163.a. T.SUHATEANU, R.VALCEANU, I.RADOI, "LUCRARILE SIMPOZIONULUI DE ELECTROCHIMIE APLICATA", vol.2, Timișoara, 4-5 oct. 1985, p.567-574
164. x x x STAS 6118-80
165. x x x STAS 5774-68
166. x x x ASTM 615 D, 1,173; ISO/TC., cf. indic. bibl.92
167. x x x Tenside, 1965, 2, 257
168. ROMTENSID SA -TIMISOARA, LEATHER PROCESSING AUXILIARES,1992
169. ROMTENSID SA-TIMISOARA, NII 5751-74
170. D.POPESCU, W.SCHMIDT, L.KURUNCZI, Brev.RO 107272-1993
171. STR 11629-1988, VASCOFIL SA BUCURESTI
172. x x x STAS 6097-88,
173. N.ISHIKAWA, M.SASABE, J.Fluorine Chem., 1984,25,241
174. A.EISENBERG, H.L.YEAGER, "Perfluorinated Ionomer Membranes", ASC Symposium Series, 180, American Chemical Society, WASHINGTON, D.C., 1982, p.1-5
175. V.POPESCU-PIETRIS, S.SOCOLIUC, "Materiale sintetice fluorurate. Copolimeri ai tetrafluoroetilenei", Ed. Tehnică, București, 1994, p.18-55, 239-245
176. L.A.SHITS, L.V.DIKHTIEVSKAYA, S.P.KRUKOVSKII, L.V.CHERENDNICHENKO, V.A.PONOMARENKO, Kolloid. Zhur., (URSS), 1976, 38, 1130
177. R.VALCEANU, N.VALCEANU, T.DHELEAN, T.MILOS, "TESCRIS.PAS PROGRAM DE CALCUL PENTRU DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI CRITICE MICELARE SI A TENSIUNII SUPERFICIALE CORESPUNZATOARE A COMPUSILOR SUPERFICIAL ACTIVII", sub tipar
178. V.LAIBER, D.DAVID, "Calculatoare electronice în industria chimică", Ed.Tehnică, București, 1977, p.247
179. I.POGANY, M.BANCIU, "Tehnica experimentală în chimia organică", Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1977, p.345-354
180. A.T.BALABAN, M.BANCIU, I.POGANY, "Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1983, p.13-38
181. J.C.POUCHERT, "THE ALDRICH LIBRARY OF INFRARED SPECTRA", Ediția a II-a, MILWAUKEE, WISCONSIN,1975,p.268
- 181a.L.M.JACKMAN, S.STERNHELL, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry" 2nd Edition, PERGAMON PRESS,OXFORD,LONDON,1969, p.354

182. J.C.POUCHERT, "THE ALDRICH LIBRARY OF NMR SPECTRA" Ediția a II-a, vol. 1 și 2, MILWAUKEE, WISCONSIN, 1983,
183. L.ERDEY, S.GAL, G.LIPTAY, Talanta, 1964,2, 91
184. N.KENYI, W.SHUNSUKE, T.YUKIO, Bull.Chem.Soc.Japan., 1992, 65, 1976
185. S.CRETU, S.MANEA, Rev.Chim.,(București),1994,45, 1007
186. x x x STR 12014-86 , C.C. RIMNICU VILCEA
187. M.COTRAU, "TOXICOLOGIE", Ed. Junimea, Iași, 1978, p.83
188. L.LAUNCY, "TOXICITE", Ed. Bailliere, Paris, 1956, p.79
189. C.SIMIONESCU, V.GORDUZA, "Polimeri biocompatibili și biologic activi", Ed. Academiei RSR, 1980,p.15
190. x x x GUIDE OMS, Rapprt nr.563-1975
191. H.BREINERD, M.SHELDON, J.MOLTON, "Elemente practice de diagnostic și tratament", Ed.Medicală, București, 1967, p.215, 321
192. C.COZMIUC, V.GIURAN, L.KURUNCZI, M.R.BAYER, T.DEHELEAN, "Al III-lea CONGRES NATIONAL DE CHIMIE", vol.3, Ed. Academiei RSR, București, 1988, p.969
193. C.COZMIUC, V.GIURAN, L.KURUNCZI, M.R.BAYER, T.DEHELEAN, "Al III-lea CONGRES NATIONAL DE CHIMIE",vol.3, Ed. Academiei RSR, București, 1988, p. 970
194. D.A.McCAULEY, W.S.HILEY, A.P.LIEN, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 78, 3009
195. N.V.LAZAREV, "Substanțe chimice nocive în industrie", vol.1, p.II, Ed. I.D.T.-București, 1951, p.43-49
196. V.CIOLAC, "FISE TOXICOLOGICE", Ed. MICH, București, 1981
197. x x x "Enciclopedia de chimie" vol.3., Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1986, p.179-184
198. T.GRAMSTAD, R.N.HASZELDINE, J.Chem.Soc.,1956,173
199. L.ONICIU, E.CONSTANTINESCU, "Electrochimie și coroziune", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982, p. 196-203
200. M.STACEY, J.C.TATLOW, A.G.SHARPE, Adv.Fluorine Chem.,1960, 1, p.164
201. R.F.MERRITT, T.E.STEVENS, J.Amer.Chem.Soc.,1966,88, 1822

202. R.F.MERRITT, F.A.JOHNSON, J.Org.Chem.,1966, 31, 1859
203. x x x Rhône-Poulenc, "Surfactants and Specialites", Prospect Plain Road, C.N. 7500, Cranbery, New Jersey, SUA, 1992
204. C.F.PAVLOV, P.G.ROMANKOV, A.A.NOSKOV, "Procese și aparate în industria chimică", Ed.Tehnică, București, 1981, p.107-113
205. E.A.BRATU, "Operații și utilaje în industria chimică", vol.2, Ed.Tehnică, București, 1970, p.595-610
206. R.VALCEANU, CHANG-MING HU, T.DEHELEAN, "TENSIDES BASED ON PERFLUORINATED ACIDS", în curs de apariție
207. T.ABE, S.NAGASE, "PREPARATION, PROPERTIES AND INDUSTRIAL APPLICATION OF ORGANOFUORINE COMPOUNDS", Ed.Banks, R.E.Ellis Horwood, Chichester, 1982, p.19
208. H.PLENKIEWICZ, W.DMOWSKI, J.Fluorine Chem.,1989,45,389
209. V.A.KORINKO, M.I.LEVINSKII, E.A.CIAIKA, A.L.ENGLIN, Uspekhi Khim., 1970, 39, 94
210. G.FINGER, Khimiya, 1964, 1-2, 15
211. O.SOKOVA, "Khimiya ftora i promâshlenosti", vol.2., KAGAKU K., 1973, 185
212. J.H.SIMONS, J.Electrochem.Soc., 1949,95, 47, cf. Industrial Electrochemical Processes, 1971, p.71
213. R.C.DOWNING, "KIRK-OTTMER'S ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY", vol.9, Interscience, 1966, p.743
214. S.NAGASE, H.BABA, K.KODAIRA, Bull.Chem.Soc. Japan,1970, 43, 2980
215. R.PALEA, I.BOC,,C.DAESCU, "Tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților organici", vol.,1, Ed. Institutului Politehnic Timișoara, 1979, p.98-136
216. A.HAAS, Chemie in unserer Zeit, 1969, 3, 17
217. H.G.KLEIN, J.N.MEUSSDORFFER , H.NIEDERPRUM, Metalloberfläche, 1975, 29,559
218. H.G.KLEIN, J.N.MEUSSDORFFER, H.NIEDERPRUM, M.WEICHBERG, Tenside Detergents, 1973,15, 2
219. R.HEUSCH, Fette Seifen Anstrichmittel, 1970, 72, 269

220. R.HEUSCH, Chem.Ing.Techn., 1983,55, 608
221. I.RADOI, M.NEMES, C.RADOVAN, "Electrochimie", Ed.Facla, Timișoara, 1974, p.191-234
222. F.BADEA, "Mecanisme de reacție în chimia organică", Ediția a II-a, Ed.Stiințifică, București,1973,p.123
223. R.BACALOGLU, K.CSUNDERLIK, L.COTARCA, H.H.GLATT, "Structura și proprietățile compușilor organici",vol.1. Ed.Tehnică, București, 1985, p.234-255, 354
224. K.CSUNDERLIK, L.COTARCA, H.H.GLATT, "Structura și proprietățile compușilor organici", vol.2, Ed.Tehnică, București, 1987, p.118-238
225. I.BANATEANU, A.CALUSARU, Z.SLABU, "Metode fizico-chimice de analiză", Ed.Tehnică, București, 1961, p.319
226. E.BARBULESCU, N.BARBULESCU, C.GREFF, "Reacții ale compușilor organici", Ed.Tehnică, București, 1972, p.167, 246-255
227. M.J.ASTLE, "Industrial Organic Nitrogen Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York, CHAPMAN & HALL LTD., London, 1961, p.221-283
228. L.ONICIU, M.JITARU, G.BOCEA, "Electroliza", Ed.Stiințifică, București, 1991, p.311, 420
229. V.STEPHAN, P.ESTNER, R.MULLER KLAUS, "B I- Lexicon Toxicologie", VEB BIBLIOGRAPHISCHES INSTITUT LEIPZIG, 1987, p.140-141
230. D.BECHERESCU, V.CRISTEA, F.MARK, I.MENESSY, F.WINTER "Metode fizice în chimia silicaților", Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1977, p.541-602
231. M.BREZEANU, E.CRISTUREANU, A.ANTONIU, D.MARINESCU, M.ANDRUH, "Chimia metalelor", Ed.Academiei Române, București, 1990, p.266-275
232. H.BECKER, W.BERGER ș.a. "ORGANICUM" CHIMIE ORGANICA PRACTICA" Ed.Stiințifică și Enciclopedică, București, 1982, p.463
233. J.I.DISTASIO, "Surfactants Detergents and Sequestrants", NCYES DATA CORPORATION, Park Ridge, New Jersey, USA, 1981, p.7, 273-342

234. B.N.MAKSIMOV, V.G.BARABANOV, N.A.RYABININ, Zhur.priklad. Khim., 1994, 67, 94
235. DIAMOND SHAMROCK Corp., US Pat. 4140709-1979, cf. Chem.Abs., 1979, 206262
236. R.M'HAMDI, J.F.BOCQUET, K.CHHOR, C.POMMIER, J.Supercrit. Fluids, 1991, 4, 55
237. K.E.LAINTZ, C.M.WAI, J.Supercrit.Fluids, 1991, 4, 194
238. S.H.PAGE, S.R.SUMPTER, S.R.GOATES, M.L.LEE, D.J.DIXON, K.P.JOHNSTON, J.Supercrit,Fluids, 1993,6,95
239. C.M.WAI, "Proceedings of the 3-nd International Symposium on Supercritical Fluids", 17-19 Oct. 1994, vol.2, Strassbourg, France
240. F.ALBERT, N.BARBULESCU, C.HOLSZKY, C.GREFF, "Analiza chimică organică", Ed. Tehnică București, 1979, p.169, 339, 344
241. SIOC Development Corporatin Shanghai Institute of Organic Chemistry, Ed.Academia SINICA, R,P.CHINA, 1994
242. MONTECATINI SA, Information Chimie, 1992, 341, 81-97, cf. Rev.Chim.,(București), 1993, 44, 92
243. A.HAAS, J.Fluorine Chem., 1991,54, 155
244. x x x J.Fluorine Chem. 1992, 58, 11
245. x x x Enciclopedia de chimie, vol.6, Ed.Stiințifică și Enciclopedică, București, 1989, 242,245-252
246. 3M(EAST) AG, Light Water, CH 6301 ZUG, Ed. 3M
247. HOECHST AG, "Lupta contra focului azi", Ed. Hoechst AG, 1981
248. x x x Chubb Fire FLUOROFILM ,Pyrene House Sunbury-on Thames Middlesex, England, 1978,
249. 28-GP-74, iunie, 1973, CANADA, Standard pentru Spumă lichidă, agent de stingere AFFF
250. 28-GP-28 a, aprilie 1977, CANADA, Standard pentru Lichid concentrat, agent de singere
251. S-6C-201 , iulie 1979, FRANȚA, Agent de stingere Lichid pentru spumă fizică
252. G.B. FOZZARD, U.S.Pat. 4029552-1977
253. Z.WEISHAN ș.a. Advances in Science of China Chemistry, 1992, 4, 1

254. M.TORDEAUX, C.FRANCESE, C.WAKSELMAN, J.Fluorine Chem. 1989,
43, 27
255. L.HAYWOOD, S.McKEE, W.J.MIDDLETON, J.Fluorine Chem.,1991,
51, 419
256. D.DARRYL, D.E.S.MARTEAU, M.WITZ, J.Fluorine Chem., 1991,52,
257. J.LE FORESTIER, S.SZONYI, A.CAMBON, J.Fluorine Chem.,
1991, 52,361
258. A. HAAS, ş.a. J.Fluorine Chem., 1991, 53, 71
259. S.YANCHANG, X.YUEIUN, J.Fluorine Chem., 1991, 53,429
260. P.S.ABENIN, S.SZONYI, A.CAMBON, J.Fluorine Chem., 1991,55,1
261. G.L.GARD, H.N.HAMEL, J.MOHTASAM, J.Fluorine Chem., 1991,55,
313
262. T.ABE, E.HAYASHI ş.a. J.Fluorine Chem., 1992, 57, 101
263. W.Y.HUANG, J.Fluorine Chem., 1992, 58, 1
264. M. EL GHOUL, B.ESCUOLA ş.a. J.Fluorine Chem., 1992,59, 107
265. G.I.CHEN, L.S.CHEN, J.Fluorine Chem., 1992,59, 113
266. A.SISMONDI, P.S.ABENIN ş.a. J.Fluorine Chem., 1992,59, 127
267. CHANG-MING HU, X.Q.TANG, F.L.QING, J.Fluorine Chem., 1992,
59, 405
268. H.ABELE, A.HAAS, M.LIEB, J.Fluorine Chem., 1993, 62, 25
269. J.G.WEERS, J.Fluorine Chem., 1993,64,73
270. SIOC- Shanghai Institute of Organic Chemistry , Chinese
Academy of Sciences, Principal Achievement,
1993
271. A.P.KREDSKOV, L.N.BIROVA, H.A.KAZARIAN, "Titrareea în mediu
neapos", Ed.Tehnică, Bucureşti, 1969, p.92