

Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Ing. Gheorghe Liebermann

TEZA DE DOCTORAT

Diesteri ai acidului cis-epoxisuccinic ca plastifianți
pentru poli(clorura de vinil).

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific
Prof. Dr. Doc. I. Nanu

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Volum Nr.	353011
Dulap	122 Lit. G

1979

C U P R I N S

1. Introducere	1
2. Unele aspecte ale plastifierii polimerilor . . .	3
2.1. Considerații generale	3
2.2. Teorii asupra plastifierii polimerilor . .	8
2.3. Plastifierea externă a poli(clorurii de vinil)	12
2.3.1. Particularități ale plastifierii poli(clorurii de vinil)	12
2.3.2. Influența structurii plastifiantilor asupra proprietăților poli(clorurii de vinil) plastifiate	14
3. Plastifianți epoxidici	22
3.1. Sinteza plastifiantilor epoxidici	27
3.1.1. Metode de obținere a compuşilor epoxidici	27
3.1.2. Sinteza și caracteristicile plasti- fianților epoxidici uzuali	31
3.2. Proprietățile și comportarea plastifiantilor epoxidici în sistemele de poli(clorură de vinil)	34
3.2.1. Proprietățile de stabilizare	34
3.2.2. Proprietățile de plastifiere	36
4. Acidul cis-epoxisuccinic	40
4.1. Sinteza acidului cis-epoxisuccinic	40
4.2. Utilizări și derivați ai acidului cis-epoxisuccinic	46

PARTEA EXPERIMENTALA

Teza și programul lucrării	47
5. Epoxidarea acidului maleic	53
5.1. Modul de lucru	56
5.2. Metode de analiză	58
5.3. Rezultate și discuții	60
6. Sinteza diesterilor cis-epoxisuccinici	66
6.1. Procedee de esterificare	66
6.2. Modul de lucru	67
6.2.1. Esterificare	70
6.2.2. Prelucrarea esterului brut (purificare)	72
6.2.3. Metode de analiză	74
6.3. Rezultate și discuții	76
6.3.1. Caracterizarea fizico-chimică a esterilor	76
6.3.2. Spectrometria în infraroșu cromatografia în fază gazoasă și cromatografia în strat subțire	79
7. Proprietățile de plastifiant ale diesterilor cis-epoxisuccinici. Influența structurii componentei acide	87
7.1. Evaluarea comparativă a dioctil-cis- epoxisuccinatului cu alți diesteri cu structuri semnificative	98
7.1.1. Proprietățile de solvire și pelifiere	99
7.1.2. Proprietățile fizico-mecanice	104
7.1.3. Proprietățile de permanență	110
7.1.4. Comportarea la temperaturi joase	114
7.1.5. Proprietățile de stabilitate termică	115

7.1.6. Proprietățile electrice	116
7.1.7. Comportarea reologică a plastisolilor	117
7.2. Concluzii la evaluarea diesterilor în contextul componentei acide	122
8. Proprietățile de plastifiant ale diesterilor cis-epoxisuccinici. Influența structurii componentei alcoolice	126
8.1. Evaluarea comparativă a diesterilor acidului cis-epoxisuccinic cu alcooli normali și rezificați	126
8.1.1. Proprietățile de solvare și gelificare	127
8.1.2. Proprietățile fizico-mecanice	132
8.1.3. Proprietățile de permanență	136
8.1.4. Comportarea la temperaturi joase	141
8.1.5. Proprietățile de stabilitate termică	142
8.1.6. Proprietățile electrice	143
8.1.7. Comportarea reologică a plastisolilor	146
8.2. Concluzii la evaluarea seriei diesterilor cis-epoxisuccinici	147
9. Proprietățile de plastifiant ale dioctil- cis-epoxisuccinatului în comparație cu plastifianții epoxidici uzuali și cu alți plastifianți industriali	148
10. Concluzii	157
11. Bibliografie	163
Anexa	175

1. I N T R O D U C E R E

Utilizarea practică, în domenii tot mai largi a compușilor macromoleculari este deseori legată de exploatarea posibilităților de modificare a proprietăților polimerilor, care pot determina decisiv proprietățile și comportarea acestora.

Modificarea proprietăților polimerilor prin folosirea auxiliarelor sau aditivilor cu funcțiuni dintre cele mai diferite, este un accesoriu și o metodă de lucru consacrată în industria modernă de prelucrare.

Plastifianții sînt auxiliari cu o importanță deosebită, utilizați în industria polimerilor sintetici și naturali, mai ales în prelucrarea materialelor plastice. Industria plastifianților, cu o gamă largă de sortimente a ajuns la o pondere comparabilă cu industria de sinteză a unor polimeri de cea mai mare importanță. Pe de altă parte, plastifierea polimerilor a fost și încă este un domeniu în care practica și experimentul primează, întrucît teoria plastifierii este doar parțial pusă la punct, astfel că dintr-o serie mare de compuși încercați, un număr relativ limitat au ajuns într-adevăr la o producție industrială.

Unul din aspectele cele mai interesante ale plastifierii polimerilor este fără îndoială corelația dintre structura plastifiantului și proprietățile conferite polimerului plastifiat. Deși în cadrul acestei corelații au fost făcute multe observații importante, evidențiindu-se o serie de interdependențe, nu s-a ajuns la o imagine suficient de clară a modului intim de acțiune a plastifianților.

Totuși, pe baza datelor experimentale acumulate și a fenomenelor cunoscute, alegerea unui plastifiant cu o structură sau o mărime, în vederea obținerii unor efecte sau proprietăți dorite, nu mai este o problemă atât de dificilă.

In acest context au apărut o serie de plastifianți a căror particularități structurale le conferă și proprietăți în general caracteristice altor tipuri de auxiliari. In această grupă de plastifianți, care pot fi numiți plastifianți cu alte funcțiuni sau plastifianți cu funcțiuni multiple, un loc proeminent îl ocupă plastifianții cu acțiune de stabilizare și în special plastifianții epoxidici.

Plastifianții epoxidici se numără printre plastifianții industriali de tonaj notabil, cuprinzând câteva serii de compuși epoxidici deja consacrați pentru această utilizare. Interesați mai ales în contextul reactivității grupării epoxidice, compușii epoxidici și-au mai găsit aplicații multiple în special sub forma de rășini epoxidice dar și ca stabilizatori, intermediari și produse speciale. Realizarea unor noi structuri conținând și gruparea epoxidică permite de obicei obținerea unor proprietăți speciale exploatabile în diverse domenii. In această idee, în cadrul preocupărilor noastre legate de valorificarea posibilităților deschise de obținerea acidului cis-epoxisuccinic prin epoxidarea acidului maleic, s-a fost studiată acțiunea esterilor acidului cis-epoxisuccinic ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil). S-a încercat abordarea problemei atât în contextul relației dintre structura plastifiantului și proprietățile polimerului plastifiant rezultat, cât și al aplicabilității industriale.

INSTITUTUL RESEARCH
TIMIȘOARA
RESEARCH CENTRAL

2. UNELE ASPECTE ALE PLASTIFIERII POLIMERILOR

Istoria plastifierii este începută de unii autori cu amintirea adăugării de uleiuri, în antichitate, la smoala folosită în construcția corăbiilor, iar prima utilizare a unui plastifiant este deseori atribuită lui PARKES care în 1868 a adăugat camfor la nitroceluloză, obținând un material prelucrabil (1). Aplicarea practică, comercială, este însă legată de numele lui JOHN și ISAIAN HYATT care au depus în 1870 primul brevet asupra incorporării camforului în nitroceluloză, cu formarea primului material plastic-celuloidul (2). Mai rar, este amintită și utilizarea unui plastifiant de către PELLEN în 1856 (3).

Deși până astăzi au fost încercate, ca plastifianți, mii de substanțe pentru diverși polimeri, iar producția mondială atinge valori de milioane de tone pe an, nu există încă o concepție unitară asupra plastifierii, respectiv o modalitate de a caracteriza în mod absolut un plastifiant în termenii unor proprietăți fundamentale (4,5,6).

2.1. CONSIDERATII GENERALE

În termeni generali, plastifierea se referă la obținerea anumitor schimbări în proprietățile termice și mecanice ale unui polimer.

După modul cum se realizează aceste schimbări s-au definit două tipuri de plastifiere: plastifierea externă și plastifierea internă (7).

Plastifierea externă se realizează prin modificarea proprietăților polimerului prin adăugarea unor compuși, în general cu greutate moleculară mică, numiți plastifianți.

Plastifierea internă se realizează prin copolimerizarea monomerului de bază cu un al doilea monomer, obținându-se o structură mai puțin ordonată; se utilizează de obicei un monomer al cărui homopolimer are proprietăți bune la temperaturi joase.

Un tip particular de plastifiere internă este plastifierea prin grupe laterale (substituenți sau lanțuri grefate). UEBERREITER (8,9) a introdus termenul de autoplastifiere pentru efectele obținute datorită grupelor laterale și grupelor terminale ale polimerilor.

Plastifierea externă este cel mai important tip de plastifiere întrucât permite obținerea celei mai satisfăcătoare combinații de proprietăți, într-un mod relativ simplu, prin utilizarea unei game largi de plastifianți și a unor amestecuri ale acestora.

Plastifianții sînt de obicei definiți în legătură cu proprietățile dorite pentru sistemul polimer-plastifiant dat, existînd deosebiri legate de exemplu de structura polimerului, sau de utilizarea produsului în acoperiri, elastomeri sau materiale plastice (DIN 55945/1957 /10,11/ Nomenclatură IUPAC 1952 /12/, /4/).

Realizarea modificărilor dorite în proprietățile polimerului prin plastifiere externă, implică anumite cunoștințe asupra proprietăților și caracteristicilor plastifianților ca atare sau în contextul interacțiunii cu polimerul.

Există trei criterii importante, fundamentale, care caracterizează în primul rînd un plastifiant: compatibilitatea, eficiența și permanența.

Compatibilitatea plastifiantului cu un polimer exprimă gradul de miscibilitate, respectiv în ce măsură pot forma un sistem omogen, monofazic și stabil fără o tendință de separare în timp, fiind legată de capacitatea de solvire a plastifiantului pentru polimerul respectiv.

Aprecierea compatibilității pe baza tratării termodinamice a sistemelor polimer-plastifiant, ca un caz particular al termodinamicii sistemelor polimer-solvent, a dus la obținerea unei relații pentru entropia de amestecare cunoscută ca ecuația Flory-Huggins (13,14) și a parametrului de interacțiune a lui Flory- χ (sau χ) care caracterizează capacitatea de solvire (15, 16,17).

Valoarea critică a parametrului de interacțiune a lui Flory este

$$\chi_{cr} = (1 + m)^2 / 2m$$

unde m = raportul volumelor molare dintre polimer și plastifiant.

Pentru sistemele polimer-plastifiant în general "m" este foarte mare, deci $\chi_{cr} \approx 0,5$. Astfel un plastifiant cu putere mare de solvire va avea χ mult sub 0,5. Valori apropiate de 0,5 pentru χ arată o capacitate slabă de solvire, iar plastifianții cu $\chi > 0,5$ pot fi considerați ca nesolvenți.

Un alt criteriu termodinamic pentru capacitatea de solvire este parametrul de solubilitate a lui Hildebrandt δ , derivat din ecuația Hildebrandt-Scatchard a căldurii de amestecare (5,16).

Capacitatea de solvire, respectiv compatibilitatea, mai pot fi apreciate prin determinări de vâscozitate (18), de turbiditate a soluțiilor de polimer în plastifiant (5,19) și a temperaturii critice de disolvare (20) și a caracteristicilor de gelificare pe plastograful Brabender (21,22), etc.

Eficiența plastifianților este termenul utilizat pentru a exprima relația dintre gradul de modificare a unei sau mai multor proprietăți ale polimerului și cantitatea de plastifiant necesară pentru această modificare.

Eficiența plastifianților este exprimată mai ales sub forma scăderii temperaturii de vitrifiere sau variația altor proprietăți ca modulul la alungire 100%, duritate (respectiv flexibilitate), flexibilitate la temperaturi joase (5,17,23).

Corelațiile dintre scăderea temperaturii de vitrifiere și modificarea altor proprietăți, obținute de LELCHUCK și SEDLIS (24) sînt un punct de plecare pentru generalizarea noțiunii de eficiență a plastifiantului.

Au fost propuse mai multe teorii pentru a explica scăderea temperaturii de vitrifiere prin plastifiere (25).

Aplicarea conceptului de volum liber la sistemele de polimer-plastifiant, prezintă o încercare de fundamentare teoretică a eficienței plastifianților, luînd în considerare că prin plastifiere se mărește volumul liber, crescînd mobilitatea moleculelor (16,25). Astfel KELLY și DEUCHE (26) exprimă scăderea temperaturii de vitrifiere prin plastifiere în raport cu temperatura de vitrifiere a polimerului și plastifiantului; CHENG și DI MARZIO (27) propun o interpretare matematică în care se poate urmări și influența configurației și conformațiilor moleculelor de plastifiant, iar KANIG (28) încearcă evidențierea a

interacțiunilor polimer-plastifiant în scăderea temperaturii de vitrifiere.

Permanența plastifiantilor este caracteristica ce sintetizează gradul de reținere al proprietăților inițiale, în timpul utilizării în diverse condiții a materialului plastifiat, fiind determinată în special de pierderile de plastifiant.

Pierderile de plastifiant din polimer, implică în principiu trei procese: difuzia către interfață, transferul prin interfață, difuzia de la suprafața materialului. Primul și ultimul proces sînt mai importante, unul sau altul fiind determinant de viteză.

Trei tipuri de pierderi de plastifiant sînt specifice:

- Volatilizarea este procesul prin care plastifiantul este pierdut printr-o suprafață în contact cu aerul; este determinată de presiunea de vapori a plastifiantului, conținutul de plastifiant, tăria interacțiunii polimer-plastifiant cît și de alți factori ca suprafața expusă, timpul de expunere, grosimea probei. Difuzia plastifiantului în faza solidă devine factor important, mai ales la conținuturi mici de plastifiant și peste anumite temperaturi.

- Extracția este procesul prin care plastifiantul este pierdut printr-o suprafață în contact cu un lichid; este influențată de natura chimică a lichidului, solubilitatea plastifiantului în lichid, cantitatea de lichid cu care se află în contact. Dacă lichidul este un solvent foarte bun pentru plastifiant, procesul va fi determinat de difuzia în faza solidă.

- Migrarea este procesul prin care plastifiantul este pierdut printr-o suprafață de contact cu un alt solid, fiind în esență difuzia plastifiantului de la o fază solidă de concentrație mare la una de o concentrație mică. În cazul migrării către un alt polimer, structura chimică a acestuia, respectiv afinitatea lui pentru plastifiant, este un factor important ce influențează migrarea.

În afară acestor caracteristici fundamentale, se mai iau în considerare în legătură cu modul de prelucrare și domeniul de utilizare, și alte proprietăți ale plastifiantilor, respectiv proprietăți ale produselor plastificate, obținute ca:

- stabilitate termică;
- stabilitate la lumină și intemperii;

- să fie incolor și inodor;
- să nu fie toxic;
- insolubilitate în apă;
- proprietăți electrice convenabile;
- compatibilitate cu alți auxiliari (pigmenți, stabilizatori, umpluturi);
- inflamabilitate cât mai mică;
- rezistență la acizi și baze;
- rezistență la ciuperci și mușcături;
- preț convenabil.

CLASIFICAREA plastifianților este făcută după o serie de criterii legate de structura lor, de proprietățile conferite în sistemele polimer-plastifiant, de domeniile de utilizare.

1. Clasificarea cea mai generală împarte plastifianții în PLASTIFIANTI PRIMARI (sau plastifianți solvenți) și PLASTIFIANTI SECUNDARI (nesolvenți, "softeneri"). Plastifianții primari sînt plastifianții cu capacitate bună de solvire a polimerilor, utilizabili și singuri în compoziții. Plastifianții secundari, au o putere de solvire mică, fiind utilizați doar în amestec cu plastifianții primari, pentru realizarea unor proprietăți specifice. Compușii cu compatibilitate redusă, numiți EXTENDERI se adaugă în special pentru reducerea prețului de cost, sînt deseori considerați în clasa plastifianților secundari (6,23).

2. Foarte uzuală este clasificarea plastifianților după constituția chimică: ftalați, fosfați, esteri ai diacizilor liniari, plastifianți epoxidici, plastifianți poliesteri (polimeri), etc.

3. Plastifianții care sînt indivizi chimici bine definiți sînt numiți PLASTIFIANTI SIMPLI (sau monomerici- termen impropriu). Plastifianții obținuți prin polimerizare sau policondensare sînt denumiți PLASTIFIANTI POLIMERI.

4. Marea majoritate a plastifianților sînt PLASTIFIANTI INERTI care nu suferă o modificare chimică în timpul sau după încorporarea în polimer. PLASTIFIANTII CONVERTIBILI (REACTIVI, POLIMERIZABILI) implică o reacție, de obicei o polimerizare în timpul prelucrării, obținându-se proprietăți speciale (6,29,30).

Se mai folosesc și alte variante de clasificare ca plastifianți de uz general, rezistenți la frig, netoxici, neinflamabili, etc. (23,31).

2.2. TEORII ASUPRA PLASTIFIERII POLIMERILOR

Incercările de tratare teoretică a plastifierii, de explicare a interacțiunilor polimer-plastifiant au dus, în decursul a câtorva decenii, la avansarea unor idei și opinii diferite, concretizate prin elaborarea câtorva teorii și mecanisme ale plastifierii la nivel calitativ sau cantitativ.

Principalele concepții legate de acțiunea plastifiantilor se pot diferenția în primul rând prin modul de abordare a fenomenului de plastifiere a polimerilor.

Teoria vîscozității avansată în lucrările lui JONES (32), LEILICH (33) și WURSTLIN (34), consideră că plastifiantul funcționează ca modificador al proprietăților reologice ale polimerilor liniari, vîscozitatea plastifiantului și în special dependența vîscozitate-temperatură fiind factori de primă importanță în plastifiere. S-a remarcat că plastifiantii cu o vîscozitate mai mică conferă flexibilități mai mari și că plastifiantii cu coeficienți termici ai vîscozității mai mici, duc la produse al căror proprietăți mecanice și electrice sînt mai puțin sensibile la variația temperaturii. Teoria vîscozității poate corela comportarea mecanică, fizică sau electrică a polimerului plastifiat cu caracteristicile de vîscozitate ale plastifiantului, în schimb nu oferă posibilități pentru a explica modul de acțiune al plastifiantilor (17).

Aplicarea cunoștințelor de termodinamică, în particular a termodinamicii soluțiilor de polimer, la sistemele de polimer-plastifiant a fost inițiată de FRITH și TUCKETT (35) și DOTY și ZABLE (36). Postulatul fundamental al termodinamicii interacțiunii solvent (plastifiant)-polimer este că formarea unui sistem omogen poate avea loc dacă variația energiei libere este negativă sau zero.

Teoria lui FLORY - HUCINGS (pag. 4) cît și unele dezvoltări ale acesteia /37/ au fost utilizate de o serie de cercetători pentru studiul interacțiunii polimer-plastifiant (36, 38, 39, 40); parametrul de interacțiune χ fiind un criteriu general utilizat pentru aprecierea compatibilității plastifiantilor.

Teoria termodinamică a plastifierii, nu ia în considerare natura și mărimea deviațiilor de la starea ideală, influența structurii componentelor, rezumîndu-se la tratarea fazei inițiale

și finale, respectiv dacă procesul de plastifiere poate avea loc. Pe baza acestei teorii se poate aprecia puterea de solvire sau compatibilitatea maximă a plastifiantilor cu un polimer, dar nu se poate obține nici un fel de date asupra mecanismului plastifierii.

Teoria lubrifierii propusă de un grup de autori (41-45) consideră că plastifiantul acționează ca un lubrifiant, pentru a reduce fricțiunile dintre lanțurile macromoleculare. Această explicație s-a dovedit însă foarte curînd prea simplistă.

Un mecanism al plastifierii mai general acceptat, are la bază teoria gelului, care s-a conturat începînd cu concepțiile lui MANFRED și OBRIST (46) încă în 1927 și s-a fundamentat mai ales datorită lucrărilor lui A.K.DOOLITTLE (47, 48, 49, 6, 15).

Teoria gelului consideră că rigiditatea unui material neplastifiat este datorată unei structuri tridimensionale, de tip fagure sau gel, realizată prin existența unor legături între macromolecule. Plastifierea reduce aceste interacțiuni polimer-polimer, rezultînd o micșorare a rigidității structurii și posibilitatea unei deformări mai ușoare.

Ideea existenței unor "centrii activi" ca puncte unde se localizează forțele internacromoleculare și unde acționează moleculele plastifiantului stă la baza teoriilor avansate de DOOLITTLE și JURKOV (50).

Pe baza teoriei gelului și a teoriei mecanistice a solvării A.K.DOOLITTLE emite o teorie mecanistică a plastifierii polimerilor bazată pe următoarele postulate (5) :

- Existența centrilor activi, ca localizare a forțelor polimer-polimer și polimer-plastifiant.

- Procesul de solvire se realizează prin mascarea centrilor activi ale polimerului de către moleculele de solvent (plastifiant), în timp ce datorită forțelor internacromoleculare există o tendință de refacere a legăturilor polimer-polimer, un proces de agregare.

- Existența unor echilibre dinamice între fenomenele de solvire-desolvire și agregare-deagregare.

Forțele de interacțiune dintre macromolecule sau dintre polimer și plastifiant, sînt relativ slabe.

Natura forțelor de interacțiune depinde de structura

polimerului și plastifiantului. Astfel aceste forțe pot fi forțe Van de Waals, dipol-dipol, forțe de inducție, legături de hidrogen (5).

Conform concepției lui DOODITTLE, influența temperaturii asupra plastifierii polimerilor se datorează dependenței de temperatură a : atracției dintre lanțurile macromoleculare, a mobilității plastifiantilor și a puterii de solvare. Rolul "centrilor activi" se reflectă și în dependența eficienței plastifierii de numărul moleculelor de plastifiant (16,50).

Practica plastifierii a evidențiat o serie de regularități și corelații, dintre structura plastifiantilor și proprietățile lor de plastifiere. Căutarea unor explicații valabile pentru aceste corelații, a stat în atenția multor cercetători (51 - 57). Astfel, pentru explicarea efectului greutatei moleculare a plastifiantilor asupra plastifierii, s-a avansat ideea rolului suprafeței superficiale a moleculei plastifiantului în mecanismul plastifierii (53). Polaritatea moleculei, respectiv raportul dintre grupele polare și nepolare din molecula plastifiantului, sînt considerați ca factori ce determină proprietățile de plastifiere (54,55). De asemenea, mobilitatea și flexibilitatea structurii moleculare a plastifiantului influențează penetrarea plastifiantului în polimer și este în strînsă corelație cu eficiența acestuia (58,60).

Cu tot volumul mare de date experimentale care au permis stabilirea unor dependențe destul de riguroase între diverși parametri structurali ai plastifiantilor și proprietățile lor de plastifiere (vezi pag. 14) nu se poate face o încadrare unitară a acestor corelații în teoriile propuse pentru elucidarea fenomenului plastifierii.

Natura chimică și structura polimerului sînt factori importanți ce determină interacțiunile polimer-plastifiant. În afară de constituția chimică și de structura fundamentală a polimerului (ex. linear, ramificat, ușor ramificat sau reticulat) intră în discuție și alte aspecte structurale.

Existența în unii polimeri atât a unor domenii de structură ordonată cît și neordonată (amorfă) s-a dovedit a fi deosebit de importantă pentru fenomenul plastifierii. Au fost propuse structuri de tipul celei avansate de teoria gelului în care structura tridimensională are la bază zonele cristaline (cristalitele) din polimer (61). Astăzi este în general acceptată ideea

unei structuri de tip rețea- "network structure" în care cristalitetele au rolul de zone de ramificare pentru sisteme polimerice plastificate ca poli (clorura de vinil) (62,63,16).

Plastifianții vor acționa diferit în zonele amorse și cele cristaline, penetrarea zonelor de structură ordonată fiind mai dificilă și accesibilă doar plastifianților cu putere mare de solvare (63,5). Pe de altă parte s-a arătat că plastifianții cu o structură moleculară mai flexibilă, alungită, sînt mai eficienți în penetrarea structurii polimerului decît cei compacți (58,59,27).

În ultimii ani s-a arătat că plastifierea depinde și de nivele de structură superioară celor de tipul cristalitelor. Influența greutății moleculare a polimerului, a structurii superficiale a particulelor, a porozității, a compoziției granulometrice au fost explicate prin posibilitatea acțiunii plastifianților asupra unor structuri supramoleculare de tipul unor agregate structurale. S-a propus un mecanism de plastifiere intra- și interstructurală sau intra- și interfibrilară, conform căreia o parte din plastifiant acționează la nivel molecular (plastifierea intra-structurală) în timp ce o altă parte afectează numai mobilitatea formațiilor structurale (27,64-67).

Interacțiunea polimer-plastifiant este deci un complex de diferite procese ce se petrec la nivel molecular, la nivelul structurilor de tip cristalin și la nivele mai înalte de structură, procese influențate de un număr foarte mare de factori. Stadiul actual al cunoștințelor teoretice asupra plastifierii, nu permite o interpretare și o înțelegere a acestui interesant fenomen, care să poată fi considerată satisfăcătoare și din punct de vedere cantitativ.

2.3. PLASTIFIEREA EXTERNA A POLI (CLORURII DE VINIL)

Majoritatea producției de plastifianți este utilizată în plastifierea poli (cloruri de vinil), polimer cu pondere deosebită în industria materialelor plastice. Poli (clorura de vinil) plastifiată la rîndul ei, reprezintă peste 60% din consumul total de poli (clorură de vinil)

Greutățile de la începuturile prelucrării poli (clorurii de vinil) au fost legate în special de rigiditatea polimerului, instabilitatea sa la temperaturi ridicate, la care prelucrarea era posibilă și de insolubilitatea în solvenții uzuali. Utilizarea plastifianților și a stabilizatorilor termici, au fost cei doi factori determinanți, care au permis o dezvoltare industrială vertiginosă a poli (clorurii de vinil) începînd cu anii celui de-al doilea război mondial.

Primii plastifianți folosiți pentru poli (clorura de vinil) au fost tricresilfosfatul și dibutilftalatul; plastifianții utilizați astăzi sînt rezultatul testării empirice a mii de substanțe, dintre care au fost alese acelea care au întrunit cele mai multe din proprietățile necesare unui plastifiant sau care conferă proprietățile dorite pentru o anumită utilizare.

Plastifianții realizați astăzi la nivel industrial folosiți individual sau în buchet, permit obținerea unor produse de poli (clorură de vinil) cu flexibilitatea dorită, într-o gamă largă de proprietăți ușor realizabile de un prelucrător avizat. În același timp însă se păstrează o intensă preocupare pe plan mondial, pentru obținerea unor noi plastifianți, cu proprietăți speciale pentru domenii specifice de aplicare (11).

2.3.1. Particularități ale plastifierii poli- (clorurii de vinil)

Posibilitățile de plastifiere ale poli (clorurii de vinil) sînt strîns legate de proprietățile specifice ale polimerului: caracteristicile structurale, gradul de polimerizare și polidispersia, morfologia polimerului, cantitatea și natura auxiliarelor folosiți la sinteză și prelucrare. Cunoașterea acestor aspecte este din păcate încă deschisă unor interpretări și propuneri diferite (16).

Poli (clorura de vinil) este un polimer în esență liniar cu o structură de tip cap la coadă. Neregularitățile în structura lanțului macromolecular sînt mai ales ramificații ale acestuia cît și eventuale structuri cap la cap, iar grupele terminale conțin duble legături, resturi de inițiatori dar și resturi de emulgatori (29).

Poli (clorura de vinil) nu este un polimer complet amorf, gradul de cristalinitate al polimerului convențional fiind în jur de 10% (64). Modelul general acceptat pentru structura cristalină a poli (clorurii de vinil) este cel propus de NATTA și CORRADINI (63), care are la bază existența unor secvențe sindiotactice.

Greutatea moleculară medie, exprimată în Europa pentru poli (clorura de vinil) prin \bar{M}_w și polidispersia sînt determinate în mare măsură de condițiile de polimerizare.

Relațiile dintre variația proprietăților specifice și modificările caracteristicilor structurale arătate mai sus nu fost relativ puțin studiate, mai ales în raport cu importanța practică a poli (clorurii de vinil). Astfel s-a stabilit că în general stabilitatea termică, utit de critică la acest polimer, este strîns legată de existența neregularităților de structură, ca puncte labile care pot declanșa sau favoriza degradarea prin dehidroclorurare a poli (clorurii de vinil).

Prelucrabilitatea, proprietățile mecanice și termice, caracteristicile de interacțiune plastifiant-polimer, sînt influențate de greutatea moleculară medie, polidispersia și cristalinitatea polimerului (29).

Structura poli (clorurii de vinil) cu atomi de clor la fiecare al doilea atom de carbon, determină existența unor puternice legături dipol, care au un rol preponderent față de alte forțe de interacțiune. Învingerea acestor forțe inter- și intra-macromoleculare necesită plastifianți cu grupe polare, cei mai uzuali fiind plastifianții de tip ester.

Formații structurale supramoleculare pot apare datorită reünirii macromoleculilor ca urmare a forțelor dipol intermacromoleculare (63, 69) a existenței zonelor cristaline (62) sau a unor formații structurale de nivel mai înalt (10).

Rolul formațiilor structurale supramoleculare este deosebit de important și constituie obiectul unor studii recente

asupra plastifierii poli (clorurii de vinil) și care tratează fenomenul plastifierii în contextul existenței a 2 tipuri de plastifiere: moleculară și structurală (27,64,70,71).

Funcție de procedeu de polimerizare se obțin sorturi de poli (clorură de vinil) ce diferă prin greutate moleculară medie, polidispersie, puritate, dar și printr-o serie de caracteristici legate de morfologia polimerului: mărimea, forma și caracteristicile superficiale ale particulelor de polimer, compoziția granulometrică.

Pe lângă deosebirile cunoscute între poli (clorura de vinil) obținută prin polimerizare în suspensie, emulsie sau în bloc, chiar în cazul unor polimeri obținuți printr-un procedeu anumit și în condiții similare, nu este posibilă realizarea unei poli (cloruri de vinil) cu caracteristicile specifice riguros reproductibile (29). Este astfel neapărat necesar efectuarea testării pe același lot de poli (clorură de vinil) pentru a evita rezultate neconcludente sau chiar eronate.

2.3.2. Influența structurii plastifiantilor asupra proprietăților poli (clorurii de vinil) plastificate

Rezultatele obținute la evaluarea interacțiunii poli (clorură de vinil) - plastifiant și a proprietăților polimerului plastifiat sînt interesante din punct de vedere teoretic pentru obținerea unor rezultate, care să permită aprecierea proprietăților de plastifiant a produselor utilizabile în acest scop. Utilitatea practică apare în furnizarea datelor necesare realizării în condiții optime a prelucrării polimerului plastifiat cît și elaborării unor recepturi, care să se proteze la condițiile stabilite de prelucrare și să ducă la obținerea unui produs finit cu proprietățile dorite.

Datele experimentale numeroase în legătură cu efectul plastifiantilor asupra caracteristicilor de prelucrare, cît și a proprietăților specifice ale poli (clorurii de vinil) plastificate, permit o apreciere calitativă, mai rar cantitativă, a efectului structurii plastifiantului asupra acestor caracteristici și proprietăți. Corelațiile stabilite, acoperă însă doar parțial, rezultatele experimentate cunoscute și deseori fundamentarea teoretică este insuficientă.

În afară de criteriile fundamentale, ce caracterizează un plastifiant: compatibilitatea, eficiența și permanența, relațiile structură-proprietăți pot fi semnificative și pentru alte proprietăți ce reflectă modificările specifice obținute prin plastifiere ca: unele proprietăți mecanice, proprietățile electrice, comportarea la temperaturi joase și înalte, stabilitatea termică sau reologia pastelor.

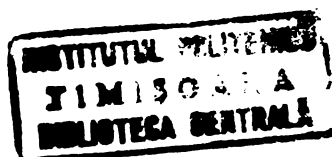
Criteriile structurale generale, prin care se caracterizează de obicei plastifianții, sînt: clasa de compuși din care fac parte, greutatea moleculară, polaritatea, aromaticitatea, linearitatea (sau gradul de ramificare) (17, 23, 72).

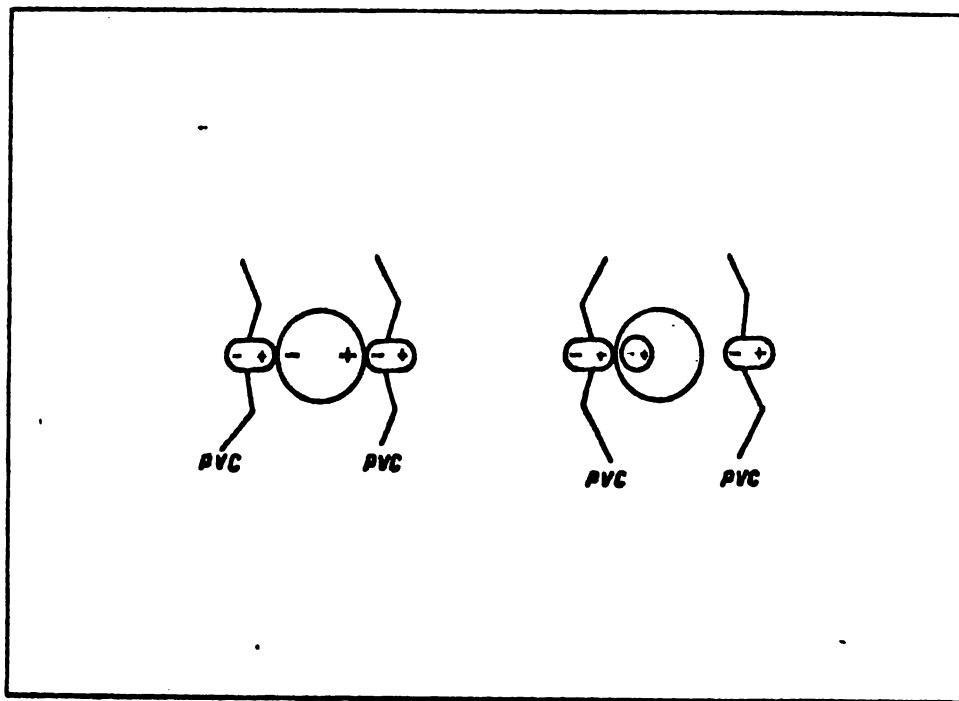
Compatibilitatea plastifiantului cu polimerul, este apreciată prin proprietățile de dizolvare și gelifiere. O capacitate de dizolvare mică a plastifiantului, duce la o rapidă exudare a acestuia din polimer și la o generală înrăutățire a proprietăților. Caracteristicile de gelifiere, arată în mod direct, ușurința de prelucrare a sistemelor poli (clorură de vinil) - plastifiant.

Există o serie de date comparative asupra proprietăților de dizolvare și gelifiere (72-78, 20), pe baza cărora s-au încercat și corelări cantitative între aceste proprietăți și structura plastifianților (55, 72).

Polaritatea moleculei de plastifiant, este determinantă pentru posibilitatea interacțiunii plastifiantului cu polimerul prin legături dipol, care sînt caracteristice pentru poli (clorura de vinil). Astfel constanta dielectrică a plastifianților primari și secundari, este între 3,8-8,2; în afară acestui domeniu compatibilitatea este foarte limitată (79). Grupurile polare care conferă cele mai bune proprietăți de compatibilitate, sînt gruparea esterică și epoxidică (23).

LEUCHS (54) și WURSTLIN și KLEIN (19) tratează interacțiunea polară a poli (clorurii de vinil) cu plastifianții în raport cu proporția și influența părților polare din molecula plastifiantului. LEUCHS a propus pentru molecule aromatice, polarizabile, de tipul esterilor ftalici, un mecanism de plastifiere tip "hinge" (balană), iar pentru compuși cu polaritate mai mare și cu o compatibilitate mai mare (fosfați) o plastifiere de tip "screen" (ecran) :





tip balama

tip ecran

Figura 1. Schema plastifierii poli (clorurii de vinil) prin interacțiunea dipolilor.

Aceste reprezentări sînt destul de simple dar intuitive.

VAN VEERSEN și MEULENBERG (55,72) au efectuat o tentativă de a defini raportul grupe nepolare / grupe polare (AP/P) ca și caracteristică structurală a moleculei de plastifiant, care să descrie corelațiile structură-proprietăți. Existența unei corelații între raportul grupe nepolare și polare și puterea de dizolvare a plastifiantului a fost dovedită pentru serii de plastifianți de structură similară, ca de exemplu n-alkil-ftalații.

La o generalizare, acest mod de abordare s-a dovedit a fi neconcludent, în cazul unor variații structurale ce nu afectează raportul grupelor nepolare și polare, ca de exemplu la izomerii cu esterii o-, m-, p-ftalici sau esterii cu alcooli normali și ramificați (fig.2) (80).

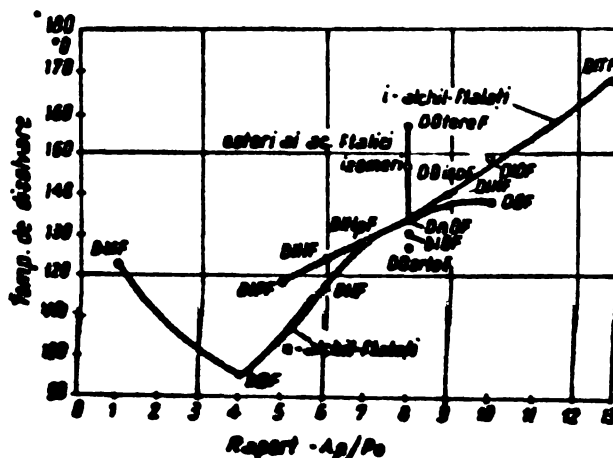


Figura 2. Variația temperaturii de dizolvare în funcție de raportul grupe nepolare și polare pentru n-alkil-o-ftalaților, i-alkil-o-ftalaților și a orto-izomerilor ftalaților.

De asemenea, în seria unor esteri ai diacizilor alifatici la o variație a distanței între grupările esterice sau în raport cu seria esterilor unor dioli cu acizi monocarboxilici s-au evidențiat diferențe specifice, funcție de aceste variații în structura moleculei (55).

Tratarea termodinamică a interacțiunii polimer-plastifiant, respectiv termodinamica compatibilității plastifiantului (pag. 8) nu oferă posibilități de evaluare a efectului structurii chimice a plastifiantului sau polimerului, astfel încât corelațiile cunoscute au un caracter preponderent descriptiv.

Eficiența plastifianților pentru poli (clorura de vinil) este de obicei exprimată în raport cu caracteristicile de duritate și modul de elasticitate (ex. modul la alungire 100%) și uneori prin proprietăți de temperaturi joase (17).

Relațiile dintre structura plastifiantului și eficiența sa, au făcut obiectul unor cercetări sistematice, existând și câteva încercări de corelare (16,17).

Influența greutateii moleculare a plastifiantului, respectiv a concentrației sale molare asupra eficienței a fost observată încă de JURKOV, care a propus o relație ce exprimă scăderea temperaturii de vitrifiere a polimerului prin plastifiere, funcție de numărul de molecule de plastifiant (50).

Teoria lui JURKOV nu ține cont de alte aspecte structurale decât mărimea moleculei, dar este un fapt cunoscut că eficiența plastifianților este influențată și de structura lor chimică. Pe de altă parte, dependența eficienței de greutatea moleculară a fost explicată și în legătură cu suprafața specifică, respectiv cu forma molecului de plastifiant (53). Plastifianții cu greutate moleculară mai mică, sînt mai eficienți, considerați în % greutate, aria superficială fiind mai mare. Comparînd acțiunea plastifianților în procente molare, cei cu greutate moleculară mai mare vor avea aria superficială mai mare și vor apărea mai eficienți.

Regularități interesante și destul de constante au fost stabilite între anumiți parametri structurali ai plastifianților și proprietățile acestora. Astfel, în cazul plastifianților de tip ester, creșterea lungimii lanțului alifatic reflectă influența greutății moleculare descrisă mai sus (8).

353011
Dulap 122 Lit G

Ramificarea lanțului alchilic, în cazul plastifiantilor de tip ester și poliester, duce la micșorarea eficienței (82,83,84).

Efectul este cu atât mai pronunțat, cu cât ramificarea este mai apropiată de gruparea esterică.

În cazul diesterilor alifatici și a poliesterilor alifatici, eficiența scade la structurile cu grupările esterice mai apropiate (55,56,81).

Structurile cu un caracter aromatic, implică în general o eficiență mai scăzută (4,23).

Efectul de separare a lanțurilor macromoleculare, de pătrundere în structura polimerului, cât și caracterul structurii tridimensionale a polimerului plastifiat, pot oferi unele explicații asupra dependențelor observate între eficiența și structura plastifiantilor.

Încercările de interpretare a eficienței plastifiantilor funcție de mobilitatea internă a moleculei plastifiantului, au avut ca punct de plecare relația dintre viscozitatea plastifiantilor și eficiența acestora (32). Este un fapt general constatat că plastifiantii cu viscozitate mică dau produse cu duritate scăzută, modul de elasticitate mic și cu bune proprietăți la temperaturi joase. Acest aspect este tratat astăzi în contextul mobilității structurale în sistemele de poli (clorură de vinil) plastificate (60,85,86) și pe baza conceptului de volum liber, prin plastifiere, având loc o creștere a volumului liber al sistemului (pag. 6).

În relațiile dintre proprietățile de permanență și atenuare a plastifiantului, trebuie luată în considerare în special viteză de pierdere a plastifiantului prin difuzie, într-o suprafață sau prin faza solidă (pag. 6). Astfel, de exemplu, pierderile prin volatilizare, depind atât de presiunea de vapori a plastifiantului cât și de compatibilitatea cu polimerul. Întrucât, presiunea de vapori este determinată mai ales de greutatea moleculară, rezultă că optimalul de structură a unui plastifiant cu pierderi mici prin volatilizare, trebuie să combine o greutate moleculară mare, cu o compatibilitate suficient de bună. De asemenea, viscozitatea proprie a plastifiantului influențează puternic proprietățile de permanență, în contextul vitezei de difuzie. Plastifiantii cu viscozitate mică au proprietăți de permanență mai slabe, observându-se astfel, în general, la acești termeni, o eficiență plastifiantilor, care este în funcție de proprietățile lor de

extracție și migrare.

În cazul pierderilor prin extracție sau migrare, un factor important este natura chimică a lichidului sau solidului spre care are loc pierderea de plastifiant, astfel că o influență importantă o are caracterul mai mult sau mai puțin polar al moleculei de plastifiant. Astfel, o creștere a polarității într-o serie de plastifianți cu structură similară, de exemplu alchilftalații, va duce la o creștere a pierderilor prin extracție în medii polare și apoase și la o micșorare a acestora în medii nepoloase, în timp ce la creșterea greutatei moleculare se observă o scădere a pierderilor în orice fel de mediu. Creșterea polarității la termenii inferiori ai seriei (ex. dibutil-ftalat) determină o rezistență bună la produse hidrocarbonate, cu toată greutatea moleculară relativ mică (17).

În cazul diesterilor alifatici, polaritatea este localizată la grupele esterice din moleculă, spre deosebire de esterii ftalici, unde nucleul aromatic produce o delocalizare și o extindere a polarității. Această diferență este reflectată și în faptul că în cazul diesterilor alifatici, termenii inferiori sunt volatili și ușor extractibili, atât în medii nepolare cât și apoase, în timp ce esterii cu greutatea moleculară mare au o volatilitate și rezistență la medii apoase bună, dar slabă la medii organice.

Plastifianții de tip fosfat care au o polaritate ridicată au o rezistență foarte bună la uleiuri și hidrocarburi, dar slabă la medii apoase chiar și la greutăți moleculare mari.

Alt caz semnificativ este grupa plastifianților polimeri (poliesteri), care au o greutate moleculară în general ajun de mare încât proprietățile de permanență sunt foarte bune, fiind afectate mai puțin de alte caracteristici structurale.

Influența structurii plastifiantului asupra proprietăților mecanice, dintre care unele sunt folosite și pentru exprimarea eficienței, este exemplificată în figura 3 pentru câteva clase de plastifianți (17).

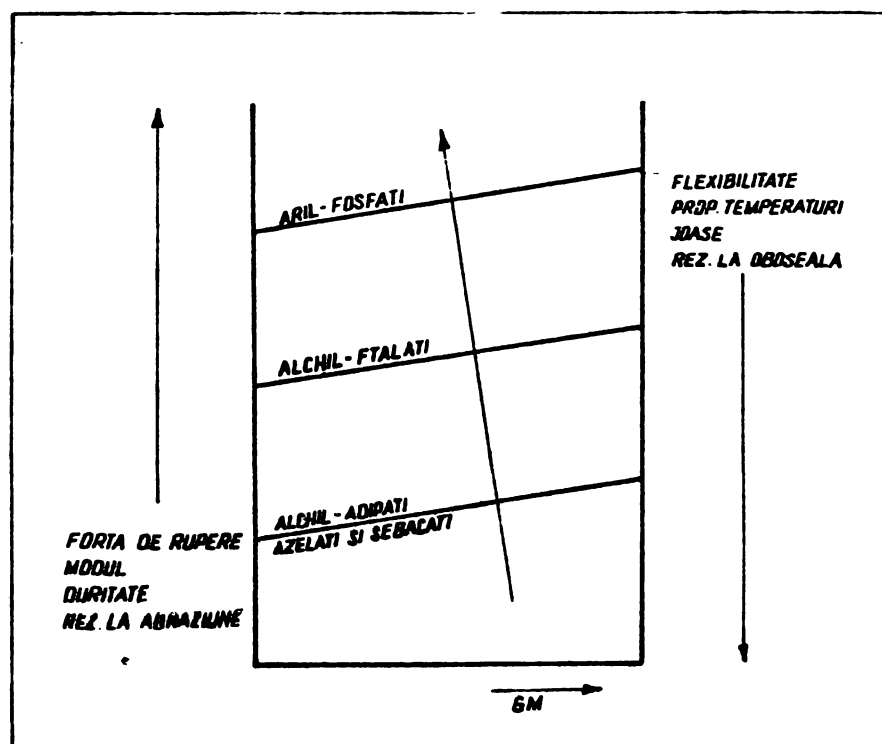


Figura 3. Influența structurii plastifiantului asupra proprietăților fizico-mecanice a polimerului plastifiat.

Polaritatea foarte mare a fosfaților le conferă ca plasticizatori efectul cel mai slab, dar și cel mai slab efect de modificare a proprietăților mecanice. Explicația mecanistică constă în teoria interacțiunii plastifiant-polimer, astfel încât cu tot efectul de separare și ecranare a lanțurilor macromoleculare, structura și mulți mulți polimer-plastifiant este destul de rigidă.

Cu scăderea polarității în seria fosfați-esteri, efectul plasticizant se micșorează puternic de solvare, dar și efectul de modificare a proprietăților mecanice ale polimerului sînt și mai slab.

Proprietățile electrice ale poli(olefinelor și vinililor) sînt slab modificate prin plastifiere. Rezistivitatea de volum a poli(olefinelor și vinililor) este foarte mare, deoarece sînt izolatori foarte buni, efectul fiind și mai slab de plasticizare și mai slab de modificare a viscozității și altele de rezistivitatea de volum a sistemului plasticizat. Deși plasticizantii sînt puși în polimeri reduc mai mult rezistivitatea de volum a poli(olefinelor și vinililor) decât plasticizantii polari (fosfați, ftalați, adipici) datorită faptului că un plastifiant mai puțin polar permite o mișcare mai ușoară a lanțurilor libere și a grupurilor funcționale, creșterea mobilității sistemului prin plastifiere, care poate să conducă la apariția unor fenomene de conducivitate în polimeri (17, 21, 23).

Efectul plastifiantului asupra proprietăților dielectrice a poli(clorurii de vinil) este legat de efectele de polarizare dipolară a polimerului, constanta dielectrică și factorul de pierderi fiind dependente de temperatură și frecvență.

Scăderea rigidității dielectrice ca efect al plastifierii este relativ mică.

Este un fapt experimental constatat (87,89), că proprietățile electrice ale plastifiantului ca atare nu permit o apreciere satisfăcătoare a proprietăților electrice obținute în produsele de poli(clorură de vinil) plastificate.

Proprietățile de temperaturi joase ale plastifiantilor se pot lega de celelalte proprietăți de eficiență, proprietățile bune de temperaturi joase fiind caracteristice plastifiantilor cu viscozitate mică.

Plastifiantii utilizați pentru serviciu la temperaturi înalte sînt cei cu proprietăți foarte bune de permanență, deci cu greutate moleculară mare și cu o stabilitate termică proprie corespunzătoare.

Stabilitatea termică a poli(clorurii de vinil) plastificate este influențată și de stabilitatea proprie a plastifiantilor (90,91,92), dar în general, efectul stabilizatorilor termici și de lumină este determinant. Cazul special al plastifiantilor epoxidici-plastifianti care au și funcțiune de stabilizare, este tratat în capitolul 3.2.

Complexitatea sistemelor de poli(clorură de vinil) plastificate, marea varietate de sorturi de polimer și auxiliari de prelucrare utilizați, cît și inexactitatea cunoștințelor despre modul lor intim de acțiune, au dus la elaborarea unor proceduri de testare la nivel de laborator, cu scopul de a furniza datele necesare asupra posibilităților de prelucrare, cît și a proprietăților ce se pot obține cu diverse recepturi.

Evaluarea plastifiantilor pentru poli(clorura de vinil) se bazează pe o serie de teste și metode dintre care majoritatea sînt acoperite de standarde și specificații naționale și internaționale (cap.7 și anexa)

3. PLASTIFIANTI EPOXIDICI

Compușii epoxidici prezintă un interes industrial notabil, ce acoperă un domeniu larg de la petrochimia de bază, monomeri pentru polieteri, intermediari pentru sinteza glicolilor, la intermediari pentru compuși speciali, coloranți, produse farmaceutice și la întreaga gamă a produșilor aferenți rășinilor epoxidice.

În cadrul acestei producții industriale în continuă diversificare, compușii epoxidici, utilizați ca plastifianți și stabilizatori pentru materiale plastice, au o pondere importantă. Plastifianții epoxidici au fost introduși în practica prelucrării poli(clorurii de vinil) și a copolimerilor clorurii de vinil în jurul anului 1950. Importanța lor a crescut an cu an, datorită proprietăților speciale legate de dubla funcțiune a acestor compuși, de plastifianți și de stabilizatori, astfel că, producția mondială a plastifianților și stabilizatorilor epoxidici se situează la nivelul a zeci de milioane de tone pe an (93).

Utilizările principale sînt în domeniul poli(clorurii de vinil) și copolimerilor vinilici, dar și la alți polimeri ca nitroceluloza, cauciuc, la stabilizarea clorparafinelor, a unor lubrefianți, la modificarea rășinilor epoxidice (93,95).

Termenul de "PLASTIFIANTI EPOXIDATI" prin care sînt reuși derivații epoxidici utilizați ca plastifianți, este relativ încetășenit în literatura de limba română, fiind probabil împrumutat greșit din textele franceze (Resines/plastifiantes/ époxides și nu -époxydes). Denumirea de "plastifiant epoxidat" este atacabilă, pe de o parte prin faptul că nu corespunde terminologiei internaționale, (Epoxy Weichmacher, EpoxyPlasticizer, Plastifiant Epoxy), pe de altă parte, prin legarea termenului "epoxidat" de cel de "plastifiant". Astfel, este fără îndoială corectă utilizarea termenului "epoxidat" legat de substratul inițial, ca de exemplu "ulei de soia epoxidat" "trigliceride epoxidate" sau "esteri ai acizilor grași epoxidați". În celelalte cazuri, cînd nu se mai face referință la substratul inițial nesaturat, de exemplu "epoxistearat de octil", se renunță la acest termen.

In această ordine de idei, denumirea de "PLASTIFIANTI EPOXIDATI", dacă nu este considerată chiar improprie, în orice caz, nu este fericită.

Din motivele expuse mai sus, dar și pentru a menține o terminologie unitară (vezi rășini epoxidice /epoxi/), în prezenta lucrare, s-a preferat folosirea termenului de "PLASTIFIANTI EPOXIDICI" (cu alternativa "plastifianți epoxi").

Principalii compuși epoxidici, propuși pentru a fi utilizați ca plastifianți și stabilizatori, sînt menționați în tabelul 1. Efectele de plastifiere și stabilizare sînt determinate de aspecte structurale și nu se manifestă întotdeauna evidențiat împreună.

Din numărul relativ mare de derivați epoxidici sintetizați și testați, numai două grupe^{de} compuși au ajuns la o producție industrială importantă: uleiurile vegetale epoxidate și esterii acizilor grași epoxidați.

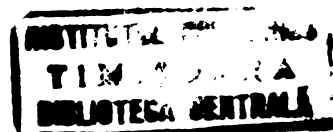
Tabela 1

Compuși epoxidici-plastifianți și stabilizatori pentru
poli (clorura de vinil)

PRODUSUL	PROPRIETATI DE		REF. BIBLIOGR.
	PLASTIFIANT	STABILIZATOR	
1	2	3	4
<u>A. HIDROCARBURI EPOXIDATE</u>			
Epoxietilbenzeni	-	DA	(96)
Epoxiciclodecani	DA	DA	(97)
Aduct al 3,4 epoxi-butenei	-	DA	(98)
<u>B. EPOXI ALCOOLI</u>			
Alcooli grași epoxidați	-	DA	(99)
<u>C. EPOXI ETERI</u>			
Glicidileteri și poli- glicidileteri	-	DA	(100-103)
Glicidileteri esteri	-	DA	(104)
<u>D. EPOXI-ACIZI SI SARURI</u>			
Săruri ale acidului epoxi- stearic	-	DA	(105-107)
Săruri ale acidului vernolic (epoxioleic)	-	DA	(108)
Săruri ale acidului epoxi- succinic	-	DA	(109)
Acizi grași epoxidați	-	DA	(99)
Acizi grași epoxidați	DA	DA	(110)
<u>E. EPOXI ESTERI</u>			
<u>Esteri ai epoxialcoolilor</u>			
-esteri epoxidici ai acidu- lui butantricarboxilic	DA	DA	(111)
-bis(2,3 -epoxibutil)-oxalat, -maleat, -adipat	-	DA	(112)
-esteri ai alcoolilor grași epoxidați	DA	DA	(113)

1	2	3	4
-epoxiisobutil-acetat	-	DA	(114)
-bis(2,3-epoxibutil)-ftalat; butil-,2,3-epoxibutilftalat	DA	DA	(115)
-2 etil-2,3-epoxihexil-acetat, -benzoat, -adipat, -ftalat		DA	(116)
-3,4-epoxiciclohexilmetil - octoat, -benzoat, -palmitat	DA	DA	(117)
-esteri 2,3-epoxialchilsuccinici	DA	DA	(118)
<u>Esteri ai epoxiacizilor</u>			
-esteri ai acizilor grași epoxidați	DA	DA	(119-124)
-epoxihexahidroftalați (esteri ai acidului 4,5-epoxiciclohexan -1,2-dicarboxilic, 4,5-epoxi tetrahidroftalați)	DA	DA	(125-127)
-esteri vinilici și alilici ai epoxiacizilor	DA	DA	(128)
-alcoxi-epoxistearați	-	DA	(129)
-esteri ai acidului 5,6-epoxibi- ciclo(2,2,1-)heptan-2,3-dicar- boxilic	DA	DA	(117, 130, 131)
-gliceride naturale epoxidate (uleiuri vegetale epoxidate)	DA	DA	
-ulei de soia epoxidat			(119, 121, 132, 133)
-ulei de in epoxidat			(134, 135)
-ulei de fl.soarelui epoxidat			(136, 137)
-ulei de ricin epoxidat			(136, 138, 139)
-alte			(136, 139, 140)
-derivați acetilați ai gliceridelor epoxidate	DA	DA	(138, 141-144)
-esteri epoxidici micști ai poliolilor cu acizi saturați și nesaturați	DA	DA	(145-147)
-esteri epodixici ai aducțiilor cu anhidridă maleică a acizilor grași	DA	DA	(148-150)

1.	2	3	4
-poliesteri epoxidici	DA	DA	(151-154)
<u>Esteri și epoxialcoolilor cu epoxiacizi</u>			
-epoxialchil-epoxihexahidroftalați	DA	DA	(116)
-esteri epoxialchilici ai acizilor grași epoxidați	DA	DA	(155-157)
<u>F. ALTI PLASTIFIANTI SI STABILIZATORI EPOXIDICI</u>			
Epoxinitrili	-	DA	(158)
Epoxiesteri ai acizilor sulfonici	-	DA	(159)
Epoxialchil fosfiți și fosfonați	-	DA	(160, 161)
Epoxisuccinați de dialchilstaniu	-	DA	(162)
Epoxialchilsuccinați de dialchilstaniu	-	DA	(163)



3.1. SINTEZA PLASTIFIANTILOR EPOXIDICI

3.1.1. Metode de obținere a compușilor epoxidici

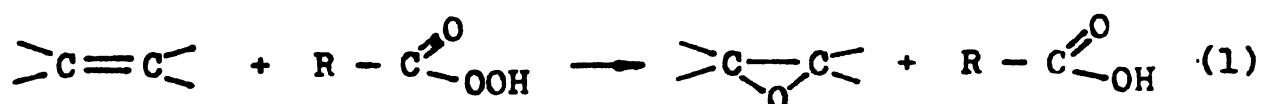
Sînt cunoscute următoarele procedee pentru sinteza derivaților epoxidici:

- a) dehidrohalogenarea 1,2-halohidrinelor
- b) epoxidarea compușilor nesaturați
- c) din reacții de condensare ale unor compuși carbonilici
- d) din alți epoxizi
- e) alte metode de importanță minoră

Epoxidarea compușilor nesaturați este procedeul cu pondere cea mai mare. Agenții de epoxidare utilizați sînt: peracizii organici, peroxidul de hidrogen, hidroperoxizii și oxigenul molecular.

Epoxidarea cu peracizi organici.

Obținerea epoxizilor prin reacția compușilor nesaturați cu peracizii organici a fost realizată pentru prima dată de N. Prilechajew (164), fiind amplu prezentată în lucrările lui D. SWERN (165-167), ca și în alte lucrări de sinteză (168,169) :



Un număr mare de compuși nesaturați au fost epoxidați în diferite condiții de reacție cu peracizi ca: acidul perbenzoic, acidul peracetic, acid m-clorbenzoic, acid perftalic etc. Cel mai utilizat la nivel industrial este acidul peracetic, din considerente de preț, greutate echivalentă mică, eficiență mare de epoxidare și stabilitate bună la temperatură ambientă (93,168).

În afară epoxidărilor cu peracizi organici ca atare (peracizi preformați) este mult utilizată și epoxidarea cu peracizi formați "in situ".

Epoxidările "in situ" implică formarea peracidului din acidul respectiv (acid acetic sau acid formic) și peroxid de hidrogen (30-50%) (ec. /2 a/) în prezența compusului nesaturat ce se epoxidează (ec. /2b/), peracidul fiind consumat pe măsură ce se formează.



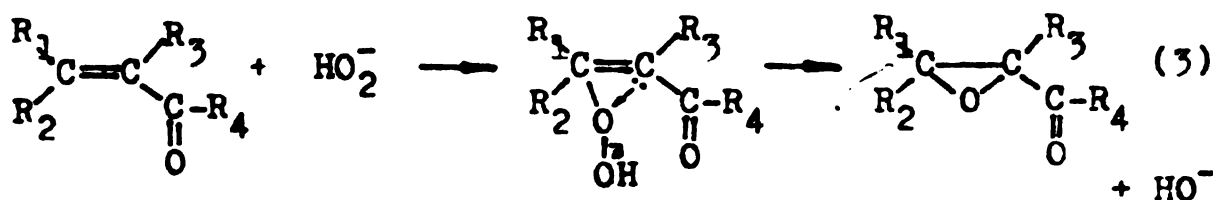
Avantajele epoxidărilor "in situ" sînt legate de eliminarea obținerii separate a peracidului, a pericolului pierderilor de oxigen activ sau de explozie ca urmare a descompunerilor. De asemenea cantitățile mici de acid carboxilic necesar minimizează reacțiile de deschidere de ciclu (93).

Epoxidările cu peracizi organici decurg cu randamente bune la substraturi nesaturate, nesubstituite sau substituite cu grupe donoare de electroni, care măresc viteza procesului. Compuși nesaturați cu substituenți atrăgători de electroni se epoxidează foarte greu sau de loc (169,170).

În general selectivitatea epoxidării este afectată de reacții secundare de deschidere de ciclu, datorate mai ales mediului acid.

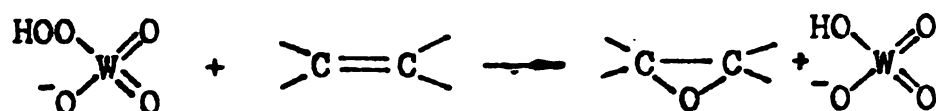
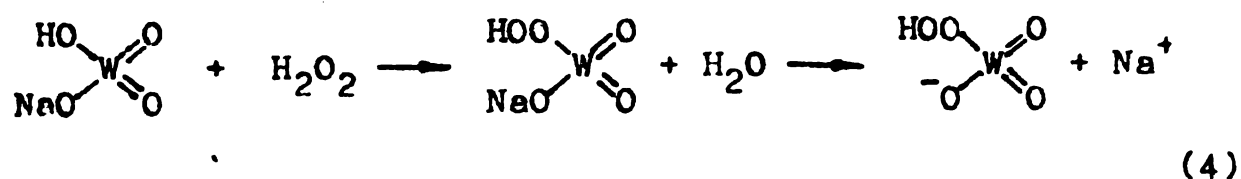
Epoxidarea cu peroxid de hidrogen în mediu apos.

Epoxidările cu peroxid de hidrogen (în general de 30%) în mediu apos, se execută la un pH de 7-11; în absența mediului bazic selectivitatea fiind foarte mică. Selectivitatea procesului este satisfăcătoare doar în cazul legăturilor duble, vecine cu grupe atrăgătoare de electroni :



Sensibilitatea condițiilor operatorii (control de pH, separarea epoxidului), problema solubilității în mediul apos și selectivitatea mică în majoritatea cazurilor limitează utilizarea acestei metode.

Epoxidările cu peroxid de hidrogen în prezența unor cantități catalitice de compuși ai elementelor tranziționale (în special wolfram și molibden), în mediu acid sau neutru, în condiții controlate de temperatură și pH, duc la rezultate bune la epoxidarea compușilor nesaturați cu substituenți atrăgători de electroni, deci în cazurile unde eșuează epoxidările cu peracizi organici.



Acest procedeu prezintă un interes particular pentru epoxidarea, sau eventual hidroxilare via epoxidare, a acidului maleic, fumaric, crotonic, a alcoolului alilic și a altor compuși similari (169).

În capitolul 4 se tratează pe larg acest procedeu în contextul obținerii derivaților cis-epoxisuccinici.

În tabela nr.2, sînt prezentate datele de literatură ce se referă la epoxidările diverselor clase de compuși nesaturați cu peroxid de hidrogen în prezența unor compuși ai elementelor tranziționale.

T A B E L A 2

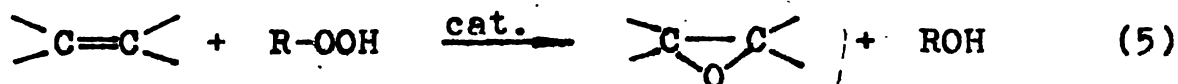
Epoxidări cu peroxid de hidrogen în prezență de compuși
ai unor elemente tranziționale

S u b s t r a t u l	2	3	4	5	6	7	8
	Catali- zator	Baza Co- rect. PH	PH	Temp. °C	H ₂ O ₂ / Olefină mol/mol	Observ.	Biblio- grafie
HIDROCARBURI							
- Ciclooctenă	SeO ₂				0,8		
- 1,3- și 1,5-Ciclooctadienă	H ₂ WO ₄	-	2,2	35-40	1,2	-	171
- Ciclododecenă	SeO ₂				0,5		
- 1,5,9-Ciclododecatrienă	H ₂ WO ₄				1,2		
- Ciclohexenă	V ₂ O ₅	-	-	30-60	1		172
- "	SeO ₂	-	-	70	0,5		173
- Stiren	SeO ₂	-	-	70	1	-	173
ALCOOLI							
- Alcool alilic	-					sub 20%	174-178
	H ₂ WO ₄	NaOH	amine 3,8	40	1,2		
	H ₂ WO ₄	-	~ 2,2	25-70	1,2	60-80% triol	178,179
	H ₂ MoO ₄	-	"	"	"	triol	"
- Alcool metacrilic	H ₂ WO ₄	amină	5	20	1,2		176
- Alcool crotonic	H ₂ WO ₄	amină	5	20	1,2		176
- "	H ₂ WO ₄	2,2	70		1	91% triol	178

	1	2	3	4	5	6	7	8
ALDEHIDE								
- Crotonaldehidă		H ₂ WO ₄	-	2,2	70	1,7	diol	178
- Acroleină		H ₂ WO ₄	-	2,2	70	1,1	acid acrilic	175
ACIZI								
- Acid maleic		Na ₂ WO ₄	NaOH	4-5,5	65	1,2		180,181
" "		idem macro-molecular	"	"	"			182-184
		H ₂ WO ₄	-	2	70		diol	185,186
- Acid fumaric		Na ₂ WO ₄	NaOH	4-5,5	65-80	1,2		180
		idem macro-molecular						
- Acid crotonic		Na ₂ WO ₄						184
- Acid citraconic, aconitic, metacrilic			NaOH	4-5,5	65			180
								184
- CaH dimaleat		H ₃ (PW ₁₂ O ₄₀) Na ₂ MoO ₄		2,5-3,5	50-70	2		187
CIAANESTERI								
		Na ₂ MoO ₄	-	7,5	25-30	1,7		
		Na ₂ WO ₄	-	7,5	70-80	1		177

Epoxidarea cu hidroperoxizi alifatici și aromatici

Se cunosc câteva cazuri particulare de epoxidare necatalitică cu peroxizi și hidroperoxizi. Rezultate bune sînt însă relatate în cazul epoxidării cu terțbutil-peroxid și hidroperoxid de cumen, în prezența unor compuși metalici, în special de molibden.



Rendamente ridicate sînt semnalate pentru o serie de hidrocarburi nesaturate, clorură de alil, alcool alilic (169).

Epoxidarea cu oxigen molecular

Epoxidarea cu aer sau oxigen, în prezența catalizatorilor pe bază de Ag, este procedeul industrial consacrat pentru obținerea etilenoxidului.

Avantajele utilizării ca agent de epoxidare a oxigenului sau aerului au determinat o serie de încercări pentru obținerea pe această cale a propilenoxidului cît și pentru epoxidarea cu O₂ în fază lichidă a unor hidrocarburi olefinice (169).

3.1.2. Sinteza și caracteristicile plastifianților epoxidici uzuali

Plastifianții epoxidici uzuali: uleiurile vegetale epoxidate, esterii unor grași epoxidați/epoxiesterii/cît și unii de mai mică importanță, ca epoxihexahidroftalații, sînt obținuți în laborator și la nivel industrial, prin epoxidarea compușilor nesaturați respectivi cu peracizi organici.

Pentru obținerea uleiurilor epoxidate se utilizează uleiuri vegetale de diferite grade de puritate: ulei de soia, ulei

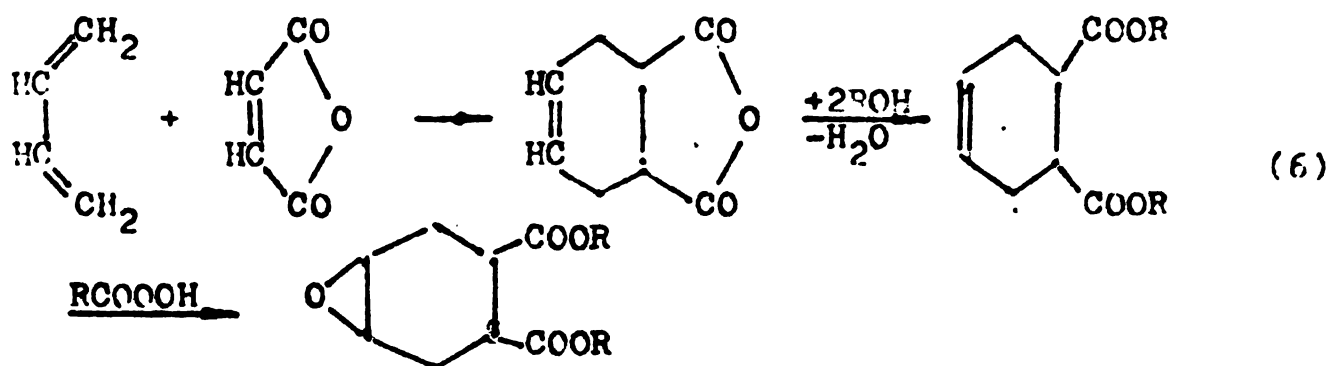
de floarea soarelui, ulei de in.

Obținerea epoxiesterilor se realizează în două trepte de sinteză: în prima fază se obține esterul nesaturat prin esterificarea acizilor grași nesaturați cu alcooli respectivi, urmată în a doua fază de epoxidarea esterului cu peracizi organici. Sinteza esterului implică pe lângă faza de esterificare și un număr de faze de prelucrare a esterului brut: neutralizare, spălare, devolatilizare și decolorare-filtrare în cazul produselor de reziduu sau o distilare (rectificare) în vid.

Procedeele de epoxidare cele mai frecvent utilizate sînt epoxidările cu acid peracetic preformat și epoxidări: cu acid peracetic și performic "in situ". Variantele descrise în literatură se deosebesc prin natura și concentrația agentului de epoxidare, raportul dintre reactanți, temperatură de lucru, utilizarea unor catalizatori și solvenți cît și prin unele particularități de inginerie (93,119,122,167).

Procedeul de epoxidare ales, este în general legat de obținerea unor randamente și selectivități satisfăcătoare în condiții tehnologice și de securitate cît mai convenabile.

Epoxihexahidroftalații (4,5-epoxitetrahydroftalații, esterii acidului 4,5 epoxiciclohexan 1,2-dicarboxilic) sînt cei mai semnificativi plastifianți epoxidici, realizați integral prin sinteză. Anhidrida tetrahydroftalică se obține ușor din anhidrida maleică și butadienă printr-o reacție Diels-Alder (188), se esterifică în condiții uzuale cu diverși alcooli, esterii obținuți fiind epoxidați cu peracizii preformați sau "in situ" (125).



Caracteristicile fizico-chimice ale plastifianților epoxidici comerciali sînt trecuți în tabela 3 și 4. Variațiile unora din caracteristicile specifice sînt legate de materiile prime necurate de origine naturală cît și de diferitele procedee de epoxidare utilizate. Se remarcă prezența unei nesaturări remanente de pînă la 5% din cea inițială și un conținut de oxigen oxiranic de 75-85% față de cel teoretic.

Tabela 3

Trigliceride epoxidate - produse comerciale

Caracteristici specifice	Ulei de soia epoxidat			Ulei de in epoxidat	
	Drapex 68 ¹	Epoxyweich- macher D 81 ²	Advaplast ³ 39	Drapex 90	Epoxy weichmacher B 316
Culoare scara Gardner	-	3 (iod)	3	2	4 (iod)
Indice de acidi- tate max.	0,9	0,4	1	0,5	0,7
Oxigen oxiranic min.	6,6	6,0	6-6,5	9,2	8,0
Indice de iod max.	2,0	6,0	6,0	2,0	10
Densitate 20°C	0,99 (25°C)	~0,99	0,99	-	cca 1,03
Viscozitate cP 20°C	-	cca 600	cca 700	-	cca 1000
Indice de refracție 20°C	1,469	~1473	1,4730 [±] 0,001	~1,478	1,478
Oxigen oxiranic teoretic	~8,0	~8,0	~8,0	~12	

Tabela 4

Epoxi-esteri - produse comerciale

Caracteristici specifice	Epoxistearați de octil			Epoxitalat de octil
	Drapex 32 ¹	Epoxyweich- macher B 35 ²	Estinox ³ 140	Drapex 44
Culoare scara Gardner max.	-	1,0	1,0 (iod)	-
Indice de aci- ditate max.	0,4	0,4	0,2	0,7
Oxigen oxiranic min.	3,5	3,2	-	4,5
Indice de iod max.	1,8	6,0	1,5	2,2
Densitate 20°C	0,899 (25°C)	0,900	0,923	0,922 (25°C)
Viscozitate cP, 20°C	-	25	0,2 stokes	-
Indice de refracție 20°C	1,4537 (25°C)	1,455	-	1,4584 (25°C)
Oxigen oxiranic teoretic		cca 4		

1.S.A.Argus Chemical N.V.Belgia, 2.Menkell & Cie GmbH, RFG

3. Baker Castor Oil Co SUA.

3.2. PROPRIETATILE SI COMPORTAREA PLASTIFIANTILOR EPOXIDICI IN SISTEMELE DE POLI (CLORURA DE VINIL)

Plastifianții epoxidici constituie una din cele mai importante clase de materiale auxiliare utilizate în prelucrarea poli (clorurii de vinil).

Funcțiunea dublă de plastifiere și stabilizare a acestor compuși, respectiv proprietățile deosebite, conferite atât în domeniul stabilizării cât și plastifierii, asigură plastifianților epoxidici o utilizare în domenii foarte largi și într-o diversitate mare de produse.

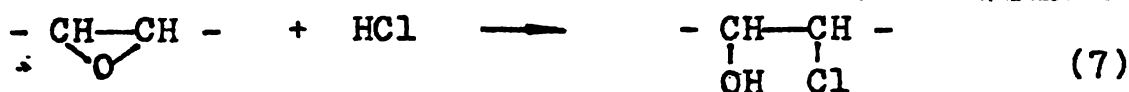
3.2.1. Proprietățile de stabilizare

Rezultatele excelente obținute în stabilizarea termică și la lumină a poli (clorurii de vinil) au condus la primele utilizări majore. Aceste efecte de stabilizare spectaculoase, realizate în special în amestecuri sinergetice cu alți stabilizatori, au dus la o generalizare a utilizării plastifianților epoxidici în stabilizarea poli (clorurii de vinil) dure și plastifiate și la introducerea și livrarea unor sisteme complexe de stabilizatori pe bază de produse epoxidice (189-191).

Plastifianții epoxidici sînt considerați stabilizatori secundari (costabilizatori) folosiți mai ales împreună cu stabilizatori primari. Singuri, plastifianții epoxidici prezintă o acțiune de stabilizare relativ slabă, dar de lungă durată (190). Sînt consacrate amestecurile sinergetice pe bază de compuși epoxidici cu stabilizatori de plumb, compuși organo-stanici, dar mai ales cu carboxilați de bariu-cadmium și calciu-zinc, cu și fără alți costabilizatori (fosfiți organici, antioxidanți, polioli).

Aspecte cantitative ale efectelor sinergetice obținute sînt expuse într-o serie de lucrări (192 - 195) și în prospectele unor firme producătoare (196)

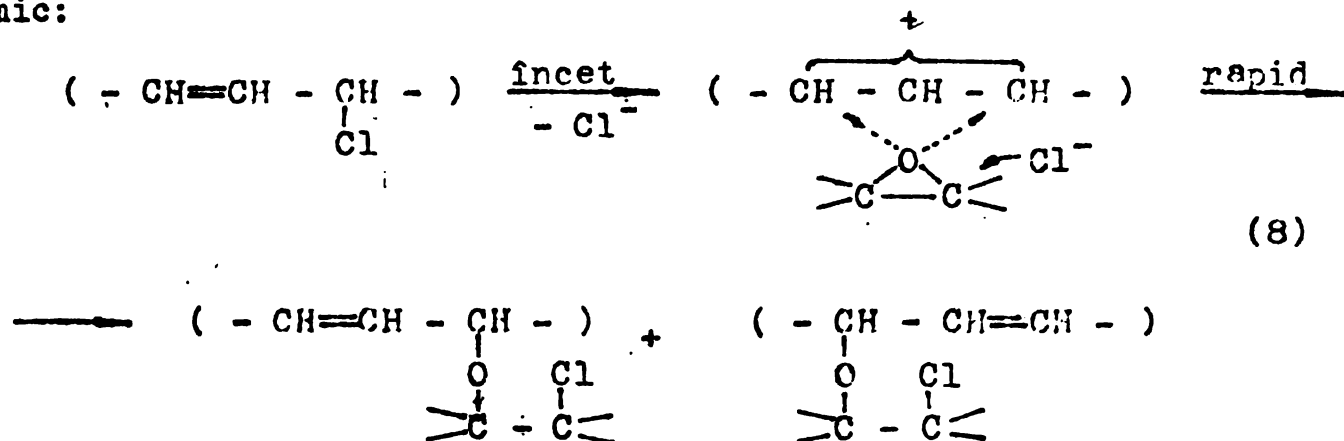
Acțiunea de stabilizare a compuşilor epoxidici este legată de reactivitatea specifică a grupe epoxi. Inițial, mecanismul stabilizării a fost explicat prin tendința de blocare a acidului clorhidric rezultat la degradarea poli (clorurii de vinil).



I

Imbogățirea cunoștințelor asupra degradării și stabilizării poli (clorurii de vinil) (197) cît și eficacitatea deosebită a stabilizării, au dus la elaborarea unor noi ipoteze asupra modului de acțiune a compușilor epoxidici. Astfel, PERRY (198), sugerează că formarea clorhidrinei (I) ar fi urmată de regenerarea grupei epoxidice în prezența stabilizatorilor metalici, iar HOPF (199) consideră că gruparea epoxidică se grețează la dublele legături formate în polimer în urma dehidroclorurării.

ANDERSON și MCKENZIE (200) demonstrează, pe baza unui studiu pe substanțe model, posibilitatea interacțiunii compușilor epoxidici cu polimerul printr-un atac nucleofil al epoxidului asupra unor structuri cu clor labil, cu formarea unor clor-eteri stabili termic:



Formarea acestor compuși, ca posibilitate de blocare a structurilor ușor degradabile din polimer și de perturbare a lanțului polionic conjugat format prin dehidroclorurare constituie un punct de plecare încă incomplet exploatat pentru explicarea fenomenelor legate de stabilizarea cu compuși epoxidici.

În general se presupune și pentru amestecurile sinergetice un mecanism similar, însă mult mai eficace. Astfel în cazul unui sistem de stabilizator-plastifiant epoxidic-carboxilat de Ba-Cd, acțiunea de stabilizare este determinată atât de interacțiunea carboxilat metalic (Cd)-polimer cu transferul concomitent de ligand sinergiam Ba-Cd (192, 194, 195, 200), cît și de interacțiunea compus epoxidic-polimer cu formarea clor-eterilor, catalizată de urmele CdCl₂ rezultat din carboxilatul de Cd, realizîndu-se blocarea eficace a structurilor labile din polimer.

Bineînțeles, nu se poate neglija rolul acțiunii de captare a HCl în contextul acțiunii catalitice a acestuia asupra degradării poli (clorurii de vinil).

3.2.2. Proprietățile de plastifiere

Proprietățile de plastifiere specifice ale plastifianților epoxidici permit utilizarea lor în vederea obținerii, pe lângă o rezistență deosebită la degradare termică și la lumină, și a unor caracteristici speciale a produselor plastificate.

Grupările epoxidice din moleculă măresc capacitatea de solvire și compatibilitatea cu poli (clorura de vinil), fiind preferați compuși cu cifra oxiranică mare. Grupările epoxi interne sînt mai eficiente decît grupările marginale (2o1). Nesaturarea reziduală și produsele obținute prin deschiderea ciclului epoxidic prin reacții secundare în timpul sintezei micșorează compatibilitatea.

Trigliceridele epoxidate, reprezentate în special prin uleiuri vegetale epoxidate, conferă proprietăți bune de permanență: extracție la uleiuri și solvenți, rezistență la migrare și volatilitate mică. Aceste caracteristici, determinate de greutatea moleculară mare, apropie uleiurile epoxidate de comportarea plastifianților polimeri.

În tabela 5, sînt prezentate cîteva date specifice de evaluare comparativă a plastifianților epoxidici cu dioctil-ftalat (DOF) și trei plastifianți polimeri cu greutate moleculară diferită (2o2)

Tabela 5

Date de evaluare comparativă a plastifianților epoxidiei (2o2)

Caracteristica	DOF	POLIESTERI			PLAST. EXPOXIDIC	
		ADMEX 515	ADMEX 770	ADMEX 760	ADMEX 710	ADMEX 745
Rezist la ru- pere . psi	2695	2837	2933	2753	2723	2563
Alungire la rupere %	390	370	330	317	370	433
Modul la alun- gire 100% psi	1400	1587	2113	2230	1683	1217
Duritate	87	88	89	94	92	88
Flexibilitate. la frig (Clash & Berg) °C	-20,7	-10,9	-2,9	+1	-8,6	-49,2
Volatile %	4,98	1,9	0,59	0,24	0,6	1,96
Extracție %						
-benzină	11,68	1,64	0,39	0,14	2	26,65
-apă cu săpun	7,61	5,88	3,48	3,36	0,31	2,29
-ulei mineral	2,58	1,78	0,54	0,17	1,19	18,28
Migrare %						
-cauciuc GRS	21,1	3,7	0,23	0	10,04	24,25
-Neopren	20,9	6,5	0,60	0	11,65	23,75

DOF - Di-2-etilhexil-ftalat

ADMEX 515 - Plastifiant polimer (poliester) cu greutate moleculară mică

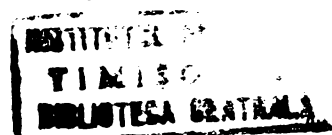
ADMEX 770 - idem cu greutate moleculară medie

ADMEX 760 - idem cu greutate moleculară mare

ADMEX 710 - Ulei de soia epoxidat

ADMEX 745 - Epoxiester

(produse ale firmei ARHIERS DANIELS MIDLAND CO SUA)



Se observă că uleiul de soia epoxidat prezintă o eficiență mai scăzută față de DOF (modul de alungire 100%, duritate și T_F /Clash-Berg/ mai mare) în schimb proprietățile de permanență sînt net superioare. Comparativ cu cele trei tipuri de plastifianți polimeri, eficiența uleiului de soia epoxidat este mai aproape de poliesterul cu greutatea moleculară mică, iar dintre proprietățile de permanență, volatilitatea și rezistența la extracție sînt la nivelul plastifianților polimeri.

După cum reiese și din tabele 5 și 6, cealaltă clasă importantă de plastifianți epoxidici-esterii acizilor grași epoxidați prezintă alt domeniu de proprietăți, fiind recomandați pentru utilizări ce necesită proprietăți bune la temperaturi joase. Performanțele obținute cu acești plastifianți a căror exponenți principali sînt alchilepoxistearații și alchilepoxitalații, sînt la nivelul diesterilor alifatici, plastifianți clasici pentru temperaturi joase (Tabela 6).

În afară eficienței lor bune, care se reflectă în flexibilitatea mare la temperaturi joase, viscozitatea mică a alchil-epoxistearaților și a produselor similare cît și puterea de solvire relativ mică, fac utilă folosirea lor în plastisoli și organosoli.

Plastifianții epoxidici, ca urmare a naturii vegetale sau animale a materiilor prime utilizate, conțin o serie de impurități, de obicei compuși saturați, care ca și nesaturarea reziduală și produsele secundare de la epoxidare, micșorează eficacitatea acțiunii de plastifiere și stabilizare.

Prin îmbunătățirea condițiilor de epoxidare, se pot aduce sub o anumită limită nesaturarea remanentă și reacțiile secundare, dar eliminarea balastului de produse saturate este practic nerealizabilă chiar și la utilizarea unor uleiuri vegetale sau acizi grași de înaltă puritate.

Introducerea unor plastifianți epoxidici obținuți din materii prime sintetice, poate rezolva obținerea unor produse bine definite și de înaltă puritate. În această idee, au fost sintetizați și încercați ca plastifianți epoxidici epoxihexahidroftalații (99,125,205), derivați ai ciclohexanoxidului (204) și alții (206) care însă nu au ajuns la o importanță industrială.

În tabela 7, sînt prezentate ^{datele} de evaluare a di-2-etilhexil-epoxihexahidroftalatului (Flexol 107 D firma Union Carbide).

Tabela 6

Date de evaluare comparativă a unor epoxiesteri (2o3)

	EPOXISTEARAT DE BUTIL	EPOXISTEARAT DE OCTIL (DRAPEX 3.2.)	DIOCTIL- ADIPAT	DIOCTIL- SEBACAT
Rezistență la rupere kgf/cm ²	159,5	169,5	165	164
Modul 100% kgf/cm ²	69	91	73	86,5
Alungire la rupere %	400	360	370	370
Duritate °Sh A	74	80	73	78
Flexibilitate la rece Clash-Berg °C	-46	-50	-48	-52
Volatile, 70° %	7,3	3,3	9,8	2,8

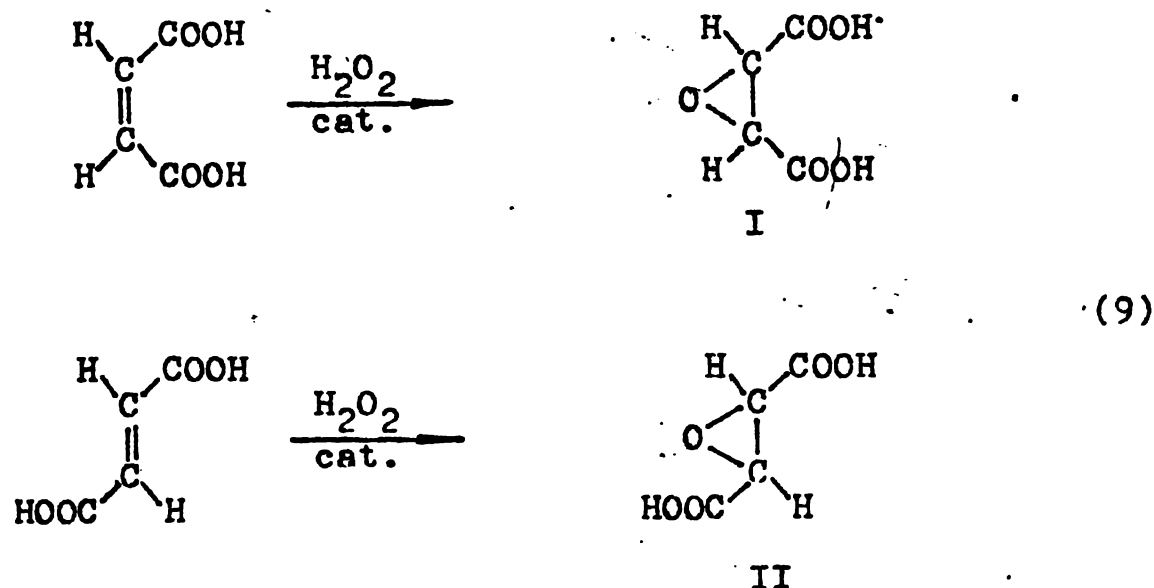
Tabela 7

Date de evaluare comparativă a Di-2-etilhexil-epoxihexahidroftalatului (2o2)

	Di-2-etilhexil- epoxihexahidroftalat Flexol 1o7 D	DOF
Forța de rupere psi	3540	3250
Alungire la rupere %	283	280
Alungire la 1.000 psi	36	35
Duritate °Shore A	75	75
Temperatură de casanță	-14	-24
Volatile %	2,4	3,4
Extracție	apă	1,5
	ulei	1,0

4. ACIDUL CIS-EPOXISUCCINIC SI DERIVATI

Acizii cis- și trans-epoxisuccinici (I respectiv II) cît și derivații lor sînt compuși de interes relativ recent, ca urmare a publicării primelor date supra epoxidării acidului maleic și fumaric de către G.B.PAYNE și P.H.WILLIAMS în 1959. (180,207).



Deși materia primă este ușor accesibilă (anhidrida maleică), și posibilitățile de exploatare a particularităților structurale a acestor epoxiacizi dicarboxilici sînt foarte promițătoare, un număr destul de mic de lucrări și brevete abordează acest domeniu.

4.1. SINTEZA ACIDULUI CIS-EPOXISUCCINIC

Înainte de reușita sintezei acizilor cis- și trans-epoxisuccinici prin epoxidarea acidului maleic, respectiv fumaric, sinteza acestora a fost realizată pe alte căi. Acidul cis-epoxisuccinic a fost obținut de WEITZ, SCHOBERT și SEIBERT în 1935, prin acțiunea peroxidului de hidrogen alcalin asupra hidrochinonei sau p-benzochinonei (208) și din clorhidrina respectivă (209).

Acidul trans-epoxisuccinic a fost preparat tot via clorhidrină din acid fumaric (210) și prin fermentație din melasă cu *Aspergillus fumigatus* (211).

Încercările de epoxidare a acidului maleic și fumaric și a derivaților lor, ca și a altor acizi α , β -nesaturați, prin metoda clasică cu peracizi organici au fost infructuoase, fapt

atribuit efectului atrăgător de electroni ai grupărilor carboxilice vecine cu dubla legătură (169,212).

Utilizarea unor compuși anorganici (vezi pag.29), în special pe bază de wolfram, drept catalizatori pentru reacția peroxidului de hidrogen cu compuși nesaturați a dus la rezolvarea problemei epoxidării olefinelor cu substituenți atrăgători de electroni.

După prima descriere a folosirii acidului wolframic drept catalizator de hidroxilare a olefinelor cu peroxid de hidrogen (213) au fost comunicate câteva studii, care prezintă reacția peroxidului de hidrogen cu acid maleic și fumaric în prezența acidului wolframic, fără a reuși o separare a epoxiacizilor, obținându-se hidroacizii respectivi (178,214,215).

Separarea epoxidului, intermediar în obținerea hidroxiacidului, a fost realizată prin controlul pH-ului reacției, care s-a dovedit a fi un factor determinant al hidrolizei epoxiacidului.

PAYNE și WILLIAMS (180,207) au descris epoxidarea acidului maleic, în soluție apoasă, cu peroxid de hidrogen de 30%, în prezența a 2% molare wolframat de sodiu. Raportul molar acid maleic/peroxid de hidrogen a fost de 1/1,2, temperatura de 65°C, timpul de reacție de 1,5 ore, pH-ul fiind menținut în domeniul de 4-5,5 prin adăugare de soluție apoasă de hidroxid de sodiu. Produsul epoxidic s-a separat sub formă de sare disodică prin adăugarea cantității necesare de soluție apoasă de hidroxid de sodiu, concentrare în vid și precipitare în acetonă. Randamentul în cis-epoxisuccinat disodic este practic cantitativ, iar puritatea obținută de circa 95% (oxigen oxiranic 8,6% față de 9,1% teoretic).

Acidul cis-epoxisuccinic a fost separat via sarea de bariu, obținută prin tratarea sării disodice cu soluție apoasă de clorură de bariu. Suspensia de sare de bariu dihidratată a acidului cis-epoxisuccinic și sulfat de magneziu în eter, s-a tratat la 0 - 5°C cu acid sulfuric în eter, s-a filtrat separându-se sulfatul de bariu format, iar filtratul după uscare pe $MgSO_4$, s-a concentrat în vid. S-a obținut acid cis-epoxisuccinic cu un randament de circa 77% și cu un conținut în oxigen oxiranic de 11,7% față de 12,1% teoretic.

Epoxidarea acidului fumaric necesită cantități mai mari de catalizator, timp mai lung de reacție, realizându-se și randamente mai mici (60%) și o puritate mai slabă (oxigen oxiranic 9,5%).

După aceste prime rezultate foarte încurajatoare, prob-

lema epoxidării acidului maleic, a fost rar abordată în literatură de specialitate, fiind reluată de G.G.ALLAN și A.M.NEOGI, care au efectuat un studiu cinetic al epoxidării acidului maleic cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de wolfram, molibdat și vanadat (181).

Studiul cinetic s-a bazat pe scăderea pH-ului amestecului de reacție pe măsură ce acidul maleic este convertit în acid cis-epoxisuccinic. Scăderea pH-ului este destul de puternică (acid-cis-epoxisuccinic $pK_1=1,98$, $pK_2=3,92$; față de acid maleic $pK_1=1,83$, $pK_2=6,50$ (221), fiind proporțională cu conversia acidului maleic, ceea ce a permis efectuarea determinărilor de cinetică, urmărindu-se cantitatea de soluție de hidroxid de sodiu 2N necesară menținerii pH-ului constant.

Studiul a evidențiat superioritatea sistemului catalitic pe bază de wolframați, față de molibdați (figura 4). Vanadații sînt eficienți doar la pH-uri mici, în condiții care favorizează deschiderea ciclului epoxidic.

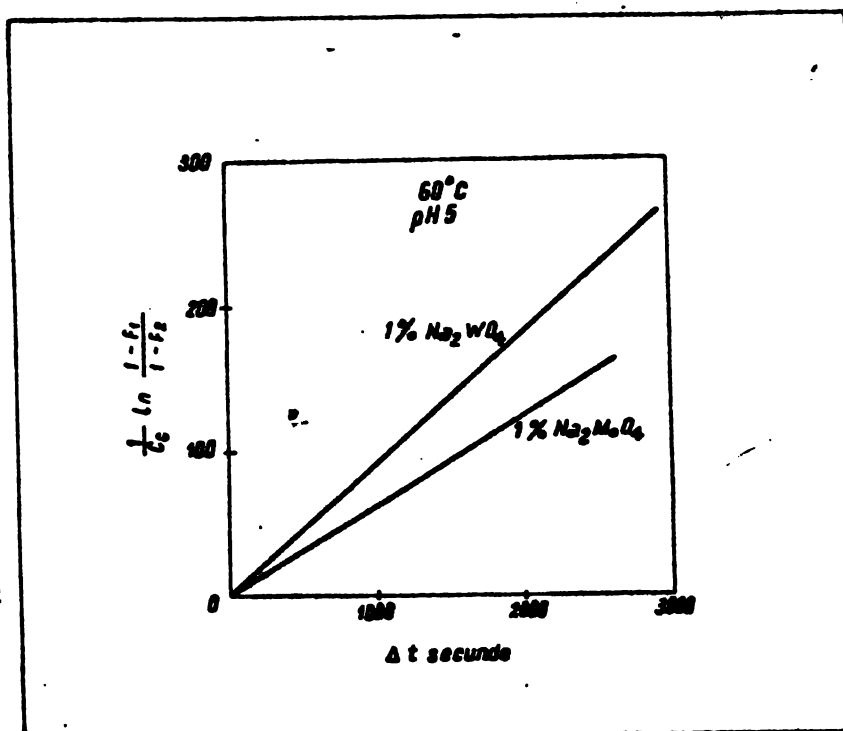


Figura 4. Epoxidarea acidului maleic cu peroxid de hidrogen în prezență de wolfram de sodiu și molibdat de sodiu.

pH-ul optim pentru epoxidare a fost găsit a fi între 4,5-5, după cum rezultă din tabela 8 :

Tabela 8

Variația vitezei de reacție cu pH ; catalizator Na_2WO_4

pH	Constanta vitezei de reacție ($1/\text{mol}\cdot\text{s}\cdot 10^2$)
4,25	8,5
5,0	9,0
6,0	5,0

Viteza de reacție crește cu mărirea temperaturii (tab.9) dar o temperatura excesiv de mare, poate favoriza reacții secundare.

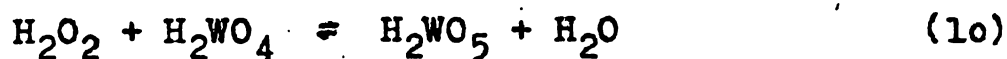
Tabela 9

Variația vitezei de reacție cu temperatura
catalizator Na_2WO_4

Temperatura la epoxidare $^{\circ}\text{C}$	Constanta vitezei de reacție ($1/\text{mol}\cdot\text{s}\cdot 10^2$)
50	3,4
60	9,0
70	22,3

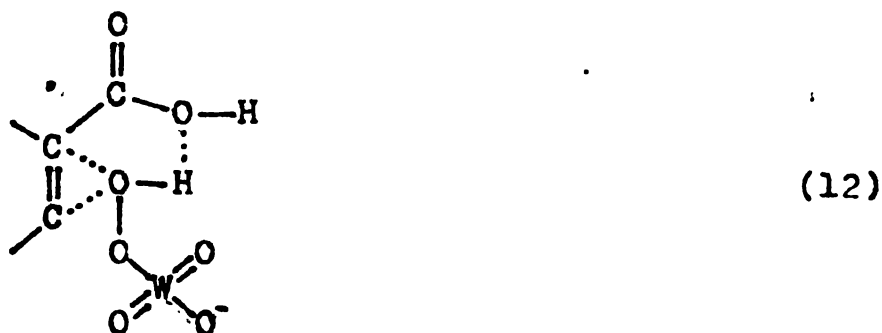
Energia de activare, determinată pe baza datelor de mai sus, este de 20,641 kcal.

Mecanismul epoxidării cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de wolfram, a fost studiat atât în cazul epoxidării acidului maleic, cîte și a altor substraturi, în special alcool alilic (174,176,181,207). Au fost propuse mai multe variante legate mai ales de modul de acțiune al catalizatorului. Peroxidul de hidrogen oxidează rapid acidul wolframic la acid perwolframic; sensibilitatea reacției la pH, respectiv pH-ul optim de 4,5 - 5 pentru viteza de reacție, arată că agentul de epoxidare este anionul perwolframic:



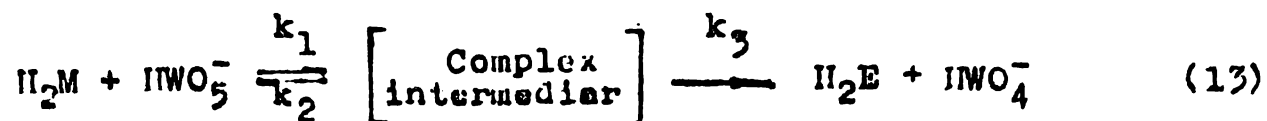
Etapa determinantă de viteză este adiția nucleofilă a anionului perwolframic, fapt sugerat și de succesul epoxidării substraturilor cu substituenți atrăgători de electroni. Acest lucru este în contrast total cu epoxidările cu peracizi organici, care au loc printr-un atac electrolil asupra dublei legături și care sînt inhibate de substituenții atrăgători de electroni.

Mecanismul propus de PAYNE și WILLIAMS, implică formarea unui complex intermediar al compusului nesaturat, cu anionul perwolframic:



Natura acestui complex intermediar este pusă la îndoială de STEVENS și KAMAN (176), care consideră că o legătură de hidrogen dintre atomul de hidrogen al peracidului și atomul de oxigen al substratului este destul de improbabilă.

In orice caz, rezultatele cinetice ale lui ALLAN și NEOGI sînt în bună concordanță cu un mecanism de reacție care implică formarea unui complex intermediar dintre acidul maleic și anionul perwolframic:



unde H_2M = acid maleic și H_2E = acid cis-epoxisuccinic.

Pentru un pH constant viteza de reacție este de ordinul II față de acid maleic și catalizator (182) :

$$-\frac{d(\text{H}_2\text{M})}{dt} = k (\text{H}_2\text{M}) C_c \quad (14)$$

Problemele cele mai dificile la obținerea acidului cis-epoxisuccinic, în afară de menținerea condițiilor stricte de pH și temperatură pentru evitarea reacțiilor secundare, sînt separarea produsului epoxidic și recuperarea catalizatorului. În acest sens ALLAN și NEOGI (184) au propus utilizarea unor catalizatori insolubili de tipul catalizatorilor macromoleculari-organometalici, pe bază de schimbători de ioni, sau chelatici. Avantajul acestora ar fi că permit reutilizarea catalizatorului prin separare mecanică și obținerea de produși mai puțin impurificați. Apar, însă, dezavantajele cunoscute legate de utilizarea unui volum foarte mare de catalizator, probleme de agitare, de degradări mecanice, etc. Si în cazul utilizării catalizatorilor insolubili, cei obținuți de bază de wolfram au fost superiori catalizatorilor pe bază de alte elemente ca: V, Mo, U, Ni sau Os (184)

Epoxidarea acidului maleic mai este prezentată în câteva brevete de către SAOTOME MINURO și colaboratori, care obțin ca produs final acidul tartric (185, 186, 187), iar YONEMITSU EICHII și col. descriu obținerea bis(cis-epoxisuccinatului acid de calciu) prin epoxidarea cu peroxid de hidrogen în prezența acidului fosfowolframic și a molibdatului de sodiu (187).

4.2. UTILIZARI SI DERIVATI AI ACIDULUI CIS-EPOXISUCCINIC

Atenția sporadică acordată în literatură epoxidării acidului maleic se reflectă și în domeniile de utilizare propuse, respectiv în încercările de a obține derivați ai acidului cis-epoxisuccinic.

O utilizare directă și simplă a acidului cis-epoxisuccinic este obținerea acidului dl tartric prin hidroliză (185,219).

Sarea disodică a acidului cis-epoxisuccinic este recomandată ca agent de complexare în detergenți, ca înlocuitor eficace a fosfaților, având o putere superioară de spălare, o capacitate de complexare mai mare, dispersibilitate, stabilitate față de borați și acțiune corosivă redusă (220,221).

Prin reacția sării disodice a acidului cis-epoxisuccinic cu amine se obțin agenți de complexare biodegradabili, cu o capacitate de complexare a ionilor de calciu aproximativ cu 50% mai mare decât a tripolifosfatului de sodiu (222).

Sărurile de sodiu, calciu, bariu ale acidului cis-epoxisuccinic au fost propuse pentru stabilizarea polimerilor vinilici de către BAVLEY și colaboratorii, rezultatele cele mai bune fiind revendicate pentru sarea de bariu (223). Aceeași autori semnalează și utilizarea epoxisuccinaților de dialchilstaniu pentru îmbunătățirea stabilității termice a poli(clorurii de vinil)(162).

CAMPBEL și McDONALD propun folosirea epoxisuccinaților de dialchilstaniu în fibre reticulabile de poliamide (224).

Pentru mărirea posibilităților de utilizare a acidului cis-epoxisuccinic, ALLAN și NEOGI (225) au pus la punct o metodă de obținere a anhidriei acidului cis-epoxisuccinic, mizând pe compatibilitatea acesteia cu unii polimeri, rășini naturale și sintetice, în condițiile tehnologiilor existente. Procedeu propus implică dehidratarea acidului cis-epoxisuccinic sau a sării disodice prin tratare cu anhidridă trifluoracetică, metodă considerată de autori superioară metodei lui CREIGHTON și MITCHELL care utilizează dicitclohexildicarbodiimidă (226).

Interesantă este utilizarea propusă pentru epoxi-diacizi de NOGUKI și NAKANISHI (227) pentru obținerea de elastomeri poliuretatici reticulabili. Acest lucru s-ar realiza prin reacția acidului epoxisuccinic cu un prepolimer poliuretanic cu grupe terminale -NCO, în dimetilformamidă la 120°C.

Monoesteri ai acidului epoxisuccinic cu alcool metilic, etilic, propilic și butilic au fost obținuți prin epoxidarea sării de potasiu a monoesterilor respectivi ai acidului maleic, rezultând produși cu un conținut în oxigen oxiranic de circa 86% față de cel teoretic (184). Ca domeniu de utilizare a acestor monoesteri s-a propus stabilizarea polimerilor halogenați și folosirea lor ca agenți de reticulare a unor poliamide solubile.

MILLER (211) comunică sinteza dimetil-trans-epoxisuccinatului din acid (-) trans-epoxisuccinic obținut pe cale fermentativă. Esterul a fost preparat prin esterificare din acidul liber cu randamente de 70-75%, cât și din epoxisuccinat de sodiu. Astfel epoxisuccinatul de sodiu (2 kg.) suspendat în 6 l. alcool metilic s-a tratat cu 452 ml. H₂SO₄ conc. timp de 4 h la 10-15°C. După o ședere de cca 24 ore s-a adăugat 240 g Mg SO₄ anhidru și s-a refluxat 5 h. După purificare și sublimare s-a obținut dimetil-trans-epoxisuccinat de 96% cu $pf_{2\text{mmHg}} = 50-80^{\circ}\text{C}$, $pt = 74-5^{\circ}\text{C}$.

MILLER a determinat și timpul de înjumătățire a unor derivați trans-epoxisuccinici față de bromhidrat de piridină, remarcând o deosebită stabilitate (tabela 10).

Tabela 10

Compusul	Timp înjumătățire (față de C ₅ H ₅ N.HBr) minute
etilenoxid	sub 1
trans-epoxisuccinonitril	65
dibenzoiletilenoxid	305
acid trans-epoxisuccinic	1370
dimetil-trans-epoxisuccinat	1700
trans-epoxisuccininidă	1975

Acidul cis-epoxisuccinic, sintetizat în condiții convenabile prin epoxidarea acidului maleic cu peroxid de hidrogen în prezența catalizatorilor de tip wolfram, pare a fi un punct de plecare promițător pentru o serie de sinteze în chimia organică, sinteze de compuși macromoleculari noi, sau modificări a unor polimeri.

Pe lângă utilizările deja propuse în literatură, esterii acidului cis-epoxisuccinic utilizabili ca stare sau intermediari pentru alte sinteze, poliesterii, copoliesterii, rășinile epoxidice, sînt doar cîteva din domeniile în care acidul cis-epoxisuccinic și derivații acestuia pot să aducă noi efecte și proprietăți valoroase.

P A R T E A E X P E R I M E N T A L A

TEMA SI PROGRAMUL LUCRARIII

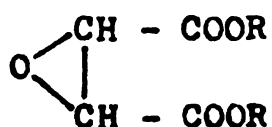
Studiul proprietăților de plastifiant pentru poli (clorura de vinil) a diesterilor acidului cis-epoxisuccinic a fost abordat în ideea rezultatelor interesante pe care le-ar putea aduce utilizarea acestora, în contextul relației dintre structura plastifiantului și proprietățile polimerului plastifiat.

Particularitățile structurii cis-epoxisuccinice în comparație cu trigliceridele și esterii acizilor grași uzuali, prefigurează unele diferențe în proprietățile specifice conferite de plastifiantii epoxidici compoundurilor de poli (clorură de vinil)

Pe de altă parte, este necesară o caracterizare completă a diesterilor cis-epoxisuccinici, sub toate aspectele plastifierii, pentru a putea lămuri posibilitățile oferite de o anumită structură, la nivelul actual al teoriei și practicii plastifierii poli (clorurii de vinil).

Lucrarea experimentală cuprinde două părți distincte în concepția scopului urmărit : în prima parte se prezintă lucrările efectuate în vederea obținerii esterilor necesari studiului propriu-zis al proprietăților de plastifiant, care face subiectul părții a doua, respectiv a capitolelor principale.

1. Obținerea esterilor cis-epoxisuccinici



Ne-am propus realizarea sintezei acestor esteri, insistând cu precădere asupra rezolvării problemelor noi de sinteză și găsirii unor soluții viabile pentru aplicare industrială.

Pentru a putea asigura componenta acidă necesară sintezei esterilor s-a ivit necesitatea punerii la punct a unui procedeu de epoxidare a acidului maleic (capitol 5.1. și 5.3.) În faza următoare s-a elaborat un procedeu de obținere a esterilor acidului cis-epoxisuccinici cu diverși alcooli (capitol 6.1.), care să permită pe lângă obținerea seriei de esteri necesare studiului proprietăților de plastifiant și culegerea unor date asupra unor sinteze și substanțe încă nepublicate în literatura de specialitate.

S-a avut în vedere sinteza și caracterizarea unor esteri ai alcoolilor liniari și ramificați (C_3-C_{10}) :

di-n-propil-cis-epoxisuccinat (DPES)
 di-n-butil -cis-epoxisuccinat (DBES)
 di-i-butil -cis-epoxisuccinat (DIEES)
 di-n-pentil-cis-epoxisuccinat (DAES)
 di-i-pentil-cis-epoxisuccinat (DIAES)
 di-n-hexil -cis-epoxisuccinat (DHES)
 di-i-hexil -cis-epoxisuccinat (DIHES)
 di-n-heptil-cis-epoxisuccinat (DH_pES)
 di-n-octil -cis-epoxisuccinat (Dn OES)_x
 di-2-etilhexil-cis-epoxisuccinat (DOES)_x
 di-n-nonil -cis-epoxisuccinat (DINES)
 di-n-decil -cis-epoxisuccinat (DDES)

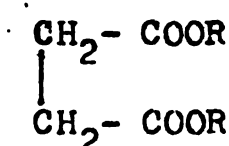
x Intrucît, în literatură pentru esterii alcoolului 2-etilhexilic se utilizează termenul de octil (ex. di-2-etilhexilftalat: dioctil-ftalat - DOF /DOP/), s-a păstrat această notație specificîndu-se caracterul liniar la esterul respectiv din seria normală.

2. Studiul proprietăților de plastifiant pentru poli- (clorura de vinil) a esterilor cis-epoxisuccinici

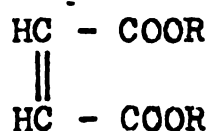
Acest studiu a fost conceput pe baza unei metodologii de evaluare a plastifianților pentru poli(clorura de vinil) care permite aprecierea proprietăților de compatibilitate, eficiență și permanență, cât și a altor proprietăți caracteristice, pe baza anumitor tipuri de teste specifice.

Pentru a avea o imagine cât mai completă asupra relațiilor structură-proprietăți, la utilizarea ca plastifianți a esterilor cis-epoxisuccinici, s-a considerat util defalcarea acestui studiu pe următoarele probleme :

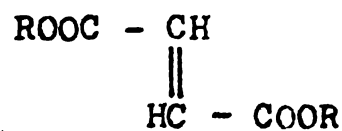
a) Urmărirea influenței structurii componentei acide din moleculă în comparație cu alți esteri cu structuri caracteristice (capitol 7). Pentru aceasta s-au sintetizat și caracterizat câțiva diesteri ai unor acizi 1,2-dicarboxilici considerați reprezentativ în ideea studiului :



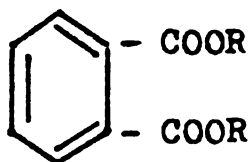
diester succinic



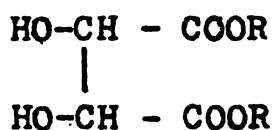
diester maleic



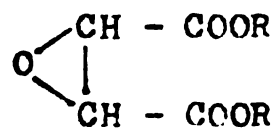
diester fumaric



diester ftalic



diester tatric



diester epoxisuccinic

b) Urmărirea influenței structurii componentei alcoolice din moleculă în seria esterilor cis-epoxisuccinici liniari și ramificați (capitol 8).

c) Urmărirea comportării esterilor cis-epoxisuccinici în comparație cu plastifianți epoxidici uzuali și alți plastifianți industriali (capitol 9).

Acest sistem mai complex de evaluare a proprietăților de plastifiere abordează, în cadrul problematicii structură-proprietăți, diferitele influențe structurale atât pe baza modelelor specifice cât și a unor plastifianți uzuali. De asemenea, se subliniază rezultatele valorificabile în tehnologiile de prelucrare și în obținerea de produse cu proprietăți favorabile.

5. EPOXIDAREA ACIDULUI MALEIC

Studiul obținerii acidului cis-epoxisuccinic prin epoxidarea acidului maleic a fost început prin verificarea afirmațiilor și datelor din literatură (180-184).

S-au efectuat încercări de epoxidare "in situ" a unor derivați maleici (acid maleic, dietil-maleat și dioctil-maleat) cu peracizi organici fără a obține un rezultat (tabela 11, încercările 1 - 4).

În continuare s-au realizat o serie de epoxidări a acidului maleic cu peracizi anorganici în condiții similare celor descrise de PAYNE și WILLIAMS (180) respectiv ALLAN și NEOCI (181).

Rezultatele preliminare obținute au confirmat datele din literatură, evidențiindu-se avantajele utilizării compușilor pe bază de wolfram în vederea obținerii unei viteze de reacție mari și a unei bune selectivități. Principalele observații făcute în urma acestor probe au fost următoarele :

1. Reacția de epoxidare a acidului maleic este foarte exotermă, ceea ce impune luarea unor măsuri de precauție în special în cazul lucrului în soluții mai concentrate.

2. Selectivitatea epoxidării este remarcabilă, reacțiile secundare de deschidere de ciclu fiind neînsemnate în condițiile menținerii pH-ului în domeniul optim, chiar în cazul unor depășiri temporare ale temperaturii de lucru ca urmare exotermicității reacției. În acest context s-a verificat și metoda de dozare a grupei epoxi cu o soluție 0,1N de HCl aq. saturat cu $MgCl_2$, recomandată pentru acidul cis-epoxisuccinic (180). Pe de altă parte s-a evidențiat necesitatea găsirii unei metode convenabile de urmărire a ansamblului reacției de epoxidare și prin determinarea peroxidului de hidrogen și a acidului maleic nereacționat,

Tabela 11

Nr. crt.	Substrat	Agent de epoxidare	Condiții de lucru	Observații
1	Dietil-maleat	H ₂ O ₂ 35% + HCOOH 90%	60° C, 5 h	<u>rezultat negativ</u> H ₂ O ₂ consumat doar cca 20% (desc. termică)
2	Dibutil-maleat	idem	idem	idem
3	Acid maleic (soluție apoasă)	idem	idem	idem
4	Acid maleic neutralizat la pH cca 5 cu sol. aq. NaOH	idem	idem	idem
5	Idem	H ₂ O ₂ 35% cataliză P ₂ O ₅ ·24WO ₃ ·44H ₂ O	60° C, 2h	<u>rezultat pozitiv</u> -H ₂ O ₂ consumat practic total -acid maleic reacționat peste 99% -grupa epoxi determinată analitic
6	Monoester octi- lic al acidului maleic la pH cca 5	idem	60° C, 5h	<u>rezultat slab</u> <u>pozitiv</u> -reacția decur- ge cu un randa- ment slab
7	Diocetil-maleat	idem	idem	<u>rezultat negativ</u>

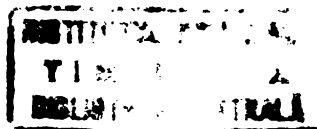
față de metoda indirectă bazată pe urmărirea consumului de soluție de NaOH adăugat pentru menținerea pH-ului optim (181).

3. O problemă deosebită a reprezentat separarea acidului cis-epoxisuccinic din amestecul de reacție. În literatură se descrie separarea sării disodice a acidului cis-epoxisuccinic din soluția apoasă rezultată în urma epoxidării, după adăugarea unei cantități corespunzătoare de NaOH, prin evaporare și (sau) precipitare în acetonă cu un randament și o puritate bună (180). La reproducerea acestei metode s-a evidențiat dezavantajul lucrului cu cantități relativ mari de acetonă mai ales în cazul unei transpuneri la nivel industrial.

Pe de altă parte, deși cis-epoxisuccinatul disodic poate fi un punct de plecare convenabil pentru anumite căi de sinteză, este mai puțin utilizabil pentru altele, în speță pentru esterificare.

Metoda de separare a acidului cis-epoxisuccinic descrisă de PAYNE și WILLIAMS (180) folosește sarea de bariu a acidului ușor obținibilă prin precipitare cu $BaCl_2$. O suspensie de sare de bariu³¹ sulfat de magneziu anhidru în eter se tratează cu acid sulfuric în eter la 0 - 5°C, urmînd apoi filtrarea sulfatului de bariu, uscarea pe sulfat de magneziu și o concentrare sub vid (randament 77%). Această metodă este suficient de anevoioasă și complet nesatisfăcătoare pentru alte necesități decît cele analitice sau preparative.

Pe baza concluziilor preliminare s-a trecut la efectuarea lucrărilor asupra epoxidării acidului maleic care vor fi prezentate în continuare. O serie de aspecte sînt prezentate în anumite limite, contribuția originală fiind apărută și de brevetul R.S.R. Nr. 80689/76



5.1. MODUL DE LUCRU

Epoxidările au fost efectuate într-o instalație prezentată în figura 5. S-a lucrat cu un balon de sticlă cu 3 gțuri cu șlif, de 0,5 sau 1 litru, prevăzut cu un agitator, termometru și o pîlnie de picurare, așezat într-un ultratermostaț de 10 l.

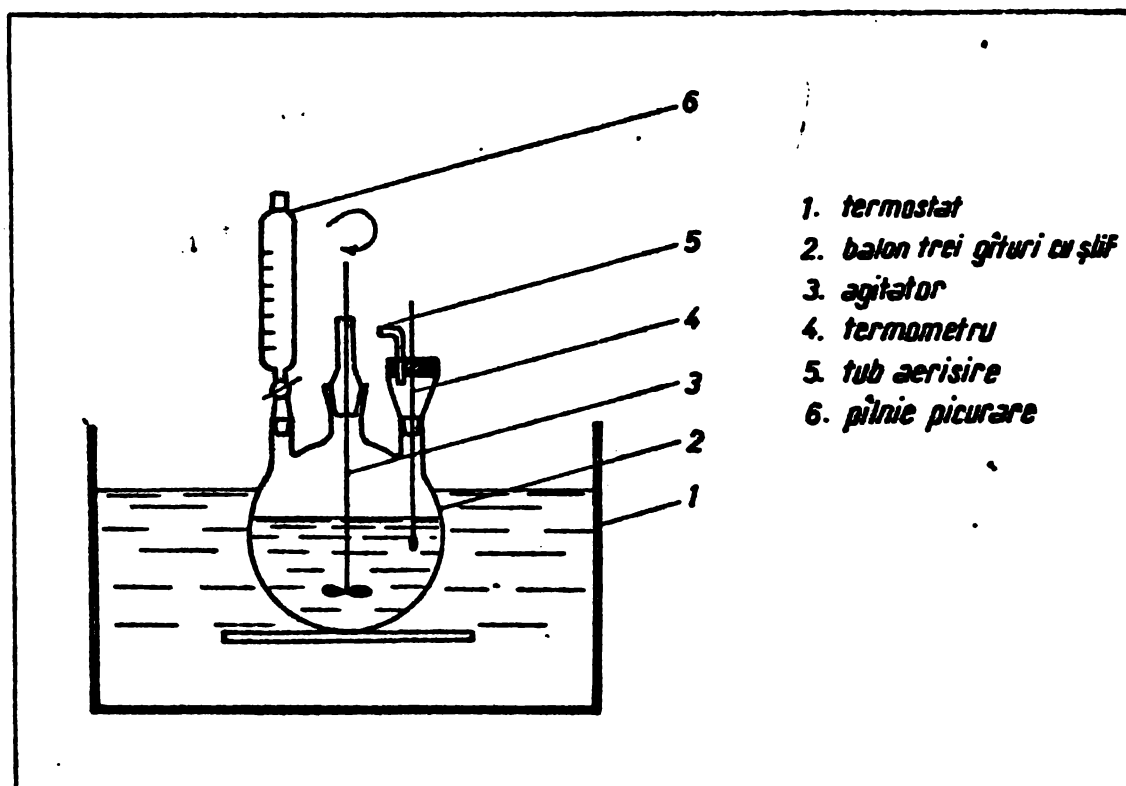


Figura 5. Instalație de epoxidare.

Reactivii și materialele cu care s-au efectuat experimentările au fost:

- anhidridă maleică

a) produs p.a. Loba Chemie (Austral)

b) produs tehnic peste 99,7% C.P.Brazi
N.I.I. 4809/72

- peroxid de hidrogen (perhidrol) cea 35%

produs tehnic I.Ch. 9 Mai București
N.I.I. 5487/74

- acid fosfowolfranic

a) produs p.a. $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 44H_2O$, CM 6498,9
U.C.B. Belgia

b) produs p.a. $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot H_2O$, GM 5706,9

Reanal Ungaria

- wolframat de sodiu p.a. $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ Chemapol R.S. Cehoslovacia
- hidroxid de sodiu rotulis p.a. Chemapol R.S. Cehoslovacia
- acid sulfuric concentrat min.95% d=1,84 U.C.B. Belgia
- acid clorhidric concentrat min.36% d=1,18 U.C.B. Belgia
- clorură de bariu p.a. Reactivul București
- hîrtie pH 3,8-5,4 și 5,4-7,0 E. Merck

Exemplu de epoxidare.

In balonul de sticlă cu trei gîturi s-au dizolvat 0,25 moli (24,5 g) anhidridă maleică în 100 ml apă distilată, menținându-se sub agitare pînă la completa dizolvare. In continuare s-a adăugat încet o soluție de 15 g NaOH în 40 ml apă distilată atîngîndu-se un pH de 5,5 - 6,0. După adăugarea catalizatorului - 1,35 g acid fosfowolframic și aducerea la temperatura dorită - 50°C, s-a început adăugarea peroxidului de hidrogen 35% -25 ml, prin pîlnia de picurare. Evoluția reacției s-a urmărit prin controlul pH-ului, a evoluției temperaturii amestecului de reacție - ca rezultat al exotermicității reacției și prin dozarea H_2O_2 , a acidului maleic nereacționat și a grupării epoxidice. Pe măsură avansării reacției pH-ul s-a menținut la cca 5,0 prin adăugarea treptată a 5 g NaOH în 15 ml apă distilată. Epoxidarea se consideră terminată la un conținut de sub 0,05% acid maleic (conversie peste 99%).

După terminarea epoxidării acidul cis-epoxisuccinic a fost separat din amestecul de reacție în următoarele variante:

- 1.- sub formă de sare de bariu (monohidrat) prin precipitare cu o soluție apoasă de $BaCl_2$ (20%).
- 2.- sub formă de sare disodică prin precipitare în acetonă.

3.- sub formă de sare monosodică prin acidulare cu un acid mineral (H_2SO_4 conc. sau HCl .conc.)

4.- obținerea sub formă de acid cis-epoxisuccinic liber din sarea de bariu (pag. 55).

5.2. METODE DE ANALIZA

Analizele specifice nestandardizate care au fost efectuate pentru controlul epoxidărilor și a analizei produselor epoxidice sînt prezentate mai jos. Celelalte determinări s-au făcut conform metodelor analitice uzuale și a standardelor în vigoare.

1. Determinarea oxigenului oxiranic a acidului cis-epoxisuccinic și a sărurilor sale.

S-a lucrat conform metodei descrise în literatură (180,228) cu o soluție apoasă 0,1 N de HCl saturat cu clorură de magneziu și retitrare cu soluție 0,1N $NaOH$ aq. în prezență de fenolftaleină. S-au obținut rezultate reproductibile atât pentru acidul cis-epoxisuccinic cît și pentru sarea monosodică, disodică și sarea de bariu. S-a utilizat cu rezultate bune și o soluție 0,2N HCl saturat cu $MgCl_2$.

2. Dozarea peroxidului de hidrogen și a acidului maleic din amestecul de reacție.

S-a pus la punct o metodă pentru determinarea H_2O_2 și a acidului maleic nereacționat pentru urmărirea desfășurării de epoxidare.

a) Peroxidul de hidrogen.

Intr-un balon cu dop rotat se cîntăresc la balanța analitică 0,2 - 0,5 g amestec de reacție, după care se adaugă 10 ml soluție KI 10% în prezență a cca 10 ml H_2SO_4 25%. Se agită și se lasă 3-10 minute la întuneric după care iodul eliberat se retitrează cu o soluție 0,1N de $Na_2S_2O_3$ în prezență de amidon. Se

execută minimum două probe.

$$\% \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{v_1 \cdot f \cdot 0,17}{G_1}$$

unde :

v_1 = ml. soluție $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N titrată

f = factorul soluției $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N

G_1 = greutatea probei

b) Acidul maleic.

La proba de 0,2 - 0,5 g cîntărită într-un balon cu dep rodat se adaugă 50 sau 75 ml soluție KMnO_4 0,1N în prezență de cca 10 ml H_2SO_4 25%. Se agită și se ține în întuneric 10-20 minute după care se adaugă 10 ml KI 10%, se agită din nou și se mai lasă încă 3-5 minute. Iodul eliberat de permanganatul de potasiu nereacționat se retitrează cu o soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N în prezență de amidon. Se execută minimum două probe și o probă martor.

$$\% \text{acid maleic (AcM)} = \frac{(v - / v_2 + \frac{v_1 G_2}{G_1} /) \cdot f \cdot 0,116}{G_2}$$

unde

v = ml. sol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N titrați pentru proba martor

v_1 = ml. sol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N titrați la determinarea H_2O_2

v_2 = ml. sol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N titrați

G_1 = greutatea probei la determinarea H_2O_2

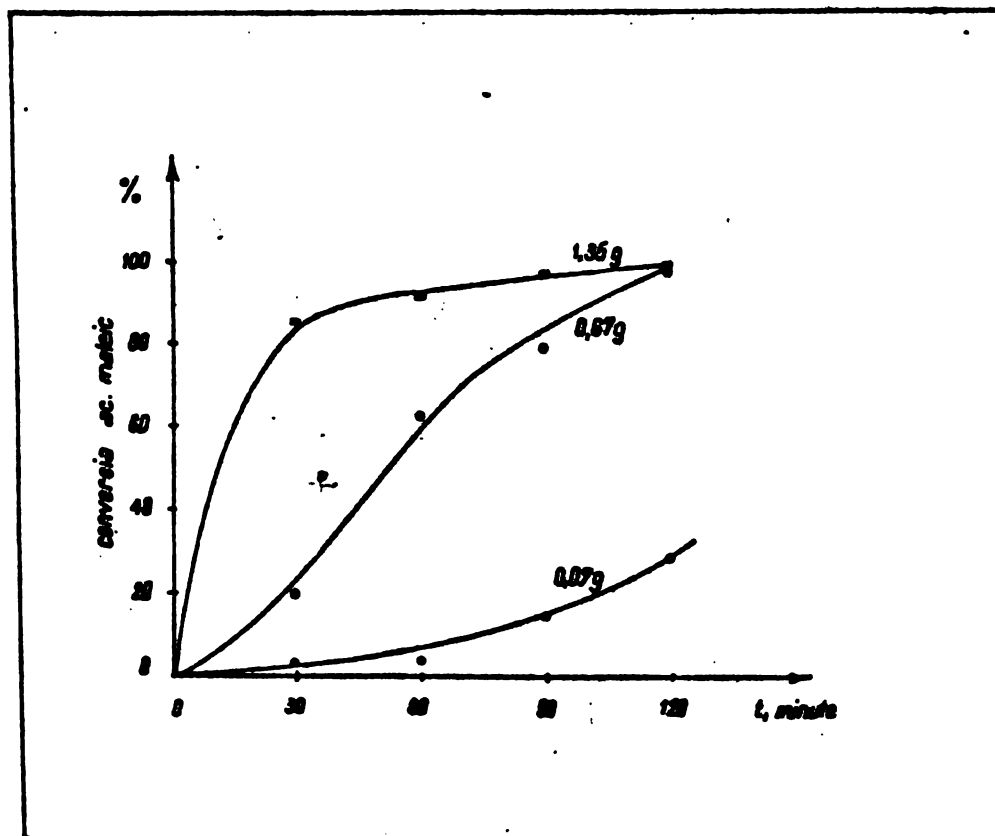
G_2 = greutatea probei.

5.3. REZULTATE SI DISCUTII

Epoxidările au fost conduse conform metodei descrise în exemplul prezentat la pagina 57. S-a urmărit influența diferiților factori ca : natura și cantitatea catalizatorului, temperatura, pH-ul, agentul de neutralizare, diluția sistemului de reacție.

În cele ce urmează se vor prezenta succint câteva rezultate și observații mai importante.

Epoxidarea acidului maleic în prezența catalizatorilor pe bază de wolfram este deosebit de rapidă și de o mare selectivitate. În figura 6. se prezintă conversia acidului maleic în epoxidări în care s-au utilizat cantități diferite de catalizator (acid fosfowolframic).



cat. = $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 44H_2O$

AM/ H_2O = 24,5 g/100 g

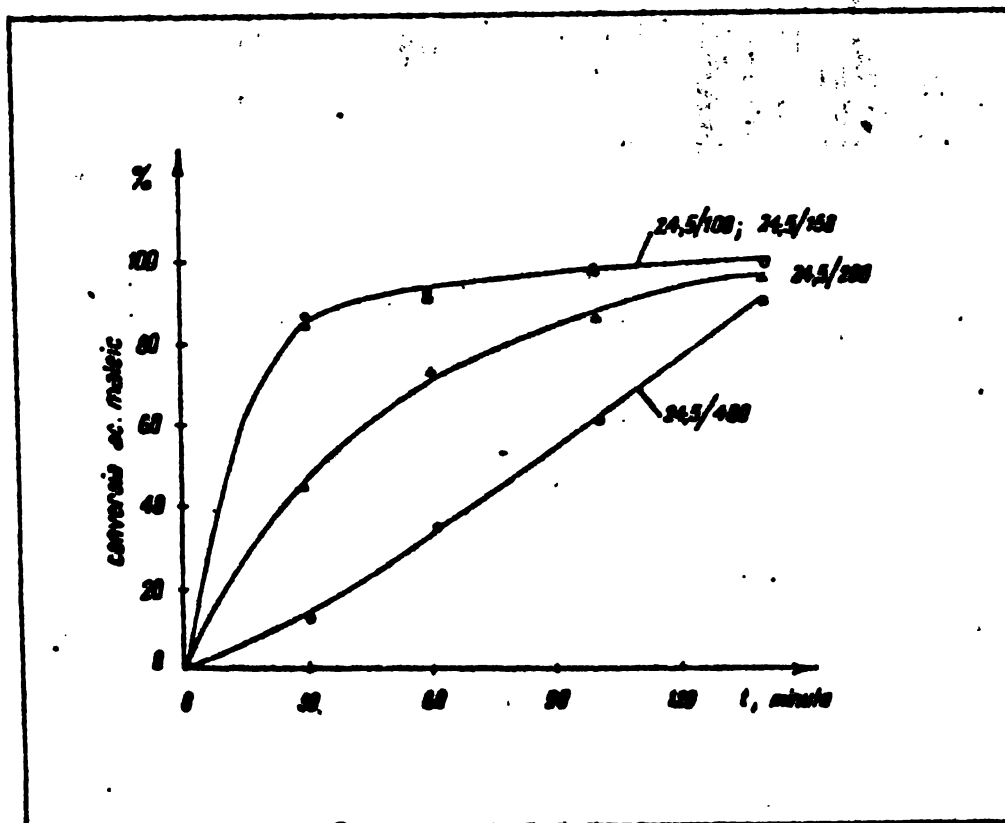
temp. = 50°C

H_2O_2 25 ml.

Figura 6. Epoxidarea acidului maleic cu cantități diferite de catalizator.

Se observă viteza foarte mare a epoxidării în cazul utilizării unei cantități de 1,35 g acid fosfowolframic ($0,02 \text{ mol } \text{WO}_3/\text{mol. acid maleic}$). Într-o perioadă relativ scurtă (sub 30') are loc o conversie de circa 90% a acidului maleic la acid cis-epoxisuccinic, urmînd într-o perioadă mai lungă perfectarea reacției.

O comportare similară se observă dacă se urmărește mersul reacției de epoxidare la diluții diferite.



cat = $\text{P}_2\text{O}_5 24\text{WO}_3 44\text{H}_2\text{O}$ - 1,35 g

temp = 50°C

$\text{H}_2\text{O}_2 = 25 \text{ ml}$

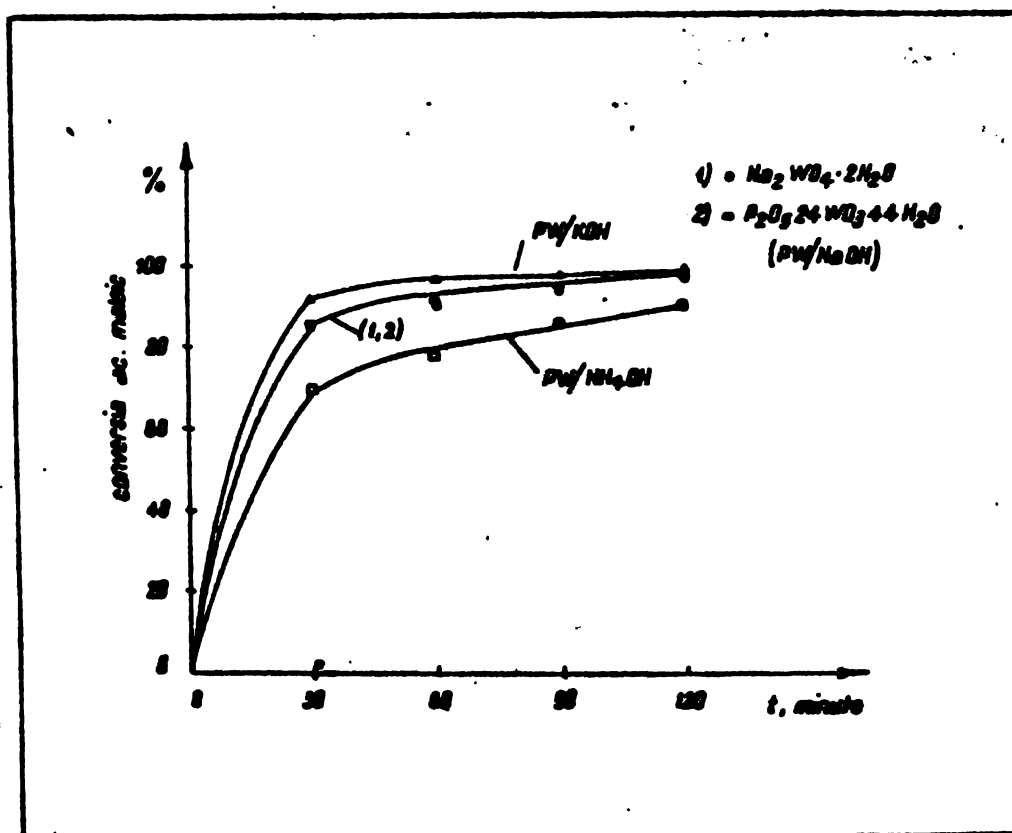
Figura 7. Epoxidarea acidului maleic în diluții diferite (raport AM/ H_2O).

La diluții mari (ca și în cazul utilizării unei cantități mici de catalizator, sau la utilizarea unor temperaturi de reacție moderate) reacția avansează în mod treptat cu o viteză ce depinde de celelalte condiții de reacție.

S-a amintit și mai sus modul de desfășurare a reacției

În cazul utilizării unei cantități de 2% mol WO_3 /acid maleic și a unei concentrații suficient de mari a amestecului de reacție. Se observă o colorare în galben a amestecului de reacție la adăugarea peroxidului de hidrogen ca urmare a formării acidului peroxiwolframic (229) și a rapidă tendință de exotermicitate și o concomitentă scădere a pH-ului ca urmare a formării acidului cis-epoxisuccinic. Într-o scurtă perioadă de timp are loc o conversie foarte rapidă, fiind necesară în această fază realizarea unei îndepărtări satisfăcătoare a căldurii de reacție și o simultană corectare a pH-ului la 4,5 - 5,0 prin neutralizare cu o soluție NaOH, și aceasta din urmă exotermă.

Alte încercări au urmărit folosirea drept catalizator a wolframului de sodiu și a citorva agenți de neutralizare (figura 8).



temp = 50°C

AM/H₂O = 24,5 g/100 g

H₂O₂ = 25 ml.

Figura 8. Epoxidarea acidului maleic cu diverși catalizatori și agenți de neutralizare.

Se remarcă o creștere a vitezei de reacție în seria NH_4OH , NaOH , KOH , ceea ce poate fi adus în legătură ca ionizarea acidului peroxiwolframic (pag.44).

În ceea ce privește influența temperaturii și pH-ului care au fost arătate de ALLAN și NEOGI (pag.43), s-a observat că în cazul conducerii epoxidării în condițiile fazei inițiale rapide, variațiile accidentale ulterioare acestei faze nu afectează calitatea acidului cis-epoxisuccinic obținut. pH-ul optim de 4,5-5,0 se poate menține cu ușurință prin corectarea cu o soluție de hidroxid, în schimb exotermicitatea foarte mare pune probleme în special în cazul temperaturii de reacție de peste 60°C .

În urma acestor observații, epoxidările de rutină pentru obținerea componentei acide necesare sintezei esterilor cis-epoxisuccinici au fost realizate având ca bază receptura :

Anh.maleică	98 g	Ac.fosfowolframic	1,35 g
H_2O	300 ml	H_2O_2 (35%)	100 ml
NaOH	60 g	NaOH	20 g
H_2O	130 g	H_2O	60 ml

Temperatura la care s-a pornit epoxidarea (introducerea H_2O_2) a fost de 50°C , ceea ce a permis o bună stăpânire a exotermicității reacției în faza de reacție rapidă. După această fază (circa 30') s-a urcat temperatura la 65°C , temperatură ce s-a menținut în continuare. S-au obținut astfel rezultate de o înaltă reproductibilitate, o conversie de peste 99,5% a acidului maleic, determinată analitic, în timpi de reacție de 1,5 - 2,5 h.

Problema principală a constituit-o separarea produsului epoxidic din amestecul final de reacție sub o formă accesibilă pentru sinteza esterilor cis-epoxisuccinici.

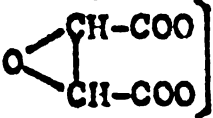
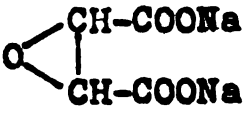
S-au obținut randamente foarte bune în separarea sub formă de sare de bariu monohidrat prin precipitare cu o soluție de BaCl_2 20%, urmată de filtrare și uscare în vid, cât și prin precipitare sub formă de sare disodică, prin adăugare sub agitare la o cantitate de circa 4 ori mai mare de acetonă, urmată de asemenea de filtrare și uscare în vid (tabela 12).

Obținerea acidului cis-epoxisuccinic din sarea de bariu

prin tratare cu H_2SO_4 (pag. 55) este foarte laborioasă și ca urmare și randamentele sînt relativ mici. Incercările noastre de-a renunța la unele faze incomode, în special folosirea eterului, nu au dus la rezultatul dorit. În consecință această metodă de separare a acidului cis-epoxisuccinic am considerat-o nesatisfăcătoare în ideea aplicabilității la o scară mai mare, respectiv pentru obținerea esterilor cis-epoxisuccinici.

Sarea disodică a acidului cis-epoxisuccinic ar putea fi folosită la obținerea esterilor, prin condensare cu halogenuri de alchil. Totuși, obținerea prin precipitare în acetonă este o metodă comodă numai la nivel de laborator, iar găsirea sau obținerea compuşilor halogenați ($C_4 - C_{10}$), necesare sintezei diesterilor utilizabili ca plastifianți, prezintă dificultăți greu de depășit.

Tabela 12

Produsul epoxidic	oxigen oxiranic teoretic	oxigen oxiranic determinat	Randament de separare din amestecul de reacție	
cis-epoxisuccinat de bariu  Ba.2H ₂ O	a	5,25	5,00	97,5 %
	b	5,25	5,05	97 %
cis-epoxisuccinat disodic 	a	9,1	8,65	96,3 %
	b	9,1	8,65	95,5 %

Precipitarea sub formă de sare monosodică a acidului cis-epoxisuccinic prin simplă acidulare cu un acid mineral s-a dovedit a fi o metodă simplă și convenabilă pentru separarea produsului de reacție. Soluția apoasă a sării disodice, rezultată la faza de epoxidare s-a tratat sub agitare la temperatura camerei, cu o cantitate corespunzătoare de H_2SO_4 conc. sau HCl conc.

Sarea monosodică (ESNa), obținută sub forma unui precipitat alb, s-a separat prin filtrare și uscare în vid. Rezultatele obținute sînt exemplificate în tabela 13.

Tabela 13

Agent de acidulare	ESNa	Randament de separare %	Indice epoxi teoret.determ.		Indice de aciditate teoret.determ.		% acid maleic
H ₂ SO ₄ conc. 27,5 ml	145	94,1	10,39	9,84	363,6	348	<0,1
H ₂ SO ₄ conc. 27,5 ml	142	92,1	10,39	10,01	363,6	350	<0,1
HCl conc. 84,5 ml	139,5	90,6	10,39	10,05	363,6	350,5	<0,1
HCl conc. 84,5 ml	140	91,0	10,39	9,87	363,6	344	<0,1

Amestec final de reacție conform recepturii pentru epoxidările de rutină (pag. 63) conținut teoretic 176 g sare disodică.

După cum se va arăta în continuare sarea monosodică a acidului cis-epoxisuccinic obținută și separată printr-un procedeu simplu, cu randament și puritate mare, se poate utiliza ca atare la obținerea esterilor cis-epoxisuccinici.

6. SINTEZA DIESTERILOR CIS-EPOXISUCCINICI

6.1. PROCEDEE DE ESTERIFICARE

Metoda uzuală de obținere a epoxiesterilor utilizabili ca plastifianți constă în epoxidarea printr-una din metodele cunoscute a esterilor corespunzători cu una sau mai multe duble legături în moleculă (pag. 31 și u.). Esterul nesaturat, dacă nu este un produs natural, se obține prin esterificarea unui acid cu un alcool, cel puțin una din cele două componente fiind nesaturată. Produsele naturale fie că se epoxidează ca atare (ex. trigliceridele nesaturate) sau se folosesc esteri sintetizați, în mod obișnuit, din acizi grași nesaturați naturali și alcooli de sinteză.

Epoxidarea propriu-zisă se efectuează cu peracizi organici preformați, sau prin epoxidare "in situ", puritatea epoxiesterilor obținuți depinzând de caracteristicile substratului nesaturat, de selectivitatea epoxidării și de condițiile de purificare ulterioară. Succesiunea celor două faze de sinteză, esterificare și apoi epoxidare, este determinată în special de stabilitatea relativ mică a grupei epoxidice, ceea ce aduce un grad de risc pentru orice operație ce se execută după epoxidare. După cum s-a amintit în capitolul 3.1., chiar și randamentul și selectivitatea epoxidării ridică probleme, atât prin conducerea reacției propriu-zise, cât și a prelucrării ulterioare a produsului brut.

În aceste condiții, în cazul când unul din reactanți este un derivat epoxidic, nu este recomandabilă efectuarea unei reacții de esterificare, întrucât aceasta implică în general o cataliză acidă, deci în condiții ce favorizează o serie de reacții secundare de deschidere a ciclului epoxidic.

Sinteza esterilor epoxisuccinici prin epoxidarea esterilor maleici și fumarici nu a dat rezultate (180, tabela 11, - pag. 54). Ca urmare, la elaborarea acestei lucrări, s-a luat în considerare ca o alternativă posibilă obținerea acestor epoxiesteri prin esterificare, utilizând partenerul acid epoxidat. Propunerea acestui mod de sinteză s-a bazat pe ipoteza unei stabilități suficient de mari a grupei epoxidice, datorate vecinătății celor două grupe carboxilice.

In acest sens au fost incurajatoare rezultatele lui MILLER asupra esterificărilor cu metanol și a stabilității chimice ale ciclului epoxidic în cazul acidului trans-epoxisuccinic (pag.47).

La elaborarea modului de lucru s-a căutat găsirea unor condiții de esterificare suficient de menajante, dar care să se preteze și la o aplicare pe scară mai mare din punct de vedere al condițiilor de lucru, instalație tehnologică, materii prime, timpi de lucru, etc.

Un prim aspect a fost alegerea drept componentă acidă a sării monosodice a acidului cis-epoxisuccinic. Ușurința obținerii, a separării cu randament mari și puritatea ridicată au fost factorii determinanți în alegerea acestei variante față de utilizarea acidului cis-epoxisuccinic, obținerea căruia implică operații greoaie și neeconomice (capitol 5). Pe de altă parte folosirea sării monosodice s-a încadrat în mod util într-un procedeu de esterificare, în condiții de lucru relativ blinde, caracterizat printr-o temperatură de reacție moderată și o cataliză pe bază de sulfat acid de sodiu.

Desfășurarea unei reacții de esterificare este influențată de o serie de factori, atât sub aspect cinetic cât și termodinamic. Sînt luate în considerare mai ales posibilitatea mării vitezei de reacție cât și deplasarea echilibrului prin prisma naturii componentei acide și alcoolice, raportul dintre componenți, temperatura de reacție, natura și cantitatea catalizatorului, modul de îndepărtare al apei de reacție.

Esterificările se pot conduce în cataliză acidă, amfoteră sau autocatalitic, cea mai răspândită fiind cataliza prin acizi datorită în special vitezei de reacție mari. În afară de acizii minerali, larg utilizați sînt acidul benzensulfonic și acidul paratoluensulfonic, mai puțin corozivi și mai puțin periculoși din punct de vedere al reacțiilor secundare. Esterificările catalizate cu sulfat acid de sodiu sînt cunoscute de mult timp atât în practica de laborator cât și în cea industrială (230). La ora actuală, în general s-a renunțat la nivel industrial la această metodă, în favoarea catalizatorilor acizi moderați amintiți mai sus, în special din cauza unor incomodități datorate prezenței sulfatului acid solid în amestecul de reacție. Utilizarea schimbătorilor de ioni înlătură unele dezavantajele catalizei omogene (impurificări, necesitatea îndepărtării chimice a catalizatorului), dar prezintă dezavantaje importante ca :

timp de reacție mari ca urmare a limitării temperaturii de lucru, greutate de manipulare și regenerare a unor cantități de schimbători de ioni necesari obținerii unor viteze de reacție acceptabile. Esterificările autocatalitice și în cataliză amfoteră necesită temperaturi mari, în general în jurul a 200°C .

Domeniul temperaturilor de reacție recomandate în esterificările catalitice este destul de larg, fiind în majoritatea cazurilor un compromis între tendința spre viteze de reacție cât mai mari și necesitatea înlăturării unor reacții secundare sau de degradare a produselor de reacție.

Particularitățile introduse de natura componentelor de reacție sînt legate atât de influența directă pe care o au caracteristicile structurale asupra vitezei de reacție (mai puțin asupra echilibrului), dar mai ales de necesitatea găsirii condițiilor de lucru cele mai potrivite. Astfel, caracteristicile cele mai importante sînt: sensibilitatea termică, miscibilitatea componentelor, punctele de topire și de fierbere, formarea de azeotropi cu apa sau cu agenții de antrenare folosiți, solubilitatea alcoolilor în apă și invers, posibilitatea unor reacții secundare.

Raportul dintre componenta acidă și alcoolică influențează de asemenea foarte mult mersul reacției. În general se preferă să se lucreze cu un exces dintr-o componentă pentru deplasarea echilibrului de reacție și anume în exces de alcool, care se îndepărtează mai ușor în fazele de purificare. Mărimea excesului este limitată din considerente economice, dar și din alte motive ca de exemplu o eventuală coborîre a temperaturii de lucru.

Asupra echilibrului de reacție o mare influență o are modul de îndepărtare a apei de reacție, care se poate realiza prin mai multe metode:

- îndepărtarea apei cu excesul de alcool și gaz inert;
- îndepărtarea apei cu ajutorul unui flux continuu de alcool;
- îndepărtarea apei prin folosirea unui antrenant;
- distilarea apei la presiune scăzută;
- folosirea unor substanțe higroscopice.

Considerentele expuse mai sus sînt de ordin general, dar cunoașterea lor în amănunțime este absolut necesară pentru a permite alegerea tehnicii de esterificare adecvate.

Pentru esterificările cu componentă acidă-cis-epoxisuccinat monosodic s-a pus la punct un procedeu original care are la bază obținerea catalizatorului (sulfat acid de sodiu) "in situ" în amestecul de reacție, înainte de a începe reacția de esterificare propriu-zisă. Pentru a proteja grupa epoxi este evident de preferat lucrul la temperaturi moderate, dar care totuși să nu afecteze timpul de reacție. Pentru aceasta fie că s-a lucrat în vid, fie s-au folosit antrenanți cu punct de fierbere joasă. În toate cazurile esterificările au fost conduse în mod clasic, în exces de alcool, urmărindu-se avansarea reacției prin cantitatea de apă colectată și scăderea acidității amestecului de reacție. Prelucrarea esterului brut a necesitat succesiunea fazelor cunoscute pentru obținerea esterilor - produși de reziduu: - neutralizare, - spălare, - devolatilizare, - decolorare și filtrare.

6.2. MODUL DE LUCRU

Sintezele au fost efectuate într-o instalație clasică de esterificare de laborator. S-a lucrat în baloane de sticlă termorezistentă cu trei gîturi cu glif, de 0,5 l sau 1,0 l, prevăzute cu agitator, termometru și un separator de tip Dean-Stark cu un refrigerent ascendent. În prima fază a sintezei, în locul separatorului Dean-Stark s-a montat o pîlnie de picurare. Încălzirea amestecului de reacție s-a făcut cu ajutorul unui cuib electric cu încălzire reglabilă.

Reactivii și materialele utilizate la obținerea esterilor cis-epoxisuccinici au fost :

- Sarea monosodică a acidului cis-epoxisuccinic preparat în laborator (capitol 5).

- acid sulfuric concentrat, $d = 1,84$, min.95%, U.C.B.

- alcooli ^x

- alcool n-propilic p.a. Reactivul București
- alcool n-butilic p.a. U.C.B.
- alcool izobutilic p.a. U.C.B.
- alcool n-amilic purum.Riedel de Haen A.G.
- alcool izoamilic p.a. U.C.B.
- alcool n-hexilic purum.Austranal, Loba Chemie
- alcool izohexilic purum.Schuchardt
- alcool n-heptilic purum.Schuchardt
- alcool n-octilic purum.Merck
- alcool 2etilhexilic p.a.Austranal, Loba Chemie
- alcool n-nonilic purum.Fluka A.G.
- alcool izononilic tehnic I.C.I.
- alcool n-decilic pt.sinteze Merck-Schuchardt
- benzen p.a. Reactivul București
- benzină ușoară STAS
- schimbător de ioni AT 11
(amionit puternic bazic-macroporos) C.C.Victoria

6.2.1. Esterificarea

In continuare se prezintă câteva exemple de esterificări cu diverși alcooli în mai multe tehnici de esterificare utilizate:

1.Sinteza dibutil-cis-epoxi-succinatului (a) (DBES)

In instalația descrisă mai sus se pun în contact 154 g sare monosodică a acidului cis-epoxisuccinic (puritate cca 95% conf.Ind.aciditate și oxigen oxiranic) și 250 ml alcool n-butilic. Se adaugă încet sub continuă agitare dintr-o pîlnie de picurare, 32 ml H_2SO_4 concentrat, urmăriindu-se menținerea temperaturii amestecului la maximum $35^{\circ}C$. După terminarea aditiei acidului sulfuric, care a dus la eliberarea acidului cis-epoxisuccinic și la formarea unui amestec de Na_2SO_4 și $NaHSO_4$ fin dispersat în amestecul de reacție, se adaugă 150 ml benzină ușoară.

^x alcoolii au fost testați gaz cromatografic.

Se adaptează separatorul Dean-Stark în locul pliniei de picurare și se pornește încălzirea. Temperatura de reacție se menține la 80-85°C, urmărindu-se avansarea reacției prin cantitatea de apă decantată în separatorul Dean-Stark și prin determinarea acidității amestecului de reacție. Esterificarea se consideră terminată la o aciditate de sub 4-5 mg KOH/g (5-7 ore de la începutul distilării). Amestecul se răcește sub agitare la cca 25°C urmînd să fie supus fazelor ulterioare de prelucrare (purificare).

2. Sinteza dibutil-cis-epoxisuccinatului (b)

Se pun în contact 154 g sare monosodică a acidului cis-epoxisuccinic și 360 ml alcool n-butilic și se adaugă încet, dintr-o plinie de picurare, sub continuă agitare 33 ml H₂SO₄ conc., urmărindu-se ca și în exemplul precedent menținerea temperaturii amestecului la maximum 35°C. După terminarea introducerii H₂SO₄ se pornește esterificarea care se conduce la o temperatură de 80-90°C prin aplicare treptată de vid pînă la cca 60 mm Hg. Faza finală a esterificării este similară cu cea din sinteza precedentă.

3. Sinteza dihexil-cis-epoxisuccinatului (DHES)

Se pun în contact 154 g cis-epoxisuccinat monosodic și 305 ml alcool n-hexilic, adăugîndu-se în condițiile descrise mai sus 35 ml H₂SO₄ conc. În continuare se adaugă 200 ml benzen și se conduce esterificarea la o temperatură de 80-90°C, ajungîndu-se la o aciditate de sub 4-5 mg KOH/g la cca 3 ore de la începutul distilării.

4. Sinteza di-2etilhexil-cis-epoxisuccinatului (DOES)

Se pun in contact 154 g cis-epoxisuccinat monosodic și 360 ml alcool 2etilhexilic adăugându-se în continuare 35,5 ml H_2SO_4 conc. în condițiile descrise mai sus. După adăugarea de 250 ml benzină ușoară se conduce esterificarea la o temperatură de 80-85°C, timp de 3-3,5 ore, ajungându-se sub limita de aciditate impusă.

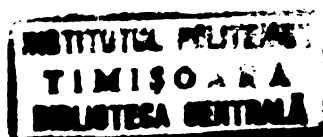
6.2.2. Prelucrarea esterului brut (purificare)

Produsul brut obținut la esterificare a fost prelucrat în continuare în următoarele faze :

- separarea de sărurile anorganice - spălare
- neutralizare
- devolatilizare
- decolare - filtrare

a. Separarea de sărurile anorganice

Amestecul de sulfat de sodiu și sulfat acid de sodiu aflat în amestecul final de reacție răcit la temperatura camerei se poate prezenta sub formă fin divizată sau de aglomerări mici (eventual sferice), funcție de o serie de factori ca: intensitatea agitării la esterificare, cantitatea și natura alcoolului respectiv al antrenantului. S-au utilizat două variante de separare : prima prin simpla decantare a fazei organice urmată de o spălare cu apă a acesteia. Această variantă a dus la pierderi relativ mari din cauza reținerii de către restul solid a unor cantități mari de ester. S-a preferat adăugarea unei cantități de apă sub agitare la amestecul de reacție răcit, urmărindu-se dizolvarea întregii cantități de sulfați, urmată de o separare a fazei organice de cea apoasă prin decantare și o ulterioară spălare cu apă a fazei organice.



b. Neutralizare

A fost încercate neutralizarea esterului brut cu soluții apoase de NaOH, Na₂CO₃ și NaHCO₃ și pe schimbători de ioni. S-a urmărit atingerea unei acidități de sub cca 0,3 mg KOH/g (sub 0,075% acid epoxisuccinic).

În urma încercărilor preliminare s-a preferat neutralizarea cu schimbători de ioni cu care s-au obținut rezultate bune și reproductibile. În încercările de neutralizare cu soluții de 1-10% NaOH, Na₂CO₃ și NaHCO₃ rezultatele nu au fost concludente observându-se o ușoară tendință de hidroliză a unor esteri cis-epoxisuccinici în condițiile de neutralizare, ceea ce nu a permis obținerea în mod constant a unor acidități sub limita dorită. De asemenea, în câteva cazuri, după o astfel de neutralizare, s-a observat o oarecare instabilitate termică a esterului, caracterizată prin apariția unei colorări la temperaturi de peste 150°C.

Neutralizările cu schimbători de ioni (anionit puternic bazic AT 11) nu au ridicat nici o problemă, obținându-se rezultate foarte bune. Schimbătorul de ioni a fost regenerat cu o soluție de 4% NaOH, iar după spălările obișnuite cu apă s-a efectuat și o spălare cu metanol. În cazul produselor la care s-a utilizat la esterificare benzen sau benzină ușoară ca antrenant, s-a procedat la o prealabilă îndepărtare a acestora prin încălzire în vid. Această precauție a fost luată deși la cele câteva încercări preliminare nu s-a observat o acțiune de dizolvare sau degradare a schimbătorului de ioni macropos în amestecul de reacție conținând benzen sau benzină.

c. Devolatilizare

Devolatilizarea produsului neutralizat s-a executat într-o instalație formată dintr-un balon de sticlă termorezistentă cu trei gțuri cu glif, prevăzut cu termometru și o capilară cu barbotare. Pe gțul central se montează un refrigerent descendent pentru distilări în vid la care se adaptează un balon de colectare. Încălzirea s-a realizat cu un cuib de încălzire electric reglabil. Devolatilizările au fost de maximum 100-105°C, pentru a evita o

labilizare a ciclului epoxidic. S-a lucrat după necesități la un vid de 5 -- 60 mm Hg. Devolatilizările esterilor inferiori (alcooli C_3 -- C_5) s-au făcut prin barbotare cu gaz inert, iar a celorlalți prin barbotare de abur direct (stripare).

d. Decolorare - filtrare

Ultima fază de purificare a eserilor s-a făcut prin decolorare cu 1% cărbune activ timp de cca 1 h la cca $50^{\circ}C$, urmată de filtrarea peste hîrtie de filtru calitativă!

6.2.3. Metode de analiză

Analiza proprietăților fizico-chimice ale esterilor sintetizați a fost efectuată conform standardelor în vigoare pentru plastifianți. Doar pentru determinarea oxigenului oxiranic a fost nevoie de găsirea unei metode adecvate.

S-a încercat fără succes determinarea oxigenului oxiranic pe esterii obținuți prin metodele clasice de hidrohalogenare descrise în literatură (228,180,93) : HCl în dioxan, clorhidrat de piridină în piridină, HBr în acid acetic, etc. Nu s-a dovedit utilizabilă nici metoda folosită pentru acidul cis-epoxisuccinic și sărurile sale (pag.58). Rezultatele cele mai acceptabile au fost obținute prin metoda de titrare directă cu HBr în acid acetic, care a fost de fapt reactivul cel mai puternic din cele încercate. Întrucît valorile oxigenului oxiranic au fost relativ mici și nereproductibile s-a pus la punct o metodă, bazată pe un timp de contact suficient de mare cu soluția de HBr în acid acetic, urmată de o retitrare argentometrică.

Metodica de lucru este următoarea : Se prepară o soluție 0,1 sau 0,2 N HBr în acid acetic anhidru. De exemplu pentru o soluție 0,2 N se dizolvă 9 ml HBr 48% (Austral) în 360 ml acid acetic glacial (Reactivul), se păstrează un timp la rece și apoi se adaugă cu precauție și sub răcire 44 ml anhidridă acetică (Chemapol).

Intr-un balon cu dop rotat se cîntărește la balanța analitică 0,15-0,30 g ester epoxisuccinic. Se adaugă cu mare exactitate 10 ml soluție 0,2 N HBr (sau 20 ml soluție 0,1 N HBr), se agită și se păstrează la întuneric 12 -- 24 ore. Se execută cel puțin două probe și un martor. Se retitrează cu o soluție 0,1 N AgNO_3 în prezență de indicator de absorbție (0,5% EOSINA eq.) și agent de dispersie (dextrină) observîndu-se colorarea în roșu a sistemului (231).

Formula de calcul

$$\% \text{ oxigen oxiranic} = \frac{(v_M - v) \cdot f \cdot 0,16}{G}$$

unde

- v_M = ml sol. 0,1 N AgNO_3 titrați pentru proba martor
- v = ml sol. 0,1 N AgNO_3 titrați
- f = factorul soluției 0,1 N AgNO_3
- G = greutatea probei

Metoda a fost verificată pe plastifianții epoxidici uzuali (ulei de soia epoxidat, epoxistearat de octil) și pe sarea monosodică a acidului cis-epoxisuccinic, obținîndu-se valori similare cu cele obținute prin metodele uzuale. Metoda nu a putut fi verificată pe esteri sau alți derivați epoxisuccinici puri din lipsa acestora, în schimb rezultatele au fost comparate cu datele obținute prin cromatografie în fază gazoasă (pag.90).

6.3. REZULTATE SI DISCUTII

S-au sintetizat 8 diesteri cis-epoxisuccinici și alcoolilor normali și 5 esteri ai alcoolilor ramificați. Conversiile în faza de esterificare, calculate din aciditatea finală a amestecului de reacție au fost de peste 98%. Randamentele globale ale sintezelor au variat între 75-90% funcție de o serie de factori ca mărimea șarjei, pierderile mecanice la diverse faze și antrenări la devolatilizare.

6.3.1. Caracterizarea fizico-chimică a esterilor

Caracteristicile fizico-chimice ale esterilor sintetizați sînt trecute în tabela 14 și 15.

Toți esterii se prezintă ca lichide limpezi practic fără miros și practic nemiscibile cu apa. Se observă în cele 2 serii, o dată cu creșterea greutății moleculare (respectiv a lanțului hidrocarbonat a părții alcoolice), următoarele tendințe de variație a proprietăților, cunoscute și în alte serii de esteri:

- densitatea scade
- vîscozitatea crește
- indicele de refracție crește
- volatilitatea scade
- rezistivitatea de volum crește

Se constată următoarele deosebiri la termenii din seria ramificată față de cea normală :

- densitatea mai mare
- vîscozitatea mai mare
- volatibilitatea mai mare
- rezistibilitatea de volum - la același nivel

Oxigenul oxiranic este în general de peste 90% față de cel teoretic, fiind superior valorilor obișnuite în cazul epoxi-esterilor uzuali ca plastifianți (vezi și pag.33). Valorile indicelui de saponificare sînt foarte apropiate de cele teoretice.

Tabela 14

Proprietăți fizico-chimice ale esterilor
cis-epoxisuccinici cu alcooli normali

ESTERUL	n _{C3}	n _{C4}	n _{C5}	n _{C6}
CARACTERISTICA	DPES	DBES	DAES	DNES
Culoare, Scara Hazen	<30	<30	<30	<30
Aciditate % ac. epoxisuccinic	0,013	0,026	0,066	0,066
Ind.saponificare, mg.KOH/g	522	470	415	366
idem, teoretic	518	459	411	373
Oxigen oxiranic, %	6,95	5,95	5,15	4,88
idem, teoretic	7,40	6,55	5,88	5,33
Densitate, 20°C	1,102	1,051	1,032	1,003
Ind.de refracție, 20°C	1,4400	1,4432	1,4450	1,4473
Viscozitate, 20°C, cP	17,23	15,94	20,83	22,42
Volatile %, 2h/160°C	4,1	2,19	1,33	1,29
Rezistivitate de volum 20°C, Ω.cm	1 · 10 ⁷	1,27 · 10 ⁸	6,5 · 10 ⁷	2,97 · 10 ⁸
Greutate moleculară	216	244	272	300
ESTERUL	n _{C7}	n _{C8}	n _{C9}	n _{C10}
CARACTERISTICA	DHpES	DnOES	DNES	DDES
Culoare, Scara Hazen	<30	<30	<30	<30
Aciditate % ac. epoxisuccinic	0,052	0,066	0,052	0,066
Ind.saponificare, mg.KOH/g	348	325	295	288
idem, teoretic	341	314	284	265
Oxigen oxiranic, %	4,36	4,07	3,73	3,56
idem, teoretic	4,87	4,49	4,06	3,79
Densitate, 20°C	0,991	0,980	0,964	0,955
Ind.de refracție, 20°C	1,4492	1,4512	1,4518	1,4542
Viscozitate, 20°C, cP	28,94	35,46	41,16	49,14
Volatile %, 2h/160°C	0,63	0,34	0,42	0,22
Rezistivitate de volum 20°C, Ω.cm	2,97 · 10 ⁸	4,1 · 10 ⁸	8,4 · 10 ⁸	2,44 · 10 ⁹
Greutatea moleculară	328	356	394	422

Rezultatele obținute au permis obținerea brevetului RCR
 Dos 80688 / 76 pentru procedeul de obținerea a esterilor cis-
 epoxisuccinici.

Cei 13 esteri sintetizați nu sînt descriși în literatura
 de specialitate.

Tabela 15

Proprietățile fizico-chimice ale esterilor
 cis-epoxisuccinici cu alcooli ramificați

ESTER	iC ₄	iC ₅	iC ₆	iC ₈ (ZEH)	iC ₉
CARACTERISTICA	DIBES	DIAES	DIHES	DOES ^x	DINES
Culoare, Scara Hazen	<30	<30	<30	<30	<30
Aciditate % ac. epoxisuccinic	0,066	0,066	0,039	0,052	0,052
Indice saponificare mg KOH/g	469	418	367	330	282
idem, teoretic	459	411	373	314	284
Oxigen oxiranic %	6,18	5,18	4,66	4,05	3,76
idem, teoretic	6,55	5,88	5,33	4,49	4,06
Densitate 20°C	1,052	1,033	1,022	0,984	0,973
Indice de refracție 20°C	1,4402	1,4443	1,4504	1,4521	1,4558
Viscozitate 20°C cP	27,69	27,79	34,75	45,90	78,90
Volatile, 2h, 160°C, %	4,50	4,08	2,96	0,42	0,42
Rezistibilitate de volum 20°C, Ω.cm	1·10 ⁷	5,5·10 ⁷	2,33·10 ⁸	5·10 ⁸	9·10 ⁸

6.3.2. Spectrometria în infraroșu, cromatografia în fază gazoasă și cromatografia în strat subțire

Analiza spectrelor de absorbție IR, gaz cromatografică și de cromatografie în strat subțire a esterilor cis-eposuccinici a fost realizată în scopul urmării purității produselor obținute, în vederea unei caracterizări cât mai complete a esterilor sintetizați, cât și a obținerii unor informații noi în aceste domenii.

Pentru a putea face o interpretare cât mai corectă a rezultatelor, s-au comparat datele obținute și în seria diesterilor unor acizi 1,2 dicarboxilici având caracteristici structurale specifice. Caracteristicile fizico-chimice ale acestor esteri, sintetizați în laborator după metode cunoscute (232,233) sunt prezentate în tabela 16.

Tabela 16

Proprietăți fizico-chimice a esterilor unor acizi 1,2-di-carboxilici (Di-2-etilhexil-succinat /DOSu/; Di-2-etilhexil-maleat DOM/; Di-2-etilhexil-fumarat /DOFu/; Di-2-etilhexil-ftalat /DOF/; Di-2-etilhexil-tartrat /DOT/; Di-2-etilhexil-cis-epoxisuccinat /DOES/)

ESTER	DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOT	DOES
caract. struct.	leg. simplă	leg. dublă cis	leg. dublă trans.	nucl. arom.	di-hidroxi	epoxi
CARACTERISTICA						
Ind.acid.mg.KOH/g	0,05	0,12	0,12	0,05	0,90	0,24
Ind.saponif.mg.KOH/g	340	330	332	282	310	326
Densitate, 20°C	0,932	0,940	0,941	0,985	0,999	0,984
Ind.refr., 20°C	1,4430	1,4450	1,4570	1,4850	1,4540	1,4521
Viscozitate, 20°C, cP	12,5	19,1	23,0	78,1	252,2	45,9
Volatile, 2h, 160°C, %	0,257	0,37	0,49	0,25	0,77	0,42
Oxigen oxiranic %	-	-	-	-	-	4,05
Resistivitate de volum, Ω.cm	$4,2 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$8,7 \cdot 10^{10}$	$6,9 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$
Temp.congelare, °C	sub-60	-60	-57	-41	-	-49
Greut.moleculară	342	340	340	390	374	356

Spectrometria în infraroșu

Spectrele IR au fost executate pe un aparat Specord 71 IR - Carl Zeiss, în cuve demontabile cu ferestre de NaCl, film lichid, la temperatura de 25°C. În afară de esterii prezentați în tabela 16, s-au mai trasat spectrele IR pentru doi plastifianți epoxidici uzuali - epoxistearat de octil și ulei de soia epoxidat.

Spectrele IR sînt prezentate în figurile 9 - 18.

În tabela 17, sînt precizate semnificațiile benzilor de absorbție, iar în cele de urmează se fac cîteva considerații asupra benzilor semnificative cu referință la esterul cis-epoxisuccinic. O tratare mai exhaustivă asupra corelațiilor dintre spectrele IR și structura esterilor acizilor 1,2-dicarboxilici prezentați face obiectul unei lucrări separate (234).

Caracteristicile spectrale IR ale compușilor epoxidici, inclusiv a unor epoxiesteri au fost comentate într-o serie de lucrări (235-238). În general se asociază grupei epoxi benzi de absorbție la cca 1250 cm⁻¹ (așa numita bandă de 8 μ), la cca 900 cm⁻¹ (banda de 11 μ) și la cca 830 cm⁻¹ (banda de 12 μ). SHREVE și col. (236) constată, în cazul acidului epoxistearic și a esterului metilic al acestuia, suprapunerea benzii de 8 μ cu benzile datorate vibrațiilor legăturilor C-O prezente în moleculă și apariția unei benzi caracteristice la 11,2 μ la izomerii "trans" și la 12 μ la izomerii "cis". SLIVIOK și col. (238) studiind aceiași compuși, consideră că un unăr la 1257 cm⁻¹ poate fi atribuit vibrației de valență a ciclului oxiranic (așa numita respirație a ciclului). Vibrația de valență antisimetrică a ciclului epoxidic este atribuită unor benzi la cca 890 cm⁻¹, atât la izomerii "cis" cît și "trans".

S-au comparat spectrele IR ale plastifianților epoxidici (figura 13, 15, 16) cu cele ale produselor nesaturate inițiale. S-a observat dispariția (uneori nu chiar totală) a unor serii de benzi asociate legăturii duble (ex. 3020 cm⁻¹ - unăr - νCH(-CH=), cca 1660 cm⁻¹ - medie - νC=C cis și trans, cca 1400 cm⁻¹ - slabă - δCH în plan "cis", 720 cm⁻¹ - medie - δCH afară din plan "cis") și apariția unei benzi de intensitate slabă la cca 830 cm⁻¹ (bande de 12 μ). Nu am putut identifica o bandă de cca 1250 cm⁻¹, legată de prezența grupei epoxidice, întrucît în acest domeniu există o bandă de vibrație a altor legături C-O din moleculă.

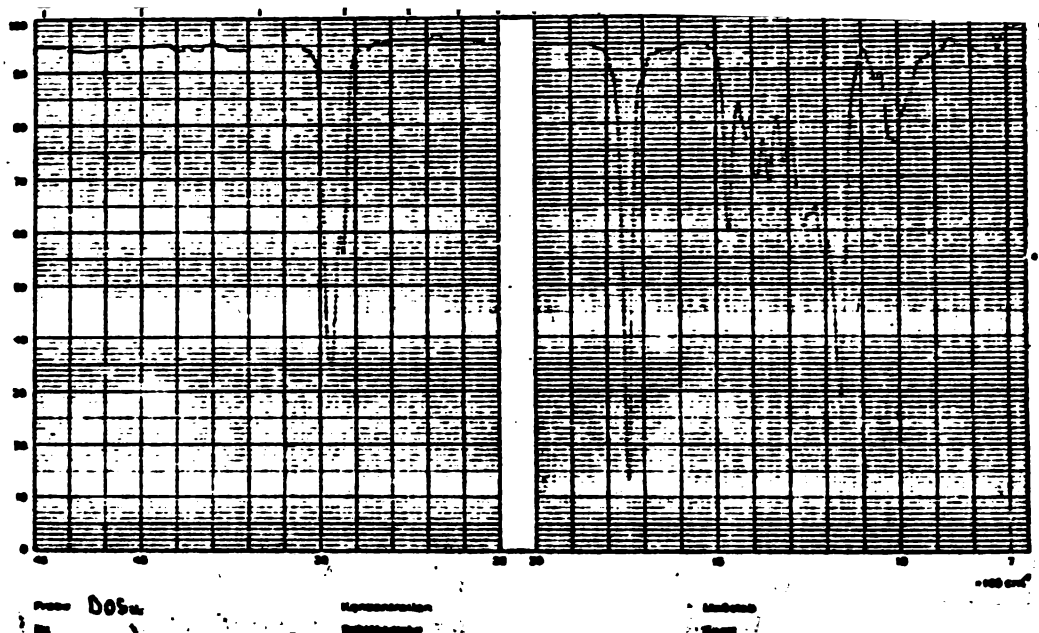


Figura 9. Spectrul IR al DOSu

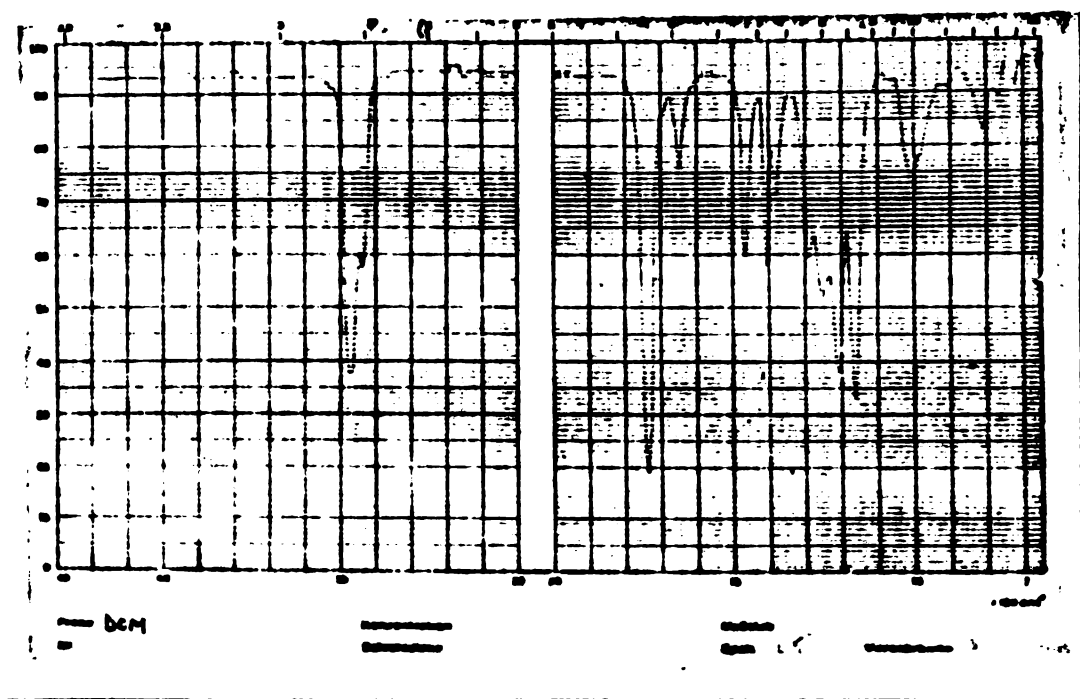


Figura 10. Spectrul IR al DOM

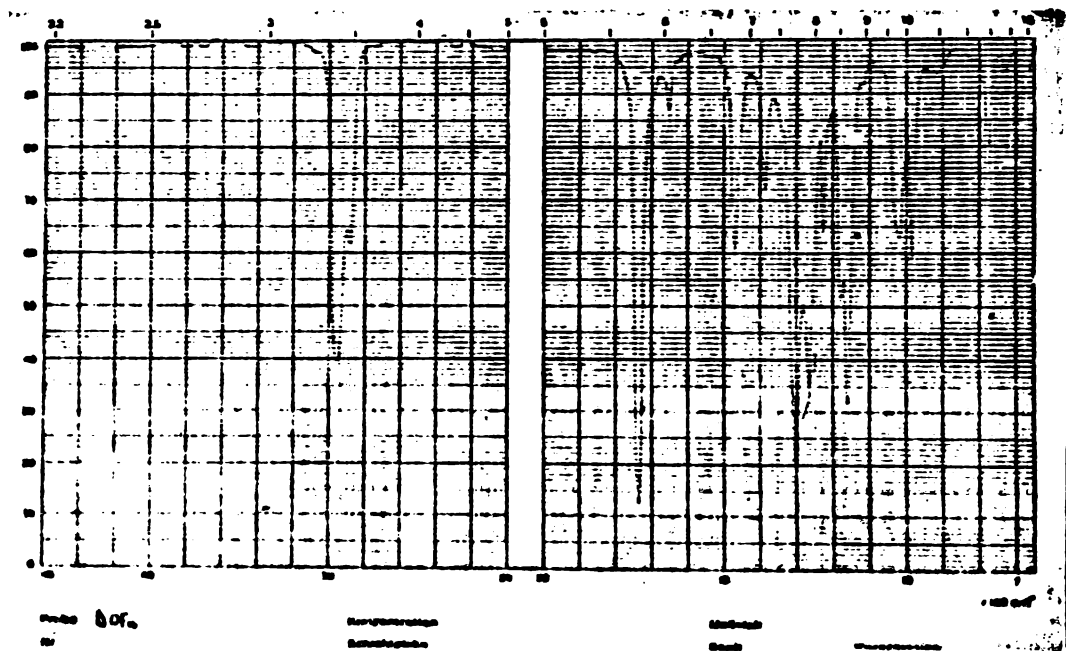


Figura 11. Spectrul IR al DOFu

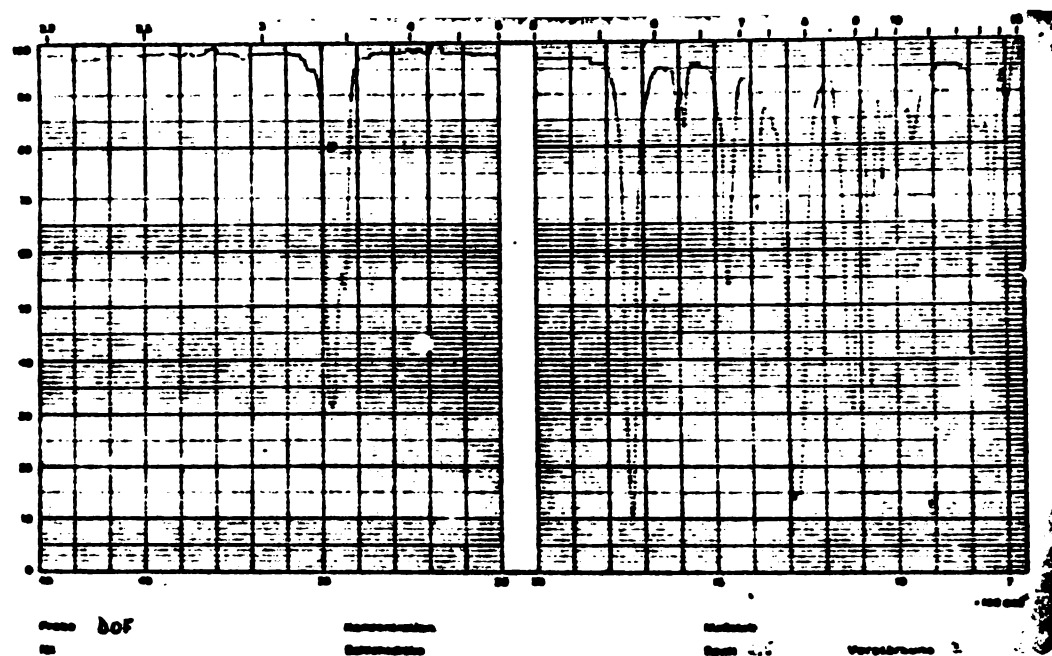


Figura 12. Spectrul IR al DOF

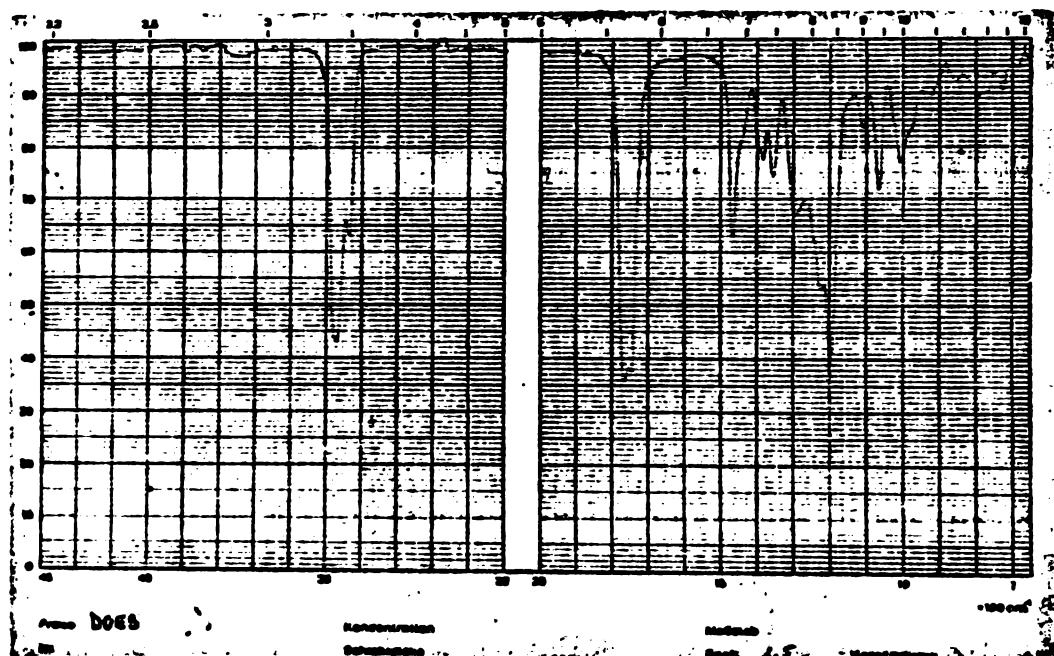


Figura 13. Spectrul IR al DOES

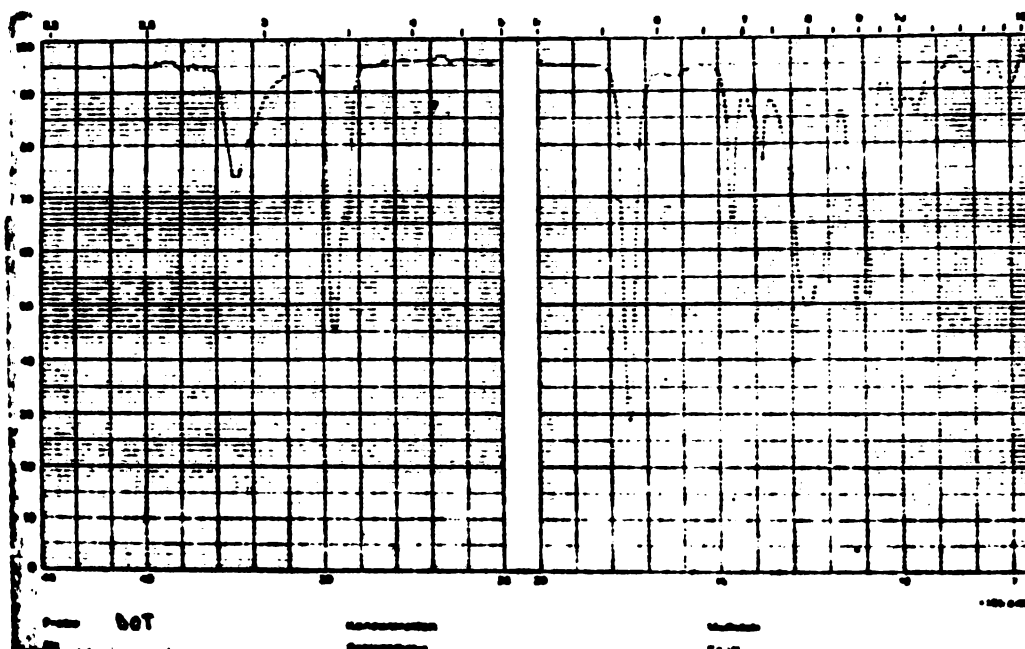


Figura 14. Spectrul IR al DOT

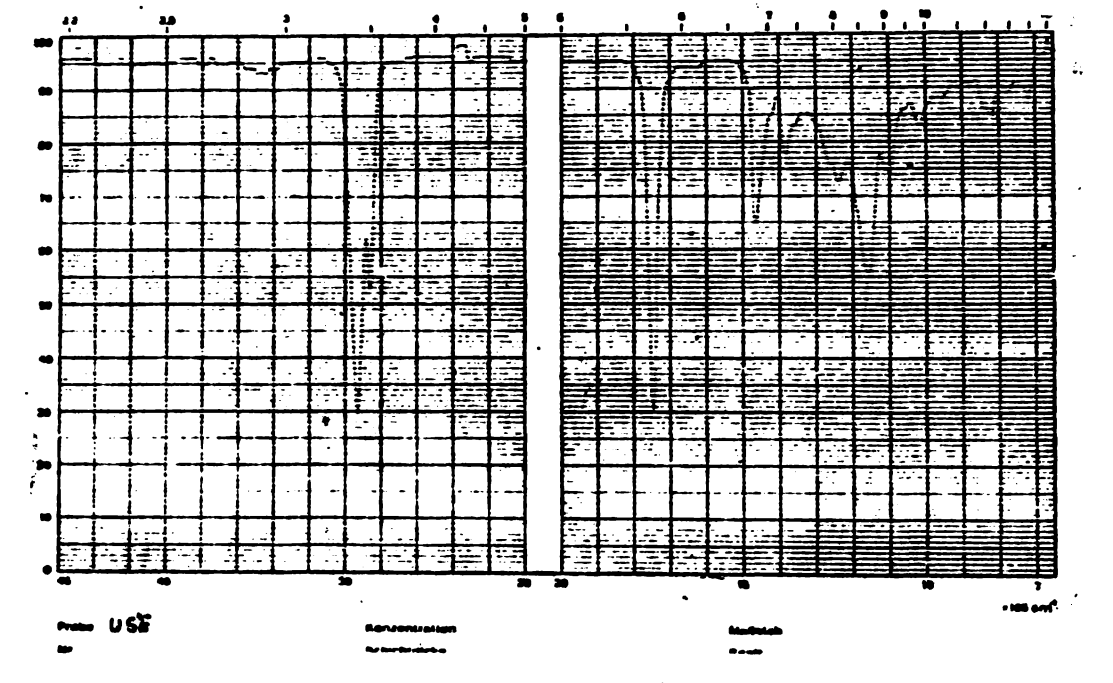


Figura 15. Spectrul IR al USE
(ulei de soia epoxidat)

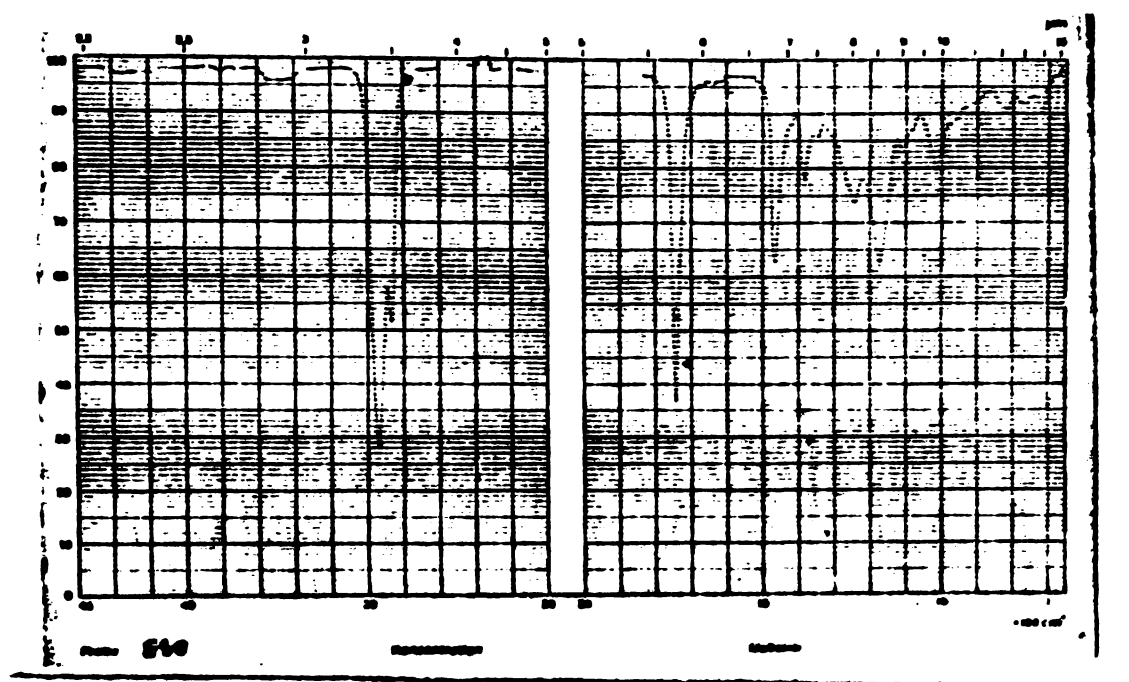


Figura 16. Spectrul IR al ESO
(epoxistearat de octil)

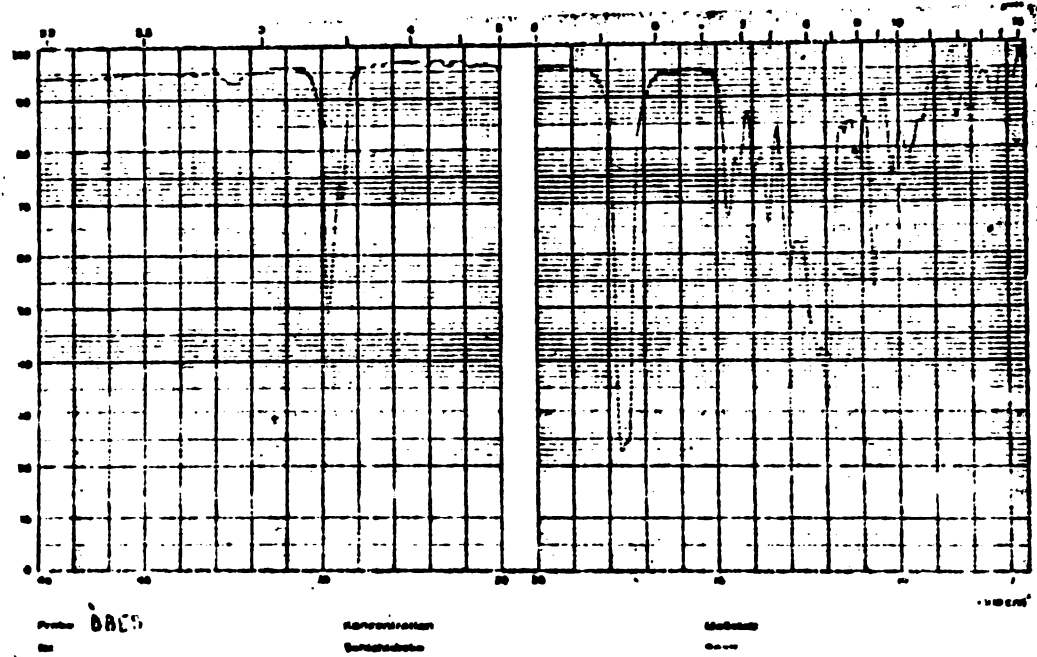


Figura 17. Spectrul IR al DBES

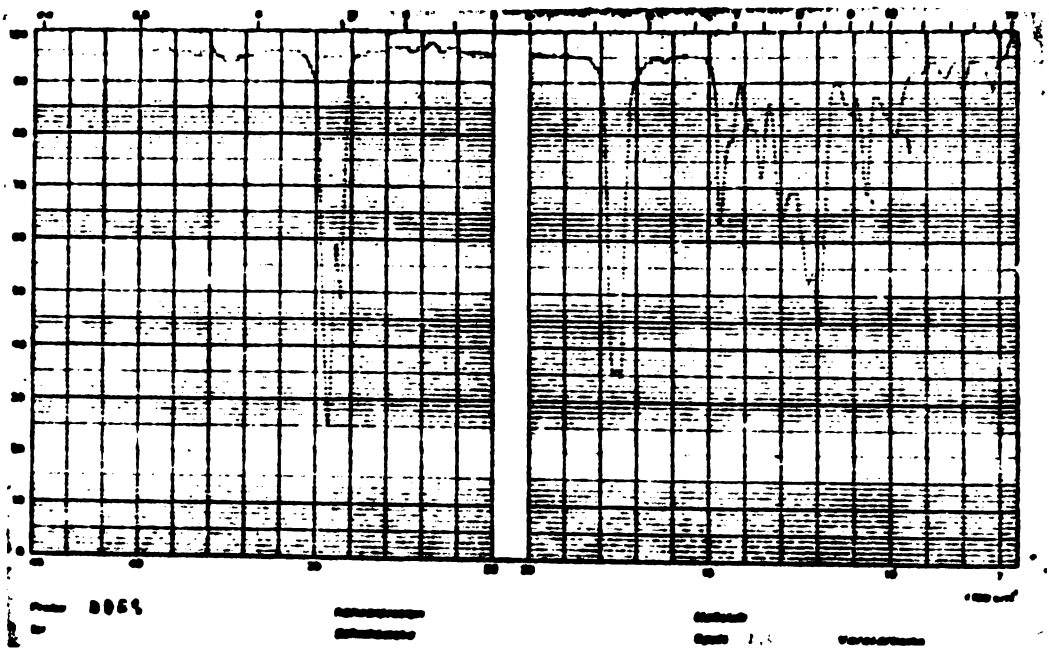


Figura 18. Spectrul IR al DDES

TABELA 17

Benzile de absorbtie în IR

Domeniul de frecvență cm ⁻¹	Benzile de absorbtie în IR									Observații
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
~3500	-	3480fs	-	3450fs	3500fs	35001	3450s	3430s	3430s	OH asociat
2945	29451	29401	29401	29501	29401	29451	29451	29451	29451	CH arom. as CH ₂ , as CH ₃
2880	2880m	2880m	2880m	2880m	2880m	2885m	2880m	2880m	2880m	as CH ₂ , as CH ₃
1730-1750	17481	17351	17351	17301	17501 doublet	17501	17401	17351	17351	-CO-O-ester
~1655	-	1655m	1655s	-	-	1645fs	1650fs	1620fs	1620fs	CH=CH trans cis
~1600	-	-	-	1605s 1585s	-	-	-	-	-	-
1470	1470m	1470m	1470m	1470m*	1470m	1470m	1470m	1470m	1470m	as CH ₃ , CH ₂ scissor * O-fenil
~1425	1424s	-	-	-	1440u	-	-	-	-	-CH ₂ - activ
1415	-	1415m	-	-	-	-	1420u	-	-	CH cis în plan
1380	1380m	1380m	1380m	1380m	1395u 1380ms	1380m	1380m	1380m	1380m	as CH ₃
	1360m 1320s	1340u fs	1360u 1340u fs	1360u 1340u fs	1360m	1360u 1340u fs	1355u	1355u	1355u	H -CH-C-H H

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1270m	1288m	1222l	1290l	1295m	1265l	-	-	C-O ester
	1245m-u	1250u	1258ml	1270u		187g	1245m	1245m	idem
	1215m	1210l	1223m	-	1228m-u	1227u			
1000-1300	1170l	1170l	1170m		1198l	1200m	1160m	1170m	C - O - C
			1152l						
		1120u	1120u	1125l	1110b	1095l*	1100m	1110s	*C-OH sec
	1070ms	1080s	1080s	1072l	1070m				
	1010m	1010m	1010m	1041s	1010m	1005m	1010ms	1010m	
				1022fs					
				990u					
970			978m*	975fs		980fs			*dCH trans out of plane
				960s		965m*	950fs		*dim.OH out of plane
	910s	910s	910s	905fs	925s	910s			
		850fs			860s*				*epoxi
						835s*	830s*	820s*	*epoxi
800-875									dCH ois out of plane
									epoxi
					805g	785u			
		785u			785u				
775	775s	775s	775m*	770s	775s	770s	775fs	775s	-CH ₂ CH ₅ rook
									*struct.fumar.
725	728s	725s	727s	740m	728s	730s	725s	725s	-(CH ₂) _n - rook
				705ms		715s*			*- OH asociat out of plane

LEGENDA u=umăr ; s=slabă ; m=medie ; l=intensă ; fs=foarte slabă(urme)
benzile caracteristice sînt subliniate

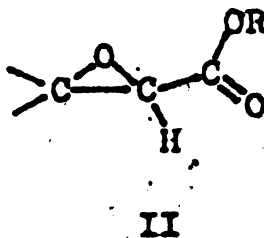
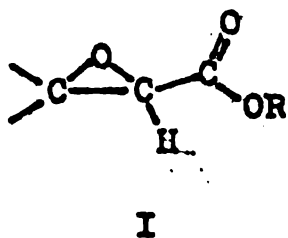
Față de aceste date, la dioctil-cis-epoxisuccinat (DOES) se poate remarca existența unor benzi de absorbție la 860 cm^{-1} respectiv 805 cm^{-1} care pot fi atribuite unor vibrații ale ciclului epoxidic.

Comparația spectrelor IR în seria esterilor acizilor 1,2-dicarboxilici evidențiază următoarele caracteristici spectrale ale esterilor cis-epoxisuccinici :

- benzi de absorbție la cca 3500 cm^{-1} sînt datorate vibrației de valență OH asociat. Cu excepție esterului tartric, aceste benzi de intensitate slabă sau foarte slabă pot fi cauzate de urmele de alcool sau apă neîndepărtate la purificarea esterilor. În cazul esterului cis-epoxisuccinic ar putea interveni și eventuale formări de grupe hidroxil prin deschiderea ciclului oxiranic la sinteză sau purificare. Faptul că nu se poate observa practic o diferență la intensitatea acestei benzi față de ceilalți esteri scoate în relief puritatea satisfăcătoare a cis-epoxisuccinatului, respectiv acuratețea procedurii de obținere.

- banda de absorbție de la $1730 - 1750\text{ cm}^{-1}$ este produsă de vibrația de valență C=O a grupelor esterice. Deplasarea benzii spre frecvențe mai mici la unii esteri (DOM, DOFu, DOf) față de esterul saturat (DOSu) se atribuie efectului conjugării grupelor carboxiliare cu dubla legătură sau cu nucleul aromatic. În cazul esterului tartric se poate lua în considerare atât influența efectului -I a grupelor OH de creștere a frecvenței ν_{CO} , cât și a efectului de scădere a frecvenței datorită legăturilor de hidrogen. Esterul cis-epoxisuccinic prezintă o comportare interesantă prin apariția unei dedublări a benzii.

Această scindare a benzii CO poate fi atribuită existenței unor izomeri conformaționali cu nivele energetice suficient de diferențiate similare cu cele întâlnite la esterii acizilor -halogenați (239) :



Absența dedublării în cazul esterului tartric, care poate prezenta conformații similare se poate explica prin efectul legăturilor de hidrogen intramoleculare care favorizează existența

unei anumite conformații.

Este ^{de} menționat că în cazul esterilor maleici și fumarici au fost puse în evidență în spectrele IR efecte conformaționale, chiar mai puțin accentuate, în domenii de frecvențe mai mici (240, 241).

- O examinare a domeniului $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ scoate în evidență o asemănare destul de pronunțată între spectrul esterului cis-epoxisuccinic (DOES) și al esterului succinic (DOSu). Astfel banda de la 1424 cm^{-1} ce apare în cazul DOSu este provocată de vibrația grupei metilen active ($-\text{CH}_2-\text{COOR}$). Este posibil ca banda de la 1440 cm^{-1} din spectrul DOES să fie de origine similară, ca urmare a influenței grupei epoxi ce s-ar putea resimți la nivelul primelor grupe metilen din lanțul alcoolic.

De asemenea prezența unor benzi de absorbție la cca 1400 cm^{-1} și 1360 cm^{-1} , numai la DOES și DOSu într-un domeniu în care literatura amintește vibrații de intensitate slabă de torsiune (twisting) și legănare în afara planului (wagging) ale grupei CH_2 , poate fi legată de existența grupei metilen active, dar și de posibilitățile conformaționale asemănătoare. Este totuși de remarcat intensitatea mai mare a benzii de la 1360 cm^{-1} în cazul DOES. În domeniul de "fingerprint" ($1000-1300\text{ cm}^{-1}$) aceeași asemănare este nuanțată prin deplasarea spre frecvențe mai mari a benzilor atribuite vibrațiilor $\text{C}-\text{O}$ din grupa esterică (239, 241) în cazul DOES (1270 -- 1295 cm^{-1} și 1170 -- 1198 cm^{-1}), care poate fi legată de prezența grupei epoxi (efect -I). O serie de benzi din această regiune au fost interpretate în legătură cu aspecte conformaționale de structură a diesterilor (241), ceea ce ar explica și asemănarea spectrelor DOES și DOSu.

O bandă specifică DOES față de toți ceilalți esteri este cea de la frecvența de cca 1110 cm^{-1} .

- în domeniul $650-1000\text{ cm}^{-1}$ esterul cis-epoxisuccinic se deosebește de ceilalți esteri prin prezența celor 2 benzi de absorbție deja amintite la 860 cm^{-1} și cca 800 cm^{-1} .

În concluzie se poate constata că spectrele IR ale esterului cis-epoxisuccinic prezintă o serie de elemente caracteristice care permit o identificare ușoară a acestuia atât față de alți epoxiesteri, cât și de esterii altor acizi 1,2-dicarboxilici.

S-au trasat și spectrele IR ale tuturor diesterilor epoxi-succinici sintetizați, o parte fiind prezentate în figurile 17-18. Influența lanțului hidrocarbonat a părții alcoolice este evidențiată atât prin intensitatea unor benzi caracteristice grupelor CH_2 , CH (în seria ramificată) și prin apariția unor benzi caracteristice cunoscute, pentru diversele structuri n- și i-alifatică. În ceea ce privește benzile de absorbție caracteristice întregii serii, deci legate de structura cis-epoxisuccinică se remarcă următoarele :

- dedublarea benzii caracteristice grupei esterice de la cca 1750 cm^{-1} se păstrează în toată seria, cu o ușoară accentuare la esterii superiori, însoțită de o creștere relativă a intensității benzii de frecvență mai mică față de cea de frecvență mai mare. Această observație poate fi adusă în sprijinul originii de natură conformațională a scindării benzii.

- se remarcă menținerea în toată seria a benzilor de la 1360 cm^{-1} și cca 1400 cm^{-1} chiar dacă în acest domeniu mai apar și alte benzi datorate structurii componentei alcoolice.

- banda de absorbție de la $1100-1110 \text{ cm}^{-1}$ neobservată la ceilalți diesteri (tabelul 7) se menține la toți esterii cis-epoxisuccinici.

- benzile de absorbție de la cca 860 și cca 800 cm^{-1} atribuite vibrației ciclului epoxidic sînt ușor de recunoscut la toți termenii seriei.

Analiza gaz-cromatografică

Tehnica cromatografiei în fază gazoasă este utilizată în mod uzual pentru analiza plastifianților de tip ester (242-246). În cazul plastifianților epoxidici uzuali, uleiurile epoxidate oricum nu intră în discuție datorită greutatei moleculare foarte mari, iar în ceea ce privește epoxistearații sau epoxiesterii similari temperaturile de lucru care ar fi necesare nu permit utilizarea acestei metode datorită sensibilității termice ale grupei epoxidice.

Esterii cis-epoxisuccinici s-au dovedit a avea o remarcabilă stabilitate chimică (pag. 74) ceea ce ne-a determinat să încercăm și o analiză gaz-cromatografică.

Rezultatele prezentate s-au obținut pe un aparat Fracto-
vap 2400 - Carlo Erba, cu o coloană de oțel inoxidabil de \varnothing 4 mm
și lungime de 1,5 m, umplută cu Silicone Polymer SE 30 deșus pe
Chromosorb W 60-80 mesh. S-a utilizat detectorul de conductibili-
tate termică (catarometru), gaz purtător H_2 cu debit de 55 ml/min.
și o viteză de hîrtie înregistratoare de 60 înch/oră. S-a lucrat
în regim izoterm, cu temperatura de injecție $300^\circ C$, temperatura
coloanei $265^\circ C$ și temperatura detectorului $325^\circ C$. Pentru esterii
cu greutate moleculară mai mare s-au mărit temperaturile caracte-
ristice cu $25^\circ C$.

Aceste condiții de lucru au permis o bună departajare a
esterului cis-epoxisuccinic față de ceilalți esteri după cum se
observă în tabela 18 în care sînt prezentați coeficienții de reten-
ție ai esterilor față de di-2-etilhexil-cis-epoxisuccinat.

Tabela 18

Coeficienți de retenție ($R_F \times 100$) a diesterilor
unor acizi 1,2 dicarboxilici (temp. coloană $265^\circ C$).

Esterul	DOSu	DOM	DOFu	DOES	DOF	DOT
$R_F \times 100$ față de DOES	72,8	82,8	91,11	(100)	130,6	199,6

Coeficienți de retenție pentru seria de esteri cis-epoxi-
succinici sînt prezentați în tabele 19 și 20 în care este redat și
conținutul procentual în ester epoxisuccinic obținut prin simpla
măsurare a suprafețelor picurilor (puritate cromatografică) cît și
puritatea conform oxigenului oxiranic (tabele 14,15, pag.77,78).

Tabela 19

Date cromatografice în seria diesterilor cis-epoxisuccinici
(temp.coloană 265°C)

Esterul	$R_F \times 100$ față de DOES	Puritate cromatografică %	Puritate conf.oxigen oxireni %
DPES	18,2	84,5	93,8
DIBES	21,1	84,6	94,1
DBES	25,6	94,8	90,6
DIAES	32,2	90,0	88,0
DAES	37,7	92,2	87,6
DINES	46,6	93,4	87,4
DHES	62,3	98,0	91,5
DHPES	90,6	96,3	89,5
DOES	(100)	98,0	90,0
DnOES	144,1	97,5	90,8

Tabela 20

Date cromatografice în seria diesterilor cis-epoxisuccinici
(temp.coloană 290°C)

Esterul	$R_F \times 100$ față de DOES	Puritate cromatografică %	Puritate conf.oxigen oxiranic %
DOES	(100)	98,0	90,0
DnOES	135,8	98,0	90,8
DINES	152,1	95,0 x	90,2
DNES	217,7	95,0 x	91,7
DDES	322,4	98 x	94,0

x picurile nu sînt suficient de ascuțite pentru o măsurare corectă

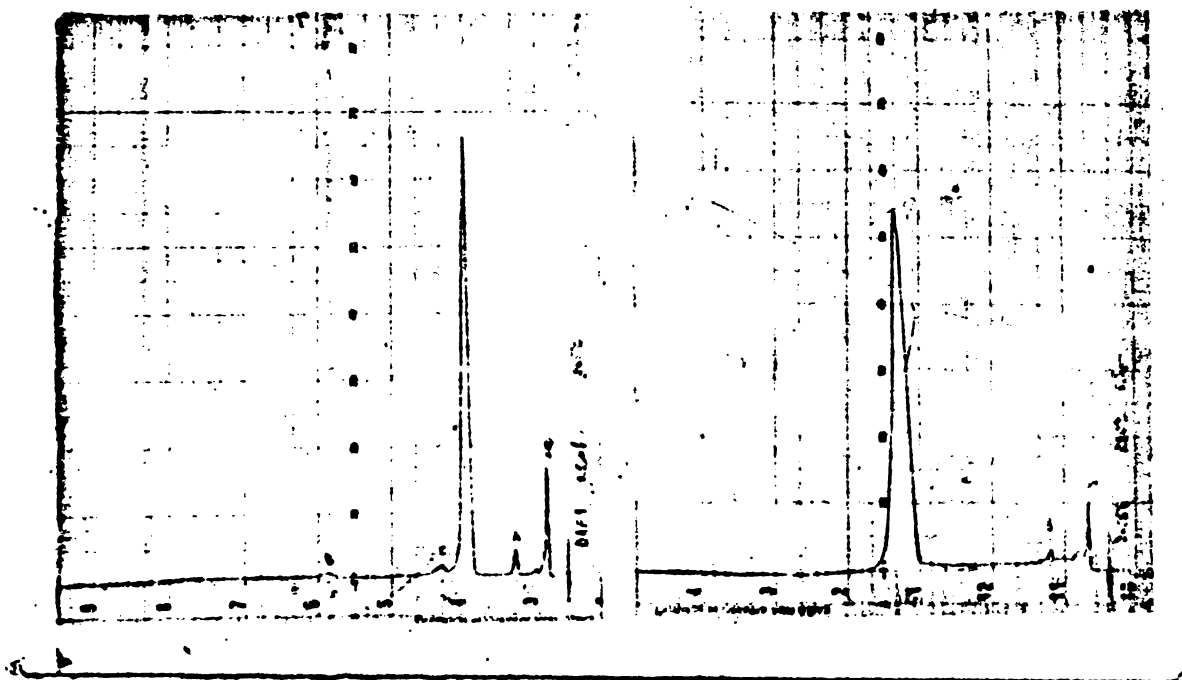


Figura 19. Cromatograma DAES și DnOES

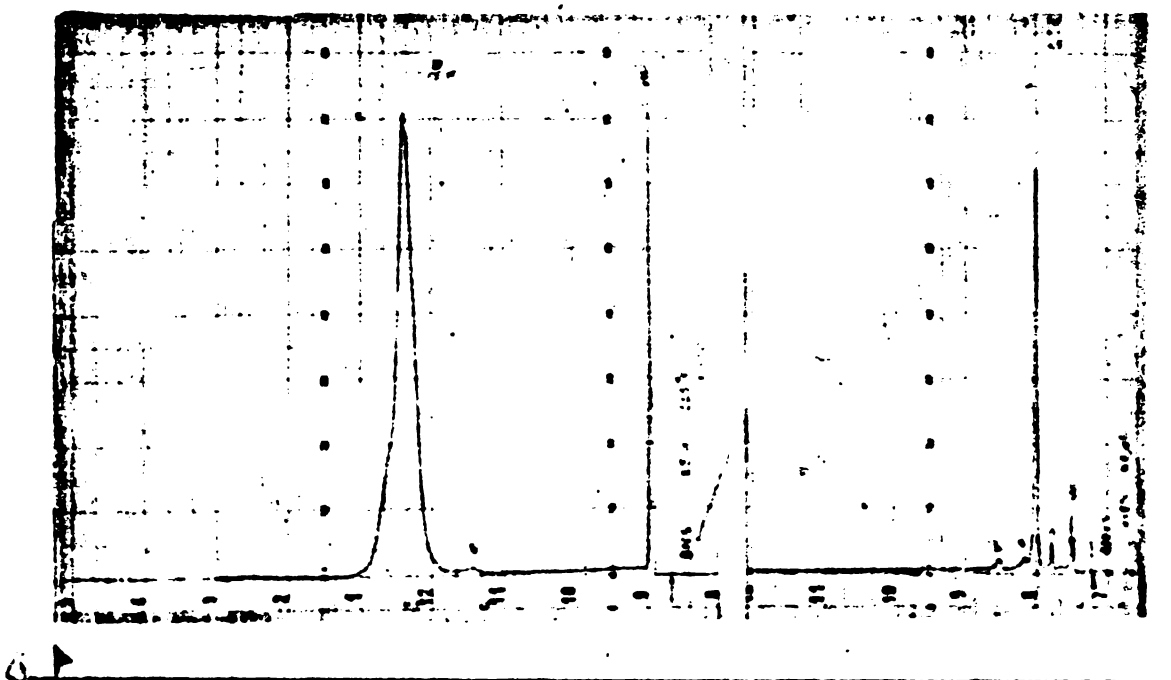


Figura 20. Cromatograma DIBES și DOES

Se remarcă puritatea mai mare a esterilor superiori, fapt relevat și prin numărul mai mic de picuri ce apar în cromatograme (figurile 19-20).

Picurile A reprezintă urmele de alcool, picurile B urmele de ester maleic, în timp ce picurile C, ce apar la toți esterii inferiori, reprezintă probabil un produs de descompunere parțială a epoxiesterului. Picurile D observate la un număr mai mic de esterii reprezintă urmele de ester tartric.

Numărul mai mare de picuri în cazul esterilor inferiori s-a menținut în ciuda unor încercări de purificare suplimentară, respectiv în cazul repetării unor sinteze în condiții și mai menajante și cu componentă acidă folosită la obținerea esterilor la care nu s-au observat aceste picuri.

Aceste rezultate ar putea fi explicate prin stabilitatea termică și chimică mai mică a esterilor inferiori, respectiv de o parțială descompunere a acestora în condițiile de lucru la efectuarea cromatogramelor. În sprijinul acestei afirmații se poate aduce compararea cu rezultatele obținute prin determinarea oxigenului oxiranic (tabela 19 și 20). La esterii inferiori puritatea determinată prin metoda chimică este în general mai mare în timp ce la esterii superiori puritatea cromatografică este superioară. În legătură cu aceasta din urmă observație trebuie reținută și posibilitatea ca prin metoda de determinare a oxigenului oxiranic (pag. 74) să se obțină rezultate cu puțin sub nivelul real, dar și faptul că puritatea cromatografică s-a determinat fără aplicarea unor coeficient de corecție, ceea ce introduce de asemenea o mică eroare.

Cromatografia în strat subțire

Cromatografia în strat subțire este o metodă cu aplicații cunoscute în identificarea plastifianților epoxidici (247, 248, 249)

În figura 21 se prezintă o cromatogramă caracteristică cu valorile R_f obținute, remarcându-se posibilitatea de identificare a DOES.

S-a lucrat cu aparatură Camag pe un suport de Kieselgel DF 5 cu indicator UV, produsele fiind depuse ca o soluție de 1% în tetraclorură de carbon, ca eluent folosindu-se un amestec de eter etilic/eter de petrol 1/5. Spoturile au fost vizualizate cu vapori de I_2 și prin iluminare cu lampa UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

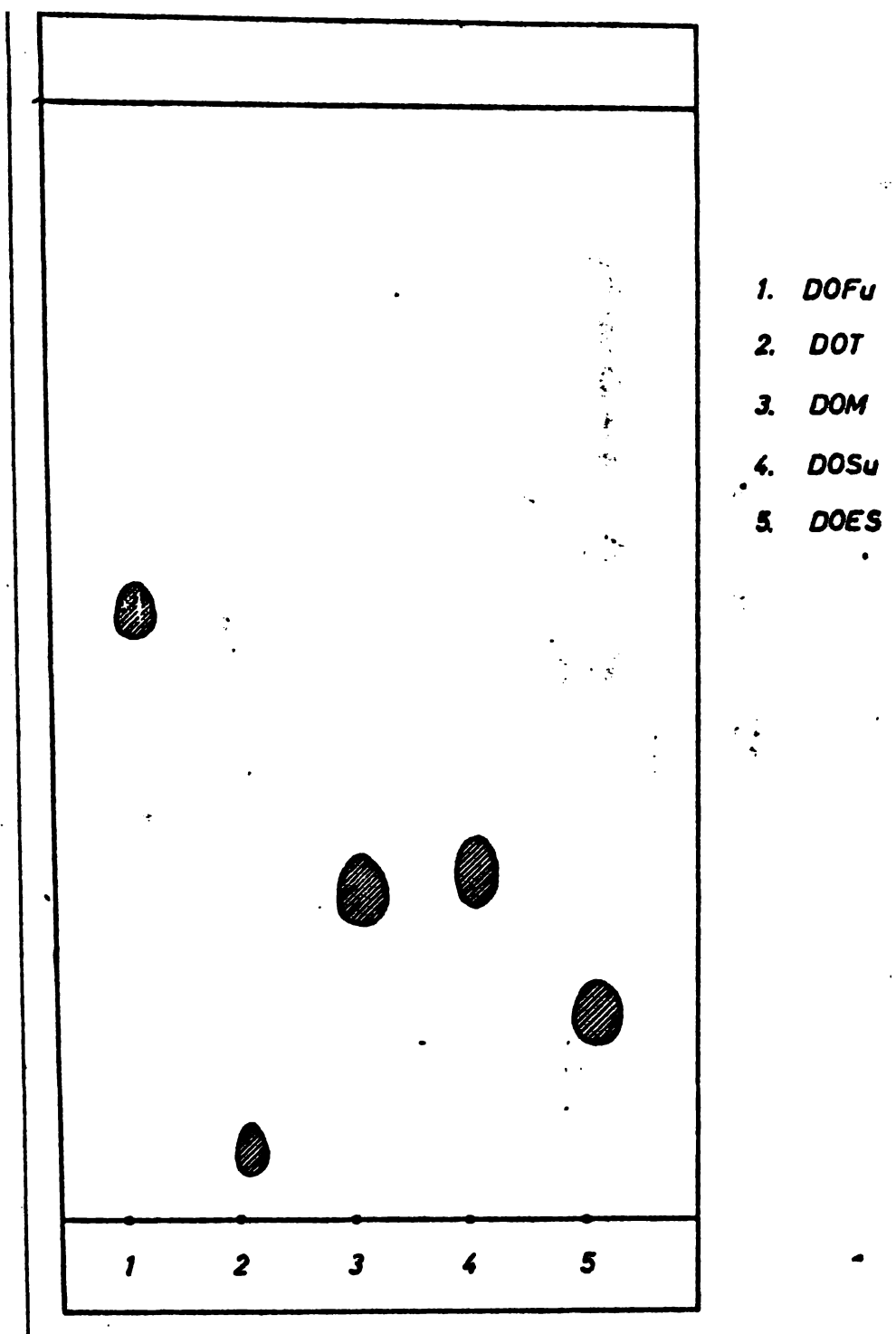


Figura 21. Cromatograma in strat subțire a esterilor acizilor 1,2-dicarboxili.

Pe baza datelor obținute prin cromatografie in fază gazoasă, spectrometrie IR, cromatografie in strat subțire, cît și a rezultatelor determinărilor de oxigen oxiranic și indice de saponificare, puritatea esterilor cis-epoxisuccinici obținuți se poate aprecia ca absolut satisfăcătoare, fiind superioară epoxiesterilor cunoscuți ca plastifianți. Plastifianții epoxidici uzuali nu sînt omogeni din punct de vedere al structurii chimice, atît din cauza originii vegetale a componentei nesaturate de bază, a unui procent destul de ridicat de nesaturare rezanentă, cît și a produselor formate prin deschiderea ciclului epoxidic (tabela 3 și 4, pag. 33)

Esterii cis-epoxisuccinici obținuți prin procedeul original apărat de Brevetul RSR Nr. 80688 /1976 se caracterizează printr-o lipsă practic totală a nesaturării remanente, un procent foarte mic de produse secundare de reacție, fiind produse unitare cu un grad de puritate la nivelul plastifiantilor esteri uzuali.

7. PROPRIETĂȚILE DE PLASTIFIANT ALE DIESTERILOR CIS-EPOXISUCCINICI.
INFLUENȚA STRUCTURII COMPONENTEI ACIDE.

Studiul proprietăților de plastifiere se bazează pe o metodologie de evaluare ce urmărește trecerea în revistă a proprietăților fundamentale ale plastifianților cât și a altor proprietăți specifice, importante pentru prelucrarea și utilizarea poli(clorurii de vinil) plastificate.

Metodele de testare folosite sînt în general cele descrise în standardele naționale și internaționale. Din acest motiv aceste metode nu sînt prezentate pe larg în lucrare, anexa de la pag. 175 cuprinzînd standardele referitoare la metodele de testare utilizate.

În cazul metodelor nestandardizate se va face referință la metodele elaborate și descrise în lucrări anterioare și la nevoie o scurtă prezentare a modului de lucru.

Materiale cu care s-a lucrat au fost :

PVC suspensie KW 67	C.P. Borzești
PVC emulsie KW 64	C.P. Borzești
Stearat bibazic Pb.	

Pentru determinările care au necesitat confecționarea de epruvete din poli(clorura de vinil) plastifiată cu esterii studiați, s-a utilizat următoarele receptură :

PVC suspensie KW 67	150 g
Plastifiant	75 g
Stearat bibazic de Pb	3 g

Amestecurile au fost prelucrate prin vâlțuire și presare. Din plăcile astfel obținute s-au ștanțat conform standardelor, epruvetele necesare.

Condițiile de lucru la vâlțuire au fost :

Temperatură valț	145 - 150 °C
Timp vâlțuire	
(după prindere pe valț)	5 minute

Coeficient de fricțiune	1/1,1
Grosimea foliilor	cca 1,1 mm.

Condițiile lucru la presare :

Temperatura de presare	145 - 150°C
Timp de încălzire	10 minute
Timp presare	5 minute
Timp răcire	20 minute
Grosimea plăcii	1 mm ± 0,05

Pentru a asigura acurateța rezultatelor s-a lucrat cu materiale dintr-un singur lot (același PVC, stabilizator, respectiv materiale necesare determinărilor).

De asemenea, pentru seriile de esteri studiați, prelucrarea (vâlțuire, presare) cât și testele de evaluare au fost efectuate, funcție de situație, în paralel sau imediat în continuarea operației precedente.

Toate testele și operațiile au fost executate riguros în același condiții, rezultatele prezentate fiind după caz, media a două sau trei determinări.

7.1. EVALUAREA COMPARATIVA A DIOCTIL-CIS-EPOXISUCCINATULUI CU ALTI DIESTERI CU STRUCTURI SEMNIFICATIVE.

După cum s-a menționat în tema și programul lucrării, un prim aspect al proprietăților de plastifiant ale diesterilor cis-epoxisuccinici este urmărit în cadrul unui studiu pe modele caracterizate printr-un anumit aspect structural al diacidului. Acești diesteri ai unor acizi 1,2 dicarboxilici au fost prezentați la pag. 51 .

La alegerea componentei alcoolice pentru obținerea diesterilor folosiți în studiul de evaluare s-a optat pentru alcoolul 2-etilhexilic (octanol), acesta fiind la ora actuală cel mai utilizat alcool la fabricarea plastifianților esteri, atât din considerente economice cât și al proprietăților.

Modificările structurale la nivelul atomilor de carbon dintre cele două grupări esterice, respectiv structura saturată (dioctil-succinat /DOSu/), nesaturată "cis" (dioctil-maleat /DOM/), nesaturată "trans" (dioctil-fumarat /DOFu/), aromatică (dioctil-ftalat /DOF/), dihidroxi- (dioctil-tartrat /DOT/) și epoxidică (DOES), oferă posibilități interesante de interpretare a rezultatelor și de urmărire a relației structură - proprietăți conferite.

Este de remarcă că din seria de modele studiată fac parte și tipuri industriale de plastifianți. DOF este plastifiantul universal cel mai utilizat, iar DOSu face parte din clasa diesterilor alifatici ai căror reprezentanți cu GM mai mare (dioctil-adipat și dioctil-sebacat) sînt de asemenea plastifianți comerciali de mare tonaj.

Seria diesterilor utilizați în evaluare a fost sintetizată în laborator și caracterizată prin analizele fizico-chimice uzuale (tabela 16, pag. 79).

Evaluarea comparativă a proprietăților de plastifiant, cu referire în special la caracteristicile conferite de structura cis-epoxisuccinică acoperă proprietățile de compatibilitate, eficiență, permanență și alte proprietăți semnificative: comportarea la temperaturi joase, stabilitate termică, proprietăți electrice și comportarea reologică a plastisolilor.

7.1.1. Proprietățile de solvire și gelificare.

Unele dintre cele mai elocvente teste pentru aprecierea compatibilității plastifianților cu poli(clorura de vinil) sînt determinările caracteristicilor de solvire și de gelifiere.

Capacitatea de solvire (dizolvare-solvatare) a plastifiantului este determinată în sisteme diluate de polimer în plastifiant, urmărindu-se, prin diferite metode, temperatura la care are loc solvirea granulelor de polimer (20, 40, 250, 251). Fiind vorba de un sistem diluat, situația este mult diferită de cele întâlnite în practica prelucrării, totuși se pot obține date concludente pentru o apreciere generală a capacității de solvire.

La această proporție plastifiant/polimer influența raportului molar sau în greutate luat în lucru (pag. 17) este neglijabilă.

Rezultatele obținute sînt legate, evident cu menținerea tuturor factorilor constanți, de caracteristicile de structură ale plastifiantului.

Capacitatea de solvire a fost urmărită cu ajutorul unui microscop cu masă încălzitoare Boetius, determinîndu-se temperatura de solvire (TS) conform DIN 53408/1967.

S-a lucrat cu un amestec omogenizat de 1 parte greutate PVC Suspensie KW 67 în 19 părți greutate plastifiant. Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 18. *21*

Proprietățile de gelifiere au fost testate pe un plastrograf Brabender, conform metodologiei descrise într-o lucrare anterioară (252). S-a lucrat atît într-un regim programat de temperatură, determinîndu-se temperatura relativă de gelifiere (TRG) pe baza efectului exoterm al gelifierii (figura 22), cît și la temperatură constantă (135°C), urmărindu-se caracteristicile de gelifiere: timpul de gelifiere, cuplul maxim și cuplul la echilibru (figura 23).

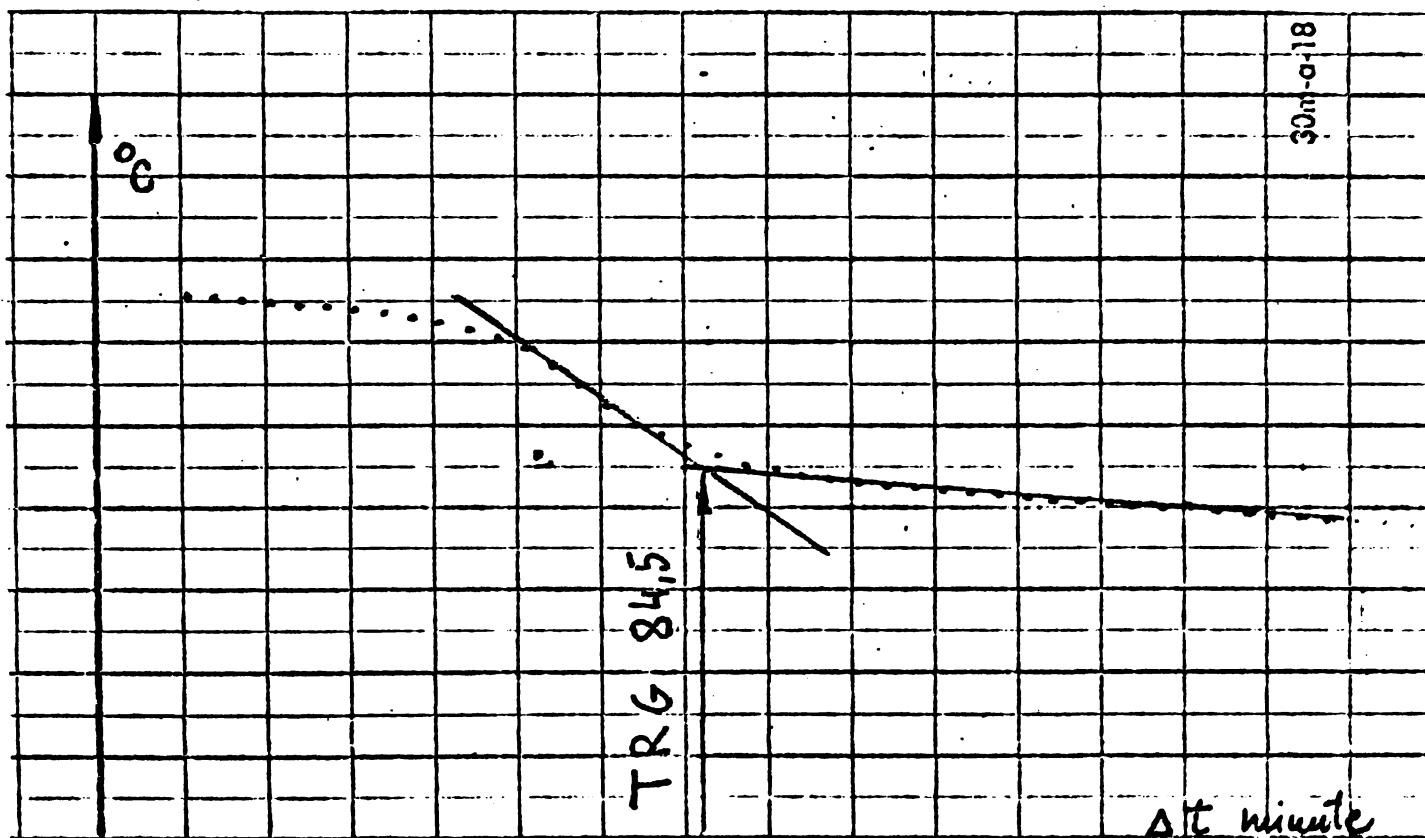


Figura 22. Determinarea temperaturii relative de gelifiere (la DOES).

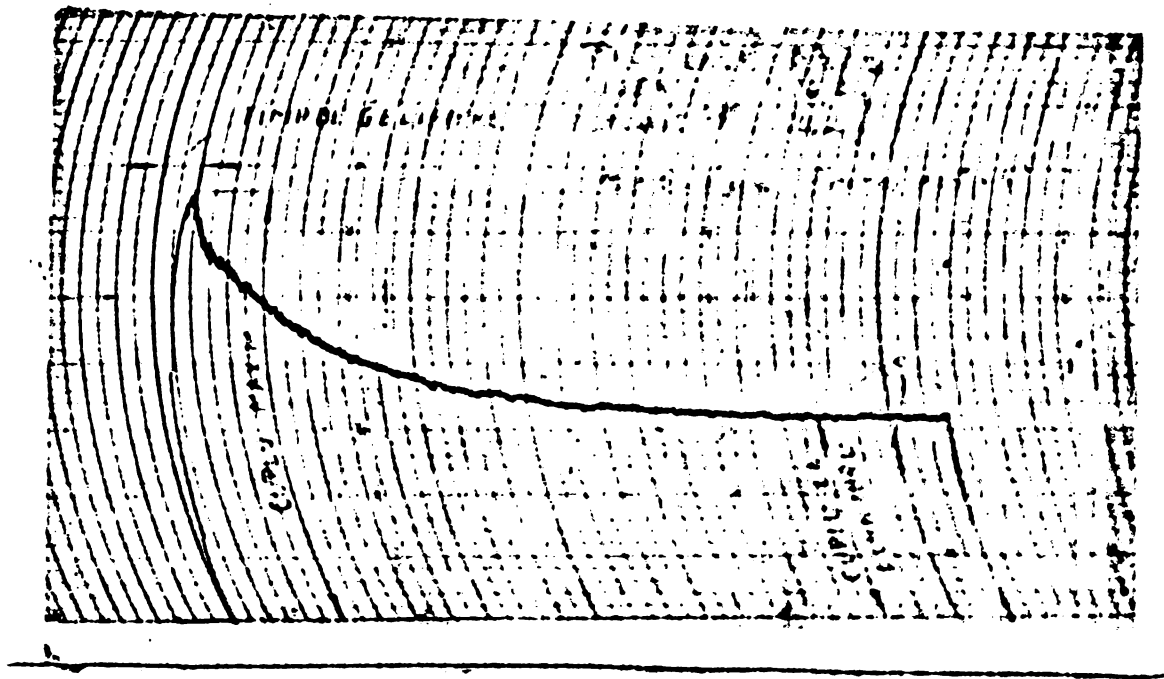


Figura 23. Determinarea caract. de gelifiere
la 135°C pentru DOES.

S-a lucrat cu o rețetură standard :

PVC suspensie KW 67	33,2 g
Plastifiant	16,6 g
Stearat bibazic Pb	0,2 g

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 21.

Tabela 21

Proprietățile de solvire - gelifiere

Plastifiantul	DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOES	DOT
Caracteristica						
Temperatura de solvire TS °C	144,5	137	150	115,5	106,5	147,5
Temp. relativă de gelifiere TRG °C	108	106	114	91	84,5	116
Timp gelifiere sec.	288	190	450	100	60	420-630
Cuplu maxim. mkp	1,95	2,0	1,70	2,95	3,25	1,15-2,05
Cuplu la echilibru mkp	1,51	1,52	1,50	1,80	1,60	1,8

Se consemnează o bună concordanță a valorilor obținute la determinarea temperaturii de solvire și a caracteristicilor de gelifiere. Temperaturile relative de gelifiere, pe lângă faptul că sînt mai joase, sînt și mai puțin diferențiate decît temperaturile de solvire. Aceasta se explică prin condițiile mecano-termice de lucru relativ severe pe plastograful Brabender.

Comportarea puțin aparte a DOT, concretizată printr-un timp de gelifiere și un cuplu maxim mai puțin net, cît și temperatura relativă de gelifiere cea mai mare, este datorată proprietăților de gelifiere foarte slabe ale acestui ester.

Caracteristicile de gelifiere și temperaturile de solvire bune, situează DOES și DOT în rîndul plastifianților primari (solvenți). Compatibilitatea maximă apare la DOES, grupa epoxidică aducînd o contribuție specială în balanța polarității moleculei. DOF, plastifiantul universal, are o compatibilitate bună, iar DOM are proprietăți de solvire-gelifiere ce îl situează aproape de limita de trecere de la plastifiant primar la secundar, proprietăți puțin mai bune decît ale DOSu.

În schimb, DOFu se situează la nivelul hidroxiesterului (DOT) cu proprietăți de solvire-gelifiere slabe.

Legătura dintre caracteristicile structurale ale esterilor și compatibilitatea cu poli(clorura de vinil) este pregnantă în seria DOSu, DOM, DOT, DOES, caracterizată prin creșterea polarității, ceea ce se reflectă în creșterea capacității de solvire-gelifiere. Proprietățile slabe ale DOT cu toată polaritatea mare a moleculei se pot atribui tăriei interacțiunilor plastifiant-plastifiant prin legături de hidrogen intermoleculare, defavorizîndu-se interacțiunile plastifiant-polimer (5). Deosebirea între comportarea DOM (izomer "cis") și DOFu (izomer "trans", similară cu cele semnalate în cazul esterilor o-, izo- și tereftalici (vezi și figura 2, pag. 16) este evident legată de caracterul mult mai puțin polar al esterului fumaric.

Aceste rezultate și observații se încadrează în corelațiile cunoscute dintre polaritatea plastifianților și compatibilitatea acestora (4, 17, 253).

Conceptia, conform căreia plastifierea poli(clorurii de vinil) are loc la diferite nivele de structură este astăzi în general acceptată. Deși unii autori atribuie formațiilor supramoleculare un rol preponderent și chiar neagă rolul interacțiunilor dipol-dipol (75), diferite influențe structurale, în special rolul

evident al polarității moleculei plastifiantului în proprietățile de solvire-gelifiere și în fine fenomenul de gelifiere în sine, ne face să credem că aspectele la nivel molecular și macromolecular (plastifiere intrastructurală /pag.11 /) și anume interacțiunile dipol-dipol între plastifiant și segmentele macromoleculare trebuie luate în considerare în primul rând în cazul proprietăților de solvire-gelifiere.

Având o vedere de ansamblu a concepțiilor asupra mecanismului plastifierii la nivel molecular, respectiv a segmentelor macromoleculare (capitol 2.2.) și pe baza datelor experimentale obținute se pot face unele interpretări asupra modului de interacțiune plastifiant-polimer în seria diesterilor studiați.

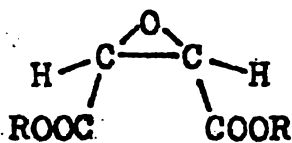
Proprietățile de solvire-gelifiere mai bune ale esterilor ftalici, în comparație cu diesterii saturați sînt legate de prezența unei grupe polarizabile -nucleul fenilic- în moleculă. Indiferent de valabilitatea schemelor tip, (figura 1, pag. 16), este evident rolul creșterii polarității moleculei. Se poate vorbi de o modificare a influenței reciproce a celor două grupări esterice, dar și de existența a trei centri în molecula plastifiantului, care pot interacționa cu dipolii polimerului.

Se poate aminti aici că plastifiantii de tip ester sînt în general diesteri, întrucît prezența unei singure grupe esterice în moleculă nu conferă o compatibilitate suficientă cu polimerul (clorura de vinil) (4). În același context se încadrează observația că la diesterii saturați de aceeași greutate moleculară (A_p/P_o egal), capacitatea de solvire-gelifiere crește cu cît distanța dintre cele două grupe carboxilice este mai mare (55). Aceasta comportare se poate explica prin micșorarea influenței reciproce a celor doi dipoli din moleculă (grupările esterice) cît și prin posibilitatea de a înlătura interacțiuni de tip polimer-polimer prin interacțiuni polimer-plastifiant pe o zonă mai întinsă.

În această idee a centrilor de interacțiune polară din molecula plastifiantului, în cazul DOM influența dublei legături, ca posibil al treilea centru de interacțiune polimer-plastifiant, este mai limitată din motive sterice. Totuși polaritatea mai mare a moleculei explică proprietățile de solvire-gelifiere mai bune față de esterul saturat (DOSu).

Esterul fumaric are o structură centrală plană, simetrică, datorită conjugării mult mai puternice decât la esterul maleic (240). Polaritatea mică și rigiditatea moleculară mai mare explică capacitatea de solvire-gelifiere slabă.

La esterul cis-epoxisuccinic intervin factori structurali specifici: - structura "cis"; - prezența celei de a treia grupări polare în moleculă - grupa epoxi; - structura cvasi-tetraedrică a atomilor de carbon dintre cele două grupări carboxilice



- caracterul particular al interacțiunii celor trei grupe polare din moleculă. Aceste elemente contribuie la capacitatea de solvire-gelifiere foarte bună a esterului cis-epoxisuccinic, superioară esterului ftalic. Se mai poate lua în considerare și efectul greutatei moleculare mai mici, respectiv ușurința mai mare de pătrundere în structura polimerului. Totuși acest efect pare a nu fi prea semnificativ dacă se ține seamă de diferențele în valorile obținute pentru proprietățile de solvire-gelifiere la toți esterii studiați.

Se poate presupune că existența celor trei centri de interacțiune polară din molecula plastifiantului nu implică neapărat o participare efectivă a fiecăruia la interacțiunea polimer-plastifiant, după cum și formarea unor "legături" plastifiant-polimer, respectiv o structură tridimensională a sistemului polimer-plastifiant, implică anihilarea unui număr mai mare de interacțiuni polimer-polimer decât cele polimer-plastifiant formate. O serie de aspecte ale acestei probleme vor fi analizate și în continuare.

7.1.2. Proprietățile fizico-mecanice.

Eficiența diesterilor studiați ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil) a fost urmărită prin determinarea gradului de modificare a proprietăților fizico-mecanice: - duritatea Shore A ($^{\circ}Sh$); - rezistența la tracțiune, și anume modulul la alungire 100% (M_{100}), - rezistența la rupere (σ_r) și alungirea la rupere (A_l); - modulul de torsiune la temperaturi joase.

Determinările s-au efectuat conform standardelor din anexa (pag. 175).

După cum s-a arătat la pag. 5 aceste determinări fizico-mecanice sînt legate de coborîrea temperaturii de vitri-
fiere a polimerului prin plastifiere, fiind în același timp ca-
racteristici tehnologiei importante.

S-a preferat urmărirea valorilor obținute la un conți-
nut constant de plastifiant în receptură, față de exprimarea e-
ficienței în termenii cantității de plastifiant necesară obținerii
unei anumite valori ale proprietăților testate, aceasta din urmă
metodă fiind mult mai oneroasă.

Rezultatele obținute sînt evidențiate în tabela 22 și
tabela 23.

Tabela 22

Proprietăți fizico-mecanice.

Plastifiant	DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOES	DOT
Caracteristica						
Duritate Shore A 3" °Sh	79	82	84,5	83	79	91
Modul alungire 100% M ₁₀₀ kgf/cm ²	85	92	106	104	83	137
Rezistență la rupere R ₂ kgf/cm ²	172	143	163	177	150	156
Alungire la rupere A ₁ %	280	200	195	230	220	140

Eficiența cea mai mare în modificarea durității și a modulului la alungire 100% este observată la DOSu și DOES.

DOM conferă proprietăți fizico-mecanice ceva mai bune ca DOF, DOFu este însă ceva mai puțin eficient, în timp ce cu DOT se obțin, pe departe, compoundurile cele mai puțin flexibile.

Tabela 23

Modulul de torsiune la temp. joase (kgf/cm^2)

Plastif.	DOSu	DOM	DOFu	DOT	DOES	DOT
- 10	-	-	-	4.446	3.233	7.255
- 15	-	-	3.233	7.255	6.467	10.105
- 20	2.667	2.882	4.042	10.105	10.105	11.317
- 25	3.233	3.233	4.446	13.332	11.317	-
- 30	4.042	4.446	6.467	16.168	-	-
- 40	10.105	10.105	10.105	-	-	-

Valorile modulului de torsiune arată o eficiență superioară în cazul DOSu și DOM la modificarea acestei proprietăți cu scăderea temperaturii. DOFu este aproape la același nivel, iar DOES prezintă valori apropiate cu ale DOF. Eficiența cea mai slabă este obținută tot cu structura dihidroxi - (DOT).

Discuția acestor rezultate se va face în continuare, făcând apel și la cunoștințele și observațiile acumulate în literatură asupra eficienței plastifiantilor, în strinsă legătură cu proprietățile și structura esterilor studiați.

Conceptia plastifierii interstructurale (64-67) scoate în evidență rolul formațiilor supramoleculare ale polimerului

respectiv a mobilității moleculare și flexibilității structurale ale plastifiantului (reflectedată și în vîscozitate) în contextul teoriei volumului liber. Proprietățile polimerului plastifiat vor fi determinate de structura tridimensională de tip "network", de caracteristicile calitative și cantitative atât ale zonelor de legătură (ex. de tip cristalin), cît și ale zonelor cu mobilitate structurală mărită.

Astfel, esterii cu o vîscozitate mică la temperatura camerei (DOSu, DOM, DOES) au o eficiență mare, datorită unei penetrări mai bune în structura polimerului și unei mobilități structurale mari. Se ajunge astfel la o mărire a volumului liber, respectiv la o plastifiere mai bună reflectată în duritatea și modulul la alungire mai mic. O excepție apare la DOFu care, deși are o vîscozitate mică, are o eficiență mai slabă.

Eficiența mai mare în modificarea modulului de torsiune la temperaturi joase a DOSu, DOM, și DOFu poate fi legată într-o oarecare măsură și de temperaturile de congelare mai coborîte ale acestor esteri.

Influența structurii componentei acide a esterilor poate fi evidențiată mai pregnant luînd în considerare modificările la nivele structurale de tip molecular, deci în concepția așa numitei plastifieri intrastructurale.

Possibilitățile create prin plastifiere, la aceste nivele de structură, sînt legate de numărul inițial și tăria interacțiunilor polimer-polimer (de tip dipol-dipol), numărul și tăria interacțiunilor polimer-plastifiant rezultate în urma plastifierii, numărul de "legături" polimer-polimer mascate sau îndepărtate în afară celor înlocuite de "legături" polimer-plastifiant, de mobilitatea segmentelor de legătură dintre dipoli și a părților nepolare ale plastifiantilor.

Interacțiunile polimer-plastifiant pot avea o tărie diferită funcție de polaritatea plastifiantului, respectiv de caracteristicile grupelor polare din molecula acestuia.

Existența a două sau trei grupe polare sau polarizate în molecula plastifiantului fac posibile eventuale sisteme tridimensionale mai elaborate. Astfel, în mod simplist, un diester saturat poate interacționa cu dipoli polimerului prin maximum două legături dipol-dipol, dar care pot implica același segment

macromolecular sau segmente aparținând de macromolecule diferite. Posibilitățile de interacțiune ale diesterilor ftalici și epoxidierilor sînt evident mai mari (vezi și pag. 103) datorită unor interacțiuni multiple polimer-plastifiant.

Rigiditatea sistemului polimer-plastifiant va fi astfel influențată și de elemente de structură ale plastifiantului ca mobilitatea structurală sau compactitatea moleculei în porțiunea dintre centrii de interacțiune cu polimerul. Această observație este în concordanță și cu datele experimentale cunoscute (55) asupra eficienței mai mari a diesterilor saturați de aceeași greutate moleculară dar cu grupa esterice mai îndepărtate.

Proprietățile polimerului plastifiat sînt de asemenea determinate de flexibilitatea moleculară a plastifiantului sau a unor segmente moleculare, care vor mări volumul liber al sistemului prin mascarea sau îndepărtarea segmentelor macromoleculare.

Luînd în considerare cele expuse mai sus, în cadrul relațiilor dintre structura esterilor studiați și eficiența obținută în modificarea proprietăților fizico-mecanice ale polimerului, se constată următoarele:

DOSu prezintă eficiența cea mai mare atât la temperatura ambiantă ($^{\circ}\text{Sh}$ și M_{100}) cît și la temperaturi joase, ca urmare a mobilității structurale mari (viscozitate mică, absența unor elemente rigide în moleculă sau împiedecări sterice importante) și a temperaturii de congelare coborîte. Puterea de solvire-gelifiere mică implică formarea de "legături" polimer-plastifiant probabil ceva mai puține și mai slabe, iar structura tridimensională formată este mai flexibilă, atât datorită creșterii volumului liber (legată de prezența și mobilitatea structurală a plastifiantului), dar și datorită rigidității mai mici a sistemului ce implică "legăturile" polimer-plastifiant.

Proprietățile asemănătoare ale DOES, în ceea ce privește duritatea și modulul se pot atribui următorilor factori: DOES are un caracter mai polar, cu trei grupe polare care pot în mod potențial interacționa cu dipolii polimerului. Ca urmare numărul de interacțiuni polimer-polimer îndepărtate este mai mare și deși se formează în schimb un număr relativ mare de interacțiuni polimer-plastifiant, structura sistemului format este flexibilă.

De remarcat că deși vîscozitatea și greutate moleculară a DOES sînt mai mari ca la DOSu, totuși duritatea și modulul la alungire sînt la același nivel.

Eficiența mai mare la DOES în modificarea durității și modulului față de DOM și DOFu își găsește o explicație similară.

Proprietățile mai slabe la temperaturi joase ale DOES pot fi datorate în parte scăderii mai accentuate a mobilității moleculare cu temperatura (temperatură de congelare mai ridicată). Pe de altă parte se poate presupune că la temperaturi joase flexibilitatea polimerului plastifiat depinde mai puțin de mobilitatea moleculară sau a segmentelor moleculare (mișcare microbrowniană redusă), cît de flexibilitatea structurii tridimensionale a sistemului polimer-plastifiant în sine. Acest aspect, subliniat aici în legătură cu compararea proprietăților DOES cu DOSu, este evidențiat mai pregnant de eficiența mai mare la temperaturi joase a diesterilor liniari cu grupe esterice mai îndepărtate (55), chiar dacă au o greutate moleculară, vîscozitate și temperatură de congelare mai mare (exemplu clasic - dioctil-sebacat și dioctil-adipat).

Eficiența DOES, față de DOF, este superioară în modificarea durității și modulului la alungire, dar nu este așa de netă la variația modulului de torsiune cu temperatura. Proprietățile fizico-mecanice superioare la temperatura ambiantă a DOES se datoresc atât mobilității structurale mai mari (vîscozitate mai mică), cît și influenței polarității și a greutății moleculare mai mici, reflectată în numărul mai mare de interacțiuni polimer-polimer înlăturate. Creșterea ponderii influenței structurii tridimensionale ce implică interacțiunile polimer-plastifiant asupra flexibilității la temperaturi joase duce la apropierea valorilor modulului de torsiune.

Deosebiri importante ce apar la duritate și modulul de alungire între DOM și DOFu nu pot fi explicate pe baza mobilității moleculare reflectată de vîscozitate, care este apropiată (tabela 16, pag. 79). Este evident că intervin aspecte specifice legate de particularitățile structurale ale celor doi esteri în contextul posibilităților de interacțiune cu polimerul.

Structura mult mai rigidă a esterului fumaric (pag.104) face ca pe lângă proprietățile slabe de solvire-gelifiere și flexibilitatea polimerului plastifiat cu DOFu să fie relativ mică.

Deși vîscozitatea esterului in sine este mică, flexibilitatea polimerului plastifiat, in acest caz, pare a fi determinată în mod particular de flexibilitatea sistemului tridimensional format și pe baza interacțiunilor polimer-plastifiant și anume de rigiditatea mare a segmentelor de legătură (structura fumarică) în cadrul acestui sistem.

Este probabil că odată cu coborîrea temperaturii influența mobilității acestor segmente de legătură, ca și a altor segmente moleculare, este mai puțin semnificativă în contextul flexibilității sistemului de poli(clorură de vinil) plastifiată. Aceasta ar explica apropierea flexibilității la temperaturi joase conferită de DOFu de cea a DOM și DOSu.

Considerațiile expuse mai sus, legate atât de plastifierea inter- și intra- structurală, deși se bazează pe date experimentale clare, au evident un caracter limitat. Totuși, o serie de interpretări și precizări fac posibilă explicarea unor observații legate de eficiența modificării proprietăților fizico-mecanice conferite, atât de esterul cis-epoxisuccinic, cît și de ceilalți esteri studiați.

7.1.3. Proprietățile de permanență

Pierderile de plastifiant din poli(clorura de vinil) plastifiată au fost urmărite pe cele trei teste specifice: volatilizare, extracție și migrare.

Determinările au fost efectuate conform standardelor prezentate în anexă la pag. 175 și anume:

- testul de volatilizare (70°C, 24 h)
- testele de extracție
 - cu apă (20°C, 24 h)
 - cu apă cu 1% perlan (20°C, 7 zile)
 - cu ulei de floarea soarelui (20°C, 7 zile)
 - cu benzină (20°C, 24 h)

- testele de migrare

- față de cauciuc (70°C, 24 h)

- față de PVC dur (70°C, 24 h)

Rezultatele exprimate în % pierderi în greutate, sînt prezentate în tabela 24.

La testul de volatilizare, în cazul DOSu, DOM, DOFu, care au o greutate moleculară practic egală, scăderea pierderilor este legată de creșterea vîscozității, care determină viteza de difuzie a plastifiantului în polimer. Valorile mai mici ale pierderilor la DOES, DOT și DOF se datorează în special creșterii greutății moleculare, deci presiunii de vapori mai mici a acestor esteri.

În cazul testelor de extracție se observă ca aspect general, importanța pe care o are caracterul mai mult sau mai puțin polar al mediului, respectiv a procesului de difuzie în faza lichidă, dar și procesul de difuzie în polimer (vezi și pag. 6).

Solubilitatea în apă și absorbția de apă este foarte mică în cazul tuturor esterilor, inclusiv a esterului tartric.

La testarea față de o soluție 1% detergent se remarcă valoarea mare a pierderilor la DOT, rezultat atît al structurii dihidroxilice cît și al compatibilității reduse.

Pierderile de DOSu, DOM și DOES în soluție 1% detergent sînt la același nivel. DOES are un caracter polar puternic, dar și o compatibilitate foarte bună, ceea ce explică diferența mare față de pierderile observate la DOT. Faptul că DOES are greutatea moleculară și vîscozitatea mai mare ca DOSu și DOM, face ca pierderile să fie doar cu puțin mai mari față de acești esteri, cu toată polaritatea lor mai mică.

Diferența mică dintre pierderile la DOSu și DOM este rezultatul unor efecte contrare a diferenței de vîscozitate și compatibilitate pe de o parte și a polarității esterilor pe de altă parte. Valoarea mică obținută în cazul DOFu se poate lega de caracterul mai puțin polar al acestui ester.

Tabela 24

Proprietăți de permanență

ESTERUL		DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOES	DOT
CARACTERISTICA							
Volatilizare	%	9,25	7,12	5,80	0,92	2,87	1,52
Extracție cu apă	absorb. in apă %	+0,07	+0,04	+0,05	-0,02	-0,02	+0,36
	solub. in apă %	-0,152	-0,184	-0,150	-0,073	-0,154	-0,156
Extracție cu sol.							
1% detergent	%	1,24	1,06	0,51	0,203	1,30	3,02
Extracție cu ulei de fl.soarelui	%	11,3	8,89	10,6	2,23	2,52	7,18
Extracție cu benzină	%	26,0	25,6	26,7	12,62	13,02	26,3
Migrare	cauciuc %	12,3	9,3	7,7	2,35	4,06	3,88
	PVC dur %	3,71	3,26	1,75	0,97	2,82	0,44

DOF prezintă pierderile cele mai mici, în special ca urmare a greutatei moleculare mari, dar în contextul influenței celorlalți factori - vâscozitate, polaritate, compatibilitate.

Extracția cu ulei de floarea scarelui, mediu cu polaritate moderată și vâscozitate mare, evidențiază o comportare mai slabă a compoundurilor cu DOSu și DOFu. Se remarcă valoarea relativ mică a pierderilor prin extracție a DOT, explicabilă prin polaritatea mai mare a dihidroxi-esterului față de ceilalți esteri. Acest argument este valabil și pentru valoarea mai mică a pierderilor în cazul DOM față de DOFu. Valorile apropiate observate la DOES și DOF se pot atribui influenței greutateii moleculare, vâscozității, respectiv polarității celor doi esteri.

Pierderile la extracție cu benzină au dat valori foarte mari, practic egale la majoritatea esterilor, fapt explicabil prin solubilitatea foarte mare a esterilor în benzină. Valorile mai moderate obținute la compoundurile pe bază de DOES și DOF trebuie legate în primul rând de compatibilitatea mare a acestora cu poli(clorura de vinil), de tăria interacțiunilor polimer-plastifiant, dar și de influența greutateii moleculare și a vâscozității mai mari.

În cazul testelor de migrare, se observă influențele suprapuse ale greutateii moleculare, vâscozității, polarității și compatibilității esterilor.

Atât în cazul migrării față de cauciuc cât și față de PVC dur se pot face câteva precizări. Valorile mari la pierderilor prin migrare ale DOSu și DOM pot fi atribuite vâscozității și greutateii moleculare mai mici ale acestor esteri. Este de remarcat la migrarea față de PVC dur valoarea mai mică a pierderilor la DOFu față de DOSu și DOM, cât și pierderile deosebit de mici ale DOT. Această comportare este în concordanță cu capacitatea de solvire mică a DOFu și DOT, deci cu o afinitate slabă față de poli(clorura de vinil).

Capacitatea de solvire mare a DOES explică valoarea mai apropiată de pierderile de DOSu și DOM la migrarea față de PVC dur, în comparație cu migrarea față de cauciuc.

Valorile cele mai favorabile, observate la compoundurile plastificate cu DOF, sînt rezultatul greutateii moleculare și

viscozității mai mari față de majoritatea esterilor.

Această analiză a proprietăților de permanență confirmă și subliniază o serie de influențe a structurii esterilor, a greutății moleculare și viscozității legate de procesele de difuzie implicate în pierderile de plastifiant din polimer.

7.1.4. Comportarea la temperaturi joase.

Pe lângă importanța practică a rezistenței la frig a poli-(clorurii de vinil) plastificate, după cum s-a mai arătat, urmărirea proprietăților fizico-mecanice la temperaturi joase este uzuală pentru aprecierea eficienței plastifianților.

Au fost elaborate o serie de teste pentru aprecierea comportării la temperaturi joase, mai importante fiind cele bazate pe determinarea modulului de torsiune (δ_0) și a temperaturii de cașanță /fragilitate/ ($\delta_0, 254$).

Tabela 25 prezintă rezultatele obținute după metoda Clash-Berg, pentru temperaturile (T_F) la care valoarea modulului de torsiune este de 9490 kgf/cm² (135.000 p.s.i) respectiv 7030 kgf/cm² (100.000 p.s.i).

Tabela 25

Temperatură de flexibilitate la rece (T_F).

T_F	DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOES	DOT
T_F (9490 kgf/cm ²) °C	-39	-38,9	-38,3	-19,0	-19,2	-14
T_F (7030 kgf/cm ²) °C	-35	-34,5	-31,7	-14,7	-16,5	-9

Temperaturile de flexiune la rece cele mai bune sînt conferite de DOSu, DOM și DOFu. De altfel, esterul succinic face parte din seria diesterilor saturați, plastifianți recomandați pentru utilizarea la temperaturi joase.

DOF și DOES conferă o flexibilitate la rece medie, în timp ce proprietățile DOT sînt slabe.

Precizări în legătură cu relațiile structură-comportare la temperatură joase au fost făcute în subcapitolul 7.1.2.

7.1.5. Proprietățile de stabilitate termică.

Determinările uzuale ale stabilității termice ale poli-(clorurii de vinil) se bazează pe încercări care urmăresc fie degajarea de acid clorhidric, fie schimbarea culorii în timp, în condiții de solicitare termică sau termo-mecanică.

Pentru a putea determina stabilitatea termică, în condiții acceptabile din punct de vedere cantitativ, s-a urmărit degradarea termică la 130°C, stabilindu-se degajarea de acid clorhidric prin metoda cu roșu de Congo.

Valorile obținute sînt prezentate în tabela 26.

Tabela 26

Stabilirea termică (metoda cu roșu de Congo).

ESTERUL	DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOES	DOT
CHARACTERISTICA						
Timp de apariție a colorării minute	55	21	26	30	65	43

Se remarcă în primul rând că, deși conține grupa epoxidică, DOES nu conferă proprietăți de stabilitate termică net superioare față de ceilalți esteri. Această observație confirmă stabilitatea chimică și termică a structurii cis-epoxisuccinice (pag. 94).

Prin această metodă nu s-a evidențiat un efect de stabilizare a esterului maleic prin reacții de adiție cu dublele legături ale lanțului polimeric în degradare (255).

În ceea ce privește stabilitățile termice obținute cu ceilalți esteri este evident că stabilitatea termică și chimică a acestora are o influență certă asupra degradabilității sistemului poli(clorură de vinil)-plastifiant. Este însă de menționat că o serie de factori greu controlabili pot avea o influență foarte mare, ca de exemplu: aciditatea chiar foarte mică a esterului, urmele de diferite impurități sau posibilitatea unor interacțiuni nedorite a acidității sau impurităților cu componentele recepturii.

Astfel, este relativ dificil a lega variațiile nu prea mari ale stabilității termice ale compoandurilor de caracteristicile structurale ale esterilor.

7.1.6. Proprietățile electrice.

Utilizarea largă a PVC plastifiat în electrotehnică a impus introducerea unor metode de determinare a diferitelor caracteristici electrice specifice. Aceste determinări, care au devenit uzuale în evaluarea plastifiantilor sînt :

rezistivitatea de volum (ρ_v), rezistivitatea de suprafață (ρ_s) care reflectă comportarea materialului la curent continuu și constanta dielectrică (ϵ), pierderile în dielectric ($\tan \delta$) și rigiditatea dielectrică (E_{str}).

Toate aceste proprietăți au fost urmărite în seria esterilor studiați în conformitate cu metodele standardizate (anexa pag.175).

Rezultatele obținute sînt evidențiate în tabela.27.

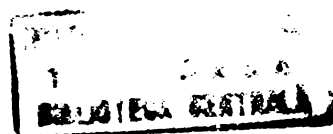


Tabela 27

Proprietățile electrice

ESTERUL	DOSu	DOM	DOFu	DOF	DOES	DOT
REZISTIVITATE						
Rezistiv. de volum, $\rho_v, \Omega \cdot \text{cm}$	$2,95 \cdot 10^{11}$	$5,25 \cdot 10^{11}$	$9,25 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{12}$	$8,7 \cdot 10^{10}$	$2,23 \cdot 10^{10}$
Rezistiv. de suprafață, $\rho_s, \Omega \cdot \text{cm}$	$8,1 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{14}$	$1,55 \cdot 10^{13}$	$1,28 \cdot 10^{13}$
Constanta dielectr. ϵ	6,28	6,05	5,50	5,90	8,10	10,0
Pierderi in dielectr. $\text{tg} \delta$	0,220	0,200	0,170	0,155	0,340	1,111
Rigiditate dielectr. Estr. KV/mm	18,8	19,9	18,5	19,0	19,2	20,5
Duritate $^{\circ}\text{Sh}$	79	82	84,5	83	79	81
Modul M_{100}	85	92	106	104	83	137

Poli(clorura de vinil) este un polimer cu proprietăți electrice excelente, dar atingerea unei flexibilități prin plastifiere, necesare pentru o mare parte din utilizări, duce la o scădere a proprietăților electrice.

Această consecință inevitabilă a plastifierii este atribuită influenței proprietăților electrice ale plastifiantilor, a impurităților cât și mobilității impurităților ionice sau a dipolilor în sistem.

O observație importantă este faptul că diferențele între proprietățile electrice ale plastifiantilor ca atare nu se reflectă întotdeauna în proprietățile electrice ale poli(clorurii de vinil) plastificate cu acești esteri (pag. 21). S-a remarcat că deseori, plecând de la plastifianți cu o rezistivitate de volum pe lichid apropiată, se obțin valori diferite ale caracteristicilor electrice pe compound. Această comportare se poate lega de eficiența diferită a acestor plastifianți, în cazul obținerii unor produse cu flexibilitate mai mare (duritate și modul de alungire mai mic), proprietățile electrice sînt mai slabe (256,257).

Aceste considerente sînt valabile și pentru seria de esteri studiată. Astfel, DOSu, DOM și DOFu conferă o rezistivitate de volum și suprafață apropiată, diferențele observate fiind legate de flexibilitatea compoundului ($^{\circ}\text{Sh}$ și M_{100}) și nu de diferențele în rezistivitatea de volum pe lichid a esterilor (tabela 16, pag. 79).

DOF prezintă proprietățile electrice cele mai bune, ca rezultat al unei flexibilități moderate și a rezistivității de volum pe lichid relativ mari.

Proprietățile slabe conferite de DOES și DOT sînt în concordanță cu rezistivitatea de volum pe lichid foarte mică a acestor esteri. De remarcat că rezistivitatea de suprafață mică arată utilizabilitatea ca plastifiant cu proprietăți antistatice și rezistență la pătare.

În ceea ce privește proprietățile dielectrice se observă aceeași tendință a valorilor obținute la esterii studiați, mai puțin la rigiditatea dielectrică, unde rezultatele sînt foarte apropiate. Valorile mari, nefavorabile ale ϵ și $\text{tg}\delta$, sînt obținute la utilizarea DOES și DOT, iar proprietățile cele mai bune sînt conferite de DOT și DOFu.

7.1.7. Comportarea reologică a plastisolilor.

Proprietățile plastisolilor au fost studiate conform modului de lucru descris într-o lucrare anterioară (258) cu ajutorul unui viscozimetru rotațional Rheotest 2 (RDC).

Determinările au fost efectuate la temperatura de 25°C , după o preparare a pastei prin amestecare în mortar timp de 15 minute. S-a lucrat cu paste obținute din PVC emulsie KW 64 - 50 părți greutate și plastifiant - 50 părți greutate.

Rezultatele obținute subliniază corelațiile așteptate în contextul relațiilor dintre viscozitatea și capacitatea de solvare-gelifiere a esterilor și comportarea reologică a plastisolilor.

Astfel, se remarcă viscozitatea mică a pastelor din esterii cu o viscozitate mică și compatibilitate moderată (DOSu, DOM și DOFu), care au și o stabilitate bună la păstrare (fig.24).

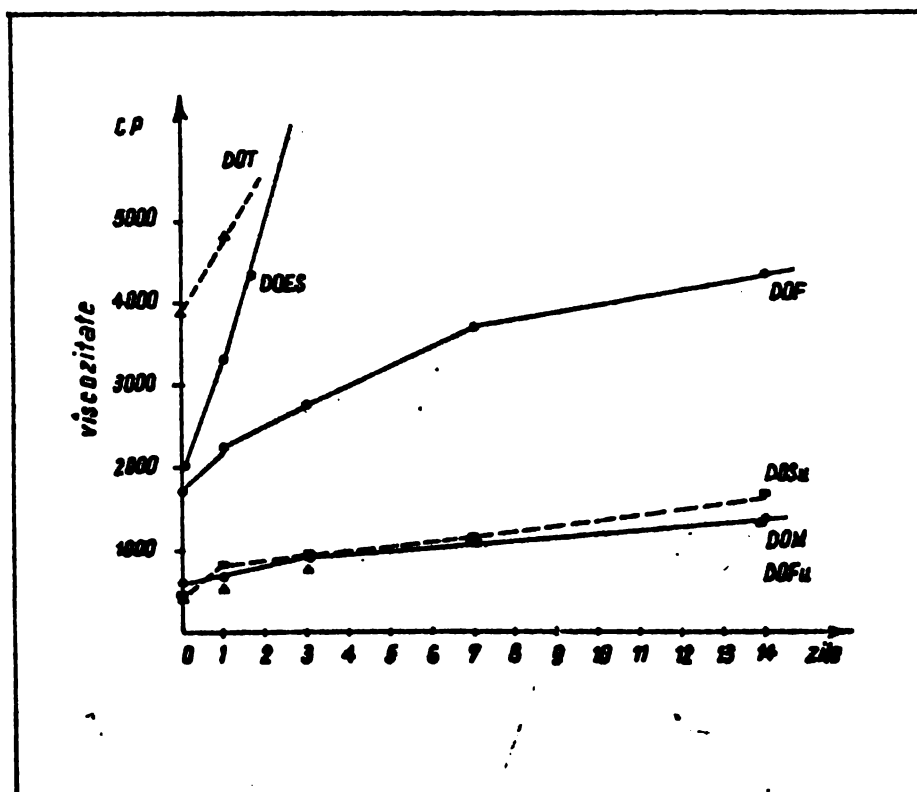


Figura 24. Variația viscozității pastelor în timp.

Deși DOES are o vîscozitate mai mică ca DOF (tabela 16, pag. 79), datorită capacității mai mari de solvire paste rezultate au o vîscozitate mai mare și o tendință mult mai rapidă de îngroșare.

În cazul utilizării DOT, datorită vîscozității deosebit de mari a esterului, vîscozitatea inițială a pastei este foarte ridicată și crește rapid în timp.

Plastisoli obținuți cu esterii studiați au o comportare pseudoplastică prezentînd și o ușoară tixotropie (figure 25, 26). Constantele "n" din ecuația lui Ostwald-de Waele ce pot da o apreciere asupra pseudoplasticității sînt date în tabela 28.

Tabela 28.

Esterul	n	Obs.
DOS _u	0,750	Legea lui Ostwald-de Waele
DOM	0,740	$\tau = m \left(\frac{dv}{dr} \right)^n$
DOFu	0,896	pentru lichide pseudoplastice $0 < n < 1$
DOF	0,820	
DOES	0,880	
DOT	0,984	

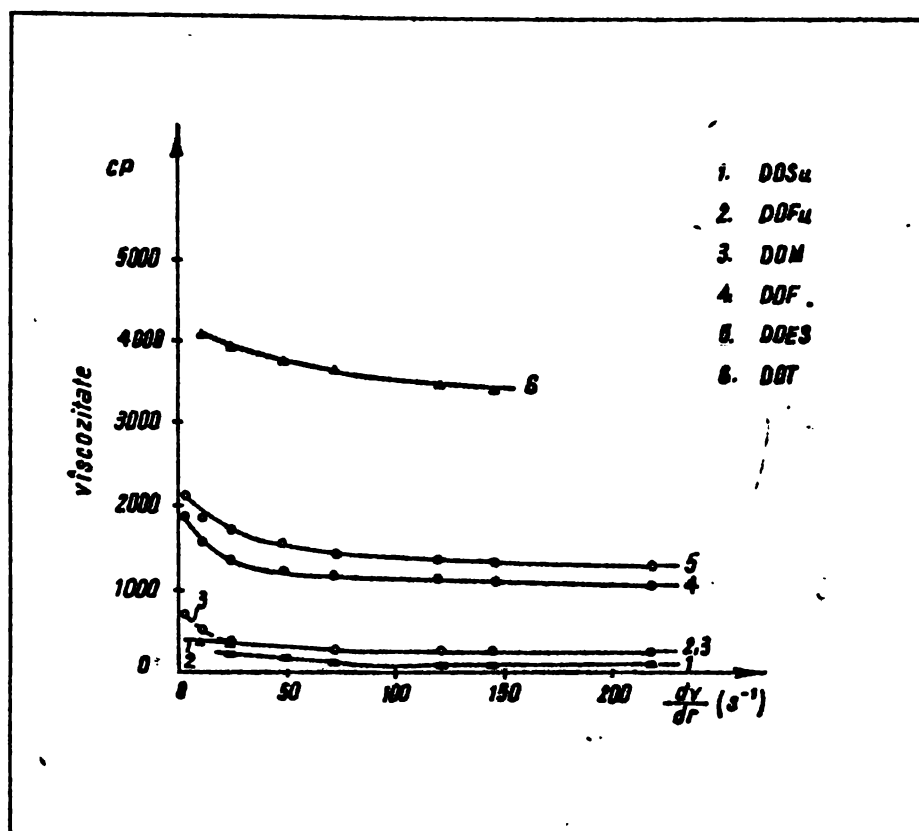


Figura 25. Variația viscozității pastelor cu viteza de forfecare.

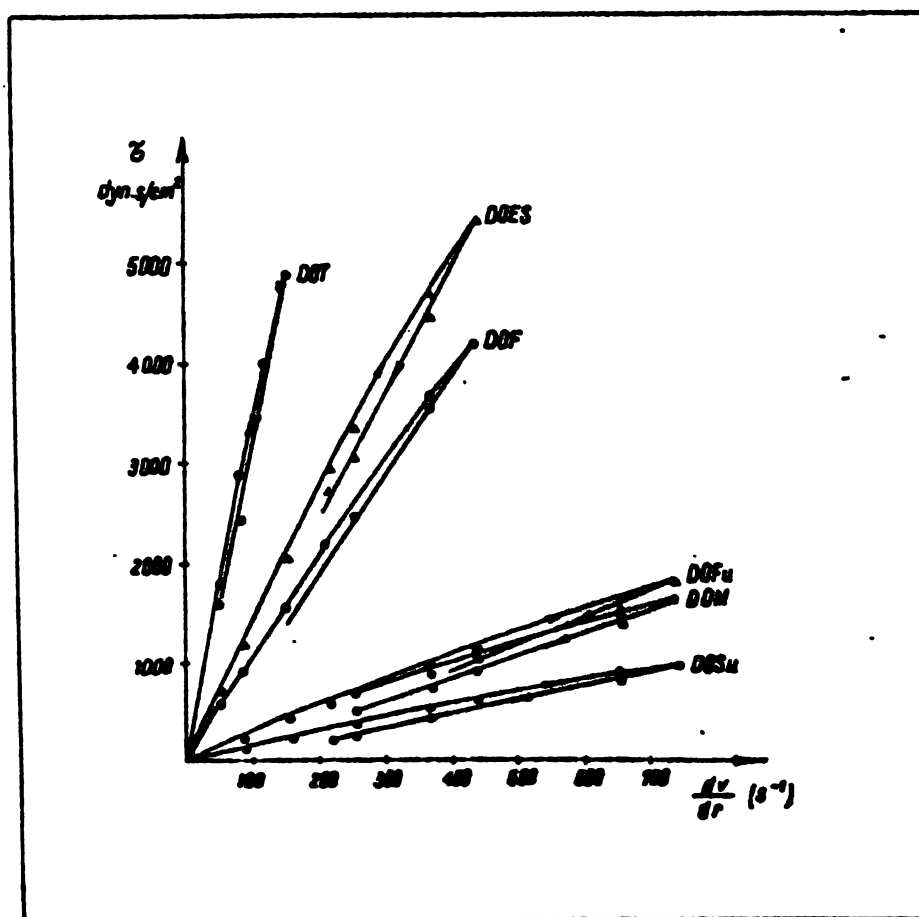


Figura 26. Reogramele pastelor.

Pseudoplasticitatea cea mai mare se obține cu esterii cu vâscozitatea cea mai mică (respectiv cu mobilitatea structurală cea mai mare) și cu o capacitate de solvire mică (DCSu, DOM). Acest fapt dovedește că pseudoplasticitatea, manifestată prin micșorarea vâscozității aparente cu creșterea vitezei de forfecare, este legată de dezagregarea unor formații structurale supramoleculare care au fost pătrunse doar de acești esteri cu mobilitate structurală mare.

7.2. CONCLUZII LA EVALUAREA DIESTERILOR IN CONTEXTUL COMPONENTEI ACIDE.

Proprietățile de plastifiere ale diesterului cis-epoxisuccinic au fost evidențiate în contextul structurii componentei acide pe baza unui studiu pe o serie de diesteri (modele).

Intrucât în cazul diesterului cis-epoxisuccinic grupa epoxidică implică atomii de carbon dintre cele două grupe carboxilice, s-a optat, în vederea unei comparații semnificative, pentru diesteri cu următoarele caracteristici ce afectează același nivel de structură: legătură simplă, legătură dublă "cis", legătură dublă "trans", nucleu aromatic și structura dihidroxil-

De asemenea s-a optat pentru un anumit nivel al structurii părții alcoolice din molecula diesterilor (-2-etilhexil). Este probabil că în cazul unei serii de diesteri cu alți alcooli unele proprietăți să prezinte anumite nuanțări față de rezultatele obținute cu esterii 2-etilhexilici. Aceștia din urmă rămân însă termenii cei mai semnificativi, realizând în marea majoritate a cazurilor cunoscute, compromisul cel mai favorabil al proprietăților.

Rezultatele evaluării, pe lângă precizările de ordin descriptiv, au permis și câteva interpretări legate de procesul de plastifiere.

S-au subliniat proprietățile excelente de solvire și plastifiere ale esterului cis-epoxisuccinic, superioare esterului ftalic (plastifiant universal /DOF/). Caracterul de plastifiant primar pronunțat al di-2-etilhexil-cis-epoxisuccinatului (DOES) oferă avantaje deosebite în majoritatea tehnicilor de prelucrare.

Proprietățile fizico-mecanice conferite de DOES sînt

foarte bune, la nivelul diesterului saturat de structură similară (DOSu). DOES este mai eficient în modificarea durității-Shore și a modului de alungire decât DOF.

În ceea ce privește modificarea modului de torsiune la temperaturi joase DOES este doar cu puțin mai eficient decât DOF, dar inferior față de DOSu și esterii nesaturați (DOM, DOFu).

Se remarcă faptul că folosirea DOES ca plastifiant pentru poli(clorura de vinil) face posibilă obținerea de produse cu o gamă largă de flexibilitate în condiții de preluare favorabile.

Un factor important ce influențează proprietățile de permanență este greutatea moleculară, ceea ce face ca în general DOES să prezinte valori inferioare față de DOF, dar mai favorabil decât rezultatele obținute cu ceilalți esteri.

Polaritatea mare a esterului cis-epoxisuccinic conferă o rezistență foarte bună la extracție cu solvenți nepolari, dar o rezistență moderată la medii polare.

Comportarea la temperaturi joase a DCES se situează la nivelul dioctil-ftalatului, dar inferioară diesterului succinic, maleic și fumaric. Astfel, dacă flexibilitatea la temperatura ambiantă conferită de DOES este foarte bună, flexibilitatea la temperaturi joase poate fi considerată medie.

Stabilitatea termică conferită de structura cis-epoxisuccinică a fost una din problemele urmărite cu deosebit interes. Atât din considerente teoretice cât și de stabilitate a ciclului epoxidic remarcate în sinteze și la determinările analitice, chimice și fizico-chimice, era de așteptat ca efectul specific de stabilizare datorat grupei epoxi (subcapitol 3.2.1) să fie oarecum micșorat.

Nu a părut imposibil ca, atât din cauza condițiilor mecano-termice de prelucrare ale PVC, cât și a condițiilor severe de testare (180°C), capacitatea de stabilizare a grupei epoxi să fie totuși notabilă.

Primele rezultate asupra efectului de stabilizare a DCES arată o comportare superioară față de ceilalți esteri studiați, dar diferența nu este pregnantă. Efectul de stabilizare observat la DCES nu este la nivelul plastifiantilor epoxidici uzuali, dar trebuie accentuată posibilitatea potențării efectului de stabi-

lizare prin alte combinații de stabilizatori metalici, dar mai ales unele probabile influențe favorabile în seria omoloagă a diesterilor cis-epoxisuccinici (subcapitol 8.1.4).

Proprietăți electrice obținute pe poli(clorura de vinil) plastifiată cu DOES sînt puternic influențate de polaritatea mare a esterului.

Valorile cu o clasă sau două mai mici ale rezistivității de volum și suprafață față de DOF și diesterii saturați și nesaturați, cît și valorile mari ale constantei dielectrice și a tangenței unghiului de pierdere, arată că utilizarea DOES în PVC plastifiat pentru scopuri electrotehnice este improprie.

În schimb aceste caracteristici atestă proprietățile anti-statice și de rezistență la pătare foarte bune.

Proprietățile electrice conferite de esterul tartric sînt și mai slabe. Este de remarcă utilizabilitatea DOT la produse rigide cu proprietăți antistatice, în timp ce DOES este recomandabil pentru produse flexibile.

Comportarea reologică a plastisolilor cu DOES este caracteristică plastifianților cu capacitate de solvire-gelifiere mare. Pastele rezultate au o vîscozitate mare și o rapidă tendință de îngroșare. Din acest motiv DOES este utilizabil în această tehnologie de prelucrare numai împreună cu alți plastifianți sau cu agenți de scădere a vîscozității.

x x x

O serie de sublinieri au fost făcute în legătură cu relațiile structură-proprietăți. S-a arătat dependența echivocă ce există între caracteristicile particulare de structură ale diesterului cis-epoxisuccinic și a celorlalți diesteri și proprietăți fundamentale ale plastifianților, cît și a altor proprietăți specifice de evaluare.

Rezultatele obținute și interpretările lor se integrează în teoriile generale ale plastifierii și accentuează caracterul complex al fenomenelor, chiar dacă se abordează numai aspecte limitate ale plastifierii poli(clorurii de vinil).

In acést context, proprietățile de prelucrare și proprietățile produselor plastificate sînt rezultatul unor interacțiuni și procese diferite, deseori simultane, ceea ce a necesitat ca la discuția rezultatelor să fie luate în considerare diverse aspecte, chiar dacă unele argumente țin seamă de mai multe teorii sau mecanisme de plastifiere.

8. PROPRIETĂȚILE DE PLASTIFIANT ALE DIESTERILOR
CIS-EPOXISUCCINICI. INFLUENȚA STRUCTURII
COMPONENTEI ALCOOLICE

La evaluarea seriei diesterilor acidului cis-epoxisuccinic cu diverși alcooli s-a lucrat conform metodicii și cu materialele descrise în capitolul 7.

Intrucât diesterii cis-epoxisuccinici au o putere de gelifiere foarte mare (subcapitol 7.1.1.), pentru a putea executa operațiile de vâlțuire presare în aceleași condiții pentru toată seria ($C_4 - C_{10}$), temperatura de vâlțuire și presare s-a menținut la $140 - 145^\circ$, restul condițiilor de lucru fiind identice.

Pentru a urmări reproductibilitatea operațiilor și determinărilor, s-a efectuat o evaluare paralelă și a DOF și DBF, rezultatele fiind practic identice cu cele obținute la evaluarea compundurilor vâlțuite și presate la $145 - 150^\circ C$ (capitol 7 și 9).

8.1. EVALUAREA COMPARATIVĂ A DIESTERILOR ACIDULUI
CIS-EPOXISUCCINIC CU ALCOOLI NORMALI ȘI
RAMIFICATI.

Diesterii cis-epoxisuccinici sintetizați și studiați au fost prezentați la pag.50, iar caracteristicile fizico-chimice au fost evidențiate în tabela 14 și tabela 15 (pag.77,78).

Evaluarea ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil) a unei serii de esteri normali și ramificați a făcut obiectul unor lucrări publicate cît și a unor teze de doctorat.

Astfel, printre altele, au fost publicate studii asupra diesterilor ftalici (57,39,259), a diesterilor acizilor saturați liniari (55,72), iar în cadrul preocupărilor în acest domeniu la disciplina de Chimie și tehnologie a compușilor macromoleculari (I.P. "Traian Vuia" Timișoara) s-au studiat proprietățile de plastifiant ale: esterilor acidului propan 2,2' - bis - (p-fenilenoxiacetic) (260), esterilor acidului 9,10-dihidroantracen-endo- α,β -succinic (261), acidului izo-ftalic (262), piromelitic (263) și dimetil-malonic (264).

În multe din aceste lucrări, pe lângă prezentarea aspectelor descriptive, s-a încercat găsirea unor corelații sau legături care să aplice variația proprietăților conferite.

Influența unor caracteristici ale esterilor ca: greutate moleculară, polaritate, vîscozitate, care au o tendință bine definită într-o serie omoloagă de esteri au contribuit la explicarea unor date și observații practice.

În acest capitol se analizează comportarea diesterilor cis-epoxisuccinici atât în cadrul seriei liniare și ramificate, cît și prin compararea proprietăților celor două serii. Aspectele descriptive sînt interpretate cu referință la structura și caracteristicile fizico-chimice ale esterilor, în cadrul considerațiilor legate de plastifierea poli(clorurii de vinil), deja prezentate în capitolul 7.

8.1.1. Proprietățile de solvire și gelifiere.

Variația temperaturilor de solvire (T_S) și a temperaturii relative de gelifiere (TRG) în seria diesterilor cis-epoxisuccinici este prezentată în figura 27 și figura 28. În general creșterea capacității de solvire-gelifiere într-o serie, cu scăderea greutateii moleculare, se datorează atât creșterii polarității, cît și vîscozității și greutateii moleculare mai mici care facilitează o difuzie mai rapidă în structura polimerului.

Totuși, se remarcă existența unui maxim al puterii de solvire și gelifiere în ambele serii. În seria normală maximul capacității de solvire-gelifiere apare la esterul C_4 , în timp ce la seria ramificată - aproximativ la esterul C_5 .

Existența unui maxim al compatibilității în seria omoloagă a unor diesteri este cunoscută și la esterii ftalici (vezi și figura 2, pag. 16). Compatibilitatea mai mică a esterilor inferiori este atribuită polarității prea mari a acestora (10).

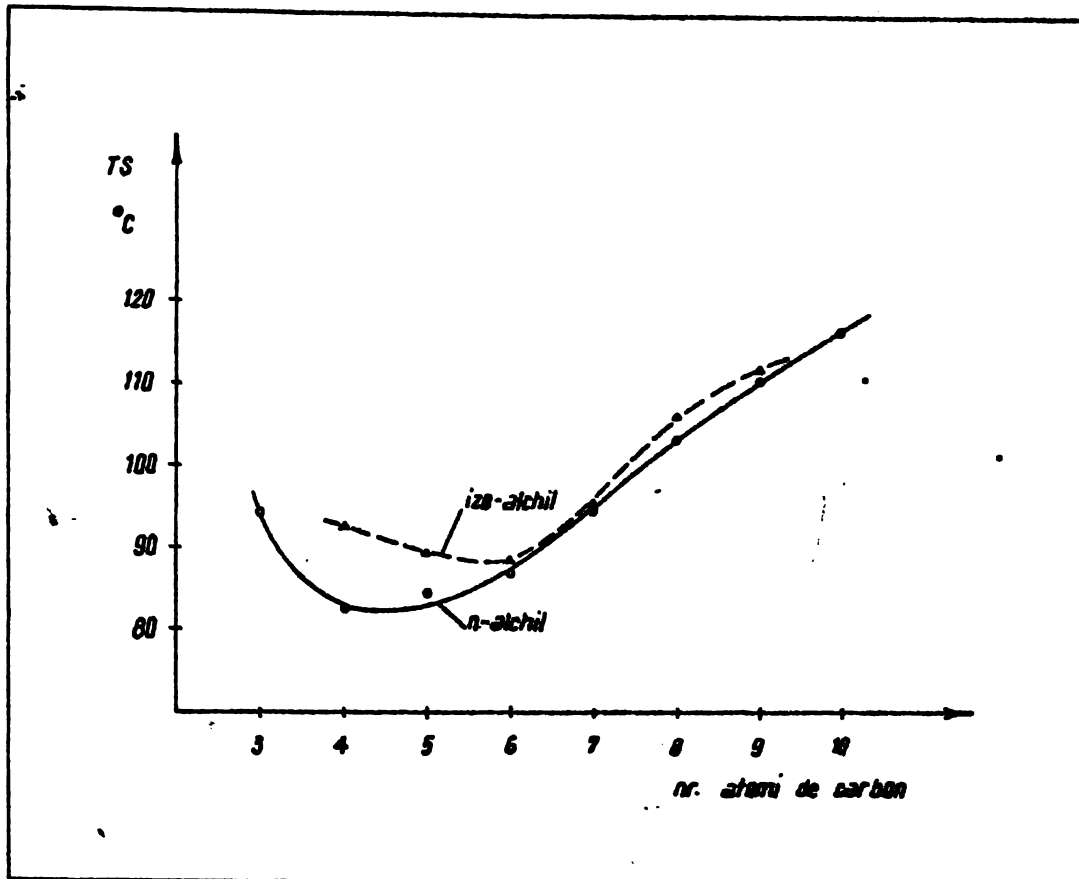


Figura 27. Variația temperaturii de solvire în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

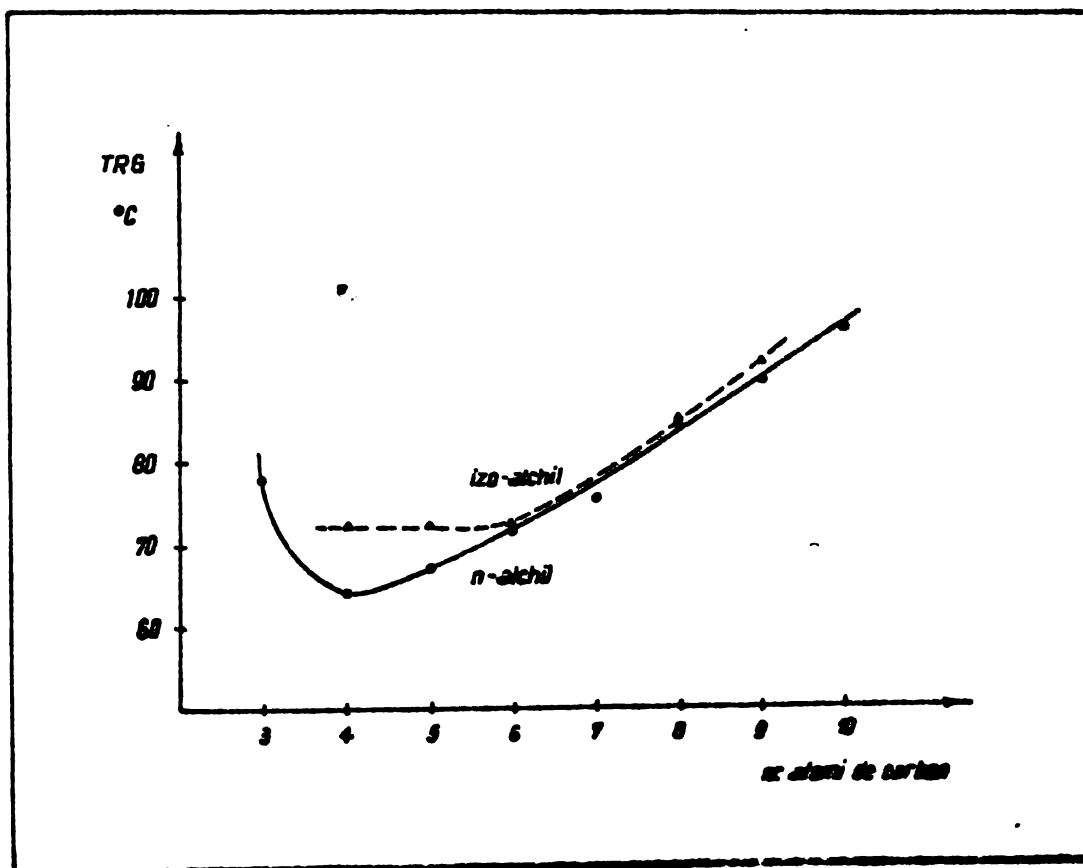


Figura 28. Variația temperaturii relative de gelifiere în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Capacitatea de solvire-gelifiere mai mare a seriei normale față de cea ramificată este în general explicată prin penetrarea mai ușoară în structura polimerului a plastifiantilor cu vîscozitate mai mică.

În cazul diesterilor cis-epoxisuccinici diferența dintre compatibilitatea seriei normale și ramificate este mai pregnantă la termenii inferiori și mult mai mică la cei superiori. Această comportare este legată, probabil, de influența mai mare pe care o are grupa izo-alkil față de cea n-alkil la termenii inferiori (efect + I) asupra grupelor esterice, respectiv asupra polarității moleculei.

Rezultatele obținute pe plastograful Brabender la încercările la temperatură constantă (135°C) sînt prezentate în tabela 29 și figura 29.

Tabela 29

Timpul de gelifiere în seria diesterilor cis-epoxisuccinici

	n-C ₃	n-C ₄	n-C ₅	n-C ₆	n-C ₇	n-C ₈	n-C ₉	n-C ₁₀
	DPES	DBES	DAES	DIHES	DHpES	DnOES	DNES	DDES
Timp gelifiere secunde	30	sub 30	sub 30	sub 30	30	40	45	60
		i-C ₄	i-C ₅	i-C ₆		i-C ₈	i-C ₉	
		DIBES	DIAES	DIHES		DOES	DINES	
Timp gelifiere secunde		30	45	40		60	60	

Timpul de gelifiere este foarte mic, fiind sub 60 de secunde chiar și la esterii superiori, ceea ce subliniază proprietățile excelente de gelifiere conferite de structura cis-epoxisuccinică.

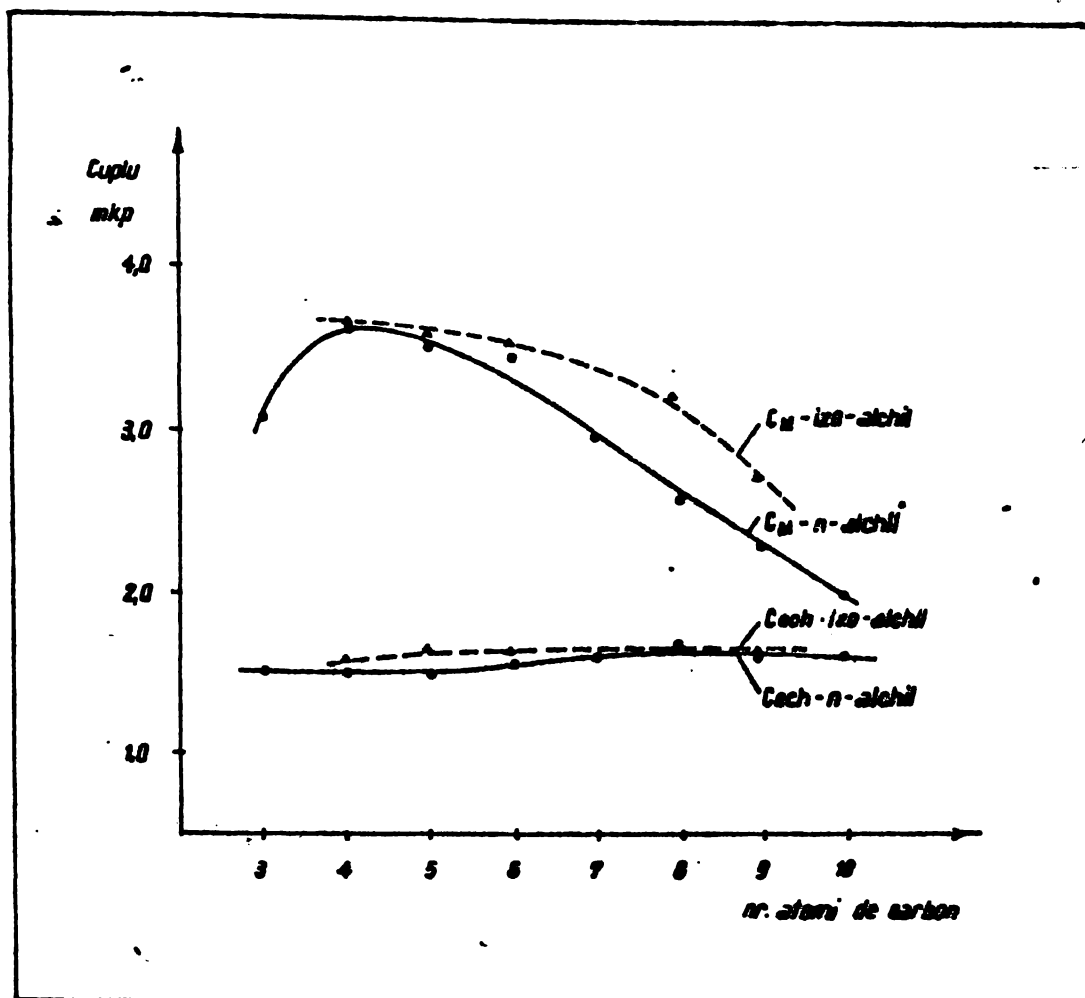


Figura 29. Cuplul maxim (C_M) și cuplul echilibru (C_{ech}) în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Cuplul maxim, care reflectă în special tăria interacțiunilor polimer-plastifiant în momentul gelifierii, dar depinde într-o oarecare măsură și de viscozitatea plastifiantului, prezintă un maxim în seria normală la termenul C_4 . Diferența dintre cuplul maxim în seria normală și ramificată se estompează la esterii cu capacitatea de gelifiere cea mai mare. Valorile mari, apropiate, ale cuplului maxim la acești esteri sînt probabil aproape de limita forțelor de interacțiune polimer-plastifiant în procesul de gelifiere.

Seria di-n-alkil-cis-epoxisuccinaților prezintă un cuplu la echilibru ceva mai mic decît seria izo-, ceea ce reflectă influența viscozității mai mici a diesterilor alcoolilor normali. Mărirea ușoară a valorii cuplului la echilibru în ambele serii este determinată de creșterea viscozității esterilor cu greutatea moleculară.

Variația temperaturii de solvire și a proprietăților de gelifiere în cele două serii de esteri este semnificativă, cu

tendințe asemănătoare cu cele cunoscute în seria ftalaților și în concordanță cu influențele structurale așteptate.

8.1.2. Proprietățile fizico-mecanice.

Eficiența diesterilor cis-epoxisuccinici în modificarea proprietăților fizico-mecanice ale poli(clorurii de vinil) este prezentată în figura 30 (duritate Shore A), figura 31 (modul la alungire 100%), figura 32 (rezistența la rupere și alungire la rupere) și în figurile 33-34 (modul de torsiune la diferite temperaturi).

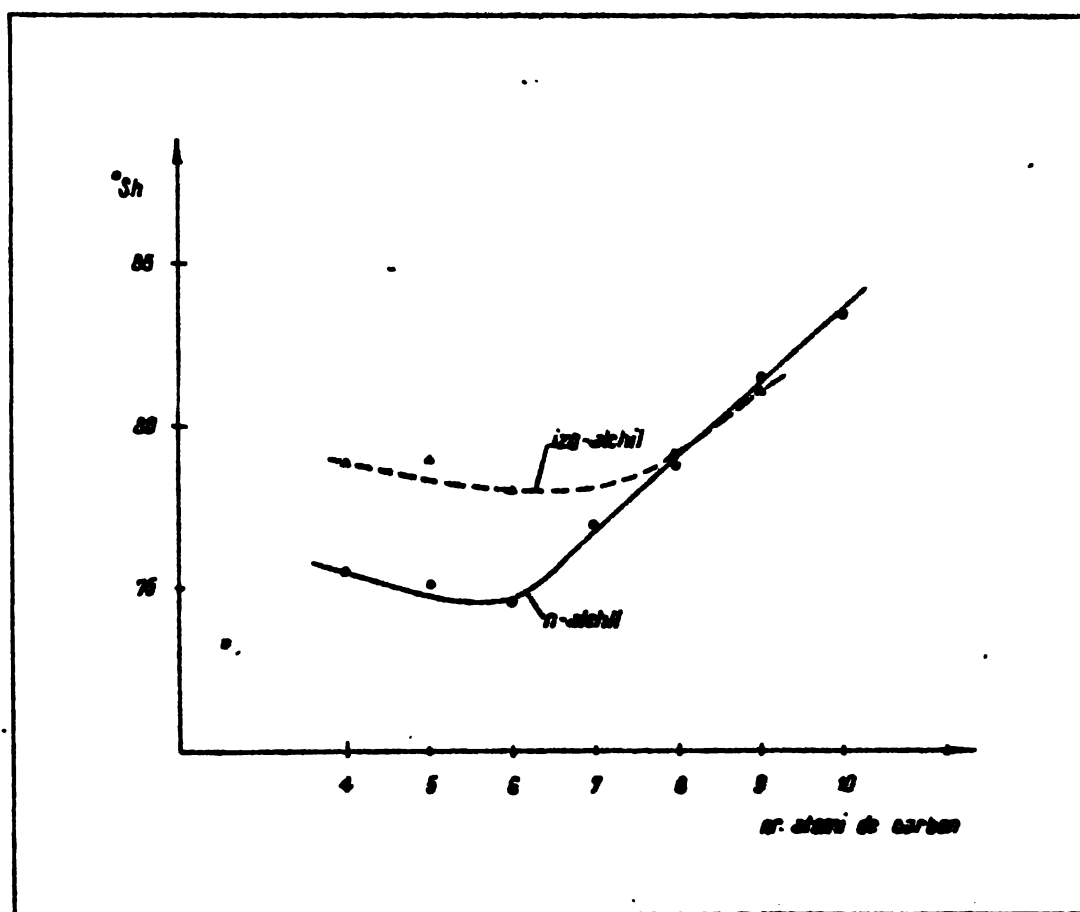


Fig. 30. Duritatea Shore A ($^{\circ}$ Sh) conferită de seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Duritatea Shore A are o ușoară tendință de scădere la primii termeni ai seriei normale și ramificate, apoi crește odată cu mărirea greutății moleculare.

La primii termeni se observă o diferență notabilă între seria n- și izo-, dar cu creșterea lungimii părții alcoolice valorile durtății conferite se apropie foarte mult.

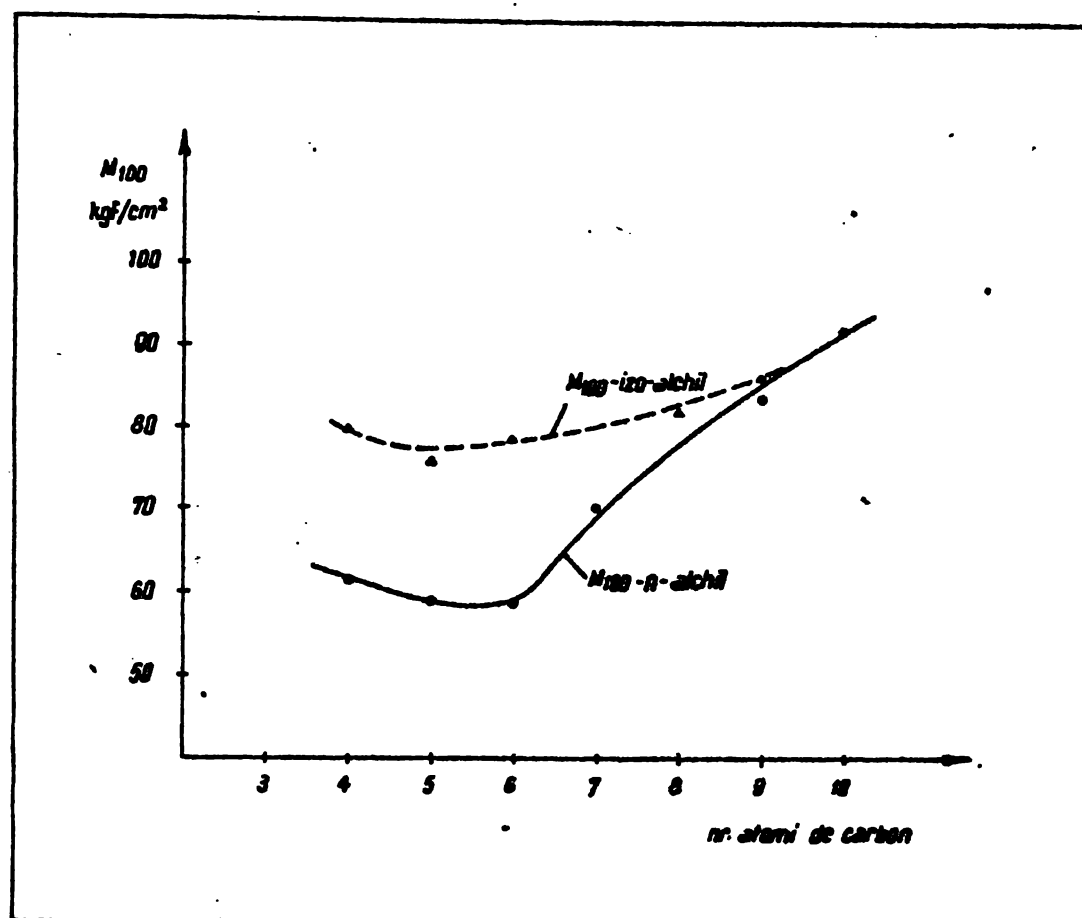


Figura 31. Modulul la alungire 100% (M_{100}) conferit de seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Alura variației modului la alungire 100% este asemănătoare cu cea a durtății. Rezistența la rupere are valori mai mari în seria ramificată și scade în ambele serii, mai accentuat în cazul esterilor izo-alkilici.

Alungirea la rupere scade, de asemenea cu greutatea moleculară, fiind ceva mai mare în seria ramificată.

Modulul de torsiune la temperaturi joase scade cu lungimea lanțului alcoolic atât în seria normală cât și în seria ramificată. Și aici eficiența termenilor din serie normală este mai mare (modul de torsiune mai mic), dar diferența se menține pregnantă și la termenii superiori.

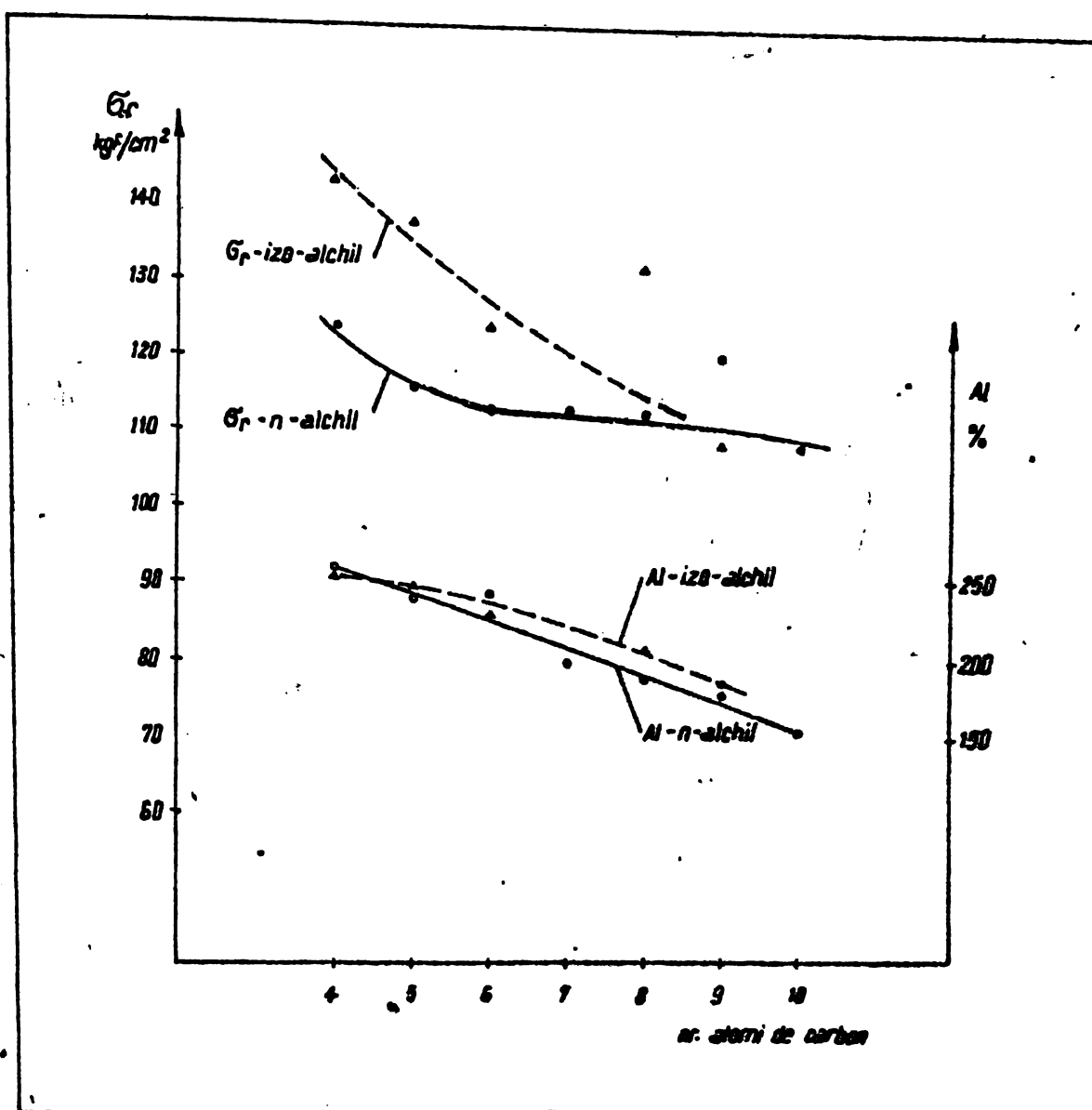


Figura 32. Rezistența la rupere (σ_r) și alungirea la rupere (Al) conferită de seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Modificarea proprietăților fizico-mecanice ale poli(clo-
rurii de vinil) de către diesterii cis-epoxisuccinici pare a fi
legată de capacitatea de solvire-gelifiere foarte mare a acestor
esteri. Acest lucru se reflectă de exemplu, prin faptul că nu
există o interdependență echivocă între viscozitatea esterilor
și modificarea durității și modulului. Esterii din seria nor-
mală care au o viscozitate mai mică, conferă într-adevăr o duri-
tate și un modul mai mic, dar deși diferența în viscozitate se
menține și la termenii superiori, duritatea și modulul la alun-
gire conferite sînt foarte apropiate.

Este probabil că, în cazul acestor esteri cu putere de solvire-gelifiere foarte mare, modificarea proprietăților fizico-mecanice este influențată în special de fenomene legate de plastifierea întrastructurală.

Datorită proprietăților de gelifiere excelente, se poate considera că este posibilă o participare aproape totală a moleculelor de epoxiester la interacțiunile dipolare polimer-plastifiant, ceea ce ar micșora influența viscozității proprii și ar duce la o contribuție mai substanțială a mobilității părții nepolare din moleculă.

Este cunoscut, că în cazul recepturilor în % greutate, proprietățile de eficiență într-o serie omoloagă de esteri scad odată cu creșterea greutății moleculare (pag.17). S-a amintit că în seria cis-epoxisuccinaților se observă (fig.30,31) o ușoară scădere a durității și modulului la primii termeni ($C_4 - C_6$). Această tendință poate fi legată, pe de o parte, de pierderile mai mari de plastifiant la prelucrare la termenii inferiori cu o volatilitate mai mare. De asemenea diferențele în capacitatea de mascare a segmentelor macromoleculare de către părțile hidrocarbonate din molecula esterului sînt mai accentuate între termenii inferiori ai unei serii decît între termenii superiori. Astfel, la primii termeni ai seriei creșterea capacității de mascare cu lungimea părții alcoolice poate compensa parțial influența greutății moleculare și a viscozității.

La termenii superiori, influența mobilității structurale a părții nepolare este mai puțin diferențiată, datorită lungimii relativ mari a lanțului hidrocarbonat, fapt care explică apropierea durității și modulului la alungire conferit de termenii seriei normale și ramificate.

În ceea ce privește variația modulului de torsiune la temperaturi joase, se confirmă observația cunoscută și anume că într-o serie omoloagă de esteri, cu toată creșterea viscozității și a punctului de congelare cu greutatea moleculară, o flexibilitate mai bună la temperaturi joase este conferită de esterii superiori.

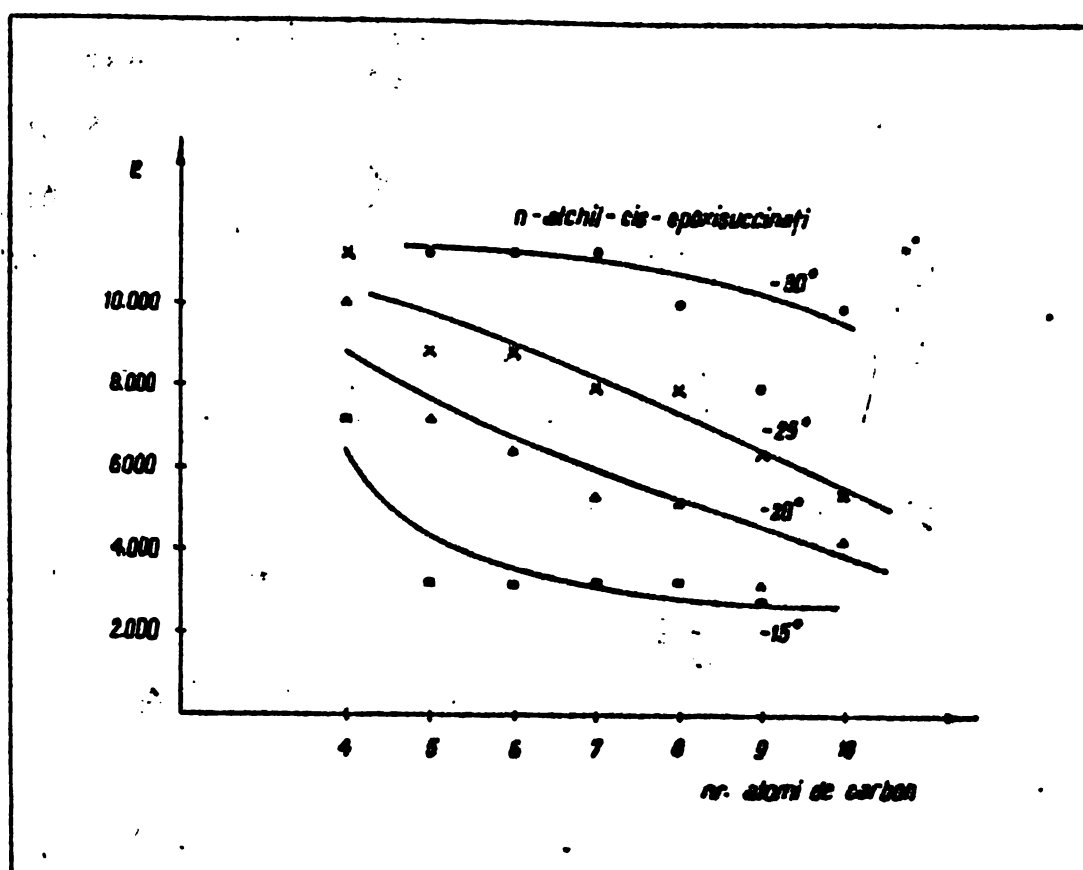


Figura 33. Modulul de torsiune la temperaturi joase conferit de di-*n*-alchil-cis-epoxisuccinați.

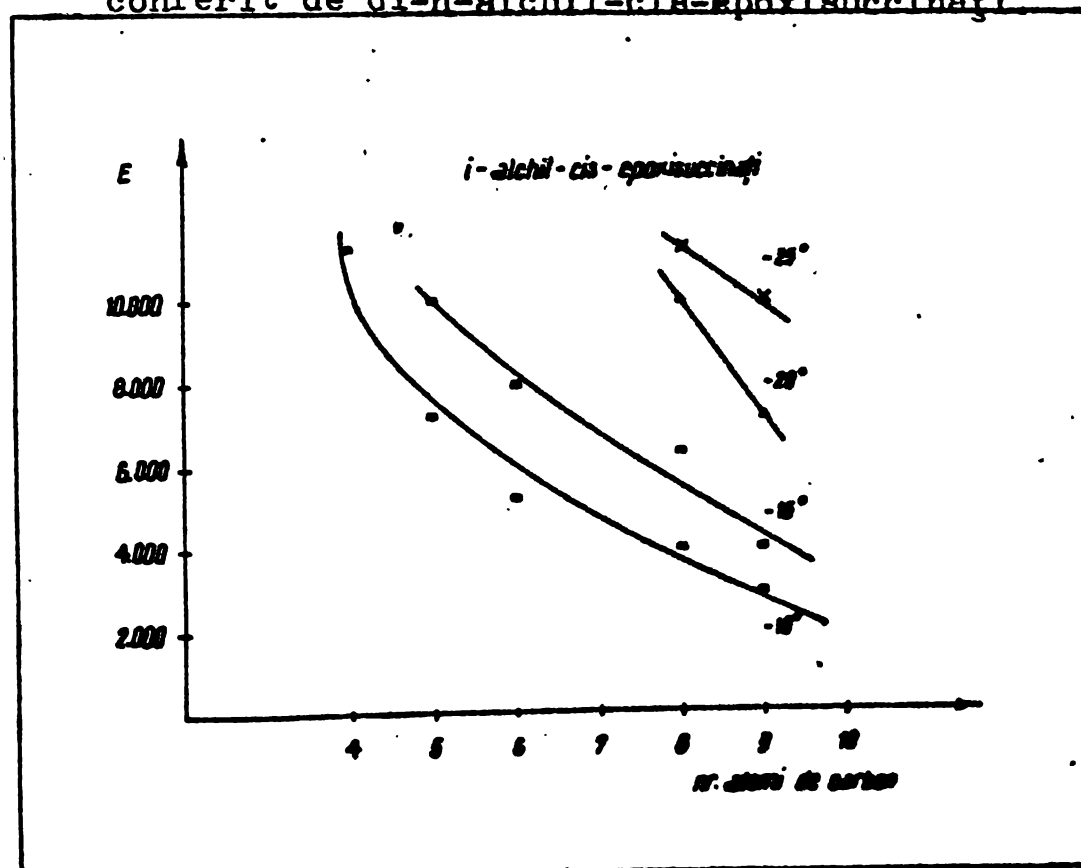


Figura 34. Modulul de torsiune la temperaturi joase conferit de di-izo-alchil-cis-epoxisuccinați.

8.1.3. Proprietățile de permanență.

Permanența diesterilor cis-epoxisuccinici în compozițiile de PVC a fost urmărită prin cele trei tipuri de teste specifice.

Rezultatele pierderilor prin volatilizare sînt arătate în figura 35.

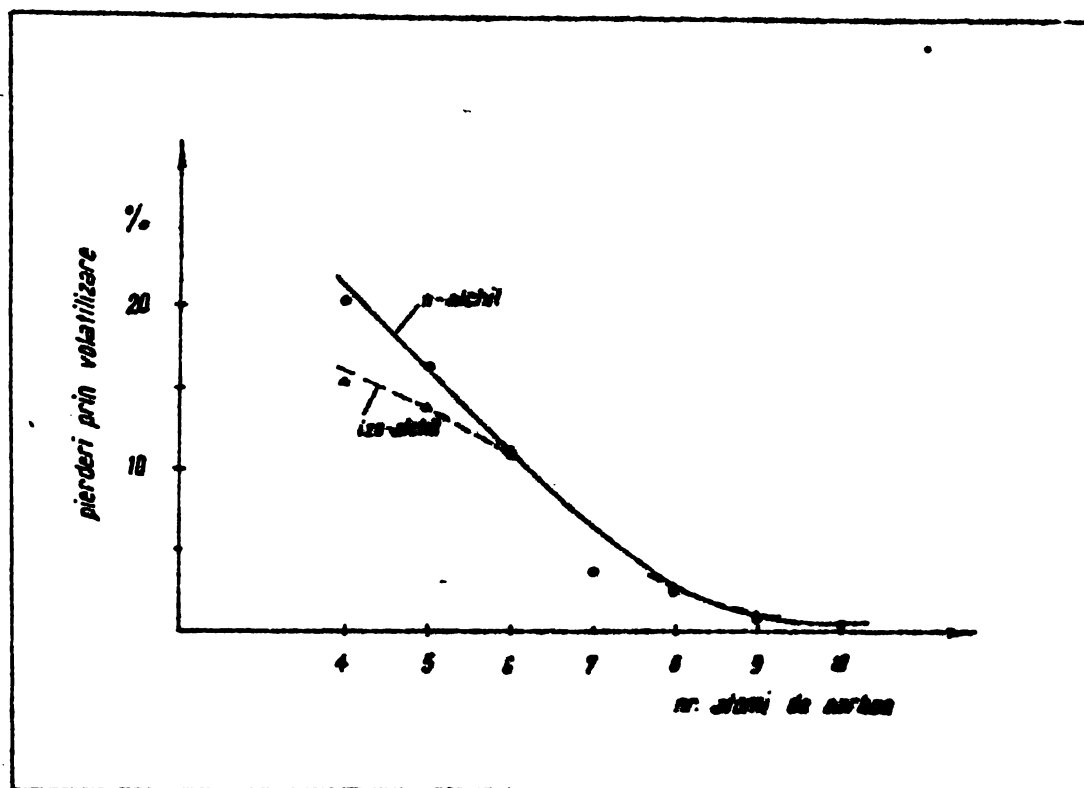


Figura 35. Pierderile prin volatilizare din compound în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

În ambele serii pierderile prin volatilizare au o tendință normală de scădere cu greutatea moleculară. La termenii inferiori, diesterii cu alcooli ramificați prezintă pierderi mai mici, în timp ce la termenii superiori pierderile sînt practic egale pentru termenii corespunzători ai seriei normale și ramificate.

Pierderile mai mici din compound la termenii inferiori ai seriei izo- față de cea normală nu reflectă diferența în volatilitatea esterilor, care este mai mare în seria ramificată (vezi și tabela 14 tabela 15, pag. 77, 78). De aici rezultă rolul determinant pe care îl joacă în acest caz, difuzia plastifiantului în polimer, diferența de vîscozitate dintre termenii celor două

serii influențând în mod hotărâtor pierderile prin volatilizare.

Valorile apropiate obținute în cazul termenilor superiori ai seriei n- și izo-, pot fi datorate unei compensări mai accentuate, la vîscozități mai mari a esterilor, între difuzia în polimer și diferența de volatilitate a esterilor.

Testele de extracție arată de asemenea o comportare mai bună a diesterilor din seria ramificată, indiferent de mediul folosit ceea ce subliniază rolul important al procesului de difuzie în fază solidă (polimer).

Solubilitatea în apă respectiv absorbția de apă este prezentată în tabela 30.

Tabela 30

Solubilitatea în apă și absorbția de apă a compoundurilor cu diesteri cis-epoxisuccinici.

	DBES	DAES	DHES	DHPES	DnOES	DNES	DDES
Solub. în apă %	-1,70	-0,773	-0,154	-0,117	-0,212	-0,075	-0,600
Abs. în apă %	-1,34	-0,420	+0,054	+0,018	+0,05	+0,005	+0,085
	DIBES	DIAES	DIHES		DOES	DINES	
Solub. în apă %	-0,832	-0,500	-0,194		-0,150	-0,125	
Abs. în apă %	-0,274	-0,208	-0,012		+0,020	-0,021	

Rezistența la apă a compoundurilor obținute este bună; doar la primii termeni ai celor două serii s-au obținut, după cum era și de așteptat, valori ceva mai mari ale solubilității în apă.

În seria ramificată pierderile prin solubilizare în apă sînt mai mici. În afară de difuzia mai lentă în polimer un rol important îl are caracterul mai puțin polar al esterilor izo, efect evidențiat și în absorbția de apă, care în această serie nu prezintă valori pozitive.

Rezistența față de un alt mediu polar, soluție de 1% detergent este evidențiată în figura 36.

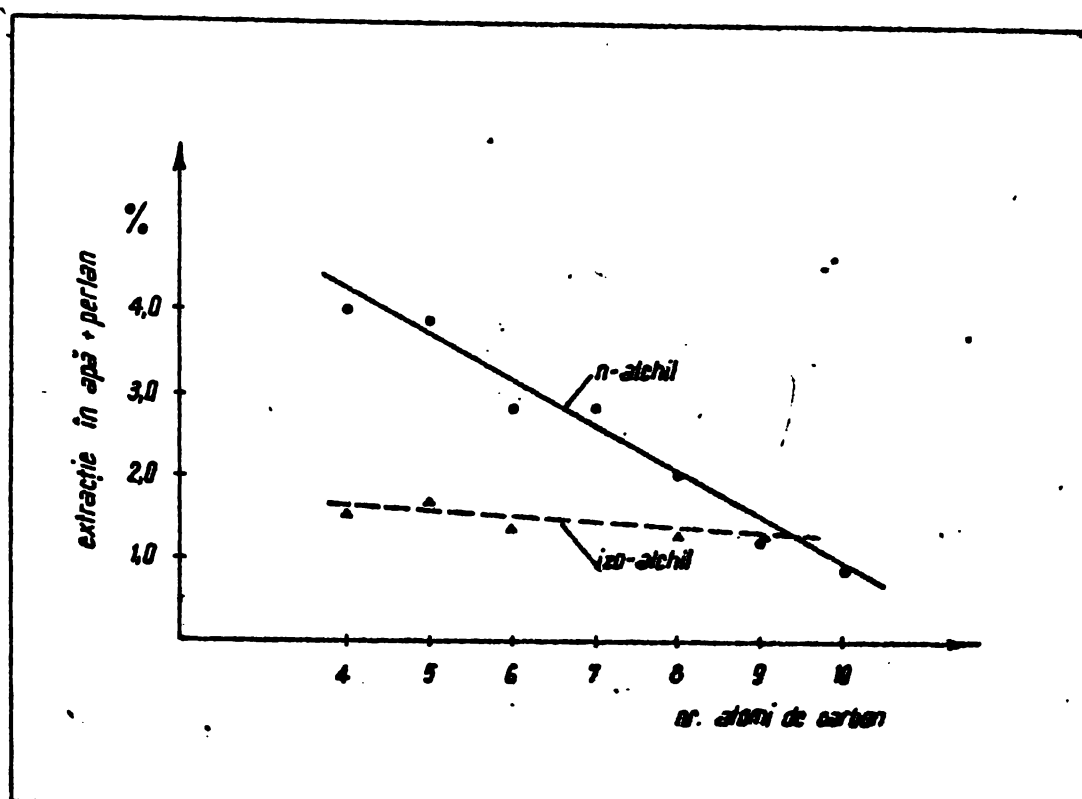


Fig. 36. Extracția cu sol. 1% detergent din compound, în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Se remarcă o scădere mai pronunțată a pierderilor cu creșterea greutatei moleculare în seria normală. Diferența mai mare dintre pierderile în cele două serii la termenii inferiori este evidentă și își are explicația normală în diferența de polaritate mai accentuată între esterii alcoolilor normali și izo cu cât catena hidrocarbonată este mai scurtă, cât și prin rolul mai important al difuziei în polimer la vîscozități mici ale esterilor.

Pierderile prin extracție cu ulei de floarea soarelui sînt mai mari la termenii cu greutate moleculară mare ca urmare a polarității moderate a mediului. Este de remarcat rolul mai mare al afinității datorate caracterului puțin polar al mediului de extracție față de influența creșterii greutății moleculare și a vîscozității (figura 37).

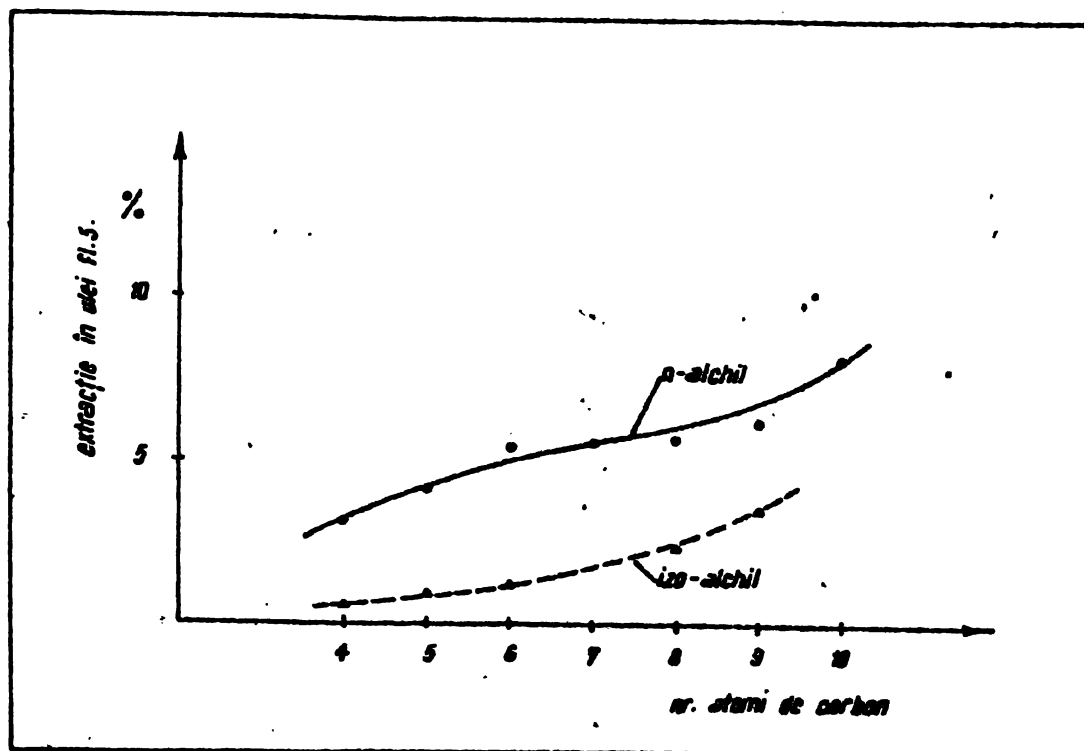


Fig.37. Extracția cu ulei de fl.soarelui din compound, în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

În ceea ce privește extracția cu benzină (figura 38) se observă aceeași tendință ca la extracția cu ulei de floarea soarelui, valorile absolute ale pierderilor sînt însă mai mari, ca urmare în special a diferenței dintre viscozitatea celor două medii de extracție.

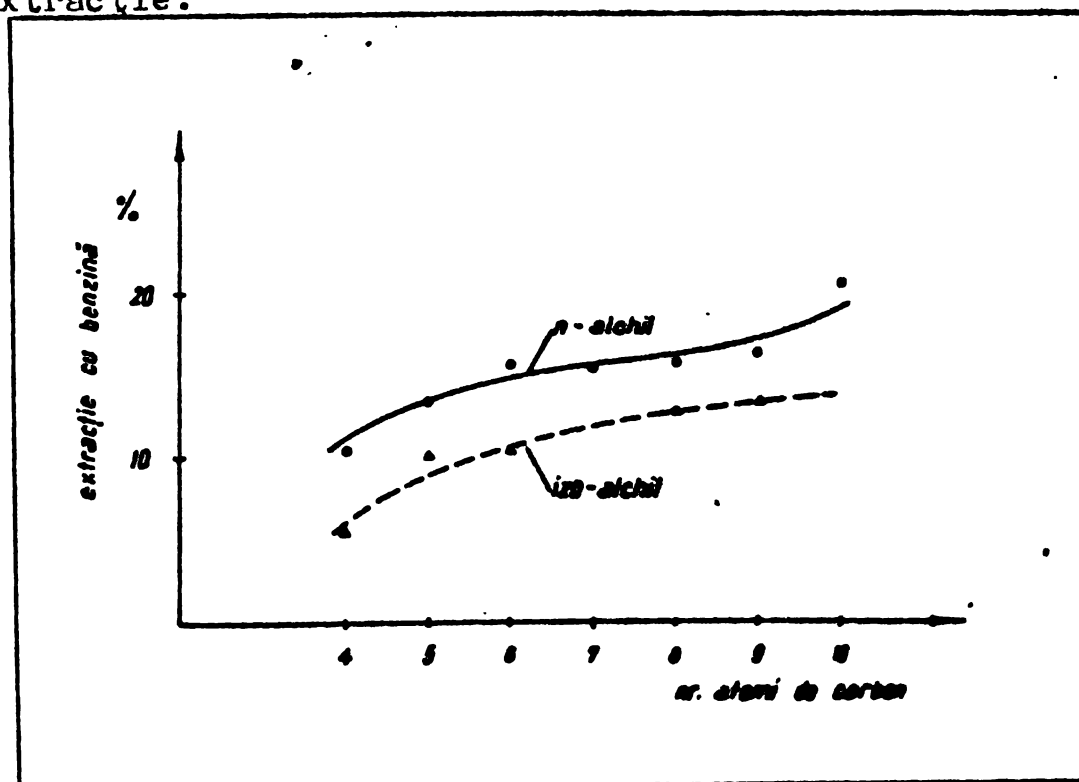


Fig.38. Extracția cu benzină din compound în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

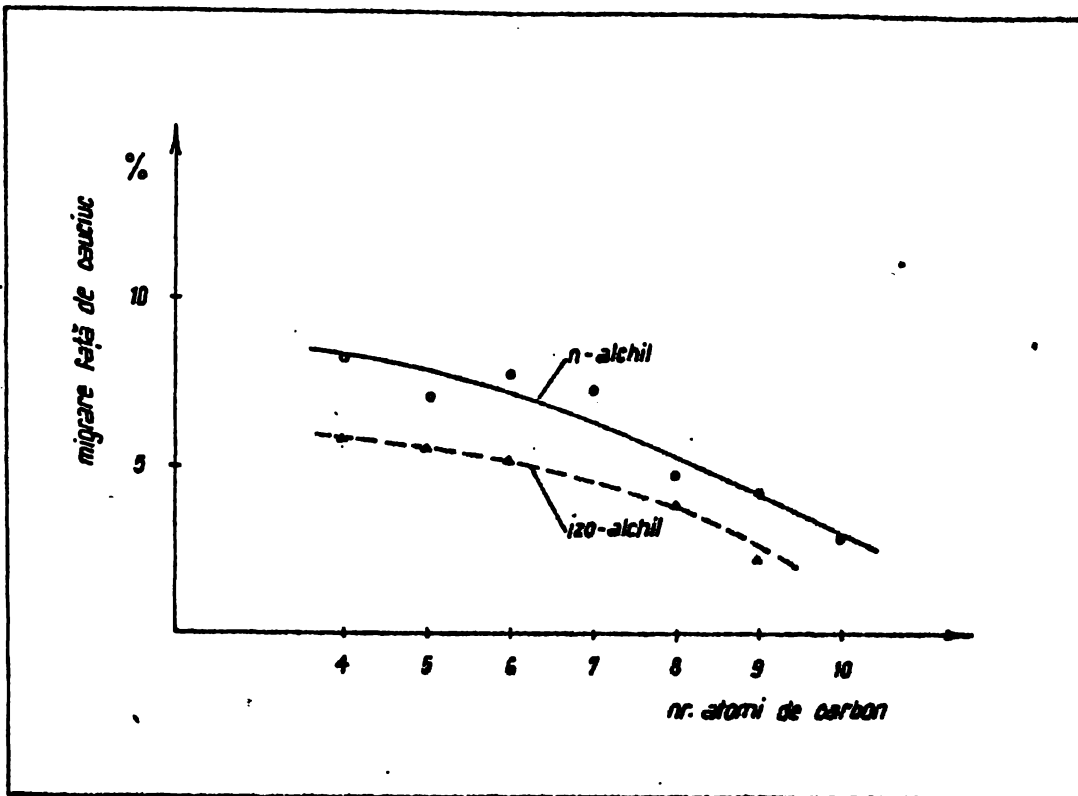


Fig.39. Migrarea față de cauciuc din compound în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

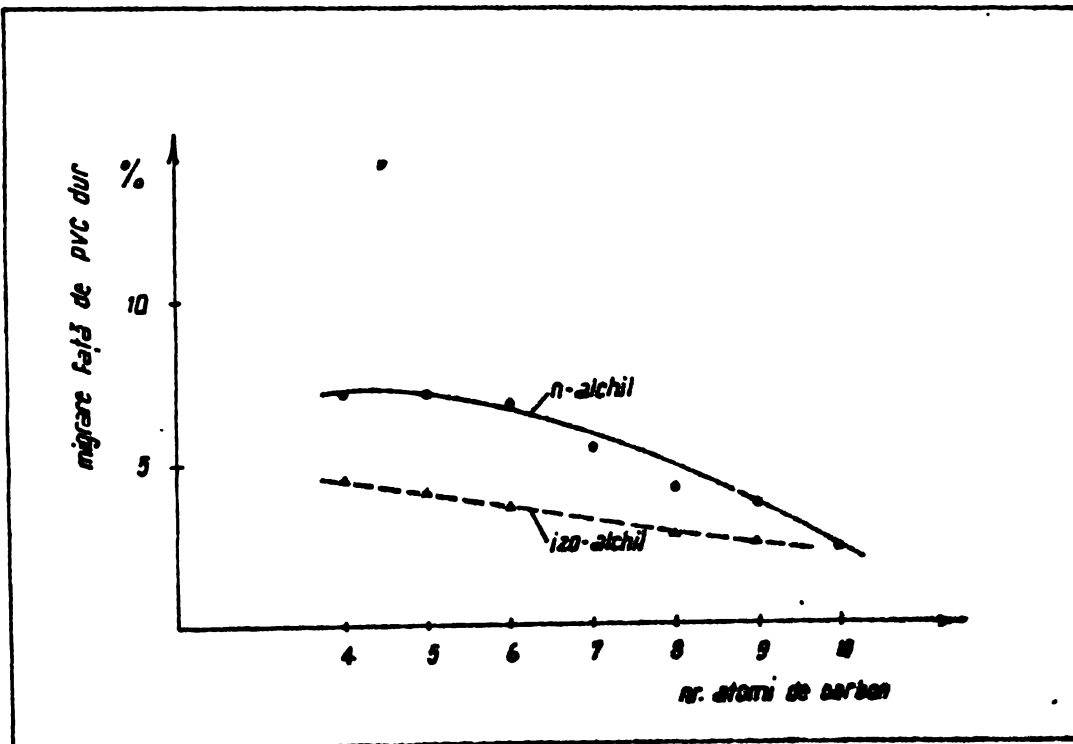


Fig.40. Migrarea față de PVC dur din compound în seria diesterilor cis-epoxisuccinici.

Pierderile prin migrare față de cauciuc (figura 39) și față de PVC dur (figura 40) sînt destul de apropiate și descreșc în ambele serii de esteri cu creșterea lungimii părții alcoolice. Atît greutatea moleculară cît și vîscozitatea mai mare contribuie la această tendință de micșorarea a pierderilor.

Diferențele mai mari între valorile obținute în cazul termenilor inferiori a aeriei normale și ramificate, în special la migrarea față de PVC dur se pot atribui atît influenței mai mari a procesului de difuzie în polimer la vîscozități mici ale esterilor, cît și afinități mai mari a diesterilor normali față de PVC dur (capacitate de solvire mai mare).

8.1.4. Comportarea la temperaturi joase.

Temperaturile de flexibilitate la rece (Clash-Berg - T_F 9490 kgf/cm²) conferite de diesterii cis-epoxisuccinici sînt prezentate în figura 41

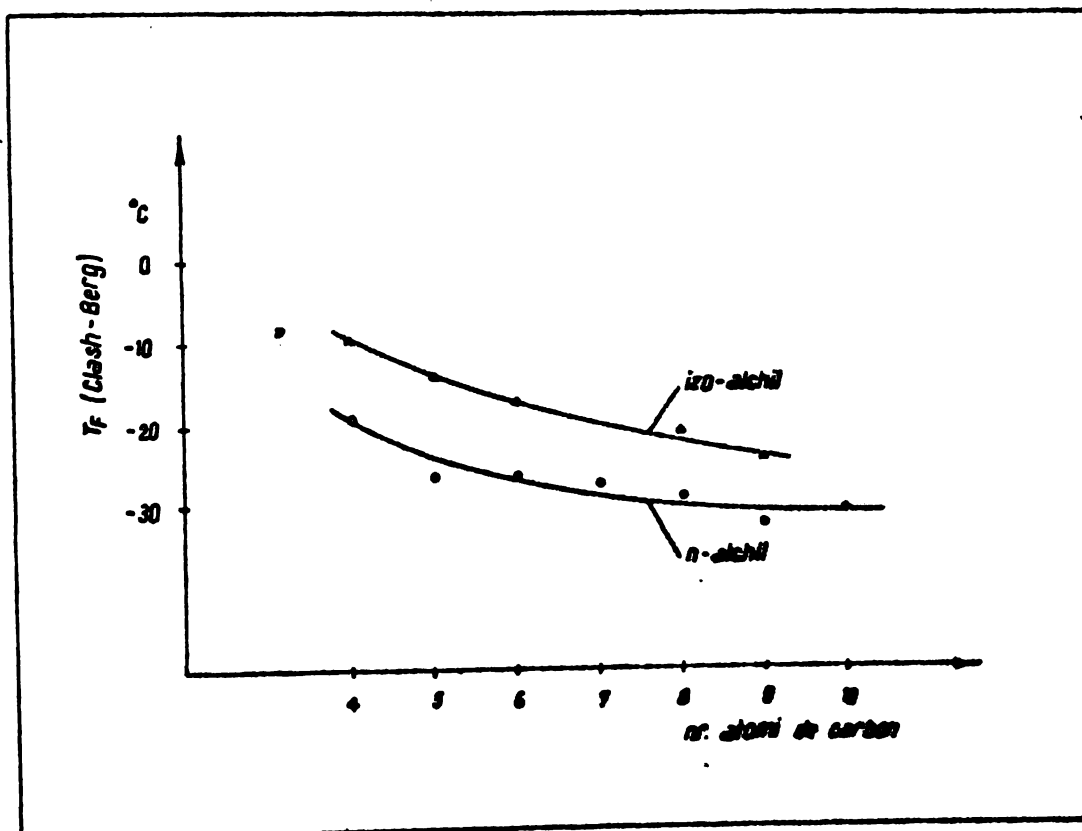


Figura 41. Temperatura de flexibilitate la rece conferită de seria esterilor cis-epoxisuccinici.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Se constată scăderea T_f odată cu creșterea lungimii lanțului alcoolic, de asemenea o flexibilitate mai mare a compoundurilor cu esteri ai n-alcoolilor. Asupra comportării la temperaturi joase a cis-epoxisuccinaților s-au emis unele interpretări în subcapitolul 8.1.2.

8.1.5. Proprietățile de stabilitate termică.

După cum s-a arătat la pag. 123, la o primă testare stabilitatea termică conferită de esterii cis-epoxisuccinici (DOES) ca o consecință a stabilității chimice mari a structurii epoxisuccinice nu a fost deosebită.

După cum se evidențiază însă în tabela 31, stabilitatea termică obținută cu esterii inferiori este în mod cert mai bună.

Tabela 31

Stabilitatea termică conferită de seria diesterilor cis-epoxisuccinici (Roșu de Congo)

	DBES	DAES	DHES	DHpES	DnOES	DNES	DDES
timp de apariție a colorării minute	240	240	174	240	180	62	55
	DIBES	DIAES	DIHES		DOES	DINES	
timp de apariție a colorării minute	240	240	240		65	62	

Această comportare este în concordanță cu observațiile asupra stabilității chimice și termice mai mici ale esterilor inferiori (pag. 94), ca o consecință a stabilizării mai puțin accentuate a ciclului epoxidic la acest esteri, blocarea acidului clorhidric și a Cl-labil din polimer este ceva mai eficace.

Apropierea de modul de acțiune al plastifianților epoxidici uzuali în cazul diesterilor cis-epoxisuccinici de greutate moleculară mai mică este favorabilă unor utilizări în acest context, eventual în diferite amestecuri sinergetice.

8.1.6. Proprietățile electrice.

Proprietățile electrice conferite de seria de diesteri cis-epoxisuccinici sînt arătate în tabela 32 și tabela 33.

Tabela 32

Proprietățile electrice conferite de di-n-alkil-cis-epoxisuccina:

Esterul CARACTERISTICA	DBES	DAES	DHES	DHpES	DnOES	DNES	DDES
Rezistivitatea de volum $\rho_v, \Omega.cm$	$5,0 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
Rezistivitatea de suprafață $\rho_s, \Omega.cm$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$3,9 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$4,4 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$
Constanta dielectrică ϵ	9,1	14,3	19,6	11,8	8,4	8,7	9,4
Pierderile în dielectric $tg \delta$	0,540	0,770	1,10	0,740	0,360	0,490	0,625
Rigiditatea dielectrică $E_{str}, KV/mm$	20,8	19,7	16,4	22,4	20,8	21,4	23,1

Tabela 33

Proprietățile electrice conferite de
di-izo-alchil cis-epoxisuccinați.

=====					
Esterul					
CARACTERISTICA	DIEES	DIAES	DINES	DOES	DINES
=====					
Rezistivitatea de volum $\rho_v, \Omega.cm$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	$8,5 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{10}$
Rezistivitatea de suprafață $\rho_s, \Omega.cm$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^{13}$

Constanta dielectrică ϵ	10,1	9,0	9,07	8,3	6,1
Pierderile în dielectric δ	0,300	0,250	0,274	0,303	0,130
Rigiditatea dielectrică $E_{str}, kv/mm$	18,7	20,5	21,2	18,9	23,0
=====					

S-a arătat (pag. 118) că proprietățile electrice slabe ale poli(clorurii de vinil) plastificate cu diesteri cis-epoxisuccinici sînt rezultatul caracteristicilor structurale specifice și în special a polarității mari și a vîscozității relativ mici.

Rezistivitatea de volum (ρ_v) și de suprafață (ρ_s) este ceva mai mare în seria ramificată față de cea normală (polaritate mai mică și vîscozitate mai mare, reflectată în flexibilitatea mai mică a compoundurilor).

Se remarcă un minim al ρ_v și ρ_s în seria normală, corespunzător cu minimul observat în flexibilitatea compoundurilor (figura 30 și 31, pag 131, 132). Această observație subliniază dependența clară a rezistivității de volum și suprafață a poli- (clorurii de vinil), plastificate de eficiența plastifiantilor.

În seria ramificată acest minim nu este accentuat, după cum nici variația durității și a modulului nu are o alură așa de puternică.

Proprietățile dielectrice (ϵ și $\text{tg}\delta$), tot nefavorabile pentru utilizarea în domeniu electrotehnic, sînt de asemenea, mai slabe în seria normală. Apar și mai pregnante proprietățile cele mai slabe (ϵ și $\text{tg}\delta_{\text{mare}}$) la termenii care conferă flexibilitatea cea mai bună, fapt remarcat și la valorile rigidității dielectrice.

Pe de altă parte, se poate semnala o ușoară îmbunătățire a proprietăților electrice cu creșterea lungimea lanțului hidrocarbonat al părții alcoolice.

8.1.7. Comportarea reologică a plastisolilor.

Influența negativă a capacității de solvire mari a esterilor cis-epoxisuccinici asupra utilizabilității în plastisoli evidențiată și la pag. 120 apare și mai accentuată la urmărirea viscozității și reologiei pastelor în toată seria de esteri.

Viscozitatea pastelor obținute este foarte mare și prezintă o tendință rapidă de creștere în timp.

Doar termenii superiori, care au o capacitate de solvire ceva mai moderată și mai ales cei din seria normală (cu viscozitate mai mică), s-au dovedit a fi satisfăcători pentru prepararea unor paste utilizabile.

În tabelul 34 se prezintă variația viscozității pastelor obținute cu cîteva diesteri cis-epoxisuccinic.

Tabela 34

Variația viscozității pastelor în timp.

=====					
V I S C O Z I T A T E, 20°C, cP					
	inițială (2 h)	1 zi	3 zile	7 zile	14 zile
=====					
DBES	14.200	gelifiat			
DIES	2.560	25.000	gelifiat		
DINES	5.800	gelifiat			
DuOES	1,570	2.720	4.900	gelifiat	
DOES	1,950	3.250	7.800	gelifiat	
DNOES	1,132	1.770	2.690	6.050	7.800
DDES	975	1.400	1.705	3.650	4.750
=====					

8.2. CONCLUZII LA EVALUAREA SERIEI DIESTERILOR CIS-EPOXISUCCINICI

Urmărirea proprietăților de plastifiere a diesterilor acidului cis-epoxisuccinic cu alcooli normali și ramificați a furnizat posibilitatea precizării unor tendințe și influențe în general comune unor astfel de serii omologhe, cu o accentuare a particularităților datorate structurii cis-epoxisuccinice.

S-a realizat astfel și o extindere a observațiilor legate de proprietățile specifice conferite de dioctil-cis-epoxisuccinat evidențiate în capitolul precedent în comparație cu alți esteri ai alcoolului 2etil-hexilic.

Proprietățile excelente de solvire și gelifiere sînt o caracteristică importantă a tuturor diesterilor cis-epoxisuccinici studiați. Diesterii din seria normală au o capacitate de solvire-gelifiere mai mare față de cei din seria ramificată, în special la greutatea moleculare mai mici. Această comportare cît și variația capacității de solvire-gelifiere cu creșterea greutății moleculare au fost discutate sub aspectul influenței caracteristicilor de structură asupra acestor proprietăți de compatibilitate.

Eficiența în modificarea proprietăților fizico-mecanice este foarte bună, compoundurile obținute prezentînd o mare flexibilitate. Deosebirile observate între eficiența diesterilor cu structură normală și ramificată, cît și variația cu creșterea greutății moleculare au fost interpretate pe baza unor considerente structurale. În acest context tendințele de modificare a duriității, a caracteristicilor de rezistență la tracțiune și a modului de torsiune la temperaturi joase au fost atribuite rolului preponderent al plastifierii intrastructurale în cazul acestor diesteri cu o capacitate de solvire-gelifiere deosebit de bună.

Proprietățile de permanență ale diesterilor cis-epoxisuccinici prezintă o variație normală cu creșterea lungimii părții alcoolice din moleculă, respectiv în seria normală față de cea ramificată.

S-a subliniat rolul important al difuziei plastifiantului în polimer în toate tipurile de pierderi de plastifiant din compound și au fost precizate corelațiile dintre variația proprietăților de permanență și ponderea diferitelor influențe structurale.

S-a observat o comportare la temperaturi joase asemănătoare cu cea cunoscută în alte serii de esteri și anume îmbunătățirea flexibilității la rece cu creșterea lungimii lanțului alcoolic, respectiv proprietățile superioare ale diesterilor cu alcooli normali.

Proprietățile de stabilitate termică prezintă aspecte interesante. Se remarcă o îmbunătățire simțitoare a stabilității termice conferite atât în seria normală cât și în cea ramificată, la termenii cu greutate moleculară mai mică.

Această tendință este notabilă deoarece subliniază existența, totuși, a efectului specific de stabilizare al grupei epoxi. Faptul că acest efect este sesizabil în special la termenii inferiori ai seriei, este legat în mod clar de stabilitatea chimică și termică mai mică a grupei epoxidice a acestor esteri (pag. 94).

Manifestarea efectului de stabilizare caracteristic plastifiantilor epoxidici, deși apare doar la esterii inferiori, este în sine o observație importantă în contextul relației structură-proprietăți.

Utilizarea acestor epoxi-esteri, care au și un efect de stabilizare, prezintă un interes deosebit legat în special și de proprietățile foarte bune de golifiere și eficiență.

Proprietățile electrice conferite de seria diesterilor cis-epoxisuccinici confirmă rezultatele obținute cu DOES. Caracteristicile electrice și dielectrice ale compoundurilor sînt nefavorabile utilizării în domeniul electrotehnic dar sînt exploatabile pentru proprietăți antistatice și rezistență la pătare.

Pe lângă tendințele cunoscute în variația proprietăților electrice în cazul unei serii omologe de esteri ca: proprietățile mai bune conferite de seria ramificată și valorile mai favorabile la termenii superiori ai seriei, s-a remarcat și în acest caz dependența proprietăților electrice de valorile proprietăților

fizico-mecanice (duritate și modul).

Comportarea reologică a pastelor este determinată de capacitatea de solvire-gelifiere foarte mare a întregii serii de esteri cis-epoxisuccinici. Chiar și la termenii cu viscozitate foarte mică, viscozitatea pastelor obținute este mare deja la puțin timp după preparare și crește foarte rapid în timp.

Doar termenii normali $C_9 - C_{10}$ conferă viscozității suficient de mici pentru a putea fi utilizați în plastisoli fără alte măsuri de compensare.

9. PROPRIETĂȚILE DE PLASTIFIANT ALE DIOCTIL-CIS-EPOXISUCCINATULUI
IN COMPARATIE CU PLASTIFIANTII EPOXIDICI UZUALI SI CU
ALTI PLASTIFIANTI INDUSTRIALI

In contextul aplicabilității industriale a diesterilor cis-epoxisuccinici s-a efectuat o evaluare comparativă a dioctil-cis-epoxisuccinatului cu o serie de plastifianți comerciali, epoxidici și de alte tipuri: ulei de soia epoxidat (USE), epoxistearat de octil (ESO), dibutil-ftalat (DBF), dioctil-ftalat și dioctil-adipat (DOA).

Uleiul de soia epoxidat este plastifiantul epoxidic universal, utilizat pentru proprietățile de stabilizare termică și la lumină foarte bune. Compatibilitatea și eficiența USE este mică, în schimb proprietățile de permanență sînt bune. Este utilizat și în recepturi de uz electro.

Epoxistearatul de octil conferă pe lângă stabilitatea termică caracteristică, proprietăți bune la temperaturi joase și o vîscozitate mică pastelor de PVC. Proprietățile de eficiență sînt suficient de bune.

Dibutil-ftalatul, astăzi deja mai puțin utilizat la nivel industrial pentru plastifierea poli(clorurii de vinil), este un plastifiant cu o capacitate de gelefiere foarte mare și cu o eficiență foarte bună în modificarea proprietăților fizico-mecanice. Datorită permanenței foarte mici, retenția proprietăților produselor plastifiate este slabă, ceea ce a dus de fapt la renunțarea folosirii DBF în majoritatea recepturilor de PVC plastifiat.

Dioctil-ftalatul este considerat plastifiantul universal care realizează un compromis satisfăcător al tuturor proprietăților. Este folosit în marea majoritate a utilizărilor PVC-ului plastifiat.

Dioctil-adipatul este un plastifiant uzual pentru servicii la temperaturi joase. Are o compatibilitate și o permanență moderată, în schimb permite obținerea unor flexibilități bune și este utilizat și în tehnologia plastisolilor.

Toate fazele evaluării acestor plastifianți s-au efectuat în paralel cu cele prezentate în capitolul 7,

În cele ce urmează se vor arăta pe scurt rezultatele obținute pentru a evidenția nivelul proprietăților DOES în raport cu acești plastifianți aparținând unor clase diferite, dar și unor domenii de utilizare destul de bine delimitate.

Proprietățile de solvire-gelifiere (tabela 35) situează DOES pe locul imediat următor după DBF prin prisma tuturor caracteristicilor de solvire-gelifiere. Caracterul pregnant de plastifiant primar (solvent), proprietățile de solvire-gelifiere foarte bune în raport cu majoritatea plastifianților, subliniază calitățile de prelucrabilitate deosebite ale DOES și îl recomandă în tehnologiile de prelucrare care necesită o gelifiere rapidă, sau pentru folosirea în buchet cu alți plastifianți în vederea îmbunătățirii caracteristicilor de prelucrabilitate a recepturilor.

Proprietățile fizico-mecanice conferite de DOES sînt de asemenea excelente, atît din punct de vedere al durității Shore A cît și al probelor de rezistență la tracțiune (valoare semnificativă - M 100). Astfel, DOES este mai puțin eficient decît DEF, dar ceva mai bun ca DOA și superior celorlalți plastifianți (tabela 36).

Proprietățile de permanență ale DOES (tabela 37) reflectă greutatea moleculară mai mică și polaritatea mai mare față de ceilalți plastifianți, cu excepția DEF. Pierderile din compound sînt moderate la majoritatea testelor de permanență. O comportare bună este observată la extracția cu medii nepolare sau puțin polare și la migrarea față de cauciuc.

După cum reiese din tabela 38, comportarea la temperaturi joase a DOES poate fi considerată mulțumitoare. Doar DOA și ESO, care sînt plastifianți special recomandați pentru astfel de utilizări, au valorile T_f mai favorabile. Condițiile de utilizare a DOES în produse ce necesită o rezistență la temperaturi joase vor fi similare cu ale DOF.

După cum s-a mai amintit stabilitatea termică conferită de DOES nu este deosebită, fiind mai aproape de nivelul observat în cazul plastifianților esteri, decît de cel al plastifianților epoxidici. Totuși, se remarcă o superioritate față de ceilalți esteri octilici (DOA, DOF).

Tabela 35

Proprietăți de solvire-gelifiere

Plastif.						
Caracterist.	DOES	USM ^x	ESO ^x	DNF ^x	DOF ^x	DOA ^x
Temperatura de solvire TS °C	106,5	135	147	87	115,5	137
Temp. relativă de gelifiere TRG °C	84,5	106	112,5	72	91	104,5
Timp de gelifiere secunde	60	225	390	20	100	230
Cuplu maxim mkp	3,25	2,45	2,1	3,8	2,95	1,85
Cuplu la echilibru mkp	1,65	1,8	1,8	1,5	1,8	1,5

^x produse industriale C.P. Solventul Timișoara.

Tabela 36

Proprietățile fizico-mecanice

Plastif.						
Caracterist.	DOES	USE	ESO	DNF	DOF	DOA
Duritate Sh A 3" °Sh	79	86,5	84	76	83	79
Modul de alungire 100% N 100 kgf/cm ²	87	121	101	76,5	104	88
Rezistența la rupere σ_r kgf/cm ²	150	174	170	140	177	125
Alungire la rupere Al %	220	180	242	255	230	202

Tabela 37

Proprietăți de permanențe

=====							
Plastif.							
Caracterist.	DOES	USE	ESO	DBF	DOF	LOA	
=====							
Volatilizare %	2,87	0,08	0,92	12,35	0,92	1,5	

Extracție în apă	abs.%	+0,06	-0,04	+0,157	+0,185	-0,02	+0,08
	solub.%	0,154	0,094	0,113	0,112	0,073	0,089
Extracție în sol.1% perlan %		1,24	0,23	1,01	0,90	0,213	0,46
Extracție în ulei fl.soare- lui %		2,52	1,05	10,2	1,66	2,23	11,77
Extracție în benzină %		13,02	2,3	21,8	6,0	12,62	27,1

Migrare	cauciuc%	4,06	0,35	6,88	6,2	2,35	10,1
	PVC dur%	2,82	0,69	2,1	5,24	0,97	3,5
=====							
G. M.		356	940	410	278	390	370
=====							

Pe de altă parte, după cum s-a arătat în subcapitolul 8.1.5., grupa epoxi din structura cis-epoxisuccinică este mai puțin stabilă la esterii inferiori și în consecință aceștia sînt de preferat în utilizările ce necesită și o stabilizare termică deosebită.

Tabela 38

Temperatura de flexibilitate la rece (Clash-Berg)

	DOES	USE	ESO	DEF	DOF	DOA
T_F (9490 kgf/cm ²) °C	-19,2	-13	-38	-16,5	-19,0	-52,5
T_f (7030 kgf/cm ²) °C	-14,8	-9	-33	-13	-14,5	-43

Tabela 39

Stabilitatea termică (roșu de Congo)

	DOES	USE	ESO	DEF	DOF	DOA
timp de apariție a colorării, minute	65	>300	~300	66	30	46

In ceea ce privește proprietățile electrice (tabela 4o) sînt din nou evidențiate valorile nefavorabile pentru o utilizare în domeniul electrotehnic ale caracteristicilor în cazul DOES. Atît rezistivitatea de volum și suprafață cît și proprietățile dielectrice sînt net inferioare față de ceilalți plastifianți. In schimb aceste valori situează DOES (ca și altfel toată seria de diesteri cis-epoxisuccinici), în grupa, destul de restrînsă, a plastifianților cu efect antistatic.

Tabela 4o

Proprietăți electrice

Plastif.	DOES	USE	ESO	DBF	DOF	DOA
Rezistivitatea de volum $\rho_v, \Omega.cm$	$8,7 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$6,3 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{11}$
Rezistivitatea de suprafață $\rho_s, \Omega.cm$	$1,55 \cdot 10^{13}$	$3,8 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{14}$	$4,1 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{14}$	$7,8 \cdot 10^{13}$
Constanta dielectrică ϵ	8,10	5,82	6,0	7,02	5,9	6,3
Pierderile în dielectric $tg \delta$	0,340	0,172	0,155	0,182	0,155	0,220
Rigiditatea dielectrică	19,2	18,3	19,5	18,6	19,0	18,4

Datele prezentate în tabelele 35-4o, respectiv succintele comentarii efectuate pe marginea lor dau o imagine destul de elocventă asupra posibilităților tehnologice de utilizare a diocil-cis-epoxisuccinatului, și în context, a celorlalți diesteri cis-epoxisuccinici.

S-au accentuat o serie de proprietăți deosebite conferite de structura cis-epoxicuccinică, ceea ce permite realizarea de către un prelucrător avizat, a unor efecte deseori greu obținibile cu plastifianții de tip uzual.

10. CONCLUZII.

Sinteza și evaluarea ca plastifianți a unor epoxiesteri având ca substrat inițial nesaturat acidul maleic se încadrează într-un mod de gândire asupra fenomenului de plastifiere, ce accentuează relațiile existente între structura plastifiantului și proprietățile conferite polimerului prin plastifiere.

Față de ceilalți derivați epoxidici încercați ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil), esterii cis-epoxisuccinici oferă particularități structurale specifice.

Alegerea acestor esteri ca model posibil de plastifiant a fost sugerată de concentrarea la maximum posibil, într-un context structural adecvat, a grupei epoxidice și a două grupări carboxilice. Această vecinătate lasă să se întrevadă anumite interacțiuni reciproce, cu o influență certă în balanța proprietăților de plastifiere și stabilizare.

Sinteza diesterilor cis-epoxisuccinici și testarea lor ca plastifianți pentru poli(clorura de vinil) poate fi considerată doar o primă tentativă de exploatare a acestei clase de substanțe chiar și numai în domeniul compușilor macromoleculari.

Principalele contribuții și concluzii ale lucrării se pot rezuma în următoarele :

1. Obținerea diesterilor cis-epoxisuccinici s-a bazat pe o cale neobșnuită de sinteză față de metoda generală de obținere a epoxiesterilor prin epoxidarea esterilor nesaturați respectivi.

Această metodă nu este aplicabilă la esterii fumarici sau maleici.

Analizând datele de literatură și particularitățile structurale ale acidului cis-epoxisuccinic s-a considerat posibil în acest caz o inversare a fazelor normale de sinteză a epoxiesterilor. S-a optat astfel pentru realizarea în prima

fază a epoxidării acidului maleic, urmînd în a doua fază, esterificarea cu diverși alcooli.

2. Componenta acidă necesară esterificărilor s-a obținut prin epoxidarea acidului maleic cu peroxid de hidrogen 35% în prezența de catalizatori (acid fosfowolframic sau wolframat de sodiu). Procedeu de epoxidare, pentru care s-a acordat brevetul R.S.R. Nr. 80689/76, este simplu și ușor de condus, realizînd separarea produsului epoxidic sub formă de sare monosodică a acidului cis-epoxisuccinic.

3. S-a pus la punct o metodă simplă de urmărire a mersului epoxidării prin dozarea peroxidului de hidrogen, a acidului maleic și a acidului cis-epoxisuccinic, mai precisă și mai explicită decît metoda indirectă bazată pe compensarea pH-ului (181).

4. Separarea sării monosodice a acidului cis-epoxisuccinic se realizează prin simplă precipitare din amestecul de reacție cu un acid mineral, urmată de o filtrare și uscare în vid. Atît randamentul procedurii, cît și puritatea cis-epoxisuccinatului monosodic obținut sînt foarte bune.

5. Pe lîngă utilizarea dată în prezenta lucrare, sarea monosodică a acidului cis-epoxisuccinic, ca urmare a polifuncționalității moleculei, poate fi un punct de plecare pentru o serie de sinteze organice.

Se pot remarca posibile utilizări în : - obținerea acidului tartric, - ca adaos complexant la detergenți, - poliesteri epoxidici, - rășini epoxidice.

6. Sinteza diesterilor cis-epoxisuccinici a fost realizată pe baza unui procedeu original de esterificare plecînd de la sarea monosodică a acidului cis-epoxisuccinic. Catalizatorul -NaHSO_4 s-a obținut "in situ" în amestecul de reacție, ca o fază preliminară esterificării propriu-zise.

Caracteristicile metodei de sinteză permit obținerea acestor esteri în condiții tehnologice apropiate de cele ale obținerii esterilor plastifianți.

Procedeu de obținere al esterilor cis-epoxisuccinici este apărut de brevetul R.S.R. Nr. 80688/76, fiind oferit și pentru publicare peste hotare.

7. Diesterii acidului cis-epoxisuccinic cu alcooli .

normali și ramificați ($C_3 - C_{10}$) fiind compuși nemenționați în literatură, au fost caracterizați fizico-chimic, prin analiză spectrală IR, cromatografie în fază gazoasă și cromatografie în strat subțire.

8. S-a evidențiat stabilitatea termică și chimică deosebită a ciclului epoxidic în contextul structurii cis-epoxisuccinice, ceea ce a necesitat și elaborarea unei metode modificate de dozare a oxigenului oxiranic pentru esterii cis-epoxisuccinici.

9. Analiza spectrală IR a diesterilor cis-epoxisuccinici s-a efectuat în comparație cu alți diesteri și epoxiesteri. S-au scos în evidență o serie de benzi de absorbție caracteristice structurii cis-epoxisuccinice și s-a discutat semnificația acestora.

10. Diesterii cis-epoxisuccinici sintetizați și caracterizați s-au dovedit a fi epoxiesteri cu o bună puritate, având un conținut de oxigen oxiranic de peste 90% față de teoretic și o nesaturare remanentă practic nulă.

11. Realizarea sintezei diesterilor cis-epoxisuccinici deschide noi posibilități, atât pentru procedee oarecum asemănătoare (ex. poliesterificare) cât și pentru utilizarea acestor esterii, pe lângă plastifierea PVC, la: modificarea rășinilor epoxidice, ca monomeri sau comonomeri pentru poliadiții, ca plastifianți pentru alți polimeri, în poliuretani, ca intermediari în sinteze organice.

12. Studiul proprietăților de plastifiant pentru poli-(clorura de vinil) a diesterilor cis-epoxisuccinici s-a efectuat într-un sistem complex de evaluare. Problematika relației dintre structura plastifiantului și proprietățile de plastifiere a fost abordată atât printr-un studiu pe modele, urmărind influența componentei acide și a componentei alcoolice, cât și printr-o evaluare comparativă cu plastifianți uzuali.

13. Influența structurii componentei acide asupra proprietăților de plastifiere a fost studiată prin evaluarea comparativă a dioctil-cis-epoxisuccinatului cu o serie de diesteri β -etilhexilici (octilici).

Astfel influența grupei epoxi a fost comparată cu proprietățile conferite în același context structural de : legătura simplă (dioctil-succinat), legătura dublă "cis" (dioctil-maleat), legătura dublă "trans" (dioctil-fumarat), nucleu fenilic (dioctil-ftalat) și structura dihidroxi-(dioctil-tartrat).

14. Această evaluare a evidențiat o serie de relații structură-proprietăți, care au fost comentate și interpretate în lumina cunoștințelor actuale asupra plastifierii PVC. În încercarea de a clarifica unele aspecte, s-au emis câteva considerații asupra procesului de plastifiere în sine și reflectarea acestuia în proprietățile specifice ca eficiența, compatibilitatea și permanența plastifiantilor.

Proprietățile de plastifiere ale diesterilor cis-epoxi-succinici au fost legate de existența a trei centrii polari în moleculă, ceea ce oferă posibilitatea unor interacțiuni polimer-plastifiant mai puternice.

15. S-au subliniat proprietățile deosebite de plastifiere observate la dioctil-cis-epoxisuccinat în comparație cu ceilalți diesteri :

- proprietăți de solvire-gelifiere excelente
- eficiență foarte bună în modificarea proprietăților fizico-mecanice
- proprietăți antistatice

De asemenea s-a precizat comportarea satisfăcătoare a dioctil-cis-epoxisuccinatului în ceea ce privește permanența și rezistența la temperaturi joase, cât și posibilitatea limitată de utilizare în plastisoli.

16. Manifestarea efectului de stabilizare termică a PVC în cazul diesterilor cis-epoxisuccinici a fost urmărită cu deosebit interes în contextul influenței structurii cis-epoxisuccinice asupra capacității grupei epoxi de a lega acidul clorhidric degajat și de a bloca clorul labil din polimer.

Stabilitatea termică conferită de DOES este într-adevăr superioară celorlalți diesteri studiați, dar diferența nu este notabilă. Această comportare este legată, în mod evident, de

efectul grupelor carboxilice vecine asupra reactivității grupei epoxidice.

17. S-a subliniat relația de dependență inversă care există între proprietățile electrice conferite și eficiența plastifiantilor respectivi.

Proprietățile electrice slabe ale DOES recomandă utilizarea lui ca plastifiant antistatic. S-au evidențiat și proprietățile antistatice conferite de dioctil-tartrat care este utilizabil în obținerea de produse mai rigide, în timp ce prin utilizarea DOES se obțin materiale cu o flexibilitate mare.

18. Evaluarea proprietăților de plastifiere a tuturor diesterilor cis-epoxisuccinici sintetizați a permis generalizarea proprietăților specifice observate la evaluarea esterului octilic, cât și urmărirea influenței componentei alcoolice asupra acestor proprietăți.

S-a efectuat evaluarea comparativă a seriei diesterilor cu alcooli normali și ramificați.

19. Variația proprietăților conferite în seria normală și ramificată a diesterilor, cât și deosebirile observate între termenii celor două serii, au fost subliniate și interpretate pe baza influențelor structurale.

Pe lângă influențele cunoscute într-o serie omoloagă de esteri plastifianți, proprietățile specifice observate la diesterii cis-epoxisuccinici au fost atribuite rolului preponderent al plastifierii intrastructurale în cazul plastifiantilor cu o capacitate de solvire-gelifiere mare.

20. S-au regăsit la toți diesterii studiați, cu nuanțările așteptate, proprietățile deosebite observate la dioctil-cis-epoxisuccinat și anume: compatibilitate excelentă, eficiență bună și caracterul de plastifiant antistatic.

Diesterii alcoolilor normali superiori au o comportare suficient de bună în pastele de PVC.

21. S-a remarcat o tendință notabilă de îmbunătățire a stabilității termice conferite de termenii inferiori, atât ai seriei normale cât și ramificate, ajungându-se la un efect de stabilizare destul de apropiat de cel conferit de plastifianții epoxidici uzuali.

Acest efect, legat de stabilitatea termică și chimică mai mică a grupei epoxi în diesterii acidului cis-epoxisuccinic cu alcooli inferiori, este exploatabil în utilizarea acestor esteri ca plastifianți-stabilizatori cu proprietăți foarte bune de gelifiere și eficiență.

22. În final s-a efectuat o evaluare comparativă a dioctil-cis-epoxisuccinatului cu plastifianți epoxidici uzuali (ulei de soia epoxidat, epoxistearat de octil) și alți plastifianți industriali (dibutil-ftalat, dioctil-ftalat și dioctil-acipat).

x x x

Studiul de modele, efectuat în această lucrare demonstrează, prin corelațiile structură-proprietăți, cât este de dificilă, dacă nu imposibilă, găsirea unui plastifiant de uz general.

Cunoașterea proprietăților poli(clorurii de vinil) plastificate și deplasarea acestora funcție de structura plastifianților îngăduie aprecieri asupra avantajelor pe care le pot aduce diesterii studiați în amestec cu alți plastifianți, cu alți stabilizatori termici, sau pentru efecte de antistatizare.

11. BIBLIOGRAFIE

1. Miles, D.C., Briston, J.H., *Technologie des Polymeres*, Dunod, Paris, 1970, p.177
2. Hyatt, J., Hyatt, I., U.S. Patent 105.338, 12 July 1870
3. Pellen, M., *Brevet Brit.* 2.256, Mar., 1856
4. Mellan, I., *The Behavior of Plasticizers*, Pergamon Press, 1961, p.4 și u.
5. Immergut, E.H., Mark, H.F., *Plasticization and Plasticizer Processes*, *Advances in Chemistry Series 48*, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1966, p.1
6. Doolittle, A.K., *The Technology of Solvents and Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 1954
7. Ueberreiter, K., *Angew. Chem.* 53, 1940, p.247 (cit in /9/)
8. Ueberreiter, K., Kanig, G., *J. Colloid Sci.*, 7, 1962, p.569
9. Ueberreiter, K., *Plasticization and Plasticizer Processes*, *Advances in Chemistry Series 48*, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1966, p.35
10. Thinius, K., *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1960
11. Stuhlen, F., Meier, L., *Kunststoffe*, 62, 10, 1972, p.674
12. International Union of Pure and Applied Chemistry, *J. Polymer Sci.*, 8, 1952, p.257, (cit in /6/)
13. Flory, P.J., *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p.51
14. Huggins, M.L., *J. Phys. Chem.*, 46, 1942, p.151
idem, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 43, 1942, p.1
15. Bruins, P.F., *Plasticizer Technology*, Vol.I., Reinhold Publ. Corp., New York, 1965, p.1
16. Stadford, T.G., *Rapra Bulletin*, March 1972, p.66
Stadford, T.G., *Rapra Bulletin*, April 1972, p.102
17. Ritchie, P.D., *Plasticizers, Stabilizers and Fillers*, London, Iliffe Books Ltd., 1972
18. Ehlers, J.F., Goldstein, K.R., *Kolloid-Z.*, 118, 1952, p.137
19. Würstlin, F., Klein, H., *Kunststoffe*, 42, 1952, p.445
20. Thinius, K., *Chem. Techn.*, 2, 1950, p.14
21. Park, R.A., *Paint Varnish Prod.*, 7, 1965, p.61
22. Hartmann, A., Glander, F., *Kolloid-Z.*, 137, 2/3, 1954, p.79
23. Penn, W.S., *PVC Technology*, *Appl. Sci. Publ.*, London, 1971

24. Lelchuk, Sh.L., Sedlis, V.L., J. Appl. Chem. USCR, Consultants Bureau, Plenum Press, 30, 1957, p.435
(cit in /17/)
25. Shen, M.C., Tobolsky, A.V., Plasticization and Plasticizer Processes, Advances in Chemistry Series 48, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1968, p.27
26. Kelley, F.N., Bueche, F, J. Polymer Sci., 50, 1962, p.549
27. Gibbs, E.A., Di Marzio, J.H., J. Polymer Sci., 28, 1958, p.373
28. Kanig, G., Kolloid-Z. u. Polym., 190, 1963, p.1
29. Kunststoff Handbuch, Bd. II, Teil 1, Polyvinylchlorid, C.Hansen, München, 1963, p.59, 398
30. Hosti, G., Rev. Gen. Caoutchouc Plastiques, 5, 4, 1968, p.207
31. Penn, W.S., Rubber Plastics Weekly, 16 Sept. 1961, p.430
32. Jones, H., Plasticizers, Fillers, Catalysts and Accelerators, Plastics Institute Monograph, No. 11, 1947, p.13
33. Leilich, W., Kolloid-Z., 99, 1, 1943, p.107
34. Würstlin, F., Kunststoff-Techn., 11, 1943, p.269
35. Frith, E.N., Tuckett, R.F., Nature (London), 155, 1945, p.164
36. Doty, P., Zable, H.J., J. Polym. Sci., 1, 1946, p.90
37. Doolittle, A.K., J. Paint Technol., 41, 536, 1969, p.433
38. Anagnostopoulos, C.E., Coran, A.Y., Gemrath, H.J., J. Appl. Polym. Sci., 4, 1960, p.181
39. Anagnostopoulos, C.E., Coran, A.Y., J. Polym. Sci., 57, 1962, p.1
40. Graham, P.R., Darby, J.R., S.P.E. J., 17, 1961, p.91
41. Kirkpatrick, A., J. Appl. Phys., 11, 1940, p.255
42. Mead, D.J., Tichenor, R.L., Fuoss, R.M., J. Amer. Chem. Soc., 64, 1942, p.283
43. Clark, F.W., Chemistry and Industry, 60, 1941, p.225
44. Debell, J.M., Modern Plastics, 20, 1942, p.89
45. Barrow, H., Plastics (London), 7, 1943, p.449
46. Manfred, O., Obrist, J., Kolloid-Z., 41, 1927, p.348
47. Doolittle, A.K., Ind. Eng. Chem., 36, 1944, p.239
48. Doolittle, A.K., Ind. Eng. Chem., 38, 1946, p.535.
49. Doolittle, A.K., J. Polymer Sci., 2, 1947, p.121

50. Järkov, S.N., Comt. Rend. Acad. Sci. USSR., 47, 1945, p.475, (cit in /16/)
51. Boyer, R.F., J. Appl. Phys., 20, 6, 1949, p.540
52. Lawrence, R.R., McIntrye, E.B., Ind. Eng. Chem., 41, 1949, p.689
53. Stickney, P.B., Cheyney, L.E., J. Polym. Sci., 3, 1948, p.231
54. Leuchs, O., Kunststoffe, 46, 1956, p.547
55. Van Veersen, G.J., Meulenberg, A.J., Kunststoffe, 57, 7, 1967, p.561
56. Fusco, S.J., Maggart, R.C., Overberger, W.F., Plasticization and Plasticizer Processes, Advances in Chemistry Series 48, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1965, p. 61
57. Pierson, J.F., Galuszka, F., Lemke, H., Angew. Macromol. Chem., 38, 1974, p.167
58. Suvorova, A.J., Tager, A.A., Vys. Soed., 8, 1966, p. 1692, (cit in /16/)
59. Tager, A.A., Suvorova, A.J., Vys. Soed., 8, 1966, p. 1698
60. Kosfeld, R., Plasticization and Plasticizer Processes, Advances in Chemistry Series 48, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1965, p. 49
61. Aiken, W., Alfry, T., Janssen, A., Mark, H., J. Polymer Sci., 2, 1947, p.178
62. Alfry, T., Wiederhorn, N., Stein, R.S., Tobolsky, A.V., J. Colloid. Sci., 1, 1949, p.211
63. Walter, A.T., J. Polym. Sci., 13, 1954, p.204
64. Suvorova, A.J., Tager, A.A., Polymer Sci. USSR, 8, 1966, p.1873
65. Feldman, D., Tehnologia compugilor macromoleculari, Ed. Tehnică, București, 1974, p.303
66. Kargin, V.A., Kitaigorodsky, A.I., Slonimsky, G.L., Kolloid Zh., 19, 1957, p.131
67. Voskresensky, V.A., Orlova, E.V., Abramova, E.I., Prohorova, N.S., Uspekhi Khimii, 40, 1, 1971, p.142
68. Natta, G., Corradini, P., J. Polym. Sci., 20, 1956, p. 251
69. Barstein, R.S., Kotliarevski, G.A., Plast. Massf, 7, 1966, p.13
70. Natov, M.A., Gaucheva, T.S., Vys. Soed., A 12, 1970, p.273
71. Arzhanov, S.A., Bakeev, N.F., Kabanov, V.A., Vys. Soed. 15, 1973, p.1154

72. Van Veersen, G.J., Meulenberg, A.J., *Kunststoffe* 56, 1, 1966, p.23
73. Thinius, K., *Chem. Techn.*, 4, 1952, p.471
74. Jones, H., Hill, A., *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, 35, 1952, p.485
75. Wales, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1974, p.293
76. Luther, H., Glander, F.O., Schleese, E., *Kunststoffe*, 52, 1962, p.3
77. Graham, P.R., Darby, J.R., *SPE J.*, 17, 1961, p.91
78. Frissel, W.J., *Modern Plastics*, 38, 1961, p.232
79. Moorshead, T.C., *Advances in PVC Compounding and Processing*, McLaren and Sons Ltd., 1962, p.20
80. Blaschke, F., *Kunststoffe*, 55, 5, 1965, p.321
81. Wüerstlin, F., Klein, H., *Kunststoffe*, 46, 1956, p.3
82. Wüerstlin, F., Klein, H., *Makromol. Chem.* 16, 1955, p.1
83. Hayden, J.W., *Soc. Plast. Engn., Ann. Tech. Conf. Tech. Pap.*, 28, 1970, p.46
84. Brice, R.M., Eckman, J.M., Käufer, D.M., *SPE J.*, 19, 1963, p.984
85. Buevich, Yu. A., *Zh. prikl. mekhan. i tekhn. fiz.*, 1, 1969, p.58
86. Chenborisova, L.J., Iankeri, V.S., Maklakov, A.I., Voskresenski, U.A., *Vys. Soed.*, VIII, 10, 1966, p.1810
87. Deanin, R.D., Skowronski, B.J., Wixon, F.R., *Plasticization and Plasticizer Processes, Advances in Chemistry-Series 48*, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1965, p.140
88. Hartman, L.H., *Soc. Plastics Eng. 20th Ann. Tech. Conf., Tech. Papers 10*, XVII-1 1964
89. Chilton, J., *Mat. Plast. Elastomeri*, 35, 7, 1969, p.379
90. Stepek, J., Penochet, I., Xenard, A., *Plastiques Mod. Elastomères*, 17, 8, 1965, p.150
91. Muravlianskaia, F.B., Astenko, L.N., Ignatova, G.N., *Plast. Massf.*, 10, 1970, p.18
92. Duchene, L., De Broutelles, R., *Rev. Gen. Caout. Plast., Ed. Plast.*, 5, (5), 1968, p.315
93. May, C.A., Tanaka, V., *Epoxy Resins. Chemistry and Technology*, M. Dekker, New York, 1973
94. x x x *I.E.C.*, 50, 6, 1958, p.861
95. Mellan, I., *Industrial Plasticizers*, Pergamon Press Inc., New York, 1963

96. Hopf, H., Geigy. A.G., Helv. Pat. 351.749/1959,
CA 56:8927 /1962
Hopf, H., Brit. Pat. 875.017/1961, CA 56:11795 /1962
Hopf, H., Stabilization of Polymers and Stabilizer
Processes, Advances in Chem. Series, Nr. 85, Amer.
Chem. Soc., Washington D.C., 1968, p.57
97. Lafont, P., Rhône-Poulenc, Franc. Pat., 1.265.248/
1961, CA 56:11812 /1962
98. Ladd, E.C., U.S. Rubber, U.S. Pat., 2.616.899/1952
99. Greenspan, F.P., Gall, R.J., FMC, U.S. Pat.,
2.692.271/1954
100. Abell, F.M., Shell Develop. Co., U.S. Pat., 2.559.3/
1951
101. Ellingboe, E.K., Du Pont, U.S. Pat., 2.562.897/1951
102. Shokal, E.C., Winkler, D.E., Devlin, P.A., Du Pont,
U.S. Pat., 2.585.504/1952
103. Winkler, D.E., Ind. Eng. Chem., 50, 6, 1958, p.863
104. De Nie, W.L.J., Voorthuis, H.T., Dutch. Pat.,
72.674/1953 CA 48:1071/1954
105. Greenspan, F.P., Gall, R.J., Buffalo Electro-Chem. Co.,
U.S. Pat., 2.634.353/1954
106. Murat, M., Higo, F., Asahi Electro-Chemical Ind.,
Japan Pat. 293/1956, CA 51:6219/1957
107. Yanovskii, D.M., Berlin, A.A., Silberman, E.N., Rybako-
va, N.V., Zh. Prikl. Khim., 32, 1959, p.1575
108. Riser, G.R., Hunter, J.J., Ard, J.S., Witnauer, L.P.,
J. Amer. Oil Chemists' Soc., 39, 1962, p.266
Riser, G.R., SPE Journal, 19, 8, 1963, p.729
109. Barley, A., Knuth, C.J., Miller, M.W., Pfizer Co., U.S.
Pat. 2.902.465/1959
110. Yudkin, B.J., Soldatova, N.P., Katell, T.A., U.S.S.R.
Pat., 143.790/1962, CA 57:6148/1962
111. Lynn, J.W., Roberts, R.L., Union Carbide, U.S. Pat.
3.122.568/1964, CZ 1966:32-2418
112. Payne, G.B., Smith, C.W., Shell Develop. Co., U.S. Pat.
2.761.870/1956
113. Ritter Jr., A.W., Heights, H., Ronland, S.P., Rohm &
Haas, U.S. Pat., 2.771.472/1956
114. Payne, G.B., Shell Oil, U.S. Pat. 2.980.706/1961
115. Kyowa Ferm. Ind. Co. Ltd. Japan Pat. 5098 '67
116. Baukwitz, G., Chem. Werke Hüls, Germ. Pat., 1.095.363/
1960 CA 55:25363 /1961
117. Van Cleve, R., Mullins, D.H., Ind. Eng. Chem., 50, 6,
1958, p.873

118. Philips, B., Starcher, P.S., Haynrood, D.L., Union Carbide Corp., U.S. Pat. 2.999.868 /1961
119. Niederhauser, W.D., Koroly, J.E., Röhm & Haas, U.S. Pat. 2.485.160 /1949
Niederhauser, W.D., Koroly, J.E., Röhm & Haas, German Pat. 857.364 /1952
120. Terry, D.E., Wheeler, D.H., General Mills, U.S. Pat. 2.559.177 /1951
121. Riener, E.F., Röhm & Haas, U.S. Pat. 2.756.242 /1956
122. Greenspan, F.R., Gall, R.J., Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p.272
123. Brice, R.M., Bude, W.M., Ind. Eng. Chem., 50, 1958, p.868
124. Jarnzelski, J., Kolobielski, M., Sheppard, Ch. S., U.S. Steel Corp., U.S. Pat. 3.184.425 /1965
125. Greenspan, F.R., Gall, R.J., Ind. Eng. Chem., 56, 6, 1958, p.865
126. Offermann, W., Dehydag Deutsche Hydrier Werke, Ger. Pat. 1.122.507 /1962, CA 56:13095/1962
127. Murai, K., Akasana, V., Choshi, V., Shin-Nippon Rico. Co. Ltd., Japan Pat. (71) 16.590 /1971 CA 77:6467
128. Payne, G.B., Smith, C.W., Shell Development Co., U.S. Pat. 2.783.250 /1957
129. Sprules, F.J., Marks, H.C., Wallace & Ternan Co., U.S. Pat. 2. 802.800 /1957
130. Kleinman, N., Velsical Chemical Co., France Pat. 1.136.434 /1957
131. Philips, B., Starcher, P., Union Carbide Corp., U.S. Pat. 2.794.030 /1958
132. Hansen, F.R., Zaremsky, B., Ferro Chemical, U.S. Pat. 2.867.594 /1959
133. Kalinska, D., Polimery, 7, 1962, p.245, CA 58:9285/1963
134. Danyushevski, A.S., Vorobieva, A.F., Sergeeva, A.J., Plast. Massy, 11, 1960, p.20, CA 55:14973 /1961
135. Swift and Co., British Pat. 934.689 /1963
136. Sachio Nishimura, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 23, 7, 1955, p.216 CA 63:7215e
137. Paltin, E., Ferenczi, St., Dan, L., Liebermann, Gh., Mat. Plastice, 12, 1970, p.635
138. Koebner, A., Lancro Chemical Ltd., Brit. Pat. 790.314/1958
139. Berlin, A.A., Zilberman, E.N., Ribakova, N.A., Sharetski, A.M., Yanovski, D.M., Zh. Prikl. Khim., 32, 1959, p.863

140. Fore, S.P., Mague, F.C., Bickford, W.G., J. Amer. Oil Chemist's Soc., 35, 1958, p.469
141. Dazzi, J., Monsanto Chemical, U.S. Patent 2745846 / 1956
Dazzi, J., Monsanto Chemical, U.S. Patent 2786039 / 1957
142. Röhm and Haas Co., Brit. Patent 815.301/1959
143. Witnauer, L.P., Knight, H.B., Palm, W.E., Koos, R.E., Ault, W.C., Swern, D., Ind. Engn. Chem., 47, 1955, p.2304
144. Ault, W.C., Fenge, R.O., Brit. Patent 775.326/1957
Ault, W.C., Fenge, R.O., U.S. Patent 2895.966/1959
Ault, W.C., Fenge, R.O., U.S. Patent 3050.481/1962
145. Brice, R.N., Archner-Daniels Midland, U.S. Patent 3.211.682/1965
146. Dazzi, J., Monsanto Chemical, U.S. Patent 2.889.338/ 1959
147. Wilbur, A.G., Celanese Corp. of America, U.S. Patent 3.069.377/1962
Wilbur, A.G., Celanese Corp. of America, Brit. Patent 908.184/1962
148. F.M.C. Corp., U.S. Patent 3.451.958/24 June 1969
149. Kraft, W.M., Green, V., Green, R., Tenneco Chem. Inc., U.S. Patent 3.275.584., 27 Sept. 1966
150. Komori, S., Shigeno, Y., Yamamoto, K., Ikeda, K., Yukagaku, 10, 1961, p.18 (cit. in /95/)
151. Ditken, R.R., Coffey, D.H., Packel, E.A., I.C.I., Brit. Patent 744.831/1956
152. Krimm, H., Schnell, H., Bayer A.G. German Patent 974.868/1954, CA:56:2575/1962
153. Reiff, R.H., Armstrong. Corp., U.S. Patent 2.928.805/ 15. Mar. 1960
154. Finsley, S.N., Starcher, P.S., Union Carbide Corp., U.S. Patent 3.014.048/19 Dec.1961-CZ 4-2603/1964
155. Frostick Jr., F.C., Phillips, B., Union Carbide, U.S. Patent 2.786.066/1957
Frostick Jr., F.C., Phillips, B., Union Carbide, Brit. Patent 827.986/1960
156. Payne, G.B., Smith, C.W., NV de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Brit. Patent 771.813/1957
157. Esso Research and Engn. Co., Brit.. Patent 873.868/ 26 Jul. 1961
158. Phillips, B., Starcher, P.S., Union Carbide, U.S. Patent 2894.959/1959

159. Mueller, A.C., Shell Develop. Co., U.S. Patent 2.755.290/1956
160. Carlisle Chemical Works Inc., Brit. Patent 803.031/1958
161. Smith, C.W., Payne, G.B., Shokal, E.C., Shell Development Co., U.S. Patent 2.859.369/1958
162. Bavely, A., Knuth, C.I., Pfizer Co., U.S. Patent 297.595/21 Feb. 1961
163. Kelso, R.G., Union Carbide, U.S. Patent 3.095.427/1963
Kelso, R.G., Union Carbide, U.S. Patent 3.232.905/1966
164. Prileschajev, N., Chem. Ber., 42, 1909, p.4811
165. Swern, D., Chem. Rev., 45, 1949, p.1 (cit in /95/)
166. Swern, D., Organic Reactions, Ed. R. Adams, Vol.7, cap. 7, J.Wiley & Sons, N.Y., 1953
167. Swern, D., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.6, Wiley-Interscience, N.Y., 1967, p.87
168. Pruckmayer, G., High Polymers, Vol.26 : Cyclic Monomers, Ed. K.C.Frisch, John Wiley & Sons Inc., 1972
169. Rouchaud, I., Ind. Chim. Belge, 37, 1972, p.741
170. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Band VI/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1961
171. Itakura, J., Tanaka, H., Ito, H., Bull. chem. Soc. Jap. 42., 1969, p.1604
172. Eisenbraun, E.J., Bader, A.R., Polachek, J.W., Reif, R., J. Org. Chem. 28, 1963, p.2057
173. Sonoda, N., Isutsumi, S., Bull. Chem. Soc. Jap., 38, 1965, p.958
174. Raciszewski, Z., J. Am. Chem. Soc., 82, 1960, p.1267
175. Sergeev, P.G., Bukreeva, L.M., Zh. Obsh. Khim., 28, 1958, p.101
176. Stevens, H.C., Kaman, A.J., J. Am. Chem. Soc., 87, 1965, p.734
177. Igarashi, M., Midorikawa, H., J. Org. Chem., 32, 1967, p.3399
178. Murdan, M., Young, D.P., J. Chem. Soc., 1949, p.2988
179. Sulima, L.V., Zh. Obsh. Khim., 31, 1961, p.891
180. Payne, G.B., Williams, P.H., J. Org. Chem., 24, 1959, p.54

181. Allan, G.G., Neogi, A.N., J. Catal., 16, 2, 1970, p.197
182. Allan, G.G., Neogi, A.N., J. Catal., 19, 3, 1970, p.256
183. Allan, G.G., Neogi, A.N., J. Phys. Chem., 73, 1969, p.2093
184. Allan, G.G., U.S. Patent 3.156.709/10 Nov. 1964
185. Saotome, M., Itoh, Y., Terashi, M., Nippon Peroxide Co. Ltd., Japan Pat. 73'39.435, 9 June 1973
186. Saotome, M., Itoh, Y., Terashi, M., Nippon Peroxide Co. Ltd., Japan Pat. 73'39.436, 9 June 1973
187. Yonemitsu, E., Miyamori, H., Nawata, T., Takeda, M., Sasaki, Y., Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc., Ger. Offen. 2.347.224/ 18 Apr. 1974 (Japan Appl. 1972)
188. Kojimo, I., Iunkai, T., J. Org. Chem., 35, 5, 1970, p.1342
189. Chevassus, F, De Broutelles, R., The Stabilisation of Polyvinyl Chloride , E. Arnold Ltd., London, 1963
190. Thinius, K., Stabilisierung und Alterung von Kunststoffen, Band I, Akademie Verlag Berlin, 1969
191. Gleisner, A., Kunststoffe, 62, 10, 1972, p.678
192. Deanin, R.D., Landers Jr., J.F., Byczka, R.W., Linzer, I., Techn. Pap., 28th. Ann. Techn. Conf. Soc. Plast. Engn. N.Y., May 1970
193. Ocskay, G., Nyitrai, Z., Wein, T., Plaste Kaut., 16, 6, 1969, p.420
194. Deanin, R.F., Foss, R.M., Balatomis, A.A., Garelli, J.V., Georgacopoulos, C.N., SPE J., 24, Febr. 1973, p.45
195. Onozuka, M., J. Polymer Sci., A-1, 5, 1967, p.2229
196. Prospective ale firmelor : Argus Chemical, Belgia; Henkel & Cie GmbH, RFG; O. Bärlocher, W-Berlin; VEB Greiz Dolan, RDG.
197. Stabilization of Polymer and Stabilizer Processes, Advances in Chemistry Series 85, American Chem. Soc. Washington D.C., 1968, p.1 și u.
198. Perry, N.L., Ind. Eng. Chem., 50, 6, 1958, p.862
199. Hopf, P.P., International Symposium Macromol. Chemistry, Moscova 1960 (cit in /200/)
200. Anderson, D.F., McKenzie, D.A., J. Polymer Sci., A-1, 8, 1970, p.2905
201. Brice, R.M., Bude, W.M., Ind. Eng. Chem., 50, 1958, p.868

202. Mellan, I., Plasticizer Evaluation and Performance, N.D.C., Park Ridge, SUA, 1967
203. Broşură prezentare firma Argus Chemical, Belgia
204. Cleve, R.V., Mullins, D.H., Ind. Eng. Chem., 50, 1958, p.873
205. Mudramerova, L.A., Baibarova, M.C., Petrochemie URSS, 3, 1963, p.900
206. Philips, B., Storker, P.S., Haynrood, D.L., Brevet SUA 2.999.868/12 Sept. 1961
207. Payne, G.B., Petrol. Congr. Proc., 5th, New York, Sect. 4, Paper 16, 1955, p.185
208. Weitz, E., Schobbert, H., Seibert, H., Berichte, 68B, 1935, p.1163
209. Muğdan, M., Young, D.P., J. Chem. Soc., 1949, p.1949
210. Timmermans, J., Machtelinckx, P., Mokry, J., Bull. Chim. Soc. Belg. 60, 1951, p.424
211. Miller, W.M., J. Org. Chem., 28, 1963, p.1148
212. Swern, D., J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, p.1692
213. Bergsteinsson, I., Brevet SUA 2.373.942/17 Apr. 1945
214. Church, J.M., Blumberg, R., Ind. Eng. Chem., 43, 1951, p.1780
215. Linstead, R.P., Owen, L.N., Webb, R.F., J. Chem. Soc., 1953, p.1218
216. Saotome, M., Itoh, Y., Terashi, M., Brevet Japon. 73'39.436/9 June 1973, CA 79:7892v
217. Saotome, M., Itoh, Y., Terashi, M., Brevet Japon. 73'39.435/9 June 1973, CA 79:7859lu
218. Saotome, M., Itoh, Y., Terashi, M., Brevet Japon. 73'39.437/9 June 1973, CA 79:65797r
219. Youemitsu, E., Miyamori, H., Takeda, M., Sasaki, Y., Brevet Japon. 73'43.439/17 Apr. 1973 CA 82:111602k
220. Rampfer, H., Ger. Offen. 2.213.260/20 Sept. 1973 CA 80:110221g
221. Konort, M.D., Lamberts, V., Ger. Offen. 2.248.708/12 Apr. 1973 CA 79:7170v
222. Beermann, C., Knittel, V., Dürsch, W., Ger. Offen 2.241.134/21 Mar. 1974 CA 80:39376z
223. Bavley, A., Knuth, C.J., Miller, M.W., Brevet SUA 2.902.465/1959
224. Campbell, T.W., McDonald, R.N., J. Polymer Sci., Part A., 1, 1963, p.2525

225. Allan, G.G., Neogi, A.N., Chemistry and Industry (London), 20, 1971, p.545
226. Creighton, S.M., Mitchell, D.C., Can. J. Chem., 45, 1967, p.1304
227. Naguki, T., Nakanishi, T., Brevet Japon. 71' 38.586/31 Nov. 1971, CA 77:6918s
228. Weiss, T.F., Determination of Organic Compounds, Methods and Procedures, Chemical Analysis, Vol.32, Wiley-Interscience, 1970, p.200 și u. Jungnickel, J.L., Peters, E.D., Polgar, A., Weiss, F.T., Organic Analysis, Vol.I., Interscience Publishers Inc., New York, 1961, p.127
229. Dedman, A.J., Lewis, T.J., Richards, D.H., J. Chem. Soc., 1963, p.5020
230. Drimus, I., Spiliadis, A., Stoica, R., Processe fundamentale în industria organică de sinteză, Vol.II, Ed. Tehnică, București, 1963
231. Liteanu, C., Hopîrtan, E., Chimie Analitică Cantitativă, Ed. VI, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
232. Groggins, P.H., United Processes in Organic Synthesis, Ed. IV, Mc Grew Hill, New-York, 1958
233. Ferenczi, St., Pape, R.F., Dan, L., Liebermann, Gh., Coșeriu, C., Proșteanu, N., Morath, D., Regula, T., Bohatir, L., Weber, O., Brevet RSR nr. 63.390/1976
234. Nanu, I., Liebermann, Gh., lucrare nepublicată
235. Petterson, W.A., Anal. Chem., 26, 1954, p.823
236. Shreve, O.D., Heather, M.R., Knight, H.B., Swern, D., Anal. Chem., 23, 2, 1951, p.277
237. Bomstein, J., Anal. Chem., 30, 4, 1958, p.544
238. Sliwick, J., Kowalska, T., Rzepa, J., Biernat, A., Microchem. J., 18, 1973, p.207
239. Avram, M., Mateescu, G., Spectroscopie în IR. Aplicații în chimia organică. Ed. Tehnică, București, 1966
240. Walton, W.L., Hughes, R.B., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p.3985
241. George, W.O., Porter, A.J., J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, p.954
242. Tunstall, F.I.H., Anal. Chem., 42, 1970, p.542
243. Trowel, J.M., Philipot, M.C., Anal. Chem., 41, 1969, p.166

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

244. Haase, H., Kaut. Gummi. Kunstst., 20, 1967, p.501
245. Krishen, A., Anal. Chem., 43, 1971, p.1130
246. Haase, H.; Mörch, G.; Arch: Pharm: Chem: Sci: Ed: 1, 1973, p.25
247. Haase, H., Kaut. Gummi Kunstst., 21, 1968, p.9
248. Huber, H., Wimmer, J., Kunststoffe, 58, 1968, p.786
249. Kreiner, J.G., J. Chromatogr. 75, 1973, p.271
250. Luther, H., Glander, F.O., Schleese, E., Kunststoffe 52, 1962, p.3
251. Bigg, D.C.H., J. Appl. Polymer. Sci., 19, 1975, p.3119
252. Cogeriu, C., Liebermann, Gh., Materiale Plastice, 9, 1970, p.461
253. Darby, I.R., Touchette, N.W., SPE Ann. Techn. Conf., 15-19 mai, p.405
254. Williams, H., British Plastics, 3, 1958, p.107
255. Troitki, B.B., Miakov, B.N., Plast. Massf., 3, 1967, p.13
256. Pape, R.F., Liebermann, Gh., Cogeriu, C., Dan, L., Mat. Plastice, 5, 1974, p.241
257. Secogan, E., Liebermann, Gh., Schneider, E., Pape, R.F., Cogeriu, C., Nanu, I., Mat. Plastice, 2, 1975, p.104
258. Cogeriu, C., Liebermann, Gh., Dan, L., Pape, R.F., Mat. Plastice, 8, 1972, p.440
259. Dan, L., Cogeriu, C., Liebermann, Gh., Pape, R.F., Mat. Plastice, 3, 1972, p.130
260. Nanu, I., Boboescu, V., Rus, R., Simon, Gh., Bul. I.P.T., 11(25), fasc. 1, 1966, p.91
261. Nanu, I., Boboescu-Manovicu, V., Secogan, E., Bul. I.P.T. XVI (XX), fasc. 1-3, 1970, p.411
262. Nanu, I., Blaga, A., Mat. Plastice, 3, 1972, p.134
263. Nanu, I., Tolan, M., Cogeriu, C., Mat. Plastice, 3, 1975, p.138
264. Pape, R.F., Tezä de doctorat, I.P.T., 1976

ANEXA

1. Temperatura de solvire	DIN	53408/67
2. Duritate Shore A	STAS	5441-65
	DIN	53505/67
3. Rezistența la tracțiune	STAS	6642-62
4. Volatilitate	STAS	6216-60
5. Rezistența la apă	STAS	5690-57
6. Rezistență la solvenți	STAS	6339-61
7. Temp.de flexibilitate (Clash-Berg)	DIN	53447
	ASTM D	1043-69
8. Stabilitate termică (Rogu de Congo)	STAS	6746-63
9. Rezistivitate electrică	STAS	6107-68
	DIN	53482
10. Constanta dielectrică și tangenta unghiului de pierderi (pierderile în dielectric)	STAS	2740-60
	DIN	53482
11. Rigiditatea dielectrică	STAS	6257-68