

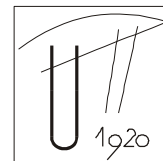
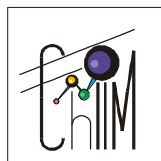
**SINTEZA ȘI CHARACTERIZAREA UNOR ESTERI
UTILIZAȚI ÎN PRELUCRAREA POLIMERILOR**

**TEZĂ DE DOCTORAT
ING. SORINA BORAN**

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

PROF. DR. ING. LUCIAN - MIRCEA RUSNAC

**UNIVERSITATEA “POLITEHNICA” TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI**



TIMIȘOARA

2009

CUPRINS

Introducere.....	4
1. Studiu de literatură.....	5
1.1. Esteri din clasa ftalică.....	5
1.2. Esteri din clasa citrică.....	8
1.3. Alte tipuri de esteri.....	10
1.4. Evaluarea plastifianților pentru poli(clorura de vinil).....	12
1.5. Sinteza și evaluarea fluidelor tribologice provenite din compuși naturali și sintetici.....	17
1.5.1. Lubrifianți biodegradabili.....	17
1.5.2. Esteri cu proprietăți de lubrifiant.....	22
1.5.3. Uleiuri, unsoari, lubrifianți, aditivi cu proprietăți superioare.....	25
1.6. Metode de evaluare a lubrifianților pentru poli(clorura de vinil).....	29
1.7. Testarea lubrifianților pentru poli(clorura de vinil), cu ajutorul plastografului Brabender.....	34
2. Contribuții originale.....	42
2.1. Sinteza alcoolilor de tip alifatic-aromatic.....	42
2.2. Sinteza și purificarea esterilor cu structură complexă.....	44
2.2.1. Sinteza și purificarea esterilor esterilor trimelitici.....	45
2.2.1.1. Sinteza și purificarea esterilor esterilor trimelitici - serii alifatice.....	45
2.2.1.2. Sinteza și purificarea esterilor esterilor trimelitici - serii ramificate.....	47
2.2.2. Sinteza și purificarea esterilor piromelitici.....	49
2.2.2.1. Sinteza și purificarea esterilor piromelitici - esteri micști.....	49
2.2.2.2. Sinteza și purificarea esterilor piromelitici - esteri micști	

Cuprins

superiori.....	51
2.2.3. Sinteza și purificarea esterilor citrici.....	52
2.2.3.1. Sinteza și purificarea esterilor citrici pe bază de 2-(p-nonil-fenoxi) etanol.....	52
2.2.3.2. Sinteza și purificarea esterilor citrici pe bază de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol.....	56
2.2.4. Sinteza și purificarea esterilor ftalici.....	60
2.2.5. Sinteza și purificarea esterilor sebacici.....	64
2.2.6. Sinteza și purificarea esterilor adipici.....	67
2.2.7. Sinteza și purificarea esterilor fosforici.....	69
2.3. Caracterizarea structurală și fizico-chimică a esterilor cu structură complexă și evaluarea acestora în vederea utilizării ca și plastifianți și / sau lubrifianți.....	72
2.3.1. Teste de caracterizare.....	72
2.3.2. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor trimelitici.....	75
2.3.2.1. Esterii trimelitici - serii alifatiche.....	75
2.3.2.2. Esterii trimelitici - serii ramificate.....	81
2.3.3. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor piromelitici.....	88
2.3.3.1. Esterii piromelitici - esterii micști.....	88
2.3.3.2. Esterii piromelitici - esterii micști superiori.....	97
2.3.4. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor citrici.....	102
2.3.4.1. Esterii citrici pe bază de 2-(p-nonil-fenoxi) etanol.....	102

Cuprins

2.3.4.2.	Esteri citrici pe bază de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol.....	115
2.3.5.	Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor ftalici.....	122
2.3.6.	Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor sebacici.....	139
2.3.7.	Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor adipici.....	149
2.3.8.	Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor fosforici.....	157
	Concluzii finale.....	164
	Abrevieri.....	166
	Bibliografie.....	171
	Anexa 1.....	184
	Anexa 2.....	213
	Anexa 3.....	245
	Lista compușilor sintetizați.....	252
	Lista lucrărilor publicate în tematica tezei de doctorat.....	276

Introducere

Plastifianții au fost mult timp cunoscuți datorită eficacității lor în obținerea materialelor plastice flexibile, cu largi aplicații în industria de automobile, în domeniul medical și în industria de larg consum. Conceptul de “*plastifiant*” a fost introdus pentru prima dată la sfârșitul secolului al IX-lea, la scurt timp după dezvoltarea nitrului de celuloză (în 1846), iar primii plastifianți utilizați au fost camforul și uleiul de ricin (patentat în 1856) [1]. Descoperirea în 1912 a trifenil fosfatului ca înlocuitor al uleiului de camfor, a fost punctul de cotitură în dezvoltarea plastifianților de tip ester. Produsul cel mai important care a rezultat din această descoperire a fost tricrezil fosfatul, care are utilitate și în prezent. Esterii acidului ftalic au fost utilizați ca plastifianți pentru prima dată în 1920 și continuă și în prezent să fie cea mai mare clasă de plastifianți. Di-(2-etil-hexil) ftalatul (DOF), folosit în prezent ca etalon, a fost introdus în 1930 și a fost plastifiantul cu cea mai mare utilizare din acea perioadă. În prezent, cercetările din acest domeniu s-a concentrat pe obținerea de plastifianți cu proprietăți superioare care să satisfacă cerințele actuale ale pieței.

Tribologia reprezintă știința care se ocupă cu studiul lubrifianților, existența ei fiind semnalată încă de la începutul istoriei documentate. Proveniența lubrifianților utilizați în acea perioadă era eminentamente animală sau vegetală [2]. Studiul științific al Tribologiei are o istorie lungă și multe dintre legile de bază ale frecării (de exemplu proporționalitatea între forța normală și limitarea forței de frecare) se crede că au fost dezvoltate de Leonardo da Vinci, la sfârșitul secolului XV.

În a doua jumătate a secolului XIX-lea, datorită dezvoltării industriei petroliere, uleiurile minerale lubrifianțe obținute în urma distilării petrolului, au ocupat o poziție dominantă pe piață timp de douăzeci de ani [2]. În prezent cercetările în domeniul lubrifianților se axează pe obținerea de uleiuri lubrifianțe sintetice cu proprietăți îmbunătățite.

Protejarea mediului înconjurător este un factor determinant în industria de prelucrare a compușilor macromoleculari, motiv pentru care s-a încercat găsirea unor noi auxiliari de procesare cu caracteristici superioare, și, în același timp, biodegradabili.

În cadrul acestei teze s-a încercat obținerea unor clase de compuși de tip ester ce pot fi folosiți ca și plastifianți și/sau lubrifianți în prelucrarea polimerilor, și în particular a policlorurii de vinil, auxiliari cu proprietăți adecvate și care totodată să aibă un efect minim asupra mediului înconjurător.

1. STUDIU DE LITERATURĂ

Prelucrarea polimerilor și în particular a poli(clorurii de vinil), reprezintă încă un obiectiv de cercetare intens abordat și are ca scop găsirea unor noi auxiliari de procesare cu caracteristici superioare și în același timp biodegradabili.

Există o preocupare constantă pentru evaluarea situației actuale precum și a tendințelor, a perspectivelor în domeniul cel mai important și anume cel al plastifianților, materiale auxiliare indispensabile în prelucrarea polimerilor, în special a poli(clorurii de vinil) [3]. Evaluările periodice nu au în vedere numai această clasă de produse ci ansamblul auxiliarelor folosiți în realizarea compoundurilor pe bază de PVC, precum stabilizatorii, antioxidanții, stabilizatorii la radiațiile luminoase, agenții antistatici, ignifuganții sau retardanții de flăcără, precum și alte adausuri specifice unor direcții de aplicare. Evaluarea este axată pe tendințele tehnologice și de piață, respectiv pe dezvoltările întrevăzute în domeniu [4].

1.1. Esteri din clasa ftalică

Plastifianții din clasa ftalică sunt produși pe scară largă, iar literatura indică numeroase direcții de aplicare. Astfel, se obțin folii flexibile din policlorură de vinil și esterii ftalici sintetizați cu alcooli C_{9-12} , alcooli care sunt în proporție de peste 70% liniari; foliile astfel realizate au o mare rezistență la factorii de mediu și ca atare sunt utilizabile ca materiale de protecție pentru acoperișuri [10]. Plastifianții ftalici sunt folosiți pentru obținerea de compoziții de PVC care au o rezistență sporită la uleiuri și o absorbție redusă de apă [11]. De asemenea, nu se poate omite utilizarea diizodeciltalatalului în plastifierea unui poli(vinilbutiral), destinat obținerii unor laminate, în amestec cu policarbonații aromatici [12].

Se folosesc atât plastifianții ftalici lichizi cât și cei solizi, precum bis (3,5,5 trimetil ciclohexil) ftalatul, folosit în rețeturile pentru foliile adezive sensibile la căldură [14].

Realizarea de benzi magnetice din nitroceluloză presupune folosirea unor amestecuri de plastifianți (de exemplu dibutil și dioctil ftalat), capabili să confere prin efect sinergistic proprietăți optime materialelor [13].

Nici aspectele legate de producerea însăși a plastifianților nu sunt neglijate, cercetările vizând identificarea unor noi tehnologii de sinteză, a unor catalizatori mai eficienți, respectiv producerea unor materiale similare, din aceeași clasă ftalică, care să prezinte caracteristici superioare. Se poate menționa obținerea din reziduuri industriale a plastifianților din clasa ftalică [5], respectiv folosirea unor catalizatori heterogeni de tip $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ pentru sinteza dioctilftalatalului (DOF). Acesta asigură conversii mai înalte, o diminuare a coroziunii echipamentului și a poluării mediului înconjurător comparativ cu sistemele catalitice clasice (ex. acid sulfuric) [6].

Realizarea unor diesteri ftalici pe baza unor fracțiuni de alcooli C_7 , cu un comportament adecvat la temperaturi scăzute, cu caracteristici de bună rezistență termică și cu calități electrice optime, constituie obiectul unui brevet [7]. Diesterii ftalici produși pe bază de amestecuri de izomeri ai nonanolului au un înalt nivel de compatibilitate cu PVC-ul, asigurând valori joase ale temperaturii de casanță a compoundurilor realizate, valori joase ale rigidității în cadrul încercării la torsiune precum și o stabilitate termică înaltă [8]. Sinteza unui plastifiant similar dioctilftalatalului constituie obiectul unui studiu care încearcă să obțină un produs corespunzător din deșeuri de acid tereftalic și 2-etil hexanol folosind drept catalizator isopropil titanatul; se precizează că compoundurile realizate cu acești plastifianți

îndeplinesc cerințele pentru izolarea cablurilor electrice și obținerea unor sortimente de piele artificială [9].

Influența naturii și conținutului de plastifiant, de exemplu a dioctilului și diizodecil ftalatului, asupra proprietăților compoundurilor de PVC s-a studiat prin măsurători de caracteristici dielectrice și prin analiză termogravimetrică. Folosirea unui amestec de plastifianți a pus în evidență un efect sinergistic materializat prin obținerea de materiale cu pierderi dielectrice mai reduse și o stabilitate termică mai bună [15].

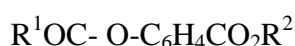
Literatura consemnează și alte studii asupra rezistenței la fotooxidare a poli(clorurii de vinil) cu radiații UV (254 nm), în absența și în prezența plastifianților ftalici. S-a constatat că ruperea legăturilor C-Cl și reticularea intermoleculară au fost reduse de prezența plastifianților ftalici [16].

A fost studiat [17] efectul plastifianților ftalici asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale compoundurilor de PVC de masă moleculară mare (codificare internațională HMWPVC). S-a constatat că, odată cu creșterea conținutului de dioctilftalat (DOF), s-a diminuat rezistența la rupere, temperatura de înmuiere, rezistența la torsiune a compoundului considerat, în timp ce elasticitatea, termostabilitatea în regim dinamic și rezistența la uzură au crescut.

Aspectele de biodegradabilitate ale amestecului de PVC-plastifiat de tip ftalați de alchil, s-au studiat folosind *Aspergillus niger* [18].

Cinetica obținerii butil-benzilftalatului a fost studiată în cataliză prin transfer interfazic [19]. Deși acest plastifiant este obținut de multă vreme, el constituie exemplul reprezentativ pentru sinteza plastifianților cu structură mixtă. Acesta are o compatibilitate remarcabilă cu PVC-ul, susținută de valorile parametrului de solubilitate δ (Hildebrand) cât și cele ale temperaturii critice de solvire superioare celor ale dioctilftalatului, care este probabil unul din cei mai utilizați plastifianți pentru procesarea poli(clorurii de vinil) [20, 21].

Performanțele plastifianților cu structură mixtă justifică atenția acordată lor în ultima perioadă. Astfel, sunt studiați plastifianții micști din clasa ftalică, destinați realizării de plastisoli pentru rășini acrilice, plastisoli care asigură o bună rezistență la migrare a plastifiantului și au o vâscozitate constantă [22]. Următoarea formulă generală atestă complexitatea și variabilitatea structurilor propuse:



unde: $R^1 = C_{1-6}$ alchil, $(R^3O)_nR^4$;

$R^3 = C_{2-4}$ alchilen;

$R^4 = C_{1-4}$ alchil;

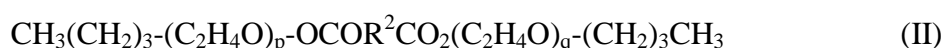
$n = 1-4$;

$R^2 =$ ciclohexil, C_{1-3} alchil ciclohexil.

Plastifianții micști, obținuți prin esterificarea directă a anhidridei ftalice cu un amestec de 2-propil heptanol și 4 metil-2 propil hexanol (în proporții bine stabilite) catalizată de titați (precum $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$), dau cu PVC-ul compounduri cu o bună rezistență la temperaturi scăzute și ridicate, având calitățile cerute de folosirea ca izolatori electrice [23]. Același autor realizează cu acești plastifianți filme de PVC cu rezistență la frig, uleiuri și la soluții de curățare, destinate industriei de automobile și agriculturii; compoundurile au fost realizate cu ftalați cu structură mixtă obținuți din anhidridă ftalică și amestecul de 2-propil heptanol și 4-metil-2 propil hexanol în raportul de 88:12. Compoundurile au fost obținute prin procesarea la $160^\circ C$ a unui

amestec de 100 p PVC, 50 p plastifiant și 1 p stabilizator de Ba-Cd, la un timp de gelifiere de 70 sec. [22]. Un alt ftalat mixt, obținut cu amestecuri de alcooli C₉/ C₁₀/ C₁₁ în rapoartele (5-20) / (85-50) / (10-30), conferă compoundurilor o foarte bună capacitate de prelucrare și o bună rezistență la temperaturi scăzute și ridicate; compoundul este de asemenea adecvat pentru izolarea firelor electrice [25].

Se cunosc [26], de asemenea, plastifianți micști adecvați pentru obținere de compounduri cu rășini vinilice (PVC) transparente, moi, cu caracteristici antistatice și cu o redusă tendință de exudare a plastifiantului. Plastifianții au cel puțin o legătură eterică în moleculă:



unde: R¹, R² = C₂₋₈ alchilen, fenilen;
m = 1-3; n = 4-12; p, q = 1-3, [24].

Aceeași autori realizează laminate de PVC folosind 2-etilhexil butoxi etoxi etilftalatul și dibutoxi etoxi etilftalatul [27], plastifianți care conferă proprietăți antistatice compoundurilor și au o tendință redusă de exudare.

Uleiul de soia epoxidat (USE) este unul dintre cei mai folosiți co-stabilizatori în prelucrarea poli(clorurii de vinil), deoarece combină rolul de stabilizator cu cel de plastifiant îmbunătățind capacitatea de procesare și prevenind degradarea termică a acesteia. Uleiul de soia epoxidat poate însă contamina suprafața obiectelor obținute din compoundurile de PVC care îl conțin, ca urmare a faptului că acizii grași saturați (stearic și palmitic) exudează cu ușurință spre suprafață. Mai mult, componentele din uleiul de soia epoxidat care au grupe hidroxilice sau duble legături nereacționate tind să sporească exudabilitatea USE datorită nivelului lor redus de compatibilitate cu policlorura de vinil. S-a constatat că ftalatul de glicidil și etil hexil au o acțiune similară altor plastifianți ftalici uzuali și manifestă aceleași efecte de stabilizare termică ca și uleiul de soia epoxidat. Prin introducerea de grupe epoxidice în compușii ftalici, s-a reușit creșterea rezistenței la exudare, conservându-se totodată efectele de plastifiere și de stabilizare termică. Proprietățile mecanice, stabilitatea termică și proprietățile de exudare a filmelor obținute cu acești compuși ftalici epoxidați justifică afirmația de mai sus [29].

Deși, datorită unor efecte cancerigene incerte, se propune înlocuirea DOF-ului și al altor ftalați cu plastifianți derivați de la uleurilor vegetale în special în domeniul ambalajelor alimentare [30], există numeroase studii care se ocupă de optimizarea sintezei DOF-ului prin folosirea unor catalizatori din ce în ce mai performanți. Astfel, s-a realizat sinteza DOF folosind un catalizator heterogen depus pe suport heteropoliacid, TiSiW₁₂O₄₀-Al₄(SiW₁₂O₄₀)₃ / TiO₂-Al₂O₃ [31]. Acesta prezintă o serie de avantaje, precum ar fi: activitate și selectivitate mărite, reducerea coroziunii echipamentului, simplificarea post-tratării masei de reacție; mai mult catalizatorul poate fi reutilizat. Condițiile de reacție sunt: raportul molar alcool : anhidridă ftalică 2,25:1, catalizator este de 1,78% față de masa de reacție. La temperatura de 150⁰C timpul de reacție este de 2,5 ore.

O altă variantă o constituie folosirea unui catalizator nanosolid superacid SO₄⁻²/ Fe₂O₃ [32], preparat în condiții neprecizate. S-a investigat activitatea sa în comparație cu alte sisteme catalitice: SO₄⁻² / Fe₂O₃, SO₄⁻² / TiO₂, SO₄⁻² / ZrO₂ și H₂SO₄. S-au studiat, de asemenea, factorii care influențează procesul de esterificare,

stabilindu-se astfel condițiile optime de sinteză (când randamentul de obținere a esterului a fost de peste 99,1%):

- raportul molar 2-etil hexanol : anhidridă ftalică de 2,5:1;
- catalizator de 2,8 g/mol anhidridă ftalică;
- temperatura de 150⁰C;
- timpul de reacție de 2,0 ore.

Catalizatorul poate fi reutilizat de mai multe ori fără tratamente suplimentare și fără poluarea mediului înconjurător.

1.2. Esteri din clasa citrică

Esterii acidului citric sunt bine cunoscuți ca aditivi alimentari și adausuri in formulări cosmetice [70,74-76].

Esterii citrici (în speță acetil citrați) sunt însă o categorie importantă de plastifianți datorită biodegradabilității lor [37]. Sunt produși la scară industrială și comercializați sub denumiri precum Citroflex și Morflex [33]. Proveniența naturală a acidului citric face ca acești compuși să fie netoxici pentru regnul animal, ceea ce constituie un avantaj major față de alte clase de compuși cu aceeași destinație [34-36].

Relevante pentru biodegradabilitatea polimerilor plastifiați cu esterii citrici sunt studiile asupra capacității de descompunere biologică totală [51] sau cvasi-totală [52] a unor filme polimere (cu înaltă rezistență mecanică), respectiv investigarea proprietăților unor polimeri precum poli(hidroxibutirat-co-valeratul) [53] plastifiați cu astfel de esterii.

Evaluarea direcțiilor de aplicare ale polimerilor plastifiați cu esterii citrici, respectiv a implicațiilor utilizării acestor plastifianți asupra mediului, constituie o preocupare actuală [38].

Astfel, utilizarea poli(clorurii de vinil) plastifiată cu esterii citrici în industria alimentară și farmaceutică, este frecvent prezentată în literatură [47-50].

Tehnici performante de analiza (de exemplu LC/MS) au fost utilizate pentru a investiga contaminarea alimentelor cu compușii citrici folosiți în plastifierea unor filme de poli(clorură de viniliden), acetat de celuloză sau nitroceluloză acoperită cu celuloză regenerată [40, 41]. S-a studiat, de asemenea, efectul unor procesări ale alimentelor (încălzire cu microunde [42] și sterilizare prin iradiere cu radiații γ [43]) asupra migrației plastifianților citrici din filme. Astfel, s-a stabilit o legătură între migrare și timpul de încălzire, puterea microundelor respectiv concentrația inițială de plastifiant din filmul de polimer în cauză [42]. Efectul iradierii cu raze gama asupra caracteristicilor de migrare a plastifianților citrici din filme de PVC, respectiv compoundinguri de tip poli(clorură de vinil) / poli(clorură de viniliden) destinate industriei alimentare a fost nesensibil la nivelele intermediare de iradiere [43].

Esterii citrici și în particular acetil citrații cu alcooli C4-10, sunt utilizați ca plastifianți ai poli(clorurii de vinil) utilizate pentru fabricarea recipientelor folosite la manipularea sângelui [44]. Se constată că aceste flacoane au o mai bună permeabilitate la oxigen și bioxid de carbon, absența extragerii plastifiantului de către sânge, precum și flexibilitatea necesară centrifugării sau altor proceduri de prelucrare a sângelui.

Prin plastifierea poli (acidului L-lactic) cu tributul citrat se obțin filme de ambalaj alimentare biodegradabile transparente cu permeabilitate adecvată la vaporii de apă și caracteristici antimucegai [81].

Plastifierea cu esteri citrici poate conferi proprietăți noi polimerilor. De exemplu, filmele de PVC plastifiat cu triesterul butilic al acidului citric (acidul 2-hidroxi-1,2,3-propan tricarboxilic) prezintă proprietăți de autoadeziune [58].

Plastifianți pentru PVC se pot obține prin esterificarea acidului citric cu amestecuri de alcooli (alcooli grași de tip Nacol); sortimentul LINPLAST 46 HCT a manifestat compatibilitate cu PVC-ul [85].

Prin plastifierea unor polimeri, precum poli(acidul lactic), cu esteri citrici în diverse concentrații (de exemplu 10, 20 și 30% greutate plastifiant), s-a putut reduce progresiv temperatura de vitrifiere, respectiv s-a asigurat o îmbunătățire a alungirii la rupere. Esterii citrici inferiori au determinat o creștere a vitezei de degradare enzimatică, iar cei superiori o descreștere a acesteia comparativ cu poli(acidul lactic) neplastifiat [45].

Poliesterii pe bază de acizi hidroxicarboxilici (de exemplu poli-acidul lactic) plastifiați cu esterii simpli ai acizilor hidroxicarboxilici (de exemplu acetiltributil citratul) dau compounduri care, prelucrate ulterior prin diverse metode, conduc la materiale cu caracteristici superioare (rezistență la șoc, rigiditate, elasticitate) și o bună retenție a plastifiantului [78]. Esterii citrici sunt de asemenea folosiți pentru plastifierea poli (acidului lactic) în scopul obținerii unor produși care pot fi ușor distruși de către mediul înconjurător [79].

Folosirea trietilcitratului și acetil trietilcitratului pentru plastifierea acetatului de celuloză, asigură de asemenea, o scădere a temperaturii de vitrifiere a polimerului, o reducere a modulului la încercarea la tracțiune, respectiv o creștere a alungirii la rupere, ceea ce semnifică o bună miscibilitate a plastifiantului cu polimerul. De remarcat, creșterea spectaculoasă a biodegradabilității compoundului cu creșterea conținutului de plastifiant [46].

Una dintre aplicațiile interesante a esterilor citrici o constituie realizarea de cașete polimerice pe bază de etilceluloză plastifiată cu acetil tributil citrat folosite pentru eliberarea controlată a medicamentelor (așa numitele medicamente retard) [54], în timp ce cașetele capabile să elibereze medicamentul în cel mai scurt timp după o administrare orală sunt obținute din materiale polimerice care conțin trietilcitrat [59].

În același scop sunt studiate sistemele complexe de eliberare a medicamentelor în baza fenomenelor osmotice, realizate prin folosirea drept plastifiant a trietil citratului în amestec cu o serie de alte materiale adjuvante (de ex. fructoză, lactoză și polimeri cu solubilitate controlată) [60]. Tot în domeniul medical, se poate aminti încercarea de a stabili dependența cantitativă între structura și toxicitatea unei serii de compuși și în particular a tris-2-etilhexil citratului [61].

Tributil citratul intră în compoziția unor compounduri pe bază de copolimeri metacrilici, având calități certificate de plastifiant netoxic. Produsele realizate sunt utilizate drept adezivi și/sau liant pentru plasturii dermici și transdermici [62]. Tot tributil citratul este folosit pentru obținerea de geluri farmaceutice [63].

De asemenea, tributil citratul poate fi folosit ca și plastifiant al unor copolimeri metacrilici utilizați pentru obținerea unor sisteme terapeutice transdermice cu rol de debitori de hormoni steroidici [77, 229].

Se cunoaște, de asemenea, folosirea trioetil citratului drept plastifiant pentru compoziții poliamid-poliimidice cu rezistență superioară la temperaturi ridicate și la abraziune [55], respectiv în compoziții exclusiv poliamidice cu rezistență la frig [56]. Plastifianții biodegradabili de tip citrați pot fi utilizați și în dispersiile de poli(acetat de vinil) pentru stabilizarea nisipurilor și solurilor [57].

Triesterii citrici obținuți din alcooli superiori, sunt folosiți pentru producerea de agenți de înmuiere care previn apariția problemelor tehnologice datorate unor variații de vâscozitate, exemplu trioctil citratul [64]. Izodecil citratul este compusul de bază pentru obținerea unor compoziții cosmetice solide pe bază de uleiuri solidificate [65]. Menționăm și folosirea esterilor citrici, în speță a tributil citratului, pentru realizarea de plastisoli pe bază de copolimeri metacrilici (inclusiv cu metacrilat de alil) pentru realizarea de acoperiri protectoare ale pardoselilor, materiale fără halogen (clor) și cu stabilitate la depozitare) [66].

Tributil citratul este plastifiantul potrivit pentru a produce materiale polimere cu calități optice speciale [67]. Tributyl și trietil citratul se folosesc la realizarea de filme polimere pe bază de eteri de celuloză (hidroxi-etil celuloză) și polizaharide, din care se pot confecționa capsule pentru suplimentele alimentare [68].

Prepararea unor dispersii polimere de acetat de amidon implică plastifianți din clasa citrică în amestec cu alte componente. Produsul, cu caracteristici de biodegradabilitate, este destinat acoperirilor protectoare și adezivilor, fiind folosit și ca liant în domeniul materialelor compozite pe bază de fibre celulozice [69].

Pasta de hârtie, acetatul de celuloză și un plastifiant hidrofîl (dietil citrat) sunt componente principale pentru obținerea unei hârtii termoplastice [71]. Dietil citratul este folosit drept plastifiant hidrofîl pentru pasta de hârtie și acetat de celuloză în scopul producerii de suporturi de hârtie specială, aptă pentru imagini digitale [72].

Folosirea ca plastifiant a triciclohexil citratului (care induce o uniformitate deosebită materialului final) a permis obținerea unor filme de esteri de celuloză cu caracteristici de izotropie optică [73].

Pentru obținerea de compoziții termoplastice biodegradabile se plastificiază acetatul de celuloză și poliesterii cu semiesteri citrici (etil) [80].

Un studiu comparativ între capacitatea de plastifiere a DOF-ului, plastifiant clasic pentru PVC, și cea a tributilcitratului, relevă superioritatea celui de al doilea (se constată reducerea durității Shore și scăderea temperaturii de vitrifiere a policlorurii de vinil) [80].

Nu se poate omite nici utilizarea esterilor citrici în compoziții cu caracteristici de lubrifiant, cu bună rezistență la hidroliză și bună stabilitate termică [81]. Compozițiile incluzând esteri citrici, un acid carboxilic cu lanț scurt și un solvent organic, posedă proprietăți de lubrifiere și caracteristici anti-corozive [82].

În cadrul unui brevet sunt prezentați numeroși compuși, care au fost obținuți prin esterificarea unor alcooli polihidroxicilici etoxilați (rapoarte molare între alcoolul polihidroxicilic și etilenoxid de 1:3 până la 1:15) cu acizi monocarboxilici. Dintre aceștia este luat ca și exemplu, esterul acidului octanoic cu glicerină etoxilată (raport glicerină:etilenoxid 1:8) pentru plastifierea unui copolimer al metacrilatului de metil cu metacrilat de butil. Din compoundul rezultat prin amestecarea a 100 părți copolimer cu 100 părți plastifiant, s-a obținut o folie. S-a constatat ca plastifiantul nu a exudat după 14 zile de expunere la o temperatură de 50°C și umiditate relativă 95%. Epruvetele confecționate din acest material au arătat o recuperare a dimensiunilor de 91% după o întindere de 50% în direcție longitudinală, respectiv o bună capacitate de absorbție a șocurilor [86].

1.3. Alte tipuri de esteri

S-a studiat influența di-2-(etil hexil) adipatului (DOA) asupra metabolismului uman prin determinarea concentrației de acid 2-etil hexanoic prezent în urină [39].

Studiile de migrație a plastifiantului în produsele alimentare au permis o estimare indirectă a consumului maxim admis pe zi de DOA (8,2 mg/zi).

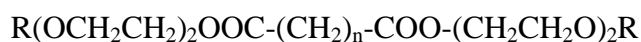
Au fost obținuți plastifianți de tip ester cu structură complexă care au volatilitate redusă, biodegradabilitate și o tendință de exudare redusă; sunt utilizați în compoziții pe bază de poliesteri, produsul având transparentă ridicată [96]. Plastifianții sunt esteri ai acidului acetic cu alcooli polihidroxic etoxilați (grad de esterificare 50%); de exemplu 1,1 moli glicerină cu 1,1 moli etilen oxid și 1,6 moli anhidridă acetică. Compozițiile pe bază de poli(acid lactic) (Lacea H 440) cu 20 părți plastifiant la 100 părți polimer duc la un material care a fost extrudat (film de 1 mm grosime) din care s-au confecționat epruvete care au o rezistență la rupere de 13,2 MPa, un modul de 14,9 MPa și o pierdere de greutate de 0,3% după o depozitare la 50°C timp de o săptămână [96].

Esteri trimelitici cu alcooli nonilici sunt folosiți de Exxon ca și plastifianți pentru PVC în materiale care sunt expuse unor temperaturi ridicate (de exemplu izolatorii de cabluri și conductorii) [97].

Biodegradabilitatea plastifianților se poate realiza și prin amestecarea acestora cu amidon (60-85% amidon). Produsele obținute pot fi descompuse în decurs de 3-5 luni (teste efectuate în condiții naturale folosind gunoiul de grajd) [98-99].

Un plastifiant cu rezistență la temperaturi joase, adipat mixt de n-octil și n-decil, s-a obținut prin esterificarea directă a acidului adipic cu amestec de alcooli n-octilic și n-decilic [88]; condițiile optime de sinteză (randament 95,5%) sunt: temperatura de reacție 210°C, timp de reacție 45 minute, raport masic între amestecul de alcooli și acidul adipic de 3,88.

Bis-alcoxi-dietilen glicolii, esteri ai unor acizi dicarboxilici alifatici cu formula generală :



unde R = alchil C1-10;
n = 4-6.

sunt plastifianți ai poli(vinil butiralilor) cu compatibilitate excelentă și o volatilitate redusă [89].

Di-2-etilhexil sebacatul poate fi sintetizat folosind un nou catalizator: TiO₂ / Al₂O₃ sulfat; în condiții optime randamentul atinge 98,5%; randamente superioare se obțin cu un catalizator superacid solid SO₄⁻² / TiO₂-Al₂O₃ [90].

Esterii acizilor dicarboxilici pot fi și buni lubrifianți; de exemplu adipații de 3-(4'-metilciclohexil) butanol sunt folosiți atât ca plastifianți pentru termoplaste cât și ca lubrifianți [91].

Plastifierea unor polimeri cum este acidul polilactic (PLA) cu ajutorul unor oligomeri de ester amide ai acidului malonic, determină o descreștere a temperaturii de tranziție vitroasă a filmelor rezultate prin compoundarea polimerului [87]. De exemplu, reacția di-etil-bis-hidroxitmetil malonatului (DBM) cu diclorură de adipoil și cu una dintre diaminele următoare: trietilen-glicol diamină (TA), poli-oxi-propilen-glicol diamina (PA), trietilen glicol (TEG), conduce la obținerea unor agenți de plastifiere, codificați DBMATA, DBMAPA respectiv DBMAT. Filmele realizate din compounduri de PVC cu DBMATA și DBMAT, au o alungire sporită față de polimerul neplastifiat, la întindere până la rupere. S-a constatat, de asemenea, că recoacerea materialelor plastifiate (4 ore la 100°C) a favorizat cristalizarea la rece, determinând separarea de faze în produsul plastifiat care a redobândit casanța

specifică poli(acidului lactic) pur. Prin îmbătrânirea amestecurilor timp de 6 săptămâni în condiții ambientale normale, nu s-a constatat cristalizare la rece iar flexibilitatea filmelor a fost conservată [87].

1.4. Evaluarea plastifianților pentru poli(clorura de vinil)

În caracterizarea unei substanțe folosite ca auxiliar de procesare a polimerilor și în particular, ca plastifiant pentru prelucrarea PVC-ului, se disting două etape:

1. caracterizarea structurală și fizico-chimică a compușilor (densitate, indice de refracție, indice de aciditate, vâscozitatea dinamică și dacă este cazul, temperatură de topire)
2. caracterizarea tehnologică (compatibilitatea, eficiența și permanența); pentru aceasta se investigează proprietățile unui compound standardizat pe bază de PVC în comparație cu un produs de referință (uzual compound cu di-2-etil hexil ftalatul).

Literatura de specialitate acordă spații largi evaluării plastifianților [105, 118-128].

Compatibilitatea plastifiantului cu polimerul, caracteristică *sine qua non* pentru un plastifiant, este apreciată prin proprietățile de dizolvare și de gelifiere. Compatibilitatea indică gradul de miscibilitate al compusului cu PVC-ul, respectiv măsura în care se poate realiza un sistem monofazic stabil în timp (fără tendință de separare). Caracteristicile de gelifiere [102, 105] sunt legate de proprietățile de solvatare a polimerilor și influențează direct condițiile de prelucrare. Cu cât plastifiantul produce o gelifiere mai bună și mai rapidă, cu atât compoundul PVC/plastifiant rezultat se prelucrează mai rapid, mai bine.

Ca și mărimi cantitative ale acestora se utilizează temperatura critică de solvire (TCS) și capacitatea de gelifiere [102, 105].

Temperatura critică de solvire [102, 105] este temperatura la care plastifiantul și polimerul (de obicei policlorura de vinil) formează o fază unitară în urma încălzirii progresive. Se determină, cu ajutorul microscopului Boetius, pentru o receptură standard, respectiv plastifiant 19 g, PVC (suspensie Kw = 67) 1 g.

Pe baza TCS se pot distinge două clase de plastifianți:

- *plastifianții primari* în care se încadrează plastifianții cu valori TCS sub 130-140°C ;
- *plastifianții secundari* în care se încadrează plastifianții cu valori TCS peste 140°C.

Plastifianții primari au o putere de solvire mare, ei putând pătrunde atât în zonele cristaline, cât și în cele amorfe ale polimerului. Se pot folosi singuri sau în amestecuri fără exudare din compounduri. Plastifianții secundari au o putere de solvire mică, putând fi folosiți exclusiv în amestec cu cei primari.

Studii privind TCS-ul plastifianților industriali sunt prezentate în lucrarea lui Wolf și Rădulescu [103].

Cea de a doua caracteristică, capacitatea de gelifiere [102, 105] se poate determina cu ajutorul plastografului Brabender. Determinările se pot efectua atât la o temperatură prestabilită cât și la temperaturi în creștere, folosind un compound standard realizat din: PVC (suspensie, Kw = 67) 33,6 g, plastifiant 16,6 g, stearat bazic de plumb (stabilizator) 0,2 g, la o turație de 50 rot/min, domeniul de măsură

(1:5)x5, cuva de 50 cm³. La temperatură constantă (140°C pentru plastifianții primari , respectiv peste 160°C pentru cei secundari) se determină cuplul maxim dezvoltat, timpul de atingere a acestuia, și cuplul în faza finală. Cu cât cuplul maxim este mai mare, iar timpul de atingere a acestuia este mai mic, cu atât caracteristicile de gelifiere sunt mai bune.

În figura 1.1 sunt redată plastogramele Brabender etalon:

- A. compound cu di-2-etilhexil ftalat (DOF) - plastifiant primar,
- B. compound cu di-2-etilhexil adipat (DOA) - plastifiant secundar.

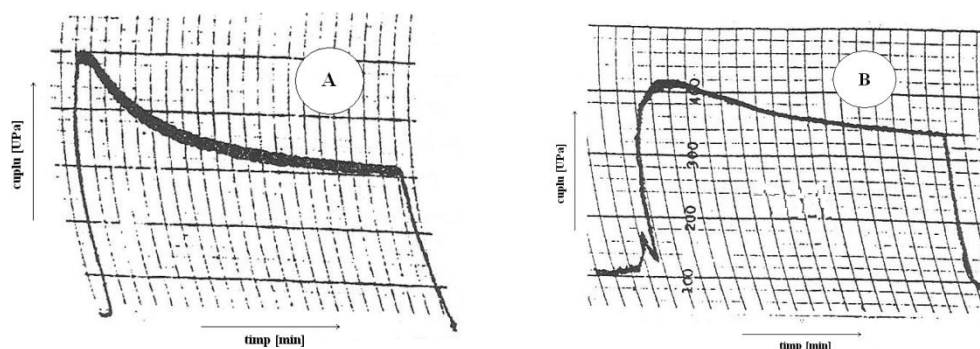


Fig. 1.1. Curbele Brabender etalon;
compounduri PVC cu di-2-etilhexil ftalat (A) și di-2-etilhexil adipat (B)

Coșeriu și Liebermann [104], prezintă determinările pentru plastifianții industriali.

Folosirea unor parametri indisolubil legați de structura substanțelor implicate, permite o exprimare mai clară a criteriului compatibilității. Deși de-a lungul timpului au fost propuși mai mulți asemenea parametri, uzual se folosește numai unul dintre aceștia (parametrul de solubilitate Hildebrand). In cele ce urmează se prezintă o parte dintre aceste propuneri.

Teoretic, un polimer va fi solubil într-un solvent atunci când acesta are aceiași parametri de solubilitate ca și polimerul, sau cei doi parametri nu diferă cu mai mult de $\pm 1,5$ (cal/cm³)^{1/2}.

Parametrul de solubilitate după Hildebrand δ se calculează ca rădăcina pătrată a densității energiei de coeziune (CED) care este măsura intensității interacțiunilor intermoleculare dintr-un lichid sau solid pur. Valoarea CED se calculează cu ecuația (1), în funcție de căldura de vaporizare și volumul molar [105]:

$$CED = \delta^2 = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} \quad (1)$$

unde: ΔE_v = energia molară de vaporizare, kJ/mol
 ΔH_v = căldura molară de vaporizare, kcal/mol,
 V = volumul molar, m³/mol,
 R = constanta gazelor, J/K·mol,
 T = temperatura, °C.

O bună aproximație a ΔH_v pentru solvenți de masă molară mică o constituie regula lui Hildebrand, exprimată prin relația empirică (2):

$$\Delta H_{v(25^{\circ}C)} = 23,7T_b + 0,020T_b^2 - 2950 \quad (2)$$

unde T_b este punctul de fierbere normal al solventului, $^{\circ}C$.

În cazul plastifiantilor este dificil să se determine T_b , dată fiind masa lor moleculară mare, ceea ce face greu de aplicat relațiile 1 și 2.

O metodă alternativă de calcul pentru δ folosește relația (3) [105]:

$$\delta = k \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{0,43} \quad (3)$$

unde: γ = tensiunea superficială, N/m

V = volumul molar, m^3/mol ,

k = constantă.

În cazul plastifiantilor cu masă moleculară mare, o metodă de calcul mai exactă a parametrului de solubilitate δ , este metoda contribuțiilor de grup propusă de Small [106] (4):

$$\delta = \Sigma F/V \quad (4)$$

unde F = contribuția de grup pentru calculul constantei de atracție molară (constante Small), hildebranzi (vezi tabelul 1.1, [106]);

V = volumul molar, m^3/mol .

Tabelul 1.1. Constante Small pentru determinarea parametrilor de solubilitate

Grupă	F, [hildebranzi]*	Grupă	F, [hildebranzi]*
CH ₃ —	214	CN	410
—CH ₂ —	133	Cl mono	270
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}— \\ \end{array}$	28	Cl dublu	260
$\begin{array}{c} \\ —\text{C}— \\ \end{array}$	-93	Cl triplu	250
CH ₂ =	190	Br mono	340
—CH=	111	I mono	425

$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array} =$	19	CF ₂ n-fluorocarbur	150
CH≡C—	285	CF ₃ n-fluorocarbur	275
—C≡C—	222	-S-	225
Fenil	735	SH tioli	315
Fenilen (o, m, p)	658	O-NO ₂ nitrați	440
Naftil	1146	NO ₂ (alifatic)	440
Ciclu, 5	105-115	NO ₂ (aromatic, orto)	280
Ciclu, 6	95-105	PO ₃ (fosfiți)	68
Conjugare	20-30	PO ₃ (alchilfosfonați)	233
H—	80-100	PO ₄ (organic)	500
O Eteri	70	-N- (sulfonamidă)	600
-O- epoxidic	255	-SO ₂ -	500
CO cetone	275	-CO-NH ₂	740
COO esteri	310	-CO-N	500
-O-CO ₂ esteri (carbonați)	325		
-O-O- peroxizi de alchil	158		

* 1 hildebrand = (1 cal/cm³)^{1/2}

Conform Sears [105], parametrul de solubilitate singur nu este capabil să reflecte cu precizie compatibilitatea unui plastifiant cu polimerul de bază (PVC). Se propune corelarea lui cu alte caracteristici intrinseci (frecvent constanta dielectrică ϵ). Paruta [107] a arătat că pentru compuşii cu moleculă mică există o dependență liniară între parametrul de solubilitate și constanta dielectrică, iar Sears și Darby [108] au extins această corelare pentru alte clase de substanțe de interes în domeniul plastifiantilor.

Ca măsură a compatibilității, parametrul de interacțiune χ al lui Flory-Huggins [109] este considerat ca primă opțiune. Una dintre metodele de calcul pentru χ se bazează pe următoarea ecuație generală a lui Flory (5):

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_1} \left(v_1 - \chi \cdot v_1^2 \right) \quad (5)$$

unde T_m^0 = punctul de topire pentru PVC pur, °C,
 T_m = punctul de topire modificat (diminuat de plastifiant), °C,
 ΔH_u = căldura de topire, kJ/Kg
 V_1 = volumul molar al plastifiantului, m³/mol,
 v_1 = fracția de volum a plastifiantului,
 V_u = volumul molar al unității de repetare, m³/mol,
 R = constanta gazelor, J·K⁻¹·mol⁻¹,

Sears și Darby [108] au corelat parametrul de interacțiune χ cu constanta dielectrică ϵ . Această dependență arată că la valori mici ale lui ϵ , variații mici ale

polarității determină schimbări mari ale compatibilității. La valori mari ale lui ϵ și variații mari ale polarității, nu apare o schimbare semnificativă a compatibilității.

Cel de al doilea aspect major care definește caracteristicile tehnologice ale unui plastifiant este eficiența acestuia [102, 105]. Eficiența este legată de relația dintre gradul de modificare a unui sau a mai multor proprietăți ale compoundului rezultat și cantitatea de plastifiant minim necesară pentru a realiza această modificare. Se măsoară prin variațiile durității Shore Å , a modulului de 100%, a alungirii la rupere și a rezistenței la rupere.

Un plastifiant este eficient când induce o duritate Shore Å mică, un modul de 100% mic, o alungire la rupere cât mai mare, respectiv o rezistență la rupere mare (aceasta din urmă se înregistrează automat prin efectuarea rezistenței la tracțiune). Rezistența la rupere este influențată de modificarea temperaturii de vitrifiere a polimerului respectiv. Este de asemenea, important ca această modificare să se manifeste în limite largi de temperatură, pentru ca eficacitatea plastifiantului să nu depindă prea mult de acest factor.

Pentru a compara eficiența mai multor plastifianți, se realizează compounduri standard din 100 părți PVC (suspensie, $K_w = 67$), 50 părți plastifiant, 2 părți stearat de Ba–Cd (stabilizator). Amestecul se vâlțuiește la $160/165^\circ\text{C}$, pe un microvalț timp de 5 minute, la un coeficient de fricțiune de 1:1,2. Folia realizată se presează hidraulic spre a se aduce la grosimea de 1mm ($47 - 50 \text{ kgf/cm}^2$), la 170°C , timp de 10 min. Din această folie se ștanțează epruvetele pentru încercări. Modul de pregătire a epruvetelor, încercarea la tracțiune și duritatea Shore Å , este indicat în STAS-uri [111-113].

Permanența plastifiantului [102, 105] reprezintă gradul de reținere a plastifiantului în sistem. Pierderile de plastifiant apar prin: volatilizare, extracție și migrare.

Volatilizarea este procesul prin care plastifiantul se pierde printr-o suprafață în contact cu aerul. Este determinată de tensiunea de vapori a plastifiantului, de nivelul interacțiunii plastifiant-polimer, precum și de alți factori (conținutul de plastifiant, grosimea materialului). Evident pierderea de plastifiant prin volatilizare depinde și de suprafața expusă și timpul de expunere.

Extracția este procesul prin care plastifiantul este pierdut printr-o suprafață în contact cu un lichid. Aceasta este influențată de natura chimică a lichidului și de solubilitatea plastifiantului în acesta.

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

Testele de permanență se efectuează pe același tip de compound ca și cel realizat pentru testele de eficiență. Realizarea lor efectivă presupune determinarea rezistenței la apă și benzină, la soluții de agenți tensioactivi, la uleiuri minerale și comestibile, față de cauciuc, respectiv a volatilelor. Acestea se efectuează conform STAS-urilor [114-117].

1.5. Sinteza și evaluarea fluidelor tribologice provenite din compuși naturali și sintetici

1.5.1. Lubrifianți biodegradabili

Literatura ultimilor ani oferă o gamă largă de articole, lucrări și brevete în domeniul tribologiei, domeniu în care criteriile de performanță devin din ce în ce mai înalte, iar condiția de biodegradabilitate a devenit practic de la sine înțeleasă.

Asfel, s-au realizat o serie de studii referitoare la influența lubrifianților asupra mediului înconjurător și modul în care efectul nociv al acestora poate fi eliminat sau măcar diminuat [129].

O serie de cercetări au avut drept scop obținerea de lubrifianți biodegradabili, cu performanțe deosebite, prin combinarea adecvată a diferitelor uleiuri minerale. Cu toate acestea, simpla adăugare a aditivilor nu poate conferi caracter de biodegradabilitate. Testele fundamentale de verificare a biodegradabilității arată că uleiurile minerale rafinate nu sunt mai mult de 40 % biodegradabile, iar încercările de a modifica uleiurile minerale spre a produce materiale înalt biodegradabile nu au dus la un rezultat favorabil [130]. Ca rezultat, cercetările s-au direcționat spre alte materii prime pentru a obține lubrifianți compatibili cu mediul înconjurător [131]. S-a depus un efort considerabil cu scopul de a produce, de exemplu, uleiuri de bază sintetice pe bază de esteri ramificați respectiv lubrifianți derivați din aceștia, precum și uleiuri de bază formate din oxoacizi ramificați. Aceste produse prezintă proprietăți de lubrifiant, cu rezistență la oxidare și un punct de tulburare sub -25°C și cu o capacitate de biodegradare de peste 60 % pe parcursul a 28 de zile, prin măsurare cu testul Sturm modificat [132-137, 184, 230].

Se constată o extindere a cercetării atât în sfera compușilor de sinteză cât și în privința materiilor prime oferite de natură, cu referire îndeosebi la uleiurile vegetale.

Domeniul principal de cercetare îl reprezintă însă sinteza esterilor pe bază de mono și polialcoolii, astfel:

(a) monoacizi esterificați cu 2,4,6-trimetil nonanol care dau esteri folosiți ca și plastifianți, lubrifianți sau refrigeranți [138];

(b) 3,5,5-trimetil hexanol pus să reacționeze cu acizi și anhidride în scopul obținerii unor esteri cu rezistență termică ridicată, stabilitate bună la oxidare, cu un conținut scăzut de metal și care prezintă proprietăți bune de lubrifiere [139];

(c) polioli liniari sau ramificați alifatici sau cicloalifatici care au 2-20 atomi de carbon, și cu cel puțin 2 grupe hidroxilice, esterificați cu acizi liniari sau ramificați cu 5-13 atomi de carbon și care dau esteri care manifestă stabilitate termică și oxidativă, cu un coeficient de fricțiune mai coborât și o uzură mai redusă [140-141].

Se pot aminti esterii alcoolilor mono și polihidroxilici cu acidul 2,4,6 trimetil nonanoic ce pot fi utilizați ca și lubrifianți. Adăugarea de fluoro derivați face acești esteri utili ca și uleiuri de refrigerare [142].

Derivații obținuți din pentaeritrită și trimetilol propan cu acizi monocarboxilici $\text{C}_4\text{-C}_6$ (recuperați din produsele secundare de la oxidarea ciclohexanului) rafinați în condiții specifice, sunt utilizați ca și uleiuri de bază, de înaltă calitate, cu potențial de biodegradabilitate [143-144].

De asemenea, se pot menționa o serie de cercetări efectuate asupra sintezei și biosintezei uleiurilor lubrifiante de bază, de tip esteri adipici și sebacici, aceștia fiind evaluați și din punct de vedere al capacității lor de biodegradabilitate [93-95].

De interes sunt compozițiile de uleiuri lubrifiante rezistente termic și la oxidare, bazate pe esteri a polioliilor neopentilici cu radicali alifatici saturați de

lungime C5-30 cu acizi grași C3-9 și eterii polifenilici care au 4-6 inele aromatice [145]. S-au preparat uleiuri sintetice cu o bună fluiditate la temperaturi joase, cu un punct de tulburare coborât și o stabilitate bună la oxidare prin esterificarea unor amestecuri de alcooli inferiori cu acizi grași ($C > 16$ monenici sau dienici) obținuți de preferință din ulei de soia [146].

În urma esterificării acizilor terțcarboxilici $C \geq 13$ cu alcooli alifatici saturați ramificați [147] s-au obținut uleiuri lubrifiante cu indice de vâscozitate înalt și rezistență la oxidare, utili în special pentru turbine, compresoare, angrenaje și motoare. Uleiurile sintetizate din tripentaeritrită și amestecuri de acizi grași [148] sunt folosite îndeosebi în condiții de temperaturi înalte. Uleiurile lubrifiante sintetizate din acizi policarboxilici aromatici cu monoalcooli alifatici nesaturați sau saturați liniari, sau cu alcooli alifatici saturați ramificați [149] prezintă caracter de biodegradabilitate.

O serie de cercetări sunt legate de producerea de uleiuri lubrifiante biodegradabile și care să poseze și un caracter de non-toxicitate de tip alimentar. Astfel de compuși sunt obținuți prin esterificarea hidraților de carbon cu acizi carboxilici C2-24, în particular prin esterificarea acizilor grași C4-18 cu di și trizaharide, respectiv cu hidrolizate de amidon, hidrolizate de amidon hidrogenate sau cu aldehide [150].

Există lucrări în care sunt prezentate diferite încercări de a folosi sursele naturale de materii prime, de exemplu, uleiuri vegetale, spre a sintetiza produse de lubrifiere care să prezinte un potențial de biodegradabilitate. Astfel, este descrisă o metodă care folosește lipazele spre a transesterifica trigliceridele și a esterifica acizii grași liberi folosind alcooli cu lanț scurt spre a obține esteri alchilici care prezintă capacitate de lubrifiere [151].

Este, de asemenea, descrisă o metodă de transesterificare prin care se prepară esteri pe bază de polioli și acizi grași proveniți din trigliceride și alcooli polihidroxilici care pot fi lubrifianți de bază [152]. De asemenea, se folosesc acizi grași din uleiuri orientale modificate prin procese de clorurare-dehidrogenare-alchilare [153].

Interesul pentru biodegradabilitatea lubrifianților se concretizează atât în sinteza de produse noi cât și spre studii teoretice de determinare a unor astfel de structuri. Astfel, se descrie folosirea unei tehnici bazată pe rețele neurale spre a construi modele matematice în măsură să prezică biodegradabilitatea uleiurilor de bază funcție de compoziția lor chimică și de vâscozitate [154].

Sunt descrise de asemenea metode de testare a caracterului biodegradabil al lubrifianților funcție de conținutul de metale grele din aditivi [155]. S-a propus o metodă nouă de testare a biodegradabilității lubrifianților, bazată pe constatarea că biodegradabilitatea uleiurilor semi-sintetice esterice depinde de natura chimică a componentelor [156-157]. Experiență notabilă în domeniul lubrifianților înalt biodegradabili s-a acumulat în special pentru uleiurile hidraulice și unsoarele de lubrifiere [158].

Fluidele hidraulice sunt clasificate astfel: uleiuri minerale, uleiuri sintetice sau uleiuri cu conținut de apă. Caracteristicile importante ale acestor fluide sunt: capacitatea de lubrifiere, stabilitatea chimică, proprietățile anticorozive, compatibilitatea cu materialele de etanșare elastomerice, toxicitate și creșterea bacteriilor [159].

O echipă de cercetători polonezi a prezentat rezultatele sintezei unor ologomeri de tip sebacați care prezintă caracteristici de uleiuri lubrifiante [160].

Într-o altă lucrare se prezintă sinteza și evaluarea unor compoziții pe bază de esteri de polioli, destinate a fi folosite ca uleiuri hidraulice [161]. Astfel, acești esteri ai unor alcooli polihidroxilici cu acizi saturați sau nesaturați cu lungimi de la C6 la

C20, sunt preparați pe parcursul a 5-40 ore la temperaturi cuprinse între 120 și 260⁰C în prezența a 0,1-7,0 părți antioxidant (pe bază de fenil naftil amină). Materialele din această clasă prezintă valori excelente ale punctelor de aprindere, precum și ale punctelor de curgere, a indicilor de vâscozitate, a stabilității la oxidare, rezistenței la uzură, sarcinei de încărcare, în comparație cu lubrifianții petrolieri.

Lubrifianți biodegradabili destinați aplicațiilor în marină, se obțin dintr-un ulei de bază biodegradabil (un polioli ester sau un polialchilen glicol), un agent de îngroșare (sulfonat de calciu respectiv acid liniar alchil benzen sulfonic și acid 12 hidroxistearic și carbonat de calciu solid) și un aditiv antiuzură de tip fosfolipidă de proveniență naturală precum lecitina. Acest ulei de bază are o greutate specifică mai mare de 1,0 la 15,6⁰C (60⁰F) și ca urmare, lubrifianțul se depune atunci când e dispersat în apă, evitând formarea unei suprafețe lucioase și poate fi biodegradat [162].

Folosirea unor soluții apoase de sorbitan monolaurat etoxilat ca lubrifiant ecologic constituie tema unor serii de lucrări. Soluțiile apoase de sorbitan monolaurat etoxilat (SMLE) au fost testate în ceea ce privește tensiunea de suprafață, unghiul de umectare, difuzia luminii și vâscozitatea. S-au folosit în plus metode de investigare cu ajutorul spectroscopiei de forțe atomice, microscopiei cu lumină polarizată și spectroscopie de raze X. Testele efectuate au urmărit identificarea unor structuri micelare și/sau de cristale lichide formate în masa de material sau la suprafața acestuia. Testele tribologice s-au efectuat pe mașina cu 4 bile și pe aparatură de tip bilă pe disc. Pe baza încercărilor efectuate s-a putut afirma că adăugarea de SMLE la apă îi îmbunătățește proprietățile de lubrifiere. S-a constatat o influență semnificativă a concentrației asupra proprietăților tribologice. Schimbările observate pot fi explicate prin înalta afinitate a SMLE pentru suprafață, în timp ce efectul concentrației asupra performanțelor tribologice se datorează schimbărilor structurii soluției, compușii putând forma diferite tipuri de micle și mezofaze în masa și la suprafața acesteia [163].

Sinteza și capacitatea de biodegradabilitate a unor uleiuri sintetice pe bază de esteri adipici și sebacici constituie tema unui extins studiu de cercetare [164]. Din dimetil adipat, dimetil sebacat și neopentil glicol s-au sintetizat oligomeri cu diferite grade de policondensare, prin transesterificare catalizată de metoxid de calciu. Gradul de oligomerizare a fost strâns legat de raportul molar al componentelor sistemului. Esterii rezultați au caracteristicile adecvate spre a fi folosiți drept lubrifianți sintetici cu o înaltă biodegradabilitate, puțin dependentă de gradul de oligomerizare

În crearea unei noi generații de lubrifianți, primul pas a fost înțelegerea necesității de a elimina sau de a reduce considerabil conținutul de compuși chimici toxici. Proprietățile de lubrifiere bune precum și gradul înalt de biodegradabilitate au constituit criteriile decisive în folosirea uleiurilor vegetale ca fază de dispersie în unsoarele de lubrifiere. Însă, întrucât uleiurile vegetale au o rezistență la oxidare redusă, este necesar un efort consistent în scopul eliminării acestei deficiențe. O soluție ar putea fi alegerea corespunzătoare a unor antioxidanți lipsiți de toxicitate și de culoare albă [165].

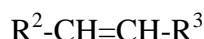
Modificarea chimică a uleiurilor vegetale în scopul realizării de compoziții de bază pentru lubrifiere constituie o alternativă mai ales că acestea provin din resurse regenerabile, sunt lipsite de toxicitate și biodegradabile, posedă puncte înalte de aprindere și au o volatilitate redusă. Însă stabilitatea redusă la oxidare și proprietățile deficitare la temperaturi joase limitează folosirea lor ca atare ca lubrifianți. De exemplu, derivații uleiurilor vegetale având substituenți diesterici la pozițiile de nesaturare au proprietăți comparabile cu cele ale fluidelor minerale de bază [166].

Transesterificarea esterilor metilici ai acizilor grași proveniți din grăsimi animale și din diverse surse vegetale care conțin majoritar fracțiuni palmitice și stearice, cu alcoolii de tip C2-C8, duce la obținerea unui ulei lubrifiant de bază biodegradabil [167].

Un alt exemplu îl constituie prepararea și proprietățile unor compoziții lubrifiante de bază obținute din ulei de soia epoxidat și 2-etil hexanol. Drept catalizator s-au folosit: acidul sulfuric, acidul p-toluensulfonic, triflorura de bor, rășini schimbătoare de ioni tip DOWEX 50W-X8 și metoxidul de sodiu. Produsele au avut puncte de tulburare între -21°C și -30°C . Prin esterificarea grupelor hidroxilice din aceste produse cu o anhidridă, valorile punctelor de tulburare au scăzut apreciabil. Alternativ s-a încercat reducerea punctelor de tulburare și prin adăugarea de polialfaolefine. Stabilitatea oxidativă a produselor, determinată prin calorimetrie diferențială de scanare (DSC) sub presiune, a fost comparată cu cea altor compoziții lubrifiante sintetice, a polialfaolefinelor și a esterilor sintetici [168].

Fluidele hidraulice și uleiurile lubrifiante se obțin din acizi grași nesaturați și esteri de acizi grași, printr-o rearanjare de tip epoxi-cetonic [169]. Produsele se obțin prin epoxidarea dublelor legături din esterii de acizi grași nesaturați și trigliceridele bogate în acizi grași nesaturați, urmată de o rearanjare a epoxizilor la cetone în cataliză acidă. Adecvați sunt izomerii trans ai acizilor nesaturați, proveniți din uleiurile de rapiță, floarea soarelui, palmier, soia, cocos și măslina sub formă de esteri metilici sau esteri cu polioli (glicerină, trimetilol propan, pentaeritrită) [169].

O alternativă o constituie epoxidarea gliceridelor conținând acizii grași nesaturați cu următoarea structură:



unde $\text{R}^2 = \text{X-COOH}$, cu X = alchil C3-C11 saturat sau nesaturat,

$\text{R}^3 =$ alchil C3-C10 saturat sau nesaturat.

urmată de reacția grupelor epoxi cu un alcool alifatic, ciclic linear sau ramificat respectiv cu fenoli [170]:



unde: $\text{R}' =$ un alchil C1-C12, ciclopentil, ciclohexil, fenil și fenil sau aril substituit.

Reacția este catalizată omogen sau heterogen, de acizi și de catalizatori Lewis, cum sunt: compozite Nafion-silice, Amberlist 15, AlBr_3 , FeCl_3 , etc. [170].

Sinteza și capacitatea de biodegradabilitate a unor esteri adipici și sebacici a fost studiată de o echipă de cercetare poloneză [171]. Astfel, din dimetil adipat, dimetil sebacat și neopentilglicol s-au sintetizat oligomeri esterici cu diferite intervale de mase moleculare. Reacțiile de transesterificare au fost catalizate de metoxidul de calciu [171].

Problema biodegradabilității lubrifiantilor nu se rezumă doar la materialul de bază - uleiul lubrifiant - ci trebuie luat în considerare aportul îngroșătorilor și a pachetului de aditivi, importanți în cazul unsoarelor lubrifiante [172].

Deși este oarecum divergentă domeniului tribologiei, problema biodegradabilității este importantă și în cazul lubrifiantilor pentru prelucrarea materialelor plastice, în principal uleiuri și grăsimi. Astfel, o compoziție care conține 70% greutate trioleat de trimetilol propan, sulfonat de calciu 7% greutate, grăsime

animală sulfurată 15% greutate și fosfat 8% greutate, a prezentat calități excelente la procesarea polimerilor [173].

Se propune folosirea acizilor carboxilici, produși secundari la oxidarea catalitică a ciclohexanului, ca substanțe pentru obținerea de lubrifianți biodegradabili [174]. Amestecul de acizi monocarboxilici (butiric, valerice și capric) separați din amestecul rezultat la oxidarea catalitică a ciclohexanului la ciclohexanonă, s-a folosit pentru a esterifica alcoolii polihidroxicoli (pentaeritrită sau trimetilol propan) rezultând uleiuri esterice încadrate în clasele de vâscozitate ISO VG 10 și VG 22 care au proprietăți comparabile cu cele ale uleiurilor esterice biodegradabile comerciale. Modificarea sortimentelor comerciale de polialchilenglicoli (PAG) prin esterificarea grupelor hidroxicole cu un amestec de acizi monocarboxilici din seria C4-C6, a schimbat unele proprietăți ale PAG-lor, sporind importanța acestora ca ulei de bază pentru producerea de lubrifianți [174].

Esterii glicolilor neoalchilici cu acizi grași sunt considerați uleiuri de bază pentru fluide funcționale pentru automobile, netoxice și biodegradabile [175]. Aceste fluide constau din esteri ai neopentil glicolului, trimetilol propanului, pentaeritritei și dipentaeritritei cu acizi grași cu o lungime a lanțului de C8-C36, cu un indice de iod mai mic decât 10 (preferabil mai mic decât 1), o volatilitate Noack (DIN 51581) mai mică de 7% (de preferință mai mică decât 4%), și un punct de curgere mai mic de -20°C (de preferință sub -40°C). Pot fi prezenți și aditivi biodegradabili sau nebiodegradabili cu scopul de a asigura creșterea performanțelor fluidului. Asemenea fluidele pot fi folosite ca uleiuri de motoare, de angrenaje, ca fluide de transmisie automată, ca fluide de tractare sau ca fluide hidraulice (de exemplu pentru dispozitivele de absorbție a șocurilor), fluide de frână și pentru agregatele de refrigerare [175].

Lubrifianți sintetici și fluide hidraulice pot fi obținuți prin adiția electrofilă a acizilor carboxilici (anhidride ale acestora, halogenuri de acil, sau acizi neocarboxilici) la acizii grași nesaturați sau esterii acestora [176]: acizii oleic, linoleic, linolenic, palmitoleic, eicosenoic, erucic sau esterii lor metilici, glicerol-trioleatul, pentaeritrit-tetraoleatul, sau amestecuri de uleiuri de rapiță, floarea soarelui, palmier, de cocos sau de măsline. Reacția de adiție se efectuează în cataliză acidă eterogenă (zeoliți, acid fosforic solid, fosfați metalici, oxizi acizi - de exemplu $\text{B}_2\text{O}_3\text{GeO}_2$, rășini schimbătoare de ioni) sau omogenă (H_2SO_4 , H_3BO_3 , HNO_3 , HCl , AlCl_3 și alți acizi halogenați și acizi Lewis). Esterii sintetici astfel obținuți sunt caracterizați de o rezistență crescută la oxidare și toxicitate redusă [176].

Esterii polioliilor complecși prezintă caracteristici de biodegradabilitate, iar compozițiile lubrifiante conținând un ester de alcool polifuncțional și un rest de acid dicarboxilic saturat sau nesaturat având de la circa 9 până la circa 22 atomi de carbon au, de asemenea, caracter biodegradabil [177].

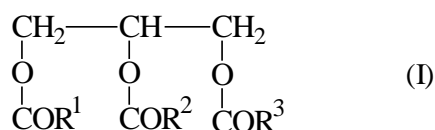
Lubrifianții pe bază de uleiuri vegetale hidrogenate total, au o serie de proprietăți (capacitate de lubrifiere, reologie, valori optime de izolare electrică și capacitate de biodegradabilitate microbială) care le conferă o poziție aparte între fluidele care asigură funcționarea corespunzătoare a dispozitivelor mecanice [178].

Lubrifianții biodegradabili presupun folosirea unor compoziții de lubrifiere care se bazează pe un ulei de bază biodegradabil, precum un ester de polioli sau de polialchilen glicol, un îngroșător pe bază de sulfonat de calciu și o fosfolipidă de proveniență naturală drept aditiv antiuzură (precum lecitina) și care au o greutate specifică mai mare de 1,0 la $15,6^{\circ}\text{C}$ (60°F) pentru aplicații marine. Agentul de îngroșare poate fi un acid alchil benzen sulfonic linear, acid acetic și acid 12-hidroxi stearic, și carbonat de calciu ca lubrifiant film solid. Lubrifiantul se scufundă atunci

când este dispersat în apă evitând formarea unei suprafețe lucioase și se biodegradează atunci când este scufundat ceea ce înseamnă că se instituie drept un lubrifiant prietenos pentru mediul înconjurător [179]. Ca observație putem spune că acest brevet prezintă într-o oarecare măsură, o compoziție revendicată într-un alt brevet al acelorași autori, citat la poziția [162].

Un lubrifiant biodegradabil de penetrare este compus din următoarele componente:

- cel puțin o trigliceridă cu formula (I) în care R^1 , R^2 și R^3 sunt lanțuri hidrocarbonate care conțin de la 7 - 23 atomi de carbon;



- un solvent organic ales dintre: (1) lactat de etil; (2) ester metilic ; (3) combinație între (1) și (2);
- un antioxidant;
- un inhibitor de coroziune.

În mod opțional lubrifiantul poate fi aditivat în continuare cu alte substanțe alese dintre:

- modificator de vâscozitate;
- inhibitor de uzură;
- un emulgator [180].

1.5.2. Esteri cu proprietăți de lubrifiant

Prepararea unor diesteri alifatici liniari pe bază de 3-(4'-metilciclohexil) butanol care posedă puncte de tulburare scăzute, constituie preocuparea unui studiu aplicativ [91]. Se prezintă obținerea unui diester alifatic precum di-3-(4'-metilciclohexil) butil adipatul care manifestă atât proprietăți de lubrifiant cât și de plastifiant pentru termoplaste. Sinteza unor esteri pe bază de pentaeritrită și acizi carboxilici de la C5 la C9 are ca obiectiv realizarea unor uleiuri de bază pentru agregate de refrigerare [92]. Materialele cu această destinație se obțin prin esterificarea unui amestec de alcooli și un amestec de acizi carboxilici, obținându-se în final un ester cu un indice de hidroxil de $\leq 5,0$ mg KOH/g, un indice de aciditate de $\leq 0,05$ mg KOH/g și o vâscozitate cinematică de 30-150 mm²/s la 40⁰C. Amestecul de alcooli se compune din 65-99,95% molar de pentaeritrită și 0,05-35% molar de dipentaeritrită; amestecul de acizi carboxilici se compune din 25-55% molar de acizi monocarboxilici C5-C8 și din 45-75% molar acid izononanoic care conține îndeosebi 88,5-99,95% molar acid 3,5,5 trimetilhexanoic. Compoziția lubrifiantă este potrivită în mod special pentru agregatele de refrigerare care folosesc derivați hidrofluoro carbonici fără clor.

Obținerea unor uleiuri lubrifiante de bază pentru agregate de refrigerare constituie o temă foarte interesantă. Astfel, uleiul de bază constă în principal din esteri sintetici preparați prin reacția pentaeritritei cu acizi grași saturați C4-C18 spre a se obține un ester care are un conținut de Na de ≤ 100 ppm și un conținut de cenușă de $\leq 0,02\%$ greutate. Uleiul prezintă o rezistență termică înaltă, valori înalte de lubrifiere și are grad redus de colorare [100].

Uleiurile de bază, esteri ai trimetilol propanului cu acizi grași (vâscozitate ≤ 9000 mPa.s la -40°C , punct de tulburare $\leq -40^{\circ}\text{C}$, nivel de volatilizare $\leq 35\%$ greutate după o încălzire la 180°C timp de 500 ore și indice de vâscozitate ≥ 130) manifestă o capacitate de lubrifiere excelentă îndeosebi la temperaturi joase [101].

Creșterea calităților uleiurilor lubrifiante se poate realiza și pe alte căi. Astfel, se afirmă că copolimerii de metacrilati respectiv de acrilati de alchil pot fi folosiți în sensul îmbunătățirii performanțelor uleiurilor de lubrifiere:

- a) îmbunătățirea proprietăților la temperaturi joase;
- b) sporirea compatibilității cu componentele de aditivare;
- c) îmbunătățirea indicelui de vâscozitate.

Compoziția unor astfel de copolimeri este următoarea: de la 10 până la 23% greutate acrilat sau metacrilat de alchil C3-C7, de la 77 până la 90% greutate metacrilat sau acrilat de alchil C12-C14 și de la 0 până la 6% greutate din cel puțin un acrilat sau metacrilat de alchil C16-C20 [181].

Uleiurile lubrifiante de bază, de natură sintetică, pot fi sintetizate din dialcooli și monoacizi [182]. Sunt folosiți în principal acizi monocarboxilici grași (în special acid n-octanoic) cu alcooli dihidroxilici a căror lungime variază între C2 și C36 (în special 2,4-dietil-1,5-pentandiol). Uleiurile astfel obținute au indicele de vâscozitate și fluiditatea la rece corespunzătoare, o stabilitate termică înaltă și calități de lubrifiere, fiind utile atât ca unsori cât și ca fluide hidraulice.

În cadrul unei lucrări poloneze sunt prezentate rezultatele obținute ca urmare a continuării studiului aferent sintezei și biosintezei de oligomeri de sebacați considerați ca uleiuri lubrifiante [183]. Sintezele s-au realizat prin perfectarea unei reacții de alcooliză a dimetil sebacatului cu neopentil glicol și cu 2-etil hexanol. Catalizatorul preferat folosit a fost metoxidul de sodiu. În cazul folosirii tehnicii de biosinteză, lipaza imobilizată a dat randamente înalte. Produsele astfel obținute au fost testate în calitate de aditivi pentru uleiurile total sintetice. Ele au determinat reducerea punctului de tulburare și au îmbunătățit semnificativ indicele de vâscozitate. S-a observat de asemenea o posibilă influență a acestor esteri asupra proprietăților de lubrifiere a recepturilor formulate de uleiuri [184]. Lubrifianții pe bază de polialchil eteri cu conținut de fluor cu structura generală de forma:



în care R = un rest de hidrocarbil alifatic, hidrocarbil aromatic

R_f = fluoropolieter cu o masă moleculară medie de 500-6000

pot fi folosiți în confecționarea benzilor magnetice de înregistrare. Se specifică, de asemenea, faptul că acest tip de lubrifiant poate fi folosit și la temperaturi joase [185].

Sinteza unui ulei lubrifiant pe bază de trimetilol hexan triheptil ester este descrisă într-o lucrare chineză [186]. S-au sintetizat o serie de trimetilol hexantriheptil esteri din trimetilol hexan în condițiile utilizării unui catalizator de tip acid fosfowolframic depus pe suport. Condițiile optime de esterificare au fost: timpul de reacție 120 minute; temperatura de reacție 220°C ; fracția de masă de catalizator 1,8%; raportul molar de heptanonă și trimetilol hexan 3,7/1,0. Conversia de esterificare a atins nivelul de 96% în situația atingerii condițiilor optime [186]. Stadiul cercetării în domeniul uleiurilor de lubrifiere pe bază de perfluoropolialchil eteri (PFPE) constituie un motiv de analiză. Se evaluează performanțele acestei clase de lubrifianți în condiții de vacuum, tehnica de evaluare a acestora, aspectele de fricțiune, posibilitățile de

reacție în condiții limită, degradarea termică și catalizată, aditivii antiuzură adecvați, precum și tipul de inhibitori ai degradării pentru perfluoropolialchileteri [187].

Uleiuri lubrifiante au fost obținute, de asemenea, din alcoolii polihidroxilici (trimetilol propanul, pentaeritrită, neopentil glicolul și derivații 2-alchil glicerinei) și amestecuri de acizi grași alifatici, liniari sau ramificați, saturați sau nesaturați care prezintă eterogenitate în lungimea lanțului în intervalul C2-C24 [188]. Esterii au următoarea structură:



unde R^1 și R^2 = resturi alifactice C3-C23, unul de forma C3-C9 iar celălalt C11-C23,
 R^3 și R^4 = H, lanț alifatic C1-C4, sau un alt ester de forma $-(CH_2)_x-O-C:OR^5$,
 $X = 0-6$,
 R^5 = rest alifatic C3-C23.

Sunt descrise de asemenea metodele de îmbunătățire a proprietăților uleiurilor vegetale prin tehnică de transesterificare [188].

Uleiuri de bază cu vâscozitate înaltă din clasa esterilor sintetici au fost preparați prin esterificarea unor polioli neopentilici cu acizi carboxilici liniari și ramificați [189]. Astfel, uleiuri de bază sintetice cu vâscozitate înaltă s-au preparat prin esterificarea unui polioli de tip neopentilic cu un acid monocarboxilic liniar de lungime C4-C10 și un acid monocarboxilic ramificat de lungime C5-C10, asigurând un exces de grupe hidroxilice, spre a forma un semiester, reacția fiind urmată de neutralizarea catalizatorului acid și de reacția esterilor cu un supliment de acizi monocarboxilici liniari și ramificați. Esterii sintetici astfel realizați prezintă o vâscozitate de 68-400 cSt la 40°C. S-au folosit pentaeritrită, trimetilol propanul, trimetilol etanol și neopentil glicolul. Uleiurile lubrifiante care se pot forma folosind aceste uleiuri de bază manifestă o miscibilitate satisfăcătoare cu materialele de refrigerare standard înalt sau total fluorurate [189].

Uleiuri de lubrifiere sintetice, au fost obținute din polialfaolefine hidrogenate, esteri și diesteri și copolimer etilenă-propilenă, respectiv:

- 1) copolimer decenă-dodecenă hidrogenat (ca polialfaolefină);
- 2) diizodecil adipat (ca dieter);
- 3) fenoxizi de calciu și sulfonați de calciu drept agent de bază. În plus, uleiurile de bază de lubrifiere pot încorpora 12-15% volum dintr-un pachet de aditivi care conțin astfel de aditivi precum polibutene, fenolați și sulfați de calciu, dialchil ditiiofosfați de zinc, agenți antispumare și ditiocarbamați de molibden într-un ulei diluant [190].

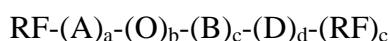
În literatura ultimilor ani se analizează efectul structurii chimice asupra fricțiunii și uzurii.

Prima parte a acestui studiu se referă la fluidele pe bază de esteri sintetici [191]. Studiul efectului structurii diferitelor materii prime de bază de tip ester se realizează pe baza rezultatelor testului de uzură la mașina cu 4 bile care măsoară atât uzura cât și fricțiunea. S-au evaluat o serie de esteri care au avut structuri chimice diferite a alcoolilor (glicolul, trimetilol propanul și pentaeritrită) respectiv a acizilor (liniari sau ramificați cu diferite a lanțului) folosiți la sinteza lui. Au fost investigați, de asemenea, diferiți aditivi pentru a determina interacțiunea acestora cu fluidele de bază. S-au observat diferențe semnificative în regimul de lubrifiere limită, funcție de structura chimică [191].

O a doua parte a acestui studiu a luat în considerare uleiurile vegetale și esterii acizilor grași [192]. S-au examinat trei uleiuri vegetale (uleiul de jojoba, de porumb și de ricin) și unii esteri sintetici (tetraoleatul de pentaeritrită și trioleatul de trimetilol propan) Aceștia au arătat o comportare la uzură mai bună decât în cazul aditivării, care nu le-a sporit performanțele. Prin analiză de regresie s-a stabilit o corelare între efectele structurii chimice și rezultatele testelor de fricțiune și uzură. Uleiurile vegetale polinesaturate aditate au valori mai înalte pentru fricțiune și uzură. Grupele hidroxilice pendante ale uleiului de ricin nu au afectat interacțiunea cu aditivii. În final s-a constatat că comportamentul la uzură a fost afectat de ramificarea lanțului și de lungimea părții acide din ester [192].

Uleiurile lubrifiante adecvate pentru rulmenți cu role sunt constituite dintr-un ulei de bază de tip ester prin reacția unui acid monocarboxilic C7-16 cu un alcool monohidroxilic C8-16. Esterul are o masă moleculară de ≥ 300 , și o vâscozitate cinematică de 5,0-1000 mm²/s, respectiv de 5,0-500 mm²/s la 40°C. Aceste uleiuri lubrifiante au o bună stabilitate, rezistență termică, capacitate de lubrifiere și fluiditate la temperaturi joase [193].

Lubrifianti parțial fluorurați pentru suprafețe solide (schiuri) au formula:



unde RF = radical perfluorurat cu formula F(CF₂)_n,

n = de la 1 la 20,

A = alchilenă C1-C30 (de preferință o alchilenă C1-C18),

B = arilenă cu 6 până la 14 atomi de carbon sau o hidrocarbură policiclică sau monociclică saturată sau nesaturată având 3 până la 30 atomi de carbon, de preferință între 3 și 18 atomi de carbon,

D = H sau un alchil C1-C30, de preferință un alchil C1-C18,

a = 0 sau 1,

b, c și d = 0, 1 sau 2,

e = 0 sau 1 cu condiția ca b și c să nu reprezinte simultan zero [194].

Uleiurile de lubrifiere pentru motoarele cu combustie internă [195] conțin un ulei de bază (un ulei mineral și/sau un ulei sintetic - un ester al acidului boric) cu aproximație de 0,001 până la 0,5% de masă luând în considerare elementul lor și un antioxidant fără cenușă în cantitate de 0,01 până la 5% de masă (ambele procentaje referindu-se la cantitatea totală a compoziției, în care nu se găsește o sare metalică a acidului diti fosforic și are un conținut de sulf de 0,2% de masă sau mai puțin).

Compoziția de ulei de lubrifiere este excelentă:

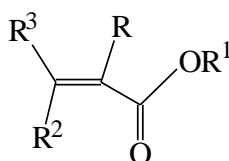
- își păstrează indicele de bază;
- prezintă capacitate de curățare la temperaturi înalte;
- previne uzura ridicătorului de camă;
- nu conține aditivi antiuzură care să aibe în compoziție fosfor și/sau sulf [195].

1.5.3. Uleiuri, unsoari, lubrifianti, aditivi cu proprietăți superioare

În prezent se constată existența unui mare număr de brevete, respectiv de cereri de patente, din toate clasele de lubrifianti produși și comercializați în momentul de față. Astfel, într-un brevet chinez [196] este prezentat modul în care a fost produsă unsoarea pentru rulmenții de rostogolire, respectiv adăugarea de ditiocarbamat de

bismut (BiDTC) la o unsoare ureică, care conține ca ulei lubrifiant de bază, un ulei sintetic (polialfaolefină sau difenil eter) și un agent de îngroșare, alternativ o unsoare cu conținut de fluor (un ulei sintetic cu conținut de fluor și ca agent de îngroșare politetrafluoretilenă). Unsoarea asigură formarea unui film de suprafață atât pe interiorul cât și pe exteriorul rolor rulmentului. În consecință, acest tip de unsoare asigură funcționarea rulmentului pe perioade îndelungate de timp chiar în condiții severe de lucru, precum ar fi viteză de rotație mare, temperatură înaltă și încărcare grea. Pe lângă acestea, compoziția propusă are o agresivitate redusă față de corpul uman și un efect minor asupra mediului înconjurător.

Un ulei lubrifiant cu proprietăți bune de fricțiune conține un ulei lubrifiant și cel puțin un aditiv, care are proprietăți de reducere a fricțiunii, care este un copolimer bloc ce conține segmente hidrofobe și segmente polare. Segmentele hidrofobe se obțin prin polimerizarea unui amestec de monomer care conține între 0 și 40% greutate, un ester nesaturat de tip:



unde R = hidrogen sau metil,

R¹ = un radical liniar sau ramificat care conține între 1 și 5 atomi de carbon,

R² și R³ = hidrogen sau o grupare cu formula –COOR¹ unde R¹ reprezintă hidrogen sau o grupă alchilică conținând între 1 și 5 atomi de carbon [197].

Realizarea unei compoziții de lubrifiere pentru uleiuri care suportă încărcări mari, presupune obținerea unui amestec format dintr-un compus neutru alchilic cu conținut de fosfor și un agent adjuvant cu sulf. Compusul neutru alchilic cu conținut de fosfor este ales între fosfați neutri de alchil și alcoialchil, fosfonați, fosfinați și fosfiți (fosfatul de triizobutil, fosfatul de tributoxietil și dioctil octil fosfonatul). Agenții purtători cu sulf sunt esterii acizilor grași și polisulfurile de dialchil. Uleiurile pot fi utilizate drept fluide pentru prelucrarea metalelor, uleiuri de angrenaje, uleiuri de turbine de presiune extremă și uleiuri hidraulice [198].

Uleiurile lubrifiante de natură sintetică se pot obține și din amestecuri de alcooli compuse din 65-99,95% (procente molare) pentaeritritol și 0,05-35% (procente molare) dipentaeritritol, cu amestecuri de acizi carboxilici compuse din 25-55% (procente molare) acid monocarboxilic cu 5-8 atomi de carbon și 45-75 % (procente molare) acid isononanoic. Esterul obținut are un indice de hidroxil ≤ 5,0 mg KOH / g și un indice de aciditate ≤ 0,05 mg KOH / g, respectiv o vâscozitate cinematică de 30-150 mm²/s la 40⁰C [90]. Produsul are aplicații în industria frigorifică care folosește hidrofluorocarburi fără clor [92].

Un lubrifiant care asigură emisii poluante reduse (de la 0% până la 1,2% greutate cenușă, de la circa 0,1% până la 0,5% greutate sulf; de la circa 0,02% la circa 0,1% greutate fosfor) ale motoarelor diesel și care conferă o protecție corozivă îmbunătățită este descris în [199].

O compoziție complexă de polimeri folosită pentru producerea de unsori, este raportată de cercetători ai firmei Lubrizol. Astfel, compoziția pentru unsori conține:

a) un polimer realizat din:

- cel puțin un ester de acid carboxilic α - β nesaturat și care conține o grupă alchilică cu circa 10 până la 20 atomi de carbon;
- cel puțin un ester de acid carboxilic α - β nesaturat care conține o grupă alchil cu circa 4 până la circa 11 atomi de carbon diferit de monomerul descris mai sus;
- cel puțin o anhidridă de acid dicarboxilic nesaturat sau derivați ai acesteia;
- opțional cel puțin un ester de acid carboxilic α - β nesaturat care conține o grupă alchilică de circa 1 până la 3 atomi de carbon;
- opțional cel puțin o amină non-monomerică cu funcționalitate primară, funcționalitate secundară sau de amestecuri ale acestora;

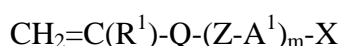
b) aditivi performanți;

c) cel puțin un agent de îngroșare

d) un ulei cu vâscozitate de lubrifiere.

Invenția descrie modul de preparare a compoziției și de utilizare a acesteia pentru obținerea de unsori [200].

Realizarea unui corector de fricțiune, agent de reglare pentru uleiurile de lubrifiere și pentru compozițiile de uleiuri lubrifiante, are la bază un copolimer (A), având o masă moleculară medie de 3000 sau mai mult, solubil în ulei, al cărui lanț conține cel puțin o unitate de monomer (a) de tipul:

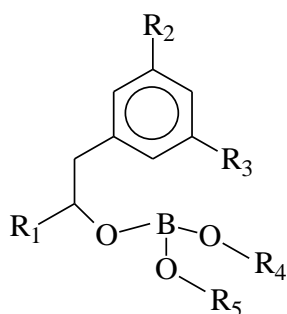


și cel puțin o unitate de monomer (b) de tipul:

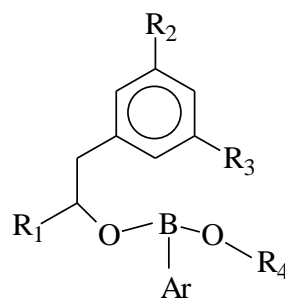


O compoziție de modificator de fricțiune conținând copolimerul (A) mai cuprinde un diluant și alți aditivi; un ulei de lubrifiere conține un ulei de bază și modificatorul de fricțiune de mai sus sau o compoziție de modificator de fricțiune. Aceste materiale asigură un efect excelent de reglare a fricțiunii și sunt capabile să reducă șocurile de transmisie; în plus prezintă o rezistență la uzură excelentă [201].

Noi aditivi pentru lubrifiante au fost obținuți de CIBA (Elveția), folosind compuși de tip borat și boronat - formulele (I) și (II):



(I)



(II)

unde R_1 , R_2 și R_3 sunt independent: hidrogen, lanț alchilic normal sau ramificat cu 1 până la 24 atomi de carbon, lanț alchenil normal sau ramificat de 2 până la 24 atomi de carbon, cicloalchil cu 5 până la 12 atomi de carbon, aril cu 6 până la 10 atomi de carbon, aralchil cu 7 până la 15 atomi de carbon;

Ar este un aril substituit sau nesubstituit cu 6 până la 10 atomi de carbon;

R_4 și R_5 și pot fi hidroxifenil sau hidroxifenil alchilat, sau R_4 și R_5 împreună cu grupa $-\text{OBO}-$ formează un ciclu nesubstituit cu 5 sau 6 membri.

Compușii sunt eficienți ca aditivi antiuzură, de presiune extremă și ca agenți de modificare a fricțiunii pentru uleiuri lubrifiante și combustibili [202].

Aditivi pentru uleiurile lubrifiante cu capacitate de a îmbunătăți indicele de vâscozitate și stabilitatea la eforturi de forfecare au fost propuși de firma Mitsui. Compozițiile de uleiuri de lubrifiere care conțin acest aditiv au indice de vâscozitate și stabilitate la forfecare excelente. Aditivul conține un copolimer statistic de etilenă-alfaolefină cu următoarele proprietăți:

- 1) este un copolimer al etilenei cu cel puțin o alfa-olefină cu 3 până la 20 atomi de carbon și care conține cantități de cel puțin 10-75% molare unități constitutive derivate de la etilenă și respectiv 20-80% molare unități constitutive derivate alfa-olefine;
- 2) vâscozitatea cinematică la 100⁰C se plasează în intervalul de 500 până la 1000000 mm²/s;
- 3) vâscozitatea intrinsecă $[\eta]$ se plasează în intervalul de la 0,15 la 1,0 dl/g;
- 4) indicele de polidispersitate (M_w / M_n) măsurat prin cromatografie de gel permeabil (GPC) nu este mai mare de 4;
- 5) masa moleculară medie numerică se plasează în intervalul de la 5000 până la 30000 [203].

Un aditiv pentru ulei de lubrifiere este compus dintr-un ulei de bază (pentru uleiuri de lubrifiere) și salicilat de metal alcalin sau alcalino-pământos având grupe hidrocarbonate (C1-40) în pozițiile lui 3 și 5, o sare (per-) bazică a acestuia (A) și un agent de curățare a metalului, altul decât agenții de curățare de tip salicilic, (B). Atât aditivul propus cât și compozițiile de uleiuri lubrifiante prezintă o stabilitate excelentă la depozitare (fără precipitare) [204].

O compoziție de fluide funcționale utilă în realizarea de fluide hidraulice și de uleiuri de angrenaje, se bazează pe un polioialchilen glicol obținut prin adiționarea la un alcool a unui amestec de alchilen oxizi (preponderent etilenoxid). Fluidele rezultate au o capacitate bună de lubrifiere, stabilitate și au o solubilitate în apă care evită formarea unei pelicule lucioase la suprafața acesteia [205].

Aditivii de tip silani sunt potriviți pentru lubrifianți și carburanți, în special ca aditivi antiuzură și aditivi pentru presiuni extreme. Aceștia pot înlocui parțial sau total dialchil ditiofosfații de zinc care sunt folosiți în mod curent [206].

Se descrie realizarea unei combinații de aditivi în care se manifestă un efect sinergetic, combinație care asigură compozițiilor de lubrifiere o mare capacitate de portanță și efect de inhibare a coroziunii, respectiv stabilitate oxidativă. Compoziția de lubrifiere conține majoritar un ulei de bază de tip ester alifatic obținut prin reacția pentaeritritei cu un acid carboxilic organic. Compoziția de lubrifiere mai conține acid 3-(di-isobutoxi tiofosfonil sulfanil)-2-metil propionic (DITMPA) drept aditiv în cantitate de aproximativ 0,01 până la 0,40% greutate și un pasivator de metal galben în cantitate de 0,01 până la 0,40% greutate. Capacitatea de portanță sporită și stabilitatea la oxidare/coroziune se atinge fără afectarea celorlalte proprietăți ale lubrifiantului [207].

Realizarea de fluide de lubrifiere cu eficiență energetică sporită și cu durabilitate înaltă constituie tema unui brevet al firmei Exxon Mobil [208]. Sunt descrise noi compoziții de lubrifiere, compoziții de lubrifiere a angrenajelor automotiv și de fluide utile în prepararea de lubrifianți finisați de angrenaje automotiv precum și metodele de preparare a acestora. Compozițiile noi de lubrifiere propuse conțin un fluid de vâscozitate înaltă amestecat cu un fluid de vâscozitate joasă, amestecul rezultat având în final un indice de vâscozitate mai mare sau egal cu

175. Fluidul de vâscozitate înaltă este o polialfaolefină iar fluidul de vâscozitate joasă o hidrocarbură sintetică [208].

Prin polimerizare radicalică cu transfer de atom se prepară un copolimer bloc având capete de lanț cu structură modificată prin introducerea unor grupe funcționale specifice unui lubrifianț sau unui aditiv pentru polimeri. Aceste grupe sunt caracteristice unor antioxidanți, dezactivatori de metale, aditivi de antiuzură și de presiune extremă și de inhibitori de coroziune. Brevetul descrie de asemenea, o compoziție de acest tip capabilă să reziste la degradare oxidativă, termică sau indusă de lumină, proprietăți specifice lubrifianților sau polimerilor [209].

1.6. Metode de evaluare a lubrifianților pentru poli(clorura de vinil)

În prelucrarea materialelor plastice, lubrifierea este o operație complexă, care este dificil de tratat unitar. Dacă se consideră doar prelucrarea PVC-ului, diversitatea auxiliarelor, fiecare cu influența sa asupra prelucrabilității, permite înțelegerea complexității și dificultății alegerii unei metode pentru evaluarea influenței lubrifianțului, cu atât mai mult cu cât PVC-ul este un polimer cu un domeniu de prelucrare restrictiv, datorită apropierii de limita de descompunere.

Lubrifianții sunt substanțe care utilizate în cantități mici pot influența vâscozitatea aparentă a topiturilor, modificând, pentru anumite condiții date, efortul de forfecare și, implicit, prelucrabilitatea amestecului.

Trebuie subliniat faptul că lubrifierea este condiționată de modul de preparare a amestecului respectiv, gradul de amestecare, temperatura și felul în care se face amestecarea (malaxare, amestecare de dispersie, etc.) [210].

Lubrifianții se clasifică în două categorii: interni și externi. Lubrifianții interni acționează în special pentru reducerea frecării interne (intermoleculare) din masa de polimer. Aceștia au o anumită afinitate pentru polimer, datorată prezenței de grupe polare în structura lubrifianțului [211]. Lubrifianții externi au o acțiune preponderentă de lubrifiere între polimer și părțile în mișcare ale utilajelor de prelucrare, fiind în general mai puțin compatibili cu polimerul.

De regulă, lubrifianții sunt folosiți în amestecuri cu alți ingrediente specifici, care contribuie la realizarea lubrifierii. Acești ingrediente nu constituie o clasă restrânsă de substanțe, o serie întregă de alți aditivi posedând calități de lubrifiere: stabilizatori (de exemplu stearatul de plumb), unii plastifianți și antistatizanți, etc.

Alegerea lubrifianțului adecvat fiecărui caz în parte este dificilă. Interacțiunile complexe îngreunează alegerea, mai ales că mecanismul intim al lubrifierii este încă puțin cunoscut. La aceasta se mai adaugă și faptul că, la rândul lor, ceilalți aditivi influențează lubrifierea și ca urmare, un efect cumulat diferit de cel dat de fiecare aditiv în parte, astfel încât proprietățile conferite de un anumit amestec nu sunt în general valabile [212-213].

Printre metodele de caracterizare a efectului de lubrifiere descrise în literatura de specialitate se amintesc: testarea pe plastograful Brabender, determinarea indicelui de curgere, extruderea și testul pe valț [214-216].

Testarea pe plastograful Brabender constă în înregistrarea cuplului de malaxare în condiții de turație și temperatură cunoscute, într-o cuvă cu rotoare de forță determinată. Metoda descrisă, printre alții, de van Veersen [217] constă în testarea pe plastograful Brabender în următoarele condiții:

- domeniu = 5, fără încărcare;
- turație = 30 rot/min;
- temperatură = 150°C.

Amestecul este formată din:

- PVC, K = 64, 100 părți;
- stabilizator, 2 părți;
- lubrifianț, 0,5 - 2 părți.

Acesta se amestecă în prealabil 30 min., materialul fiind încălzit la 100°C. Din amestecul astfel obținut, după răcire, se scot 27 g și se încarcă în cuva plastografului, trasându-se curba cuplu – timp în condițiile arătate. Din curba trasată, se determină cuplul minim în timpul gelifierii și timpul de gelifiere, așa cum se indică în figura 1.6.

Valoarea cuplului minim în timpul gelifierii se consideră a fi în funcție de capacitatea de lubrifiere a produsului testat. O valoare mică a cuplului indică o capacitate bună de lubrifiere a produsului.

Metoda extruderii constă în determinarea curgerii unui amestec în topitură cu un microextruder montat pe plastografal Brabender. Amestecul supus testării se extrude în prealabil sub formă de fir, din care se taie granule, cu care se alimentează cuva extruderului. Principiul metodei constă în cântărirea cantității de material extrudat în unitatea de timp, pentru o anumită viteză de rotație a melcului și un domeniu de temperatură stabilit. Cu cât cantitatea de material extrudat în unitatea de timp este mai mare, cu atât lubrifierea este mai bună. Metoda are un caracter relativ, permițând compararea în condiții date a diversilor lubrifianți.

Indicele de curgere [218] se determină cu ajutorul unui aparat, care constă dintr-un cilindru de oțel vertical, prevăzut cu încălzire și izolație termică, cu lungimea de 115 mm și diametrul interior de 9,5-10 mm. În interiorul cilindrului glisează un piston cu tijă, care permite încărcarea pistonului cu o anumită forță. La partea inferioară a cilindrului se montează o filieră.

Metoda se bazează pe determinarea cantității, în grame, de material extrudat prin filieră, în condiții de timp, temperatură și sarcină precizate. Rezultatele obținute cu această metodă nu corespund întotdeauna comportării materialelor din utilizările industriale deoarece forțele de forfecare sunt altele decât cele apărute în condiții reale de prelucrare.

Testul pe valț [219] constă în determinarea timpului de prindere pe valț a unei folii obținute după următoarea receptură:

- PVC K = 60, 100 părți;
- stabilizator de staniu, 1,5 părți;
- lubrifianț, 0,5 - 3 părți.

S-a lucrat cu un valț tip Berstorff, având lungimea cilindrilor de 350 mm și diametrul cilindrilor de 150 mm. Condițiile de lucru sunt:

- raport de fricțiune = 1:1,2;
- distanța între cilindri = 1 mm;
- temperatura cilindrilor = 180°C.

Timpul până când folia de PVC se lipește de cilindrii valțului variază în funcție de cantitatea și tipul lubrifianțului, putând constitui o măsură pentru capacitatea de lubrifiere.

În general, topiturile de materiale plastice au o comportare la curgere specifică polimerului care se află la bază. Cu ajutorul unor caracteristici determinate, cum ar fi: viteza de evacuare, temperatura mare în timpul prelucrării, cuplul agregatului de prelucrare, această comportare la curgere se poate exprima numeric.

Dacă în masa polimerului se adaugă lubrifianțul și ceilalți ingredienți, se modifică valorile obținute anterior. Schimbarea valorilor poate fi considerată ca o măsură pentru aprecierea acțiunii de lubrifiere. Deși aceste valori nu permit o

apreciere general valabilă a lubrifierii, ele permit totuși o apreciere practică a eficienței ei.

Bötner și Rosenthal [220] au folosit noțiunea de cifră de lubrifiere pentru studiul comparativ al compoundurilor, propunând următoarea formulă de calcul:

$$c_L = \frac{1000 E}{T m_D}$$

unde c_L = cifra de lubrifiere,

E = cantitatea totală de ingrediente exprimată ca procente față de cantitatea de PVC,

m_D = cuplul minim, Kg.m,

T = temperatura masei de polimer, °C.

Această formulă poate fi aplicată cu bune rezultate nu numai la studiul compoundurilor, ci și al lubrifianților ca atare, cu condiția ca restul ingredientilor să rămână neschimbați ca proporție și tip.

În încercările efectuate au fost testați o serie de lubrifianți din import, precum și câțiva lubrifianți de producție proprie, de tip Lustim. Testarea s-a efectuat pe un plastograf Brabender tip 3S, urmând metoda descrisă de van Veersen [217]. Aparatul a avut montată o cuvă de 30 cm³ și s-a lucrat în următoarele condiții:

- domeniu = 5, fără încărcare;
- turație = 30 rot/min;
- temperatură = 160°C.

Amestecul supus încercărilor s-a realizat după următoarea rețetă:

- PVC Kw = 64, 100 părți;
- sulfat tribazic de plumb, 2 părți;
- lubrifiant, 1, 1,5, 2 părți.

Trebuie remarcat faptul că s-au folosit cantități de lubrifiant mai mari decât cele folosite practic în rețeturi, pentru a se pune în evidență mai bine influența tipului de lubrifiant.

Omogenizarea amestecului s-a făcut într-o capsulă de porțelan, din cantitatea totală cântărindu-se o probă de 30 g, cu care s-a alimentat cuva aparatului. În condițiile arătate, s-a înregistrat curba cuplu – timp (fig. 1.2-1.5), din care conform metodei descrise anterior [217], s-a determinat cuplul minim în unități plastometrice (UPa), fiind transformat apoi în kg.m (transformarea în SI: 1 N.m = 0,005 UPa). Conform formulei adoptate [220], s-a calculat cifra de lubrifiere pentru fiecare rețetură în parte. Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 1.2 și figurile 1.7, 1.8 și 1.9.

Pentru exemplificare se prezintă un model de calcul. Fie rețetura:

- PVC Kw = 64, 100 părți;
- stabilizator, 2 părți;
- lubrifiant, 2 părți.

Din tabelul 1.2 reiese cuplul minim obținut, 420 UPa (unități plastometrice), sau, transformat în kg.m, și anume $420/200 = 2,1$ kg.m. Cantitatea de ingrediente în procente este: 2% stabilizator + 2% lubrifiant = 4%. Temperatura de lucru a fost de 160°C. Înlocuind în formulă rezultă:

$$C_L = 1000 \cdot 4 / 160 \cdot 2,1 = 11,9$$

Tabelul 1.2. Cuplul minim, timpul de gelifiere și cifra de lubrifiere pentru uiii lubrifianți, în funcție de concentrație

Nr. crt.	Lubrifiant	Cuplul minim, UPa			Timp de gelifiere			Cifra de lubrifiere		
		% lubrifiant			% lubrifiant			% lubrifiant		
		1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2
1	Tip A	600	460	420	2	2,5	3	6,25	9,51	11,9
2	Tip B	460	400	320	2,5	4	4,5	8,15	10,93	15,62
3	Tip C	600	320	320	1	1,5	4,5	6,25	8,41	15,62
4	Tip D	280	160	160	8	>15	>15	13,39	27,3	31,25
5	Tip E	200	180	160	>15	>15	>15	18,75	24,3	31,25
6	Tip F	260	220	200	10	15,5	32	14,42	19,88	25
7	Lustim 01	620	520	400	2	2	3	6,04	8,41	12,5
8	Lustim 02	500	400	320	3	3,5	4,5	7,5	10,9	15,62
9	Lustim 011	540	520	500	3	2	2	6,94	8,41	10
10	Lustim OPE 2	440	340	300	3,5	4,5	5,5	8,7	11	15,62
11	LustimS1	420	380	320	3	3,5	4,5	8,93	11,52	15,62
12	Lustim SPE 3	300	200	180	14,5	>15	>15	12,5	21,8	27,77

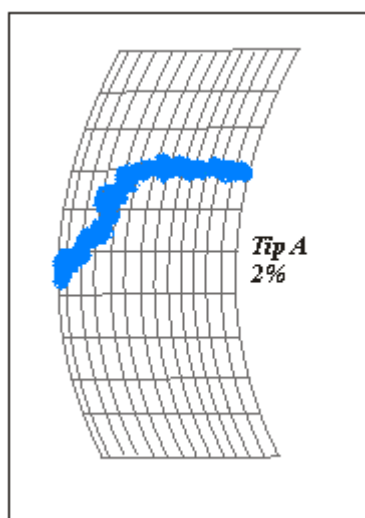


Fig. 1.2. Curba Brabender (cuplu-timp) pentru lubrifiant tip A

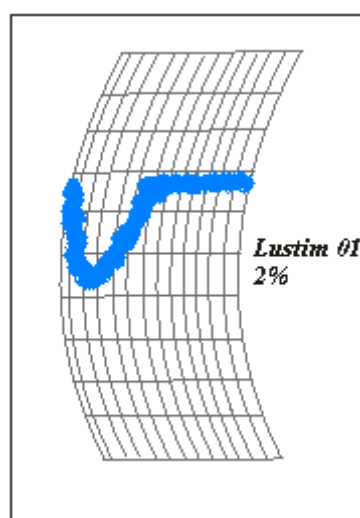


Fig. 1.3. Curba Brabender (cuplu-timp) pentru Lustim 01

În general, cifrele de lubrifiere sunt cuprinse între 5 și 25. Valori mai mari de 25 indică un efect de supralubrifiere, când PVC-ul nu gelifiază. Ținând cont de valoarea cifrei de lubrifiere și a timpului de gelifiere, se pot trage concluzii asupra tipului de lubrifiant testat. În general, o valoare mică a cuplului minim și un timp de gelifiere mare (peste 15 min) ar putea indica un lubrifiant cu acțiune preponderent externă, iar un cuplu minim relativ mic și un timp de gelifiere mic (sub 10 min) ar putea indica un lubrifiant cu acțiune preponderent internă.

Urmărind rezultatele prezentate în tabelul 1.2 și figurile 1.7, 1.8 și 1.9, se pot trage o serie de concluzii asupra lubrifianților testați, fiind posibilă totodată și o comparare a performanțelor lor. Privind comparativ produsele similare: lubrifianț tip A cu Lustim 01 și lubrifianț tip B cu Lustim 02 (fig. 1.7), se observă că performanțele sunt similare la produsele înrudite, în ceea ce privește capacitatea de lubrifiere, curbele având o ascensiune aproape paralelă.

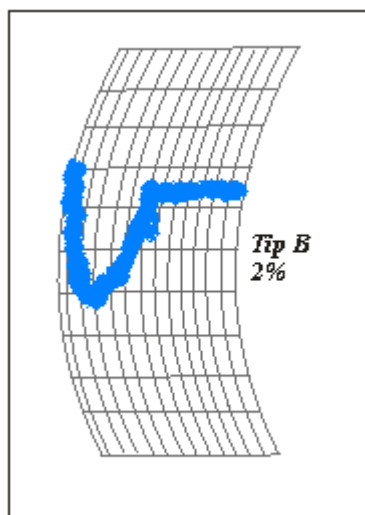


Fig. 1.4. Curba Brabender (cuplu-timp) pentru lubrifianț tip B

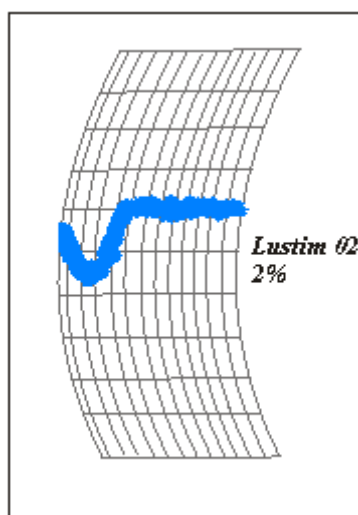


Fig. 1.5. Curba Brabender (cuplu-timp) pentru Lustim 02

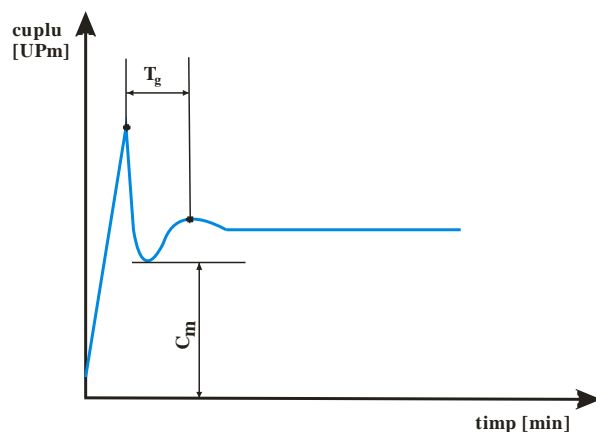


Fig. 1.6. Determinarea cuplului minim (C_m) și a timpului de gelifiere (T_g) dintr-o diagrama Brabender

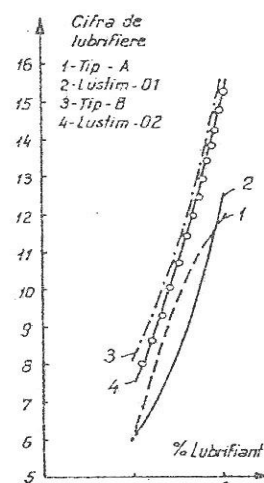


Fig. 1.7. Evoluția cifrei de lubrifiere la diverse concentrații pentru lubrifianții: tip A (Lustim 01) și tip B (Lustim 02)

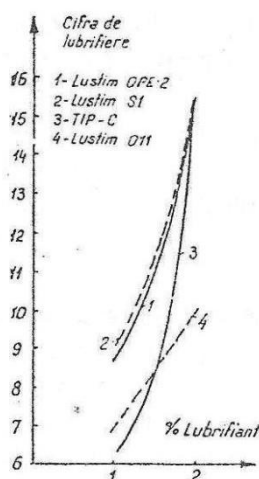


Fig. 1.8. Evoluția cifrei de lubrifiere la diverse concentrații pentru lubrifianții: Lustim OPE 2, Lustim S1, tip C și Lustim 011

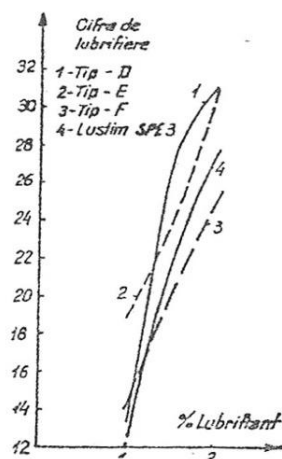


Fig. 1.9. Evoluția cifrei de lubrifiere la diverse concentrații pentru lubrifianții: tip D, tip E, tip F, și Lustim SPE 3

În cazul lubrifianților de tip Lustim OPE 2 și Lustim S1 (fig. 1.8), capacitatea de lubrifiere este comparabilă. Odată cu creșterea concentrației, lubrifianțul de tip C are o comportare superioară față de lubrifianțul de tip Lustim 011.

Din tabelul 1.2 și figura 1.9 se vede că lubrifianții de tip D, E, F și Lustim SPE 3 au performanțe ridicate, chiar în concentrații mici.

Din observațiile privind luciul materialului finit, capacitatea de sinergism cu stabilizatorii, compatibilitatea cu polimerul, destinația obiectului finit, tipul de prelucrare (utilajul folosit), este posibil, de cele mai multe ori, să se indice lubrifianțul cel mai potrivit pentru fiecare caz în parte, permițând totodată compararea mai riguroasă a diverselor tipuri de lubrifianți și furnizând informații asupra capacității de lubrifiere și a proporției optime în amestec a unui anumit lubrifianț. Compararea este posibilă indiferent de clasa de substanțe din care face parte lubrifianțul respectiv, fiind de un real folos în practica industrială pentru stabilirea și îmbunătățirea unei recepturi. Cu ajutorul metodei pot fi înlocuite anumite tipuri de lubrifianți cu alții similari sau pot fi decelate altele noi, cu proprietăți superioare [210].

1.7. Testarea lubrifianților pentru policlorura de vinil, cu ajutorul plastografului Brabender

Metodele de testare a efectului de lubrifiere [221] în amestecuri PVC – lubrifianț sunt destul de diverse, ele fiind descrise în detaliu în literatura de specialitate. Cele mai utilizate sunt totuși, măsurătorile reologice efectuate cu ajutorul plastografului de tip Brabender, în condiții de testare apropiate de cele din utilizări industriale.

Analiza datelor din literatură privind testarea cu plastografului Brabender a condus la următoarele concluzii: atât condițiile experimentale, cât și parametrii mășurați și calculați diferă de la autor la autor, făcând practic imposibilă compararea rezultatelor.

În tabelul 1.3 se prezintă condițiile experimentale după unii autori, găsite în literatura de specialitate.

Studiind datele din tabel, se pot face următoarele remarci:

- tipul de PVC este în majoritatea cazurilor de sort suspensie, dar valoarea Kw variază mult;
- tipul de stabilizator utilizat diferă da la caz la caz;
- cantitatea amestecului de testare încărcată efectiv în cuva aparatului variază între 27 și 36 g;
- temperatura de testare este cuprinsă între 110 și 180⁰C, în alte lucrări ajungând până la 210⁰C [223]. Nu se precizează dacă temperatura este cea efectivă, în masa materialului testat, sau cea de termostatare a aparatului;
- turația variază între 30 și 60 rot / min;
- cantitatea de stabilizator și lubrifianț utilizată variază semnificativ.

Tabelul 1.3. Condiții de lucru utilizate conform literaturii de specialitate

Nr. crt.	Compoziția amestecului				Cant. încărcată în cuvă, g	Temp. °C	Turație, rot. / min.	Indicație bibliogr.
	PVC Kw =	stabiliz. + plast.		lubrif.				
		tip	%	%				
1	54	a	2	0,5 - 3	27	150	30	[222]
2	70	b	2	0 - 2	32	150	30	[223]
		c	25					
		d	0,7					
3	58	e	1	1,5	36	180	45	[224]
		f	2					
4					30	110 -	60	[225]
5					32 - 34	160	-	[226]

Foarte diferit este și modul de preparare a amestecurilor supuse testării. În unele cazuri [222-227], se specifică utilizarea unor amestecătoare rapide, menținerea amestecului 30 min. în etuvă, la 100-120⁰C, urmată apoi de răcire în exicator. În marea majoritate a cazurilor nu se precizează modul de preparare a amestecurilor.

Parametrii mășurați și calculați sunt, de asemenea, mult diferiți. Din diagrama Brabender obținută experimental, conform figurii 1.10, se pot determina parametrii: t, t₁, t₂, t₃, M, M₁, M₂, M₃. Timpul de început a gelifierii este, după unii autori, t₁ [222], după alții t₂ [223-224].

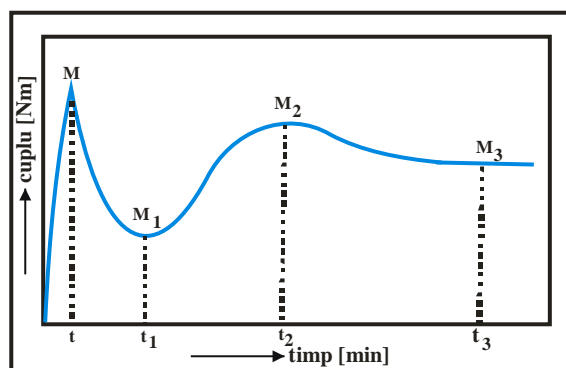


Fig. 1.10. Determinarea parametrilor într-o diagramă Brabender

Pentru cazul special al plastifianților și lubrifianților, s-a propus calcularea următoarelor mărimi:

- Müller [228]
 - capacitate de lubrifiere $L = M_2 / t_3$
 - coeficient de gelifiere $Q = M_2 / M_1$
 - factor de gelifiere $F = M_2^2 / M_1 \cdot t_3$
- Cernoch [224]
 - viteza de gelifiere $P = (M_2 - M_1) / (t_3 - t_2)$
- Bottner [220]
 - cifra de lubrifiere $C_L = E / M_1 \cdot T_{\min}$
 - în care:
 - E = suma ingredientilor, %;
 - T_{\min} = temperatura de malaxare la cuplul minim.

S-a lucrat cu un plastograf Brabender PL – 35, utilizând cuva de 30 cm³. Amestecarea s-a realizat fie direct într-un mojar, fie în cuva mare a plastografului (volum circa 650 cm³). Pentru o mai bună dispersare, lubrifianții lichizi au fost dizolvați în etanol, amestecați cu PVC și stabilizator, apoi amestecul a fost păstrat 24 ore la aer și, după aceea, 4 ore în etuvă, la 85 – 90⁰C. Drept catalizator a fost folosit sulfat tribazic de plumb, un produs cu un efect minim de lubrifiere.

Pentru stabilirea condițiilor concrete de lucru a fost testat inițial un lubrifiant predominant intern (monostearat de glicerină) și unul predominant extern (acid stearic), după care au fost testate și alte produse.

S-a lucrat la o temperatură de termostatare de 190⁰C, căreia i-a corespuns o temperatură la cuplul minim de 125 – 140⁰C.

S-a urmărit influența diverșilor factori asupra fenomenului de lubrifiere.

Experimentarea a fost efectuată cu PVC suspensie, de diferite valori Kw; la 100 părți PVC s-au adăugat 2 părți sulfat tribazic de plumb și nu s-a folosit lubrifiant. În cuva aparatului s-au introdus 32 g amestec de testare, la o turație a rotorilor de 30 rot/min. Diagramele Brabender cuplu-timp, pentru PVC de diverse valori Kw, se prezintă în figura 1.11.

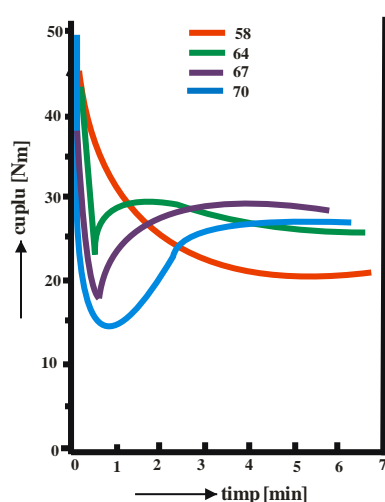


Fig. 1.11. Plastograme Brabender pentru diferite valori Kw

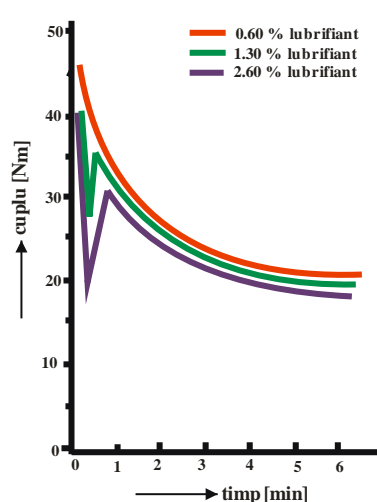


Fig. 1.12. Plastograme Brabender pentru PVC suspensie Kw = 58 cu diverse cantități de monostearat de glicerină

Din figură se poate observa că, exceptând PVC-ul cu $K_w = 58$, toate celelalte tipuri prezintă curbe Brabender asemănătoare celor obținute pe probe lubrifiate. În figurile 1.12, 1.13 și 1.14 se prezintă diagramele Brabender obținute pentru PVC de diverse valori K_w , cu procente variabile de monostearat de glicerină. Se poate observa că alura curbelor este nemodificată, înregistrându-se doar o scădere a cuplurilor odată cu creșterea procentului de lubrifiant.

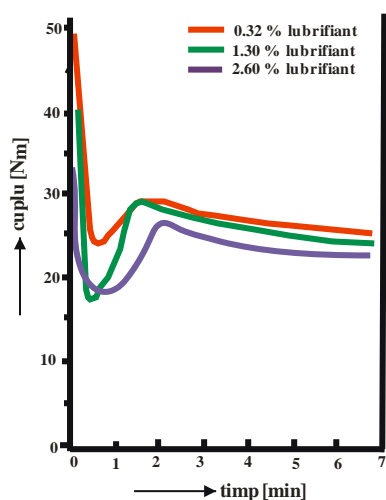


Fig. 1.13. Plastograme Brabender pentru PVC suspensie $K_w = 64$ cu diferite cantități de monostearat de glicerină

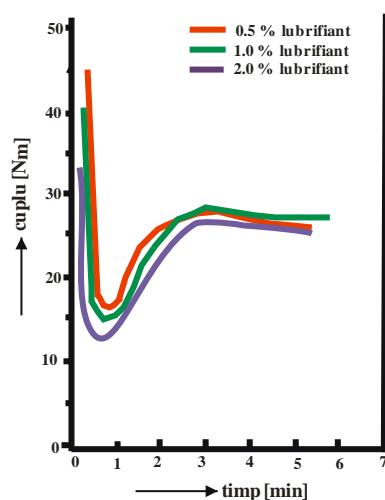


Fig. 1.14. Plastograme Brabender pentru PVC suspensie $K_w = 67$ cu diferite cantități de monostearat de glicerină

În figura 1.15 sunt prezentate curbele Brabender obținute pentru PVC cu $K_w = 58$, cu procente variabile de acid stearic. Este evidentă modificarea alurii curbei chiar la un adăug de numai 0,32% lubrifiant, modificare ce se accentuează cu creșterea cantității la lubrifiant.

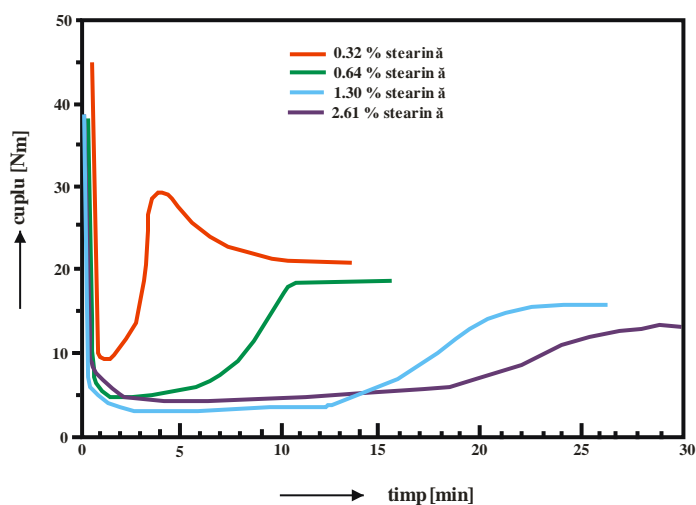


Fig. 1.15. Plastograme Brabender pentru PVC suspensie $K_w = 58$ cu diferite cantități de acid stearic

Valoarea cuplului minim este mai mică decât la amestecuri similare cu lubrifianț intern, observându-se o modificare nesemnificativă a acestuia cu creșterea cantității de lubrifianț. Timpul de gelifiere crește de la câteva minute în cazul lubrifianților interni, la 15-25 min. în cazul celor externi.

În figurile 1.16 și 1.17 se prezintă curbele Brabender pentru PVC cu $K_w = 64$ și $K_w = 67$, cu cantități variabile de acid stearic. Se poate observa modificarea alurii curbelor și creșterea timpilor de gelifiere cu creșterea cantității de lubrifianț.

Dacă convenim să numim „supralubrifiere” cazul în care timpul de gelifiere depășește 30 min., acest fenomen este mai evident în cazul unui PVC cu valoare K_w mai mare, chiar la conținuturi mai reduse de lubrifianț extern.

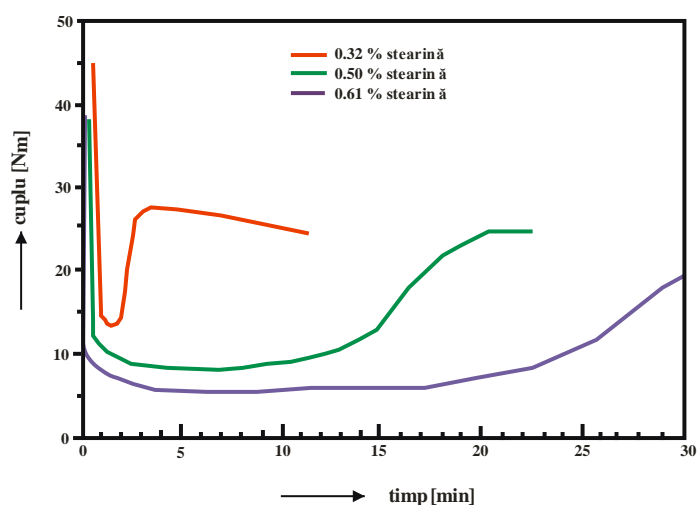


Fig. 1.16. Plastograme Brabender pentru PVC suspensie $K_w = 64$ cu diferite cantități de acid stearic

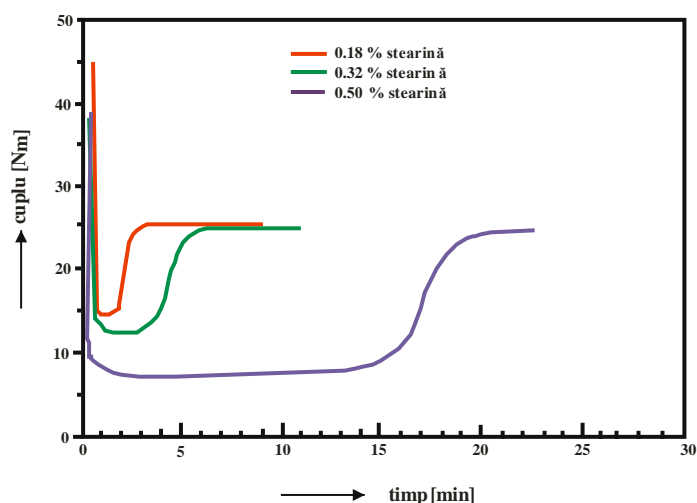


Fig. 1.17. Plastograme Brabender pentru PVC suspensie $K_w = 67$ cu diferite cantități de acid stearic

Influența turației rotorilor

Experimentările au fost efectuate pe o receptură conținând: 100 părți PVC suspensie Kw = 64 și Kw = 67, 2 părți monostearat de glicerină, 2 părți sulfat tribazic de plumb. Condițiile de înregistrare a curbelor Brabender au fost: temperatură 190°C, încărcare 32 g, lucrându-se la o turație variabilă [211]. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Influența turației asupra momentului minim și a timpului de gelifiere

Nr. crt.	Tip PVC Kw =	Turația, rot./min	Moment minim M ₁ , N.m	Timp de gelifiere, t ₃ , min
1	64	30	16,8	1,6
2	64	45	22,4	0,7
3	67	30	33,1	0,8
4	67	45	36,2	0,4

Se observă că odată cu creșterea turației rotorilor se produce o creștere semnificativă a cuplului minim și o scădere evidentă a timpului de gelifiere. Trebuie menționat faptul că rezultate similare s-au obținut și cu alți lubrifianți și stabilizatori.

Influența cantității încărcate

Cuva utilizată în toate cercetările a fost cea de 30 cm³ dar, după cum se vede din tabelul 1.5, cantitatea introdusă variază foarte mult. S-a urmărit influența cantității introduse de material testat asupra cuplului minim și a timpului de gelifiere, lucrându-se cu receptura: PVC suspensie Kw = 64 100 părți, monostearat de glicerină 2 părți, laurat de Ba/Cd 2 părți, epoxistearat de butil 2 părți. S-a operat la 190°C și o turație de 30 rot/min. Din curbele Brabender obținute s-au calculat cuplul minim și timpul de gelifiere, care se prezintă în tabelul 1.5.

Tabelul 1.5. Influența cantității amestecului încărcat

Nr. crt.	Cantitatea încărcată, g	Cuplul minim M ₁ , N.m	Timp de gelifiere, t ₃ , min
1	27	fără efect	fără efect
2	30	10,2	5,0
3	31	12,7	4,5
4	32	15,5	3,0

În tabelul 1.6 se prezintă aceleași date pentru receptura PVC suspensie cu Kw = 64, monostearat de glicerină 2 părți și sulfat tribazic de plumb 2 părți.

Tabelul 1.6. Influența cantității amestecului încărcat

Nr. crt.	Cantitatea încărcată, g	Cuplul minim M_1 , N.m	Timp de gelifiere, t_3 , min
1	30	8,15	4,3
2	32	14,80	1,6
3	32*	16,80	1,1

*Amestecul s-a realizat prin dizolvarea lubrifianului în etanol, conform metodei descrise.

În tabelele 1.5 și 1.6 este evidentă influența deosebită pe care o are cantitatea încărcată în cuva aparatului asupra cuplului minim și a timpului de gelifiere. Același lucru este evidențiat și de datele din tabelul 1.7, unde s-a lucrat cu PVC Kw = 67 [211].

Tabelul 1.7. Influența cantității amestecului încărcat

Nr. crt.	Cantitatea încărcată, g	Cuplul minim M_1 , N.m	Timp de gelifiere, t_3 , min
1	32	12,5	3,0
2	36	33,1	0,8

Influența tipului de lubrifiant

În tabelul 1.8 se prezintă rezultatele experimentelor efectuate cu PVC suspensie, Kw = 64 și Kw = 67, sulfat tribazic de plumb 2 părți și diverși lubrifianți 2 părți, la 190°C. În cuva aparatului s-au încărcat 32 g material la o turație de 30 rot/min. Așa cum era de așteptat, tipul de lubrifiant are o influență deosebită în determinările cu plastograful Brabender asupra cuplului minim și a tipului de gelifiere [211].

Tabelul 1.8. Influența tipului de lubrifiant

Nr. crt.	Tip PVC Kw =	Lubrifiant		Moment minim M_1 , N.m	Timp de gelifiere, t_3 , min
		tip	cantitate, g/100g PVC		
1	64	Monostearat de glicerină	0,64	19,5	1,1
2	64	Stearat de calciu	0,50	20,9	1,2
3	64	Loxiol VGS-891	0,50	18,2	1,6
4	64	Acid stearic	0,50	12,7	10,0
5	67	Monostearat de glicerină	2,0	12,5	2,5
6	67	Loxiol GH-3	2,0	11,9	3,5
7	67	Loxiol G-11	2,0	11,1	2,8
8	67	Loxiol G-40	2,0	10,1	4,3
9	67	Loxiol G-71	2,0	8,34	9,2
10	67	Loxiol G-72	2,0	8,21	8,8

Influența cantității și a tipului de stabilizator

Diagramele Brabender s-au înregistrat la 190°C, la 30 rot/min cantitatea încărcată fiind de 32 g.

Experimentările s-au efectuat cu următoarea rețetă: PVC suspensie de diferite valori Kw 100 părți, stabilizator 2 părți, monostearat de glicerină 2 părți. În tabelul 1.9 se prezintă rezultatele obținute cu PVC Kw = 64 și diverși stabilizatori, iar în tabelul 1.10 rezultatele obținute cu PVC de diverse valori Kw și cu cantități variabile de stabilizator.

Tabelul 1.9. Influența tipului de stabilizator (PVC suspensie Kw = 64)

Nr. crt.	Tip de stabilizator	Moment minim M_1 , N.m	Timp de gelifiere, t_3 , min
1	Sulfat tribazic de plumb	16,8	1,6
2	Irgastab 17 M	20,2	1,2
3	Laurat de Ba/Cd + epoxistearat de butil	15,5	3,0

Tabelul 1.10. Influența cantității de stabilizator (sulfat tribazic de plumb)

Nr. crt.	Tip PVC Kw =	Cantitate de stabilizator g/100 g PVC	Lubrifiant		Moment minim M_1 , N.m	Timp de gelifiere, t_3 , min
			tip	cantitate, g/100g PVC		
1	58	2	MSG	1,3	28,5	0,3
2	58	4	MSG	1,3	23,5	0,5
3	64	2	MSG	1,3	18,0	1,1
4	64	4	MSG	1,3	16,2	1,8
5	67	2	AS	0,33	12,3	5,0
6	67	4	AS	0,33	9,8	8,5

Observații: MSG = monostearat de glicerină; AS = acid stearic.

Lubrifiantii au fost intern – monostearat de glicerină și extern – acid stearic.

S-a putut constata o influență majoră a tipului și cantității de stabilizator utilizate asupra cuplului minim și a timpului de gelifiere [211].

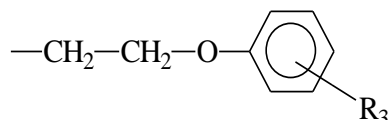
2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În cadrul acestei teze de doctorat s-a urmărit sinteza și caracterizarea unor esteri micști de tipul I și II, respectiv a unor amestecuri de astfel de esteri micști, și evaluarea acestora în vederea utilizării lor ca plastifianți și/sau lubrifianți:



unde: $R(CO)_x$ = rest trimelitic, piromelitic, citric, ftalic, sebacic și adipic;

R_1 = grupare de tipul

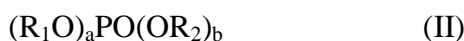


R_3 = H, o-sec butil sau p-nonil;

R_2 = metil, etil, n-propil, n-butil, n-hexil, 2-etil hexil, izodecil sau izotridecil;

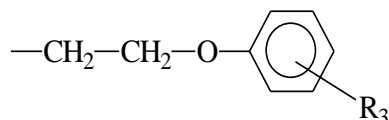
$x = 2, 3$ sau 4 ;

$y + z = x$.



unde: R_1 = n-butil, n-hexil, 2-etil hexil, izodecil sau izotridecil;

R_2 = grupare de tipul



R_3 = o-sec butil;

$a = 0, 1$ sau 2 ;

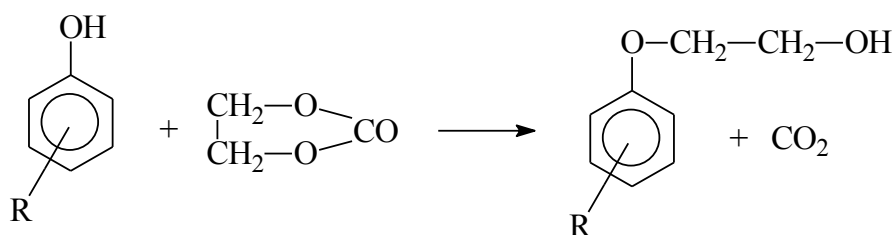
$b = 3 - a$.

2.1. Sinteza alcoolilor de tip alifatic-aromatic

Prin transformarea unui fenol într-un derivat cu o grupare hidroxilică de tip alcool devine posibilă prin implicarea derivatului în reacții de esterificare, reacții care sunt ușor de efectuat și controlat. Transformarea se realizează prin etoxilare [256] cu carbonat de etilenă (1,3 dioxolan-2-onă), metodă care prezintă o serie de avantaje comparativ cu cele bazate pe oxid de etilenă sau etilen clorhidrină:

- carbonatul de etilenă este solid la temperatura camerei (lichid de la 38-39⁰C pâna la 244⁰C) și nu este toxic, deci ușor de manipulat;
- nu există pericol de explozie, intoxicație, incendiu sau de altă natură;
- aparatura utilizată este simplă.

Etoxilarea fenolilor se realizează conform reacției:



unde: R = H, o-sec butil sau p-nonil.

Reacția are loc la temperaturi de 100-150⁰C, în funcție de natura fenolului, și este catalizată de hidroxizi sau carbonați alcalini, adăugați în proporție de circa 1% față de carbonatul de etilenă [256]. În aceste condiții, fenolul adăunează o singură grupare etoxi și nu au loc reacții secundare, inclusiv polietoxilare.

Mod de lucru general:

În balonul de sinteză se introduc compusul fenolic și carbonatul de etilenă (conform rețetelor din tabelul 2.1). După omogenizarea masei de reacție, sub ușoară încălzire, se adaugă catalizatorul și se crește treptat temperatura, până începe degajarea de CO₂. Se menține temperatura până la încetarea degajării CO₂. Produsul brut se purifică prin distilare în vid.

Tabelul 2.1. Alcoolii de tip alifatic-aromatic sintetizați

Prođuși sintetizați	Reactanți
2-fenoxi etanol : C₈H₁₀O₂ 	- fenol - 11,00 moli - carbonat de etilenă - 12,50 moli - hidroxid de sodiu - 0,25 moli
2-(p-nonil-fenoxi) etanol: C₁₇H₂₈O₂ 	- 2-(p-nonil) fenol - 20,00 moli - carbonat de etilenă - 21,60 moli - hidroxid de sodiu - 0,40 moli
2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol: C₁₂H₁₈O₂ 	- 2-(o-sec-butil) fenol - 20,00 moli - carbonat de etilenă - 22,30 moli - hidroxid de sodiu - 0,50 moli

Caracteristicile fizice ale produselor pure sunt prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Caracteristicile fizice ale alcoolilor de tip alifatic-aromatic

Prođuși sintetizați	Caracteristici fizice
2-fenoxi etanol	- aspect - lichid uleios, galben - p.f., °C - 237 - densitatea, g/cm ³ , d ₂₀ ²⁰ - 1,1090 - indice de refracție, n _D ²⁰ - 1,5370
2-(p-nonil-fenoxi) etanol	- aspect - lichid uleios, galben portocaliu - p.f., °C - 230 - densitatea, g/cm ³ , d ₂₀ ²⁰ - 0,9780 - indice de refracție, n _D ²⁰ - 1,5113 - indice de hidroxil, mg KOH/g - 211,3800 (teoretic 212, 53)
2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol	- aspect - lichid uleios, maro - p.f., °C - 200 - densitatea, g/cm ³ , d ₂₀ ²⁰ - 1,0146 - indice de refracție, n _D ²⁰ - 1,5175

2.2. Sinteza și purificarea esterilor cu structură complexă

Esterii micști (excepție făcând esterii acidului fosforic care au fost obținuți prin metoda descrisă în paragraful 2.2.7) au fost sintetizați în una sau două etape conform procedurilor descrise mai jos:

Obținerea esterilor micști în două etape:

Anhidrida sau acidul este esterificat(ă) într-o prima etapă cu unul dintre alcoolii (conform rețetelor din tabelele 2.3 – 2.5, 2.7, 2.10, 2.11), folosind drept catalizator acidul p-toluen sulfonic și toluenul ca solvent și antrenant azeotropic al apei; temperatura, durata reacției și cantitatea de toluen depind de natura reactanților. Produsul de reacție, monoesterul, este esterificat într-o a doua etapă, cu cel de al doilea alcool în condiții specifice.

Obținerea esterilor micști într-o etapă:

Anhidrida sau acidul este esterificat(ă) în soluție cu amestecul de alcoolii, folosind drept catalizator acidul p-toluensulfonic (conform rețetelor din tabelele 2.4 - 2.6, 2.8, 2.9, 2.12). Drept solvent și antrenant al apei se folosește toluenul, condițiile de reacție fiind specifice fiecărui caz.

Esterii micști bruți sunt purificați, prin neutralizare cu soluții apoase de carbonat de sodiu 10% (raport volumic 1:1, la cald), spălare cu apă demineralizată până la pH neutru, distilare în vid, decolorare cu cărbune activ și filtrare.

Pentru simplificarea exprimării, produșii sintetizați au fost codificați după cum urmează:

NUME n.m

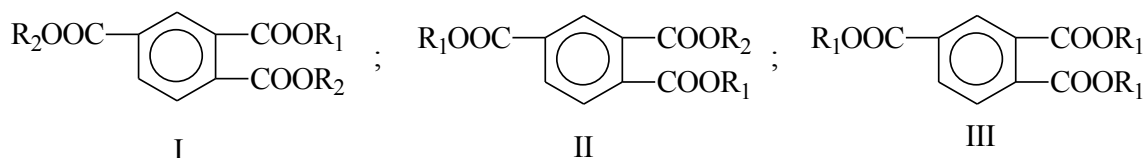
în care:

- NUME este acronimul componentei acide: TRIM – anhidridă trimelitică; PIROM – anhidridă piromelitică; CITR – acidul citric; FTAL – anhidridă ftalică; SEBAC – acidul sebacic; ADIP – acidul adipic; FOSFAT – oxiclorigură de fosfor;
- n - numărul de atomi de carbon din alcoolul alifatic; în cazul alcoolilor ramificați n este precedat de prefixul izo;
- m - numărul de molecule de alcooli derivați de la fenoli adionați; fac excepție esterii micști ai diacizilor pentru care „m” este un acronim al alcoolilor alifatici aromatici: FE - 2-fenoxi etanol, OSECBUT - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol, p-N - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol. În cazul citraților pe bază de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol și 2-etil hexanol, izodecanol sau izotridecanol, „m” este urmat de acronimul OSECBUT.

2.2.1. Sinteza și purificarea esterilor trimelitici

2.2.1.1. Sinteza și purificarea esterilor trimelitici - serii alifactice

Esterii trimelitici micști – serii alifactice [231, 244] se obțin prin reacția anhidridei trimelitice cu 2-fenoxi etanolul și un alcool alifatic având 4, 6, 8 și 10 atomi de carbon în moleculă și au structurile definite prin formulele generale I, II și III:

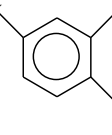
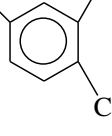
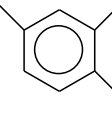
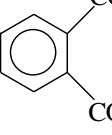
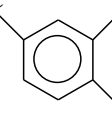
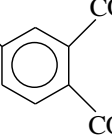


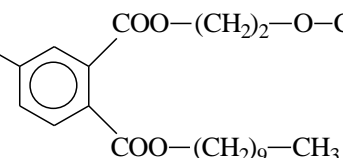
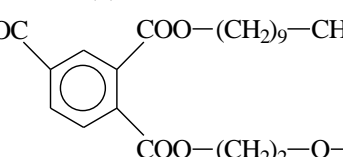
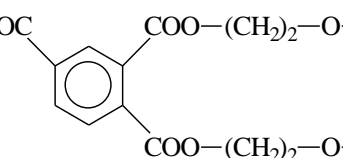
unde: $R_1 = -CH_2-CH_2-O-C_6H_5$;
 $R_2 = n$ -butil, n-hexil, n-octil și n-decil.

Produșii se obțin conform procedurii în două etape în următoarele condiții:

- în etapa I: temperatura = 115 - 120°C, timp = 1,5 – 2 ore, toluen = 115 ml;
- în etapa a II-a: temperatura = 120°C - 140°C, timp = 3 - 6 ore.

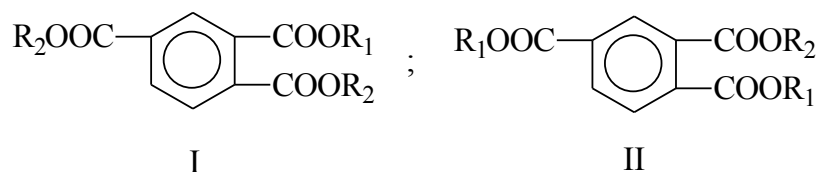
Tabelul 2.3. Esterii trimelitici sintetizați - serii normale

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-butil (2)</p> $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC}$  $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	TRIM 4.1	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă n-butanol - 2,17 moli
<p>trimelitatul de n-butil (1) și 2-fenoxi etil (2)</p> $\text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}$  $\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	TRIM 4.2	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - n-butanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 2,07 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-hexil (2)</p> $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{OOC}$  $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	TRIM 6.1	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă n-hexanol - 2,10 moli
<p>trimelitatul de n-hexil (1) și 2-fenoxi etil (2)</p> $\text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}$  $\text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	TRIM 6.2	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - n-hexanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 2,07 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-octil (2)</p> $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{OOC}$  $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	TRIM 8.1	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă n-octanol - 2,07 moli
<p>trimelitatul de n-octil (1) și 2-fenoxi etil (2)</p> $\text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}$  $\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ $\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	TRIM 8.2	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - n-octanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 2,07 moli

<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-decil (2)</p> <p>$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{OOC}$</p>  <p>$\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$</p> <p>$\text{COO}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$</p>	<p>TRIM 10.1</p>	<p>Etapa I: - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă n- decanol - 2,10 moli</p>
<p>trimelitatul de n-decil (1) și 2-fenoxi etil (2)</p> <p>$\text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}$</p>  <p>$\text{COO}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$</p> <p>$\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$</p>	<p>TRIM 10.2</p>	<p>Etapa I: - anhidridă trimelitică - 1,00 moli - n- decanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 2,07 moli</p>
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (3)</p> <p>$\text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}$</p>  <p>$\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$</p> <p>$\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$</p>	<p>TRIM 0.3</p>	<p>- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 3,19 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli</p>

2.2.1.2. Sinteza și purificarea esterilor trimelitici - serii ramificate

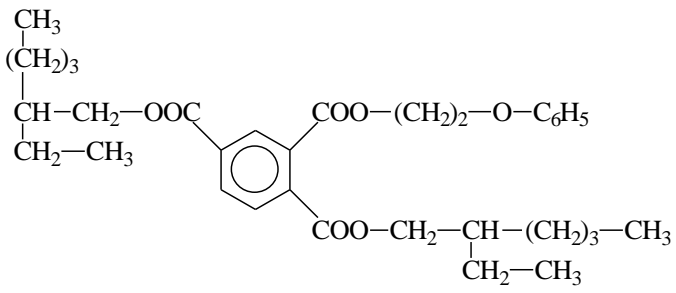
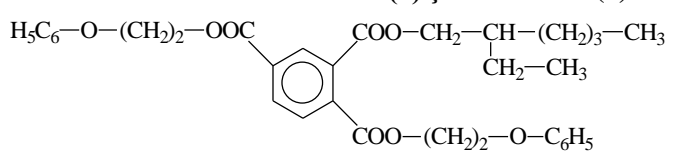
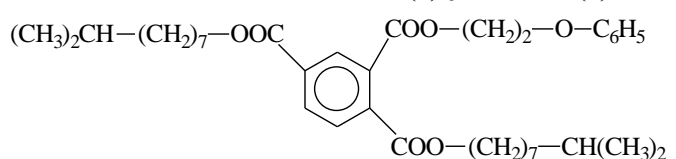
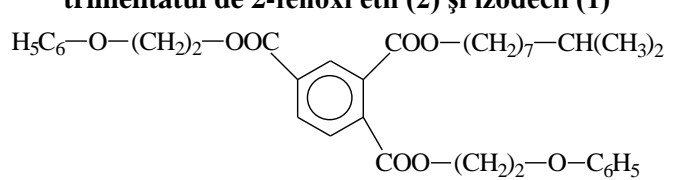
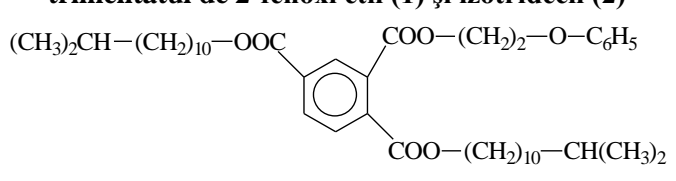
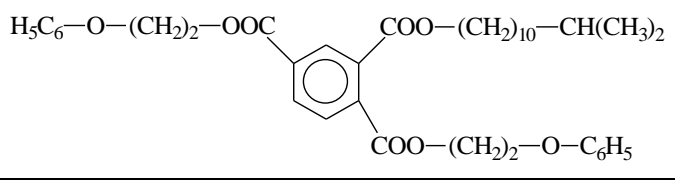
Esterii trimelitici – serii ramificate [231, 244] se obțin prin reacția anhidridei trimelitice cu 2-fenoxi etanolul și un alcool alifatic cu catenă ramificată cu 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă și au structurile definite prin formulele generale I și II:



unde: $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;
 $\text{R}_2 = 2\text{-etil hexil, izodecil sau izotridecil.}$

Prođușii se obțin conform procedurii într-o singură etapă, la temperatura de 115 - 120⁰C, pe parcursul a 6 – 12 ore, folosind 115 ml toluen.

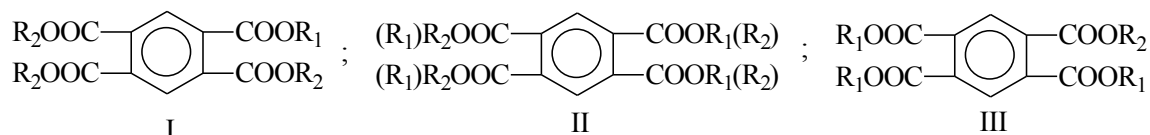
Tabelul 2.4. Esterii trimelitici sintetizați - serii ramificate

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și 2-etil hexil (2)</p> 	TRIM 2-6.1	- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,05 moli - 2-etil hexanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și 2-etil hexil (1)</p> 	TRIM 2-6.2	- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-etil hexanol - 1,05 moli - 2-fenoxi etanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izodecil (2)</p> 	TRIM izo 10.1	- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,05 moli - izodecanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izodecil (1)</p> 	TRIM izo 10.2	- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - izodecanol - 1,05 moli - 2-fenoxi etanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izotridecil (2)</p> 	TRIM izo 13.1	- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,05 moli - izotridecanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli
<p>trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izotridecil (1)</p> 	TRIM izo 13.2	- anhidridă trimelitică - 1,00 moli - izotridecanol - 1,05 moli - 2-fenoxi etanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli

2.2.2. Sinteza și purificarea esterilor piromelitici

2.2.2.1. Sinteza și purificarea esterilor piromelitici - esteri micști

Esterii piromelitici – esteri micști [233, 249, 262] se obțin prin esterificarea anhidridei piromelitice în una sau două etape cu 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu 4, 8 și 10 atomi de carbon în moleculă și au structurile definite prin formulele generale I, II și III:



unde: $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;

$\text{R}_2 =$ metil, etil, n-butil, 2-etil hexil, izo-octil și n-decil.

Termenii PIROM 4.1, PIROM 4.3, PIROM 2-6.1, PIROM 2-6.3, PIROM 8.1, PIROM 8.3, PIROM 10.1, PIROM 10.3 se obțin conform procedurii în două etape, în prezența a 215 ml toluen. Termenii PIROM 4.2, PIROM 2-6.2, PIROM 8.2, PIROM 10.2 se obțin conform procedurii într-o singură etapă în prezența a 115 ml toluen.

În cazul procesului în două etape, condițiile în care se desfășoară sinteza sunt:

- în etapa I: temperatura = $95^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$, timp = 2 - 6 ore;
- în etapa a II-a: temperatura = $110^\circ\text{C} - 165^\circ\text{C}$, timp = 12 - 48 ore.

În cazul procesului într-o singură etapă, condițiile în care se desfășoară sinteza sunt: temperatura = $95^\circ\text{C} - 165^\circ\text{C}$, timp = 12 - 54 ore.

Tabelul 2.5. Esterii piromelitici sintetizați - esteri micști

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-butil (3)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC} \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	PIROM 4.1	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - 2-fenoxi etanol - 1,050 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă n- butanol - 3,170 moli
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-butil (2)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC} \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	PIROM 4.2	<ul style="list-style-type: none"> - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - 2-fenoxi etanol - 2,100 moli - n-butanol - 2,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli

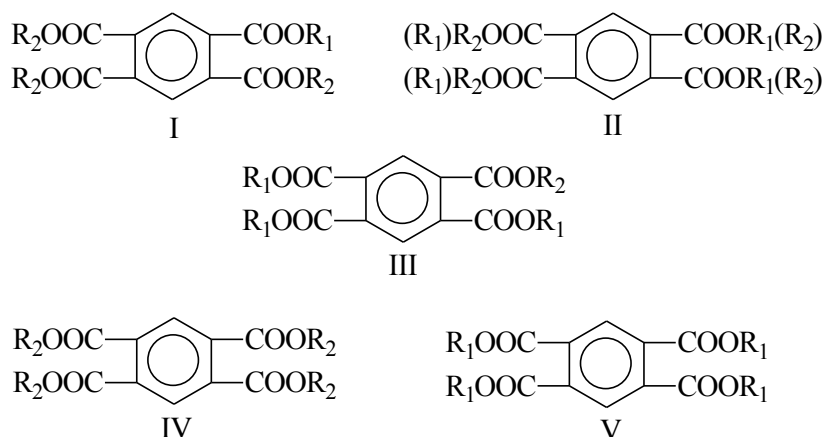
Partea experimentală

<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-butil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>PIROM 4.3</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - n- butanol - 1,050 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 3,170 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și 2-etil hexil (3)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH}_2 \\ \\ \text{CH-CH}_2\text{-OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_3 \end{array} \quad \text{COO-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \end{array} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \end{array}$	<p>PIROM 2-6.1</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - 2-fenoxi etanol - 1,050 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-etil hexanol - 3,170 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și 2-etil hexil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH}_2 \\ \\ \text{CH-CH}_2\text{-OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_3 \end{array} \quad \text{COO-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3 \end{array} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>PIROM 2-6.2</p>	<p>- anhidridă piromelitică - 1,000 moli - 2-fenoxi etanol - 2,100 moli - 2-etil hexanol - 2,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și 2-etil hexil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH}_2 \\ \\ \text{CH-CH}_2\text{-OOC} \\ \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_3 \end{array} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>PIROM 2-6.3</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - 2-etil hexanol - 1,050 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 3,170 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-octil (3)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_7\text{-OOC} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_7\text{-OOC} \end{array} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_7\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5$	<p>PIROM 8.1</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - 2-fenoxi etanol - 1,050 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă n-octanol - 3,170 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-octil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_7\text{-OOC} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_7\text{-OOC} \end{array} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5$	<p>PIROM 8.2</p>	<p>- anhidridă piromelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 2,10 moli - n-octanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-octil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \end{array} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC} \quad \text{COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5$	<p>PIROM 8.3</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,000 moli - n-octanol - 1,050 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,023 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 3,170 moli</p>

<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-decil (3)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>PIROM 10.1</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 1,05 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă n-decanol - 3,17 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-decil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3 \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>PIROM 10.2</p>	<p>- anhidridă piromelitică - 1,00 moli - 2-fenoxi etanol - 2,10 moli - n- decanol - 2,10 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli</p>
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-decil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3 \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>PIROM 10.3</p>	<p>Etapa I: - anhidridă piromelitică - 1,00 moli - n- decanol - 1,05 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,03 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-fenoxi etanol - 3,17 moli</p>

2.2.2.2. Sinteza și purificarea esterilor piromelitici - esteri micști superiori

Esterii piromelitici – esteri micști superiori [234, 257, 262] se obțin prin esterificarea anhidridei piromelitice cu 2-fenoxi etanol și izotridecanol și au structurile definite prin formulele generale I - V:



unde: $\text{R}_1 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$;
 $\text{R}_2 = \text{izotridecil}$.

Producții se obțin conform procedurii într-o singură etapă, la temperatura de 140 - 150°C, pe parcursul a 18 – 36 ore, folosind 115 ml toluen.

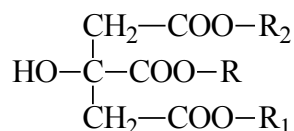
Tabelul 2.6. Esterii piromelitici sintetizați - esteri micști superiori

Produce sintetizate	Cod	Reactanți
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izotridecil (3)</p> $\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{HC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	PIROM 13.1	- anhidrida piromelitică - 0,8 moli - 2-fenoxi etanol - 0,8 moli + 6,25% exces - izotridecanol - 2,4 moli + 6,25% exces
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izotridecil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{HC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	PIROM 13.2	- anhidrida piromelitică - 0,8 moli - 2-fenoxi etanol - 1,6 moli + 6,25% exces - izotridecanol - 1,6 moli + 6,25% exces
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și izotridecil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	PIROM 13.3	- anhidrida piromelitică - 1,0 moli - 2-fenoxi etanol - 3,0 moli + 6,25% exces - izotridecanol - 1,0 moli + 6,25% exces
<p>piromelitatul de izotridecil (4)</p> $\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{HC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	PIROM 13.0	- anhidrida piromelitică - 1,0 moli - izotridecanol - 4,0 moli + 15% exces
<p>piromelitatul de 2-fenoxi etil (4)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC} \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	PIROM 0.4	- anhidrida piromelitică - 1,0 moli - 2-fenoxi etanol - 4,0 moli + 15% exces

2.2.3. Sinteza și purificarea esterilor citrici

2.2.3.1. Sinteza și purificarea esterilor citrici pe bază de 2-(p-nonil-fenoxi) etanol

Esterii citrici de acest tip [239, 250, 251, 264, 267] se obțin prin reacția acidului citric cu 2-(p-nonil-fenoxi) etanolul și un alcool alifatic cu 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă și au structurile definite prin următoarea formulă generală:



unde: $\text{R}_2 = \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—p—R}_3$;

$\text{R}_3 = \text{—C}_9\text{H}_{19}$;

R_1 și R fie sunt aceeași și reprezintă un radical derivat de la alcoolii alifatici de tip metil, etil, n-propil, n-butil, n-hexil, 2-etilhexil, izodecil și izotridecil, fie sunt diferiți și R_1 reprezintă radicali metil, etil, n-propil, n-butil, n-hexil, 2-etilhexil, izodecil și izotridecil iar R reprezintă un radical R_2 , respectiv situația limită când R și R_1 sunt identici cu R_2 rezultând un triester simetric.

Prođușii se obțin conform procedurii în două etape (excepție face termenul simetric, CITR 0.3, care s-a obținut într-o singură etapă), în următoarele condiții:

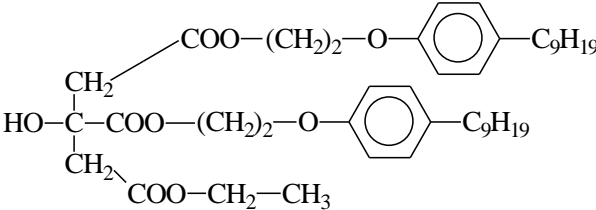
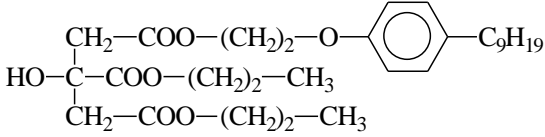
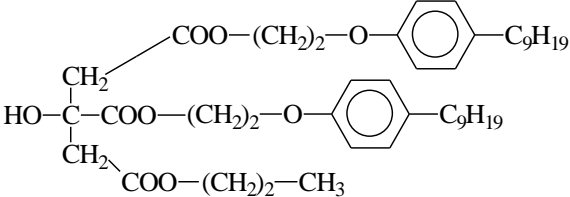
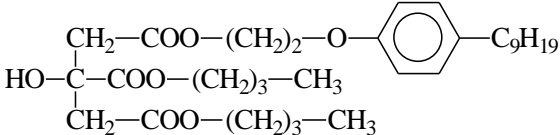
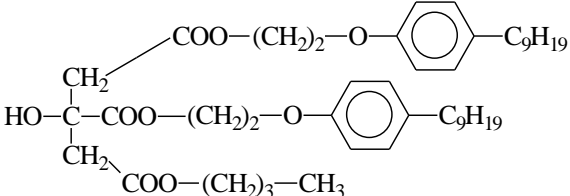
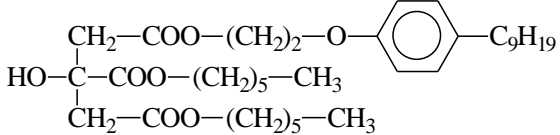
- în etapa I: temperatura = 100 - 105⁰C, timp = 10 - 12 ore, toluen = 115 ml;

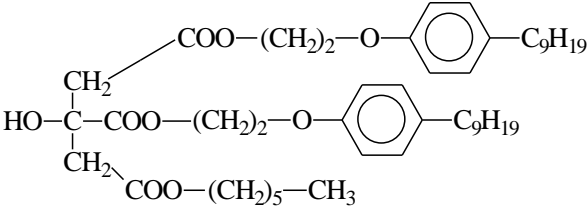
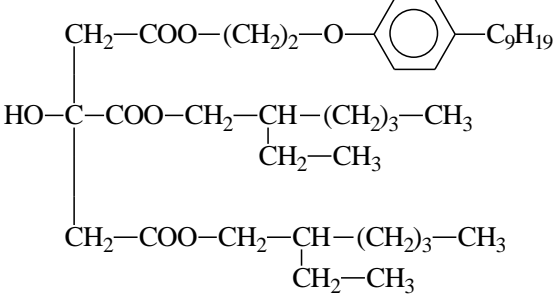
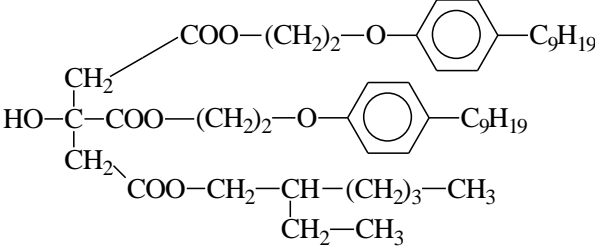
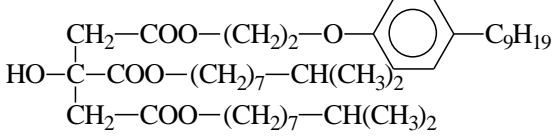
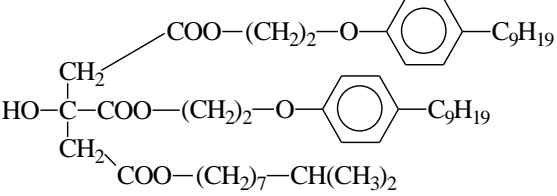
- în etapa a II-a: temperatura = 120⁰C - 135⁰C, timp = 8 - 10 ore.

Tabelul 2.7. Esteri citrici sintetizați pe bază de 2-(p-nonil-fenoxi) etanol

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>citratul de metil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{—C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{HO—C—COO—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—COO—CH}_3 \end{array}$	CITR 1.1	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid citric - 0,500 moli - alcool metilic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,005 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli
<p>citratul de metil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{—C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{HO—C—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{—C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COO—CH}_3 \end{array}$	CITR 1.2	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid citric - 0,500 moli - alcool metilic - 0,650 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,005 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli
<p>citratul de etil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{—C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{HO—C—COO—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—COO—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$	CITR 2.1	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid citric - 0,500 moli - alcool etilic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,008 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli

Partea experimentală

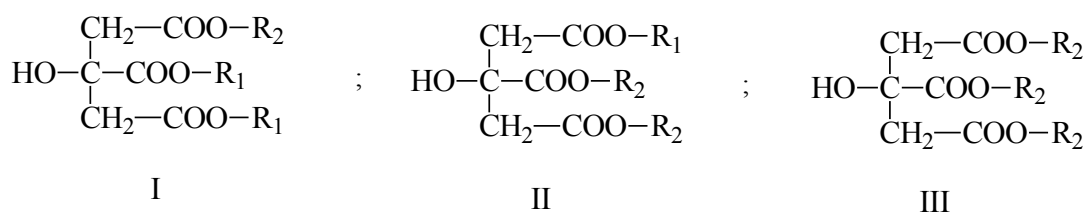
<p>citratul de etil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p> 	<p>CITR 2.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool etilic - 0,650 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,005 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>
<p>citratul de n-propil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p> 	<p>CITR 3.1</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool n-propilic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,008 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli</p>
<p>citratul de n-propil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p> 	<p>CITR 3.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool n-propilic - 0,650 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,005 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>
<p>citratul de n-butil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p> 	<p>CITR 4.1</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool n-butilic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,008 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli</p>
<p>citratul de n-butil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p> 	<p>CITR 4.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool n-butilic - 0,650 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,005 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>
<p>citratul de n-hexil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p> 	<p>CITR 6.1</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool n-hexilic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,008 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli</p>

<p>citratul de n-hexil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p>  <p>The structure shows a central carbon atom bonded to a hydroxyl group (HO-C), a hydrogen atom, and two carboxylate groups. One carboxylate group is esterified with n-hexyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₅-CH₃). The other carboxylate group is esterified with 2-(p-nonilphenoxy)ethyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₂-O-C₆H₄-C₉H₁₉).</p>	<p>CITR 6.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool n-hexilic - 0,600 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,008 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>
<p>citratul de 2-etil hexil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p>  <p>The structure shows a central carbon atom bonded to a hydroxyl group (HO-C), a hydrogen atom, and two carboxylate groups. One carboxylate group is esterified with 2-ethylhexanol (CH₂-COO-CH₂-CH(CH₂)₃-CH₃). The other carboxylate group is esterified with 2-(p-nonilphenoxy)ethyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₂-O-C₆H₄-C₉H₁₉).</p>	<p>CITR 2-6.1</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - 2-etil hexanol - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,012 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli</p>
<p>citratul de 2-etil hexil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p>  <p>The structure shows a central carbon atom bonded to a hydroxyl group (HO-C), a hydrogen atom, and two carboxylate groups. One carboxylate group is esterified with 2-(p-nonilphenoxy)ethyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₂-O-C₆H₄-C₉H₁₉). The other carboxylate group is esterified with 2-ethylhexanol (CH₂-COO-CH₂-CH(CH₂)₃-CH₃).</p>	<p>CITR 2-6.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - 2-etil hexanol - 0,600 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,012 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>
<p>citratul de izodecil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p>  <p>The structure shows a central carbon atom bonded to a hydroxyl group (HO-C), a hydrogen atom, and two carboxylate groups. One carboxylate group is esterified with isodecyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₇-CH(CH₃)₂). The other carboxylate group is esterified with 2-(p-nonilphenoxy)ethyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₂-O-C₆H₄-C₉H₁₉).</p>	<p>CITR izo 10.1</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool izodecilic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,014 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli</p>
<p>citratul de izodecil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p>  <p>The structure shows a central carbon atom bonded to a hydroxyl group (HO-C), a hydrogen atom, and two carboxylate groups. One carboxylate group is esterified with 2-(p-nonilphenoxy)ethyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₂-O-C₆H₄-C₉H₁₉). The other carboxylate group is esterified with isodecyl alcohol (CH₂-COO-(CH₂)₇-CH(CH₃)₂).</p>	<p>CITR izo 10.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool izodecilic - 0,600 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,014 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>

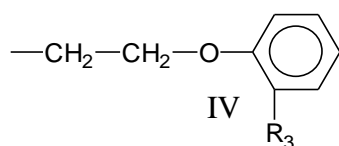
<p>citratul de izotridecil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COO---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{HO---C---COO---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{---COO---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 13.1</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool izotrideclic - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,014 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 0,520 moli</p>
<p>citratul de izotridecil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COO---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{HO---C---COO---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{CH}_2\text{---COO---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 13.2</p>	<p>Etapa I: - acid citric - 0,500 moli - alcool izotrideclic - 0,600 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,014 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,050 moli</p>
<p>tricitratul de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (3)</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{COO---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{HO---C---COO---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COO---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19} \end{array} $	<p>CITR 0.3</p>	<p>- acid citric - 0,500 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,650 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,017 moli</p>

2.2.3.2. Sinteza și purificarea esterilor citrici pe bază de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol

Esterii citrici ramificați [240, 258, 265] se obțin prin reacția acidului citric cu 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic ramificat cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, esterii asimetrice fiind definiți de formulele generale I și II, iar esterul simetric este definit de formula generală III:



unde R_1 = izobutil, izohexil, 2-etil hexil, izodecil sau izotridecil;
 R_2 = radical descris de formula IV;



iar R_3 = sec – butil.

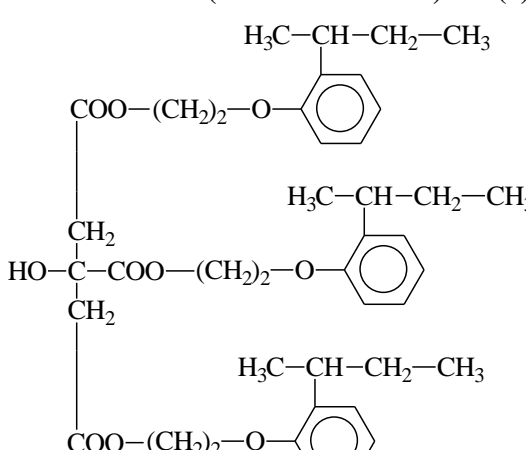
Prođușii se obțin conform procedurii într-o singură etapă, la temperatura de 110°C , pe parcursul a 18 – 48 ore, folosind 115 ml toluen.

Tabelul 2.8. Esteri citrici sintetizați pe bază de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izobutil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO—C—COO—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{—COO—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	CITR izo 4.1	- acid citric - 1,00 moli - izobutanol - 2,23 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,100 moli
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izobutil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO—C—COO—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$	CITR izo 4.2	- acid citric - 1,0 moli - izobutanol - 1,1 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,2 moli

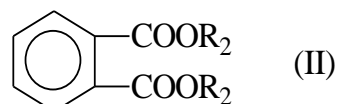
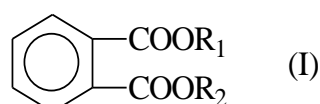
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izohexil (2)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 6.1</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - izohexanol - 2,2 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,1 moli</p>
<p>citratul 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izohexil (1)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 6.2</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - izohexanol - 1,1 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,2 moli</p>
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și 2-etil-hexil (2)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	<p>CITR 2-6.1 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - 2-etil hexanol - 2,2 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,1 moli</p>
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și 2-eti hexil (1)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	<p>CITR 2-6.2 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - 2-etil hexanol - 1,1 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,2 moli</p>

<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izodecil (2)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 10.1 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - izodecanol - 2,2 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,1 moli</p>
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izodecil (1)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 10.2 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - izodecanol - 1,1 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,2 moli</p>
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izotridecil (2)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 13.1 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - izotridecanol - 2,2 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,1 moli</p>
<p>citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izotridecil (1)</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	<p>CITR izo 13.2 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - izotridecanol - 1,1 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,2 moli</p>

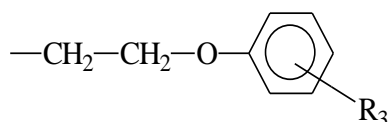
<p>tricitratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (3)</p> 	<p>CITR 0.3 (OSEC BUT)</p>	<p>- acid citric - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 3,3 moli</p>
--	--	--

2.2.4. Sinteza și purificarea esterilor ftalici

Esterii ftalici s-au obținut prin esterificarea anhidridei ftalice cu un alcool alifatic-aromatic ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol și 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 3, 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă [241, 259, 266, 268], obținându-se esteri cu structură asimetrică definiți de formula generală (I), respectivi esteri cu structură simetrică definiți de formula generală (II):



în care R₂ este un radical cu structură complexă de forma



unde R₃ = H, o-sec butil sau p-nonil;

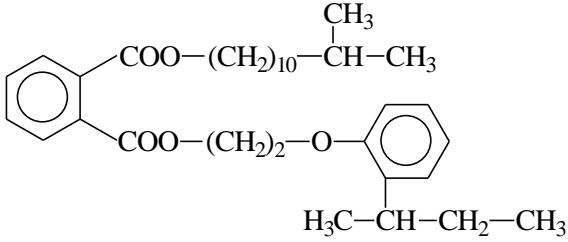
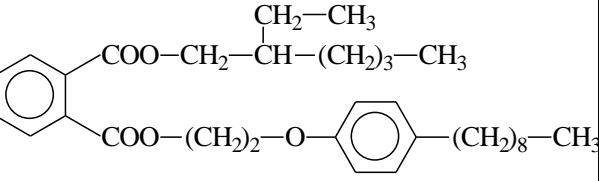
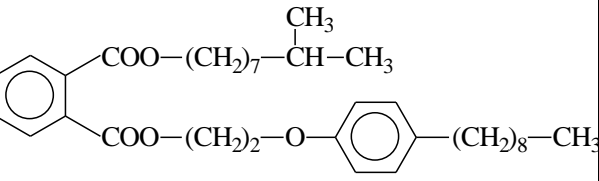
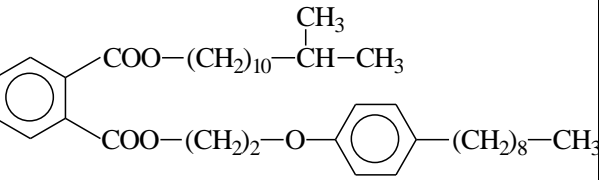
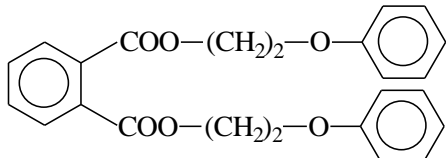
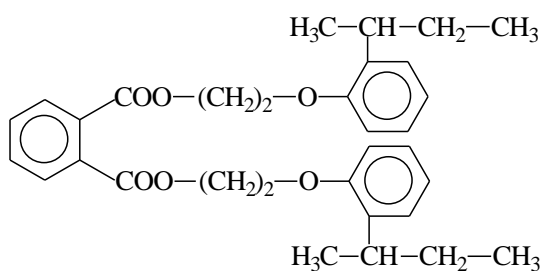
R₁ = n-propil, n-butil, n-hexil, 2-etil hexil, izodecil sau izotridecil.

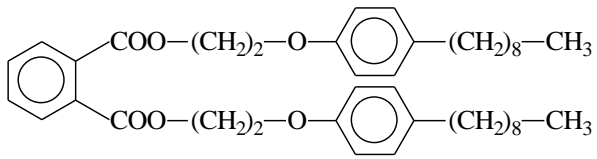
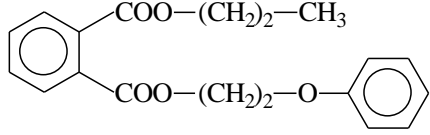
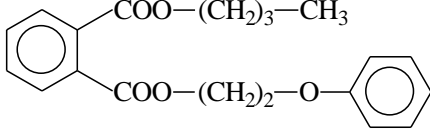
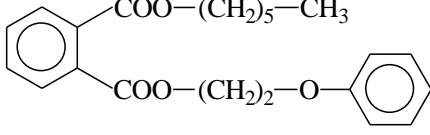
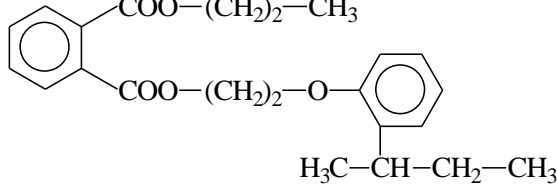
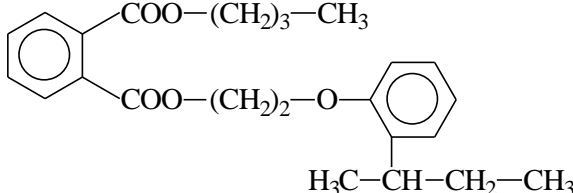
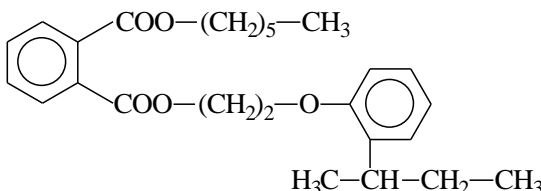
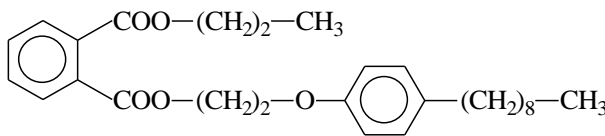
Produșii se obțin conform procedurii într-o singură etapă, la temperatura de 100 - 110⁰C, pe parcursul a 6 – 8 ore, folosind 170 ml toluen.

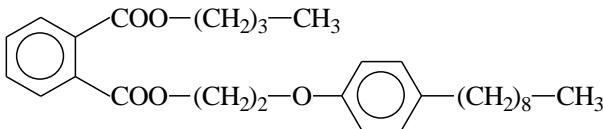
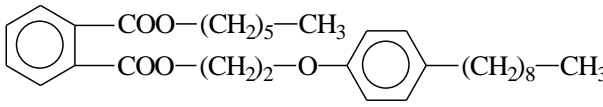
Tabelul 2.9. Esterii ftalici sintetizați

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>ftalatul de 2-etil hexil și 2-fenoxi etil</p>	FTAL 2-6.FE	- anhidrida ftalică - 1,500 moli - alcoolul 2-etil hexilic - 1,580 moli - 2-fenoxi etanol - 1,580 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de izodecil și 2-fenoxi etil</p>	FTAL izo 10.FE	- anhidrida ftalică - 1,57 moli - izodecanol - 1,63 moli - 2-fenoxi etanol - 1,63 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de izotridecil și 2-fenoxi etil</p>	FTAL izo 13.FE	- anhidrida ftalică - 1,25 moli - izotridecanol - 1,31 moli - 2-fenoxi etanol - 1,31 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p>	FTAL 2-6. OSEC BUT	- anhidrida ftalică - 1,35 moli - 2-etil hexanol - 1,42 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,420 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p>	FTAL izo 10. OSEC BUT	- anhidrida ftalică - 1,250 moli - izodecanol - 1,320 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,320 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli

Partea experimentală

<p>ftalatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> 	<p>FTAL izo 13. OSEC BUT</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,150 moli - izotridecanol - 1,210 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,210 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>
<p>ftalatul de 2 etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> 	<p>FTAL 2-6.p-N</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,150 moli - 2-etil hexanol - 1,210 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,210 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>
<p>ftalatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> 	<p>FTAL izo 10. p-N</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,100 moli - izodecanol - 1,180 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,180 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>
<p>ftalatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> 	<p>FTAL izo 13. p-N</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,050 moli - izotridecanol - 1,105 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,105 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>
<p>di 2-fenoxi etil ftalatul</p> 	<p>FTAL 0.FE</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,500 moli - 2-fenoxi etanol - 3,150 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>
<p>di 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil ftalatul</p> 	<p>FTAL 0.OSEC BUT</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,200 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,525 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>

<p>di 2-(p-nonil-fenoxi) etil ftalatul</p> 	FTAL 0.p-N	- anhidrida ftalică - 1,000 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 2,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de n-propil și 2-fenoxi etil</p> 	FTAL 3.FE	- anhidrida ftalică - 1,700 moli - n-propanol - 1,920 moli - 2-fenoxi etanolul - 1,900 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de n-butil și 2-fenoxi etil</p> 	FTAL 4.FE	- anhidrida ftalică - 1,500 moli - n-butanol - 1,650 moli - 2-fenoxi etanolul - 1,650 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli
<p>ftalatul de n-hexil și 2-fenoxi etil</p> 	FTAL 6.FE	- anhidrida ftalică - 1,500 moli - n-hexanol - 1,700 moli - 2-fenoxi etanolul - 1,700 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli
<p>ftalatul de n-propil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> 	FTAL 3.OSEC BUT	- anhidrida ftalică - 1,500 moli - n-propanol - 1,700 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,700 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de n-butil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> 	FTAL 4.OSEC BUT	- anhidrida ftalică - 1,500 moli - n-butanol - 1,700 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,700 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli
<p>ftalatul de n-propil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> 	FTAL 6.OSEC BUT	- anhidrida ftalică - 1,50 moli - n-hexanol - 1,71 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,70 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli
<p>ftalatul de n-propil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> 	FTAL 3.p-N	- anhidrida ftalică - 1,150 moli - n-propanol - 1,350 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,350 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli

<p>ftalatul de n-butil și 2-(p-nonil fenoxi) etil</p> 	<p>FTAL 4.p-N</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,150 moli - n-butanol - 1,350 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,350 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>
<p>ftalatul de n-hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> 	<p>FTAL 6.p-N</p>	<p>- anhidrida ftalică - 1,150 moli - n-hexanol - 1,333 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,333 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli</p>

2.2.5. Sinteza și purificarea esterilor sebacici

Esterii sebacici [242, 260, 269] se obțin prin reacția acidului sebacic cu un alcool alifatic-aromatic, ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butyl-fenoxi) etanol sau 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, obținându-se esteri cu structură asimetrică definiți de formula generală (I):



unde: $R_1 = 2$ -etil hexil, izodecil și izotridecil,

$R_2 = -CH_2-CH_2-O-C_6H_4-R_3$,

$R_3 = H$, o-sec butil, p-nonil.

respectivi esteri cu structură simetrică definiți de formula generală (II):



în care $R_3 = o$ -sec butil și p-nonil.

Prođușii se obțin conform procedurii în două etape (excepție făcând termenii simetrici, SEBAC 0.p-N și SEBAC 0.OSECBUT care se obțin într-o singură etapă), în următoarele condiții:

- în etapa I: temperatura = 110 - 145⁰C, timp = 2,5 - 4 ore, toluen = 175 ml;

- în etapa a II-a: temperatura = 120⁰C - 165⁰C, timp = 4 - 6 ore.

Tabelul 2.10. Esterii sebacyci sintetizați

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>sebacatul de 2 etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	SEBAC 2-6.p-N	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid sebacic - 1,000 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,000 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-etil hexanol - 1,000 moli
<p>sebacatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	SEBAC izo 10. p-N	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid sebacic - 1,000 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,000 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă izodecanol - 1,000 moli
<p>sebacatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	SEBAC izo 13. p-N	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid sebacic - 1,00 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,00 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă izotridecanol - 1,00 moli
<p>sebacatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	SEBAC 2-6. OSEC BUT	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid sebacic - 1,30 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,30 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă 2-etil hexanol - 1,30 moli
<p>sebacatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	SEBAC izo 10. OSEC BUT	<p>Etapa I:</p> <ul style="list-style-type: none"> - acid sebacic - 1,200 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,200 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,038 moli <p>Etapa II:</p> <ul style="list-style-type: none"> - la masa de reacție se adăugă izodecanol - 1,200 moli

<p>sebacatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>SEBAC izo 13. OSEC BUT</p>	<p>Etapa I: - acid sebacic - 1,100 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol- 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,038 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă izotridecanol - 1,100 moli</p>
<p>sebacatul de izodecil și 2-fenoxi etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>SEBAC izo 10.FE</p>	<p>Etapa I: - acid sebacic - 1,300 moli - 2-fenoxi etanol - 1,300 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,038 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă izodecanol - 1,300 moli</p>
<p>sebacatul de izotridecil și 2-fenoxi etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>SEBAC izo 13.FE</p>	<p>Etapa I: - acid sebacic - 1,200 moli - 2-fenoxi etanol - 1,200 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,038 moli Etapa II: - la masa de reacție se adăugă izotridecanol - 1,200 moli</p>
<p>di 2-(p-nonil-fenoxi) etil sebacatul</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \end{array}$	<p>SEBAC 0.p-N</p>	<p>- acid sebacic - 0,875 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,750 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,040 moli</p>
<p>di 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil sebacatul</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>SEBAC 0.OSEC BUT</p>	<p>- acid sebacic - 0,10 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,20 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli</p>

2.2.6. Sinteza și purificarea esterilor adipici

Esterii adipici [243, 261, 270, 271] se obțin prin reacția acidului adipic cu un alcool alifatic-aromatic, ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol sau 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă și au structurile definite prin următoarea formulă generală:



unde : $R_1 = n$ -butil, n -hexil, 2-etil-hexil, izodecil și izotridecil,

$R_2 = -CH_2-CH_2-O-C_6H_4-R_3$,

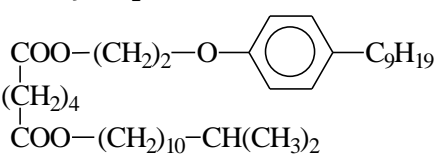
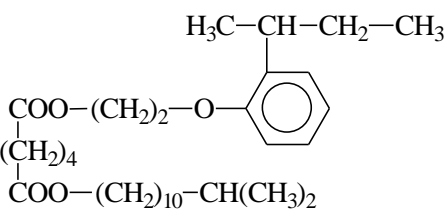
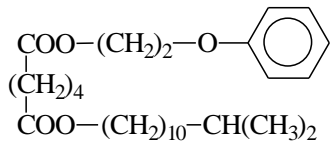
$R_3 = H$, o-secbutil și/sau p-nonil.

Produșii se obțin conform procedurii în două etape în următoarele condiții:

- în etapa I: temperatura = 115 - 145⁰C, timp = 5 – 7 ore, toluen = 175 ml;

- în etapa a II-a: temperatura = 120⁰C - 165⁰C, timp = 5 – 7 ore.

Tabelul 2.11. Esterii adipici sintetizați

Produși sintetizați	Cod	Reactanți
<p>adipatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> 	ADIP izo 13.p-N	Etapa I: - acid adipic - 1,000 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,000 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli Etapa II: - izotridecanol - 1,000 moli
<p>adipatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> 	ADIP izo 13. OSEC BUT	Etapa I: - acid adipic - 1,150 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,150 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,035 moli Etapa II: - izotridecanol - 1,150 moli
<p>adipatul de izotridecil și 2-fenoxi etil</p> 	ADIP izo 13.FE	Etapa I: - acid adipic - 1,30 moli - 2-fenoxi etanol - 1,30 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli Etapa II: - izotridecanol - 1,30 moli

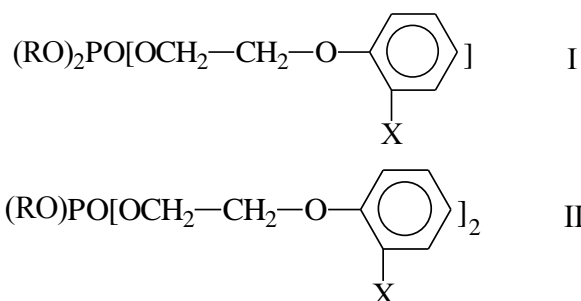
Partea experimentală

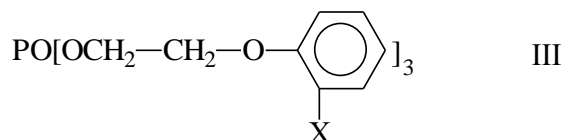
<p>adipatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>ADIP izo 10.p-N</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,100 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,100 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - izodecanol - 1,100 moli</p>
<p>adipatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>ADIP izo 10. OSEC BUT</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,270 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,270 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - izodecanol - 1,270 moli</p>
<p>adipatul de izodecil și 2-fenoxi etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>ADIP izo 10.FE</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,450 moli - 2-fenoxi etanol - 1,450 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - izodecanol - 1,450 moli</p>
<p>adipatul de 2-etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>ADIP 2-6.p-N</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,150 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,150 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - 2-etil hexanol - 1,150 moli</p>
<p>adipatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>ADIP 2-6.OSEC BUT</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,350 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,350 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - 2-etil hexanol - 1,350 moli</p>
<p>adipatul de n-hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>ADIP 6.p-N</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,250 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,250 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - n-hexanol - 1,250 moli</p>

<p>adipatul de n-hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>ADIP 6.OSEC BUT</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,50 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,50 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,04 moli Etapa II: - n-hexanol - 1,50 moli</p>
<p>adipatul de n-butil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>ADIP 4.p-N</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,300 moli - 2-(p-nonil-fenoxi) etanol - 1,300 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - n-butanol - 1,300 moli</p>
<p>adipatul de n-butil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil</p> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>ADIP 4.OSEC BUT</p>	<p>Etapa I: - acid adipic - 1,550 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,550 moli - acid p-toluen sulfonic - 0,037 moli Etapa II: - n-butanol - 1,550 moli</p>

2.2.7. Sinteza și purificarea esterilor fosforici

Esterii de tip fosfat [237, 238, 247, 263] s-au obținut în urma reacției dintre oxiclorigura de fosfor (POCl_3) cu 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol și cu un alcool alifatic cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, obținându-se esterii cu structură asimetrică definiți de formulele generale I și II, respectiv un ester simetric definit de formula III:



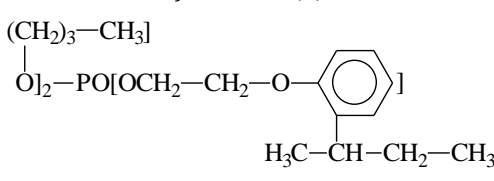
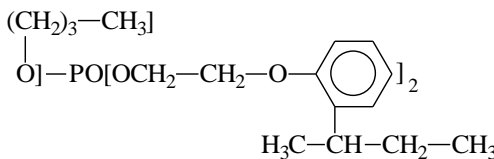


unde: R = n-butil, n-hexil, 2-etil hexil, izodecil și izotridecil;
X = sec butil.

Mod de lucru general:

Oxiclorura de fosfor (POCl_3) este tratată la rece (temperatura mai mică de 25-30°C) sub pernă de azot uscat, cu 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol și cu n-butanol, n-hexanol, 2-etil hexanol, izodecanol sau izotridecanol (conform rețetelor din tabelul 2.12). HCl dezvoltat în reacție, este scos din sistem prin aspirare pe parcursul a 10-12 ore, temperatura de lucru fiind de 60-70°C, după care se adăugă o cantitate corespunzătoare de trietil amină funcție de indicele de aciditate determinat, amină destinată să capteze ultimele resturi de HCl sub formă de clorhidrat solid, sub agitare la rece timp de 1-2 ore. În final are loc filtrarea clorhidratului, distilarea în vid a fosfatului sintetizat, urmată de neutralizare, decolorare cu cărbune activ și filtrare.

Tabelul 2.12. Esterii fosforici sintetizați

Prođuși sintetizați	Cod	Reactanți
fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și n-butil (2) $(\text{CH}_2)_3\text{—CH}_3$ 	FOSFAT 4.1	- oxiclorura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,0 moli - n-butanol - 2,8 moli
fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și n-butil (1) $(\text{CH}_2)_3\text{—CH}_3$ 	FOSFAT 4.2	- oxiclorura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,0 moli - n-butanol - 1,4 moli

Partea experimentală

<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și n-hexil (2)</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}]_2-\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-] \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>FOSFAT 6.1</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,0 moli - n-hexanol - 2,8 moli</p>
<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și n-hexil (1)</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}]-\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>FOSFAT 6.2</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,00 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol- 2,00 moli - n-hexanol - 1,75 moli</p>
<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și 2-etil-hexil (2)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}]_2-\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-] \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>FOSFAT 2-6.1</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,0 moli - 2-etil-hexanol - 2,8 moli</p>
<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și 2-etil-hexil (1)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}]-\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>FOSFAT 2-6.2</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,00 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol- 2,00 moli - 2-etil-hexanol - 1,75 moli</p>
<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izodecil (2)</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O}]_2-\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-] \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>FOSFAT izo 10.1</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,00 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol- 1,00 moli - izodecanol - 2,53 moli</p>
<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izodecil (1)</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O}]-\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-]_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	<p>FOSFAT izo 10.2</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,00 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol- 2,00 moli - izodecanol - 1,75 moli</p>

<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izotridecil (2)</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}]_2 - \text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_1$	<p>FOSFAT izo 13.1</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 1,0 moli - izotridecanol - 2,0 moli</p>
<p>fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izotridecil (1)</p> $\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}] - \text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$	<p>FOSFAT izo 13.2</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 2,0 moli - izotridecanol - 1,0 moli</p>
<p>tri 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil fosfatul</p> $\text{PO}[\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_3$	<p>FOSFAT izo 0.3</p>	<p>- oxiclorigura de fosfor - 1,0 moli - 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol - 3,0 moli</p>

2.3. Caracterizarea structurală și fizico-chimică a esterilor cu structură complexă și evaluarea acestora în vederea utilizării ca și plastifianți și / sau lubrifianți

2.3.1. Teste de caracterizare

Caracterizarea din punct de vedere structural se face după următoarele criterii:

- vâscozitatea dinamică, în cazul esterilor trimelitici, piromelitici, citrici, ftalici, sebacici și fosforici s-a determinat cu Rheovâscozimetru Hoeppler, [28]; în cazul esterilor adipici cu Rheotestul tip RV (VEB Prüfgeräte-Werk, Medingen / Dresden);
- indicele de refracție s-a determinat cu refractometrul Abbe la 20⁰C [28];
- densitatea s-a determinat cu picnometrul;
- spectrele de rezonanță magnetică nucleară (¹H-RMN și ¹³C-RMN) s-au înregistrat la un spectrometru Bruker de 200 MHz. S-a folosit cloroform deuterat CDCl₃ (99,8% atom. %D) + 0,05% TMS (v/v) sau DMSO-d₆ (99,9% atom. %D) + 0,05% TMS (v/v) [252, 253]. Valorile deplasărilor chimice (δ) în spectrele de ¹H-RMN se exprimă în ppm (pentru CDCl₃ δ = 7,27 ppm), iar constantele de cuplare (J) se exprimă în Hz. Abrevierile utilizate pentru multiplicitatea semnalelor sunt: s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (cuartet) și m (multiplet) [250]. Spectrele sunt prezentate în anexe;
- spectrele IR s-au realizat la un spectrofotometru FT-IR Jasco 430. Probele s-au preparat în pastilă de KBr sau în peliculă între două geamuri de KBr. Urmărirea reacțiilor prin FT-IR s-a realizat în cuve termostate, cu geamuri de siliciu, având grosimea 0,137 mm la spectrofotometrul FT-IR Jasco 430 cu o rezoluție de 1cm⁻¹.

(Notațiile: i = intens, m = mediu, s = slab, u = umăr) [254, 255]. Spectrele sunt prezentate în anexe;

Evaluarea ca plastifianți și/sau lubrifianți respectiv ca fluid tribologic se face după următoarele criterii:

- parametrul de solubilitate δ după Hildebrand s-a calculat pe baza constantelor Small și a indicilor fizici măsurăți [106], conform metodei descrise în paragraful 1.4;
- puterea de gelifiere s-a determinat cu plastograful Brabender tip PL/3S conform rețetei și metodei descrise în paragraful 1.4. Plastogramele Brabender redau dependența cuplului (în unități plastometrice, UPa) funcție de timp (în minute); transformarea în SI: 1 N.m = 0,005 UPa;
- temperatura critică de solvire (criteriul TCS) [102, 105] s-a determinat cu microscopul Boetius, folosind un PVC suspensie Kw = 67 conform rețetei și metodei descrise în paragraful 1.4;
- pentru determinarea durității Shore A, a modulului 100%, a alungirii la rupere, a rezistenței la rupere, a rezistenței la apă, a nivelului volatilelor și a capacității de migrare, s-au confecționat folii de PVC din produsele investigate, folosind următoarea procedură:
 - se realizează un amestec folosind următoarea rețetă:

- PVC suspensie, Kw = 67	- 100 g
- ester sintetizat	- 50 g
- stearat de Ba-Cd	- 2 g
 - amestecul se vâlțuiește la 150 - 155°C pe un minivalț, timp de 5 minute, la un coeficient de fricțiune 1 : 1,2. Folia rezultată se ștanțează rotund sau pătrat cu dimensiunea de 5 cm în acord cu SR EN ISO 2898-2:2003;
- duritatea Shore A, modulul de 100%, alungirea la rupere și rezistența la rupere se determină conform SR EN ISO 846:2000, SR EN ISO 527-1:2000:
 - duritatea Shore A s-a determinat cu durometrul, pe epruvete cu grosimea de minim 4 mm. Determinările se fac la 3 secunde, respectiv 10 secunde;
 - modulul de 100%, alungirea la rupere și rezistența la rupere se determină pe epruvete tip halteră cu mașina universală de încercare cu control electromecanic, model WDW 50;
- testul Clash-Berg se realizează cu ajutorul torsionometrului Clash-Berg [102, 105], care este capabil să exercite un moment al cuplului de forțe de 0,1-1,2 kgf.cm, asupra unei epruvete având lungime liberă între clemele de fixare de 35-55 mm. Epruveta de formă dreptunghiulară cu lungimea de 70±10 mm, lățimea de 6-6,3 mm și grosimea de 1-5 mm, se imersează într-un mediu termostatat;
- rezistența la apă se determină pe epruvete de formă pătrată cu diametrul de 50 mm±1 mm, prin imersare acestora în apă distilată, la temperatura de 20±2°C, timp de 24 de ore. Volatilele se determină la temperatura de 100±2°C, timp de 24 de ore. Migrarea plastifianților se determină pe epruvete rotunde cu diametrul de 50 mm±1 mm, la temperatura de 70±2°C, timp de 24 de ore, folosind discuri absorbante din cauciuc. Stabilitatea la ulei se determină la temperatura de 20±2°C, timp de 168 de ore;
- analiza termogravimetrică s-a efectuat pe un aparat NETZSCH TG 209 cu o viteză de încălzire de 10 grade/min, în atmosferă de azot, domeniul de temperatură fiind de la 20 la 600°C;
- cifra de lubrifiere și viteza de lubrifiere [217], s-a determinat pe un plastograf Brabender tip PL/3 S;

- pentru cifra de lubrifiere s-a folosit un PVC suspensie Kw = 67, iar determinările s-au executat la temperaturile de 160°C respectiv de 172°C;

- pentru viteza de lubrifiere s-a folosit un PVC suspensie Kw = 58, determinarea efectuându-se la 180°C.

La aceste testări s-a folosit drept stabilizator sulfatul tribazic de plumb care are un efect minim de lubrifiere.

Condițiile de lucru: cuva de 30 cm³, fără încărcare, domeniul 5, turație 45 rot/min.

Rețeta pentru cifra de lubrifiere:

- PVC suspensie, Kw = 64	- 100 g
- ester sintetizat	- 0,5 - 2 g
- sulfat tribazic de plumb	- 2 g

Rețeta pentru viteza de lubrifiere:

- PVC suspensie, Kw = 64	- 100 g
- ester sintetizat	- 0,5 g
- sulfat tribazic de plumb	- 2 g

Din curbele Brabender cuplu-timp înregistrate se citește cuplul maxim, cuplul minim, timpul de început al gelifierii, respectiv timpul de sfârșit al gelifierii. Pentru calculul cifrei de lubrifiere s-a folosit relația Bötner-Rosenthal [220].

$$c_L = \frac{1000E}{Tm_D} ;$$

unde c_L = cifra de lubrifiere,

E = cantitatea totală de ingrediente, în procente față de PVC,

m_D = cuplul minim, în Kg.m,

T = temperatura cuvei, în °C.

Pentru calculul vitezei de lubrifiere s-a folosit relația propusă de Cernoch [224]:

$$P = (M_{\max} - M_{\min}) / (t_f - t_i)$$

unde: M_{\max} , M_{\min} reprezintă cuplurile maxime și minime, kg.m;

t_f , t_i reprezintă timpii final, respectiv inițial de gelifiere, min.

- punctul de inflamabilitate s-a determinat conform ASTM D 92, într-o cuvă cu diametrul de 50 mm, îngropată în nisip, peste care se trece cu flacăra;
- punctul de curgere (tulburare, flow or pour point) după ASTM D 97 conform metodei descrise în paragraful 1.6;
- vâscozitatea cinematică respectiv indicele de vâscozitate s-au determinat cu ajutorul vâscozimetrului Ubbelohde, conform ASTM 445;
- diametrul petei de uzură pentru speciemenle neaditivate respectiv aditivate în condițiile testării timp de 60 min la 40 daN s-a determinat pe o mașină cu 4 bile tip SETA, conform cu ASTM D 4172.

2.3.2. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor trimelitici

2.3.2.1. Esterii trimelitici - serii alifatic

Modalitățile de testare a esterilor trimelitici - serii alifatic - sintetizați s-au realizat după criteriile descrise în paragraful 2.3.1.

În tabelul 2.13 sunt redate valorile principalilor indici fizico-chimici corespunzători acestor produse:

- în ambele serii, densitatea variază liniar, seria cu un conținut mai mare de radical aromatic fiind mai densă;
- indicele de refracție urmează aceeași regulă, seria cu un conținut mai mare de radical aromatic având valori mai mari decât cea cu un conținut mai mare de radical alifatic;
- în majoritatea cazurilor, indicele de saponificare analitic este aproape egal cu cel teoretic;
- în cazul vâscozității, seria cu conținut mai mare de rest alchilic este mai fluidă, în timp ce seria cu conținut mai mare de rest alifatic-aromatic este mai vâscoasă (aspect anticipat și din interpretarea structurilor teoretice). De asemenea toți compușii sintetizați au un comportament de fluid pseudoplastic (scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare).

Tabelul 2.13. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate d^{20} , g/cm ³	Indice de refracție n_D^{20}	Indice de saponificare mg KOH/g		^a Vâscozitate dinamică, cP, 20°C
					teor.	analit.	
TRIM 4.1	C ₂₅ H ₃₀ O ₇	442	1,1294	1,5258	380,83	380,80	7600-11800
TRIM 4.2	C ₂₉ H ₃₀ O ₈	506	1,1865	1,5557	332,66	331,20	124000-149000
TRIM 6.1	C ₂₉ H ₃₈ O ₇	498	1,0823	1,5164	338,01	331,02	6000-10000
TRIM 6.2	C ₃₁ H ₃₄ O ₈	534	1,1587	1,5485	315,22	309,95	62000-78000
TRIM 8.1	C ₃₃ H ₄₆ O ₇	554	1,0514	1,5100	303,84	310,25	5400-9000
TRIM 8.2	C ₃₃ H ₃₈ O ₈	562	1,1384	1,5430	299,52	295,43	42000-52000
TRIM 10.1	C ₃₇ H ₅₄ O ₇	610	1,0267	1,5051	275,95	285,95	5400-8400
TRIM 10.2	C ₃₅ H ₄₂ O ₈	590	1,1208	1,5374	285,30	295,90	33000-94000
TRIM 0.3	C ₃₃ H ₃₀ O ₉	570	1,2436	1,5800	295,31	295,14	776000-1046000

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

În tabelul 2.14 sunt redate valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand, atât pentru compușii sintetizați cât și pentru pentru DOF, DOA, BBF (etalone) și PVC (polimerul). Se constată că toți esterii trimelitici sintetizați au valori ale parametrului de solubilitate mai bune decât cele ale DOF și mai apropiate de cele ale BBF. Există valori care se apropie de valoarea δ a PVC-ului (mai mult chiar decât BBF): cazul termenului TRIM 6.1 (diferență 0,07 hildebranzi) sau a termenului TRIM 10.2 (diferență 0,11 hildebranzi). Din aceste constatări, se poate anticipa pentru toți compușii sintetizați un nivel de compatibilitate superior cu polimerul (PVC).

Tabelul 2.14. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	Parametrul de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau hildebranzi
TRIM 0.3	10,47
TRIM 4.1	9,91
TRIM 4.2	10,17
TRIM 6.1	9,59
TRIM 6.2	9,99
TRIM 8.1	9,38
TRIM 8.2	9,86
TRIM 10.1	9,21
TRIM 10.2	9,75
BBF (etalon)	9,88
DOF (etalon)	8,83
PVC	9,66

Valorile experimentale care definesc compatibilitatea sunt: temperatura critică de solvire (criteriul TCS) și capacitatea de gelifiere (dedusă din analiza plastogramelor Brabender); în tabelul 2.15 sunt prezentate valorile acestor teste.

Din punct de vedere al temperaturii critice de solvire, toți plastifianții sintetizați prezintă capacitate dizolvantă pentru polimer (PVC), în cea mai mare parte (TRIM 0.3, TRIM 4.1, TRIM 6.1, TRIM 6.2, TRIM 8.1, TRIM 8.2, TRIM 10.2) plasându-se în domeniul plastifianților primari (TCS < 130-140°C), iar ceilalți (TRIM 4.2, TRIM 10.1) în domeniul plastifianților secundari (TCS > 140°C).

Tabelul 2.15. Criteriul compatibilității

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim din plastograma Brabender, N.m
TRIM 0.3	136	26,8
TRIM 4.1	112	28,7
TRIM 4.2	141	28,5
TRIM 6.1	122	26,4
TRIM 6.2	105	26,8
TRIM 8.1	128	23,7
TRIM 8.2	136	26,0
TRIM 10.1	141	19,1
TRIM 10.2	128	24,4
DOF (etalon)	117	24,0
BBF (etalon)	101	28,0

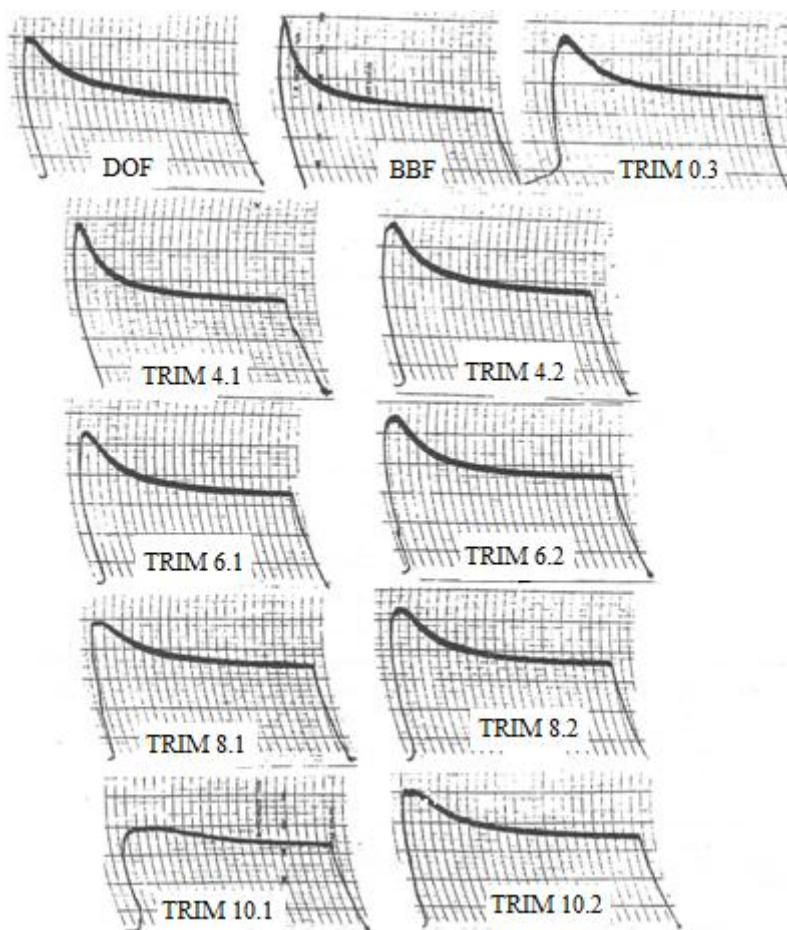


Figura 2.1. Plastogramele Brabender pentru definirea puterii de gelifiere

Valorile cuplului maxim pentru toți compușii sintetizați depășesc valoarea corespunzătoare DOF, apropiindu-se de cea obținută pentru BBF, plasând acești compuși în clasa plastifianților primari, cu o singură excepție și anume TRIM 10.1.

Același lucru se observă și din alurile plastogramelor Brabender, curbe redată în figura 2.1 (ca și criteriu de comparație s-au folosit plastogramele etaloanelor și anume ale DOF-ului și BBF-ului). În toate cazurile se constată o alură caracteristică de plastifiant primar (comparabilă cu DOF și BBF), excepție făcând termenul TRIM 10.1 care prezintă o alură specifică de plastifiant secundar, curbă aplatizată, fără peak pronunțat, revenire lentă, cuplul minim fiind apropiat de valoarea cuplului maxim. Chiar dacă vâscozitatea mare întârzie transferul termic, efect care apare pregnant la termenul TRIM 0.3 (prin întârzierea procesului de gelifiere), odată atinsă temperatura de regim, efectul de gelifiere se manifestă clar.

Eficiența este cel de al doilea criteriu de apreciere a unui plastifiant, care definește nivelul de modificare a proprietăților fizico-mecanice ale compoundului de PVC. În cadrul testelor de eficiență s-a determinat duritatea Shore A, modulul de 100 %, alungirea la rupere și rezistența la rupere, valorile obținute fiind prezentate în tabelul 2.16.

Tabelul 2.16. Valorile testelor de eficiență

Compușii	Duritate Shore A, ⁰ Sh		Încercarea la tracțiune		
	3"	10"	Modul de 100 %, [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %	Rezistența la rupere, σ_r , [kgf/cm ²]
TRIM 0.3	94	94	240	145	263
TRIM 4.1	94	92	171	213	172
TRIM 4.2	97,1	96,9	230	155	244
TRIM 6.1	93,4	91,1	179	175	213
TRIM 6.2	95,3	95,1	208	170	240
TRIM 8.1	92,8	91,7	156	203	217
TRIM 8.2	94,5	94,4	193	185	233
TRIM 10.1	95,7	95,3	167	195	213
TRIM 10.2	94,9	94,9	189	173	229
DOF (etalon)	87,5	84,5	113	185	171
BBF (etalon)	87,6	84,1	131	167	193

Din acest tabel se constată:

- valorile ridicate ale durității Shore A pentru toți plastifianții sintetizați; doar termenul TRIM 8.1 prezintă o valoare mai apropiată de 90⁰Sh;

- încercarea la tracțiune pentru ambele serii sintetizate indică:

- o eficiență redusă din punct de vedere al modulului 100%, datorită valorilor mari ale acestui parametru (mai mari de 100 kgf/cm²), compușii TRIM 0.3, TRIM 4.2 și TRIM 6.2 prezentând chiar valori ale modulului de 100% mai mari de 200 kgf/cm², fapt explicabil prin conținutul ridicat de rest aromatic, care sporește rigiditatea;
- o eficiență bună din punct de vedere al alungirii la rupere și al rezistenței la rupere valorile fiind chiar mai bune decât cele corespunzătoare DOF sau BBF (etaloane).

Testul Clash-Berg indică comportarea la frig a produșilor sintetizați. În figurile 2.2 și 2.3 sunt redade rezultatele acestui test în comparație cu etaloanele (DOF, BBF). Se constată o variație redusă cu temperatura a elasticității pentru aceste tipuri de plastifianți. Panta dreptelor care le descrie comportamentul este mică, ceea ce indică o influență nesemnificativă a temperaturilor scăzute asupra acestor produși. În condițiile apropierei de 0⁰C variația devine mai accentuată și în consecință această modificare se percepe prin modificarea pantei din reprezentările respective. Un astfel de comportament este propriu trimelitaților (obținuți din alți alcooli) care sunt cunoscuți ca fiind rezistenți la frig.

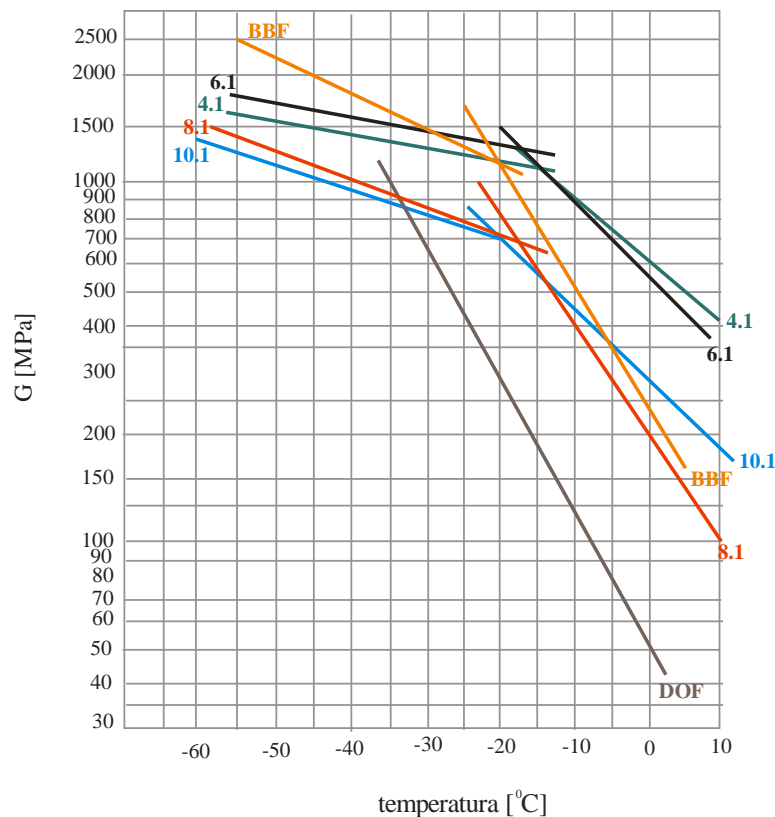


Figura 2.2. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 245)

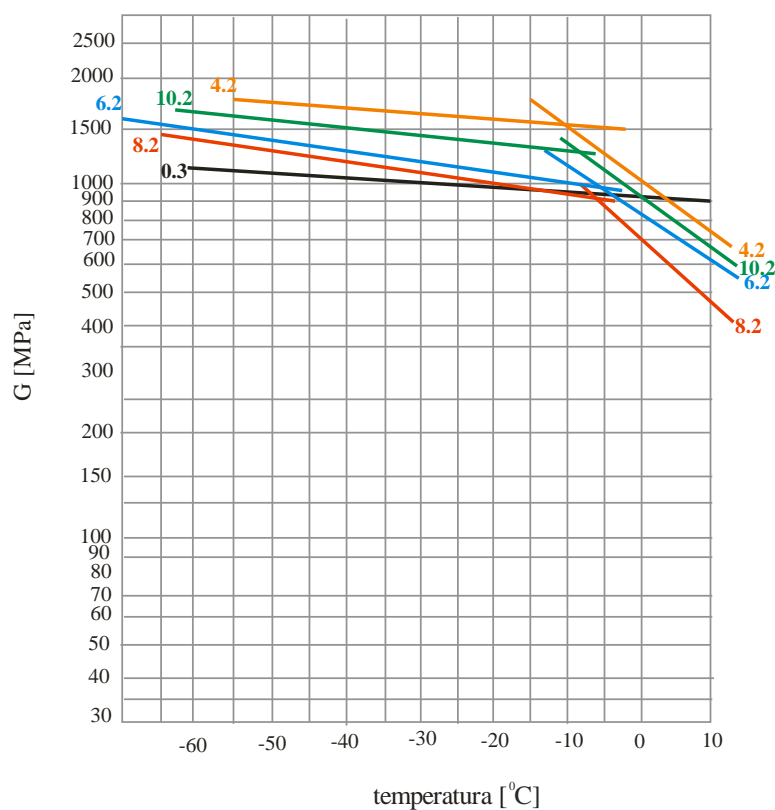


Figura 2.3. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 246)

Permanența este cel de al treilea criteriu de apreciere a unui plastifiant, în tabelul 2.17 fiind redate valorile testelor (rezistența la apă, volatile, migrare față de cauciuc) pe baza cărora se apreciază aceasta.

Tabelul 2.17. Valorile testelor de permanență

Compușii	Rezistența la apă, 24h / 20 ⁰ C		Volatile, 24h / 100 ⁰ C -, %	Migrare față de cauciuc, 24h / 70 ⁰ C -, %
	Absorbție, +, %	Extracție, -, %		
TRIM 0.3	0,12	0,03	0,68	0,08
TRIM 4.1	0,24	0,14	0,37	0,81
TRIM 4.2	0,14	0,08	0,18	0,14
TRIM 6.1	0,15	0,06	0,10	0,38
TRIM 6.2	0,18	0,13	0,21	0,16
TRIM 8.1	0,25	0,17	0,38	0,61
TRIM 8.2	0,19	0,14	0,40	0,28

TRIM 10.1	0,14	0,08	0,20	0,60
TRIM 10.2	0,16	0,14	0,15	0,15
DOF (etalon)	0,15	0,08	0,68	2,59
BBF (etalon)	0,20	0,12	0,98	3,24

Din tabel se constată:

- o rezistență foarte bună a acestor compuși la acțiunea apei;
- nivelul redus al volatilelor (după o expunere a epruvetei 24 ore la 100°C) demonstrează stabilitatea termică ridicată a compușilor sintetizați;
- din punct de vedere al capacității de migrare, seriile sintetizate prezintă valori subunitare, ceea ce înseamnă o ancorare deosebită în polimer și, deci, un nivel de permanență ridicat (spre deosebire de DOF și BBF care prezintă o migrare semnificativă, fiind slabi din acest punct de vedere).

În *concluzie*, esterii trimelitici obținuți din 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu 4, 6, 8 și 10 atomi de carbon prezintă:

- o compatibilitate ridicată cu polimerul (PVC), produsele încadrându-se în clasa plastifianților primari pentru PVC, excepție făcând termenul TRIM 10.1 (care prezintă caracteristicile unui plastifiant secundar din acest punct de vedere);
- o eficiență mai redusă decât plastifianții de referință, dar au o rezistență bună la frig;
- o permanență bună, comparabilă cu cea a etaloanelor și anume manifestă o foarte bună rezistență la extracție, o migrare redusă față de cauciuc și o capacitate mare de ancorare în polimer.

2.3.2.2. Esterii trimelitici - serii ramificate

Testarea seriilor sintetizate s-au făcut după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

Valorile principalilor indici fizico-chimici corespunzători acestor produse sunt redate în tabelul 2.18. Din analizarea datelor înscrise în acest tabel se desprind următoarele aspecte:

- în prima serie (cu conținut ridicat de rest alifatic ramificat) se observă o variație gradată atât a densității, cât și a indicelui de refracție, valorile scăzând odată cu creșterea numărului de atomi de carbon aduși de alcoolul alifatic ramificat. Seria a doua (cu conținut ridicat de rest alifatic-aromatic) prezintă valori mai mari ale densității în comparație cu prima serie. Și în acest caz avem o variație gradată a densității și a indicelui de refracție;
- valorile indicelui de saponificare sunt apropiate de cele teoretice;
- existența nucleului aromatic în structura acestor produse explică valorile ridicate ale vâscozității, care este mai mare în cazul seriei a doua; la fel ca și la seriile alifatic (2.3.2.1.) se constată un comportament de fluid pseudoplastic.

Tabelul 2.18. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate d^{20} , g/cm ³	Indice de refracție n_D^{20}	Indice de saponificare mg KOH/g		^a Vâscozitate dinamică, cP, 20 ⁰ C
					teor.	analit.	
TRIM 2-6.1	C ₃₃ H ₄₆ O ₇	554	1,0558	1,5135	303,84	306,25	987-1200
TRIM 2-6.2	C ₃₃ H ₃₈ O ₈	562	1,1369	1,5443	299,52	306,71	7400-9300
TRIM izo 10.1	C ₃₇ H ₅₄ O ₇	610	1,0344	1,5095	275,95	281,16	1227-1645
TRIM izo 10.2	C ₃₅ H ₄₂ O ₈	590	1,1232	1,5407	288,02	290,14	10600-12200
TRIM izo 13.1	C ₄₃ H ₆₆ O ₇	694	1,0098	1,5055	242,55	248,50	2860-3980
TRIM izo 13.2	C ₃₈ H ₄₈ O ₈	632	1,1009	1,5360	266,34	277,50	16100-17900

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand pentru toți compușii sintetizați, respectiv pentru etaloane (DOF, BBF) sunt redată în tabelul 2.19.

Tabelul 2.19. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	Parametrul de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau hildebranzi
TRIM 2-6.1	9,34
TRIM 2-6.2	9,81
TRIM izo 10.1	9,13
TRIM izo 10.2	9,69
TRIM izo 13.1	8,99
TRIM izo 13.2	9,56
PVC	9,66
DOF (etalon)	8,83
BBF (etalon)	9,88

Din studierea acestora se constată de la început o superioritate față de DOF și o apropiere de valoarea BBF-ului. De exemplu, în cazul termenului TRIM izo 10.2, diferența față de valoarea δ a PVC este de 0,03 hildebranzi, valoare superioară și celor mai buni compuși din seriile normale (2.3.2.1.). Seria a doua, cu conținut ridicat de radical aromatic, prezintă valori mai bune decât prima serie (cu conținut alifatic ridicat). Din aprecierea globală a valorilor calculate pentru parametrul de solubilitate, se poate anticipa, pentru toți compușii sintetizați, un nivel superior de compatibilitate cu PVC-ul, similar cu comportamentul BBF, care este un plastifiant cu mare capacitate de dizolvare și de gelifiere pentru polimer (PVC).

Valorile încercărilor caracteristice criteriului compatibilității sunt redată în tabelul 2.20 (sunt prezentate și valorile înregistrate pentru DOF și BBF ca etaloane, măsurate în condițiile specifice de testare).

Temperatura critică de solvire prezintă valori cuprinse între 125 și 160°C; din acest punct de vedere, compușii TRIM 2-6.1, TRIM 2-6.2 și TRIM izo 10.2 sunt plastifianți primari, iar compușii TRIM izo 10.1, TRIM izo 13.1 și TRIM izo 13.1 sunt plastifianți secundari. Din punct de vedere al seriilor, seria a doua, mai bogată în rest aromatic, prezintă un caracter dizolvant superior față de seria întâia. În cazul aceleiași serii, capacitatea dizolvantă scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din alcoolul alifatic ramificat utilizat.

Valorile cuplului maxim pentru toți compușii sintetizați depășesc valoarea corespunzătoare DOF, apropiindu-se de cea obținută pentru BBF, plasând acești compuși în clasa plastifianților primari, cu excepția termenului TRIM izo 13.1, căruia i se confirmă caracterul de plastifiant secundar. Seria a doua, mai bogată în radical aromatic, prezintă valori ale cuplului maxim superioare celor din prima serie, mai sărac în acest radical; în cadrul aceleiași serii valoarea cuplului maxim scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din alcoolul alifatic ramificat.

Tabelul 2.20. Criteriul compatibilității

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim din plastograma Brabender, N.m
TRIM 2-6.1	138	23,25
TRIM 2-6.2	125	24,10
TRIM izo 10.1	148	20,15
TRIM izo 10.2	140	23,25
TRIM izo 13.1	160	16,00
TRIM izo 13.2	145	21,30
DOF (etalon)	117	20,00
BBF (etalon)	101	24,00

Aceleași concluzii rezultă și din plastogramele Brabender, a căror alură este redată de figura 2.4. Astfel, se observă că toți compușii seriilor sintetizate au alură de plastifiant primar, cu excepția termenului TRIM 13.1, a cărui curbă este specifică plastifianților secundari.

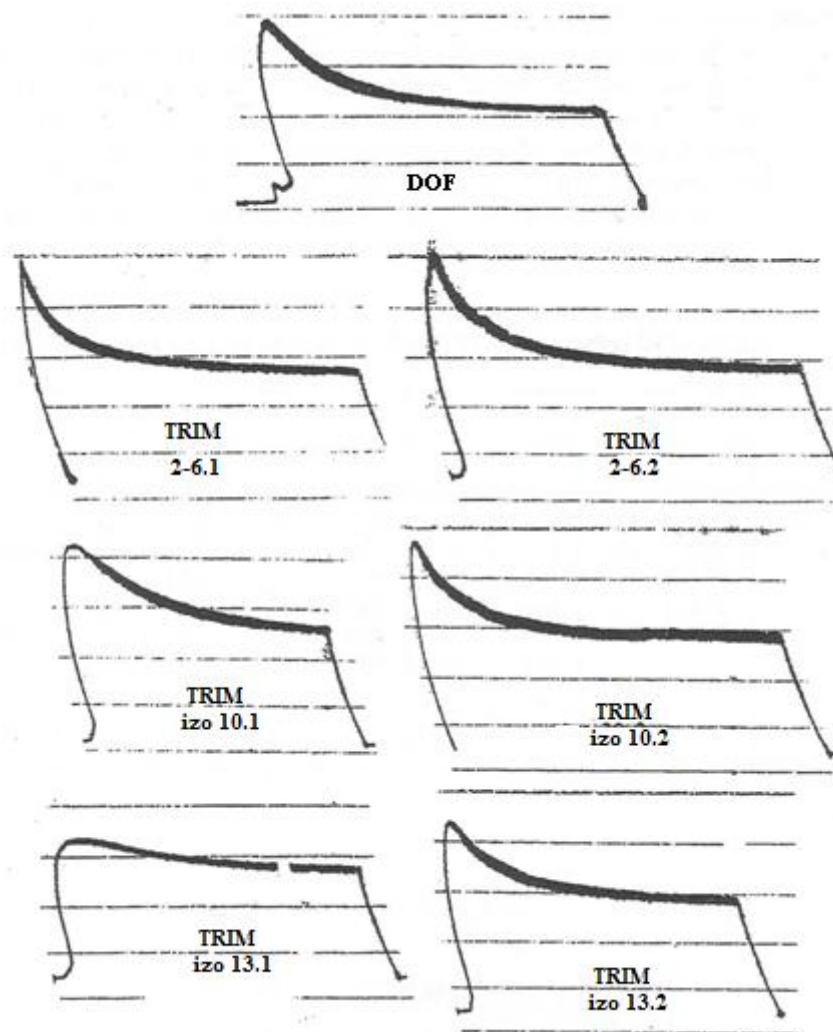


Figura 2.4. Plastogramele Brabender pentru definirea puterii de gelifiere

Criteriul eficienței este prezentat în tabelul 2.21:

- duritatea Shore A prezintă valori ridicate, toți compușii trecând de valoarea de 90⁰Sh, (datorită conținutului ridicat de rest aromatic). Acest fapt a determinat o scădere a flexibilității și deci, în general, a eficienței;
- valorile de modul 100% sunt ridicate depășind valoarea de 100 kgf/cm², indicând din acest punct de vedere o eficiență mai redusă; seria întâia prezintă totuși o elasticitate mult mai bună față de seria a doua.
- alungirea la rupere prezintă valori foarte bune pentru prima serie, foarte apropiate de cea corespunzătoare DOF-ului și mai reduse pentru seria a doua;
- rezistența la rupere este foarte bună pentru ambele serii.

Tabelul 2.21. Valorile testelor de eficiență

Compușii	Duritate Shore A, °Sh		Încercarea la tracțiune		
	3"	10"	Modul de 100 %, [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %	Rezistența la rupere, σ_r , [kgf/cm ²]
TRIM 2-6.1	92	89	148	207	209
TRIM 2-6.2	95	94	181	177	222
TRIM izo 10.1	93	92	153	215	218
TRIM izo 10.2	93,5	93	179	195	227
TRIM izo 13.1	94	93,5	150	210	208
TRIM izo 13.2	95	94	194	195	235
DOF (etalon)	85	83	98	220	173
BBF (etalon)	85,1	83,6	125	170	190

Tabelul 2.22. Valorile modului aparent de rigiditate G [MPa] în funcție de temperatură [°C]

TRIM 2-6.1		TRIM 2-6.2		TRIM izo 10.1		TRIM izo 10.2		TRIM izo 13.1		TRIM izo 13.2		DOF	
t	G	t	G	t	G	t	G	t	G	t	G	t	G
-43	1490	-42	2238	-41	1336	-48	1430	-25	1412	-33	1364	-36	886
-34	1425	-31	2178	-31	1243	-30	1274	-20	1265	-20	1283	-30	597
-24	1366	-20	1434	-21	1140	-20	1252	-10	980	-10	1233	-25	476
-13	1093	-10	1353	-11	1080	-10	1168	0	675	0	1230	-20	367
-3	585	0	1195	0	802	0	1000	+10	467	+10	943	-15	190
		+10	919	+10	510	+10	650					-10	171
												-5	73
												0	68
												+5	61

Testul Clash-Berg ce definește comportamentul la frig, confirmă eficiența mai redusă pentru acești compuși. În tabelul 2.22 sunt redate valorile modulului aparent de rigiditate în funcție de temperatură iar în figura 2.5 este prezentat aspectul grafic al acestei dependențe.

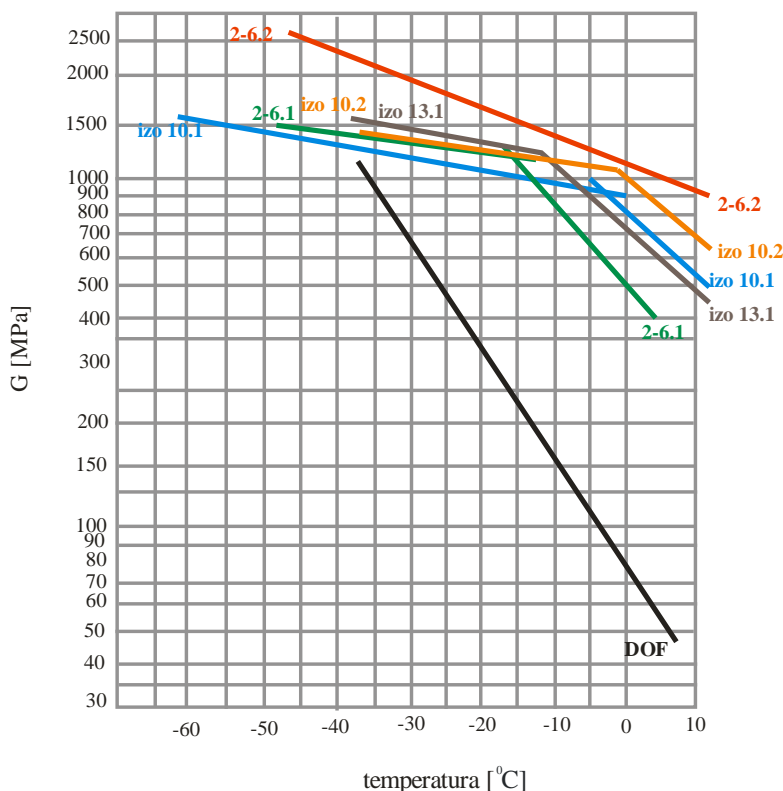


Figura 2.5. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 247)

Din tabel și din figura 2.5 se remarcă valorile mari ale modulului aparent de rigiditate pentru ambele serii (în comparație cu DOF-ul). Panta dreptelor este mică, în special la valori joase de temperatură, ceea ce demonstrează că în acest interval efectul termic este minim. În apropiere de 0°C se remarcă o variație bruscă de comportament, pusă în evidență de modificarea pantei dreptelor care descriu această variație și deci intrarea într-un domeniu în care începe să se simtă o sporire a flexibilității.

Valorile experimentale ce caracterizează criteriul permanenței sunt redate în tabelul 2.23 (în comparație cu etaloanele: DOF și BBF). Din datele înscrise în acest tabel se remarcă:

- rezistență bună la apă datorită valorilor mici ale volatilelor;
- nivelul redus al volatilelor demonstrează stabilitatea termică ridicată a compușilor sintetizați;
- rezistența la migrare este bună, mult mai bună decât a etaloanelor (DOF și BBF) ceea ce înseamnă o mai bună ancorare în polimer.

Tabelul 2.23. Valorile testelor de permanență

Compușii	Rezistența la apă, 24h / 20 ⁰ C		Volatile, 24h / 100 ⁰ C -, %	Migrare față de cauciuc, 24h / 70 ⁰ C -, %
	Absorbție, +, %	Extracție, -, %		
TRIM 2-6.1	0,10	0,08	0,10	0,28
TRIM 2-6.2	0,064	0,05	0,05	0,11
TRIM izo 10.1	0,083	0,09	0,049	0,26
TRIM izo 10.2	0,069	0,01	0,12	0,09
TRIM izo 13.1	0,099	0,03	0,18	0,50
TRIM izo 13.2	0,058	0,07	0,022	0,125
DOF (etalon)	0,18	0,15	0,26	2,66
BBF (etalon)	0,40	0,22	0,75	3,34

În *concluzie* produșii trimelitici sintetizați din 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu catenă ramificată cu 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă au comportament de plastifianți pentru policlorura de vinil cu proprietăți foarte bune de compatibilitate (chiar și compușii care posedă un lanț alifatic deosebit de lung, precum termenul cu 13 atomi de carbon) exprimate mai ales printr-o putere de gelifiere foarte bună, pusă în evidență de plastogramele Brabender. În condițiile creșterii numărului de atomi din lanțul alifatic, compatibilitatea scade, rămânând totuși în domeniul plastifianților primari pentru PVC.

În comparație cu seriile construite cu ajutorul unor alcooli superiori cu catenă normală (2.3.2.1.), se constată o ușoară diminuare a calităților compatibilizatoare.

Eficiența este redusă în cadrul acestei clase de produse. Cum însă rezistența la rupere prezintă valori deosebit de ridicate, se poate spune că acești produși pot fi folosiți acolo unde direcțiile aplicative în acest domeniu nu cer flexibilitate ci doar rezistență termică.

Proprietățile de permanență sunt foarte bune, care se îmbină rar cu proprietăți foarte bune de compatibilitate.

2.3.3. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor piromelitici

2.3.3.1. Esterii piromelitici - esteri micști

Modalitățile de testare a seriilor sintetizate s-au făcut după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

Triesterii purificați au fost caracterizați din punct de vedere structural (IR, RMN), spectrele fiind prezentate în anexele 1 și 2, iar valorile acestor determinări fiind redată în tabelul 2.24; în tabelul 2.25, sunt reprezentate valorile principalilor indici fizico-chimici aferenți acestor produse.

Analiza acestor date permite observarea următoarelor aspecte:

- atât densitatea cât și indicele de refracție au o variație gradată, valorile scăzând odată cu creșterea numărului de atomi de carbon aduși de alcoolul alifatic. Seria a treia (cu conținut ridicat de rest alifatic-aromatic) prezintă valori mai mari ale densității și ale indicelui de refracție în comparație cu prima, respectiv a doua serie (cu valori mai mari decât prima serie, dar cu valori mai mici decât seria a treia); și în aceste cazuri avem o variație gradată atât a densității, cât și a indicelui de refracție;
- valorile indicelui de saponificare analitic sunt foarte apropiate de valorile teoretice;
- vâscozitatea variază funcție de conținutul de rest alifatic-aromatic. În cadrul compușilor ce aparțin aceleiași grupe (C4, C2-6, C8, C10) vâscozitatea crește odată cu creșterea acestui conținut (de exemplu de la termenul PIROM 4.1, PIROM 4.2 la PIROM 4.3). Mai greu de sesizat este efectul variației lungimii lanțului alifatic (respectiv ramificării). Prin creșterea lungimii lanțului alifatic și în condițiile unui conținut ridicat în radical alifatic (seria I) variația vâscozității trece printr-un minim. În situația inversă (seria III), cu conținut ridicat în radical aromatic, variația vâscozității trece printr-un maxim. Valorile maxime apar la grupa pe bază de alcool alifatic ramificat (2-etil hexil). De asemenea, toate produsele sintetizate au un caracter pseudoplastic;
- spectrele IR și RMN pun în evidență valabilitatea structurilor propuse.

Tabel 2.24. Caracteristici spectrale

Compușii	Date spectrale
PIROM 4.1	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2961i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2935i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 2874i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1248 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1100i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 754m
PIROM 4.2	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2874i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1732i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1456 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH}}$ (i)), 1245 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 754m
PIROM 4.3	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2874i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1598 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1496 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH}}$ (i)), 1243 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 754m

PIROM 2-6.1	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1497 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1245 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 739m ¹H-RMN (CDCl_3 , 200MHz): 0.94 (t), 1.34 (m), 1.69 (m), 4.26-4.28 (m), 4.68 (m), 6.99 (m), 7.21 (m), 8.07 (m), 8.65 (s) ¹³C-RMN (CDCl_3 , 50MHz): 11,02; 14,08; 23,04; 23,88; 29,00; 30,46; 38,84; 61,31; 64,58; 65,53; 68,62; 114,67; 121,00; 129,51; 134; 158,6; 166,0; 168,7
PIROM 2-6.2	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2961i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2931i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1497 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1265 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1102i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 739m
PIROM 2-6.3	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1496 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1242 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 754m
PIROM 8.1	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2926i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2856i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1732i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1496 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1245 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 753m
PIROM 8.2	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2955i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2927i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1496 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1242 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 753m (benzen tetra 1,2,4,5-)
PIROM 8.3	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2954i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2927i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2856i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1731i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1496 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1242 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1101i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 754m
PIROM 10.1	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1460 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1239 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1127i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 751m
PIROM 10.2	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2925i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2855i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1732i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1497 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1244 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1102i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 753m
PIROM 10.3	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2954i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2926i ($v^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2855i ($v^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1732i ($v_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($v_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1497 ($\delta^{\text{as}}_{\text{CH (i)}}$), 1242 ($v^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1102i ($\gamma^{\text{s}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$), 754m

Tabelul 2.25. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate d^{20} , g/cm^3	Indice de refracție n_D^{20}	Indice de saponificare mg KOH/g		^a Vâscozitate dinamică, cP, 20°C
					teor.	analit.	
PIROM 4.1	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_9$	542	1,1280	1,5150	414,09	407,67	1646-3282
PIROM 4.2	$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$	606	1,1696	1,5373	370,36	369,51	3889-4387
PIROM 4.3	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$	670	1,2018	1,5570	334,58	340,62	3271-30404
PIROM	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_9$	710	1,0447	1,5035	316,11	322,70	1901-4920

2-6.1							
PIROM 2-6.2	C ₄₂ H ₅₄ O ₁₀	718	1,10277	1,5258	312,59	311,42	6058-6660
PIROM 2-6.3	C ₄₂ H ₄₆ O ₁₁	726	1,1765	1,5523	309,15	309,34	84697-122160
PIROM 8.1	C ₄₂ H ₆₂ O ₉	710	1,0412	1,5000	316,11	311,01	517-1245
PIROM 8.2	C ₄₂ H ₅₄ O ₁₀	718	1,1036	1,5250	312,59	308,63	3004-3411
PIROM 8.3	C ₄₂ H ₄₆ O ₁₁	726	1,1765	1,5508	309,15	306,72	35691-41320
PIROM 10.1	C ₄₈ H ₇₄ O ₉	794	1,0125	1,4940	282,67	286,75	735-1569
PIROM 10.2	C ₄₆ H ₅₂ O ₁₀	774	1,0676	1,5135	289,97	292,32	1873-2329
PIROM 10.3	C ₄₄ H ₅₀ O ₁₁	754	1,1460	1,5407	297,66	297,14	24432-26630

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand sunt prezentate în tabelul 2.26. Pentru a se asigura o compatibilitate adecvată a plastifiantului cu polimerul (PVC) valorile parametrului de solubilitate a plastifianților trebuie să fie cât mai apropiate de valoarea δ a polimerului ($\delta = 9,66$ pentru PVC). În baza acestui criteriu, toate seriile (I, II și III) sunt superioare DOF-ului, mai apropiate de BBF-ul (butil-benzil ftalatul) (de exemplu PIROM 2-6.2 care prezintă o abatere de doar 0,02 hildebranzi față de valoarea δ a polimerului). Astfel, putem anticipa o compatibilitate foarte bună a majorității compușilor sintetizați cu PVC-ul.

Tabelul 2.26. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	Parametrul de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau hildebranzi
PIROM 4.1	10,00
PIROM 4.2	10,16
PIROM 4.3	10,26
PIROM 2-6.1	9,31
PIROM 2-6.2	9,64
PIROM 2-6.3	10,10
PIROM 8.1	9,39
PIROM 8.2	9,73
PIROM 8.3	10,14
PIROM 10.1	9,18
PIROM 10.2	9,46

PIROM 10.3	9,91
DOF (etalon)	8,83
BBF (etalon)	9,88
PVC	9,66

Valorile determinate pentru temperatura critică de solvire și puterea de gelifiere sunt prezentate în tabelul 2.27. Se constată:

- temperatura critică de solvire prezintă valori caracteristice plastifiantilor primari (compușii cu conținut de rest alifatic scurt, în special grupa C4), în timp ce compușii cu lanț alifatic mai lung (grupa C10) se încadrează în clasa plastifiantilor secundari;
- cuplul maxim prezintă valori mai bune decât valoarea DOF-ului (grupa C4) sau aproximativ egale cu valoarea acestuia (grupele C8 și C2-6); pe măsură ce lungimea lanțului alchilic crește, valorile cuplului maxim scad și devin caracteristice plastifiantilor secundari; în cadrul grupelor care posedă un lanț alchilic mai lung, puterea de gelifiere crește cu creșterea conținutului de radical aromatic.

Tabelul 2.27. Criteriul compatibilității

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim din plastograma Brabender, N.m
PIROM 4.1	118-119	28,70
PIROM 4.2	123-124	27,00
PIROM 4.3	106-107	26,20
PIROM 2-6.1	141-142	23,50
PIROM 2-6.2	138-139	24,00
PIROM 2-6.3	111-112	24,40
PIROM 8.1	143-144	16,70
PIROM 8.2	137-138	23,00
PIROM 8.3	108-110	20,60
PIROM 10.1	159-160	13,50
PIROM 10.2	146-147	19,10
PIROM 10.3	146-147	22,60
DOF (etalon)	117-118	24,75

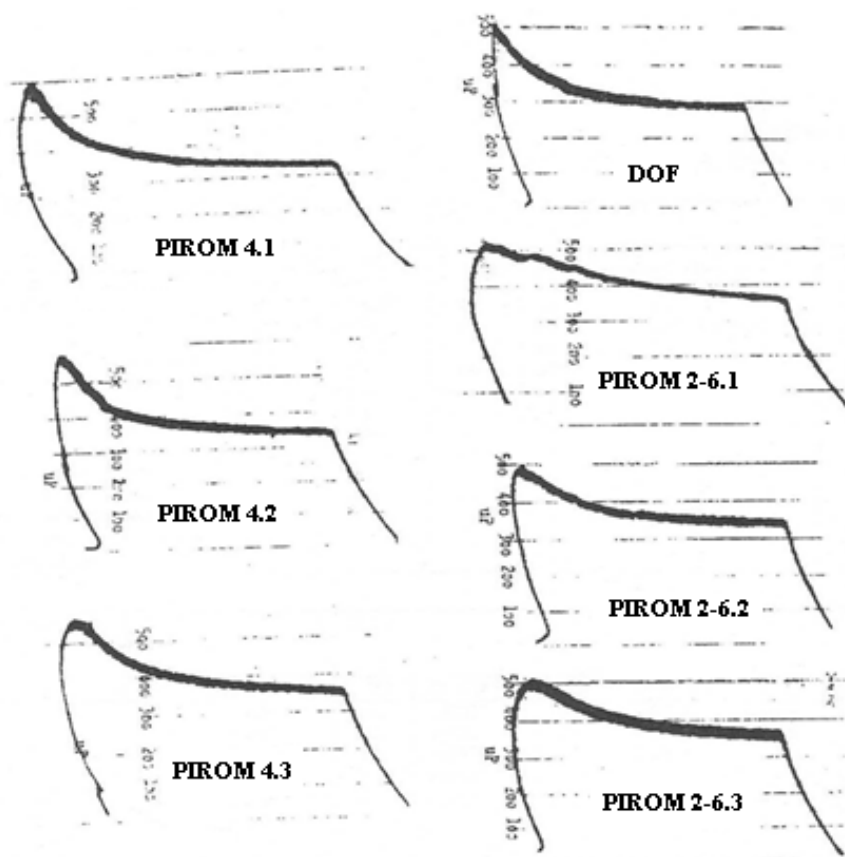


Figura 2.6. Plastograme Brabender – definirea calității de plastifiant

În figurile 2.6 și 2.7 sunt prezentate înregistrările plastogramelor Brabender caracteristice acestor compuși. În baza acestor reprezentări se poate spune că majoritatea compușilor se încadrează în clasa plastifianților primari, excepție făcând compuii PIROM 8.1, PIROM 8.3, PIROM 10.1 și PIROM 10.2. Este de remarcat grupa C4 la care cuplul maxim depășește cu circa 50-100 UPa (1,5-4 N.m) valoarea cuplului maxim înregistrată pentru DOF.

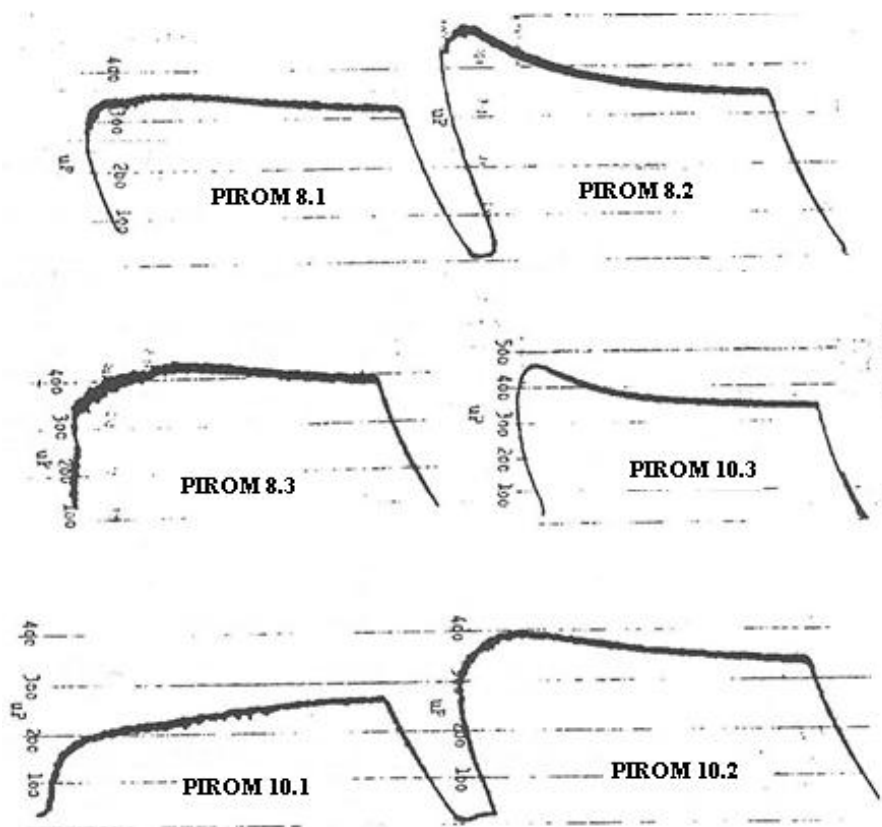


Figura 2.7. Plastograme Brabender – definirea calității de plastifiant

Valorile experimentale care caracterizează eficiența acestor plastifianți sunt prezentate în tabelul 2.28, din care se desprind următoarele aspecte:

- duritatea Shore A este mare depășind valoarea de 90⁰Sh, excepție facând compușii PIROM 2-6.2 (care este similar DOF-ului) și PIROM 8.3;
- la încercarea la tracțiune:
 - modulul de 100% este mare și variază între 140 - 190 kgf/cm²;
 - în cazul unui conținut ridicat de rest alifatic-aromatic (PIROM 4.3, PIROM 2-6.3 și PIROM 8.3), alungirea la rupere nu ajunge la 100%, ea crește cu creșterea conținutului de rest alifatic la toate grupele; în cadrul aceleiași grupe alungirea scade cu creșterea conținutului de rest alifatic-aromatic;
 - rezistența la rupere este însă foarte bună. Compușii cu conținut ridicat de rest alifatic-aromatic (PIROM 4.3, PIROM 2-6.3 și PIROM 8.3) ating valori ale rezistenței la rupere foarte mari, ajungând până la nivelul de 325 kgf/cm² (o valoare foarte bună).

Testul Clash-Berg care exprimă nivelul de flexibilitate la temperaturi negative completează criteriul eficienței. În figurile 2.8 - 2.11 este redată corelarea grafică a modulului aparent de rigiditate funcție de temperatură și, din panta mică a dreptelor, se constată o variație redusă a flexibilității cu temperatura.

Tabelul 2.28. Valorile testelor de eficiență

Compușii	Duritate Shore A, °Sh		Încercarea la tracțiune		
	3"	10"	Modul de 100 %, [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %	Rezistența la rupere, σ_r , [kgf/cm ²]
PIROM 4.1	94,8	93,8	166,65	180,00	210,45
PIROM 4.2	95	94,5	194,4	155,00	218,23
PIROM 4.3	94,2	94,2	-	42,50	312,33
PIROM 2-6.1	91,5	90,2	156,95	141,66	171,50
PIROM 2-6.2	83,4	82,4	180,21	155,00	200,73
PIROM 2-6.3	94,2	94,2	-	43,30	325,11
PIROM 8.1	94,2	92,8	162,54	186,60	104,03
PIROM 8.2	94,7	93,8	186,11	155,00	209,23
PIROM 8.3	88,7	88,7	-	53,33	267,60
PIROM 10.1	94,7	94,1	139,53	148,33	149,10
PIROM 10.2	94,2	94,1	167,72	168,33	199,98
PIROM 10.3	94,1	93,9	189,23	151,66	217,03
DOF (etalon)	84,8	82,5	104,20	191,66	161,60

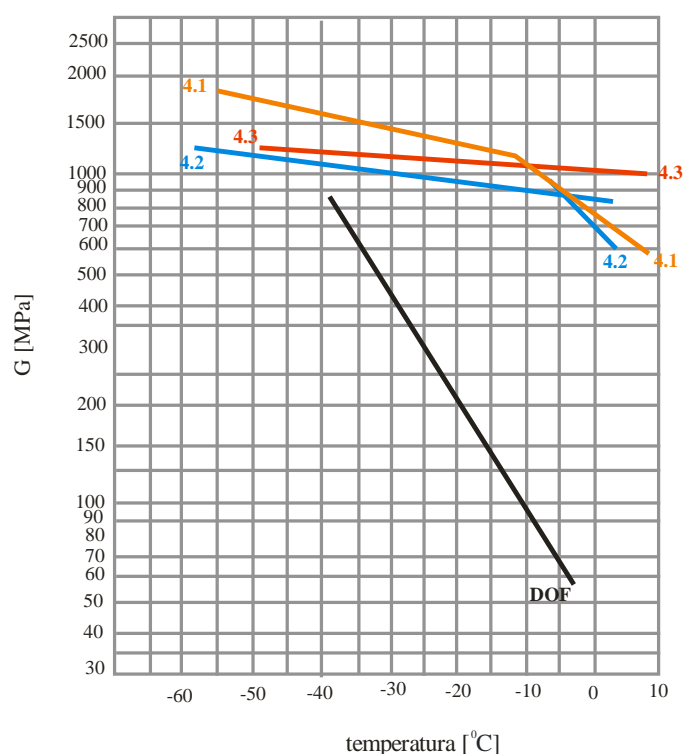


Figura 2.8. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 248)

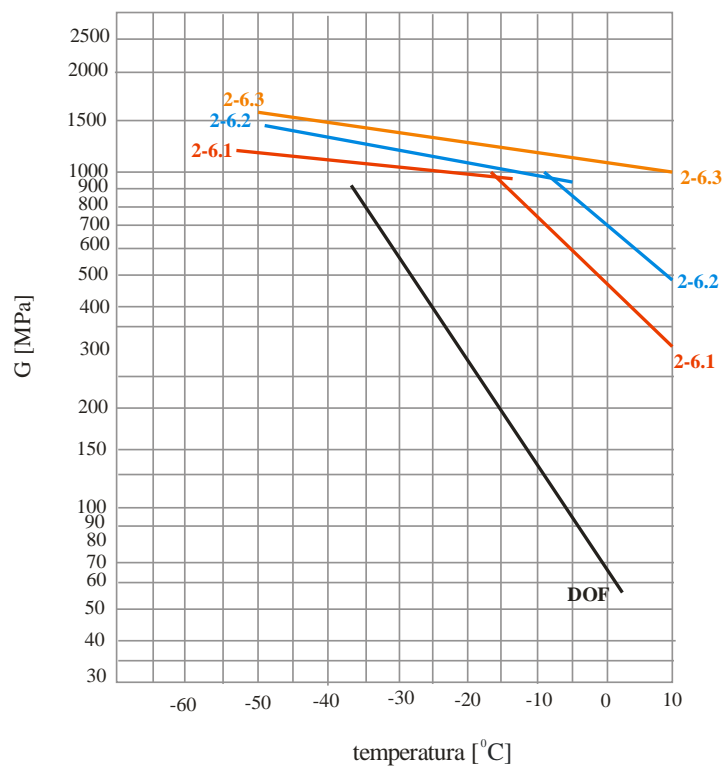


Figura 2.9. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 249)

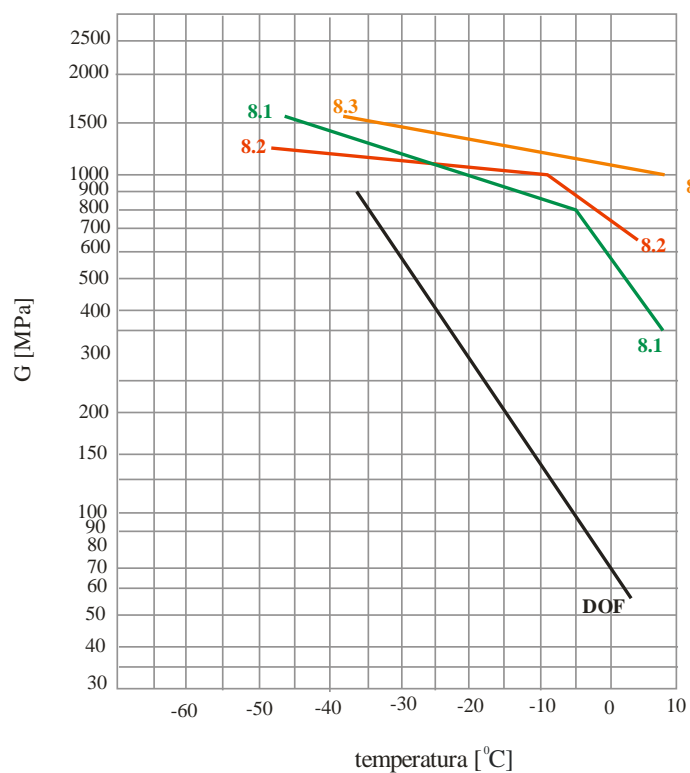


Figura 2.10. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 250)

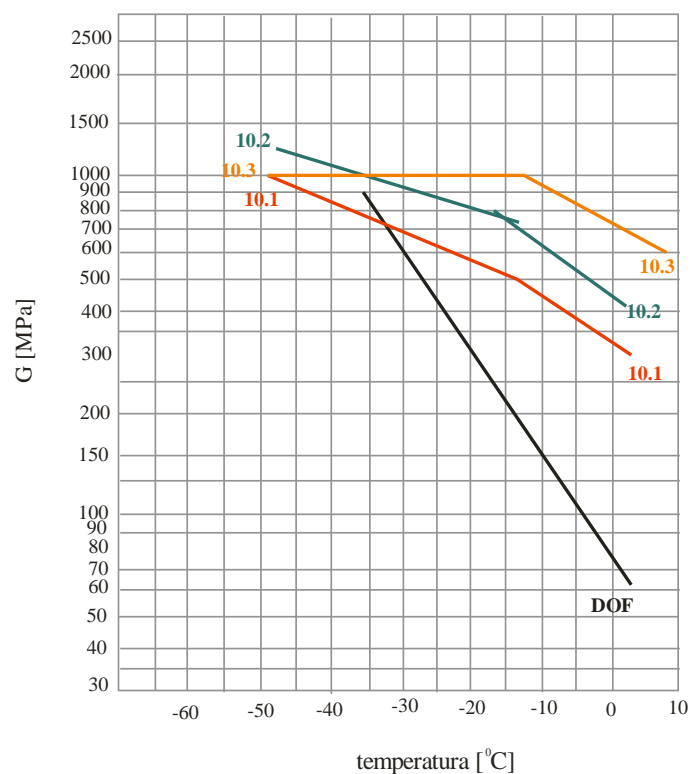


Figura 2.11. Testul Clash-Berg (originalul în Anexa 3, pag. 251)

În majoritatea cazurilor se constată o modificare a pantei pe măsură ce ne apropiem de domeniul $-10^{\circ}\text{C} \dots +10^{\circ}\text{C}$; acest aspect este mai puțin vizibil la compuși cu conținut ridicat de radical aromatic (PIROM 4.3, PIROM 2-6.3 și PIROM 8.3).

În privința aspectelor de permanență valorile experimentale reprezentative pentru acest criteriu sunt redată în tabelul 2.29.

Tabelul 2.29. Valorile testelor de permanență

Compuși	Rezistența la apă, 24h / 20 ⁰ C		Volatile, 24h / 100 ⁰ C	Migrare față de cauciuc, 24h / 70 ⁰ C
	Absorbție, +, %	Extracție, -, %		
PIROM 4.1	0,370	0,073	0,032	0,160
PIROM 4.2	0,170	0,071	0,011	0,075
PIROM 4.3	0,160	0,094	0,080	0,098
PIROM 2-6.1	0,200	0,064	0,120	0,380
PIROM 2-6.2	0,190	0,070	0,350	0,200
PIROM 2-6.3	0,160	0,100	0,090	0,170
PIROM 8.1	0,470	0,143	0,240	0,850
PIROM 8.2	0,217	0,094	0,080	0,300
PIROM 8.3	0,370	0,092	0,200	0,390
PIROM 10.1	0,220	0,116	0,120	1,340
PIROM 10.2	0,290	0,156	0,170	1,010

PIROM 10.3	0,230	0,100	0,050	1,610
DOF (etalon)	0,120	0,036	0,260	1,810

Din datele înscrise în acest tabel se remarcă:

- o rezistență la apă foarte bună;
- nivelul volatilelor foarte redus;
- migrarea la cauciuc prezintă valori subunitare, ceea ce arată un comportament excelent la această încercare; grupa C10 depășește nivelul de 1%, fiind totuși mai bună decât DOF-ul (etalon) care prezintă o valoare apropiată de palierul de 2%.

În *concluzie* putem spune că esterii piromelitici sintetizați din 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu 4, 8 și 10 atomi de carbon în moleculă, au comportament de plastifianți pentru poli(clorura de vinil) cu proprietăți foarte bune de compatibilitate, superior DOF-ului.

Eficiența acestor plastifianți se manifestă în special prin valorile foarte bune ale rezistenței la rupere.

Valorile bune ale rezistenței la apă, respectiv ale rezistenței la migrare, fac ca acești produși să fie folosiți în acele domenii de aplicabilitate unde aceste calități sunt necesare.

2.3.3.2. Esteri piromelitici - esterii micști superiori

Produsele purificate au fost testate după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

În tabelul 2.30, sunt reprezentate valorile principalilor indici fizico-chimici corespunzători acestor produse. Din examinarea datelor înscrise în tabel se constată următoarele aspecte:

- densitatea și indicele de refracție prezintă o variație gradată;
- valorile analitice ale indicelui de saponificare sunt foarte apropiate de valorile teoretice;
- vâscozitatea dinamică crește pe măsură ce crește conținutul de rest alifatic-aromatic; tetra-piromelitatul de 2-fenoxi etil este chiar un solid cu p.t. = 133-135⁰C. Toate produsele sintetizate au un caracter pseudoplastic;

Tabelul 2.30. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Termeni	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate d^{20} , g/cm ³	Indice de refracție n_D^{20}	Indice de saponificare mg KOH/g		^a Vâscozitate dinamică, cP, 20 ⁰ C
					teor.	analit.	
PIROM izo 13.1	C ₅₇ H ₉₂ O ₉	920	0,9864	1,4950	243,95	242,38	1,99-2,04
PIROM izo 13.2	C ₅₂ H ₇₄ O ₁₀	858	1,0475	1,5140	261,58	259,25	5,89-6,04
PIROM izo 13.3	C ₄₇ H ₅₆ O ₁₁	796	1,1289	1,5409	281,96	280,83	50,40-57,51

PIROM izo 13.0	C ₆₂ H ₁₁₀ O ₈	982	0,9540	1,4834	228,55	228,12	1,27-1,64
PIROM 0.4	C ₄₂ H ₃₈ O ₁₂	734	1,21	p.t. 133-135 ⁰ C	305,77	305,43	-

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Evaluarea proprietăților de plastifiant pentru PVC ale acestor compuși impune în primul rând analizarea capacității de compatibilitate cu polimerul. Pentru început s-au calculat valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand pentru compușii sintetizați, în tabelul 2.31 fiind redate rezultatele acestor calcule.

Tabelul 2.31. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	Parametrul de solubilitate δ [cal/cm³]^{1/2} sau hildebranzi
PIROM izo 13.1	8,85
PIROM izo 13.2	9,23
PIROM izo 13.3	9,74
PIROM izo 13.0	8,69
PIROM 0.4	10,19
DOA (etalon)	8,46
DOF (etalon)	8,83
BBF (etalon)	9,88
PVC	9,66

Din datele înscrise se presupune o comportare de plastifiant secundar pentru termenul PIROM izo 13.0 (cu un conținut maxim de lanț alifatic), compușii următori prezentând valori de compatibilitate ridicată, cu un maxim la termenul PIROM izo 13.3, a cărui valoare δ se abate doar cu 0,08 hildebranzi față de valoarea δ a PVC-ului; termenul PIROM 0.4 poate avea caracter de plastifiant conform acestui criteriu, însă datorită caracterul lui de produs solid, va exista o limitare de utilizare în domeniile tehnologice.

Determinarea efectivă a capacității de compatibilitate cu PVC s-a realizat prin măsurarea temperaturii critice de solvire (criteriul TCS) respectiv prin evaluarea capacității de gelifiere desprinsă din plastograma Brabender, în tabelul 2.32 fiind înscrise valorile acestor teste; în figura 2.12 sunt prezentate înregistrările plastogramelor Brabender caracteristice acestor compuși.

Tabelul 2.32. Criteriul compatibilității

Cod piromelitat	TCS, °C	Cuplul maxim N.m	Timp de atingere cuplu maxim, min
PIROM izo 13.1	181-182	0,98	-
PIROM izo 13.2	158-159	15,2	7,5
PIROM izo 13.3	111-112	21,6	1,2
PIROM izo 13.0	caracter de lubrifiant	-	-
PIROM 0.4	167-168	10,8	0,10
DOF (etalon)	117-118	23,7	0,20

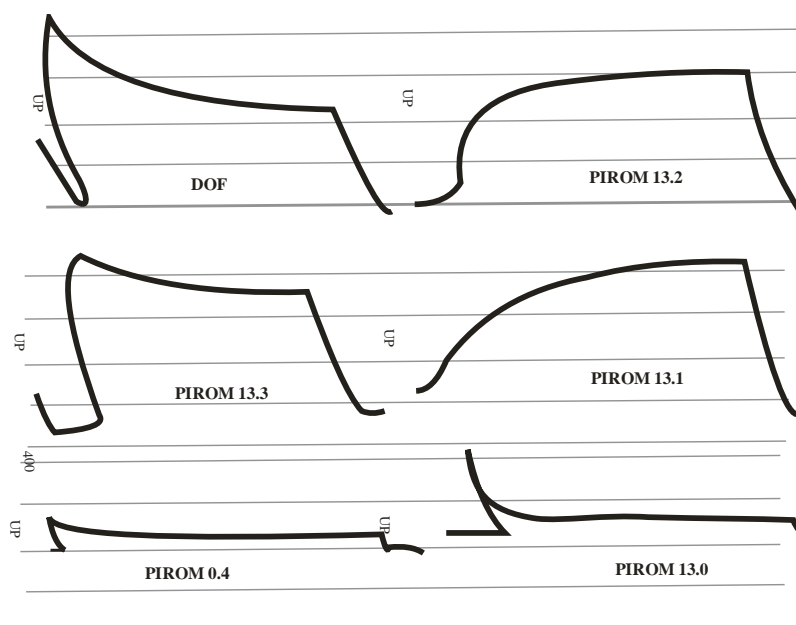


Figura 2.12. Plastograme Brabender pentru definirea puterii de gelifiere

Astfel, atât criteriul TCS, cât și cuplul maxim din plastograma Brabender prezintă valorile cele mai bune pentru termenul PIROM izo 13.1, cu cel mai bun raport între funcția aromatică și lanțul alifatic.

În privința eficienței acestor derivați, rezultatele testelor specifice sunt redată în tabelul 2.33.

Tabelul 2.33. Valorile testelor de eficiență

Compușii	Duritate Shore A, °Sh		Încercarea la tracțiune		
	3"	10"	Modul de 100 %, [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %	Rezistența la rupere, σ_r , [kgf/cm ²]
PIROM izo 13.1	86,3	84,1	165,3	166,2	182,6
PIROM izo 13.2	88,5	86,3	188,5	158,4	192,5
PIROM izo 13.3	90,2	88,7	202,4	150,8	243,7
PIROM 0.4	94,1	93,7	217,4	147,3	263,4
DOF (etalon)	84,8	82,5	104,2	191,6	161,6

Duritatea Shore A este relativ mare, superioară celei obținute pentru DOF (etalon cu valoare medie) și crește cu creșterea conținutului de rest aromatic, respectiv cu scăderea conținutului de rest alifatic. Deși rezistența la rupere este foarte bună, atât alungirea la rupere cât și modulul de 100% prezintă valori medii spre mici, ceea ce semnifică o eficiență redusă.

În tabelul 2.34 sunt prezentate valorile testelor de permanență; se remarcă în primul rând o rezistență foarte bună la migrare pentru toți compușii. Aceasta se datorează în primul rând unei capacități gelifiante bune care permite realizarea unor compoundinguri omogene și stabile, iar în al doilea rând masei moleculare mari care reduce migrarea. Rezistența la apă este, de asemenea foarte bună, iar nivelul volatilelor este foarte scăzut ceea ce indică o rezistență termică bună.

Tabelul 2.34. Valorile testelor de permanență

Compușii	Rezistența la apă, 24h / 20°C		Volatile, 24h / 100°C	Migrare față de cauciuc, 24h / 70°C
	Absorbție, +, %	Extracție, -, %		
PIROM izo 13.1	0,31	0,063	0,37	0,09
PIROM izo 13.2	0,42	0,055	0,23	0,11
PIROM izo 13.3	0,18	0,105	0,15	0,05
PIROM 0.4	0,00	0,00	0,08	0,00
DOF (etalon)	0,12	0,036	1,81	0,26

În scopul definirii clare a rezistenței termice s-a realizat o analiză termogravimetrică, ale cărei rezultate sunt prezentate în tabelul 2.35. Se constată o rezistență termică ridicată pentru toți compușii analizați până la 200-250°C și chiar până la 300°C, când pierderea de greutate nu depășește 20%. Peste nivelul de 350-400°C toți compușii suportă un proces de degradare/descompunere, remarcându-se un comportament ceva mai bun pentru compușii cu conținut aromatic ridicat.

Tabelul 2.35. Analiza termogravimetrică

Compușii		PIROM izo 13.1	PIROM izo 13.2	PIROM izo 13.3	PIROM izo 13.0
Caract.	Temp., °C				
Pierdere în greutate, %	20-150	0,00	0,00	0,00	0,00
	200	1,35	1,10	1,17	1,42
	250	2,95	3,16	3,27	3,48
	300	17,77	15,48	15,20	17,15
	350	35,23	34,52	33,21	38,47
	400	69,21	70,63	68,48	71,20
	450	97,51	96,34	95,83	98,22
	500	100,00	99,83	98,38	99,52

În *concluzie* esterii piromelitici pe bază de 2-fenoxi etanol și izotridecanol prezintă proprietăți de plastifiant pentru PVC. S-a constatat un nivel de compatibilitate cu atât mai bun cu cât raportul aril:alchil este mai mare. Eficiența este redusă în cadrul acestei clase de produse, în schimb caracteristicile de permanență ale acestor produse sunt foarte bune. Produsele prezintă o rezistență termică superioară putând fi utilizate în domeniile unde aceste calități sunt necesare.

2.3.4. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor citrici

2.3.4.1. Esteri citrici pe bază de 2-(p-nonil-fenoxi) etanol

Modalitățile de testare a seriilor sintetizate s-au făcut după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

Triesterii purificați au fost caracterizați din punct de vedere structural (IR, RMN), spectrele fiind prezentate în anexele 1 și 2, iar valorile acestor determinări fiind redate în tabelul 2.36; în tabelul 2.37 sunt reprezentate valorile principalilor indici fizico-chimici corespunzători acestor produse.

Analiza datelor permite observarea următoarelor aspecte:

- spectrele IR și RMN pun în evidență valabilitatea structurilor propuse.
- masele moleculare variază între 460 și 866 pentru esterii asimetrice, cu un maxim de 930 pentru termenul simetric; valorile înscrise plasează această clasă între plastifianții clasici cu moleculă mică (precum DOF-ul) și plastifianții polimeri;
- densitatea arată o variație graduală și lină atât în cadrul fiecărei serii cât și în cadrul fiecărui grup. Când lungimea lanțului alifatic ajunge la 8 atomi de carbon, scade diferența între valorile compușilor, în special pentru seria I;
- indicele de refracție arată o variație numai în cadrul fiecărei grupe punând în evidență efectul conținutului aromatic. În cadrul fiecărei serii valorile sunt foarte apropiate iar când lungimea lanțului alifatic atinge nivelul a 6 atomi de carbon, valorile devin practic identice (apărând diferență numai la nivelul celei de a patra zecimal);
- în cadrul fiecărei grupe, vâscozitatea dinamică crește odată cu creșterea conținutului de rest alifatic-aromatic. De remarcat valoarea foarte ridicată a vâscozității pentru triesterul citric simetric (CITR 0.3) și pentru compușii CITR 1.1 și CITR 1.2. Toți compușii au un caracterul pseudoplastic.

Tabel 2.36. Caracteristici spectrale

Compușii	Date spectrale
CITR 2.1	IR v_{\max} (cm^{-1}): 3481m (ν_{OH}), 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esterii saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1246 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}(\text{i}) + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}(\text{i})$), 1186i, 829m (benzen di- 1,4-)
CITR 3.1	IR v_{\max} (cm^{-1}): 3482m (ν_{OH}), 2962i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2875i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1740i ($\nu_{\text{C=O}}$, esterii saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1248 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}(\text{i}) + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}(\text{i})$), 1186i, 829m (benzen di- 1,4-)
CITR 3.2	IR v_{\max} (cm^{-1}): 3488m (ν_{OH}), 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1742i ($\nu_{\text{C=O}}$, esterii saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1248 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}(\text{i}) + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}(\text{i})$), 1186i, 829m (benzen di- 1,4-)

CITR 4.1	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3489m (ν_{OH}), 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2933i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1247 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1186i, 829m (benzen di- 1,4-)
CITR 6.1	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3501m (ν_{OH}), 2957i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2871i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1186i, 829m (benzen di- 1,4-)
CITR 2-6.1	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3502m (ν_{OH}), 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1740i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1461i, 1186i, 829i (benzen di- 1,4-) ¹ H-RMN (CDCl_3 , 200MHz): 0,87 (m), 1,20 (m), 1,56 (m), 2,87 (m), 4,00 (m), 4,12 (m), 4,69 (s), 6,82 (d), 7,18 (m) ¹³ C-RMN (CDCl_3 , 50MHz): 8,63; 11,06; 14,04; 22,97; 23,34; 28,67; 30,12; 38,67; 43,29; 61,3-73,15; 113,90; 155,98; 156,27; 169,57; 169,95; 170,17; 172,41; 173,47
CITR 2-6.2	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3508m (ν_{OH}), 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i, 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1739i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1247i, 1186i, 739i
CITR izo 10.1	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3503m (ν_{OH}), 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i, 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1248i, 1186i, 739m
CITR izo 10.2	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3502m (ν_{OH}), 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2929i, 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1248i, 1186i, 828m
CITR izo 13.1	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3504m (ν_{OH}), 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2927i, 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1461 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1248i, 1186i, 828m
CITR izo 13.2	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 3503m (ν_{OH}), 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2928i, 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1741i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1248i, 1186i, 829m

Tabelul 2.37. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate d^{20}_4 , g/cm^3	Indice de refracție n_D^{20}	Indice de saponificare mg KOH/g		^a Vâscozitate dinamică, cP, 20°C
					teor.	analit.	
CITR 1.1	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_8$	466	1,0932	1,5124	361,22	358,25	392000-459000
CITR 1.2	$\text{C}_{41}\text{H}_{62}\text{O}_9$	698	1,0710	1,5168	241,16	235,33	309400-337000
CITR 2.1	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_8$	494	1,0822	1,5049	340,74	335,00	43539-52304
CITR 2.2	$\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{O}_9$	712	1,0659	1,5129	236,41	230,20	140700-148000

CITR 3.1	C ₂₉ H ₄₆ O ₈	522	1,0784	1,4953	322,47	318,65	7781-9949
CITR 3.2	C ₄₃ H ₆₆ O ₉	726	1,0621	1,5065	231,85	228,64	20828-24839
CITR 4.1	C ₃₁ H ₅₀ O ₈	550	1,0591	1,4888	306,05	300,71	1948-2631
CITR 4.2	C ₄₄ H ₆₈ O ₉	740	1,0582	1,5040	227,47	225,40	17020-19851
CITR 6.1	C ₃₅ H ₅₈ O ₈	606	1,0212	1,4838	277,77	274,29	725-1004
CITR 6.2	C ₄₆ H ₇₂ O ₉	768	1,0374	1,4995	219,17	217,20	5497-7268
CITR 2-6.1	C ₃₉ H ₆₆ O ₈	662	1,0096	1,4835	254,27	250,15	1151-1258
CITR 2-6.2	C ₄₈ H ₇₆ O ₉	796	1,0290	1,4985	211,46	209,08	6362-7940
CITR izo 10.1	C ₄₃ H ₇₄ O ₈	718	0,9929	1,4832	234,44	232,12	1544-1587
CITR izo 10.2	C ₅₀ H ₈₀ O ₉	824	1,0120	1,4983	204,28	202,57	8408-8754
CITR izo 13.1	C ₄₉ H ₈₆ O ₈	802	0,9744	1,4830	209,88	208,68	1653-1809
CITR izo 13.2	C ₅₃ H ₈₆ O ₉	866	1,0029	1,4980	194,37	193,30	8408-8754
CITR 0.3	C ₅₇ H ₈₆ O ₁₀	930	1,0450	1,5180	181,00	180,66	184000-270600

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand sunt prezentate în tabelul 2.38; se constată de la început repartizarea compușilor seriilor sintetizate în două mari categorii: prima cuprinde compușii cu valori peste nivelul de 9 hildebranzi și cea de a doua cu valori sub această valoare. Este de anticipat ca primul grup să manifeste calități de plastifiant iar la cel de al doilea să manifeste calitățile de lubrifiant.

Tabelul 2.38. Valorile parametrului de solubilitate δ după HILDEBRAND

Compușii	parametru de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau (hildebranzi)
CITR 1.1	9,29
CITR 1.2	9,23
CITR 2.1	9,26

CITR 2.2	9,21
CITR 3.1	9,28
CITR 3.2	9,19
CITR 4.1	9,16
CITR 4.2	9,18
CITR 6.1	8,91
CITR 6.2	9,03
CITR 2-6.1	8,81
CITR 2-6.2	8,69
CITR izo 10.1	8,72
CITR izo 10.2	8,83
CITR izo 13.1	8,63
CITR izo 13.2	8,79
CITR 0.3	9,08
PVC	9,66
BBF (etalon)	9,88

Pentru definirea proprietăților de plastifiant s-au realizat testele care definesc compatibilitatea și anume a criteriului TCS și a capacității de gelifiere desprinsă din plastograma Brabender; în tabelul 2.39 sunt prezentate valorile obținute în cazul acestor teste pentru compușii seriei I care prezintă calități de plastifiant. În figura 2.13 sunt prezentate plastogramele Brabender corespunzătoare acestor compuși; pentru comparare s-au rulat în aceleași condiții doi plastifianți clasici DOF și DOS. Se constată un nivel de compatibilitate specific plastifianților secundari atât din punct de vedere al temperaturii critice de solvire cât și din valorile înscrise pentru cuplul maxim. Și din compararea alurilor curbelor din figura 2.13, se constată că această categorie de produse aparține clasei plastifianților secundari.

Tabelul 2.39. Valorile testelor de compatibilitate

Caracteristică	CITR 2.1	CITR 3.1	CITR 4.1	CITR 6.1	DOS (etalon)
TCS, °C	152-154	150-152	148-150	151-153	157-158
Cuplul maxim, N.m	12,18	12,75	13,24	12,26	15,00

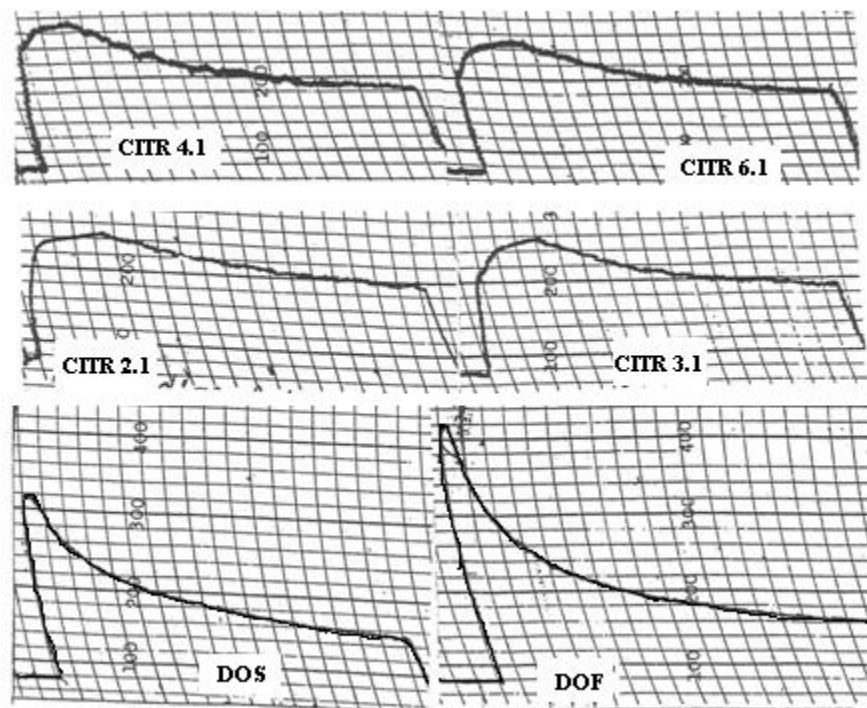


Figura 2.13. Plastograme Brabender – definirea calității de plastifiant

Pentru aprecierea eficienței acestor compuși s-a măsurat duritatea Shore A și s-a determinat încercarea la tracțiune (modulul de 100%, alungirea la rupere și rezistența la rupere). Valorile acestor măsurători sunt prezentate în tabelul 2.40, de unde se desprind următoarele:

- din punct de vedere al durității se observă o asemănare între valorile compușilor testați și valorile înscrise pentru DOF (etalon, un reprezentant clasic din clasa plastifiantilor primari);
- modulul de 100% prezintă valori mult mai mari decât valoarea corespunzătoare DOF-ului, ceea ce indică un nivel de eficiență relativ scăzut din acest punct de vedere;
- alungirea la rupere și rezistența la rupere prezintă valori mult mai bune decât cea înregistrată pentru DOF, ceea ce indică un nivel de eficiență ridicat.

Tabelul 2.40. Valorile testelor de eficiență

Caracteristică		CITR 2.1	CITR 3.1	CITR 4.1	CITR 6.1	DOF (etalon)
Duritate Shore A, °Sh	3"	87,2	86,5	85,8	85,5	85
	10"	85,7	86,0	84,2	84,5	84
Încercarea	Modul de 100 %, [kgf/cm ²]	177	168	113	113	88

la tracțiune	Alungirea la rupere, %	283	420	337	415	282
	Rezistența la rupere, σ_r , [kgf/cm ²]	233	273	184	205	156

În ceea ce privește aspectele de permanență (care definește capacitatea de ancorare a plastifiantilor în matricea polimerului), valorile testelor reprezentative sunt înscrise în tabelul 2.41, unde se remarcă valori ale migrării față de cauciuc comparabile cu DOF-ul (etalon). Rezistența la apă se plasează la același nivel. Astfel, din acest punct de vedere putem spune că compuşii analizați prezintă caracteristicile unui plastifiant primar.

Tabelul 2.41. Valorile testelor de permanență

Caracteristică		CITR 2.1	CITR 3.1	CITR 4.1	CITR 6.1	DOF (etalon)
Migrare față de cauciuc, 24h / 70 ⁰ C, %, -		2,39	4,27	4,70	5,02	4,86
Rezistența la apă, 24h / 20 ⁰ C	Absorbție, %, +	0,45	0,46	0,38	0,23	0,19
	Extracție, %, -	0,59	0,40	0,47	0,33	0,17

Din valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand, prezentate în tabelul 2.38, cel de-al doilea grup de compuși au caracter de lubrifiant pentru procesarea polimerilor în general și în particular a poli(clorurii de vinil).

S-a calculat cifra de lubrifiere conform metodei descrise în paragraful 2.3.1. În tabelul 2.42 sunt redată valorile cifrei de lubrifiere calculată la o temperatură de testare de 160⁰C. Se constată că valorile cifrei de lubrifiere se plasează în intervalul 5-25 ceea ce indică capacitatea de lubrifiere a acestor compuși.

În figura 2.14 sunt prezentate plastogramele Brabender pe baza cărora s-a calculat cifra de lubrifiere.

Tabelul 2.42. Valoarea cifrei de lubrifiere la 160⁰C

Cifra de lubrifiere, c_L	CITR 2-6.1	CITR izo 10.1	CITR izo 10.2	CITR izo 13.1	CITR izo 13.2
Testare la un nivel de 1% lubrifiant în polimer (PVC)	15,20	17,30	14,35	12,40	13,15

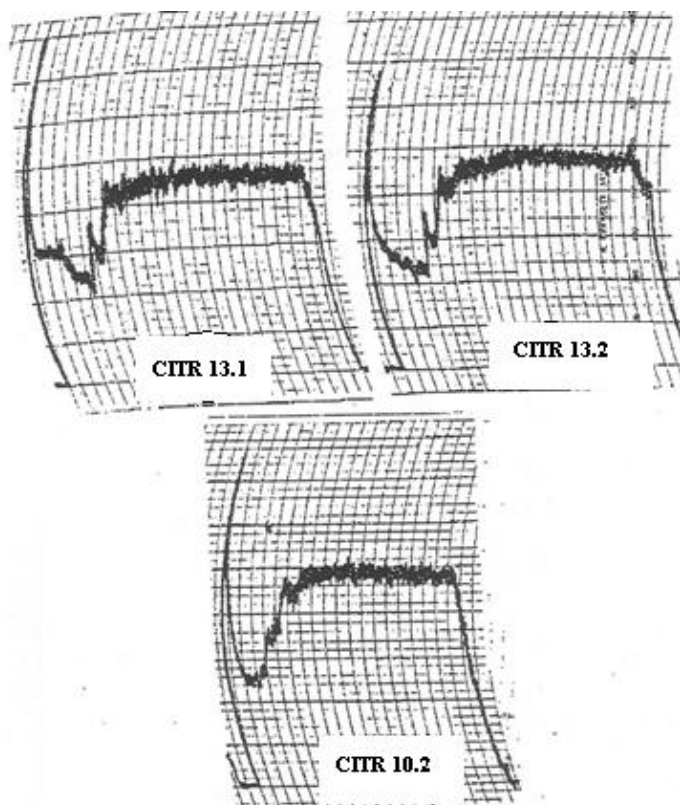


Figura 2.14. Plastograme Brabender pentru definirea cifrei de lubrifiere

Pentru a verifica comportamentul acestor compuși la temperaturi ridicate, s-au realizat analize termogravimetrice în condițiile prezentate în paragraful 2.3.1, în tabelele 2.43 și 2.44 respectiv figurile 2.15 - 2.18 fiind înscrise rezultatele acestor determinări.

Tabelul 2.43. Analiza termogravimetrică

Temp., °C	CITR 1.1	CITR 1.2	CITR 2.1	CITR 2.2	CITR 3.1	CITR 3.2	CITR 4.1	CITR 4.2	CITR 6.1	CITR 6.2
20-150	0	0	0,21	0	0	0	0,58	1,41	0,65	0,53
200	0,71	0,43	1,35	0	2,51	0	3,56	4,65	2,93	1,87
220	1,97	1,44	2,95	1,31	5,83	1,53	7,30	8,16	5,55	3,51
240	3,95	3,18	5,70	4,89	11,25	4,15	13,95	13,48	9,99	6,51
260	7,02	5,74	9,63	11,40	17,69	8,77	23,12	19,92	16,38	11,10
280	11,57	8,93	15,30	21,08	24,31	14,39	32,09	26,05	24,98	16,87
300	18,16	12,93	24,07	34,25	34,11	21,13	39,96	32,51	36,06	23,32

Partea experimentală

320	27,08	19,12	39,21	50,33	41,60	30,37	51,27	42,33	50,28	31,94
340	37,96	33,22	63,97	65,76	59,28	48,00	71,16	59,70	68,92	47,36
360	54,37	58,98	84,88	78,28	80,83	74,31	91,40	81,67	89,94	71,63
380	74,66	84,20	93,35	85,10	90,56	91,87	98,08	94,01	97,68	88,92
400	88,75	96,83	95,90	87,12	93,98	99,59	99,98	98,58	99,73	95,72
420	95,11	100	96,81	87,81	94,91	100	100	99,50	100	97,06
440	96,63	100	97,38	88,24	95,09	100	100	100	100	97,51
460	97,06	100	97,66	88,56	97,01	100	100	100	100	97,91
480	97,29	100	97,85	88,74	98,24	100	100	100	100	98,34
500	97,48	100	98,19	88,96	98,25	100	100	100	100	98,81

Tabelul 2.44. Analiza termogravimetrică

Temp., °C	CITR 2-6.1	CITR 2-6.2	CITR izo 10.1	CITR izo 10.2	CITR izo 13.1	CITR izo 13.2	CITR 0.3
20-150	1,57	1,02	1,90	0,83	0,78	0,73	0,72
200	2,66	2,27	3,62	2,22	2,24	2,17	1,87
220	3,50	3,99	4,69	3,44	3,31	3,50	3,04
240	5,04	5,00	6,46	5,44	4,77	5,48	4,95
260	7,76	7,67	9,22	8,29	6,85	8,12	7,69
280	12,93	11,61	13,48	11,85	9,89	11,19	11,15
300	21,41	17,63	20,07	15,99	14,59	15,09	15,60
320	35,31	26,72	31,61	22,78	22,72	21,50	22,97
340	56,18	41,61	53,36	35,79	39,96	35,12	38,02
360	80,62	65,60	82,35	58,55	68,22	60,86	64,98
380	95,83	86,55	96,65	82,60	89,42	86,53	85,46
400	99,57	95,42	99,21	94,38	97,95	96,62	94,61
420	100	98,76	99,83	98,50	99,76	99,60	97,03
440	100	99,34	100	99,42	100	100	97,74
460	100	99,53	100	99,66	100	100	98,09
480	100	99,66	100	99,79	100	100	98,36
500	100	99,79	100	99,90	100	100	98,62

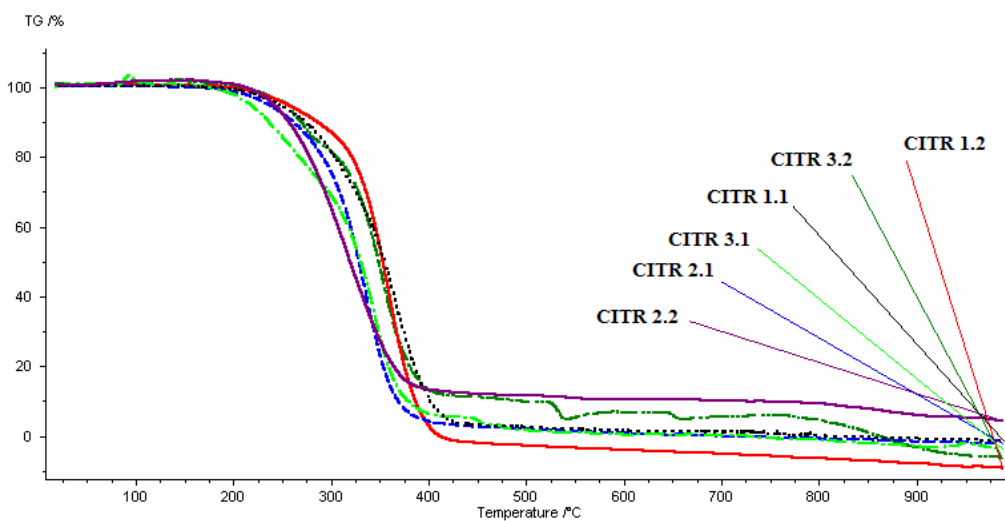


Figura 2.15. Termogramele TG ale compușilor CITR 1.1, CITR 1.2, CITR 2.1, CITR 2.2, CITR 3.1, CITR 3.2

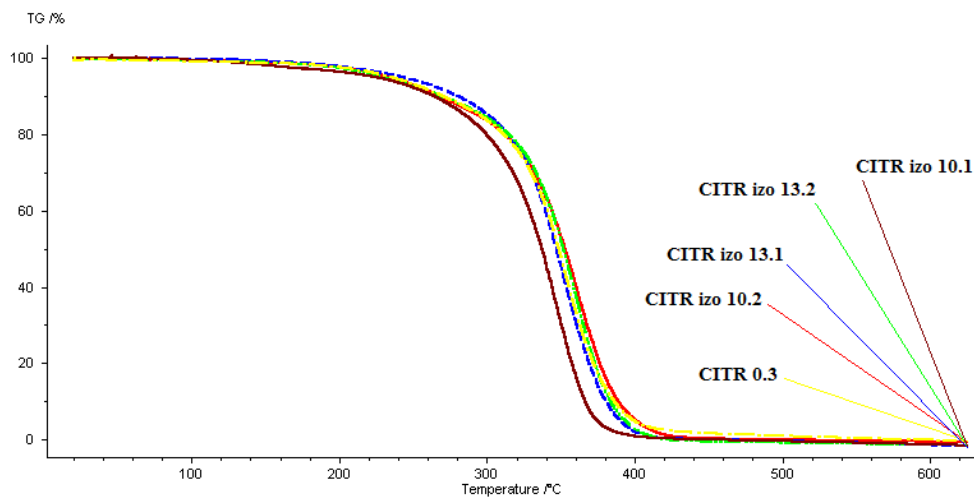


Figura 2.16. Termogramele TG ale compușilor CITR izo 10.1, CITR izo 10.2, CITR izo 13.1, CITR izo 13.2, CITR 0.3

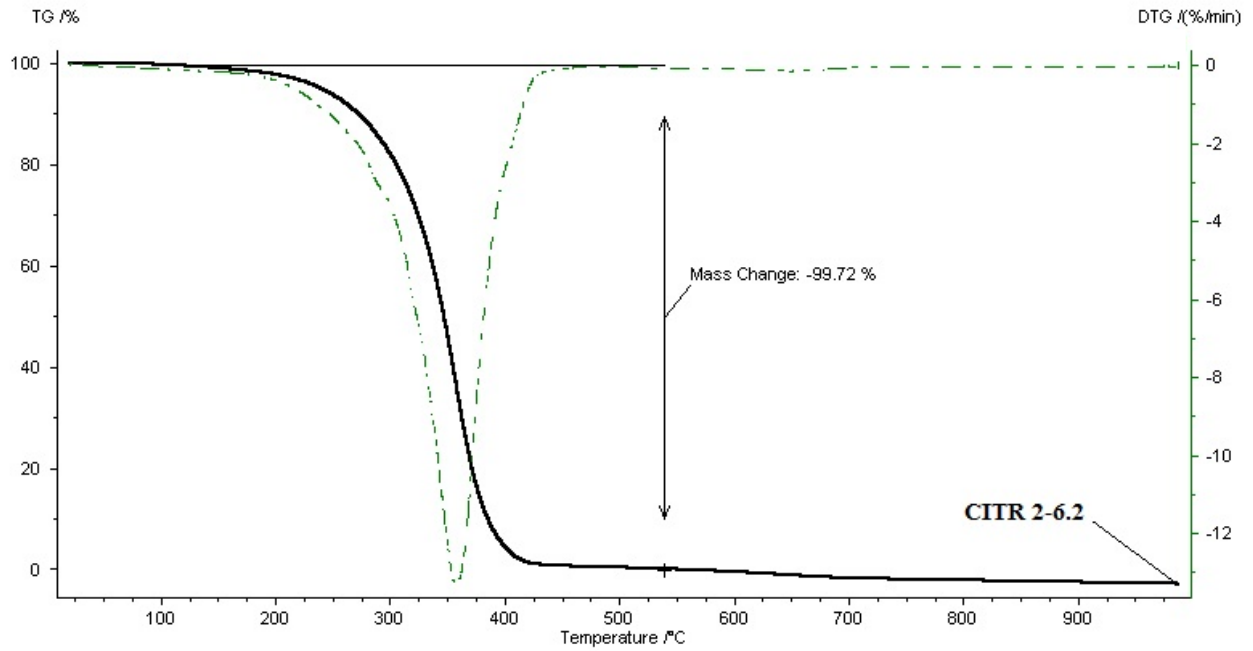


Figura 2.17. Termograma TG a compusului CTR 2-6.2

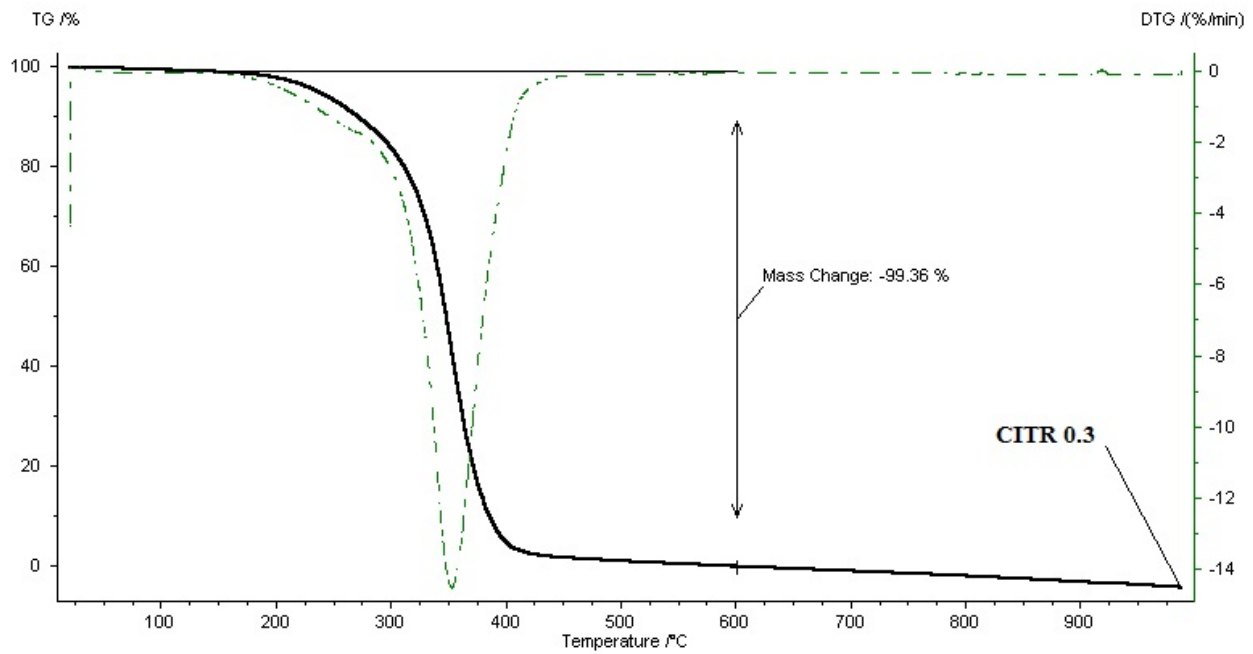


Figura 2.18. Termograma TG a compusului CTR 0.3

Se poate observa un comportament termic bun până la 200⁰C, temperatură până la care pierderea în greutate este nesemnificativă. Seria II, mai bogată în radical arilic față de seria I, este mai rezistentă. Peste 280⁰C, și mai ales peste 320⁰C, începe pierderea de masă care progresează rapid pe măsură ce temperatura crește.

În tabelul 2.45 sunt redată câteva proprietăți fizice și reologice caracteristice fluidelor tribologice:

- punctele de inflamabilitate sunt ridicate, cuprinse în intervalul 245-280⁰C. Se constată o creștere ușoară a valorilor în cadrul fiecărei grupe pe măsură ce conținutul aromatic crește, astfel seria II cu un conținut aromatic ridicat, prezintă valori mai mari decât seria I; în cadrul fiecărei serii valorile cresc ușor cu creșterea lungimii lanțului alifatic;
- în fiecare grupă, valorile cele mai bune (negative) ale punctelor de curgere corespund compușilor cu conținut alifatic mai ridicat, iar cu creșterea lungimii lanțului alchilic, valorile devin mai negative. Ca urmare, seria a doua poate fi considerată inferioară seriei întâi. Compușii CITR 1.1 și CITR 1.2 au aceeași valoare a punctului de curgere (pozitivă); considerăm că grupa metil are o influență mică, lanțul lung alchil-aril fiind dominant. O valoare pozitivă s-a înregistrat și pentru triesterul simetric CITR 0.3 aceasta este însă inferioară compușilor primei grupe. Atunci când lungimea lanțului alchilic depășește 8 atomi de carbon, se constată o valoare practic constantă a punctului de curgere pentru toți compușii, indiferent de lungimea lanțului alifatic;
- vâscozitatea cinematică și vâscozitatea dinamică au o variație similară: valorile cresc cu creșterea conținutului aromatic;
- în cazul seriilor, odată cu creșterea lungimii lanțului alchilic, indicele de vâscozitate prezintă valori tot mai bune

Tabelul 2.45. Valorile principalelor constante fizice și reologice

Compușii	Vâscozitate cinematică, mm ² /s		Indice de vâscozitate	Punct de inflamabilitate, ⁰ C	Punct de curgere, ⁰ C
	40 ⁰ C	100 ⁰ C			
CITR 1.1	13451	73,34	-220	245	+15
CITR 1.2	13586	73,45	-223	256	+15
CITR 2.1	2405	37,0	-98	249	-6
CITR 2.2	6728	56,52	-158	260	0
CITR 3.1	510	18,5	-36	251	-12
CITR 3.2	1904	32,83	-97	263	-4
CITR 4.1	275	15,21	+19	255	-21
CITR 4.2	1256	30,00	-38	265	-8
CITR 6.1	127,6	10,7	+51	262	-30
CITR 6.2	594,2	21,97	-3	270	-13

CITR 2-6.1	195,4	13,5	+66	265	-25
CITR 2-6.2	712,5	25,2	+8	272	-13
CITR izo 10.1	198,0	16,7	+88	269	-23
CITR izo 10.2	758,5	26,8	+16	273	-12
CITR izo 13.1	212,0	18,4	+96	271	-24
CITR izo 13.2	770,3	28,4	+29	276	-12
CITR 0.3	9472	80,89	-68	280	+11

Pentru a determina capacitatea de lubrifiere a acestor uleiuri sintetice, s-a realizat testul cu patru bile ale cărui rezultate sunt redată în tabelul 2.46.

Tabelul 2.46. Diametrul petei de uzură; testul cu patru bile

Compușii	Neaditivat Diam. petei de uzură, mm, 60 daN, 60 min	Aditivat cu 1,5% Zn ditiolfosfat			Aditivat cu 1,5% Zn ditiocarbonat		
		Diametrul petei de uzură, mm		Sudura, daN	Diametrul petei de uzură, mm		Sudura, daN
		40 daN 60 min	150 daN 1 min		40 daN 60 min	150 daN 1 min	
CITR 1.1	0,56	0,48	1,63	270	0,50	1,81	270
CITR 1.2	0,50	0,45	1,68	270	0,51	1,78	250
CITR 2.1	0,65	0,50	1,78	280	0,60	1,93	260
CITR 2.2	0,54	0,47	2,02	200	0,48	1,96	190
CITR 3.1	0,58	0,51	1,98	200	0,56	2,16	190
CITR 3.2	0,48	0,44	2,04	210	0,55	2,03	200
CITR 4.1	0,53	0,53	1,85	200	0,63	2,14	190
CITR 4.2	0,45	0,45	1,91	200	0,49	2,23	190
CITR 6.1	0,51	0,43	1,88	200	0,48	2,18	200
CITR 6.2	0,45	0,40	1,87	200	0,44	1,98	200

CITR 2-6.1	0,58	0,48	1,95	200	0,46	2,07	200
CITR 2-6.2	0,58	0,44	1,90	220	0,57	1,95	210
CITR izo 10.1	0,57	0,43	1,88	220	0,46	2,25	210
CITR izo 10.2	0,55	0,40	1,82	220	0,45	1,87	210
CITR izo 13.1	0,52	0,38	1,75	220	0,40	2,02	210
CITR izo 13.2	0,45	0,35	1,72	220	0,40	1,86	220
CITR 0.3	0,71	0,62	1,67	260	0,65	2,01	240

Rezultatele arată că în cazul speciilor neaditivate și la un nivel de testare de 40 daN timp de 60 min, diametrele petei de uzură sunt în general foarte bune, plasându-se în intervalul 0,45-0,65 mm, cu excepția termenului simetric 0.3 care prezintă o valoare de 0,71 mm. Deși se pot constata valori ușor mai bune pentru seria II, valorile generale se încadrează într-un interval foarte îngust indiferent de lungimea lanțului alifatic și/sau conținutul de nucleu aromatic. Aditivarea uleiurilor în toate cazurile duce la o ușoară îmbunătățire a comportamentului. Valorile sarcinii de sudură sunt de asemenea bune și se atinge constant un nivel de 200-220 daN. Rezultatele pentru compușii aditivați arată o bună compatibilitate a acestor uleiuri sintetice cu aditivii antiuzură.

În *concluzie* putem spune că esterii citrici sintetizați cu 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă prezintă proprietăți de tip aditiv de procesare a polimerilor.

În funcție de lungimea lanțului alchilic adus de alcoolii alifatici folosiți precum și în funcție de raportul dintre alcoolul complex și alcoolii alifatici considerați, s-au realizat două serii de produse care posedă proprietăți fie de plastifiant fie de lubrifiant, funcție de echilibrul funcțiilor din molecula în cauză. Compușii adecvați a fi folosiți drept plastifianți prezintă o compatibilitate, o eficiență și o permanență corespunzătoare și prezintă o stabilitate termică remarcabilă. Producții adecvate a fi utilizați drept lubrifianți prezintă o capacitate clară de lubrifiere. De asemenea, toți compușii analizați prezintă o rezistență termică superioară putându-se anticipa o utilizare specifică în domeniile unde aceste calități sunt necesare.

Pe lângă proprietățile de aditivi de procesare a polimerilor, derivații sintetizați au prezentat calități deosebite în domeniul fluidelor tribologice, având trăsături caracteristice uleiurilor lubrifiante sintetice. Astfel, s-au observat valori înalte ale punctului de inflamabilitate și bune valori pentru punctele de curgere. Valorile de vâscozitate asigură o mare varietate de utilizări. Acest parametru poate fi modificat atât prin varierea lungimii lanțului alchilic adus de alcoolul alifatic și prin varierea conținutului de radical aromatic adusă de alcoolul de tip alchil-aryl. Pe baza testului de patru bile s-au demonstrat bune calități de lubrifiere, aditivarea îmbunătățind acest parametru.

2.3.4.2. Esteri citrici pe bază de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol

Modalitățile de testare a seriilor sintetizate s-au realizat după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

În tabelul 2.47 sunt prezentate valorile principalilor indici fizico-chimici ale acestor produse. Analiza datelor înscrise în aceste tabele permit sublinierea următoarelor aspecte:

- atât densitatea cât și indicele de refracție prezintă o variație graduală;
- valorile indicelui de saponificare analitic sunt foarte apropiate de valorile teoretice;
- vâscozitatea dinamică în cadrul fiecărei grupe crește odată cu creșterea conținutului de rest alifatic-aromatic; creșterea lungimii lanțului alchilic adus de alcoolul alifatic diminuează acest efect (cazul compușilor superiori). În cadrul seriilor influența lungimii lanțului alchilic este mai dificil de interpretat, fiind posibilă o interferență cu efectul nucleului aromatic, cele două acțiuni compensându-se reciproc.

Tabelul 2.47. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate d^{20} , g/cm ³	Indice de refracție n_D^{20}	Indice de saponificare mg KOH/g		^a Vâscozitate dinamică, cP, 20°C
					teor.	analit.	
CITR izo 4.1	C ₂₆ H ₄₀ O ₈	480	1,0751	1,4883	350,687	353,210	1300-1700
CITR izo 4.2	C ₃₄ H ₄₈ O ₉	600	1,0979	1,512	280,550	278,400	11.380-13.000
CITR izo 6.1	C ₃₀ H ₄₈ O ₈	536	1,0557	1,4870	314,048	318,120	730-890
CITR izo 6.2	C ₃₆ H ₅₂ O ₉	628	1,0889	1,5095	268,040	271,040	7550-7880
CITR 2-6.1 (OSECBUT)	C ₃₄ H ₅₆ O ₈	592	1,0336	1,4855	284,341	287,470	820-1300
CITR 2-6.2 (OSECBUT)	C ₃₈ H ₅₆ O ₉	656	1,0744	1,5061	256,600	259,510	4350-4700
CITR izo 10.1 (OSECBUT)	C ₃₈ H ₆₄ O ₈	648	1,0025	1,4817	259,768	262,730	800-1000
CITR izo 10.2 (OSECBUT)	C ₄₀ H ₆₀ O ₉	684	1,0511	1,5042	246,096	249,270	5530-5600
CITR izo 13.1	C ₄₄ H ₇₆ O ₈	732	0,9831	1,4796	229,959	233,650	780-930

(OSEC BUT)							
CITR izo 13.2 (OSEC BUT)	$C_{43}H_{66}O_9$	726	1,0436	1,5034	231,859	235,580	4490-4680
CITR 0.3 (OSEC BUT)	$C_{42}H_{56}O_{10}$	720	1,1141	1,5302	233,792	235,260	147000-157000

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand pentru compușii sintetizați, PVC și etaloane (DOF, DOA și DOS) sunt redată în tabelul 2.48, de unde se desprind următoarele observații:

- o variație graduală în cadrul primei serii pentru care valorile parametrului de solubilitate scad pe măsură ce crește lungimea lanțului alchilic adus de alcoolul alifatic utilizat. Și în cadrul seriei a doua, cu conținut mare de rest alifatic-aromatic, apare o scădere a parametrului δ , devenind aproape constant atunci când lungimea lanțului alchilic este suficient de lung (de la 8 atomi de carbon în sus).
- în cadrul fiecărei grupe valorile δ pentru compușii din seria a doua sunt mai mari decât cele din prima serie (excepție face grupa 2-6) datorită conținutului ridicat de radical aromatic. În comparație cu etaloanele (DOF, DOA, DOS), toți compușii sintetizați pot fi considerați superiori acestora din acest punct de vedere, prezentând valori δ mai apropiate de valoarea δ al PVC-ului decât plastifianții de referință. Ar fi de așteptat așadar o comportare foarte bună din punctul de vedere al compatibilității pentru toți produșii sintetizați.

Tabelul 2.48. Valorile parametrului de solubilitate δ după HILDEBRAND

Compușii	parametru de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau (hildebranzi)
CITR izo 4.1	9,01
CITR izo 4.2	9,18
CITR izo 6.1	8,97
CITR izo 6.2	9,16
CITR 2-6.1 (OSEC BUT)	8,88
CITR 2-6.2 (OSEC BUT)	8,87
CITR izo 10.1 (OSEC BUT)	8,69
CITR izo 10.2 (OSEC BUT)	8,94
CITR izo 13.1 (OSEC BUT)	8,61
CITR izo 13.2 (OSEC BUT)	8,93

CITR 0.3 (OSECBUT)	9,30
DOF (etalon)	8,83
DOA (etalon)	8,46
DOS (etalon)	8,43
PVC	9,66

Valorile înregistrate pentru cele două teste specifice, care definesc compatibilitatea, și anume temperatura critică de solvare, respectiv puterea de gelifiere din plastogramele Brabender, nu confirmă însă în totalitate aceste presupuneri.

Din datele înscrise în tabelul 2.49 pentru aceste teste se desprind următoarele observații:

- valorile criteriului TCS sunt, în general, foarte ridicate, ceea ce înseamnă o slabă capacitate de dizolvare a polimerului. Excepție fac compușii CITR izo 4.1 și CITR izo 6.1 care prezintă valori de 142⁰C respectiv de 148⁰C, care îi plasează la granița dintre plastifianții primari și cei secundari.
- această comportare este confirmată și de plastogramele Brabender. Astfel, valorile cuplului maxim sunt mari, comparabile cu cele ale DOF-ului doar pentru compușii menționați care pot fi considerați plastifianți primari pe baza acestui test. Compușii CITR izo 6.2 și CITR 2-6.1 (OSECBUT) prezintă valorile cuplului maxim care se încadrează între DOF și DOA, ei plasându-se așadar pe o poziție intermediară între plastifianții primari și cei secundari; termenul CITR izo 10.1 (OSECBUT) este inferior chiar plastifianților secundari și se apropie de clasa extenderilor.

Aceleași observații se pot desprinde și din alurile plastogramelor Brabender redată în figura 2.19 în comparație cu cele înregistrate pentru DOF, DOA și DOS (etalane de comparație). Din aceste reprezentări se observă că alura curbelor corespunzătoare plastogramelor compușilor CITR izo 4.1 și CITR izo 6.1 este asemănătoare DOF-ului (plastifiant primar clasic), respectiv înregistrărilor pentru compușii CITR izo 6.2 și CITR 2-6.1 (OSECBUT) sunt asemănătoare cu cele ale DOA și DOS (plastifianți secundari clasici).

Tabelul 2.49. Valorile testelor de compatibilitate

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim, N.m	Timp de atingere cuplu maxim, min.
CITR izo 4.1	142	22,56	0,8
CITR izo 4.2	163	2,93	-
CITR izo 6.1	148	21,58	1,5
CITR izo 6.2	156	18,15	11
CITR 2-6.1 (OSECBUT)	160	18,15	6-6,5

CITR 2-6.2 (OSECBUT)	166	2,94	-
CITR izo 10.1 (OSECBUT)	171	13,24	12-13
CITR izo 10.2 (OSECBUT)	165	1,96	-
CITR izo 13.1 (OSECBUT)	195	0,98	-
CITR izo 13.2 (OSECBUT)	181	1,96	-
CITR 0.3 (OSECBUT)	171	1,47	-
DOF (etalon)	118	24,03	0,5
DOA (etalon)	148	15,21	1,5

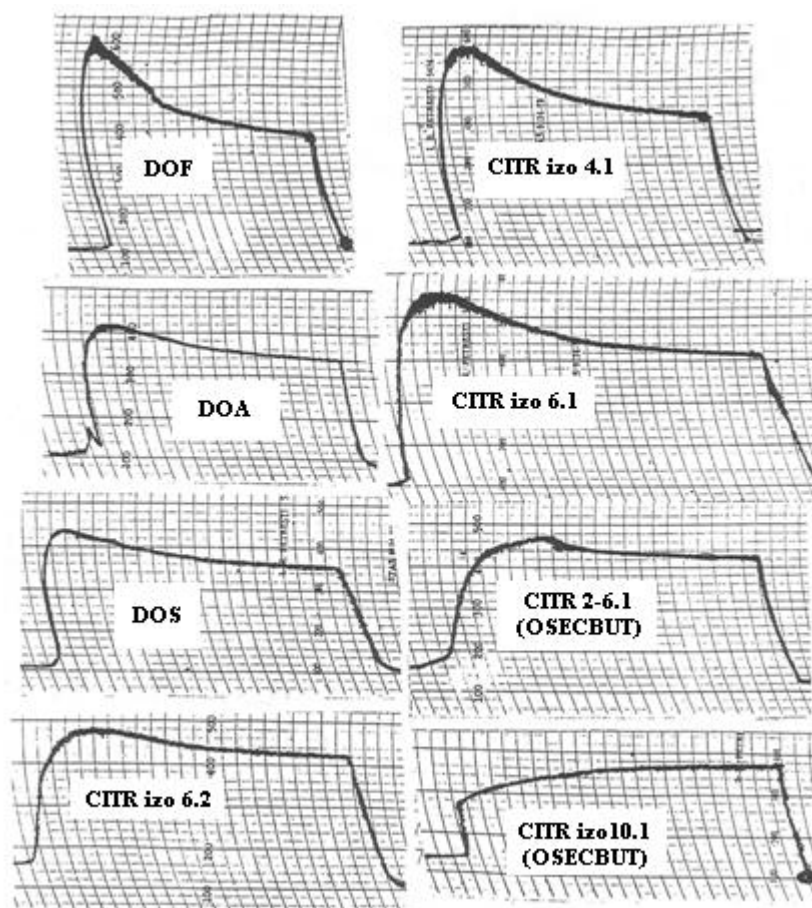


Figura 2.19. Plastograme Brabender

În ceea ce privește eficiența acestor plastifianți, valorile testelor care o caracterizează sunt prezentate în tabelul 2.50, de unde rezultă că:

- duritatea Shore A a compoundingurilor realizate pe baza acestor esteri citrici prezintă valori ridicate. Era de presupus că restul alifatic să se impună și să confere calități adecvate în această privință, însă s-a constatat o influență puternică a restului alifatic-aromatic;
- dintre produșii care au permis obținerea unei foi pe valț, numai compușii CITR izo 4.1, CITR izo 4.2, CITR 2-6.1 (OSECBUT) și CITR izo 10.1 (OSECBUT) au un comportament apropiat de cel al DOF-ului; compușii grupei izo 13 (OSECBUT) nici nu au permis formarea unei foi continue;
- prima serie, mai bogată în rest alifatic, este superioară seriei a doua din punct de vedere al modulului de 100% și alungirii la rupere. Valorile de modul 100% sunt mici, sub 100 kgf/cm² și mult apropiate de cele ale DOF-ului. Alungirea la rupere este mare (peste 200%) cu valori apropiate de cele ale DOF-ului și DOA-ului. Seria a doua, bogată în rest alifatic-aromatic prezintă valori de modul 100% mari, toate peste 100 kgf/cm². În cazul triesterului simetric (CITR 0.3 (OSECBUT)) valoarea de modul este foarte mare (prezintă cel mai mare conținut de rest alifatic-aromatic). Rezistența la rupere este foarte bună pentru compușii seriei a doua, datorită efectului de rigidizare indus de nucleele aromatice.

Tabelul 2.50. Valorile testelor de eficiență

Compușii	Duritate Shore A, °Sh		Încercarea la tracțiune		
	3"	10"	Modul de 100 %, [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %	Rezistența la rupere, σ _r , [kgf/cm ²]
CITR izo 4.1	86,8	85,4	61,4	263	163,3
CITR izo 4.2	86,2	86,2	170	204	318
CITR izo 6.1	90,8	89,8	85	270	227,3
CITR izo 6.2	90,1	90,1	121	185	214,6
CITR 2-6.1 (OSECBUT)	84,6	84,6	76,2	274,5	207,3
CITR 2-6.2 (OSECBUT)	89,5	88,8	135,8	121	156,6
CITR izo 10.1 (OSECBUT)	85,6	85,6	79,6	232	162
CITR izo 10.2 (OSECBUT)	87,5	87,5	124,1	141,2	175,3
CITR 0.3	86,9	86,9	39,9	5	197

(OSECBUT)					
DOF (etalon)	85,7	84,2	67	272,8	181,9
DOA (etalon)	83,2	81,8	54,9	274	151,2

Valorile testelor caracteristice permanenței sunt înscrise în tabelul 2.51. Din acest tabel se remarcă:

- rezistență foarte bună la extracția cu apă (aspect deosebit de important în aprecierea direcțiilor ulterioare de utilizare dar și în sensul influenței produșilor sintetizați asupra mediului înconjurător, în care apa este un factor important);
- procentul de volatile este mic, ceea ce înseamnă că acești produși (într-un compound standard) prezintă rezistență termică în condițiile expunerii la căldură;
- valorile migrării față de cauciuc exprimă o ancorare bună a acestora în polimer în comparație cu etaloanele (DOF și DOA). Compușii seriei a doua prezintă valori mai bune decât compușii omologi ai primei serii, datorită conținutului mare de resturi alifatic-aromatice (care încetinește acest proces în condițiile interacțiunilor cu matricea polimerului).

Tabelul 2.51. Valorile testelor de permanență

Compușii	Rezistența la apă, 24h / 20 ⁰ C		Volatile, 24h / 100 ⁰ C -, %	Migrare față de cauciuc, 24h / 70 ⁰ C -, %
	Absorbție, +, %	Extracție, -, %		
CITR izo 4.1	0,59	0,24	0,10	5,63
CITR izo 4.2	0,98	0,25	0,12	1,49
CITR izo 6.1	1,18	0,08	0,14	4,05
CITR izo 6.2	0,47	0,29	0,09	2,24
CITR 2-6.1 (OSECBUT)	1,27	0,21	0,22	2,57
CITR 2-6.2 (OSECBUT)	1,22	0,21	0,10	1,60
CITR izo 10.1 (OSECBUT)	1,08	0,21	0,16	4,28
CITR izo 10.2 (OSECBUT)	0,96	0,45	0,08	4,015
CITR 0.3 (OSECBUT)	1,6	0,13	0,01	0,61
DOF (etalon)	0,67	0,073	0,26	11,9
DOA (etalon)	0,61	0,39	0,44	14,9

Referitor la efectul temperaturilor ridicate asupra produșilor sintetizați, în tabelele 2.52 și 2.53 sunt redate rezultatele analizei termogravimetrice.

Tabelul 2.52. Analiza termogravimetrică

Temp., °C	CITR 0.3 (OSEC BUT)	CITR izo 4.1	CITR izo 4.2	CITR izo 6.1	CITR izo 6.2	CITR 2-6.1 (OSEC BUT)	CITR 2-6.2 (OSEC BUT)	
Pierdere în greutate, %	20-200	0	1,27	0,19	0,32	0,17	0	0
	220	0,18	2,70	0,39	0,64	0,35	0,27	0,18
	240	0,56	6,88	1,28	1,24	0,87	0,65	0,53
	260	1,12	13,77	2,76	1,73	1,60	1,94	1,07
	280	2,24	21,23	5,33	4,90	3,73	2,74	2,49
	300	4,67	25,44	9,68	9,42	6,67	5,67	4,34
	320	12,89	61,75	27,27	14,72	12,90	13,55	13,22
	340	28,03	89,79	56,12	32,48	30,13	30,00	29,50
	360	59,81	96,11	85,96	72,17	62,56	73,70	64,50
	380	81,30	97,08	93,15	92,28	88,20	91,27	87,17
	400	91,58	97,56	95,25	96,48	95,84	96,92	95,96
	500	96,51	97,56	96,45	98,40	96,71	97,68	97,35

Tabelul 2.53. Analiza termogravimetrică

Temp., °C	CITR izo 10.1 (OSEC BUT)	CITR izo 10.2 (OSEC BUT)	CITR izo 13.1 (OSEC BUT)	CITR izo 13.2 (OSEC BUT)	
Pierdere în greutate, %	20-200	0	0	0	0
	220	0,23	0,12	0,21	0,08
	240	0,61	0,50	0,49	0,26
	260	1,35	1,07	0,99	0,44
	280	2,60	2,37	2,15	1,85

300	5,08	4,18	4,47	3,30
320	12,84	11,15	8,74	7,95
340	28,19	27,90	27,17	28,22
360	71,36	62,44	70,62	60,50
380	90,44	87,28	91,38	86,73
400	96,37	96,22	96,47	96,12
500	97,71	97,63	97,62	97,35

Se observă un comportament termic bun până la 200⁰C (0% pierdere în greutate), nivel până la care pierderea de greutate se datorează cel mai probabil evaporării mai degrabă decât descompunerii. O abatere de la această regulă o prezintă termenul CITER izo 4.1 care manifestă o volatilitate superioară, indusă probabil de masa sa moleculară mai mică. De la 330-340⁰C, toți compușii suferă un proces de descompunere-degradare.

În *concluzie*, putem spune că esterii citrici sintetizați pe baza 2-(o-sec-butyl-fenoxi) etanolului și a unui alcool alifatic ramificat cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, manifestă proprietăți specifice de plastifiant pentru poli(clorura de vinil):

- valorile de vâscozitate înregistrate se întind pe o plajă de valori de la circa 1.000 cP la aproximativ 150.000 cP. Astfel, se poate admite că produșii sintetizați prezintă calități adecvate fluidelor utilizate în tribologie;
- compatibilitatea pentru seria de produse cu conținut ridicat de rest alifatic este comparabilă cu cea a plastifianților clasici pentru PVC (DOF, DOA);
- prima serie prezintă valori bune de modul 100%, alungire la rupere și rezistență la rupere, în timp ce seria a doua, cu conținut ridicat de radical aromatic, prezintă cele mai bune valori la rezistența la rupere;
- proprietățile de permanență sunt foarte bune pentru toți compușii sintetizați (pentru seria a doua având valori mai bune);
- toți produșii sintetizați prezintă rezistența termică ridicată, putându-se anticipa o utilizare specifică în domeniile unde aceste calități sunt necesare.

2.3.5. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor ftalici

Produsele purificate s-au caracterizat din punct de vedere structural (IR, RMN) și prin indicii fizico-chimici specifici acestei clase, iar proprietățile de aditiv de procesare a polimerilor s-au determinat în acord cu tehnicile clasice din acest domeniu. Modalitățile de testare a seriilor sintetizate s-au făcut după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

În tabelul 2.54 sunt redate caracteristicile spectrale ale produșilor sintetizați (IR, RMN), spectrele fiind prezentate în anexele 1 și 2; în tabelul 2.55 sunt reprezentate valorile principalilor indici fizico-chimici corespunzători acestor produse.

- Din analiza valorilor prezentate în aceste tabele se pot remarca următoarele:
- densitatea prezintă o variație graduală în cadrul fiecărei serii (introducerea unui lanț alchilic pe nucleul aromatic diminuează valorile densității);
 - indicele de refracție prezintă o variație graduală; prin introducerea unui lanț alifatic pe nucleul aromatic, valorile indicelui de refracție scad;
 - vâscozitatea dinamică scade pe măsură ce crește numărul de atomi de carbon aduși de alcoolul alifatic de la 3 la 6 atomi de carbon în moleculă, în condițiile unui efect de plastifiere internă a moleculei respective. Dar odată cu creșterea lanțului alcoolului alifatic luat în considerare de la 8 la 13 atomi de carbon în moleculă, vâscozitatea începe să crească din nou, dat fiind efectul contrar al restului alchilic progresiv crescător. De asemenea, valorile corespunzătoare compușilor cu 10 respectiv 13 atomi de carbon în moleculă nu se mai deosebesc. Valorile de vâscozitate diferențiază seriile între ele prin introducerea unui lanț alchilic pe nucleul aromatic provocând astfel o creștere evidentă a vâscozității. În același timp însă la seria p-N, se constată o estompare și mai mare a diferenței vâscozității între compușii cu 8, 10 și 13 și chiar cu 6 atomi de carbon aduși de alcoolul alifatic. Compușii simetrici prezintă cele mai mari valori de vâscozitate. Se remarcă comportament pseudoplastic pentru toți compușii analizați;
 - spectrele IR și RMN pun în evidență valabilitatea structurilor propuse.

Tabel 2.54. Caracteristici spectrale

Compușii	Date spectrale
FTAL 2-6.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1588 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1337i, 1286 ($\nu_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1173i, 1127i, 753i
FTAL izo 10.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1726i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1599 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1497i, 1285 ($\nu_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1128i, 752i, 692i
FTAL izo 13.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2927i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1497m, 1457m, 1286 ($\nu_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1244i, 1128i, 752i
FTAL 2-6.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1449i, 1285 ($\nu_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1239i, 1127i, 1073i, 746i
FTAL izo 10.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1285 ($\nu_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1239i, 745i
FTAL izo 13.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2928i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1285 ($\nu_{\text{C-O (i)}} + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2 \text{ (i)}}$), 1239i, 744i

Partea experimentală

FTAL 2-6.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1248i, 1125i, 743i
FTAL izo 10.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1248i, 742i
FTAL izo 13.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2928i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1377i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1186i, 742m
FTAL 0.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1598i, 1588i, 1287 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1243i, 1138i, 1077i, 754i, 692i ¹H-RMN (CDCl_3 , 200MHz): 0,85-0,96 (m), 1,30-1,41(q), 1,57-1,67 (q), 3,67-3,77 (m), 4,11-4,20 (m), 4,54-4,59 (m), 6,84-6,94 (m), 7,18-7,26 (m), 7,39-7,43 (m), 7,64-7,69 (m) ¹³C-RMN (CDCl_3 , 50MHz): 114,49; 120,77-121,02; 128,89-130,03; 131,16-132,09; 158,38-158,62; 167,23-167,45
FTAL 0.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1730i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1491i, 1449i, 1284 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1238i, 1138i, 750m ¹H-RMN (CDCl_3 , 200MHz): 0,73-0,80 (m), 0,88-0,96 (m), 1,14-1,18 (m), 1,34-1,71 (m), 3,05-3,16 (m), 3,83-3,85 (m), 4,17-4,30 (m), 4,59-4,63 (m), 6,78-6,95 (m), 7,08-7,16 (m), 7,44-7,49 (m), 7,69-7,73 (m) ¹³C-RMN (CDCl_3 , 50MHz): 12,16; 13,70; 19,14; 20,38; 29,77; 30,51; 33,73; 63,14-65,53; 65,90; 67,69-69,83; 111,61; 120,88-121,13; 126,49-127,02; 128,83; 130,94-131,13; 136,16; 155,94
FTAL 0.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2730i, 1511i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1246i, 1137i, 1069i, 741i
FTAL 3.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2966i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 1725i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1243i, 1130i, 1075i, 753i
FTAL 4.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2934i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1727i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1588i, 1497i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1243i, 1136i, 1076i, 753
FTAL 6.FE	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2956i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2871i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1726i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1588i, 1497i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1243i, 753i
FTAL 3.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2962i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2874i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1728i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1490i, 1449i, 1279 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1238i, 1129i, 1074i, 747i

FTAL 4.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2932i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1728i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1491i, 1449i, 1285 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1238i, 1137i, 1075i, 748i
FTAL 6.OSECBUT	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2871i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1491i, 1449i, 1285 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1238i, 1137i, 1075i, 747i
FTAL 3.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1457i, 1285 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1246i, 1133i, 1070i, 742i
FTAL 4.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2872i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1457i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1247i, 1135i, 1071i, 740i
FTAL 6.p-N	IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2930i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2871i ($\nu^{\text{s}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1729i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511i, 1457i, 1286 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1247i, 1134i, 1072i, 743i

Tabelul 2.55. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară, M	Densitate g/cm^3 d^{20}	Indice de refracție, n_D^{20}	^a Vâscozitate dinamică, cP, 20 ⁰ C
FTAL 3.FE	C ₁₉ H ₂₀ O ₅	328	1,1706	1,5495	823-1080
FTAL 4.FE	C ₂₀ H ₂₂ O ₅	342	1,1446	1,5437	410-956
FTAL 6.FE	C ₂₂ H ₂₆ O ₅	370	1,1057	1,5325	310-623
FTAL 2-6.FE	C ₂₄ H ₃₀ O ₅	398	1,0850	1,5244	379-728
FTAL izo 10.FE	C ₂₆ H ₃₄ O ₅	426	1,0636	1,5195	491-1060
FTAL izo 13.FE	C ₂₉ H ₄₀ O ₅	468	1,0365	1,5135	488-1111
FTAL 3.OSECBUT	C ₂₃ H ₂₈ O ₅	384	1,1035	1,5380	958-2094
FTAL 4.OSECBUT	C ₂₄ H ₃₀ O ₅	398	1,0881	1,5338	665-1660
FTAL 6.OSECBUT	C ₂₆ H ₃₄ O ₅	426	1,0707	1,5290	580-1448
FTAL 2-6.OSEC	C ₂₈ H ₃₈ O ₅	454	1,0470	1,5175	457-940

BUT					
FTAL izo 10. OSECBUT	$C_{30}H_{42}O_5$	482	1,0377	1,5152	673-1579
FTAL izo 13. OSECBUT	$C_{33}H_{48}O_5$	524	1,0196	1,5128	706-1676
FTAL 3.p-N	$C_{28}H_{38}O_5$	454	1,0536	1,5311	10332-24737
FTAL 4.p-N	$C_{29}H_{40}O_5$	468	1,0470	1,5273	4316-8673
FTAL 6.p-N	$C_{31}H_{44}O_5$	496	1,0367	1,5202	1742-3801
FTAL 2-6.p-N	$C_{33}H_{48}O_5$	524	1,0256	1,5137	1416-1587
FTAL izo 10.p-N	$C_{35}H_{52}O_5$	552	1,0154	1,5114	1498-1726
FTAL izo 13.p-N	$C_{38}H_{58}O_5$	594	1,0034	1,5103	1649-1897
FTAL 0.FE	$C_{24}H_{22}O_6$	406	1,2007	1,5652	6348-6855
FTAL 0.OSECBUT	$C_{32}H_{38}O_6$	518	1,1055	1,5441	7330-16980
FTAL 0.p-N	$C_{42}H_{58}O_6$	658	1,0536	1,5311	51600- 104000

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Definirea proprietăților de aditiv de procesare a polimerilor și mai cu seamă de plastifiant pentru prelucrarea policlorurii de vinil, presupune parcurgerea unor etape de testare impuse în domeniu prin care se evaluează criteriile de compatibilitate, eficiență și permanență.

În tabelul 2.56 sunt redate valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand pentru compușii sintetizați.

Tabelul 2.56. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	parametrul de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau hildebranzi
FTAL 3.FE	10,096
FTAL 4.FE	9,913
FTAL 6.FE	9,646
FTAL 2-6.FE	9,459
FTAL izo 10.FE	9,327

FTAL izo 13.FE	9,157
FTAL 3.OSECBUT	11,445
FTAL 4.OSECBUT	9,497
FTAL 6.OSECBUT	9,400
FTAL 2-6.OSECBUT	9,183
FTAL izo 10.OSECBUT	9,145
FTAL izo 13.OSECBUT	9,042
FTAL 3.p-N	9,352
FTAL 4.p-N	9,313
FTAL 6.p-N	9,257
FTAL 2-6.p-N	9,142
FTAL izo 10.p-N	9,081
FTAL izo 13.p-N	9,013
FTAL 0.FE	10,114
FTAL 0.OSECBUT	9,484
FTAL 0.p-N	9,322
PVC	9,660
DOF (etalon)	8,830
BBF (etalon)	9,880

Din datele înscrise în acest tabel se observă că odată cu creșterea numărului de atomi din alcoolul alifatic utilizat, apare o scădere a valorilor parametrului de solubilitate în fiecare serie. Compararea compușilor omologi din fiecare serie arată valori mai mici odată cu apariția lanțului alchilic pendent pe nucleul arilic. În același timp majoritatea compușilor, din toate seriile, au valori foarte apropiate de valoarea δ a PVC-ului și superioare DOF-ului (etalon), care este un plastifiant primar cu compatibilitate mare.

Valorile determinate pentru testele de compatibilitate (temperatura critică de solvire și puterea de gelifiere exprimată prin cuplul maxim din plastograma Brabender) sunt redată în tabelul 2.57:

- valorile TCS nu depășesc valoarea de 140°C astfel că toți compușii sintetizați se plasează în categoria plastifianților primari. În cadrul fiecărei serii temperatura critică de solvire crește odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din alcoolul alifatic luat în considerare (scade nivelul polarității și scade și capacitatea de solvire a polimerului). Aceeași corelare se poate remarca și în situația comparării compușilor omologi din fiecare serie. Astfel, pe măsură ce crește lungimea restului alchilic pendent pe nucleul aromatic, scade polaritatea și corespunzător capacitatea dizolvantă de către plastifiantul în cauză, a polimerului (PVC-ului). Acest lucru este pus în evidență prin creșterea valorilor temperaturii critice de solvire.
- din valorile cuplului maxim din plastogramele Brabender se constată că odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din alcoolul alifatic luat în considerare (interpretare în cadrul fiecărei serii), respectiv odată cu creșterea lungimii lanțului alchilic pendent pe nucleul aromatic (interpretare între serii) scade puterea de gelifiere.

Ambele teste specifice încadrează majoritatea compușilor acestei clase de produse în categoria plastifianților primari. În situația în care nivelul polarității scade foarte mult, cum este cazul compușilor FTAL izo 13.p-N, FTAL 0.p-N, FTAL izo 10.p-N și FTAL izo 13.OSECBUT, capacitatea compatibilizatoare scade în mod corespunzător manifestându-se astfel caracterul de lubrifiant.

Acest lucru se observă și din plastogramele Brabender redată în figurile 2.20 - 2.22. Astfel, existența unui peak pronunțat asemănător DOF ne indică existența unui plastifiant primar (FTAL 3.FE, FTAL 4.FE, FTAL 6.FE, FTAL 2-6.FE, FTAL izo 10.FE, FTAL izo 13-FE, FTAL 3.OSECBUT, FTAL 4.OSECBUT, FTAL 6.OSECBUT, FTAL 2-6.OSECBUT, FTAL 0.FE, FTAL 0.OSECBUT), în timp ce un peak mai puțin pronunțat, aplatizat asemănător DOA, trimite produsul analizat în clasa celor secundari (FTAL izo 10.OSECBUT, FTAL izo 13.OSECBUT, FTAL 3.p-N, FTAL 4.p-N, FTAL 6.p-N, FTAL 2-6.p-N, FTAL izo 10.p-N, FTAL izo 13.p-N, FTAL 0.p-N).

Tabelul 2.57. Criteriul compatibilității

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim, N.m
FTAL 3.FE	112	24,52
FTAL 4.FE	113	25,99
FTAL 6.FE	114	25,99
FTAL 2-6.FE	118	25,26
FTAL izo 10.FE	121	24,52
FTAL izo 13-FE	126	18,63
FTAL 3.OSECBUT	118	26,48
FTAL 4.OSECBUT	121	23,05
FTAL 6.OSECBUT	122	22,80
FTAL 2-6.OSECBUT	129	22,31
FTAL izo 10.OSECBUT	132	19,62
FTAL izo 13.OSECBUT	133	14,96
FTAL 3.p-N	127	14,96
FTAL 4.p-N	130	16,67
FTAL 6.p-N	138	17,16
FTAL 2-6.p-N	135	16,67
FTAL izo 10.p-N	140	13,24
FTAL izo 13.p-N	147	11,77
FTAL 0.FE	97	24,03
FTAL 0.OSECBUT	100	22,07

FTAL 0.p-N	110	10,79
DOF (etalon)	117	23,54
DOA (etalon)	142	14,71
DBF (etalon)	89	37,27

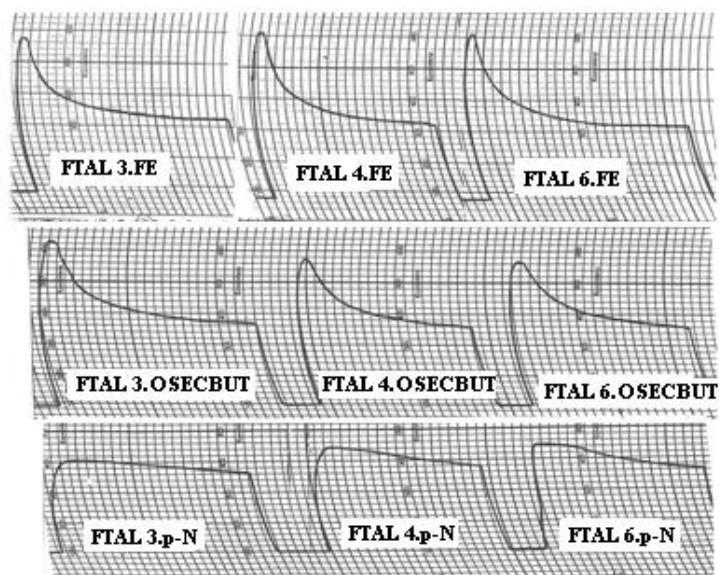


Figura 2.20. Plastograme Brabender; diesteri cu lanț alchilic scurt-mediu

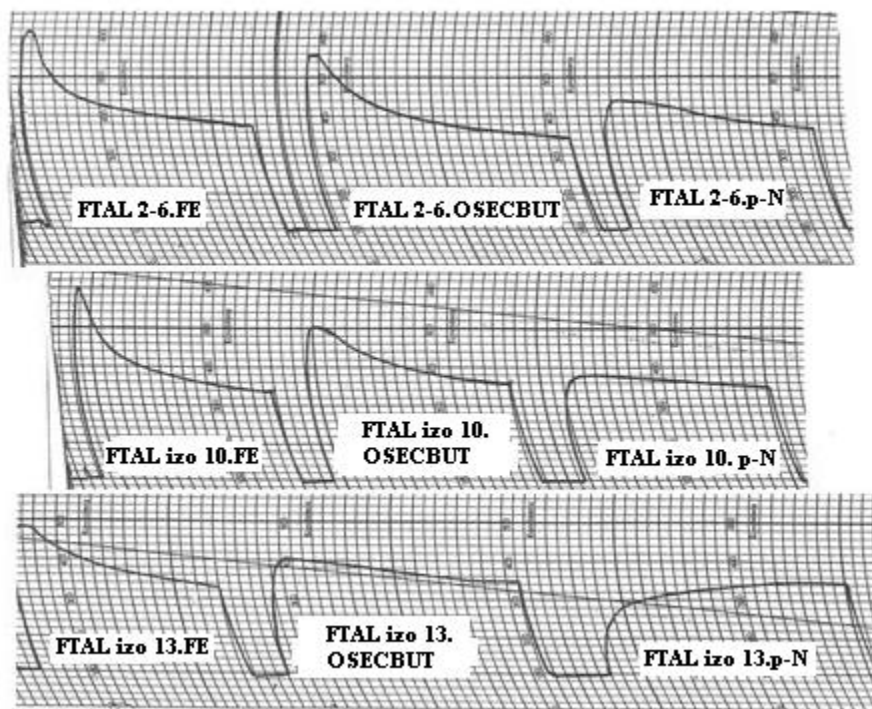


Figura 2.21. Plastograme Brabender; diesteri cu lanț alchilic lung

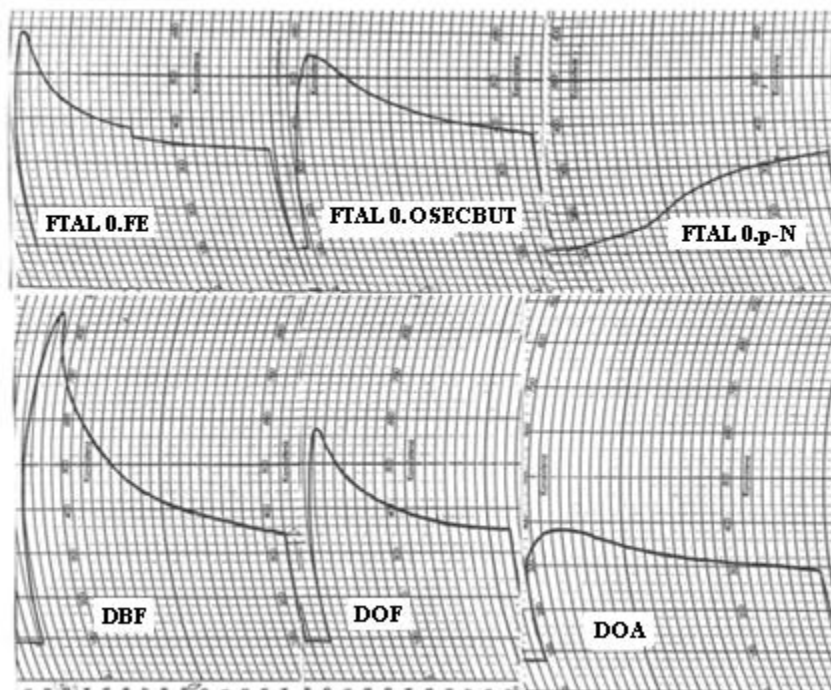


Figura 2.22. Plastograme Brabender; diesteri simetrici și plastifianți etalon

În ceea ce privește eficiența diesterilor ftalici sintetizați, valorile testelor care definesc acest criteriu sunt prezentate în tabelul 2.58.

Tabelul 2.58. Criteriul eficienței

Compușii	Duritate Shore A [⁰ Sh]		Modul de 100% [kgf/cm ²]	Rez. la rupere, σ [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %
	3"	10"			
FTAL 3.FE	84	82	140,5	235,3	335
FTAL 4.FE	78	76	96,5	243,4	621,6
FTAL 6.FE	81	78	112,1	207,2	365
FTAL 2-6.FE	79	75	120	311,57	613
FTAL izo 10.FE	79	76	127,4	261,7	428,3
FTAL izo 13.FE	82,5	81	132,8	271,5	465
FTAL 3.OSECBUT	79	74,5	149,2	289,9	613,3
FTAL 4.OSECBUT	73	72	163,2	285,2	566,6
FTAL 6.OSECBUT	80	76	116,6	258,9	553,3
FTAL 2-6.OSECBUT	86	84,5	123,6	231,4	420

FTAL izo 10.OSECBUT	82	76,5	148,3	244	273,3
FTAL izo 13.OSECBUT	84	81	122,5	244,7	341,6
FTAL 3.p-N	87	84	181	278,2	471,6
FTAL 4.p-N	87	86,5	170,6	291	640
FTAL 6.p-N	85,5	85	143,7	260	520
FTAL 2-6.p-N	84	82	135,6	280,5	553,3
FTAL izo 10.p-N	82,5	82	144,7	274,4	520
FTAL izo 13.p-N	87	85	168	269,2	366,6
FTAL 0.FE	87	86	212,9	352,5	253,3
FTAL 0.OSECBUT	84	83	186,8	290,3	500
FTAL 0.p-N	78	75	200	339,6	538,3
DBF (etalon)	80	78	79,11	172,05	453
DOA (etalon)	76,5	74	80	200,2	497
DOF (etalon)	78	76	99,1	229,75	533

Din analizarea datelor înscrise în acest tabel se constată:

- valori foarte bune ale durității Shore. Există compuși care din acest punct de vedere sunt comparabili cu un plastifiant secundar (DOA), termenul FTAL 4.OSECBUT prezentând valori chiar mai bune.
- valorile de modul 100% pentru compușii analizați sunt mai slabe decât cele înregistrate pentru etaloane de comparație; totuși termenul FTAL 4.FE are o valoare mai bună decât cea a DOF-ului.
- valorile rezistenței la rupere și cele ale alungirii la rupere sunt, la majoritatea compușilor, mai bune decât valorile înregistrate pentru plastifianții primari și secundari considerați ca modele reprezentative.

În ansamblu, putem admite o eficiență specifică plastifianților primari.

Valorile testele caracteristice permanenței sunt prezentate în tabelul 2.59:

Tabelul 2.59. Criteriul permanenței

Compușii	Migrare (față de cauciuc), %, - 24h / 70 ⁰ C	Rezistență la apă, 24h / 20 ⁰ C	
		absorbție, %, +	extracție (solubile), %, -
FTAL 3.FE	2,37	0,42	0,16
FTAL 4.FE	3,10	0,34	0,21
FTAL 6.FE	3,97	0,35	0,12
FTAL 2-6.FE	3,15	0,85	0,19
FTAL izo 10.FE	1,52	0,55	0,07

FTAL izo 13.FE	3,12	0,66	0,05
FTAL 3.OSECBUT	2,06	0,39	0,07
FTAL 4.OSECBUT	1,48	0,25	0,02
FTAL 6.OSECBUT	1,85	0,30	0,06
FTAL 2-6.OSECBUT	2,86	0,48	0,14
FTAL izo 10.OSECBUT	1,37	0,33	0,02
FTAL izo 13.OSECBUT	1,09	0,37	0,05
FTAL 3.p-N	0,02	0,23	0,00
FTAL 4.p-N	0,31	0,45	0,00
FTAL 6.p-N	1,22	0,32	0,02
FTAL 2-6.p-N	2,72	0,39	0,07
FTAL izo 10.p-N	1,84	0,38	0,07
FTAL izo 13.p-N	1,85	0,39	0,10
FTAL 0.FE	0,14	0,51	0,08
FTAL 0.OSECBUT	0,23	0,30	0,06
FTAL 0.p-N	0,10	0,30	0,00
DBF (etalon)	9,29	1,24	0,59
DOA (etalon)	11,81	0,33	0,10
DOF (etalon)	6,36	0,85	0,14

Din tabel se desprind următoarele observații:

- migrarea față de cauciuc prezintă valori mult mai mici față de cele ale etaloanelor (DBF, DOA, DOF), ceea ce indică o ancorare mult mai bună a acestora (față de etaloane) în matricea polimerului;
- rezistența la apă, absorbție sau extracție, este foarte bună. Această caracteristică este deosebit de importantă în aprecierea comportamentului compundurilor de PVC realizate pe baza acestor produse, atât în ceea ce privește direcțiile ulterioare de utilizare cât și în sensul luării în considerare a efectelor asupra mediului înconjurător, în care apa este factorul determinant.

Din plastogramele înregistrate pentru definirea compatibilității a rezultat faptul că puterea de gelifiere pentru compușii FTAL izo 10.p-N, FTAL izo 13.p-N și FTAL 0.p-N, este minimă în cadrul seriilor testate, indicând astfel un caracter de lubrifiant. Pentru a se verifica aceste trăsături, s-a determinat cifra de lubrifiere, c_L . În figura 2.23 sunt prezentate plastogramele aferente acestei analize. Din înregistrările acestor încercări s-a calculat cifra de lubrifiere în conformitate cu principiile expuse în paragraful 2.3.1. În tabelul 2.60 sunt redate aceste valori, de unde se observă că acestea se înscriu în intervalul 5-25, interval care definește domeniul caracteristic pentru clasa lubrifianților.

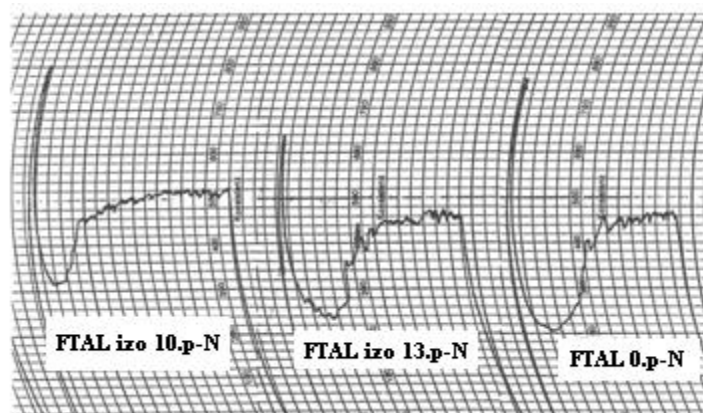


Figura 2.23. Plastograme Brabender pentru evaluarea cifrei de lubrifiere

Tabelul 2.60. Valoarea cifrei de lubrifiere

Parametru	FTAL izo 10.p-N	FTAL izo 13.p-N	FTAL 0.p-N
Cifra de lubrifiere, 2% lubrifiant	15,62	20,00	23,80

Pentru a determina rezistența termică a esterilor ftalici sintetizați, s-a realizat analiza termogravimetrică a acestora, datele determinărilor fiind prezentate în tablele 2.61 și 2.62, respectiv în figurile 2.24 – 2.30.

Tabel 2.61. Analiza termogravimetrică

Temp. °C	FTAL 3.FE	FTAL 4.FE	FTAL 6.FE	FTAL 2-6. FE	FTAL izo10. FE	FTAL izo13. FE	FTAL 3. OSEC BUT	FTAL 4. OSEC BUT	FTAL 6. OSEC BUT	FTAL 2-6. OSEC BUT	FTAL izo 10. OSEC BUT
20-150	1,86	1,97	1,23	2,48	0,97	0,05	0,58	0,35	0,75	0,84	0,09
200	9,68	9,78	5,24	8,39	3,96	1,17	6,13	3,31	4,53	5,04	2,43
220	15,82	16,38	9,08	13,73	6,87	2,60	11,27	6,61	8,54	8,48	5,16
240	22,75	24,16	13,62	21,60	10,85	5,40	16,71	10,94	13,51	13,80	9,93
260	30,71	33,26	19,82	33,72	16,50	10,49	24,32	16,87	21,16	22,69	18,49
280	41,65	49,24	30,24	52,23	26,06	19,08	36,98	25,47	33,32	36,99	32,09
300	59,13	61,65	46,34	76,11	42,57	32,12	56,43	37,87	51,17	57,15	51,65
320	76,61	80,89	68,60	96,54	69,21	52,58	78,77	57,34	74,38	80,90	75,89

Partea experimentală

340	91,07	92,03	89,41	99,40	95,32	84,28	96,05	78,38	92,59	97,06	86,65
360	94,83	93,22	95,44	99,57	96,86	99,19	99,40	94,07	93,25	99,46	92,65
380	98,37	94,61	95,92	99,61	97,19	99,37	99,66	97,10	93,47	99,77	94,33
400	98,65	96,23	96,13	99,62	97,35	99,44	99,86	97,24	94,62	99,97	97,81
420	99,88	98,40	96,31	99,62	98,44	99,48	99,97	98,31	97,03	100	99,45
440	100	99,02	96,49	100	98,51	99,53	100	100	98,44	100	100
460	100	99,89	98,95	100	99,57	100	100	100	99,68	100	100
480	100	100	99,66	100	99,61	100	100	100	100	100	100
500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabel 2.62. Analiza termogravimetrică

Temp. °C	FTAL izo 13. OSEC BUT	FTAL 3.p-N	FTAL 4.p-N	FTAL 6.p-N	FTAL 2-6. p-N	FTAL izo 10. p-N	FTAL izo 13. p-N	FTAL 0.FE	FTAL 0. OSEC BUT	FTAL 0.p-N
20-150	0,04	0,07	0,01	0,26	0,07	0,05	0,05	0,47	0,02	0,21
200	1,01	0,42	0,75	2,06	1,45	1,53	1,67	2,30	0,93	0,77
220	2,06	0,90	1,70	4,30	3,22	3,22	3,41	4,22	1,90	1,71
240	3,75	1,63	3,26	7,76	6,24	6,02	5,67	6,31	3,53	3,04
260	6,45	2,70	5,40	12,67	10,89	10,23	8,84	8,69	6,51	4,65
280	11,16	4,46	8,06	18,51	17,21	15,68	13,69	12,26	11,76	6,61
300	19,75	7,65	11,48	24,89	24,91	22,90	21,16	18,00	20,28	9,87
320	34,74	13,70	17,40	33,20	33,78	33,55	33,39	27,69	33,54	15,02
340	58,74	25,09	28,82	65,44	45,07	48,56	52,51	43,62	53,17	23,51
360	90,17	44,80	48,77	83,48	61,10	68,30	76,50	69,75	80,71	37,44
380	99,13	67,77	73,89	93,99	81,79	87,92	94,89	96,77	97,32	60,50
400	99,24	89,62	92,48	94,58	96,69	97,77	97,12	97,96	97,61	91,60
420	99,27	100	96,93	96,75	100	98,13	97,51	98,12	98,12	98,51
440	100	100	97,05	98,44	100	99,15	97,76	98,25	100	98,80
460	100	100	97,10	99,67	100	100	97,94	99,58	100	98,96
480	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,07
500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

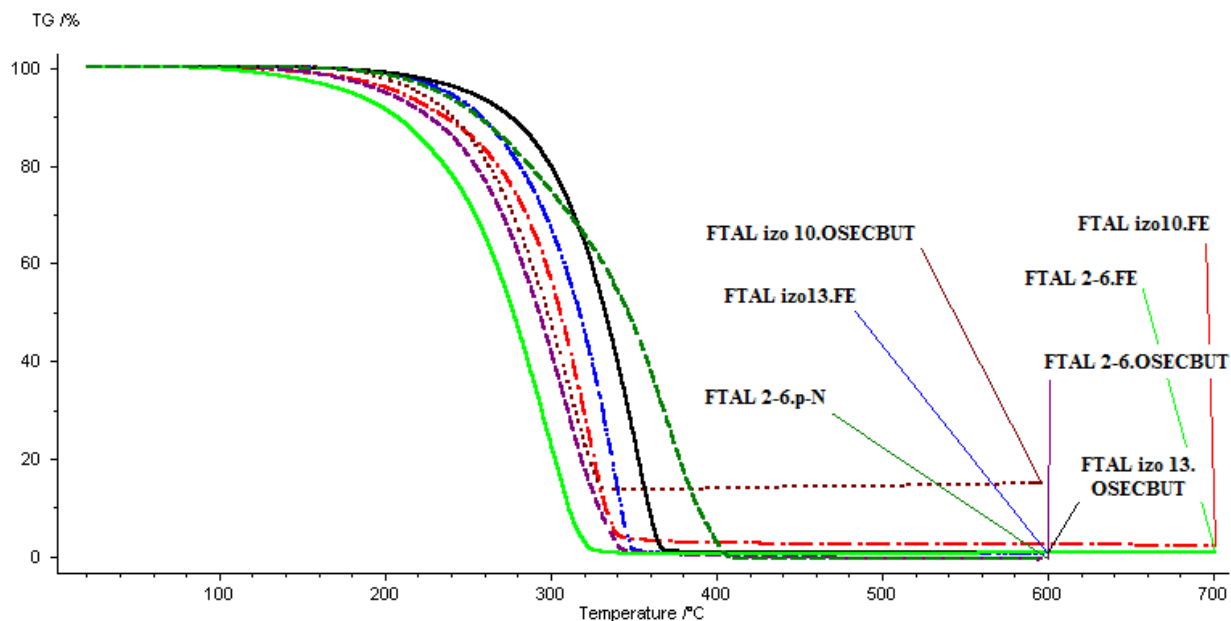


Figura 2.24. Termogramele TG ale compușilor FTAL 2-6.FE, FTAL izo 10.FE, FTAL izo 13.FE, FTAL 2-6.OSECBUT, FTAL izo 10.OSECBUT, FTAL izo 13.OSECBUT, FTAL 2-6.p-N

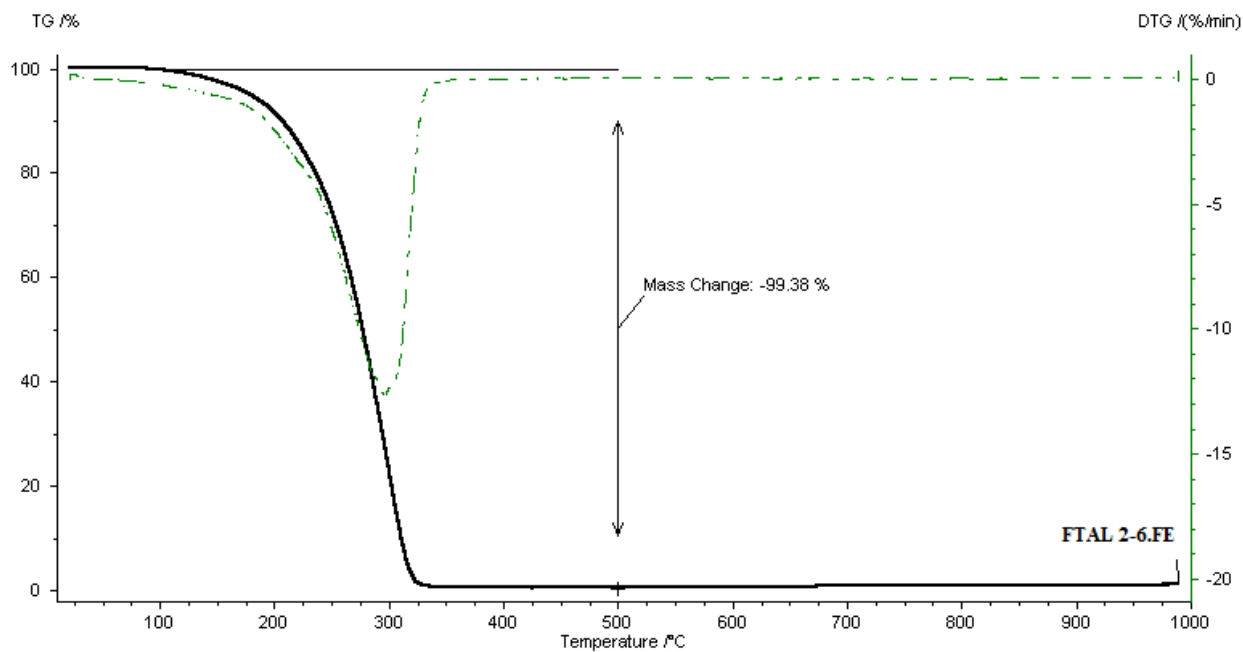


Figura 2.25. Termograma TG a compusului FTAL 2-6.FE

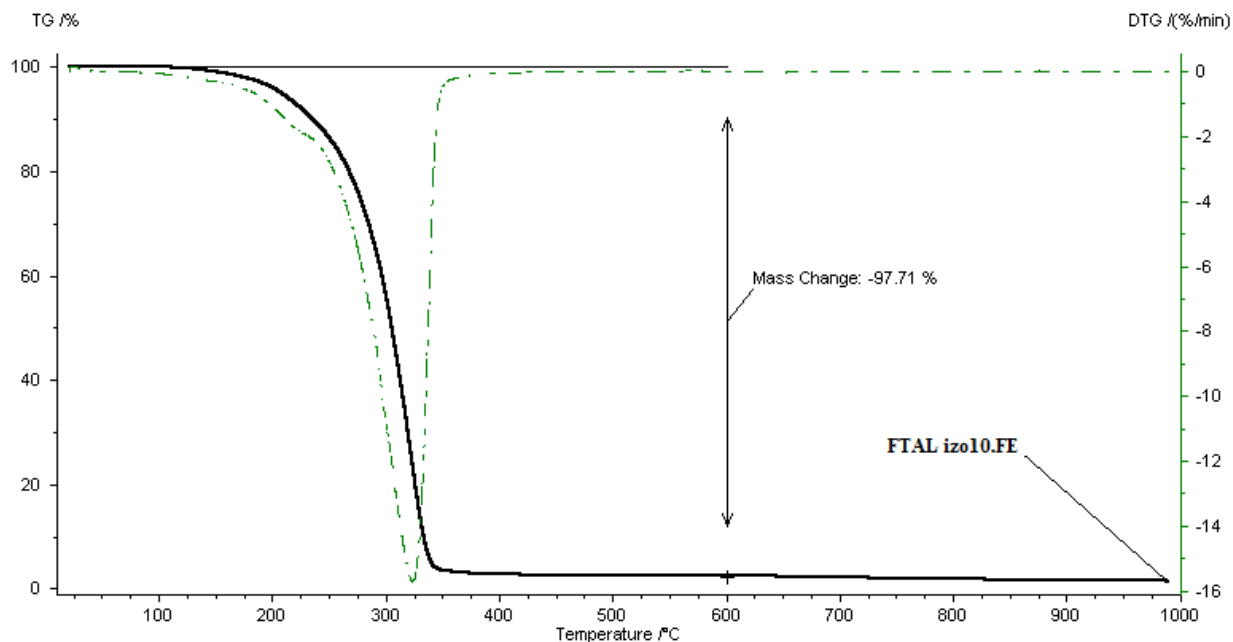


Figura 2.26. Termograma TG a compusului FTAL izo 10.FE

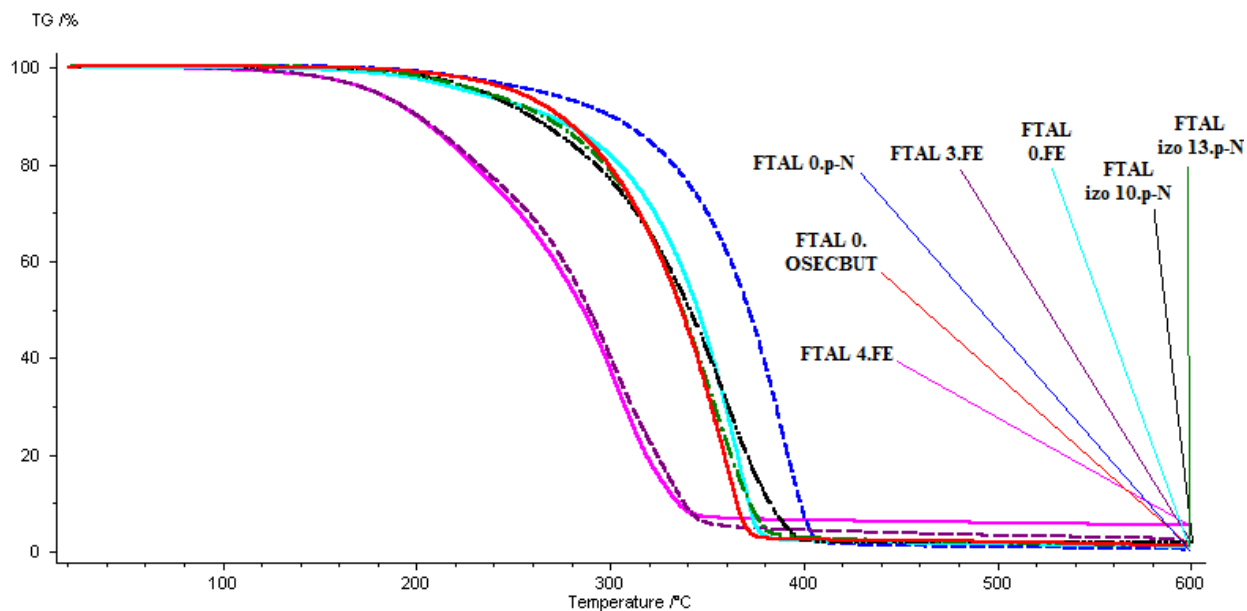


Figura 2.27. Termogramele TG ale compuşilor FTAL izo 10.p-N, FTAL izo 13.p-N, FTAL 0.FE, FTAL 0.OSECBUT, FTAL 0.p-N, FTAL 3.FE, FTAL 4.FE

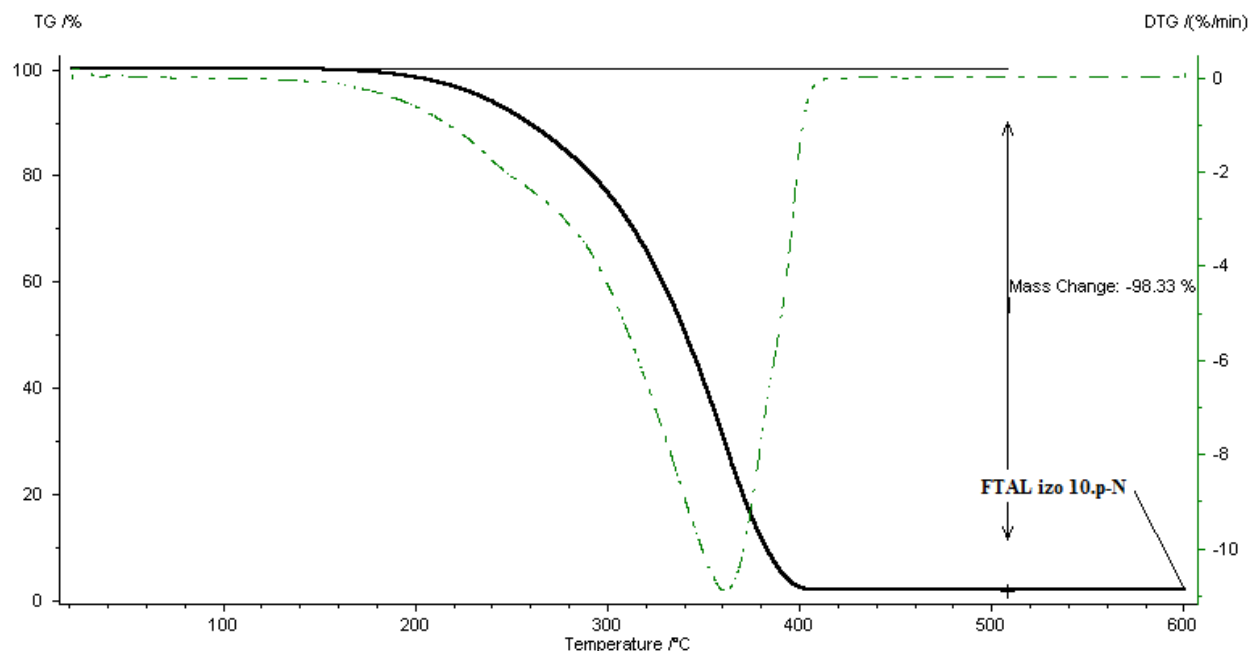


Figura 2.28. Termograma TG a compusului FTAL izo 10.p-N

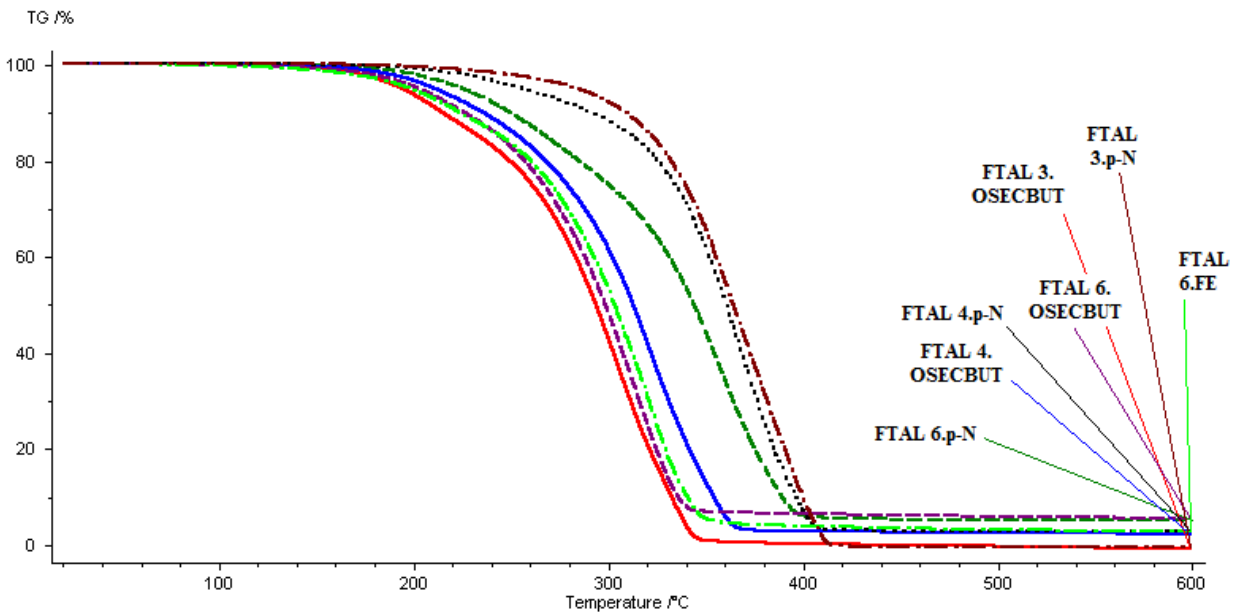


Figura 2.29. Termogramele TG ale compuşilor FTAL 6.FE, FTAL 3.OSEC BUT, FTAL 4.OSEC BUT, FTAL 6.OSEC BUT, FTAL 3.p-N, FTAL 4.p-N, FTAL 6.p-N

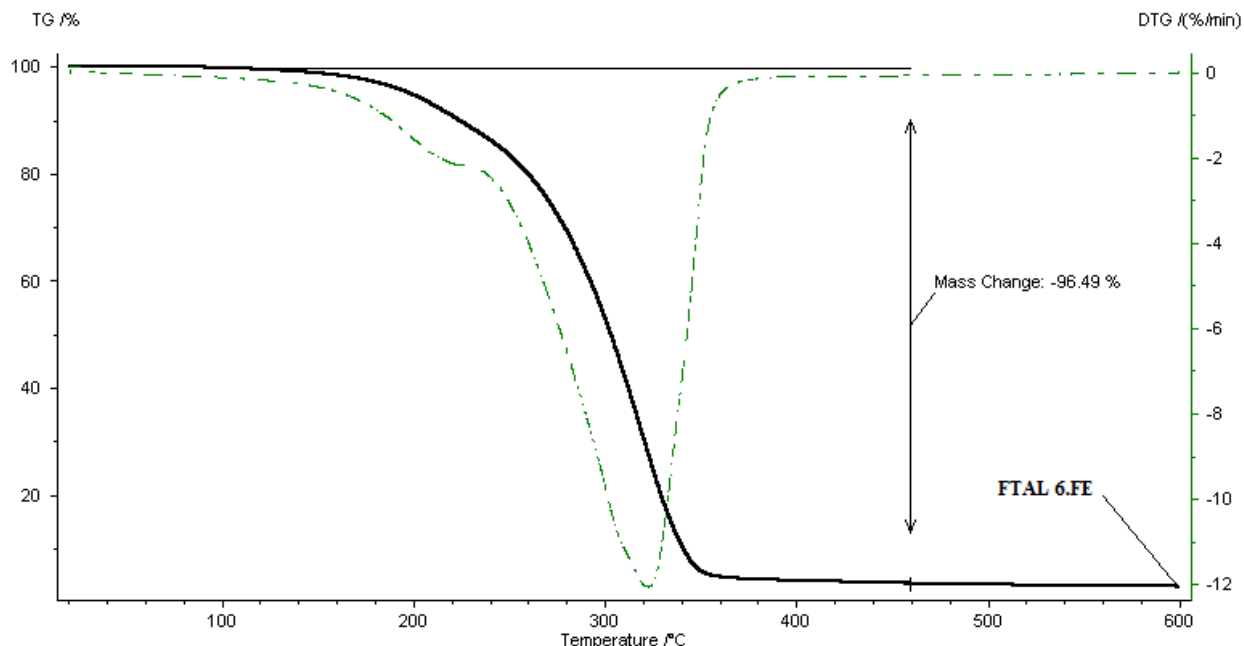


Figura 2.30. Termogrăma TG a compusului FTAL 6.FE

Se constată o rezistență termică în general bună până la circa 250°C pentru aproape toți compușii seriilor realizate; pierderea în greutate se datorează mai degrabă unei evaporări decât unei degradări mai ales pentru compușii cu masă moleculară mai mică (mai volatili). Odată cu creșterea temperaturii, compușii cu lanț alchilic pendent mai lung pe nucleul arilic arată o pierdere mai mică în comparație cu celelalte serii, existând și exemple deosebit de rezistente, precum termenul FTAL 3.p-N care arată o pierdere de numai 7,65% la 300°C, ceea ce este remarcabil. Existența unui nucleu aromatic suplimentar în structura produsului sintetizat duce la creșterea rezistenței termice a acestora în comparație cu etaloanele (DOF, DBF) care nu sunt buni la acest aspect.

În *concluzie* esterii ftalici obținuți dintr-un alcool alifatic-aromatic ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec butil-fenoxi) etanol și 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 3, 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă prezintă proprietăți de aditiv de procesare a polimerilor (în special PVC). S-au stabilit legături între structură și proprietăți prin urmărirea variației caracteristicilor de aditiv de procesare a polimerilor în funcție de lungimea alcoolului alifatic folosit și de lungimea și poziția lanțului alchilic pendent pe nucleul aromatic.

O parte din produșii sintetizați prezintă caracteristici de plastifiant primar (FTAL 3.FE, FTAL 4.FE, FTAL 6.FE, FTAL 2-6.FE, FTAL izo 10.FE, FTAL izo 13.FE, FTAL 3.OSECBUT, FTAL 4.OSECBUT, FTAL 6.OSECBUT, FTAL 2-6.OSECBUT, FTAL 0.FE, FTAL 0.OSECBUT), respectiv ceilalți de plastifiant secundar (FTAL izo 10.OSECBUT, FTAL izo 13.OSECBUT, FTAL 3.p-N, FTAL 4.p-N, FTAL 6.p-N, FTAL 2-6.p-N, FTAL izo 10.p-N, FTAL izo 13.p-N, FTAL 0.p-N) pentru PVC; unii dintre ei au și calități de aditiv de procesare de tip lubrifiant (FTAL izo 10.p-N, FTAL izo 13.p-N și FTAL 0.p-N).

Toți produșii sintetizați prezintă o permanență foarte bună. În baza conținutului sporit de radical aromatic s-a consemnat o rezistență termică îmbunătățită.

2.3.6. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor sebacyci

Diesterii sebacyci sintetizați s-au caracterizat prin indici fizico-chimici specifici acestei clase, iar proprietățile tipice care definesc aditivii de procesare a polimerilor s-au determinat în conformitate cu tehnicile de testare standardizate în domeniu care sunt prezentate în paragraful 2.3.1.

În tabelul 2.63 sunt înscrise valorile principalilor indici fizico-chimici ale acestor produse. Din analiza datelor redată în acest tabel se pot face următoarele comentarii:

- în cazul diesterilor asimetrici se constată o scădere a densității pe măsură ce crește lungimea alcoolului alifatic. În cadrul grupelor, derivații construiți din alcoolul alifatic-aromatic fără lanț alchilic pendent pe nucleul arilic, au cele mai mari valori de densitate. Aceste valori scad pe măsură ce se introduce un substituent din ce în ce mai lung;
- indicele de refracție urmează o variație similară cu cea a densității;
- valorile vâscozității dinamice sunt relativ mici. În cadrul fiecărei grupe se constată o creștere ușoară a vâscozității pe măsură ce crește numărul de atomi de carbon din alcoolul alifatic folosit la sinteză. Diesterii simetrici prezintă cele mai înalte valori, termenul SEBAC 0.p-N depășind de circa 10-15 ori nivelul dat de compușii asimetrici. Toți compușii din această clasă prezintă un caracter de pseudoplasticitate.

Tabelul 2.63. Valorile principalelor caracteristici fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară M	Densitate g/cm^3 , d^{20}	Indice de refracție n_D^{20}	Vâscozitate dinamică cP, 20°C ^(a)
SEBAC 2-6.p-N	C ₃₅ H ₆₀ O ₅	560	0,9645	1,4866	224-530
SEBAC izo 10.p-N	C ₃₇ H ₆₄ O ₅	588	0,9598	1,4850	240-507
SEBAC izo 13.p-N	C ₄₀ H ₇₀ O ₅	630	0,9492	1,4840	270-549
SEBAC 2-6.OSECBUT	C ₃₀ H ₅₀ O ₅	490	0,9744	1,4802	87-147
SEBAC izo 10.OSECBUT	C ₃₂ H ₅₄ O ₅	518	0,9682	1,4800	116-193
SEBAC izo 13.OSECBUT	C ₃₅ H ₆₀ O ₅	560	0,9550	1,4779	139-236
SEBAC izo 10.FE ^(b)	C ₂₈ H ₄₆ O ₅	462	0,9778	1,4778	87-151
SEBAC izo 13.FE ^(b)	C ₃₁ H ₅₂ O ₅	504	0,9652	1,4783	90-151
SEBAC 0.p-N	C ₄₄ H ₇₀ O ₆	694	1,0041	1,5104	2973-3174
SEBAC 0.OSECBUT	C ₃₄ H ₅₀ O ₆	554	1,0384	1,5134	457-1095

^(a)Caracter de pseudoplasticitate

^(b)Tendință de cristalizare lentă în timp

În tabelul 2.64 sunt prezentate valorile parametrului de solubilitate pentru compușii sintetizați. Pentru comparație s-au prezentat și valorile δ pentru PVC respectiv pentru etaloane (DOF, DOS). Din interpretarea datelor din acest tabel se constată că valorile δ pentru compușii analizați se plasează între valorile δ a DOS-ului respectiv a DOF-ului. Astfel, se poate anticipa un nivel de compatibilitate superior DOS-ului și apropiat de cel al DOF-ului. În cadrul fiecărei grupe valorile δ scad pe măsură ce crește lungimea alcoolului alifatic luat în sinteză, deci o compatibilitate descrescătoare. De asemenea, valorile parametrului de solubilitate pentru compușii simetrici sunt mult mai apropiate de valoarea δ a PVC-ului.

Tabelul 2.64. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	parametru de solubilitate δ [cal/cm ³] ^{1/2} sau hildebranzi
SEBAC 2-6.-p-N	8,74
SEBAC izo 10.p-N	8,72
SEBAC izo 13.p-N	8,65
SEBAC 2-6.OSECBUT	8,72
SEBAC izo 10.OSECBUT	8,70
SEBAC izo 13.OSECBUT	8,62
SEBAC izo 10.FE	8,76
SEBAC izo 13.FE	8,69
SEBAC 0.p-N	9,01
SEBAC 0.OSECBUT	9,09
DOS (etalon)	8,43
DOF (etalon)	8,83
PVC	9,66

În tabelul 2.65 sunt înscrise valorile testelor corespunzătoare criteriului compatibilității (temperatura critică de solvire și cuplul maxim din plastogramele Brabender). Din valorile criteriului TCS rezultă un caracter de plastifiant secundar pentru aproape toți compușii testați. Valori mai bune, adică temperaturi critice de solvire mai scăzute, prezintă trei compuși și anume: SEBAC 2-6.OSECBUT, SEBAC izo 10.OSECBUT și respectiv SEBAC izo 10.FE, care prezintă valori ale temperaturii critice de solvire la limita de separare dintre plastifianții primari și secundari. Acest lucru este pus în evidență și de valorile cuplului maxim din plastograma Brabender, valori apropiate de cea a etalonului de comparație DOS, reprezentantul clasic al plastifianților secundari.

Tabelul 2.65. Criteriul compatibilității

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim, N.m
SEBAC 2-6.p-N	147	9,81
SEBAC izo 10.p-N	150	7,84
SEBAC izo 13.p-N	-	nu gelifiază
SEBAC 2-6.OSECBUT	130	15,69
SEBAC izo 10.OSECBUT	135	13,73
SEBAC izo 13.OSECBUT	147	9,81
SEBAC izo 10.FE	129	16,67
SEBAC izo 13.FE	144	10,79
SEBAC 0.p-N	-	nu gelifiază
SEBAC 0.OSECBUT	128	16,18
DOS (etalon)	139	15,69
DOF (etalon)	118	23,54

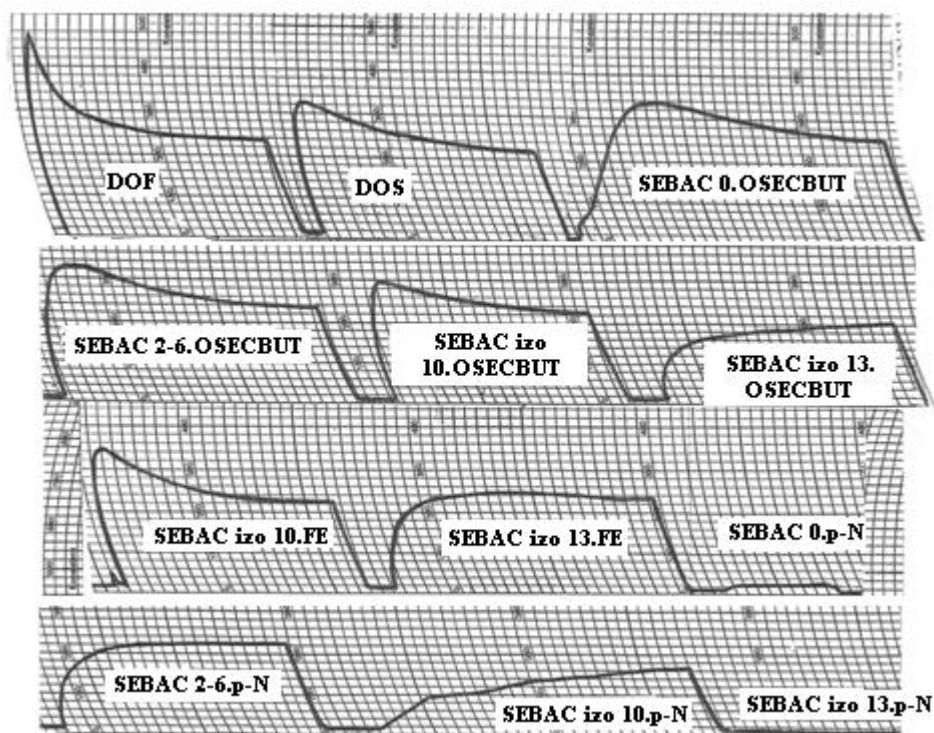


Figura 2.31. Plastograme Brabender pentru evaluarea puterii de gelifiere

Aceleași observații se pot desprinde și din reprezentările plastogramelor Brabender, ale căror înregistrări sunt redată în figura 2.31. Din alurile curbelor se observă mult mai clar asemănarea celor trei compuși menționați mai sus cu etalonul de comparație, DOS-ul. De asemenea, din figură se observă că și termenul SEBAC 0.OSECBUT se poate încadra în clasa plastifiantilor secundari. Putem spune că, compușii SEBAC 0.p-N, SEBAC izo 13.p-N, SEBAC izo 10.p-N nu manifestă deloc putere de gelifiere, iar termenul SEBAC izo 10.p-N manifestă această putere la un nivel scăzut. În aceste cazuri sunt evidente calitățile de lubrifiant.

Cel de al doilea aspect care este luat în considerare pentru definirea unui aditiv de procesare din clasa plastifiantilor, îl reprezintă criteriul eficienței. În tabelul 2.66 sunt redată datele corespunzătoare acestui criteriu, definit prin duritatea Shore A și prin încercarea la tracțiune pe epruvete standardizate. În acest tabel sunt cuprinși doar compușii care au permis tragerea unei foi pe valț. Astfel, termenul SEBAC 2-6.OSECBUT prezintă valori foarte bune, similare celor înregistrate pentru DOS. Același lucru se observă și pentru compușii SEBAC izo 10.OSECBUT, SEBAC izo 10.FE și SEBAC izo 13.FE. Valorile de rezistență la rupere sunt mai bune decât valoarea dată de DOS, în timp ce alungirile la rupere sunt comparabile. Duritatea Shore A obținută în cazul compundurilor realizate pe baza acestor compuși prezintă valori puțin mai mari, ceea ce înseamnă o eficiență ușor superioară celei date de DOS, cu excepția termenului SEBAC izo 10.FE care prezintă chiar o eficiență mai bună interpretată prin acest test. Putem concluziona că compușii capabili să permită formarea unei folii, deci care au o bună compatibilitate cu PVC-ul, manifestă o eficiență bună, comparabilă cu DOS.

Tabelul 2.66. Criteriul eficienței

Compușii	Duritate Shore A [⁰ Sh]		Modul de 100% [kgf/cm ²]	Rez. la rupere, σ [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %
	3"	10"			
SEBAC 2-6.pN	90,50	90,00	87,73	130,13	316
SEBAC 2-6.OSECBUT	83,50	82,33	68,85	124,78	325
SEBAC izo 10.OSECBUT	85,16	84,00	70,70	102,97	283
SEBAC izo 10.FE	79,83	78,83	65,56	133,11	333
SEBAC izo 13.FE	85,66	84,83	77,63	121,05	241
SEBAC 0.OSECBUT	88,00	87,00	86,75	134,70	275
DOF (etalon)	78,00	76,00	61,13	106,73	266
DOS (etalon)	81,16	79,66	57,53	109,29	366

Pentru definirea permanenței (pentru compușii care au permis formarea unei folii), s-a determinat migrarea față de cauciuc, precum și rezistența la expunere la apă. Rezultatele acestor determinări sunt redată în tabelul 2.67. Din valorile înscrise în acest tabel se constată o rezistență bună la migrare, comparabilă cu etaloanele. Rezistența la apă este de asemenea foarte bună. Se poate aprecia în consecință un nivel foarte bun de permanență pentru compușii considerați.

Tabelul 2.67. Criteriul permanenței

Compușii	Migrare (față de cauciuc), %, - 24h / 70 ⁰ C	Rezistență la apă, 24h / 20 ⁰ C	
		absorbție, %, +	extracție (solubile), %, -
SEBAC 2-6.pN	2,35	0,99	0,39
SEBAC 2-6.OSECBUT	1,36	0,88	0,01
SEBAC izo 10.OSECBUT	0,58	0,97	0,16
SEBAC izo 10.FE	2,06	0,79	0,03
SEBAC izo 13.FE	0,97	0,92	0,45
SEBAC 0.OSECBUT	0,71	0,22	0,25
DOF (etalon)	1,22	0,32	0,03
DOS (etalon)	0,40	0,56	0,03

Din observațiile de mai sus, compușii sintetizați pot prezenta și calități de lubrifiant, lucru verificat prin determinarea cifrei de lubrifiere. În figura 2.32 se prezintă diagramele corespunzătoare acestei determinări, iar în tabelul 2.68 sunt redată valorile cifrei de lubrifiere calculate. Din tabel se observă că există o variație relativ mică în ceea ce privește cifra de lubrifiere; acest fapt poate fi explicat prin mărimea moleculelor considerate, respectiv prin valorile mari de conținut alifatic. Valorile cifrei de lubrifiere astfel determinate permit încadrarea acestor produse în clasa lubrifianților de tip intern ($c_L < 20$).

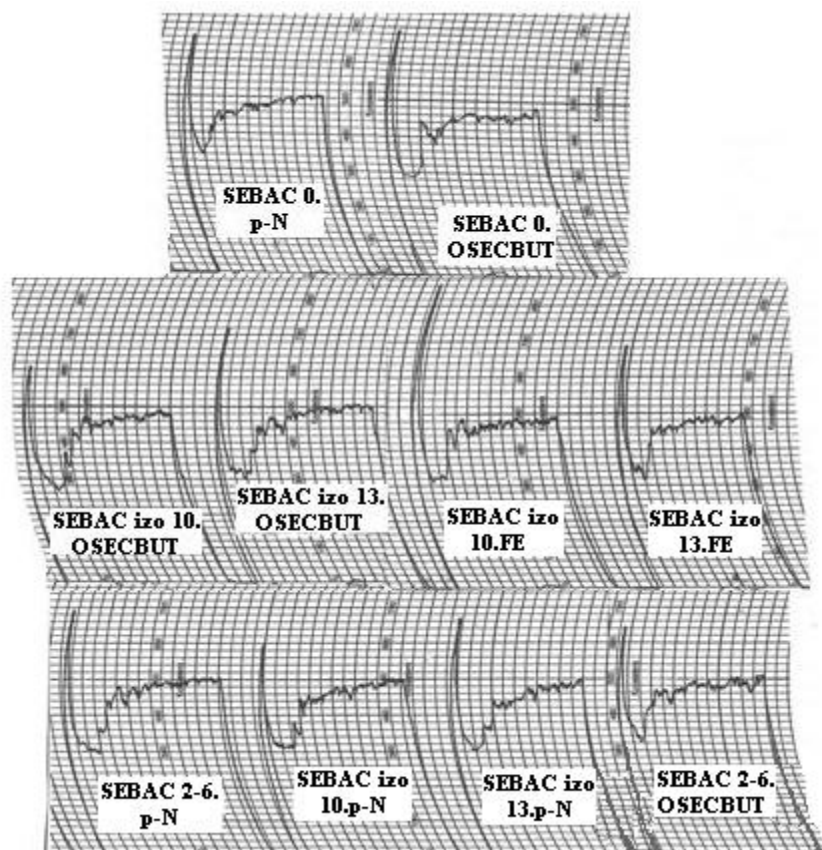


Figura 2.32. Plastograme Brabender pentru definirea calității de lubrifianț

Tabelul 2.68. Valorile testelor de apreciere a proprietăților de lubrifianț

Compușii	Cifra de lubrifiere C_L	Punctul de inflamabilitate $^{\circ}C$	Punctul de curgere $^{\circ}C$
SEBAC 2-6.p-N	12,50	246	-36
SEBAC izo 10.p-N	12,09	252	-36
SEBAC izo 13.p-N	12,93	264	-36
SEBAC 2-6.OSECBUT	11,71	238	-43
SEBAC izo 10.OSECBUT	15,00	242	-41
SEBAC izo 13.OSECBUT	12,50	253	-38
SEBAC izo 10.FE	12,09	235	+3
SEBAC izo 13.FE	11,71	236	+3
SEBAC 0.p-N	11,36	284	-6
SEBAC 0.OSECBUT	12,93	278	-27

Din același tabel se pot desprinde alte două caracteristici deosebit de importante și anume:

- valorile foarte joase ale punctelor de curgere care ajung până la -43°C ;
- punctul de inflamabilitate prezintă valori ridicate, care cresc odată cu creșterea masei moleculare respectiv cu scăderea capacității de evaporare, cele mai ridicate valori fiind înregistrate pentru compușii simetrici.

Într-o interpretare globală a tabelului 2.68 putem spune că produșii analizați pot fi utilizați atât ca lubrifianți cât și ca fluide cu utilizare în tribologie.

În ceea ce privește rezistența termică a acestor derivați s-au realizat analize termogravimetrice. În paralel s-au rulat un DOF respectiv un DOS ca etaloane de comparație. Rezultatele acestei testări sunt redată în tabelele 2.69 și 2.70, respectiv în figurile 2.33 – 2.37:

- până la o temperatură de 240°C seria studiată este în avantaj față de compușii clasici de plastifianți considerați drept modele etalon. Și în continuare se observă o rezistență termică îmbunătățită întrucât la 260°C dacă DOF-ul și DOS-ul prezintă deja pierderi de 47% respectiv 37%, sebacații cu structură mixtă prezentând pierderi sub 30%, unii compuși arătând valori sub 20% și chiar sub 10% (sebacații simetrici).
- la 300°C unde DOF-ul cât și DOS-ul sunt degradați, majoritatea compușilor acestei serii suferă descompuneri în proporție de 50%, unii chiar de 33-34%, remarcând din nou compușii simetrici a căror degradare se plasează sub 10%.

Tabelul 2.69. Analiza termogravimetrică

Temp., $^{\circ}\text{C}$	SEBAC 2-6.p-N	SEBAC izo 10. p-N	SEBAC izo 13. p-N	SEBAC 2-6.OSEC BUT	SEBAC izo 10.OSEC BUT	SEBAC izo 13.OSEC BUT
20-150	2,06	1,17	0,77	1,32	1,77	1,62
200	6,84	4,31	4,68	5,68	6,69	6,11
220	11,56	7,17	7,93	9,67	10,10	9,09
240	18,52	11,40	12,21	17,36	15,79	14,38
260	26,74	16,92	17,28	31,56	25,54	22,21
280	37,52	23,60	23,89	53,46	41,06	33,21
300	50,77	32,93	33,35	77,78	62,59	48,22
320	66,34	45,77	46,96	97,13	86,59	67,92
340	85,05	62,30	64,82	100	99,50	92,99
360	97,62	81,43	85,43	100	99,81	99,55
380	99,76	95,73	99,11	100	100	99,87
400	99,94	99,19	100	100	100	100
420	100	99,40	100	100	100	100
440	100	99,52	100	100	100	100
460	100	99,63	100	100	100	100
480	100	100	100	100	100	100
500	100	100	100	100	100	100

Tabelul 2.70. Analiza termogravimetrică

Temp., °C	SEBAC izo 10. FE	SEBAC izo 13. FE	SEBAC 0,p-N	SEBAC 0.OSEC BUT	DOF (etalon)	DOS (etalon)
20-150	1,10	2,01	0,15	0,14	1,98	1,60
200	3,62	5,75	1,71	0,77	7,90	6,29
220	5,70	9,08	3,10	1,22	14,23	11,04
240	9,20	15,55	4,82	1,85	25,76	20,19
260	15,43	25,95	6,61	2,73	46,89	36,85
280	27,21	40,16	8,25	4,33	84,14	65,61
300	47,44	57,84	9,81	7,59	100	99,09
320	73,28	79,04	12,03	14,43	100	99,85
340	97,70	94,36	16,04	27,73	100	99,93
360	99,60	98,64	24,81	53,43	100	99,99
380	99,80	99,77	45,59	90,66	100	100
400	99,87	100	79,53	99,49	100	100
420	99,91	100	98,49	99,96	100	100
440	99,95	100	99,79	100	100	100
460	99,99	100	99,88	100	100	100
480	100	100	99,92	100	100	100
500	100	100	100	100	100	100

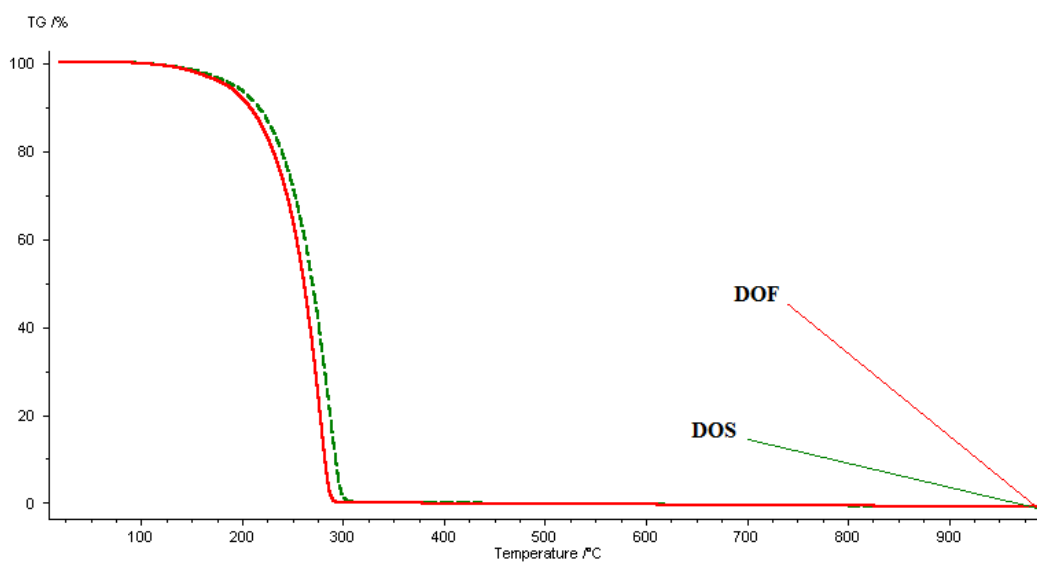


Figura 2.33. Termogramele TG ale etaloanelor: DOF și DOS

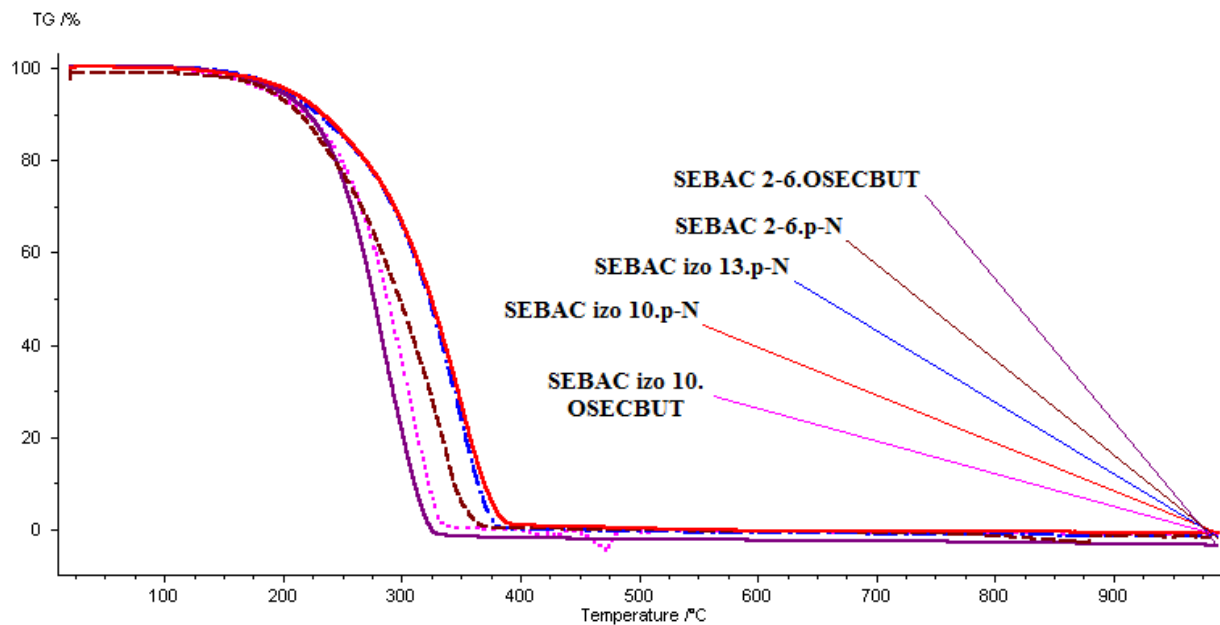


Figura 2.34. Termogramele TG ale compuşilor SEBAC 2-6.p-N, SEBAC izo 10.p-N, SEBAC izo 13.p-N, SEBAC 2-6.OSECBUT, SEBAC izo 10.OSECBUT

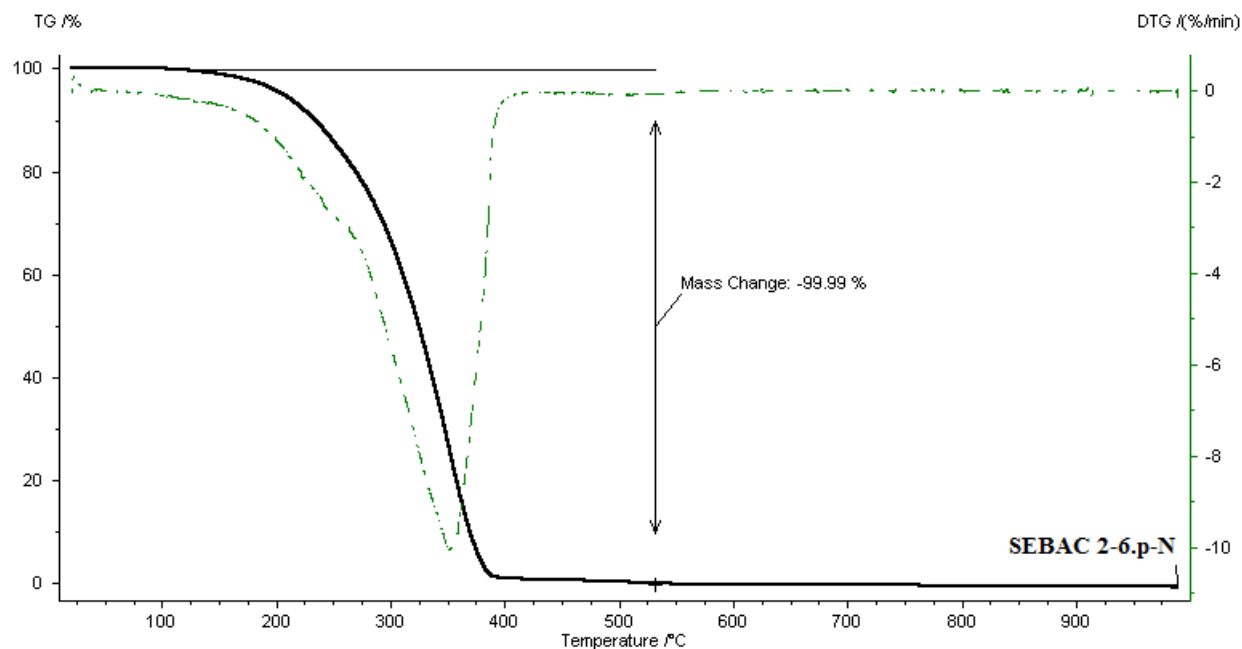


Figura 2.35. Termograma TG a compuşului SEBAC 2-6.p-N

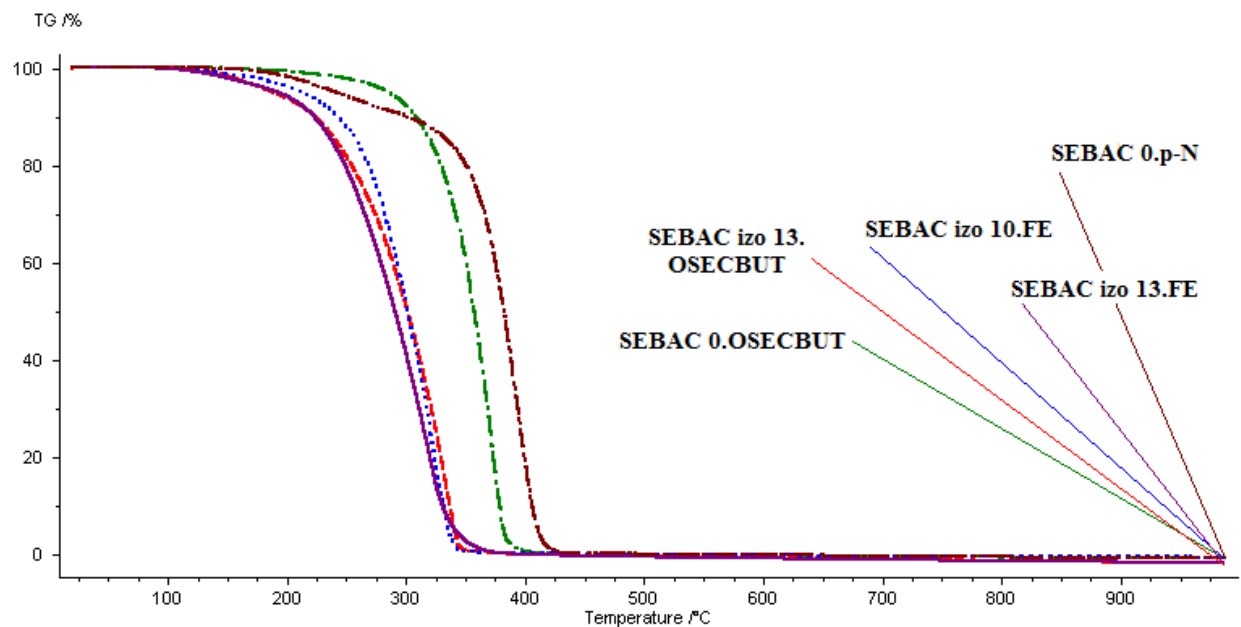


Figura 2.36. Termogramele TG ale compuşilor SEBAC izo 13.OSECBUT, SEBAC izo 10.FE, SEBAC izo 13.FE, SEBAC 0.p-N, SEBAC 0.OSECBUT

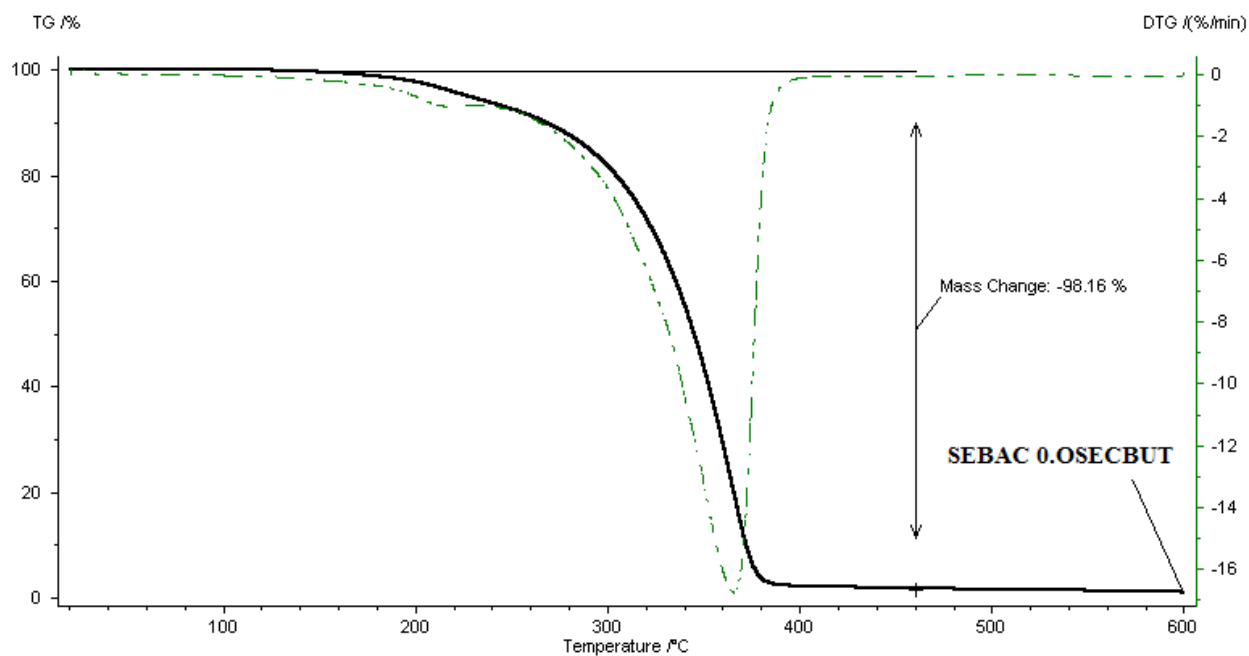


Figura 2.37. Termograma TG a compuşului SEBAC 0.OSECBUT

În *concluzie* putem spune că folosind acidul sebacic drept componentă acidă respectiv un alcool alifatic-aromatic, ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol sau 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, s-au realizat esteri sebacici cu calități de plastifiant sau lubrifiant.

În cazul aprecierii calităților de plastifiant, criteriul compatibilității, eficienței și permanenței se încadrează în intervalul optim admis în domeniu. De asemenea în urma analizelor specifice domeniului tribologic s-a constatat că derivații sintetizați au și proprietăți de lubrifiant.

În baza analizei termogravimetrice s-a putut dovedi de asemenea o creștere semnificativă a rezistenței termice în comparație cu etaloanele (DOF și DOS).

2.3.7. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor adipici

Esterii adipici purificați au fost caracterizați din punct de vedere structural și prin indici fizico-chimici specifici acestei clase, iar proprietățile tipice care definesc aditivii de procesare a polimerilor s-au determinat în conformitate cu tehnicile de testare standardizate în domeniu care sunt prezentate în paragraful 2.3.1.

Valorile caracteristicilor structurale (IR, RMN) sunt redată în tabelul 2.71, spectrele fiind prezentate în anexele 1și 2; în tabelul 2.72 sunt reprezentate valorile principalilor indici fizico-chimici aferenți acestor produse.

Tabel 2.71. Caracteristici spectrale

Compușii	Date spectrale
ADIP 6.p-N	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 2872i, 1736i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1247 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}(\text{i}) + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}(\text{i})$), 1185i, 829m</p> <p>$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,82-0,92 (m), 1,20-1,29 (m), 1,54-1,66 (m), 2,31-2,43 (m), 4,06 (m), 4,39-4,41 (m), 6,81-6,85 (m), 7,13-7,27 (m)</p> <p>$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 8,64; 13,72; 14,00; 19,15; 24,40; 24,47; 28,62-31,46; 33,48-33,95; 61,48-69,13; 76,51; 77,77; 113,82-113,89; 126,83-127,72; 156,04; 173,32-173,49; 177,44</p>
ADIP 2-6.p-N	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ alif.), 2872i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ arom.), 1736i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1460i, 1248 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}(\text{i}) + \gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}(\text{i})$), 1184i, 829i</p> <p>$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,81-0,92 (m) , 1,12-1,27 (m), 1,66 (m), 2,32-2,35 (m), 3,91-4,08 (m), 4,14 (m), 4,39-4,41 (m), 6,81-6,85 (d), 7,13-7,21 (m)</p> <p>$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 10,99; 14,07; 14,29; 22,65; 23,81; 24,48; 28,95-22,25; 30,43; 33,48; 38,77; 61,48; 62,90; 65,86; 66,81; 76,51-77,77; 113,82-113,89; 126,83-127,73; 156,05; 173,30-173,56</p>

<p>ADIP izo 10.p-N</p>	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2872i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1737i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1248 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1185i, 829i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,81-0,96(m), 1,20-1,27(m), 1,66 (m), 2,32-2,43 (m), 3,91-3,96 (m), 4,06-4,14 (m), 4,41 (m), 6,81-6,85 (d), 7,13-7,26 (m) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 11,35; 13,73; 14,11; 19,95; 24,39; 29,25; 33,71-33,97; 62,91-65,83; 76,48; 77,11; 77,76; 113,82-113,92; 126,84-127,71; 142,63; 156,04; 173,30; 173,46; 177,51</p>
<p>ADIP izo 13.p-N</p>	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2929i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1737i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1511 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1459i, 1377i, 1287 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 629i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,83-0,96 (m), 1,27 (m), 1,66 (m), 2,30-2,40 (m), 4,05-4,11 (m), 4,38 (m), 6,81 (d), 7,20 (m) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 13,70; 14,18; 14,51; 19,70; 22,64; 23,08; 22,64; 26,25; 33,61; 33,88; 61,3-69,2; 113,93; 126,76-127,89; 140,21; 140,39; 142,42; 143,07; 156,2; 173,10; 173,24; 176,39</p>
<p>ADIP 2-6. OSECBUT</p>	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2960i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 2873i, 1736i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1451 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1240 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1176i, 752i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,79-0,92 (m), 1,17-1,27 (m), 1,34 (m), 1,64 (m), 3,03-3,14 (q), 3,97-4,06 (m), 4,12-4,16 (m), 4,41-4,45 (m), 6,78-6,96 (m), 7,09-7,26 (q) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 10,98; 12,20; 14,04; 20,36-20,54; 22,97-24,47; 28,92; 29,77-30,41; 33,76-33,93; 38,73; 62,84; 66,08; 66,79; 69,50; 76,49-77,77; 111,54-127,05; 136,13; 155,98; 173,21-173,54</p>
<p>ADIP izo 10. OSECBUT</p>	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2931i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1736i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1451 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1240 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1176i, 752i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,82-0,96 (m), 1,17-1,26 (m), 1,66 (m), 2,32-2,34 (m), 3,03-3,13 (m), 3,94-3,98 (m), 4,06-4,15 (m), 4,41 (m), 6,78-6,96 (m), 7,05-7,26 (m) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 12,23; 13,71; 14,40; 19,35; 24,32; 24,43; 29,77-29,95; 33,46-33,95; 62,84; 64,24-64,87; 69,46; 76,49-77,17; 111,51-111,73; 121,10; 126,46-127,05; 135,98-136,13; 155,97; 173,19-173,46</p>
<p>ADIP izo 13. OSECBUT</p>	<p>IR ν_{\max} (cm^{-1}): 2959i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2929i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1737i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1491 ($\nu_{\text{sch. arom.}} + \delta_{\text{CH(i)}}$), 1377i, 1356, 751i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3, 200MHz): 0,84-0,96 (m), 1,17-1,22 (m), 1,66 (m), 2,32-2,43 (m), 3,03-3,17 (m), 4,05-4,12 (m), 4,44 (m), 6,79-6,96 (m), 7,09-7,26 (m) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3, 50MHz): 12,50; 14,27; 19,20; 20,29; 24,51; 29,86; 33,72-33,94; 62,94-66,17; 76,53; 77,16; 77,81; 111,25; 112,00; 120,81; 121,59; 126,14-127,57; 136,25; 156,07; 173,29-173,55</p>

ADIP izo 10.FE	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2958i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ alif.}}$), 2872i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1735i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1241 ($\nu^{\text{s}}_{\text{C-O}}$ (i) + $\gamma^{\text{as}}_{\text{Ar-C-OCH}_2}$ (i)), 1173i, 752i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200MHz): 0,82-0,96 (m), 1,15-1,26 (m), 1,66 (m), 2,32-2,43 (m), 3,95-4,06 (m), 4,14 (m), 4,39-4,43 (m), 6,88-6,98 (m), 7,24-7,31 (m) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 50MHz): 12,20; 14,26; 20,71; 29,40; 33,45-33,93; 62,73-65,78; 76,48-77,74; 114,5; 121,13; 129,48; 158,44; 173,22-173,43
ADIP izo 13.FE	IR v_{\max} (cm^{-1}): 2927i ($\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3 \text{ arom.}}$), 1735i ($\nu_{\text{C=O}}$, esteri saturați), 1598i, 1378i, 792i, 752i $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200MHz): 0,85-0,96 (m), 1,26 (m), 1,42-1,69 (m), 2,32-2,43 (m), 4,05-4,12 (m), 4,38 (m), 6,88-6,98 (m), 7,23-7,31 (m) $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 50MHz): 12,24; 14,18; 19,15; 22,71; 23,15; 24,37; 26,23; 29,68; 33,71; 36,65; 62,77-65,83; 76,48; 77,11; 77,76; 117,63; 121,17; 129,51; 158,51; 173,22-177,55

Din analiza celor două tabele se pot desprinde următoarele:

- densitatea în cadrul fiecărei grupe, înregistrează o scădere a valorilor pe măsură ce crește lungimea lanțului alcoolului alifatic luat în considerare. Compararea grupelor între ele indică faptul că derivații construiți pe baza alcoolului alifatic-aromatică fără lanț alchilic pendent pe nucleul arilic, prezintă valorile cele mai înalte de densitate; aceste valori scad pe măsură ce se introduce un substituent cu o lungime din ce în ce mai mare;
- indicele de refracție urmează o variație similară;
- valorile vâscozității dinamice sunt relativ mici. Este greu de stabilit o legătură a distribuției valorilor în cazul acestui parametru; toți compușii sintetizați au un caracter pseudoplastic;
- spectrele IR și RMN pun în evidență valabilitatea structurilor propuse.

Tabelul 2.72. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa molec. M	Densitate g/cm^3 d^{20}	Indice de refracție n_D^{20}	^a Vâscozitate dinamică, cP, 20 ⁰ C
ADIP 4.p-N	$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5$	448	0,9963	1,4872	89,13
ADIP 6.p-N	$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_5$	476	0,9866	1,4833	77,17
ADIP 2-6.p-N	$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_5$	504	0,9728	1,4831	95,72
ADIP izo 10.p-N	$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_5$	532	0,9715	1,4830	113,67
ADIP izo 13.p-N	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_5$	574	0,9596	1,4824	113,92
ADIP 4.OSECBUT	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5$	378	1,0282	1,4884	34,64
ADIP 6.OSECBUT	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_5$	406	1,0075	1,4810	27,18

ADIP 2-6.OSECBUT	$C_{26}H_{42}O_5$	434	0,9927	1,4803	41,64
ADIP izo 10.OSECBUT	$C_{28}H_{46}O_5$	462	0,9818	1,4790	36,34
ADIP izo 13.OSECBUT	$C_{31}H_{52}O_5$	504	0,9696	1,4782	46,74
ADIP izo 10.FE*	$C_{24}H_{38}O_5$	406	1,0002	1,4773	-
ADIP izo 13.FE*	$C_{27}H_{44}O_5$	448	0,9726	1,4760	-

^a Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

*Tendință lentă de cristalizare în timp

În tabelul 2.73 sunt prezentate valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand pentru compușii sintetizați. Pentru comparație în tabel sunt date și valorile pentru PVC respectiv pentru cei mai reprezentativi plastifianți primari și secundari DOF și DOA. Din analizarea datelor înscrise în acest tabel se constată un nivel valoric foarte apropiat de valorile etaloanelor (chiar mai bune decât cele ale DOF-ului și toate mai bune decât valoarea DOA). Din acest punct de vedere s-ar putea admite că nivelul de compatibilitate superior DOA-ului și apropiat de cel al DOF-ului. În cadrul fiecărei grupe, valorile δ scad pe măsură ce crește lungimea alcoolului alifatic luat în considerare, fapt ce indică o scădere de compatibilitate, lucru pe deplin explicabil prin aceea că nivelul polarității scade implicit.

Tabelul 2.73. Valorile parametrului de solubilitate δ după Hildebrand

Compușii	Parametrul de solubilitate δ [cal/cm³]^{1/2} sau hildebranzi
ADIP 4.p-N	8,977
ADIP 6.p-N	8,918
ADIP 2-6.p-N	8,772
ADIP izo 10.p-N	8,785
ADIP izo 13.p-N	8,709
ADIP 4.OSECBUT	9,106
ADIP 6.OSECBUT	8,968
ADIP 2-6.OSECBUT	8,819
ADIP izo 10.OSECBUT	8,759
ADIP izo 13.OSECBUT	8,697
ADIP izo 10.FE	8,8934
ADIP izo 13.FE	8,7034
PVC	9,660
DOF (etalon)	8,830
DOA (etalon)	8,472

Compatibilitatea s-a urmărit prin măsurarea temperaturii critice de solvire și prin definirea capacității de gelifiere care se desprinde din valorile cuplului maxim, precum și din plastogramei Brabender. În tabelul 2.74 sunt înscrise valorile acestor determinări, de unde se desprind următoarele observații:

- temperaturile critice de solvire sunt caracteristice unui plastifiant secundar pentru aproape toți compușii testați, excepția constituind-o termenul ADIP izo 10.FE cu valori TCS de plastifiant primar;
- valorile cuplului maxim arată pentru compușii fără lanț alchilic pendent (seria FE) respectiv pentru cei cu lanț alchilic relativ mic (seria OSECBUT), un nivel de compatibilitate similar plastifiantilor primari. Seria p-N poate fi încadrată în categoria plastifiantilor secundari.

Tabelul 2.74. Criteriul compatibilității

Compușii	TCS, °C	Cuplul maxim, N.m
ADIP 4.p-N	147-149	26,00
ADIP 6.p-N	147	26,00
ADIP 2-6.p-N	156-159	23,54
ADIP izo 10.p-N	155-158	22,56
ADIP izo 13.p-N	163-165	17,66
ADIP 4.OSECBUT	136-138	34,58
ADIP 6.OSECBUT	133-135	35,32
ADIP 2-6.OSECBUT	141-142	34,33
ADIP izo 10.OSECBUT	140-141	35,80
ADIP izo 13.OSECBUT	145-148	25,50
ADIP izo 10.FE	126-128	37,77
ADIP izo 13.FE	140-141	31,39
DOA (etalon)	134-135	26,49
DOF (etalon)	117-118	37,27

Curbele înregistrate de plastograful Brabender, prezentate în figura 2.38 ne pot indica cu precizie caracterul de plastifiant al produșilor sintetizați (primar sau secundar). Din aceste înregistrări se observă că toți compușii seriei p-N și ultimul termen al seriei OSECBUT aparțin clasei plastifiantilor secundari cu aluri similare celei înregistrate pentru DOA, în timp ce restul compușilor, în special seria OSECBUT și seria FE, prezintă curbe similare celei înregistrate pentru un plastifiant etalon primar (DOF).

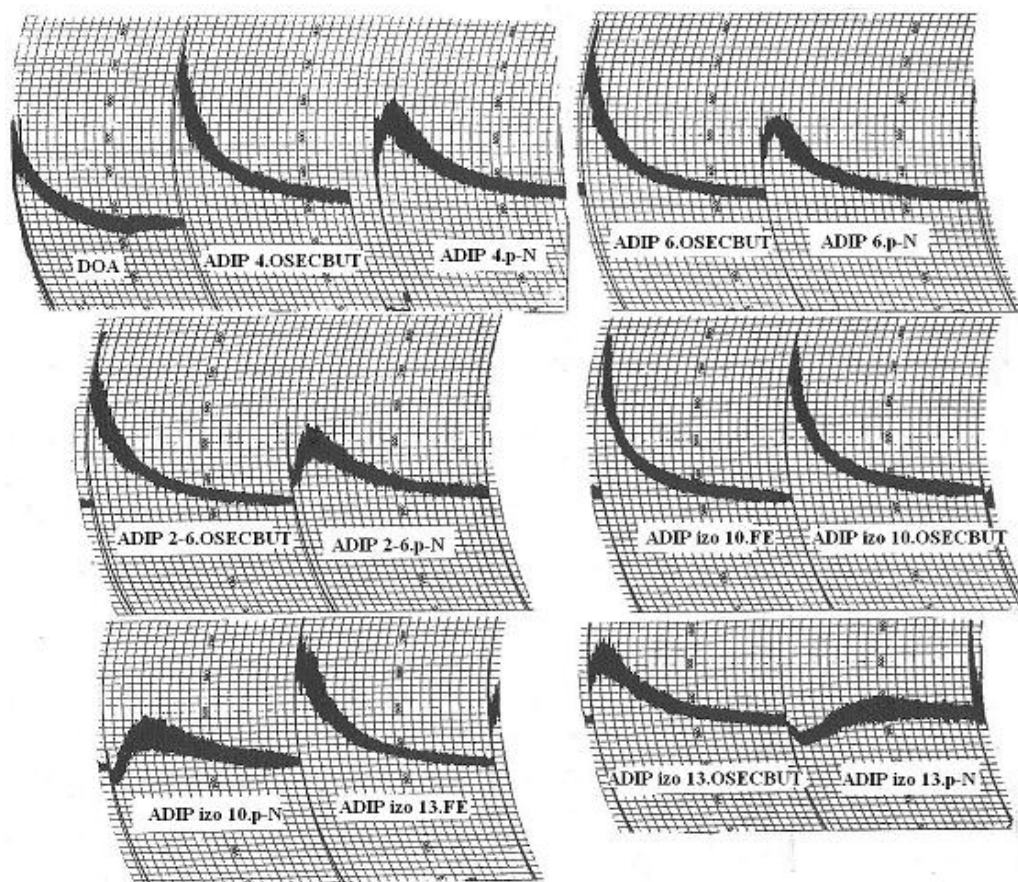


Figura 2.38. Plastogramele Brabender pentru definirea puterii de gelifiere

Testele care definesc criteriul eficienței (grade Shore A, și încercarea la tracțiune pe epruvete standardizate) sunt redată în tabelul 2.75. În tabel sunt cuprinși doar compușii care au permis tragerea unei foi pe valț; compușii ADIP izo 13-p.N și ADIP izo 13.OSECBUT (cu conținut ridicat de lanț alchilic) nu au permis acest lucru, dovedind astfel un nivel redus de compatibilitate dar sugerând implicit un posibil comportament de lubrifiant. Se constată valori foarte bune ale rezistenței la rupere, cu mult mai bune decât cele ale etaloanelor considerate (DOF și DOA), în timp ce valorile alungirii la rupere sunt apropiate de cele ale DOA și DOF. Valorile de modul de 100% sunt foarte bune pentru compușii ADIP izo 10.p-N, ADIP 6.OSECBUT, ADIP 2-6.OSECBUT, ADIP izo 10.OSECBUT, ADIP izo 10.FE, ADIP izo 13.FE (echivalente cu cele ale DOA) și mai slabe pentru ceilalți compuși. Valorile de duritate Shore sunt comparabile cu cele ale DOF-ului pentru seriile cu conținut redus de lanț alchilic pendant pe nucleul arilic (seriile OSECBUT și FE) în timp ce seria p-N prezintă durități mai mari, arătând o eficiență deficitară.

Tabelul 2.75. Criteriul eficienței

Compușii	Duritate Shore A [°Sh]		Modul de 100% [kgf/cm ²]	Rez. la rupere, σ [kgf/cm ²]	Alungirea la rupere, %
	3"	10"			
ADIP 4.p-N	86,66	85,33	157,9	230,15	277
ADIP 6.p-N	87,66	87,00	122,05	193,62	332
ADIP 2-6.p-N	89,66	89,00	267,85	426,07	324
ADIP izo 10.p-N	90,00	89,00	72,85	111,75	477
ADIP 4.OSEC BUT	78,00	75,66	103,6	221,25	324
ADIP 6.OSEC BUT	80,33	79,00	69,91	143,75	310
ADIP 2-6.OSEC BUT	82,33	80,66	100,62	193,70	300
ADIP izo 10.OSEC BUT	83,00	81,33	58,57	105,14	513
ADIP izo 10.FE	80,33	78,66	51,56	102,50	525
ADIP izo 13.FE	85,66	84,33	61,47	111,03	517
DOF (etalon)	83,00	80,00	65,74	149,27	317
DOA (etalon)	68,60	65,33	82,00	192,00	333

Testele care definesc permanența sunt redată în tabelul 2.76. Toți producții testați în acest sens dovedesc o foarte bună migrare față de cauciuc, valorile obținute fiind cuprinse între cele corespunzătoare etaloanelor. Rezistența la extracție cu apă, respectiv cu ulei este de asemenea foarte bună.

Tabelul 2.76. Criteriul permanenței

Compușii	Migrare față de cauciuc, %, - 24h / 70°C	Rezistență la apă, 24h / 20°C		Stabilitate la ulei, %, - 168h / 20°C
		absorbție, %, +	extracție (solubile), %, -	
ADIP 4.p-N	2,0774 - 2,1565	0,4045	0,4303	- 0,263
ADIP 6.p-N	1,9866 - 2,2877	0,8222	0,3900	0,277
ADIP 2-6.p-N	1,2987 - 1,2626	0,5822	0,3214	0,385
ADIP izo 10.p-N	3,3094	2,8047	0,8215	-0,1460
ADIP 4.OSEC BUT	1,4885 - 2,7943	0,8900	0,4065	0,926
ADIP 6.OSEC BUT	2,2519 - 2,9560	0,5628	0,2943	0,906

ADIP 2-6.OSECBUT	1,3269 - 2,3710	0,3541	0,195	0,471
ADIP izo 10.OSECBUT	1,5472	2,5668	0,4810	-0,3989
ADIP izo 10.FE	3,3660	1,5479	0,3189	0,1321
ADIP izo 13.FE	2,7672	0,7638	0,2516	0,5628
DOF (etalon)	0,9486 - 1,9691	0,3374	0,0309	- 0,044
DOA (etalon)	2,6571 - 4,2252	1,5588	3,4222	4,143

Având în vedere interpretarea aspectelor structurale menționate, putem spune că există suficiente elemente structurale, în special de natură alifatică, în măsură să permită dezvoltarea unor calități de lubrifianți utilizabil la procesarea polimerilor. Astfel, s-a calculat cifra de lubrifiere pe baza valorilor cuplului maxim desprinse din plastogramele Brabender înregistrate în condițiile expuse la paragraful 2.3.1.

În figura 2.39 sunt prezentate diagramele corespunzătoare acestei determinări, iar în tabelul 2.77 sunt redate valorile cifrei de lubrifiere calculate în acord cu relația Bötner-Rosenthal. Din tabel se remarcă o variație relativ mică între cifrele de lubrifiere. Valorile cifrei de lubrifiere astfel determinate permit încadrarea compușilor testați în categoria lubrifianților de tip intern ($c_L < 20$).

Tabelul 2.77. Cifra de lubrifiere, la 160°C

Compușii	Cuplul minim, kg.m	Cifra de lubrifiere, c_L	Punct de curgere, °C	Punct de inflamabilitate, °C
ADIP izo 10.p-N	2,31	8,11	<-42	225
ADIP izo 13.p-N	1,4	13,39	<-42	238
ADIP izo 10. OSECBUT	2,35	7,97	<-42	212
ADIP izo 13. OSECBUT	1,8	10,41	<-42	224
ADIP izo 10.FE	1,95	9,61	-	202
ADIP izo 13.FE	1,6	11,71	-	202

Din același tabel se pot desprinde încă două atribute deosebit de importante în definirea valorii acestor compuși, interpretați prin prisma direcțiilor de utilizare efectivă, fie ca lubrifianți pentru procesarea polimerilor, fie ca lubrifianți tribologici:

- se remarcă în primul rând valorile foarte joase ale punctelor de curgere care se plasează sub -42°C (limita de răcire a agregatelor de testare) fapt care constituie un atribut deosebit

de valoros. Nu se constată o variație semnificativă a acestor valori funcție de structura considerată.

- punctul de inflamabilitate prezintă în general valori peste 200°C, constatându-se o creștere ușoară pe măsură ce crește masa moleculară. Și acest parametru recomandă utilizarea acestor produse în diverse direcții aplicative.

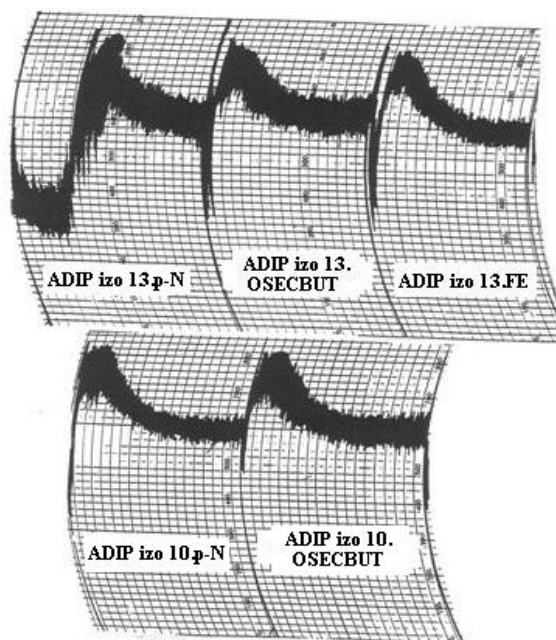


Figura 2.39. Plastogramele Brabender pentru determinarea cifrei de lubrifiere

Astfel în *concluzie*, putem spune că, esterii adipici sintetizați dintr-un alcool alifatic-aromatic, ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol sau 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, prezintă fie proprietăți tipice de plastifiant, primar sau secundar, fie de lubrifiant pentru procesarea polimerilor, fie ca lubrifiant tribologic.

2.3.8. Caracterizarea structurală, fizico-chimică și tehnologică a esterilor fosforici

Modalitățile de testare a seriilor sintetizate s-au făcut după criteriile expuse în paragraful 2.3.1.

În tabelele 2.78 și 2.79, sunt reprezentate valorile principalilor indici fizico-chimici ai acestor produse:

- atât densitatea cât și indicele de refracție prezintă o variație graduală. În cadrul aceleiași grupe atât densitatea, cât și indicele de refracție prezintă valori superioare pentru compușii care conțin 2 moli din alcoolul cu structură complexă de tip alifatic-aromatic iar în cadrul seriilor, valorile scad pe măsură ce crește lanțul alifatic;

- conținutul rezidual de clor este mic, ceea ce denotă o bună purificare;
- conținutul de fosfor analitic este apropiat de cel teoretic;
- vâscozitatea dinamică prezintă o creștere în cadrul grupelor (datorită conținutului alifatic-aromatic). În cadrul seriilor este mai greu însă de determinat o regulă. Toți compușii sintetizați au un caracter pseudoplastic (Scăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare).

Tabelul 2.78. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Formula moleculară	Masa moleculară M	Densitate d^{20} g/cm ³	Indice de refracție n_D^{20}
FOSFAT 4.1	C ₂₀ H ₃₅ O ₅ P	386	1,085	1,4970
FOSFAT 4.2	C ₂₈ H ₄₃ O ₆ P	506	1,110	1,5160
FOSFAT 6.1	C ₂₄ H ₄₃ O ₅ P	442	1,0358	1,4851
FOSFAT 6.2	C ₃₀ H ₄₇ O ₆ P	534	1,0955	1,5130
FOSFAT 2-6.1	C ₂₈ H ₅₁ O ₅ P	498	1,030	1,4816
FOSFAT 2-6.2	C ₃₂ H ₅₁ O ₆ P	562	1,0747	1,5021
FOSFAT izo 10.1	C ₃₂ H ₅₉ O ₅ P	554	1,0295	1,4848
FOSFAT izo 10.2	C ₃₄ H ₅₅ O ₆ P	590	1,0578	1,4950
FOSFAT izo 13.1	C ₃₈ H ₇₁ O ₅ P	638	0,9772	1,4793
FOSFAT izo 13.2	C ₃₇ H ₆₁ O ₆ P	632	1,0237	1,4961
FOSFAT 0.3	C ₃₆ H ₅₁ O ₇ P	626	1,1114	1,5278

Tabelul 2.79. Valorile principalelor constante fizico-chimice

Compușii	Conținut in fosfor, %		Conținut în clor, %	^a Vâscozitate dinamică, 20 ⁰ C, cP
	Teor.	Anal.		
FOSFAT 4.1	8,03	7,00	0,10	1340-1720
FOSFAT 4.2	6,12	5,84	0,05	4160-4390
FOSFAT 6.1	7,01	6,70	0,06	420-500
FOSFAT 6.2	5,80	5,15	0,07	3720-3910
FOSFAT 2-6.1	6,22	5,50	0,03	440-1070

FOSFAT 2-6.2	5,51	5,53	0,09	1800-1990
FOSFAT izo 10.1	5,59	4,80	0,08	500-600
FOSFAT izo 10.2	5,25	5,08	0,04	2490-2670
FOSFAT izo 13.1	4,85	4,99	0,07	650-1170
FOSFAT izo 13.2	4,90	4,73	0,08	1200-1560
FOSFAT 0.3	4,95	5,04	0,09	8320-9080

^aScăderea vâscozității cu creșterea tensiunii de forfecare

Calitățile de lubrifianț pentru procesarea PVC-ului, s-au determinat prin măsurători reologice pe plastograful Brabender.

Valori mici ale cuplului minim și timpi de gelifiere mai lungi (peste circa 10-15 min.) sunt caracteristici lubrifianților preponderent externi, în timp ce valori mari ale cuplului minim și timpi de gelifiere mai scăziți (sub circa 10 min.) indică trăsături caracteristice de lubrifianț preponderent intern.

Pentru determinarea valorii cifrei de lubrifiere s-au efectuat trei serii de determinări pentru concentrații de lubrifianț de 0,5%, 1% și 2% pentru două temperaturi de 160⁰C și 172⁰C. În tabelele 2.78 și 2.79 sunt redate valorile cifrei de lubrifiere determinate în aceste condiții, în figura 2.40 fiind prezentate înregistrările plastogramelor Brabender (care prezintă o alură tipică de lubrifianț) pentru concentrații a lubrifianțului de 0,5% și temperatura de 172⁰C.

Tabelul 2.78. Valorile cifrei de lubrifiere la 160⁰C

Compușii	c _L		
	0,5% lubrifianț	1% lubrifianț	2% lubrifianț
FOSFAT 0.3	13,58	8,92	15,60
FOSFAT 4.1	18,38	17,85	31,20
FOSFAT 4.2	8,92	15,00	34,30
FOSFAT 6.1	15,62	18,75	42,80
FOSFAT 6.2	15,62	14,42	31,20
FOSFAT 2-6.1	15,62	17,85	39,50
FOSFAT 2-6.2	13,02	15,62	40,40
FOSFAT izo 10.1	9,19	37,50	41,70
FOSFAT izo 10.2	14,20	15,00	20,00
FOSFAT izo 13.1	14,20	16,30	27,78
FOSFAT izo 13.2	15,62	16,30	20,00

Tabelul 2.79. Valorile cifrei de lubrifiere la 172°C

Compușii	c _L		
	0,5% lubrifiant	1% lubrifiant	2% lubrifiant
FOSFAT 0.3	12,63	8,30	14,53
FOSFAT 4.1	17,09	16,60	29,06
FOSFAT 4.2	8,30	13,95	32,60
FOSFAT 6.1	14,53	17,44	39,50
FOSFAT 6.2	14,53	13,43	29,06
FOSFAT 2-6.1	14,53	16,60	36,30
FOSFAT 2-6.2	12,11	14,53	32,40
FOSFAT izo 10.1	8,54	34,88	40,20
FOSFAT izo 10.2	13,21	13,95	18,60
FOSFAT izo 13.1	13,21	15,17	25,83
FOSFAT izo 13.2	14,53	15,17	18,60

Din datele înscrise în aceste tabele se observă că pentru o concentrație a lubrifiantului de 0,5% respectiv de 1%, valorile cifrei de lubrifiere sunt cuprinse în intervalul optim de 5-25, ceea ce indică o capacitate lubrifiantă sigură. Creșterea cantității de lubrifiant la 2% duce la o creștere a cifrei de lubrifiere peste valoarea de 30, ceea ce poate semnifica apariția unui fenomen de supralubrifiere, pus în evidență și de situațiile în care sistemul nu a gelificat. În figurile 2.41 și 2.42 sunt redată grafic dependențele cifrei de lubrifiere în funcție de procentul de lubrifiant utilizat în sistem. Se observă că odată cu creșterea procentului de participare a lubrifiantului în sistem, valorile cifrei de lubrifiere cresc. Această evoluție poate constitui o modalitate de apreciere a cantității optime de lubrifiant necesară pentru a fi folosită în rețelele tehnologice spre a se evita situațiile nedorite provocate de fenomenul de supralubrifiere.

Din această metodă de testare se observă că este dificil de precizat cu mai multă siguranță clasa în care aceste produse pot fi încadrate, date fiind valorile foarte apropiate atât ale cifrei de lubrifiere cât și a timpului de gelifiere. Pentru a putea aprecia și evalua mai bine acești lubrifianți de tip fosforic în sensul de a le preciza caracterul specific de lubrifiant (fie intern, fie extern) s-a determinat viteza de lubrifiere.

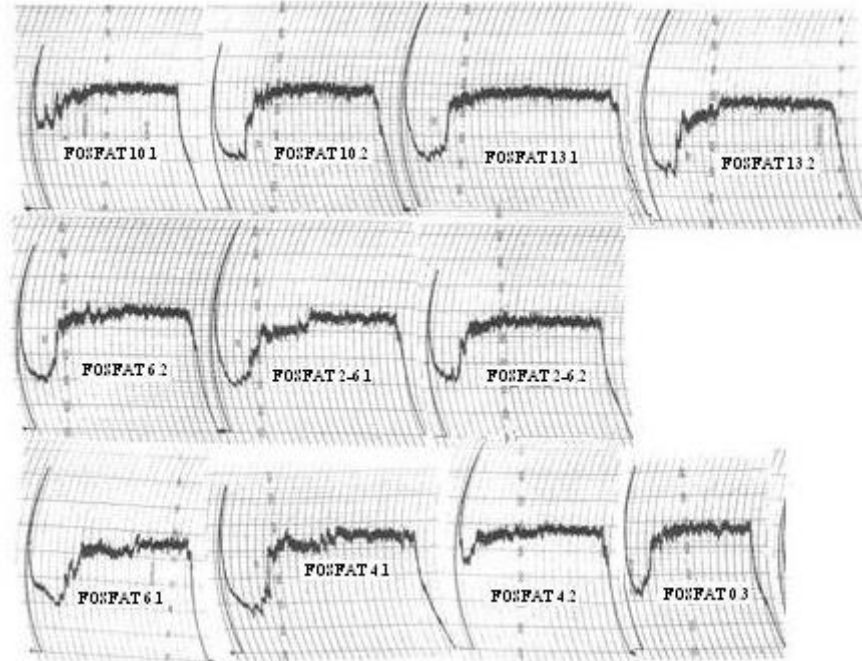
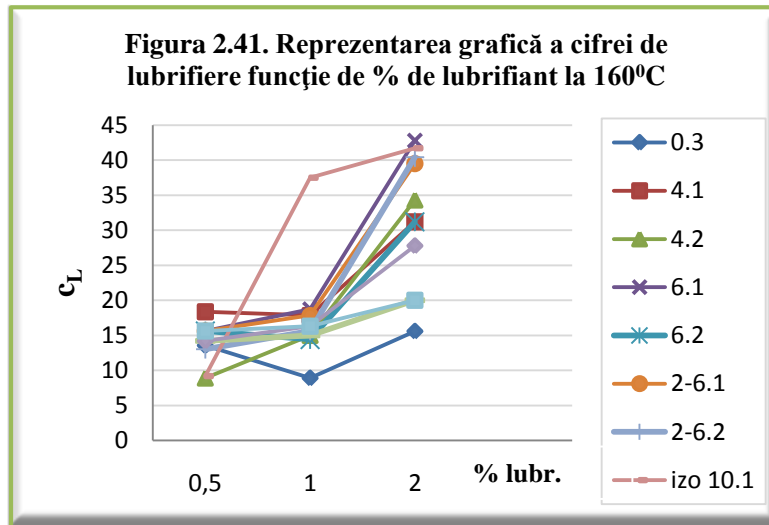
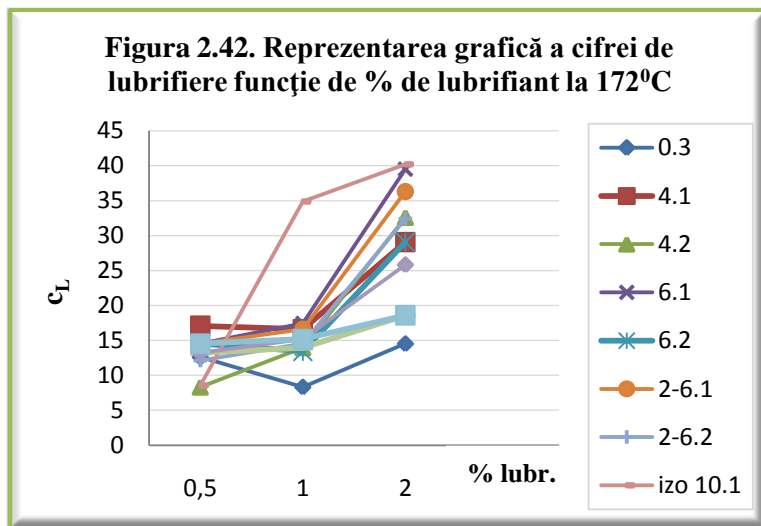


Figura 2.40. Plastograme Brabender pentru concentrația de lubrifianț de 0,5% și la temperatura de 172°C





În tabelul 2.80 sunt redate valorile acestui test, iar în figura 2.43 este prezentată dependența vitezei de lubrifiere în funcție de timpul de gelifiere.

Tabelul 2.80. Valorile vitezei de lubrifiere

Compușii	P [kgm/min]
FOSFAT 4.1	2,15
FOSFAT 4.2	1,90
FOSFAT 6.1	3,0
FOSFAT 6.2	7,4
FOSFAT 2-6.1	1,2
FOSFAT 2-6.2	3,0
FOSFAT izo 10.1	1,46
FOSFAT izo 10.2	2,94
FOSFAT izo 13.1	1,83
FOSFAT izo 13.2	4,0

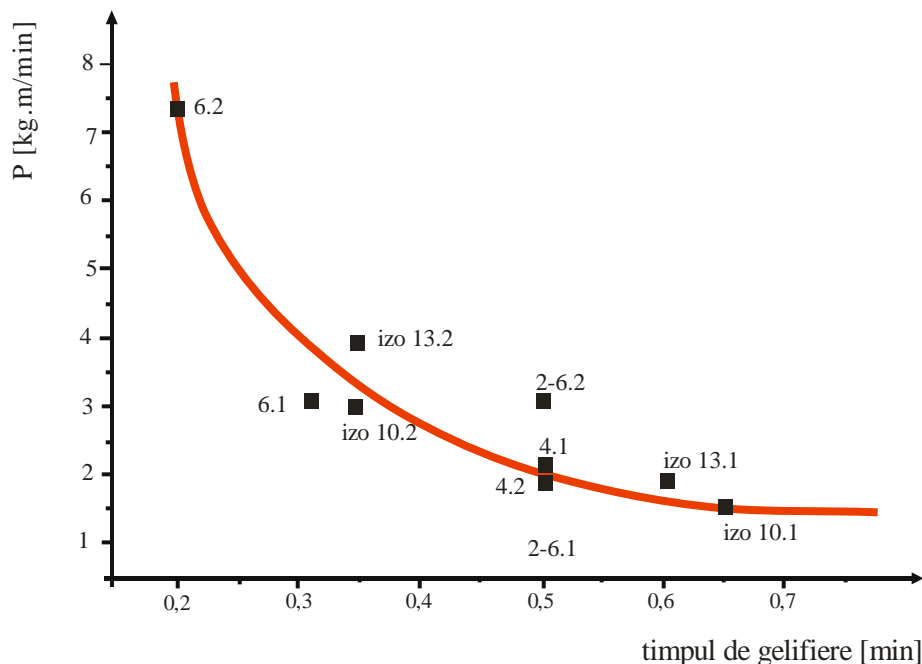


Figura 2.43. Reprezentarea grafică a vitezei de lubrifiere funcție de timpul de gelifiere

Din aceste valori tabelate respectiv din interpretarea reprezentării grafice se constată o mai bună încadrare a acestei clase de lubrifianți:

- compușii cu viteză de lubrifiere mare și timpi de gelifiere mici pot fi considerați lubrifianți interni;
- cei cu viteză de lubrifiere medie și timpi de gelifiere mici pot fi considerați lubrifianți interni-externi;
- cei cu viteză de lubrifiere mică și timpi de gelifiere mari pot fi pot fi considerați lubrifianți externi.

Astfel, se constată că:

- FOSFAT 6.2 prezintă calități de lubrifiant intern;
- FOSFAT izo 13.2, FOSFAT izo 10.2, FOSFAT 6.1 prezintă calități de lubrifiant intern-extern;
- FOSFAT 2-6.1, FOSFAT 2-6.2, FOSFAT 4.1, FOSFAT 4.2, FOSFAT izo 13.1, FOSFAT izo 10.1 prezintă calități de lubrifiant extern.

În *concluzie*, putem spune că triesterii fosforici obținuți dintr-un alcool alifatic cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol, prezintă caracteristici specifice lubrifianților utilizați pentru procesarea polimerilor.

Valorile cifrei de lubrifiere se încadrează în plaja de valori optime, cuprinsă în intervalul 5-25 pentru concentrații ale lubrifiantului de 0,5% până la 1%, iar alurile plastogramelor Brabender indică un comportament specific de lubrifiant destinat a fi folosit la procesarea polimerilor.

În seriile sintetizate s-au constatat atât proprietăți de lubrifiant preponderent extern, cât și de lubrifiant preponderent intern precum și un comportament intermediar.

Concluzii finale

1. S-a realizat un studiu de literatură asupra diferitelor clase de esteri ce sunt folosiți ca și auxiliari de procesare în prelucrarea polimerilor, și în particular a poli(clorurii de vinil).
2. Au fost sintetizați 117 compuși dintre care 3 sunt alcooli cu structură alifatic-aromatică, 15 sunt derivați ai anhidridei trimelitice, 17 sunt derivați ai anhidridei piromelitice, 28 sunt derivați ai acidului citric, 21 sunt derivați ai anhidridei ftalice, 10 sunt derivați ai acidului sebacic, 12 sunt derivați ai acidului adipic, 11 sunt derivați ai oxiclururii de fosfor.
3. S-au sintetizat și caracterizat trei alcooli cu structură alifatic–aromatică și anume 2-fenoxi etanolul, 2-(p-nonil-fenoxi) etanolul și 2-(o-sec-butyl-fenoxi) etanolul, alcooli utilizați în continuare la sinteza următoarelor clase de esteri: clasa trimelitică, piromelitică, citrică, ftalică, sebacică, adipică și fosforică.
4. Esterii trimelitici obținuți din 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu 4, 6, 8 și 10 atomi de carbon prezintă o compatibilitate ridicată cu poli(clorura de vinil), produșii având un comportament de plastifiant pentru poli(clorura de vinil). Sunt mai puțin eficienți decât plastifianții de referință, dar au o rezistență bună la frig. Permanență este bună, comparabilă cu cea a etaloanelor și anume manifestă o foarte bună rezistență la extracție, o migrare redusă față de cauciuc și o capacitate mare de ancorare în polimer.
5. Esterii trimelitici sintetizați din 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu catenă ramificată cu 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă au comportament de plastifianți pentru poli(clorura de vinil) cu proprietăți foarte bune de compatibilitate. Eficiența este slabă în cadrul acestei clase de produse, dar proprietățile de permanență sunt foarte bune.
6. Esterii piromelitici sintetizați din 2-fenoxi etanol și un alcool alifatic cu 4, 8 și 10 atomi de carbon în moleculă, au comportament de plastifianți pentru poli(clorura de vinil) cu proprietăți foarte bune de compatibilitate. Eficiența acestor plastifianți se manifestă în special prin valorile foarte bune ale rezistenței la rupere. Permanență este bună și este pusă în evidență prin valorile bune ale rezistenței la apă, respectiv ale rezistenței la migrare.
7. Esterii piromelitici pe bază de 2-fenoxi etanol și izotridecanol prezintă caracteristici de plastifiant pentru poli(clorura de vinil) cu proprietăți de compatibilitate și de permanență foarte bune, cu o eficiență mai slabă și cu o rezistență termică ridicată.
8. Esterii citrici sintetizați cu 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă prezintă proprietăți de tip aditiv de procesare a polimerilor, adică prezintă caracteristici fie de plastifiant fie de lubrifiant.
9. Esterii citrici sintetizați pe baza 2-(o-sec-butyl-fenoxi) etanolului și a unui alcool alifatic ramificat cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, manifestă proprietăți specifice de plastifiant pentru poli(clorura de vinil) având compatibilitatea

comparabilă cu cea a plastifianților clasici pentru PVC (DOF, DOA), proprietăți de permanență foarte bune și o rezistență termică ridicată.

10. Esterii ftalici obținuți dintr-un alcool alifatic-aromatic ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol și 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 3, 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă prezintă proprietăți de aditiv de procesare a poli(clorurii de vinil) și o rezistență termică bună.

11. Esterii sebacici obținuți dintr-un alcool alifatic-aromatic, ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol sau 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă prezintă calități de plastifiant sau lubrifiant și o rezistență termică bună.

12. Esterii adipici sintetizați dintr-un alcool alifatic-aromatic, ales între 2-fenoxi etanol, 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol sau 2-(p-nonil-fenoxi) etanol și un alcool alifatic cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă, prezintă fie proprietăți tipice de plastifiant, fie de lubrifiant pentru procesarea polimerilor, fie ca lubrifiant tribologic.

13. Esterii fosforici obținuți dintr-un alcool alifatic cu 4, 6, 8, 10 și 13 atomi de carbon în moleculă și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol, prezintă caracteristici specifice lubrifianților utilizați pentru procesarea polimerilor.

14. Cercetările realizate în cadrul acestei teze de doctorat au fost publicate (vezi lista lucrărilor publicate în tematica tezei de doctorat, pag. 276):

- articole în reviste de specialitate românești cu circulație internațională, cotate ISI: 10
- articole în reviste de specialitate din străinătate: 5
- articole în volumele unor manifestări științifice din străinătate: 10
- lucrări comunicate la congrese naționale de chimie: 9
- Brevete de invenție: 6
- granturi / contracte de cercetare – dezvoltare în programe naționale: 4.

Abrevieri:

ADIP izo 13.p-N	adipatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
ADIP izo 13.OSECBUT	adipatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
ADIP izo 13.FE	adipatul de izotridecil și 2-fenoxi etil
ADIP izo 10.p-N	adipatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
ADIP izo 10.OSECBUT	adipatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
ADIP izo 10.FE	adipatul de izodecil și 2-fenoxi etil
ADIP 2-6.p-N	adipatul de 2-etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
ADIP 2-6.OSECBUT	adipatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
ADIP 6.p-N	adipatul de n-hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
ADIP 6.OSECBUT	adipatul de n-hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
ADIP 4.p-N	adipatul de n-butil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
ADIP 4.OSECBUT	adipatul de n-butil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
BBF	butil-benzil ftalat
CITR 1.1	citratul de metil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR 1.2	citratul de metil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR 2.1	citratul de etil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR 2.2	citratul de etil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR 3.1	citratul de n-propil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR 3.2	citratul de n-propil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR 4.1	citratul de n-butil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR 4.2	citratul de n-butil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR 6.1	citratul de n-hexil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR 6.2	citratul de n-hexil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR 2-6.1	citratul de 2-etil hexil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR 2-6.2	citratul de 2-etil hexil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR izo 10.1	citratul de izodecil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR izo 10.2	citratul de izodecil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)

Abrevieri

CITR izo 13.1	citratul de izotridecil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)
CITR izo 13.2	citratul de izotridecil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2)
CITR 0.3	tricitratul de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (3)
CITR izo 4.1	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izobutil (2)
CITR izo 4.2	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izobutil (1)
CITR izo 6.1	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izohexil (2)
CITR izo 6.2	citratul 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izohexil (1)
CITR 2-6.1(OSECBUT)	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și 2-etil-hexil (2)
CITR 2-6.2(OSECBUT)	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și 2-eti hexil (1)
CITR izo 10.1(OSECBUT)	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izodecil (2)
CITR izo 10.2(OSECBUT)	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izodecil (1)
CITR izo 13.1(OSECBUT)	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izotridecil (2)
CITR izo 13.2(OSECBUT)	citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izotridecil (1)
CITR 0.3(OSECBUT)	tricitratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (3)
DOA	di (2-etil-hexil) adipat
DOF	di (2-etil-hexil) ftalat
FE	2-fenoxi etanol
FOSFAT 4.1	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și n-butil (2)
FOSFAT 4.2	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și n-butil (1)
FOSFAT 6.1	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și n-hexil (2)
FOSFAT 6.2	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și n-hexil (1)
FOSFAT 2-6.1	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și 2-etil-hexil (2)
FOSFAT 2-6.2	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și 2-etil-hexil (1)
FOSFAT izo 10.1	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izodecil (2)
FOSFAT izo 10.2	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izodecil (1)
FOSFAT izo 13.1	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izotridecil (2)
FOSFAT izo 13.2	fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izotridecil (1)
FOSFAT 0.3	tri 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil fosfatul
FTAL 2-6.FE	ftalatul de 2-etil hexil și 2-fenoxi etil

FTAL izo 10.FE	ftalatul de izodecil și 2-fenoxi etil
FTAL izo 13.FE	ftalatul de izotridecil și 2-fenoxi etil
FTAL 2-6.OSECBUT	ftalatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
FTAL izo 10.OSECBUT	ftalatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
FTAL izo 13.OSECBUT	ftalatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
FTAL 2-6.p-N	ftalatul de 2 etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
FTAL izo 10.p-N	ftalatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
FTAL izo 13.p-N	ftalatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
FTAL 0.FE	di 2-fenoxi etil ftalatul
FTAL 0.OSECBUT	di 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil ftalatul
FTAL 0.p-N	di 2-(p-nonil-fenoxi) etil ftalatul
FTAL 3.FE	ftalatul de n-propil și 2-fenoxi etil
FTAL 4.FE	ftalatul de n-butil și 2-fenoxi etil
FTAL 6.FE	ftalatul de n-hexil și 2-fenoxi etil
FTAL 3.OSECBUT	ftalatul de n-propil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
FTAL 4.OSECBUT	ftalatul de n-butil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
FTAL 6.OSECBUT	ftalatul de n-propil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
FTAL 3.p-N	ftalatul de n-propil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
FTAL 4.p-N	ftalatul de n-butil și 2-(p-nonil fenoxi) etil
FTAL 6.p-N	ftalatul de n-hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
IR	Infraroșu
OSECBUT	2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol
PIROM 4.1	piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-butil (3)
PIROM 4.2	piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-butil (2)
PIROM 4.3	piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-butil (1)
PIROM 2-6.1	piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și 2-etil hexil (3)
PIROM 2-6.2	piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și 2-etil hexil (2)
PIROM 2-6.3	piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și 2-etil hexil (1)
PIROM 8.1	piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-octil (3)

PIROM 8.2	piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-octil (2)
PIROM 8.3	piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-octil (1)
PIROM 10.1	piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-decil (3)
PIROM 10.2	piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-decil (2)
PIROM 10.3	piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-decil (1)
PIROM 13.1	piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izotridecil (3)
PIROM 13.2	piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izotridecil (2)
PIROM 13.3	piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și izotridecil (1)
PIROM 13.0	piromelitatul de izotridecil (4)
PIROM 0.4	piromelitatul de 2-fenoxi etil (4)
p-N	2-(p-nonil-fenoxi) etanol
RMN	rezonanță magnetică nucleară
SEBAC 2-6.p-N	sebacatul de 2 etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
SEBAC izo 10.p-N	sebacatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
SEBAC izo 13.p-N	sebacatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil
SEBAC 2-6.OSECBUT	sebacatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
SEBAC izo 10.OSECBUT	sebacatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
SEBAC izo 13.OSECBUT	sebacatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil
SEBAC izo 10.FE	sebacatul de izodecil și 2-fenoxi etil
SEBAC izo 13.FE	sebacatul de izotridecil și 2-fenoxi etil
SEBAC 0.p-N	di 2-(p-nonil-fenoxi) etil sebacatul
SEBAC 0.OSECBUT	di 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil sebacatul
TRIM 4.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-butil (2)
TRIM 4.2	trimelitatul de n-butil (1) și 2-fenoxi etil (2)
TRIM 6.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-hexil (2)
TRIM 6.2	trimelitatul de n-hexil (1) și 2-fenoxi etil (2)
TRIM 8.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-octil (2)
TRIM 8.2	trimelitatul de n-octil (1) și 2-fenoxi etil (2)
TRIM 10.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-decil (2)

TRIM 10.2	trimelitatul de n-decil (1) și 2-fenoxi etil (2)
TRIM 0.3	trimelitatul de 2-fenoxi etil (3)
TRIM 2-6.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și 2-etil hexil (2)
TRIM 2-6.2	trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și 2-etil hexil (1)
TRIM izo 10.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izodecil (2)
TRIM izo 10.2	trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izodecil (1)
TRIM izo 13.1	trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izotridecil (2)
TRIM izo 13.2	trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izotridecil (1)
UPa	unități plastometrice

Bibliografie

- [1] Rahman, Mustafizur, Brazel, Christopher S., *The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges*, Elsevier, **2004**
- [2] Williams, John Austin, *Engineering Tribology*, Cambridge University Press, **2006**
- [3] Toyono, Satoshi, Kobunshi, Tenkazaino, Kaihat, su Gijutsu, **1998**, p 261-263, Chem. Abstr., vol 132 (2000), 294338x
- [4] Yakazi, Fumihiko, Plast. Age Encycl. Shinpo Hen, **2000** (Publ. 1999), 149-163, Chem. Abstr., vol 132 (2000), 294345x
- [5] Nosovskij, Yuriy, E., Osintseva, Sofiya, A., Barashkov, Oleg, K., Kononov, Sergej, A., Shcherbakov, Vladimir, S., *Method for production of ester plasticizer*, RU2001905 (C1), 30 oct. **1993**
- [6] Guo Hong, et. al., Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao, **1999**, vol. 13, nr. 4, p 312-5, Chem. Abstr. vol 133 (2000), 238.798f
- [7] Takeuchi, Hisao, Asai, Masatomo, Seto, Yoko, *C7 Alcohol composition for plasticizer and phthalic diester plasticizer composition using same*, JP2000319444 (A), 21 nov. **2000**
- [8] Thil, Lucien, Breitscheidel, Boris, Disteldorf, Walter, Zeller, Edgar, Walter, Marc, Morsbach, Bernd., *New dinonyl adipates or phthalates derived from new mixtures of isomeric nonanols are useful as plasticizers for polyvinyl chloride and give better properties than pure isononyl esters*, DE 19918051, 20 oct. **2000**
- [9] Wu, Zumin, et. al., Pige, Huagong **1999**, vol. 16, nr. 6, p 29-30, Chem. Abstr., vol 133 (2000), 164711y
- [10] Sera, Masaya, Furusawa, Sachiko, *Waterproof sheet made from plasticized polyvinyl chloride resin*, JP8092449 (A), 09 apr. **1996**
- [11] Manushin, V.I., Guzeev, V.V., Malyshev, L.N., Barshtejn, R.S., Ryzhakova, L.V., Zhikharevich, L.B., Kotenkov, V.I., Fedotova, L.T., Elagina, A.N., Kuznetsov, V.A., Meshchanov, G.I., Dikerman, D.N., *Polymer composition*, SU818161 (A1), 20 dec. **1995**
- [12] Yatani, Hiroshi, *Polycarbonate resin laminate*, JP8142282 (A), 04 iunie **1996**
- [13] Kim, Kyung-Mo, *Nitrocellulose containing plasticizer and the preparation process thereof*, KR970008128 (B1), 21 mai **1997**
- [14] Mizumoto, Seiji, Takahashi, Ikuo, *Production of heat-sensitive adhesive sheet*, JP2000265124 (A), 26 sept **2000**
- [15] Djidjelli, H., Sadoun, T., Benachour, D., *Effect of plasticizer nature and content on the PVC stability and dielectric properties*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 78, nr. 3, p. 685-691, **2000**
- [16] Denizligil, S., Schnabel, W., *Photooxidation of poly(vinyl chloride) at 254 nm in the absence and presence of phthalate plasticizers*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, vol. 229, p. 73-92, **1995**
- [17] Liu, Minjiang, Lu, Xiuping, Sunliao, Gongye, **1999**, vol. 27, nr. 6, p 12-14, Chem. Abstr., vol 133 (2000), 44269p
- [18] Gumargalieva, K.Z., et. al., Int. J. Polym. Mater., **1998**, vol. 42, nr. 3-4, p 327-331, Chem. Abstr., vol 133 (2000), 31028j

- [19] Zhou, Jianwei, et. al., *Huaxue Shijie*, **1999**, vol. 40, nr. 9, p 471-73; Chem. Abstr., vol 132 (2000), 348435x
- [20] Sears, J.K., Darby, J.R., *The Technology of plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, p 1166, **1982**
- [21] Oltean, D., *Tehnologia plastifiantilor esterii*, Ed. Tehnică, București, p 196, **1980**
- [22] Ando, Sumio, *Acrylic resin plastisol composition*, JP7207100 (A), 08 aug. **1995**
- [23] Ikeda, Nobutaka, *Plasticizer composition*, JP7173356 (A), 11 iulie **1995**
- [24] Ikeda, Nobutaka, *Vinyl chloride resin film*, JP7179699 (A), 18 iulie **1995**
- [25] Ikeda, Nobutaka, *Ester composition*, JP8157422 (A), 18 iunie **1996**
- [26] Kamitsubara, Yuzuru, Koga, Shigehiro, *Vinyl chloride resin composition*, JP2000281852 (A), 10 oct. **2000**
- [27] Kamitsubara, Yuzuru, Koga, Shigehiro, *Conductive synthetic resin laminate*, JP2000280393 (A), 10 oct. **2000**
- [28] Volintiru, T., Ivan, G., „Introducere în fizico-chimia polimerilor”, Ed. Tehnică, București, **1980**
- [29] Sang-Woo Kim, Jeong-Gon Kim, Jung-Ik Choi, Il-Ryun Jeon, Kwan-Ho, *Synthesis of glycidylethylhexylphthalate and its effects on poly(vinyl chloride) films as a novel plasticizer*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 96, nr. 4, p1347-1356, **2005**
- [30] Kristoffersen, Benno, Lyng, Dansk, Kemi, **2005**, vol. 86, nr. 3, p 22; cf CA vol 143 (iulie-dec. 2005), 438616p
- [31] Zhang, Jing, Wang, Jing, Wang, Fang, Wang, Chuan-sheng, Kong, Xiangwen, Shenyang, Huagong Xueyuan Xuebao, **2003**, vol. 17, nr. 4, p 245; cf CA vol 143 (iulie-dec. 2005), 287109x
- [32] Meng, Xian-chang, Wang, Meng-ge, Liu, Bao-sheng, Huaxue Yu Nianhe, **2004**, vol. 26, nr. 6, p 334; Chem. Abstr. vol 143 (iulie-dec. 2005), 287118z
- [33] Sears, J.K., Darby, J.R., *The Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, 123, 183, 895, 856, 976, **1982**
- [34] Rohlfing, W., Kontakt Stud., 318 *Speziellen Eigenschaften der Kunststoffe II*, p 225, **1995**
- [35] Oltean, D., *Plastifianți esterii*, Ed. Tehnică, București, p 177, **1980**
- [36] Ma, H., Mao, B., Zhao, J., Huaxue Shijie, vol. 37, nr. 4, **1996**, p 191, Chem. Abstr., 126, 104841m
- [37] Labrecque, L.V., Dave, V., Gross, R.A., Mc Carthy, S.P., Annu. Tech. Conf. - Soc.Plast.Eng., vol. 2, 53rd, **1995**, p 1819, Chem. Abstr. 124,1996, 11891n
- [38] Wilson, A.S., Rapra Review Rep., vol. 8, nr. 4, p 108, **1996**
- [39] Loftus, N.J., Woollen, B.H., Steel, G.T., Wilks, M.F., Castle L., *An assessment of the dietary uptake of di-2-(ethylhexyl) adipate (DEHA) in a limited population study*, Food and Chemical Toxicology, vol. 32, nr. 1, p 1-5, **1994**
- [40] Castle, L., Gilbert, J., Jickells, S.M., Gramshaw, J. W., *Analysis of the plasticiser acetyltributyl citrate in foods by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography, vol. 437, p 281-286, **1988**
- [41] Van Lierop, J.B.H. și Van Veen, R.M., *Determination of plasticizers in fat by gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography, vol. 447, p 230-233, **1988**

- [42] Badeka, A.B., Kontominas, M.G., *Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil and water*, Z. Lebensm – Unters Forsch, vol. 202, nr. 4, p 313-317, **1996**
- [43] Goulas, Antonios E., Kokkinos, Antonios și Kontominas, Michael G., *Effect of γ -radiation on migration behaviour of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil*, Z. Lebensm - Unters Forsch, vol. 201, p 74-78, **1995**
- [44] Mahal, Mohan, Singh, *Citrate-ester plasticized pvc blood containers*, AU569544 (B2), 04 feb. **1988**
- [45] Labrecque, L. V., Kumar, R. A., Davé, V., Gross, R. A., McCarthy, S. P., *Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 66, nr. 8, p. 1507-1513, **1997**
- [46] Ghiya, V.P., Dave, V., Gross, R.A., Mc Carthy, S.P., Annu. Tech. Conf. - Soc.Plust.Eng., 53rd, vol. 3, p 376, Chem. Abstr. 124, **1996**, 147718c
- [47] Swierz-Motysia, Barbara, Jastrzebska, Ewa, Luniewska, Wanda, Dmowski, Andrzej, *Thermoplastic mixture based on polyvinyl chloride. Polyvinyl chloride based thermoplastic composition*, PL170839 (B1), 31 ian. **1997**
- [48] Chen, M., Teng, M., Li, J., Zhang, G., Wang, J., Dou Z., Hecheng Shuzhi Ji Suliao, vol. 13, nr. 4, p 31, Chem. Abstr. 127, **1997**, 66625e
- [49] White, Richard, Keim, *Pharmaceutical compositions containing polyvinylpyrrolidone and a tri-ester and process of manufacture thereof*, WO9425008 (A1), 10 nov. **1994**
- [50] Jiexian, Lang, Yaoqin, Jiang, Duanping, Cheng, *Medical polyvinyl plastics and its products*, CN1091443 (A), 31 aug. **1994**
- [51] De Micheli, Claudio, Navarini, Franco, Roncoroni, Vittorio, *Process for the manufacture of totally bio-decomposable films with high mechanical characteristics and relevant products and applications*, EP0736563 (A1), 09 oct. **1996**
- [52] Best, Bernd, Wollmann, Klaus, Ach, Alexander, *Biodegradable plastic materials, method of producing them, and their use*, US5376708 (A), 27 dec. **1994**
- [53] Ghiya, V.P., Dave, V., Gross, R.A., Mc Carthy, S.P., Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 36, nr. 1, **1995**, 420, Chem. Abstr. 124, 1995, 258610k
- [54] Huet, De Barochez, Bruno, Genty, Patrick, Cuine, Alain, *Pharmaceutical compositions for the prolonged release of trimetazidine after oral administration*, EP0673649 (A1), 27 sept. **1995**
- [55] Honda, Yoshihiko, Hirata, Tomohiro, *Heat-resistant resin composition, insulated electric wire and coating base material*, JP8059990 (A), 05 mar. **1996**
- [56] Iwahashi, Seiji, Fujitani, Yoshifumi, Tani, Shoji, *Polyamide resin composition*, JP5331368 (A), 14 dec. **1993**
- [57] Ritter, Wolfgang, Tapavicza, Stephan, Mueller, Heinz, Buesching, Hartmut, *Use of selected Polyvinylacetat dispersions for surface hardening of sand and/or soil*, DE4324474 (A1), 26 ian. **1995**
- [58] Nguyen, Bach, T., Matsumoto, Tomiki, Katagiri, Toshihiro, *Printable self-clinging polyvinyl chloride film and methods relating thereto*, US5698621 (A), 16 dec. **1997**

- [59] Van, Balken, Paulus, Maria, Elbers, Jules, Alex, Cornelis, Frijlink, Henderik, Willem, Philips, Wienman, Emerald, *Oral delayed immediate release formulation and method of preparation therefor*, WO9813029 (A1), 02 apr. **1998**
- [60] Rudnic, Edward, M., Burnside, Beth, A., Flanner, Henry, H., Wassink, Sandra, E., Couch, Richard, A., *Soluble form osmotic dose delivery system*, WO9818452 (A1), 07 mai **1998**
- [61] Enslein, K., Gombar, V.K., Blake, B.W., Maibach, H.I., Hostynek, J.J., Sigman, C.C., și Bagheri, D., *A Quantitative Structure-Toxicity Relationships Model for the Dermal Sensitization Guinea Pig Maximization Assay*, Food and Chemical Toxicology, vol. 35, p 1091-1098, **1997**
- [62] Assmus, Manfred, Beckert, Thomas, Bergmann, Guenter, Kaehler, Stephanie, Petereit, Hans-Ulrich, *Adhesive and binder compositions based on a (meth)acrylate polymer, an organic acid and a plasticizer*, EP0848950 (A2), 24 iunie **1998**
- [63] Brodbeck, Kevin, J., Gaynor-Duarte, Ann, T., Shen, Theodore, T., *Gel composition and methods*, WO9827963 (A2), 02 iulie **1998**
- [64] Blondeau, Philippe, *Ingredient preventing the viscosity problem encountered in a perfumed concentrated fabric softener*, EP0845523 (A2), 03 iunie **1998**
- [65] Clermont-Gallerande, Helene, Zastrow, Leonhard, Golz-Berner, Karin, *Firm cosmetic composition on basis of solidified oils*, DE19707309 (A1), 13 aug. **1998**
- [66] Elser, Wilhelm, Schmitt, Guenther, Rausch, Ursula, Mager, Theodor, *Plastisole on the basis of Methylmethacrylat copolymers*, DE19650939 (C1), 04 iunie **1998**
- [67] Shigemori, Yoshihiro, Saito, Osamu, Usui, Yoshihiro, *Process for producing non-scattering hollow plastic balloons*, US5753156 (A), 19 mai **1998**
- [68] Cade, Dominique, He, Xiongwei, Scott, Robert, Anthony, *Polymer film compositions for capsules*, WO9827151 (A1), 25 iunie **1998**
- [69] Peltonen, Soili, Heikkilae, Maija Elina, Mikkonen, Hannu, Hamara, Jouni, *Process for the preparation of polymer dispersions*, WO9829477 (A1), 09 iulie **1998**
- [70] Xie, W., et. al., Zhengzhou Liangshi Xueyuan Xuebao, vol. 19, nr. 3, **1998**, p 46-9, Chem. Abstr. vol. 130 (1999), 80600m
- [71] Anon, Res. Discl. **1999**, vol. 418 (febr.) p 203-6, nr. 41838, Chem. Abstr., vol 130 (1999), 313 358f
- [72] Mitchell, Melvin, Glenn, Allen, John, Michael, Kennedy, Paul, Jay, Williams, Freddie, Wayne, *Method of making paper*, WO9911863 (A1), 11 mar. **1999**
- [73] Kuraki, Yasuo, *Cellulose ester film and production thereof*, JP11092574 (A), 06 apr. **1999**
- [74] Ansmann, Achim, Behler, Ansgar, Kawa, Rolf, Kreisig, Annette, *Aqueous pearlescent concentrates*, WO9906514 (A1), 11 feb. **1999**
- [75] Calello, Joseph, F., Opel, Janet, E., Ordino, Renee, J., Sandewicz, Robert, W., Jose, Natividad, R., *Moisturizing cosmetic stick compositions*, WO9909937 (A1), 04 mar. **1999**
- [76] Calello, Joseph, F., Opel, Janet, E., Ordino, Renee, J., Sandewicz, Robert, W., Jose, Natividad, R., *Method for treating chapped lips*, WO9909936 (A1), 04 mar. **1999**

- [77] Wolff, Hans-Michael, Arth, Christoph, *TTS for the administration of Sexualsteroidhormonen*, DE19728517 (A1), 07 ian. **1999**
- [78] Montador, James, Henry, Webb, Andrew, *Polymer compositions*, WO9404607 (A1), 03 mar. **1994**
- [79] Labrecque, Lisa, V., et. al., Annual Tech. Conf. - Soc.Plast.Eng., **1995**, 53rd, vol. 2, 1819-23, Chem. Abstr. 124 (1996), 118918n
- [80] Frappier, Edward, P., Hull, Ezekiel, H., Jackson, L., Murl, *Physically-modified degradable thermoplastic compositions*, WO9527002 (A1), 12 oct. **1995**
- [81] Suga, Keiko, Imon, Shuhei, Moriya, Shinobu, Kuroki, Takayuki, *Packaging film for food*, JP7257660 (A), 09 oct. **1995**
- [82] Jain, K.K., Fatma, K., Saroop, M., Pap. Plast. Pack. **1998**, vol. 43, nr. 11, p 75-8, Chem. Abstr. vol 130 (1999), 238225e
- [83] Ankara, Makoto, Eto, Mitsuaki, Fujii, Katsuhiro, *Lubricant composition*, JP7145396 (A), 06 iunie **1995**
- [84] Varley, Michael, John, Thomas, John, Bryan, *Lubricant and anti-corrosion composition*, GB2296714 (A), 10 iulie **1996**
- [85] Alber, Frank, et al., I P Com. Journal, **2004**, 13 Iulie, vol. 4, nr. 8, p 15; Chem. Abstr. vol 143 (iulie-dec. 2005) 3 06 995 b
- [86] Suzuki, Osamu, Yaoita, Yoshiyuki, Shiraishi, Hidehiko, *Plasticizer, (meth)acrylic resin paste containing the same, and molded article*, JP2005154623 (A), 16 iunie **2005**
- [87] Ljungberg, Nadia, Colombini, Didier, Wesslén, Bengt, *Plasticization of poly(lactic acid) with oligomeric malonate esteramides: Dynamic mechanical and thermal film properties*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 96, nr. 4, p 992-1002, **2005**
- [88] Wang, Shuging, Gao, Chong, Xia, Dai, Suliao, Jiagong Yingyong, **2004**, 16(4), p 34; Chem. Abstr. vol 143, iulie-dec. 2005, 98088d
- [89] Cai, Jinjun, Lin, Lixing, Yang, Mingzhi, *Plasticizer used for polyvinyl butyral*, CN1500771 (A), 02 iunie **2004**
- [90] Chen, Qun, Yingyong Huagong, **2004**, vol. 33, nr. 5, p 42; cf CA vol 143 (iulie-dec. 2005), 212500j
- [91] Lappe, Peter, Balzarek, Christoph, *3-(4'-methylcyclohexyl) butanol based carboxylic acid esters having low pour point*, EP1516865 (A1), 23 mar. **2005**
- [92] Yamada, Munehiro, Shizuka, Nobuhiko, Memita, Michimasa, Miyashita, Hiroko, *Refrigeration lubricant composition*, EP1533363 (A1), 25 mai **2005**
- [93] Kolwzan, B., Gryglewicz, S., *Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters*, Journal of Synthetic Lubrication, , vol. 20, nr. 2, p. 99-107, **2003**
- [94] Gryglewicz, S., Kolwzan, B., *Synthesis and biodegradation of synthetic oils based on adipic and sebacic esters*, Journal of Synthetic Lubrication, vol. 20, nr. 4, p 281-288, **2004**
- [95] Gryglewicz, S., Oko, F.A., *Synthesis and Biosynthesis of Oligomeric Sebacates as Lubricant Oils*, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 44, nr. 6, p 1640-1644, **2005**
- [96] Sashita, Kazuyuki, Kamiya, Soichiro, *Plasticizer for resin and flexible polyester resin composition*, JP2005232403 (A), 02 sept. **2005**
- [97] Godwin, Allen, D., Stanat, Jon, E., Saplis, Richard, J., *Plasticizers from less branched nonyl alcohols*, US6969736 (B1), 29 nov. **2005**

- [98] Takeda, Shoji, Koubatekku **2004**, vol. 32, nr. 9, p 69; cf CA vol 143 (iulie-dec. 2005), 60538n
- [99] Zhu, Shunsheng, *Use of starch modifying-plastify assistant to deeply develop plant starch*, CN1550515 (A), 01 dec. **2004**
- [100] Negishi, Masataka, Hashimoto, Jiro, Sakamoto, Yoshinobu, *Base oil for lubricating oil*, JP2005170997 (A), 30 iunie **2005**
- [101] Kimura, Hiroshi, To, Oaki, Imai, Yutaka, Hashimoto, Jiro, Negishi, Masataka, Sakamoto, Yoshinobu, *Grease base oil*, JP2005213377 (A), 11 aug. **2005**
- [102] Thinius, K., *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*, VEB Verlag Technik, Berlin, 806, p 41, **1960**
- [103] Wolf, I., Rădulescu, M., *Materiale plastice* 8, nr. 4, p 202, **1971**
- [104] Coșeriu, C., Liebermann, G., *Materiale plastice* 7, nr. 9, p 461, **1979**
- [105] Sears, K.J., Darby, J.R., *The technology of plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, p 90, **1982**
- [106] Small, S., *J. Appl. Chem.* 3, p 76, **1953**
- [107] Paruta, M. et. al. , *J. Plast. Sci.*, 51, p 704, **1962**
- [108] Sears, K. J., Darby, J.R., *J. Polym. Sci.* 7, p 295, **1967**
- [109] Anagnostopoulos, C. E., Coran A. Y. și Gamrath, H. R., "Polymer Diluent Interactions, Part I: Determining Poly(vinyl Chloride)-Diluent Interactions" *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, p 181, **1960**; *J. Appl. Polymer Sci.*, 57, p 1, **1962**; *Mod. Plastics* 43, nr. 2, p 141, **1965**
- [110] Anagnostopoulos, C. E., Coran A. Y. și Gamrath, H. R., *Mod. Plastics* 43, nr. 2, p 141, **1965**
- [111] *** SR EN ISO 2898-2:2003
- [112] *** SR EN ISO 527-1:2000
- [113] *** SR EN ISO 846:2000
- [114] *** SR EN ISO 62:2004
- [115] *** SR EN ISO 175:2002
- [116] *** SR EN ISO 177:2003
- [117] *** SR EN ISO 176:2005
- [118] *** SR EN ISO 305:2004
- [119] Harrington, R., *Ind. Quality Control*, 21, p 494, **1965**
- [120] Nanu, I., et. al., *Plas. Kautschuk* 26, nr. 6, p 301, **1979**
- [121] Oltean, D., *Tehnologia plastifiantilor esteri*, Editura Tehnică, București, **1980**
- [122] Wilson, A.S., *Plasticizers - selection, applications and implication*, *Rapra Rev. Rep.*, vol. 8, nr. 4 , p 108, **1995**
- [123] Jachowski, Poppe, A.P., *Contributions to fogging from phtalate plasticizer*, *J. Vinyl Addit. Technology*, vol. 2, nr. 1, p 14-17, **1996**
- [124] Moore, D.F., *Principles and Application of Tribology*, Oxford, Pergamon Press, **1975**
- [125] Schneider, G., et.al., *Schmierpraxis*, Berlin, VEB Verlag Technik, **1978**
- [126] Pavelescu, D., *Tribotehnica*, Editura Tehnica, Bucuresti, **1983**
- [127] Minami, Ichiro, *Development of novel lubricity additives : Hydroxyalkyl ester of ortho-phenylene phosphate*, *Tribology letters*, nr. 1, p 139-146, **1995**
- [128] Shankwalkar, S.G., Placek, D.G., *A new High Stability Synthetic Phosphate Ester*, *Journal of Synthetic Lubrication*, vol. 11, nr.2, p 121-128, **1994**
- [129] Kataoka, Seiji, *Sosei to Kako*, **2005**, 46 (528), p 4; cf CA vol 142 (ian.-iunie 2005), 284157e

- [130] Asadauskas, S.J., Perez, J.M., Duda, J.L., *Suitability of basestocks for biodegradable lubricants*, Prepr. - Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., vol. 41, nr. 1, p 246-9, **1997**
- [131] Mang, T., *Lubricants for the future*, Mineraloeltechnik, vol. 41, nr. 9, p 1-19, **1996**
- [132] Duncan, Carolyn, B., *Biodegradable synthetic ester base stocks formed from branched oxo acids*, WO9744416 (A1), 27 nov. **1997**
- [133] Duncan, Carolyn, Boggus, Meade, Leah, Katherine, *Biodegradable branched synthetic ester base stocks and lubricants formed therefrom*, US5658863 (A), 19 aug. **1997**
- [134] Duncan, Carolyn, B., Turner, David, W., *Blends of lubricant basestocks with high viscosity complex alcohol esters*, WO9810039 (A1), 12 mar. **1998**
- [135] Duncan, Caroline, B., Turner, David, W., *Hydraulic fluids formed from a blend of a complex alcohol ester and other basestocks*, WO9810042 (A1), 12 mar. **1998**
- [136] Duncan, Carolyn, B., Geissler, Paul, R., Turner, David, W., Munley, William, J., *Krevalis martin a, high viscosity complex alcohol esters*, WO9810040 (A1), 12 mar. **1998**
- [137] Schlosberg, Richard, H., Duncan, Carolyn, B., Turner, David, W., Ashcraft, Thomas, L., Munley, William, J., *Reduced odor and high stability aircraft turbine oil base stock*, WO9808801 (A1), 05 mar. **1998**
- [138] Caers, Raphael, Frans, Ivo, Schlosberg, Richard, Henry, *Esters, ethers, and compositions comprising them*, WO9803462 (A1), 29 ian. **1998**
- [139] Schlosberg, Richard, H., Turner, David, W., Krevalis, Martin, A., Munley, William, J., Aldrich, Haven, S., *High stability and low metals esters based on 3,5,5-trimethyl-1-hexanol*, WO9726238 (A1), 24 iulie **1997**
- [140] Schlosberg, Richard, Henry, Aldrich, Haven, S., Sherwood-Williams, Lavonde, Deni, Szobota, John, S., Krevalis, Martin, Anthony, Leta, Daniel, P., Holt, David, Gary, Lawton, Gordon, Fay, H., *Polyol ester compositions with unconverted hydroxyl groups*, US5744434 (A), 28 apr. **1998**
- [141] Henry, Thomas, H., Schlosberg, Richard, H., Duncan, Carolyn, B., *Biodegradable high hydroxyl synthetic ester base stocks and lubricants formed therefrom*, WO9936387 (A1), 22 iulie **1999**
- [142] Nadler, Kirk, Christian, Schlosberg, Richard, Henry, *Carboxylic acid esters, and compositions comprising them*, WO9803463 (A1), 29 ian. **1998**
- [143] Gryglewicz, S., Beran, E., Rutkowski, M., Steininger, M., *Ester oil bases*, Chemik, vol. 49, nr. 10, p 267-70, **1996**
- [144] Beran, E., Gryglewicz, S., Rutkowski, P., *Refining of polyester base oils*, Chemik, vol. 50, nr. 3, p 70-72, **1997**
- [145] Nakanishi, Hiroshi, Onodera, Yasushi, *Heat-resistant lubricating oil composition*, JP9118889 (A), 06 mai **1997**
- [146] Nagaoka, Shushi, Ibuki, Masahisa, *Lube base oil and process for preparing the same*, WO9746641 (A1), 11 dec. **1997**
- [147] Yanagisawa, Yoshinori, Tsubouchi, Toshiyuki, Hashimoto, Katsumi, Okuda, Ryoichi, *Tertiary carboxylate compound and lubricating oil composition containing the same*, JP9301919 (A), 25 nov. **1997**
- [148] Yatani, Koichi, *Lubricant composition*, JP9302369 (A), 25 nov. **1997**
- [149] Kawahara, Yasuyuki, Saitou, Mikio, Shinojima, Makiko, Takahashi, Koji, *Biodegradable lubricating oil*, JP10292186 (A), 04 nov. **1998**

- [150] Brasseur, Edmond, Havet, Laurent, Slomka, Daniel, *Lubricating oil composition containing a biodegradable and non-toxic sugar polyester*, EP0879872 (A1), 25 nov. **1998**
- [151] Foglia, Thomas, A., Nelson, Lloyd, A., Marmer, William, N., *Production of biodiesel, lubricants and fuel and lubricant additives*, US5713965 (A), 03 feb. **1998**
- [152] Westfechtel, Alfred, Giede, Wolfgang, *Procedure for the production of polyole esters*, DE19819656 (A1), 04 nov. **1999**
- [153] Chandrasekhavan, C.V., Basu, A.K., *Synthetic lubricants from Neem and Karanja fatty acids*, Indian Chem. Eng., Sect. A, vol. 38, nr. 3, p 107-112, **1996**
- [154] Singh, M.P., Basu, A.K., Kapur, G.S., *Prediction of biodegradability of mineral base oils from chemical composition using artificial neural networks*, PETROTECH-97, Proc. 2-nd Int. Pet. Conf., p 317-323, **1997**
- [155] Bérci Szabó, Julianna, *Test methods to judge the eco-compatibility of lubricants*, Journal of Synthetic Lubrication, vol.14, nr. 4, p. 331-345, **1998**
- [156] Nagai, H., Masuko, M., *A new method proposed for the assessment of lubricant biodegradability*, Sekiyu Gakkaishi, vol. 41, nr. 2, p 131-137, **1998**
- [157] Szeja, W., Szalajko, U., Specjal W., Bugla, I., *Biodegradability of semi-synthetic ester oils*, Nafta Gaz, vol. 54, nr. 7-8, p 319-22, **1998**
- [158] Stempfel, E.M., *Practical experience with highly biodegradable lubricants, especially hydraulic oils and lubricating greases*, NLGI Spokesman, vol. 62, nr. 1, p 8-23, **1998**
- [159] Onsoyen, E., *Lubricants and Lubrication, Biodegradable hydraulic fluid*, ed. D. Dowson, p 321-34, **1995**
- [160] Gryglewicz, S., Oko, F.A., (Dept. of Chemistry, Wroclaw Univ. of Technol., Poland) *Industrial & Engineering Chemistry Research, Synthesis and biosynthesis of oligomeric sebacates as lubricant oils*, vol. 44, nr. 6, p 1640-1644, **2005**
- [161] Kim, Kwang-Soon, *Polyol ester based hydraulic oil composition by high-temperature non-catalytic reduction*, KR0169565 (B1), 15 ian **1999**
- [162] Kurosky, John, M., Tahir, Zulfiqar, Ahmed, *Biodegradable lubricants*, US2004235679 (A1), 25 nov. **2004**
- [163] Sulek, M.W., Wasilewski, T., Fakultät für Materialwissenschaften und Schuhtechnologie, Tech. Univ. Warsaw, Poland, *Tribologie und Schurierungstechnik*, vol. 52, nr. 3, p 24-33, **2005**
- [164] Gryglewicz, S., Kolwzan, B., *Synthesis and biodegradation of synthetic oils based on adipic and sebacic esters*, Journal of Synthetic Lubrication, , vol. 20, nr. 4, p 281-288, **2004**
- [165] Drobik, Jolanta, Pawelec, Ewa, Janecki, Janusz, Insitut Technol. Exploatacji Radom, Poland, *Tribologia*, vol. 34, nr. 5, p 23-27, **2003**
- [166] Erhan, S.Z., Adhvaryu, A., Liu Z., Food and Industrial Oil research, Peoria Il., USA, ICE, American Society of Mechanical Engineers, vol. 40, Design Application, p 369-380, **2003**
- [167] Falk, Oliver, Meyer, Pittroff, Roland, *Rapidly biodegradable base oil for eco-friendly lubricants is based on animal or waste edible fatty alkyl esters transesterified with alcohols of up to 8C*, DE20305164 (U1), 04 sept. **2003**
- [168] Hwang, Hong, Sik, Adhvaryn, Atam, Erhan, Servim Z., National Center for Agriculture, Peovia, SUA, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 80, nr. 8, p 811-815, **2003**

- [169] Hoelderich, Wolfgang, Rios, Luis, Alberto, Weckes, Patrick, Schuster, Hans, *Lubricant and pressure transfer agent comprises oleochemicals with the double bonds epoxidized and converted to ketones by heterogeneous catalysis*, DE10212593 (A1), 24 iulie **2003**
- [170] Hoelderich, Wolfgang, Rios, Luis, Alberto, Weckes, Patrick, Schuster, Hans, *Lubricant and pressure transfer agent comprises oleochemicals with the double bonds epoxidized and then reacted with aliphatic alcohols*, DE10200971 (A1), 24 iulie **2003**
- [171] Kolwzan, B., Gryglewicz, S., Wroclaw, *Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters*, Journal of Synthetic Lubrication, vol. 20, nr. 2, p 99-107, **2003**
- [172] Liu, Wei, Zhang, Tiansheng, Tianjin Univ. of Sci. and Technol., Tianjin, China, Hecheng Runhua Cailiao, vol. 31, nr. 3, p 17-19, **2004**
- [173] Ikeda, Masahiko, Okahara, Haruo, *Lubricant for plastic working of magnesium alloy or aluminum alloy, and working method using the lubricant*, JP2003105364 (A), 09 apr. **2003**
- [174] Beran, Elzbieta, Inst. of Chem. and Technol. of petroleum and Coal, Wroclaw Univ. of Technol., Polonia, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technol. Nafty i Wegla, Polit. Wroclawskiej, vol. 57, p 385-390, **2002**
- [175] Woydt, Mathias, Criqui, Bernard, Desplanches, Gerard, Linnemann, Tom, *Non-toxic and biodegradable fluids for multi-functional applications in automobiles are based on ethylene oxide/propylene oxide copolymers or esters of neopolyols*, FR2792325 (A1), 20 oct. **2000**
- [176] Hoelderich, Wolfgang, Keller, Ulrich, Fischer, Jutta, Weckes, Patrick, Mang, Theo, Luther, Rolf, Wagner, Helena, *Novel compositions of material, especially lubricants and pressure transmitting means, the production and use thereof*, WO0153438 (A1), 26 iulie **2001**
- [177] Zehler, Eugene, Costello, Christopher, *Complex polyol esters with improved performance*, WO2005019395 (A1), 03 mar. **2005**
- [178] Garmier, Williams, W., *Vegetable oil lubricant comprising all-hydroprocessed synthetic oils*, WO2005026300 (A1), 24 mar. **2005**
- [179] Kurosky, John, M., Tahir, Zulfiqar, Ahmed, *Biodegradable lubricants*, WO2004106474 (A1), 09 dec. **2004**
- [180] Garmier, William, W., *Biodegradable penetrating lubricant*, WO03106599 (A1), 24 dec. **2003**
- [181] Liesen, Gregory, Peter, *Alkyl (meth) acrylate copolymers*, EP1418187 (A2), 12 mai **2004**
- [182] Hayama, Makoto, *Synthetic lubricant base oil*, JP2003321691 (A), 14 nov. **2003**
- [183] Gryglewicz, S., Oko, Dept. of Chemistry, Univ. of Technol., Wroclaw, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 44, nr. 6, p 1640-1644, **2005**
- [184] Duncan, Carolyn, Boggus, Meade, Leah, Katherine, *Biodegradable branched synthetic ester base stocks and lubricants formed therefrom*, US5817607 (A), 06 oct. **1998**
- [185] Kamei, Takahiro, Kishii, Noriyuki, Kurihara, Kenichi, Kobayashi, Takeshi, Iwamoto, Hiroshi, Tsuboi, Hisanori, *Fluoropolyalkyl ether-based compound, lubricant comprising the compound, and recording medium made by using it*, JP2002265593 (A), 18 sept. **2002**

- [186] Zheng, Miu, Wang Zuo-Shan, Donghua Univ. Shanghai, China, Shiyou Huagong, vol. 31, nr. 7, p 551-554, **2002**
- [187] Guo, Hejun, Wang, Xuajun, Liu, Xiangxuan, The Second Artillery Eng. College, China, Runhua Yu Mifeng, p 71-73, **2002**
- [188] Kodali, Dharma, R., Nivens, Scott, C., *Oils with heterogenous chain lengths*, US6465401 (B1), 15 oct. **2002**
- [189] Carr, Dale, D., Mchenry, Michael, A., Styer, Jeremy, P., *High viscosity synthetic ester lubricant base stock*, EP1281701 (A1), 05 feb. **2003**
- [190] Paul, Edward, Alan, *Engineered synthetic engine oil and method of use*, US6586374 (B1), 01 iulie **2003**
- [191] Weller, David, E., Perez, Joseph, M., Chemical Engineering Dept., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, PA, 16802, USA, *Lubr. Engineering* **2000**, vol. 56, nr. 11, p 39-44, Soc. of Tribologists and Lubrication Engineers
- [192] Weller, David, E., Perez, Joseph, M., Chemical Engineering Dept., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, PA, 16802, USA, *Lubr. Engineering* **2001**, 20-26, Soc. of Tribologists and Lubrication Engineers
- [193] Kawahara, Yasuyuki, Takahashi, Koji, Takii, Makiko, Tomizawa, Hirota, *Lubricating oil for bearing*, JP2002146374 (A), 22 mai **2002**
- [194] Grottenmueller, Ralf, Schmitt, Norbert, Probst, Anton, Schmid, Robert, *Partially fluorinated lubricants for solid surfaces*, WO2004092291 (A1), 28 oct. **2004**
- [195] Yagishita, Kazuhiro, *Lubricating oil composition for internal combustion engine*, WO2004020558 (A1), 11 mar. **2004**
- [196] Komiya, Hiroshi, Okamura, Seiji, Iwamatsu, Hiroki, *Grease composition for rolling bearing*, EP1498472 (A2), 19 ian. **2005**
- [197] Dardin, Alexander, Mueller, Michael, Eisenberg, Boris, *Lubricating oil composition with good frictional properties*, WO2004087850 (A1), 14 oct. **2004**
- [198] Phillips, William, David, *Lubricant compositions*, WO2004096959 (A1), 11 nov. **2004**
- [199] Van Dam, Willem, Spala, Gene, Kleijwegt, Peter, Van Leeuwen, Jeroen, *Low emission diesel lubricant with improved corrosion protection*, EP1479752 (A2), 24 nov. **2004**
- [200] Sivik, Matthew, R., Fahmy, Mohamed, G., *Functionalized polymer composition for grease*, WO2004111163 (A1), 23 dec. **2004**
- [201] Yuki, Tsuyoshi, Nishida, Minoru, *Friction regulator for lubricating oil and lubricating oil composition*, EP1489158 (A1), 22 dec. **2004**
- [202] Levine, Jeffrey, A., Wu, Si, *Borate ester lubricant additives*, WO2004104146 (A1), 02 dec. **2004**
- [203] Kan, Kojiro, Ito, Toshiyuki, Takeuchi, Kunihiko, Hirano, Hideki, *Additive for lubricating oil and lubricating oil composition*, EP1441023 (A1), 28 iulie **2004**
- [204] Yagishita, Kazuhiro, *Lubricating oil additive and lubricating oil composition*, WO2004055140 (A1), 01 iulie **2004**
- [205] Nieh, Edward, Chung-Yit, *Hydraulic and gear lubricants*, WO2004007651 (A1), 22 ian. **2004**
- [206] Migdal, Cyril, A., Rowland, Robert, G., Sikora, David, J., Osterholtz, Frederick, D., *Silane additives for lubricants and fuels*, WO2004005439 (A2), 15 ian. **2004**

- [207] Godici, Patrick, E., Jones, David, G.V., Fyfe, Kim, E., *Synergistic combination of additive providing high load capacity and corrosion inhibitors for lubricant compositions*, WO2004018596 (A1), 04 mar. **2004**
- [208] Sullivan, William, T., Coolbaugh, Thomas, S., *Lubricating Fluids With Enhanced Energy Efficiency And Durability*, WO03091369 (A1), 06 nov. **2003**
- [209] Camenzind, Hugo, Dubs, Paul, Haenggi, Peter, Martin, Roger, Muehlebach, Andreas, Rime, Francois, *Polymers produced by atom transfer radical polymerisation technique with structurally modified terminal groups*, WO03095512 (A1), 20 nov. **2003**
- [210] Pape, R.F., Coşeriu, C., Mătieş, M., *Materiale Plastice*, 15, nr. 1, p 35-38, **1978**
- [211] Stapfer, C.H., Hampson, D.G. și Dworkin, R.D., *Technical Papers Brabender* 14, p 276, **1968**
- [212] Marshall, B. J., *British Plast.*, 42, p 70, **1969**
- [213] Nass, L.I., *Lubricants in vinyl processing*, Expunere la Confer. Soc. of Plastics Engineers, Inc., Eastern New England, april. **1977**
- [214] Hufnagel, W., Dobroczyk, Z., *Plastverarbeiter* 17, p 61, **1966**
- [215] Schramm, G, *Kunststoffe Gummi*, 4, p 4, **1965**
- [216] Menges, G. și Müller, J., *Plastverarbeiter* 7, p 3, **1966**
- [217] Van Veersen, G.J., *Kunststoffe*, 59, nr. 3, p 180, **1969**
- [218] ***STAS 9047-71
- [219] Prospect tehn. Henkel & Cie, D 1690 (1)-d-087130
- [220] Bötner, E.F., Rosenthal, C., *Kunststoffe*, 62, nr. 10, p 685, **1972**
- [221] Mătieş, I.M., Gheorghe, C., Pătru, M., *Materiale Plastice*, 27, nr. 3, p 127-131, **1990**
- [222] Jacobson, U., *Brit. Plastics*, 34, p 328, **1961**
- [223] Sternagel, H.G., *Kunststofftechnik*, 9, nr. 12, p 428, **1970**
- [224] Cernoch, J., Stihel, Z., Tluchor, J., *Plaste Kautschuk*, 27, nr. 11, p 621, **1980**
- [225] Legros, J., Deligny, J., *Chem. Ind. Gen. Chim.*, 103, nr. 10, p 1201, **1970**
- [226] Andrews, K.E., Butters, C. și Wain, B.J., *Brit. Plastics*, p 97, oct. **1970** și p 88, nov. **1970**
- [227] Davis, D.J. și Fraser, S.J., *SPE 31 St. ANTECH Proceedings*, p 44, **1973**
- [228] Müller, J., *Mittlung Brabender-Lit. Verz.*, nr. 529, **1974**
- [229] Wolff, Hans-Michael, Arth, Christoph, *TTS for the administration of Levonorgestrel*, DE19728516 (A1), 07 ian. **1999**
- [230] Duncan, Carolyn, Boggus, Meade, Leah, Katherine, *Biodegradable branched synthetic ester base stocks and lubricants formed therefrom*, US5767047 (A), 16 iunie **1998**
- [231] Mirci, L.E., *Esteri micsti pe baza de anhidrida trimelitica si procedeu de obtinere a acestora*, RO 109644, 28 apr. **1995**
- [232] Mirci, L.E., *Esteri trimelitici si procedeu de obtinere a acestora*, RO 112611, 31 oct. **1997**
- [233] Mirci, L.E., *Esteri micsti pe baza de anhidrida piromelitica si procedeu de obtinere a acestora*, RO 111760, 31 dec. **1996**
- [234] Mirci, L.E., *Esteri piromelitici si procedeu de obtinere a acestora*, RO 113851, 30 nov. **1998**
- [235] Shankwalkar, S., Placek, D., *J. Synth. Lubrication*, vol 2, **1995**, p 121-128
- [236] Minami, I., *Tribology Letters*, 1, **1995**, p 139-146

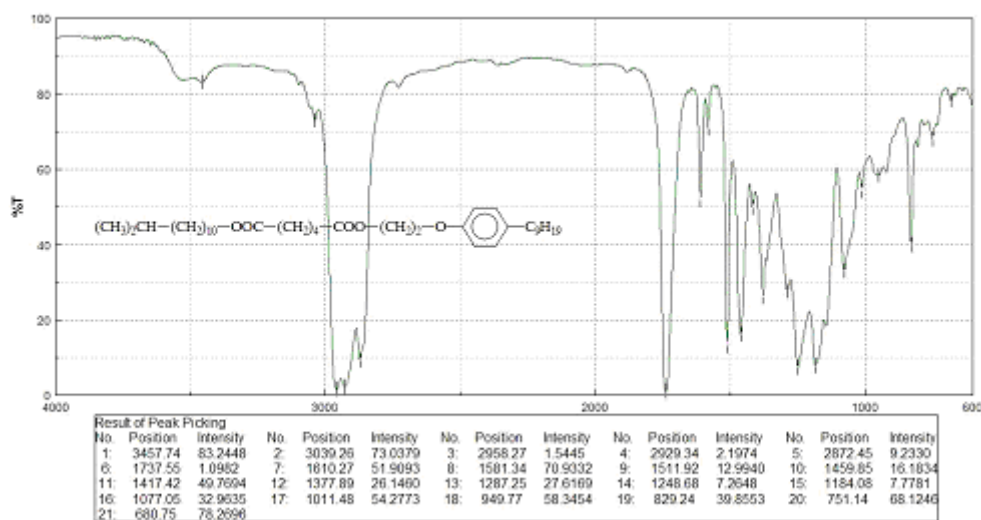
- [237] Mirci, L.E., **Boran, S.**, *Esteri organici de tip fosfat cu structură mixtă și procedeu de obținere a acestora*, RO 118 951, 06 oct. **2000**
- [238] Mirci, L., Herdan, J., Iliu, Gh., Proc. VII th Internat. Symp. Intertribo., Slovakia, *Phosphate esters with a complex structure of an alkyl-aryl type considered as base oils*, 27-30 April **1999**, Proc. p 215-218
- [239] Mirci, L.E., **Boran, S.**, *Esteri citrici micști cu structură complexă și procedeu de obținere a acestora*, RO 120 634, 30 mai **2006**
- [240] Mirci, L.E., **Boran, S.**, *Esteri citrici asimetrici și simetrici cu structură complexă*, RO 116 961, 30 iulie **2001**
- [241] Mirci, L.E., **Boran, S.**, *Esteri ftalici micști și procedeu de obținere*, RO 121 112, 29 dec. **2006**
- [242] Mirci, L.E., **Boran, S.**, *Lubrifianti polifuncționali de tip esteri sebacici*, RO 121 340, 18 ian. **2007**
- [243] L.Mirci, **S.Boran**, *Plastifianti și lubrifianti de tip esteri adipici cu structură complexă*, a XXIX Conf. Națională de Chimie 04-06 Oct., Olchim Rm. Vâlcea, prog. p. 20. Rezumate CS III – 15, **2006**
- [244] Mirci, L., Țerescu (căș. **Boran**), S., *Plastifianti pentru PVC in clasa trimelitică. I Esteri micști – serii normale*, Rev. Mat. Plast. vol. 34, nr. 2, p 97-104, **1997**
- [245] Li, J., Jiang, B., Sun, J., Zhang, D., Xiangjiao Gongye, 39, nr. 11, **1992**, p 658, cf CA, 120, 1994, 166530u
- [246] Mătieș M., Coșeriu C., Mat. Plast., 22, nr. 1, p 46, **1985**
- [247] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Mătieș, M., *Lubrifianti pentru procesarea polimerilor în clasa fosfaților organici*, Rev. Mat. Plast., 38, nr. 1, p 52-60, **2001**
- [248] Mirci, L.E, Țerescu (căș. **Boran**), S., *Plastifianti pentru PVC in clasa trimelitică. II Esteri micști – serii ramificate*, Rev. Mat. Plast., 34, nr. 3 – 4, p 172-179, **1997**
- [249] Mirci, L.E, Țerescu (căș. **Boran**), S., *Plastifianti pentru PVC in clasa piromelitică. I Esteri micști*, Rev. Mat. Plast., 35, nr. 1, p 29-36, **1998**
- [250] Mirci, L.E, Țerescu (căș. **Boran**), S., *Esteri citrici cu structură complexă și proprietăți de ajutor de procesare a polimerilor*, Rev. Mat. Plast., 41, nr. 4, p 231-239, **2004**
- [251] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Herdan, J., 12th Intern. Colloq. Tribology, Stuttgart, Osfildern, Germania, *New synthetic ester type base oils with biodegradability potential*, progr. p 30, Papers I, p 135-142, 11 – 13 ian. **2000**
- [252] Colthup, N.B., Daly, L.D., Wiberley, S.E., *Introduction in Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 254, **1964**
- [253] Silverstein, R.M., Bassler, C.G., Morrell, T.C., *Spectrometric Identification of organic Compounds*, fifth edition, J. Wiley&Sons Inc., **1995**
- [254] Hattori, K., Sajiki, H., Hirota, K., *Tetrahedron*, vol. 56, p 8433 – 8441, **2000**
- [255] Shiina, I., Kawakita, Y., *Tetrahedron*, vol. 44, p 1951-1955, 24 February **2002**
- [256] Mirci, L.E, *Procedeu de etoxilare a unor bisfenoli*, RO 103 075, 10 iunie **1992**
- [257] Mirci, L.E, Țerescu (căș. **Boran**), S., Istrățucă, G., *Plastifianti pentru PVC in clasa piromelitică. II Esteri micști superiori*, Rev. Mat. Plast. vol. 36, nr. 1, p 13-20, **1999**
- [258] Mirci, L.E, **Boran, S.**, *Plastifianti pentru PVC in clasa citrică*, Rev. Mat. Plast. vol. 37, nr. 3, p 145-153, **2000**

- [259] Mirci, L.E, **Boran, S.**, *Noi ajutători de procesare a polimerilor în clasa ftalică*, Rev. Mat. Plast. vol. 42, nr. 1, p 47-59, **2005**
- [260] Mirci, L.E, **Boran, S.**, *Plastifianți și lubrifianți polifuncționali de tip sebacați*, Rev. Mat. Plast. vol. 42, nr. 2, p 124-132, **2005**
- [261] Mirci, L.E, **Boran, S.**, *Plastifianți și lubrifianți de tip esteri adipici cu structură complexă*, Rev. Mat. Plast. vol. 44, nr. 4, p 383-392, **2007**
- [262] Mirci, L.E, **Boran, S.**, 6th Pacific Polymer Conf. Guangzhou, China, *New pyromellitic esters with high aromatic content and a mixed structure considered as PVC plasticizers*, vol. Syn. p 543, 7-11 dec. **1999**
- [263] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Herdan, J., ITC-Nagasaki 2000, Japonia, Intern. Tribol. Conf., *Phosphate esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids*, vol. II, p 1317-1321, 29 Oct. - 2 Nov. **2000**
- [264] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Luca, P., Boiangiu, V., 2nd World Tribology Congress, WTC, Viena, Austria, *New citric esters with aromatic content and a complex structure considered as tribological fluids; low aliphatic esters*, vol. Syn., p 238, 3-7 sept. **2001**
- [265] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Luca, P., Boiangiu, V., 13th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germania, *New citric esters with aromatic content and a complex structure considered as tribological fluids; high aliphatic esters*, vol I, p 267-272, 15-17 ian. **2002**
- [266] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Luca, P., Boiangiu, V., Smart Surfaces in Tribology: Advanced Additives and Structured Coatings, Zurich, Switzerland, *New mixed esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids (I, larger aliphatic alcohols)*, vol. p 13, 10-12 sept. **2003**
- [267] Mirci, L.E, **Boran, S.**, 8th Pacific Polymer Conference, *New citric esters with a complex structure considered as polymers processing aids*, Bangkok, Tailanda; Abstr. p 131, CD-ROM, 4 pag., 24-27 nov. **2003**
- [268] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Luca, P., Boiangiu, V., 14th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germania, *New mixed esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids (II, shorter aliphatic alcohols)*, vol I, p 511-517, 13-15 ian. **2004**
- [269] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Luca, P., Boiangiu, V., World Tribology Congress III, *Synthetic Lubricants Based on Sebacic Complex Esters*, Washington, DC USA; Prog. pg. 30, CD-ROM, 4 pag., 12-16 sept. **2005**
- [270] Mirci, L.E, **Boran, S.**, Luca, P., Boiangiu, V., 15th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germania, *New Unsymmetrical Complex Diesters of Adipic Acid Considered as Tribological Fluids*, Synopses Synthetic Base Oils p 236; CD-ROM, 8 pag., 17-19 ian. **2006**
- [271] Mirci, L.E, **Boran, S.**, *Diesteri adipici asimetrici și procedeu pentru obținerea acestora*, RO 122.453, 30 iun. **2009**

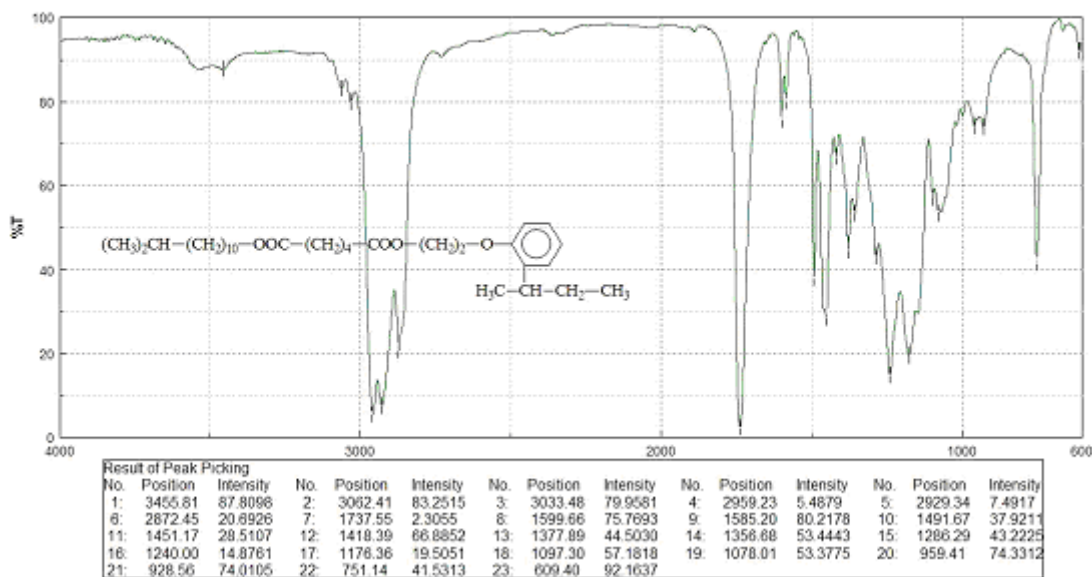
ANEXA 1

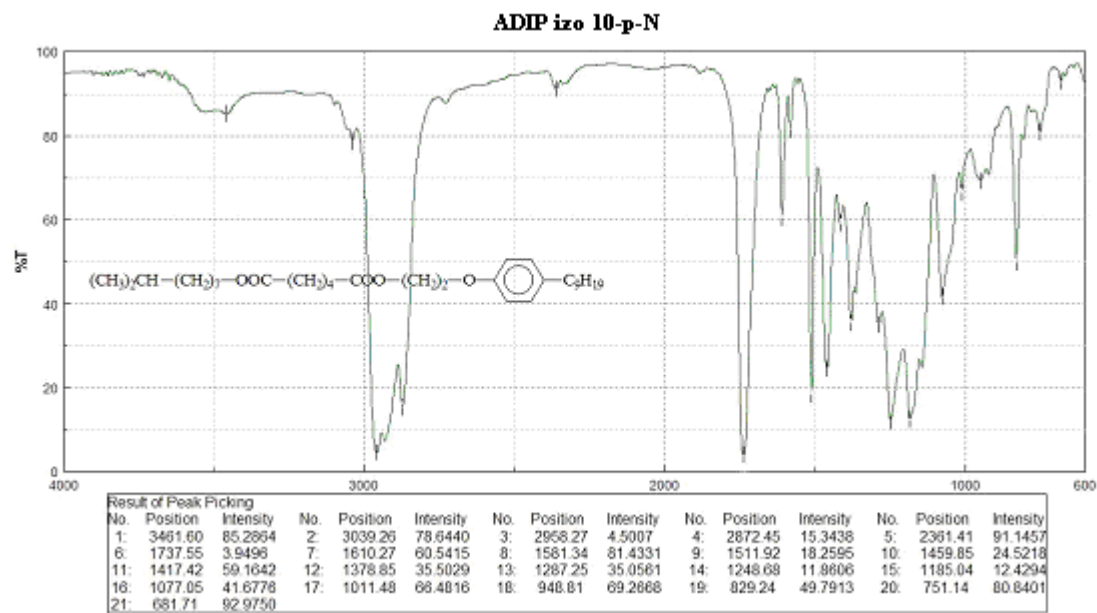
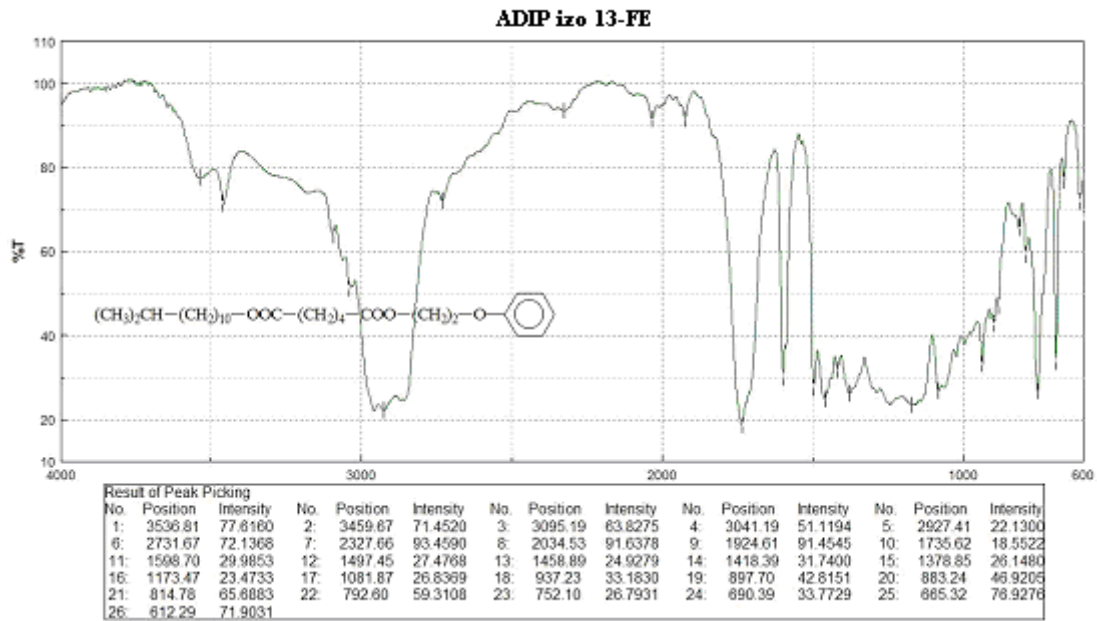
Spectrele IR a compușilor sintetizați

ADIP izo 13-p-N



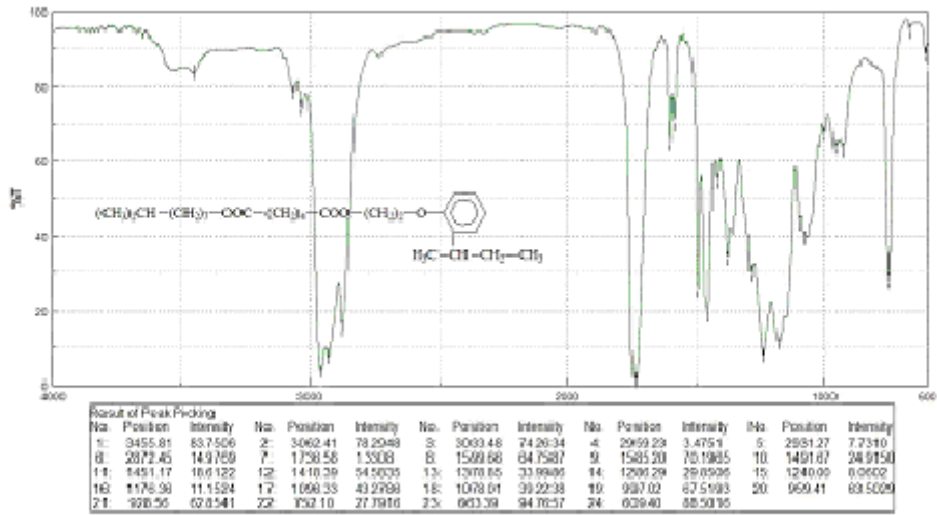
ADIP izo 13-OSECBUT



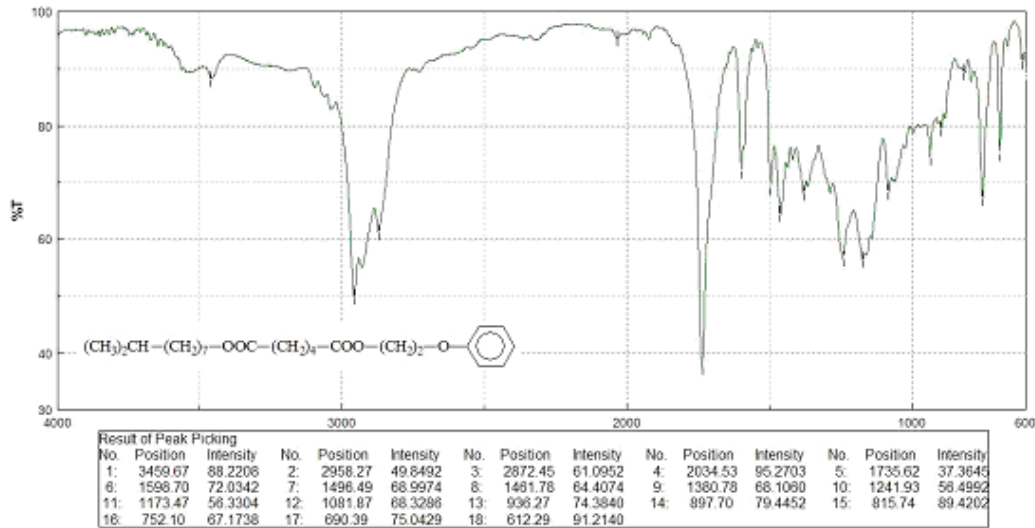


Anexa 1

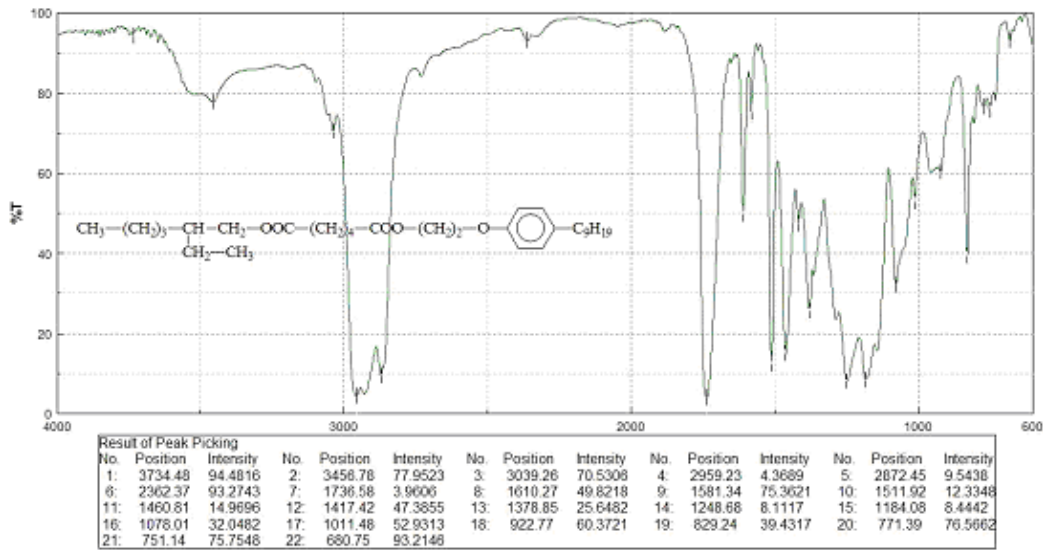
ADIP izo 10-OSECBUT



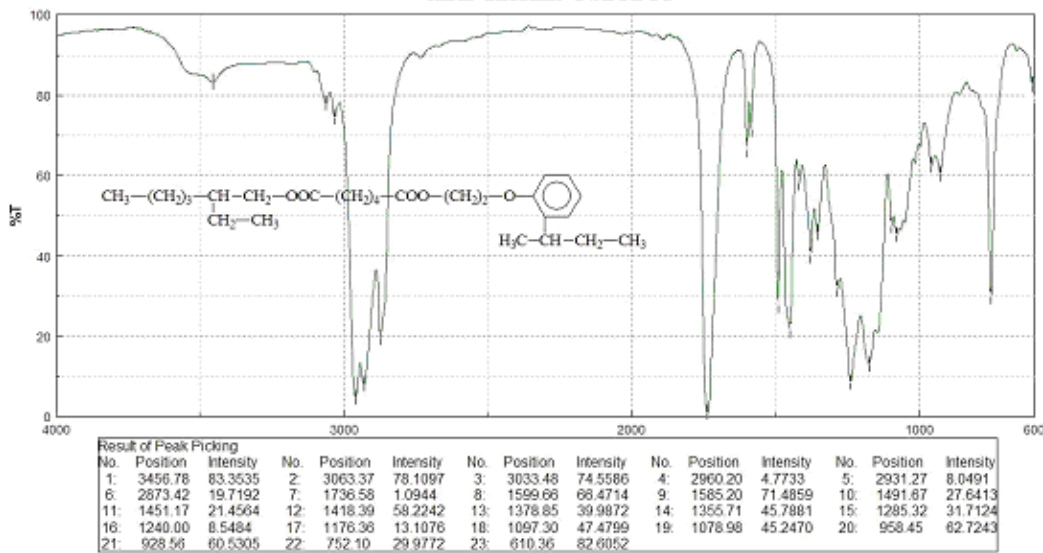
ADIP izo 10-FE

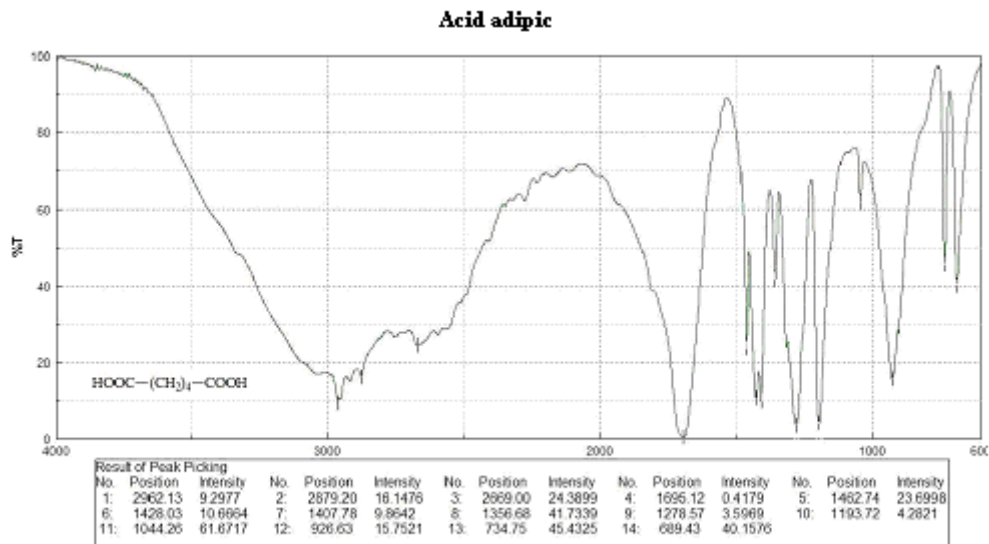
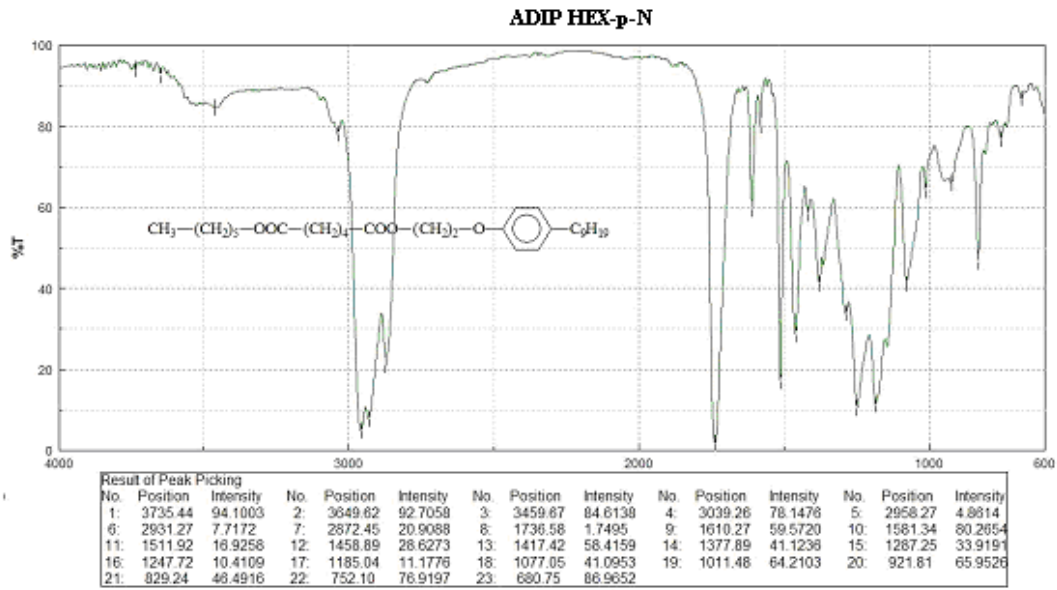


ADIP 2ETHEX-p-N



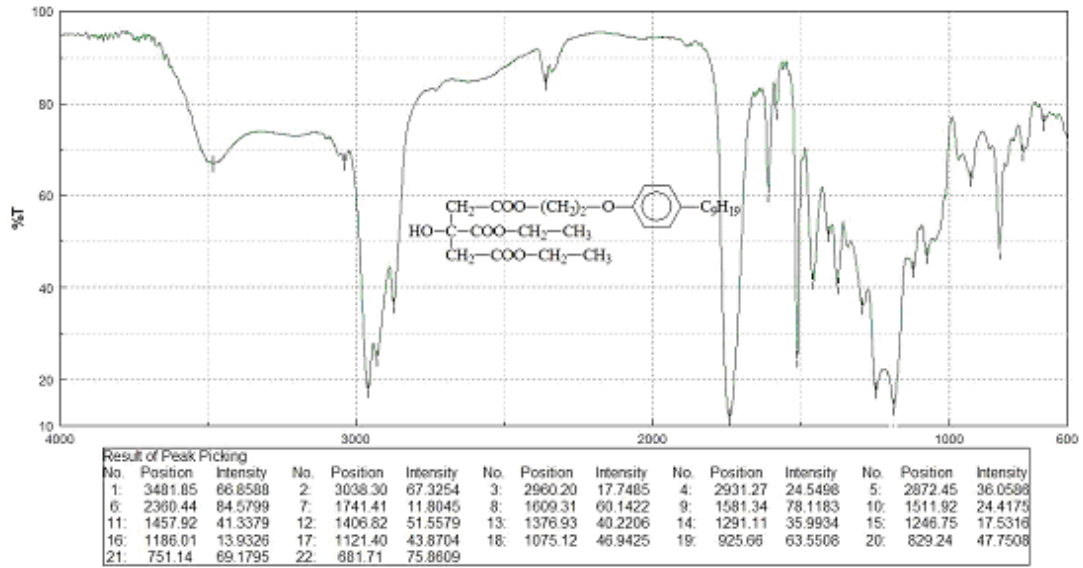
ADIP 2ETHEX-OSECBUT



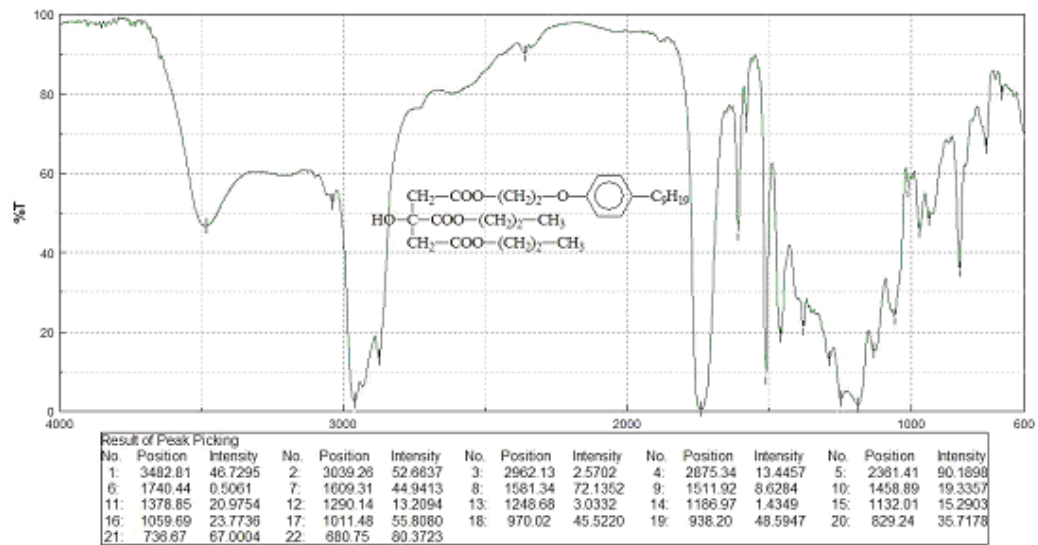


Anexa 1

CITR 2.1

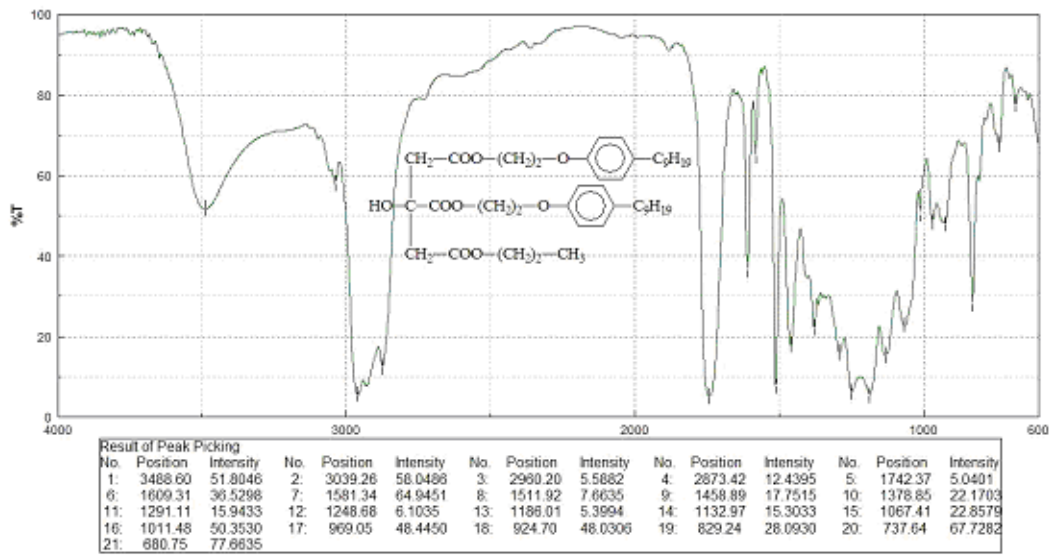


CITR 3.1

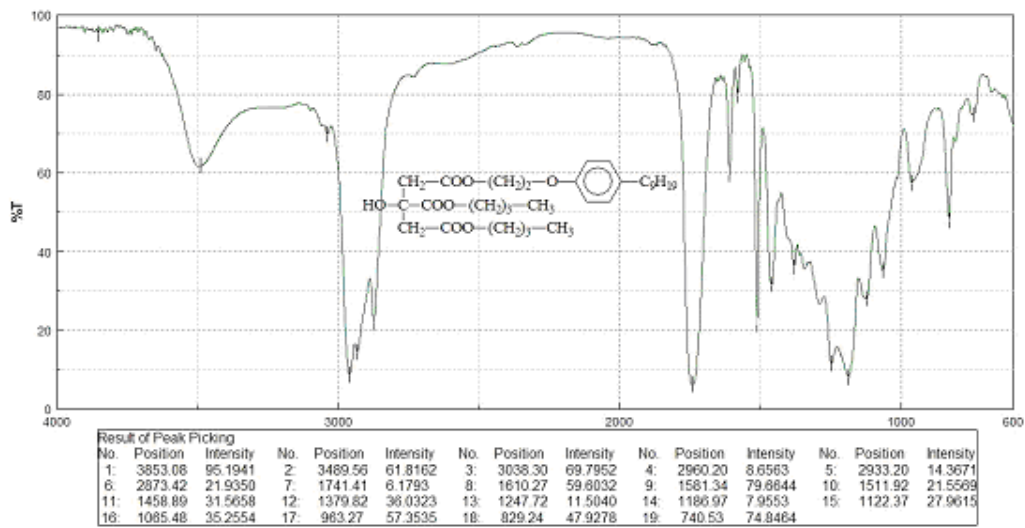


Anexa 1

CIIR 3.2

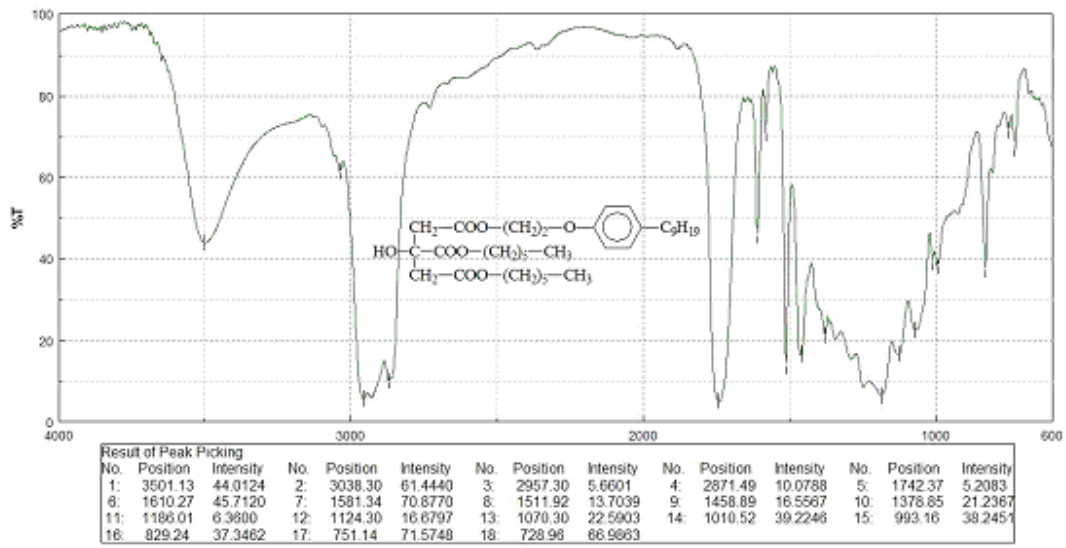


CIIR 4.1

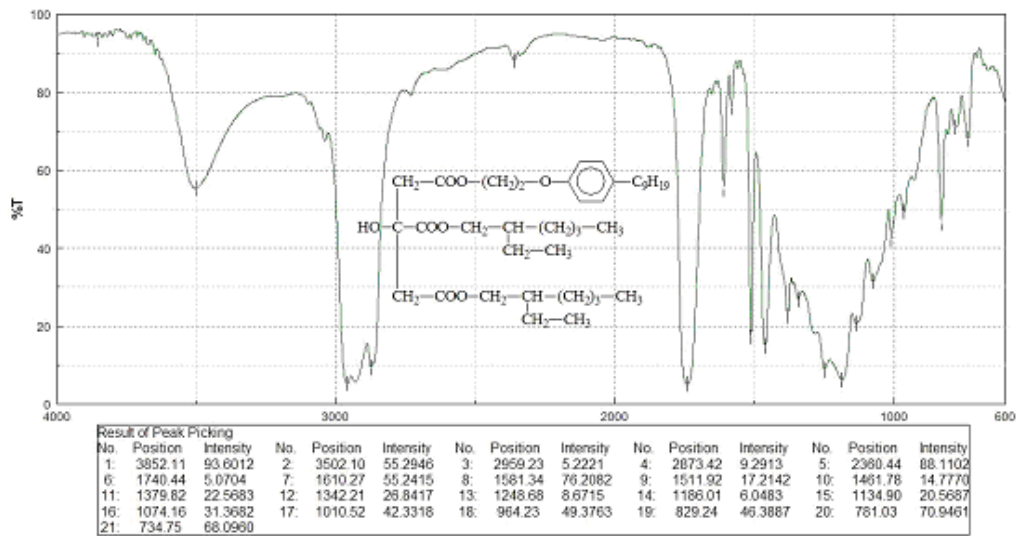


Anexa 1

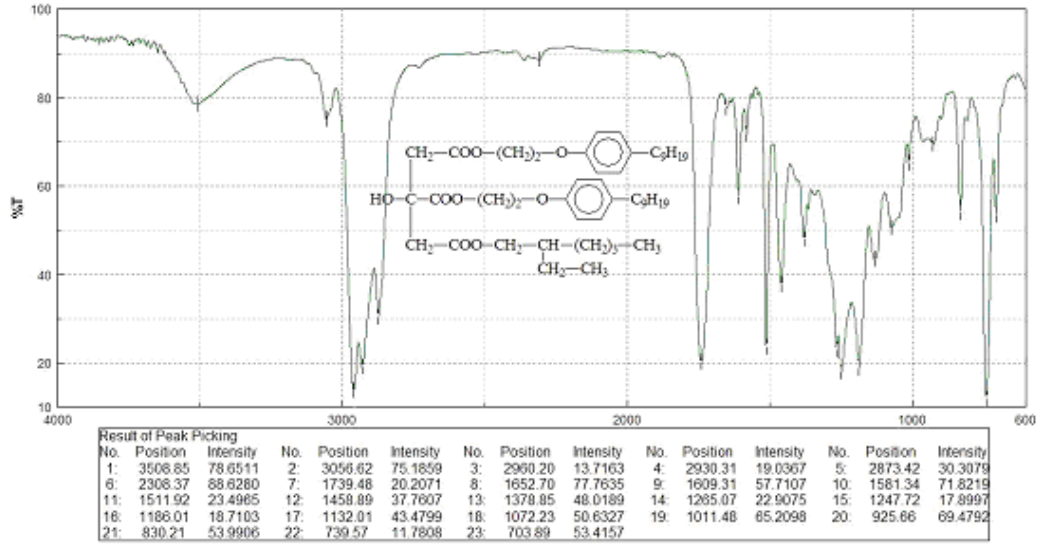
CITR 6.1



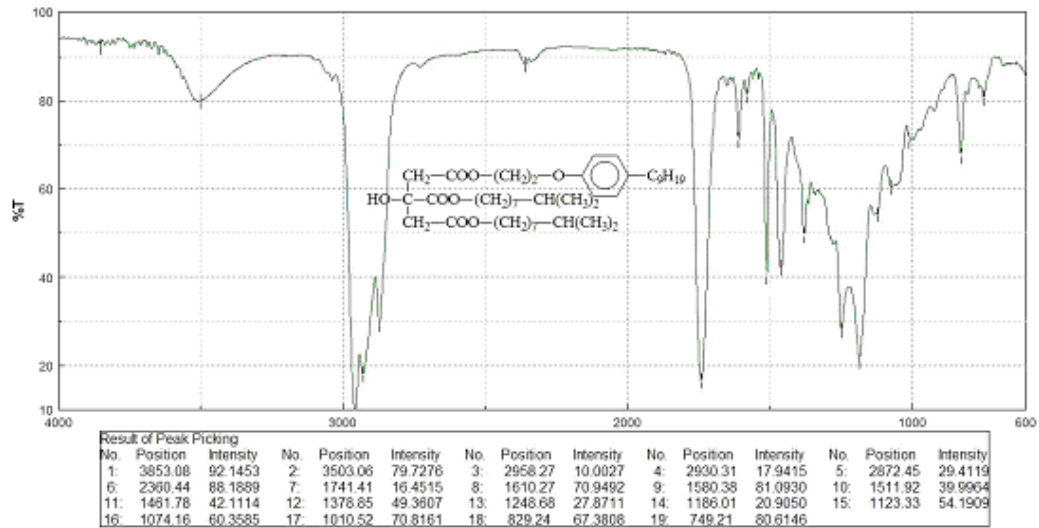
CITR 2-6.1



CITR 2-6.2

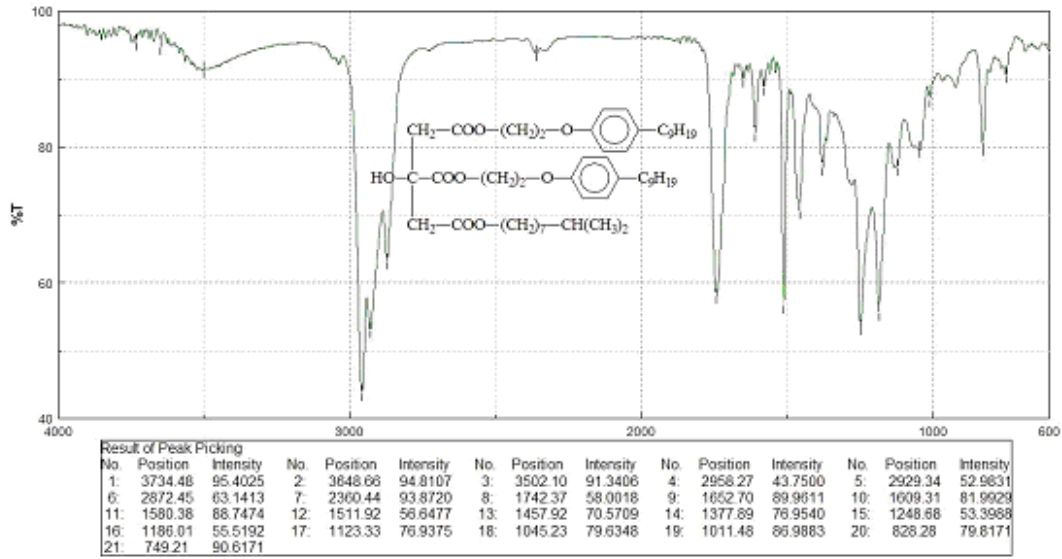


CITR izo 10.1

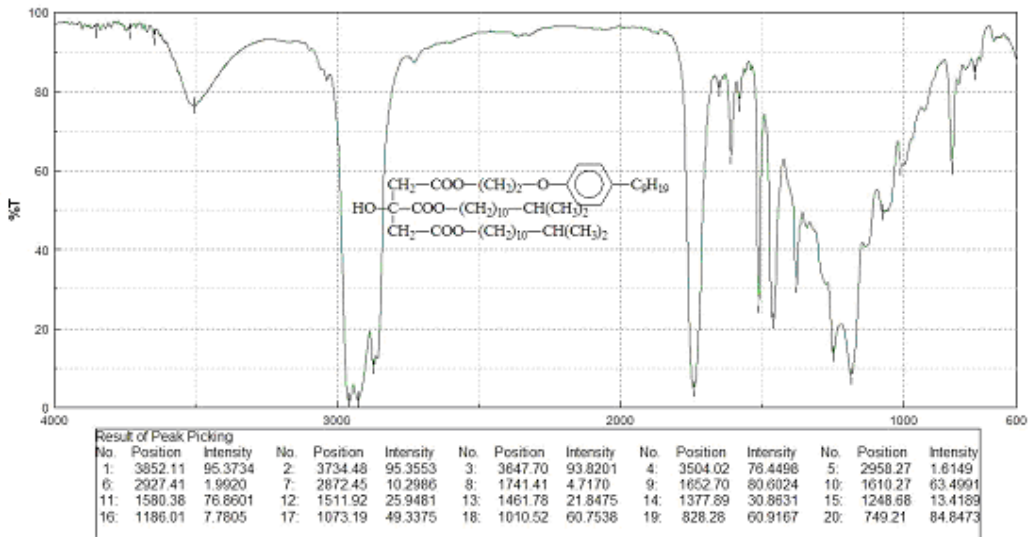


Anexa 1

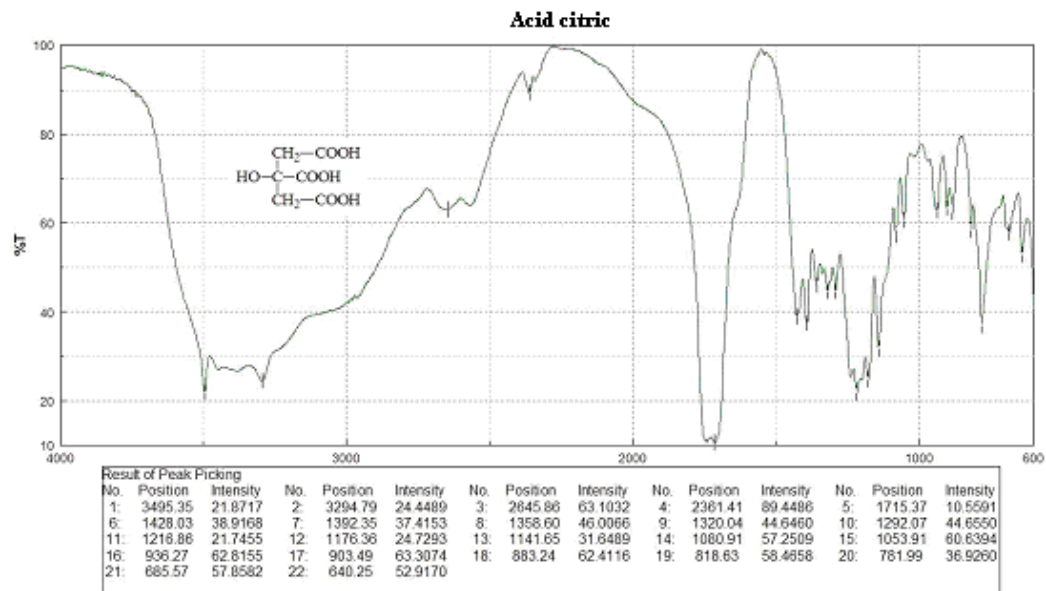
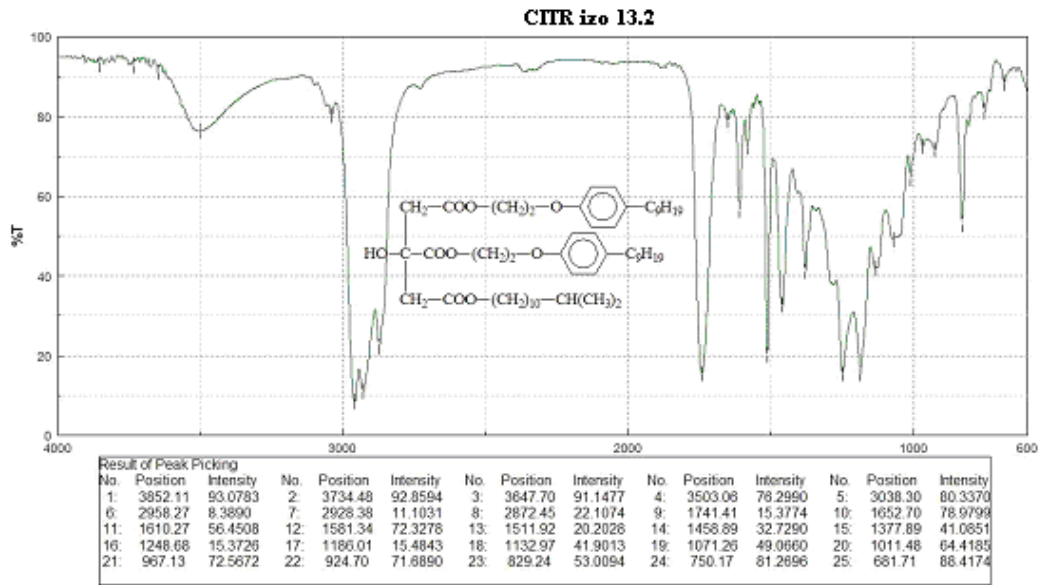
CITR izo 10.2



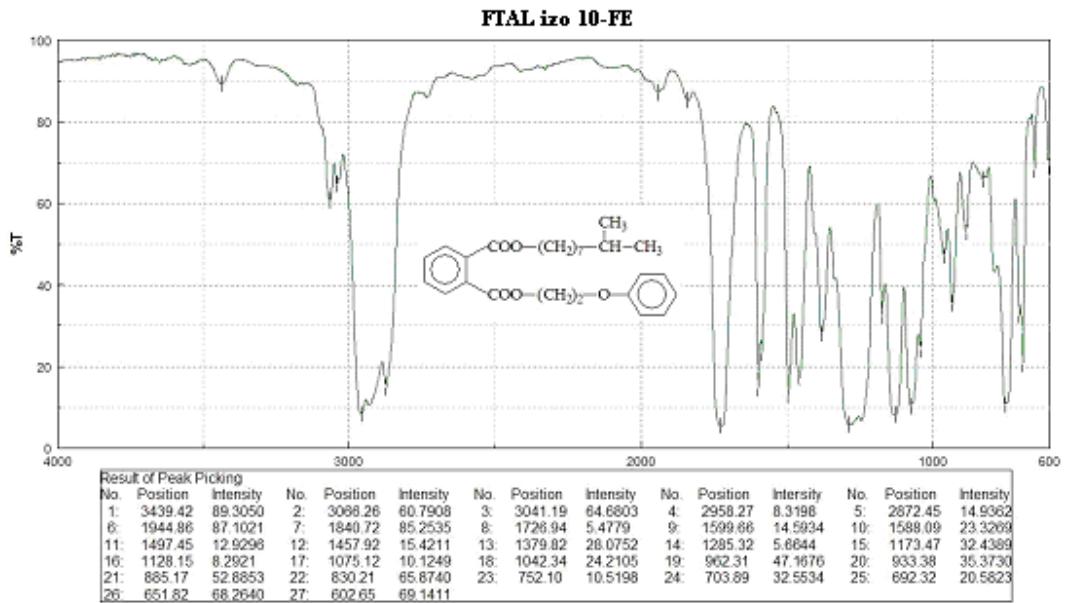
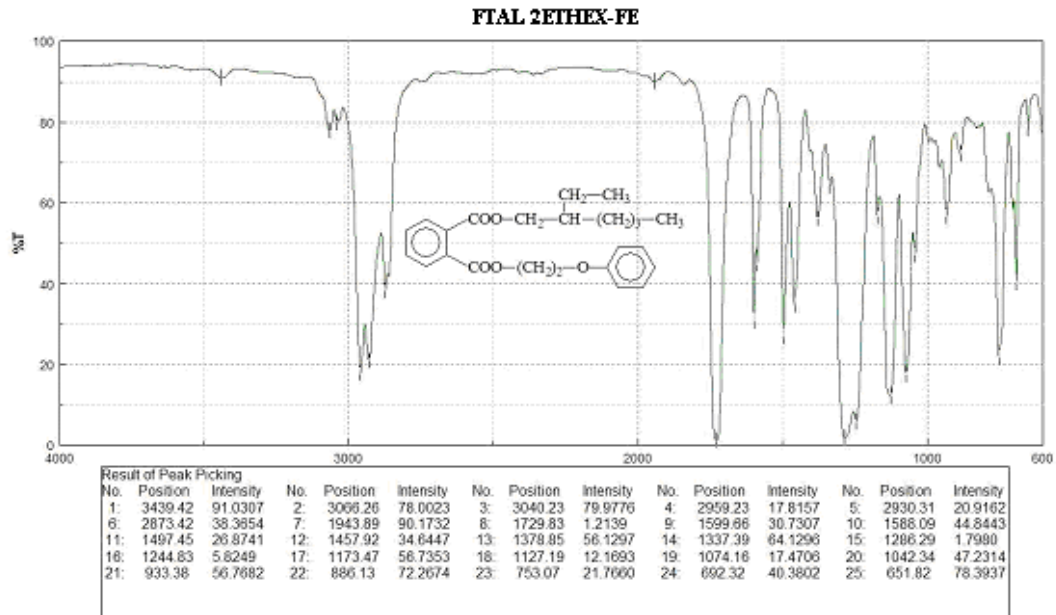
CITR izo 13.1



Anexa 1

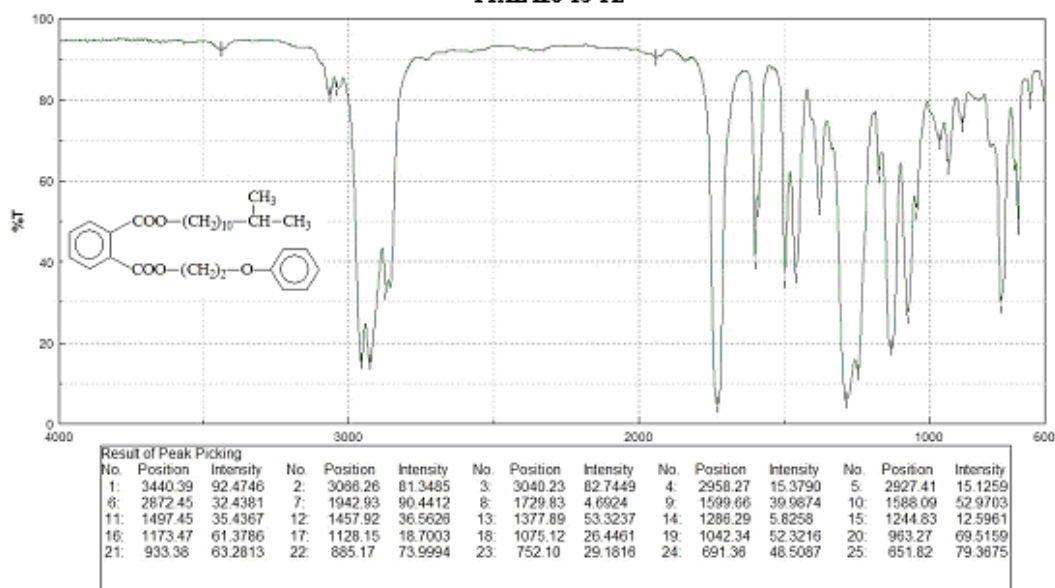


Anexa 1

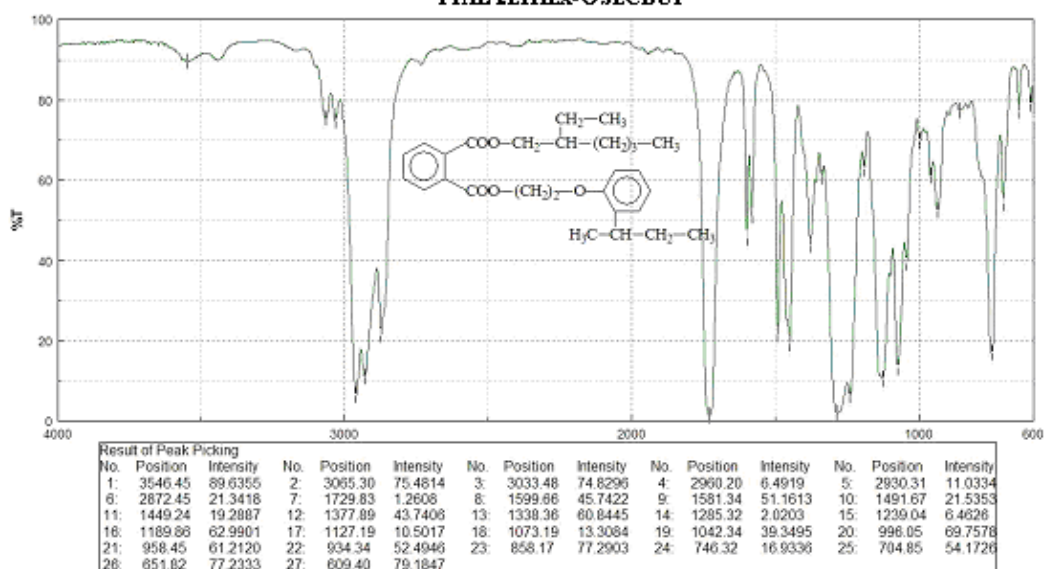


Anexa 1

FTAL izo 13-FE

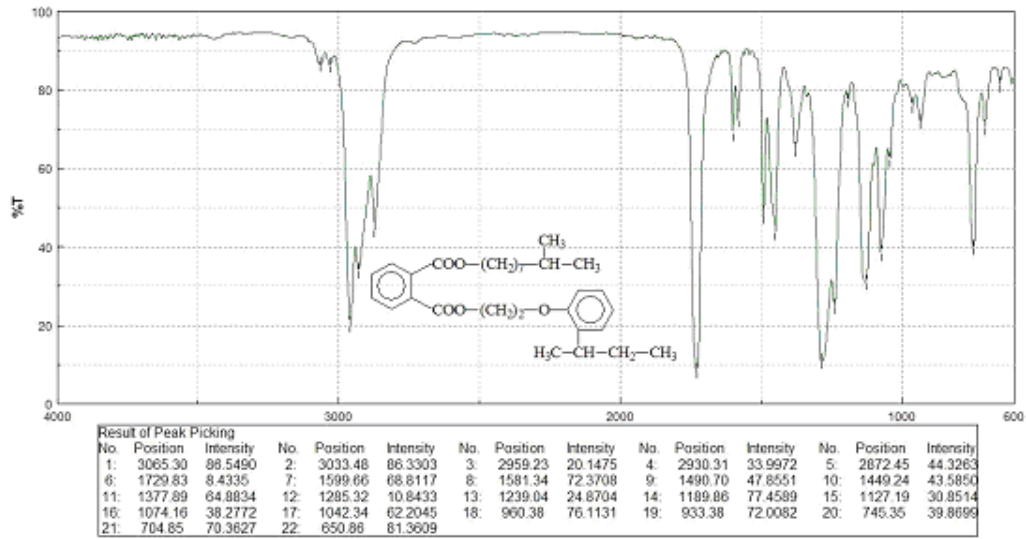


FTAL 2EIHEx-OSECBut

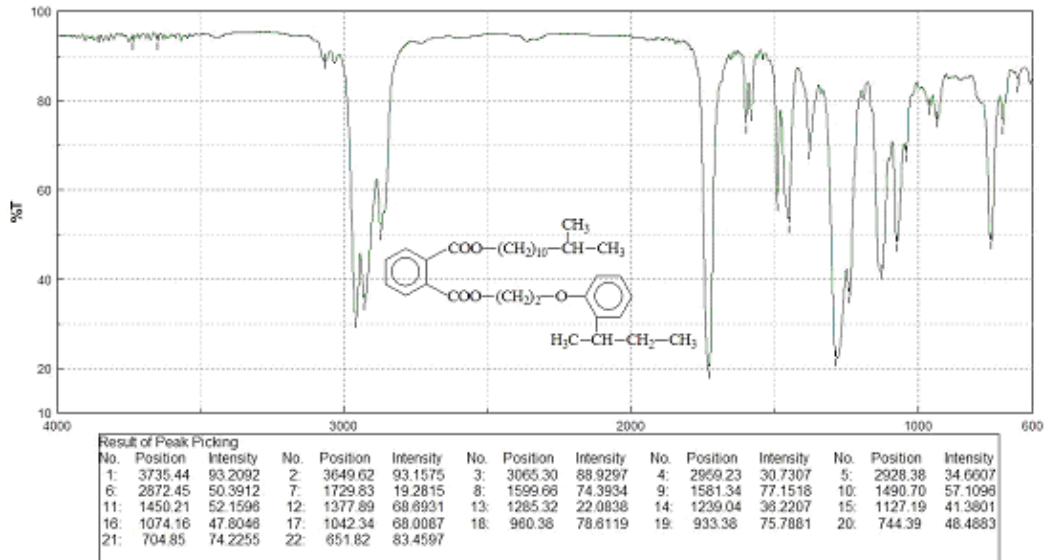


Anexa 1

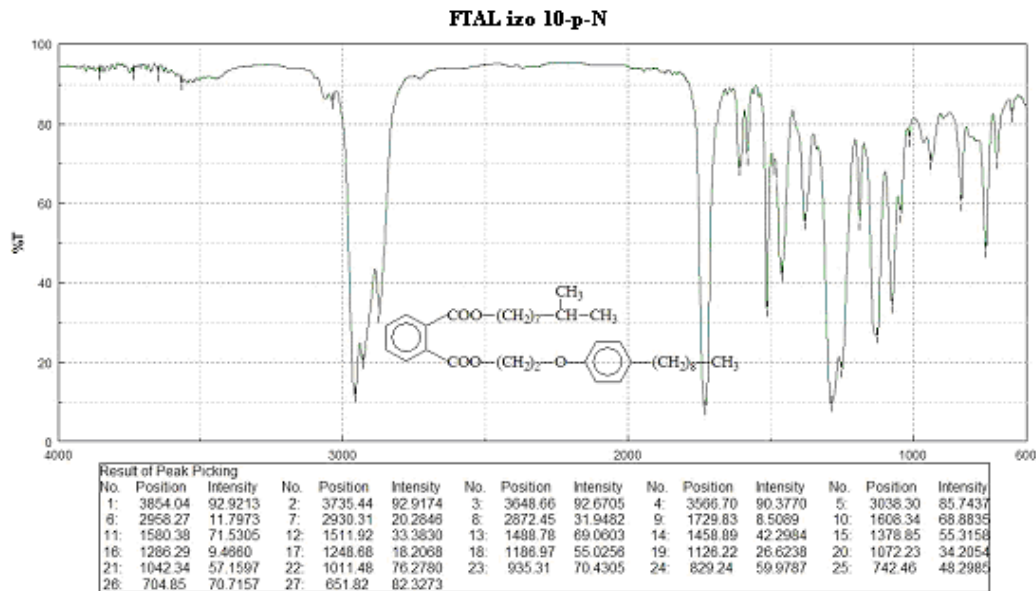
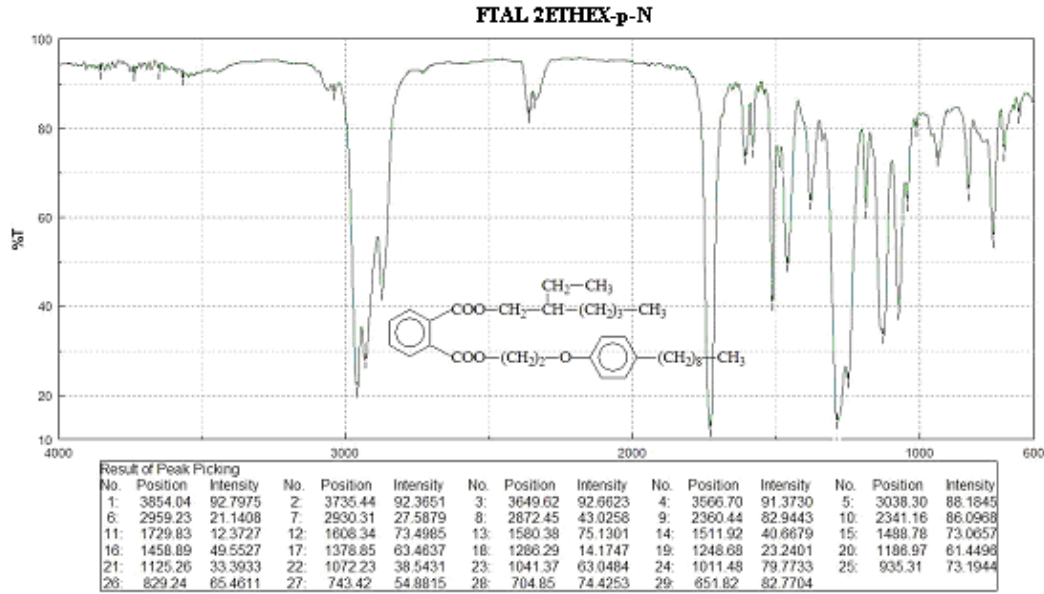
FTAL izo 10-OSECBUT



FTAL izo 13-OSECBUT

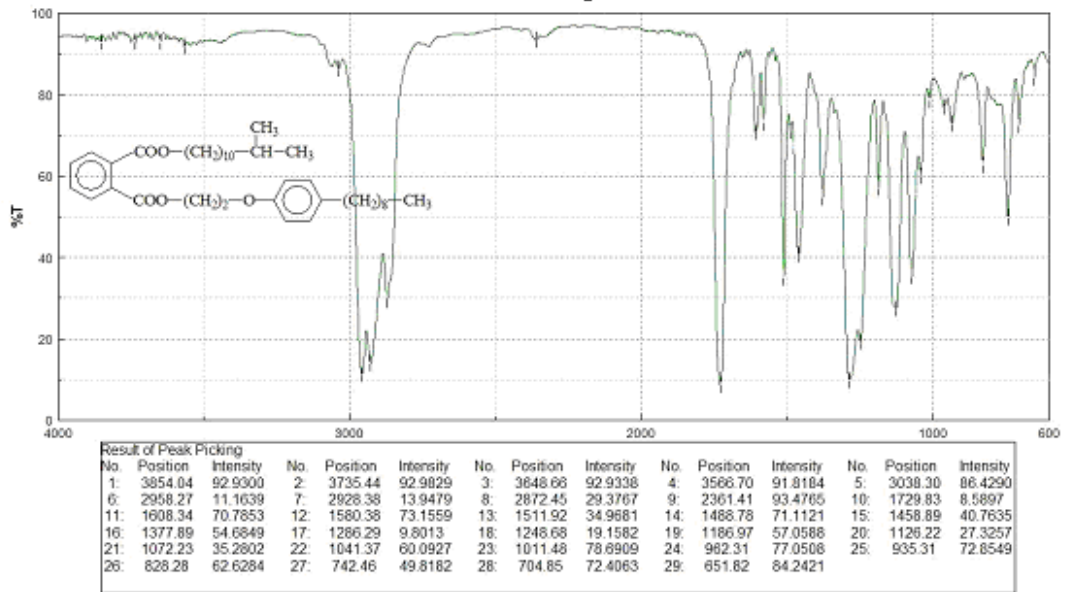


Anexa 1

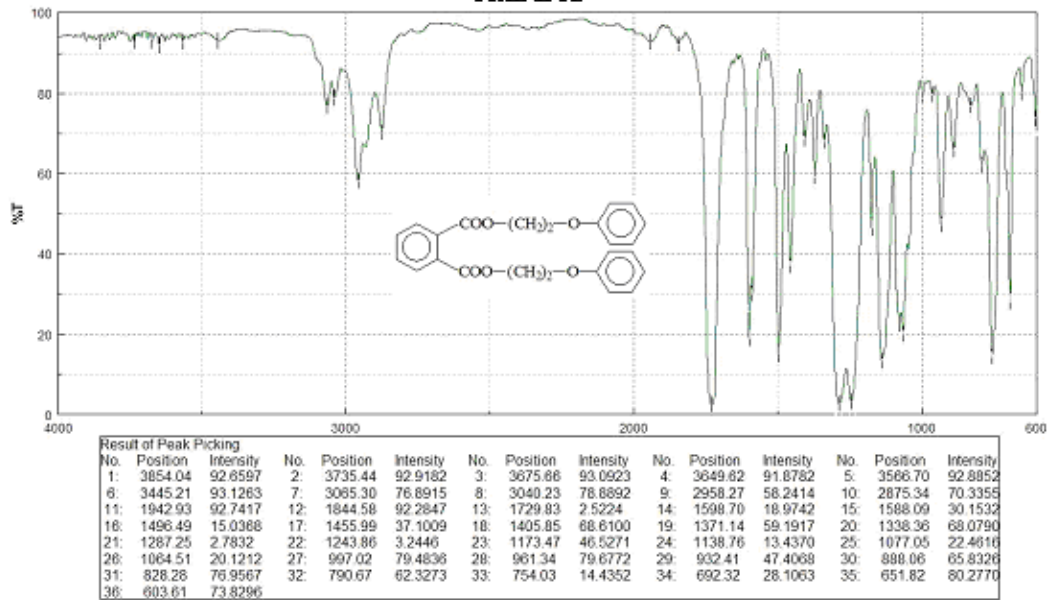


Anexa 1

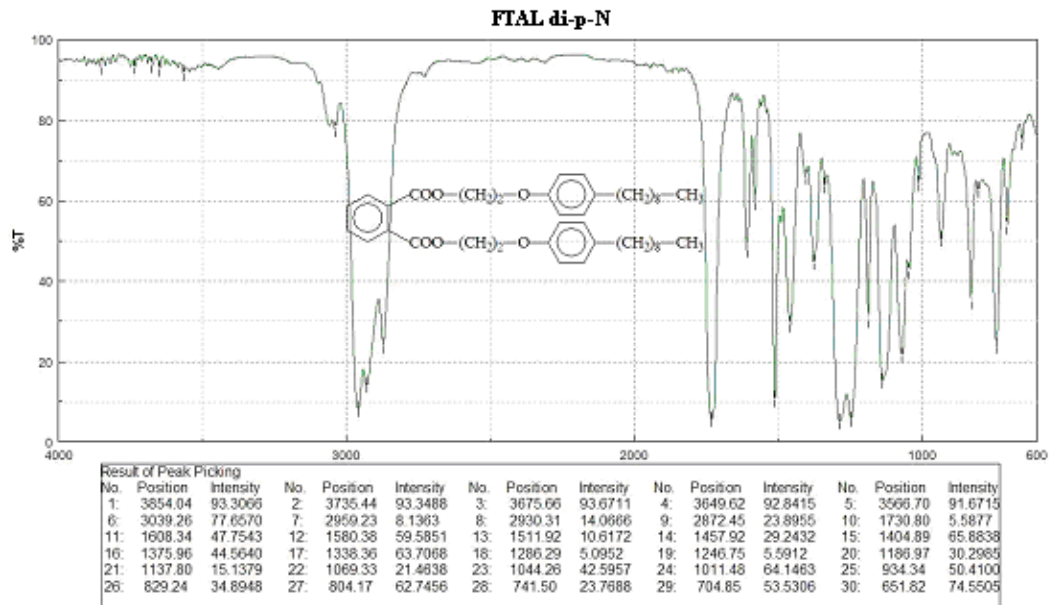
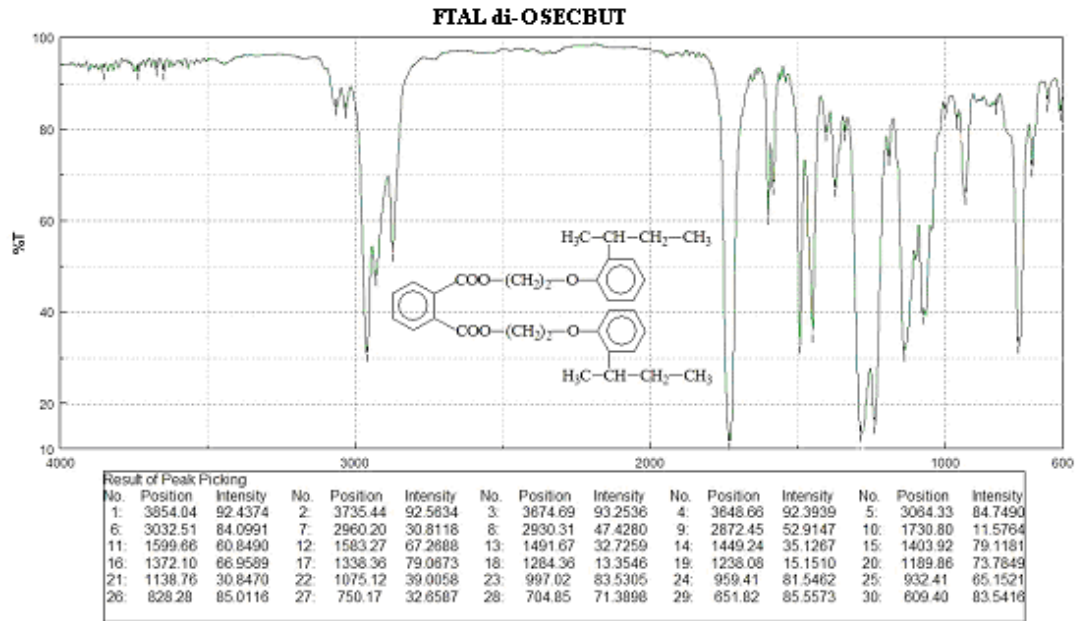
FTAL izo 13-p-N



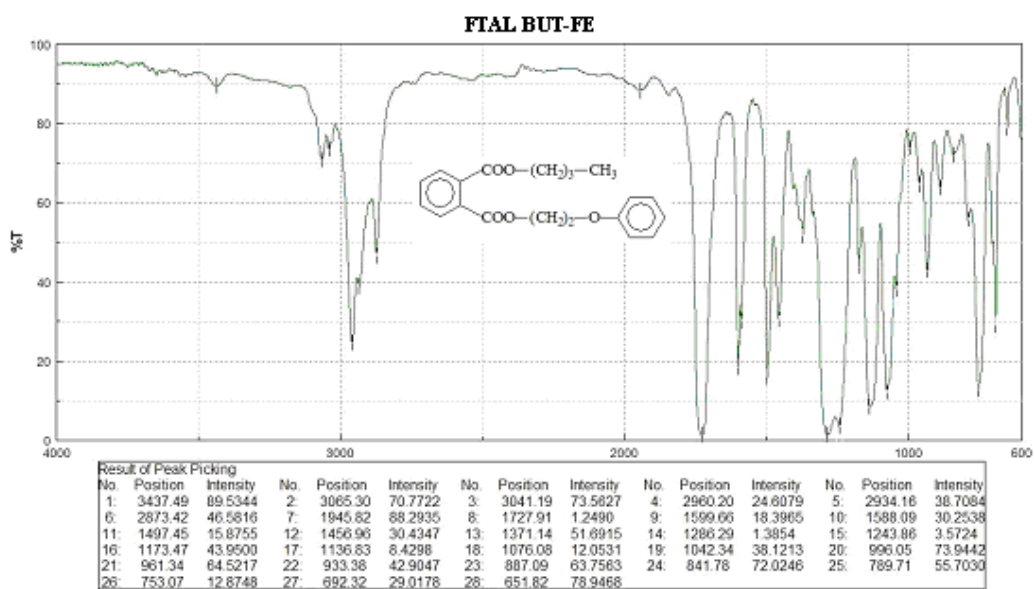
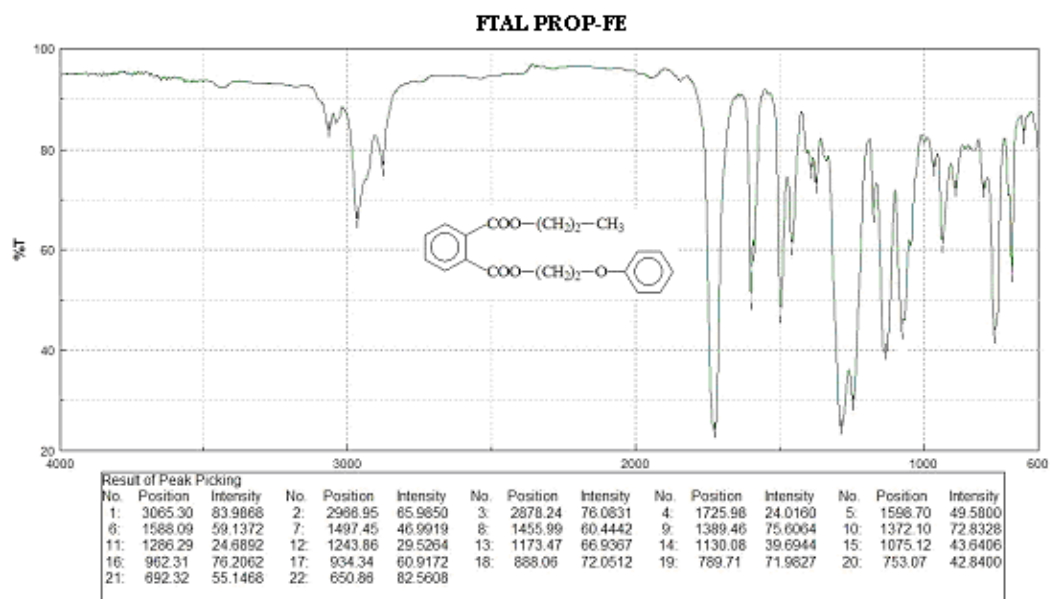
FTAL di-FE



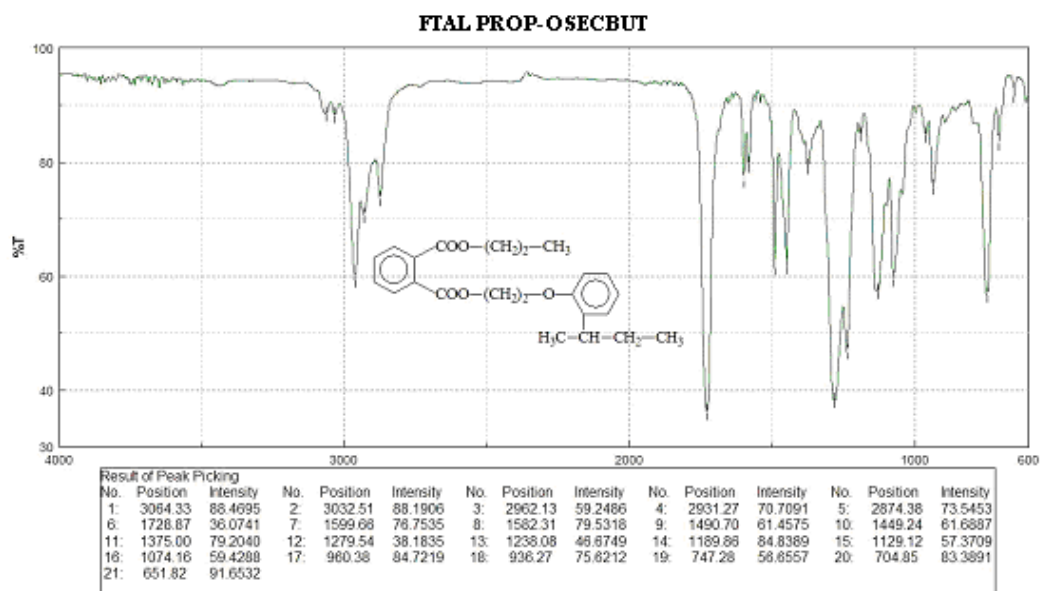
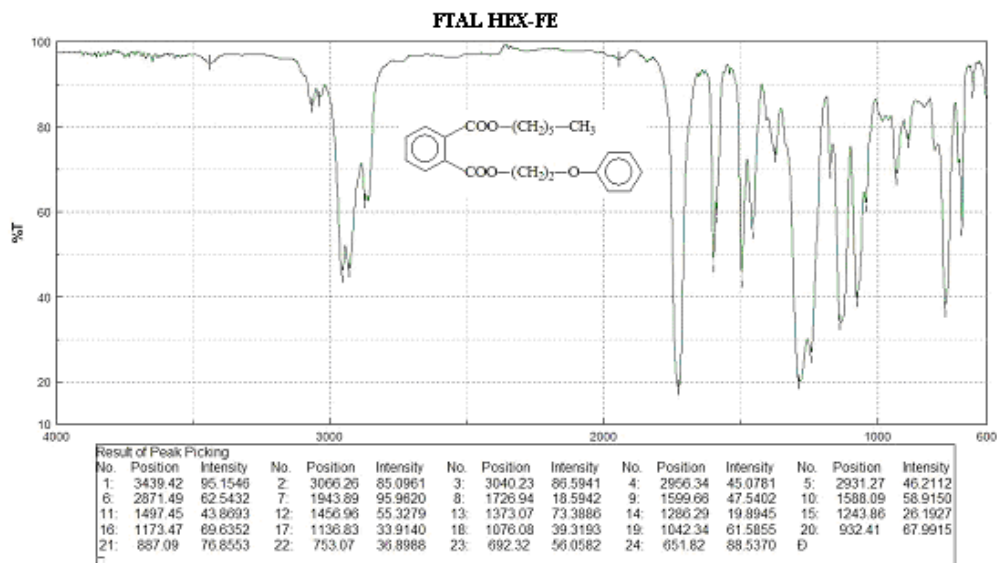
Anexa 1



Anexa 1

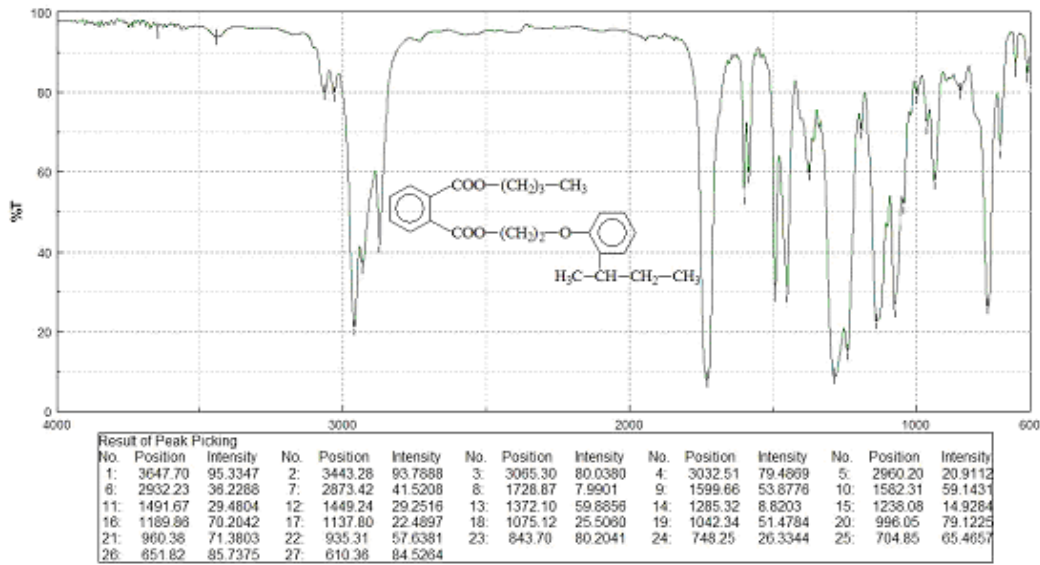


Anexa 1

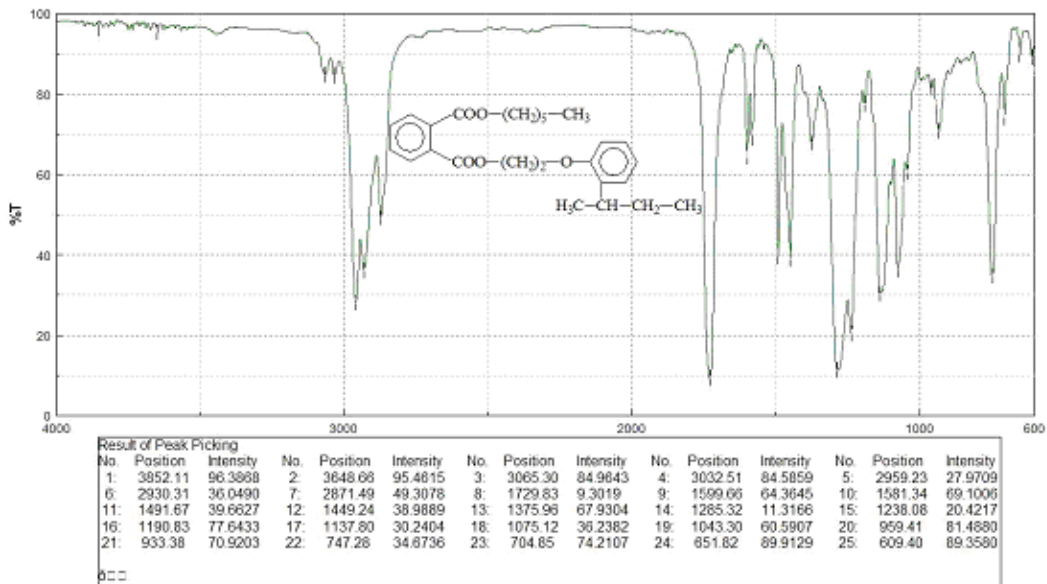


Anexa 1

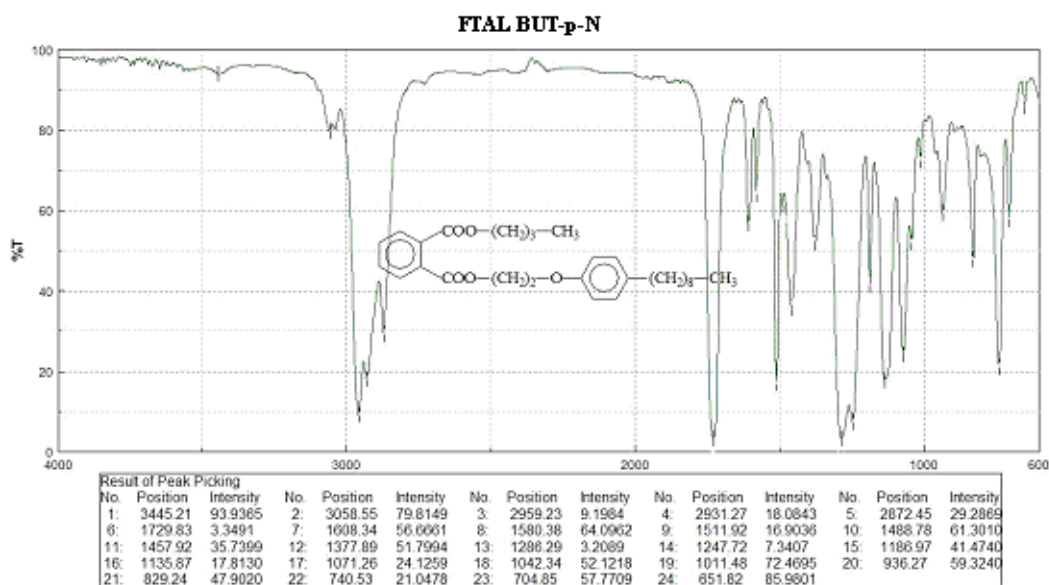
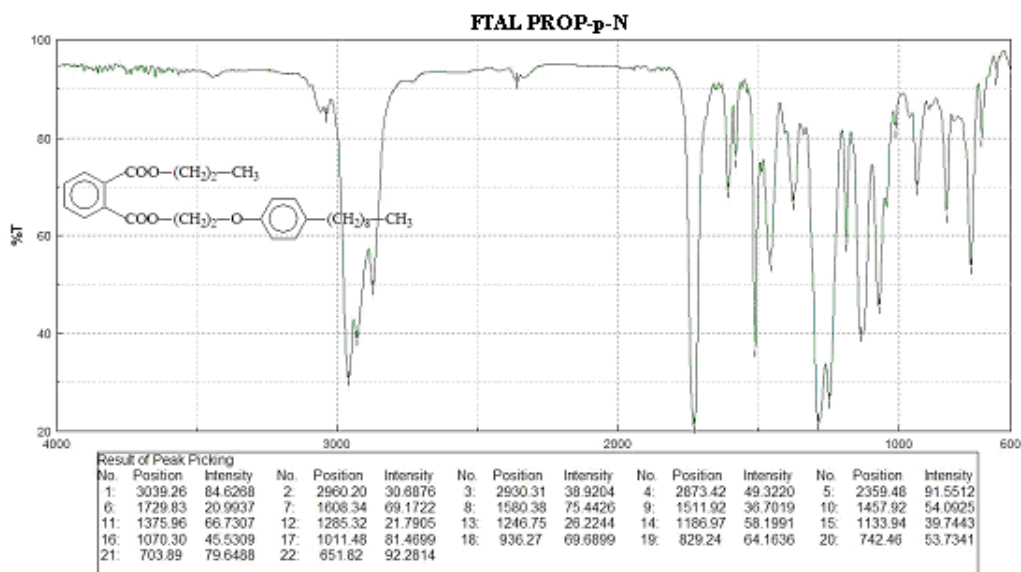
FTAL BUT-OSEC BUT

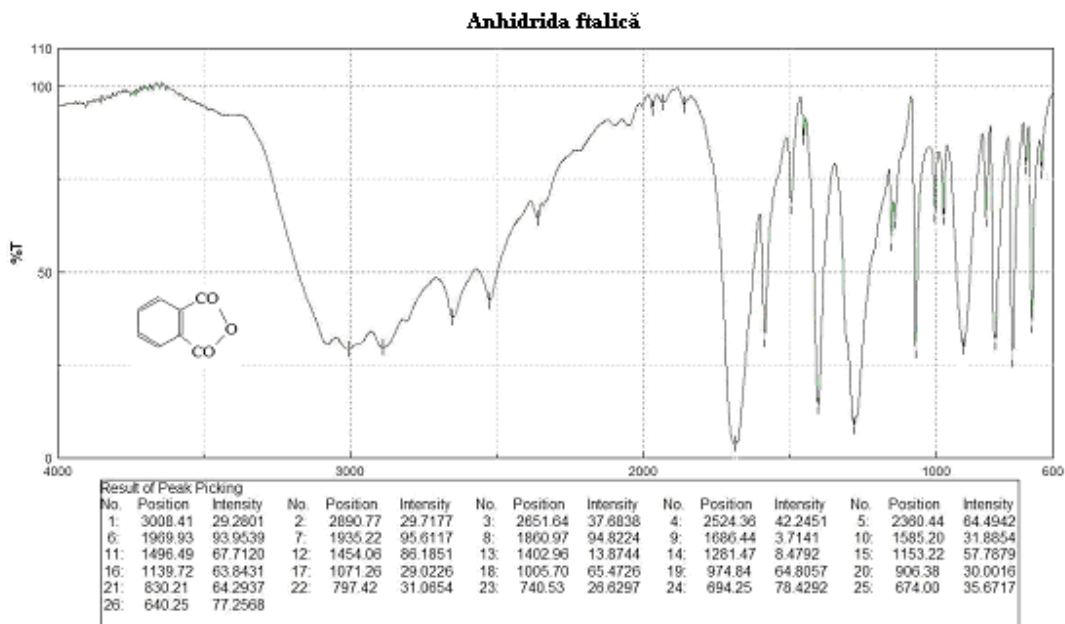
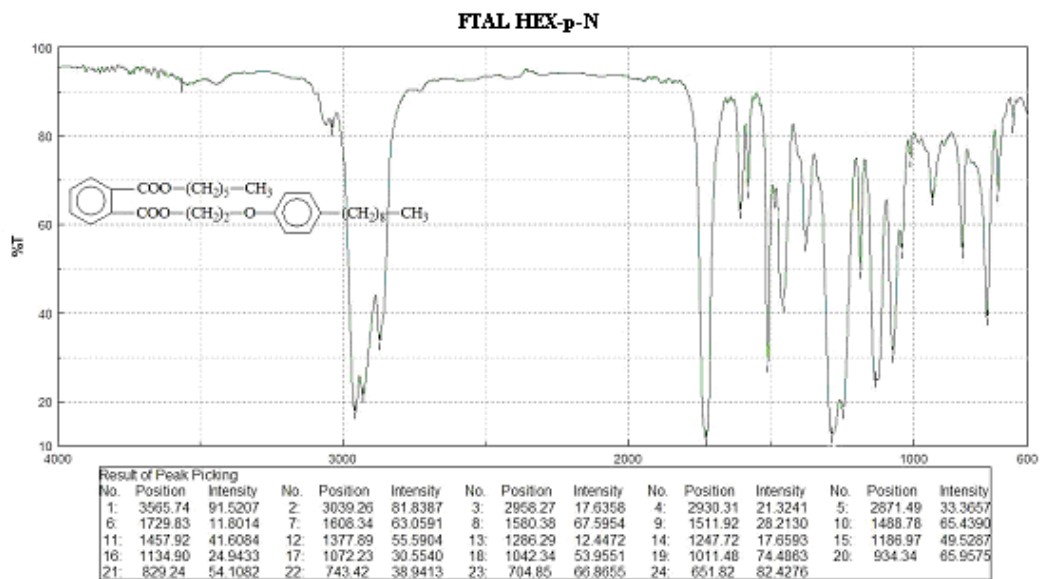


FTAL HEX-OSEC BUT



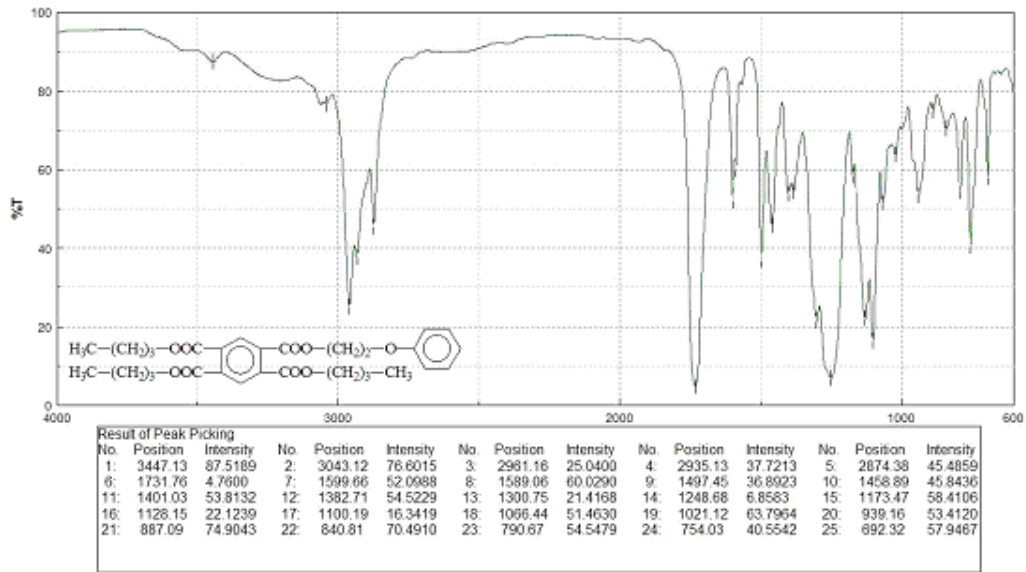
Anexa 1



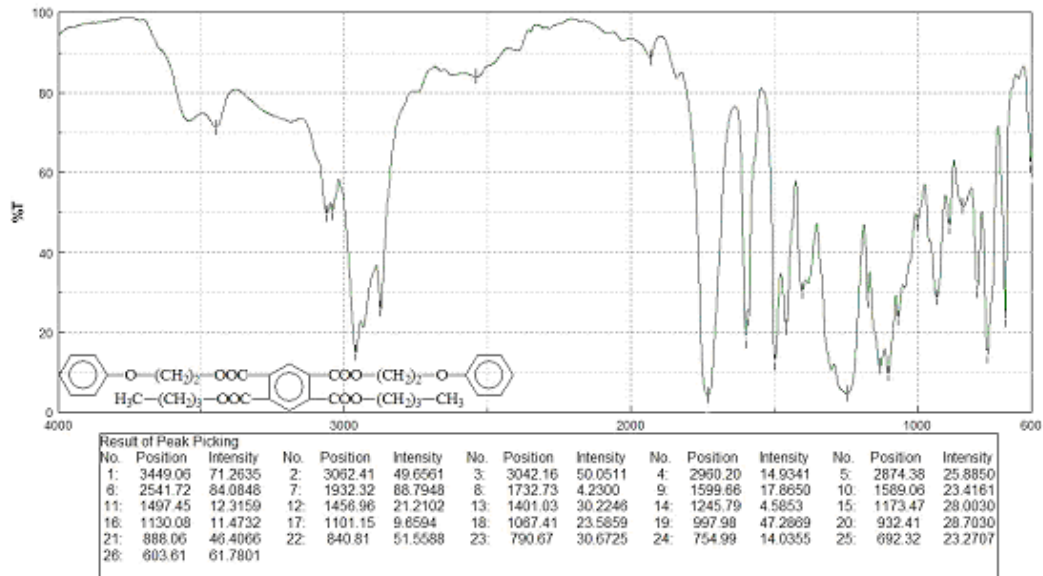


Anexa 1

PIROM 4.13

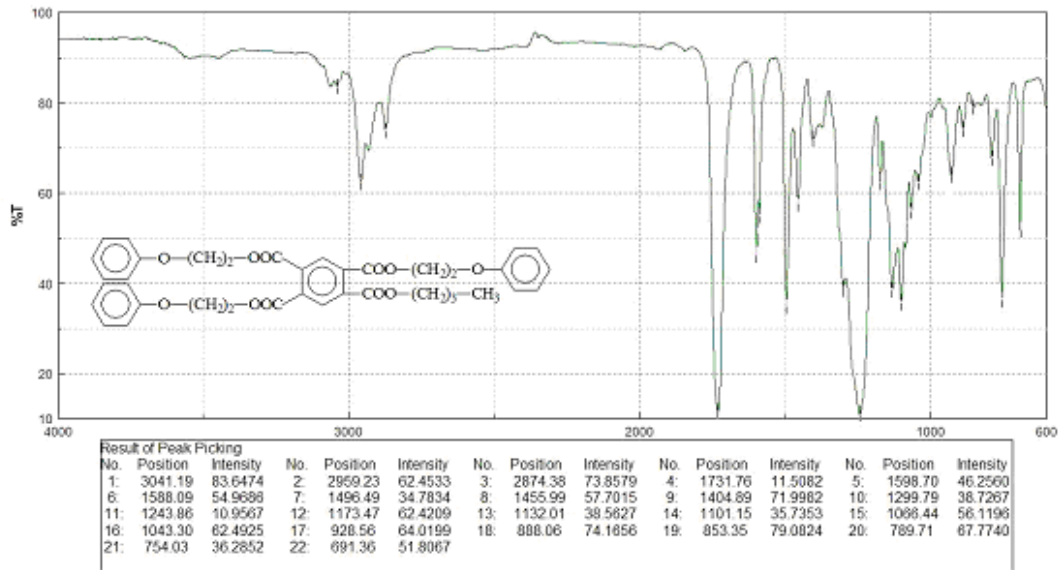


PIROM 4.22

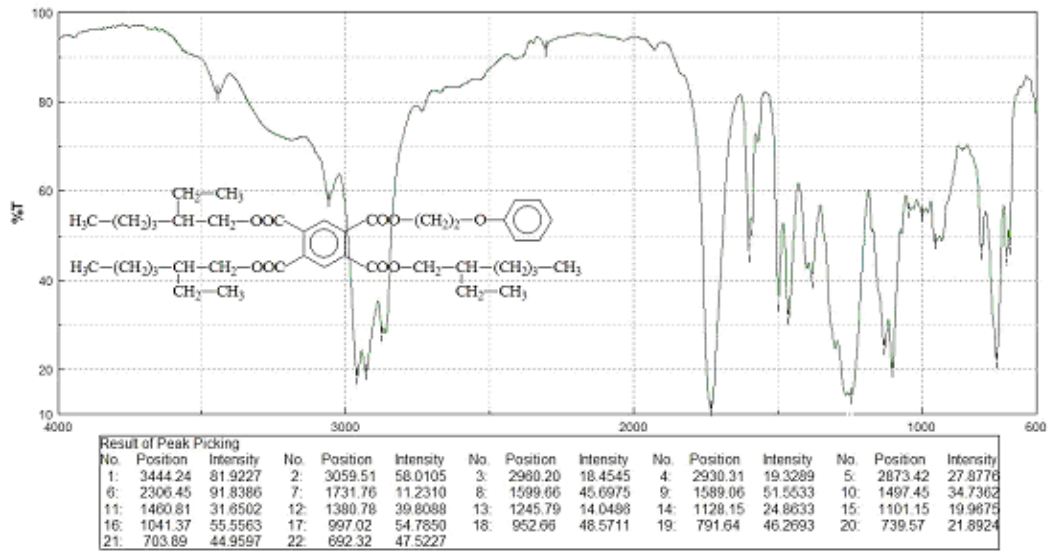


Anexa 1

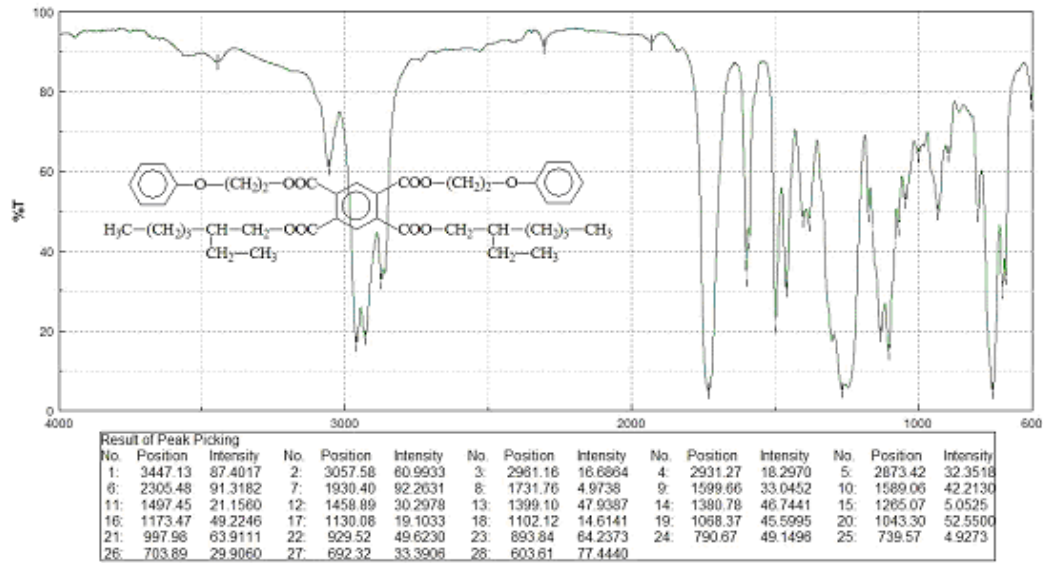
PIROM 4.31



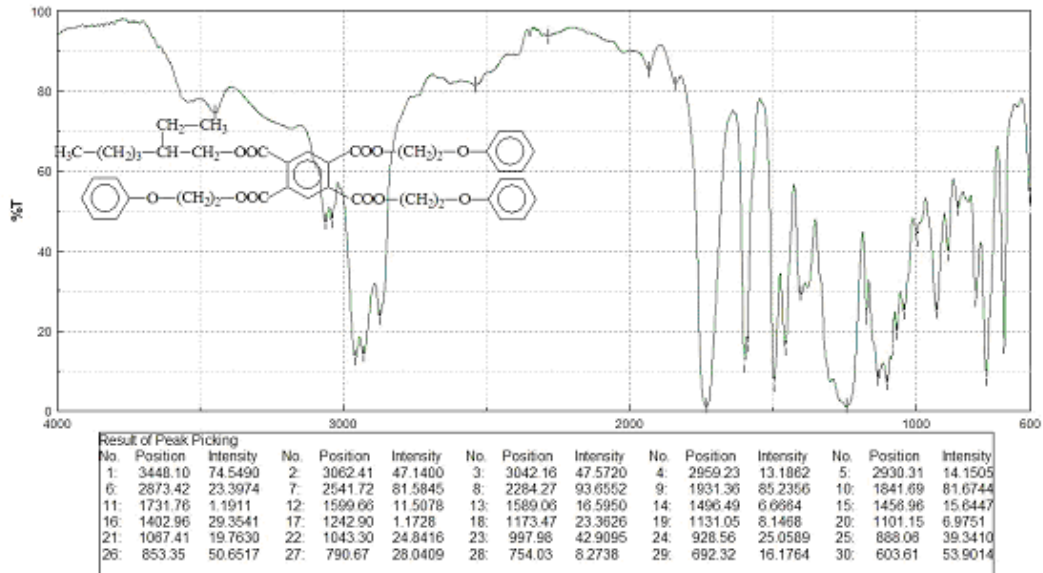
PIROM 2-6.13



PIROM 2-6.22

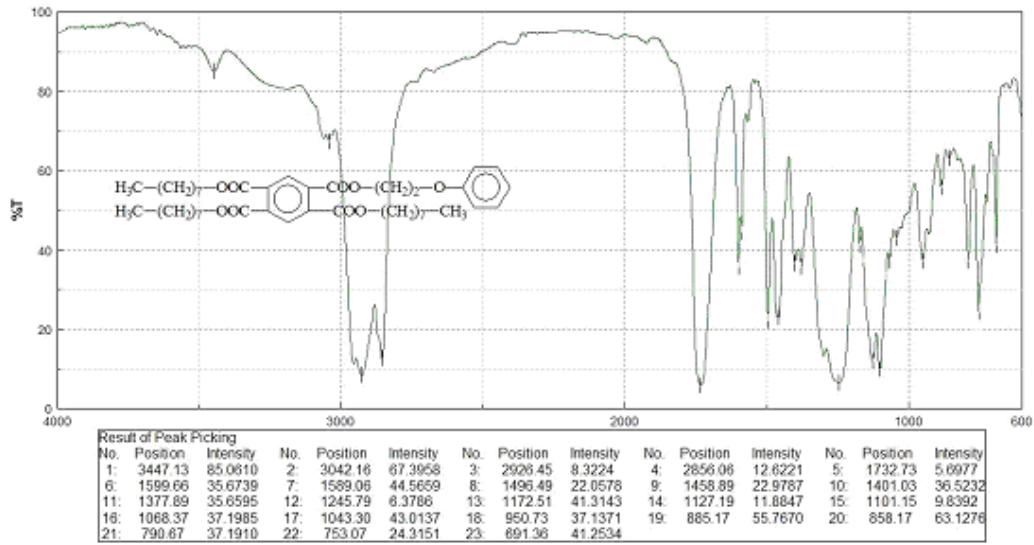


PIROM 2-6.31

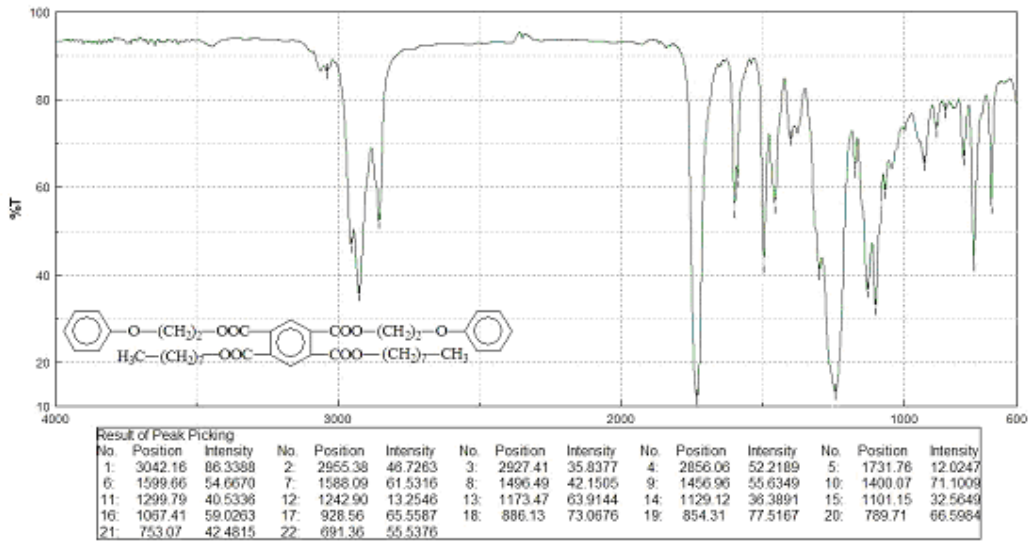


Anexa 1

PIROM 8.13

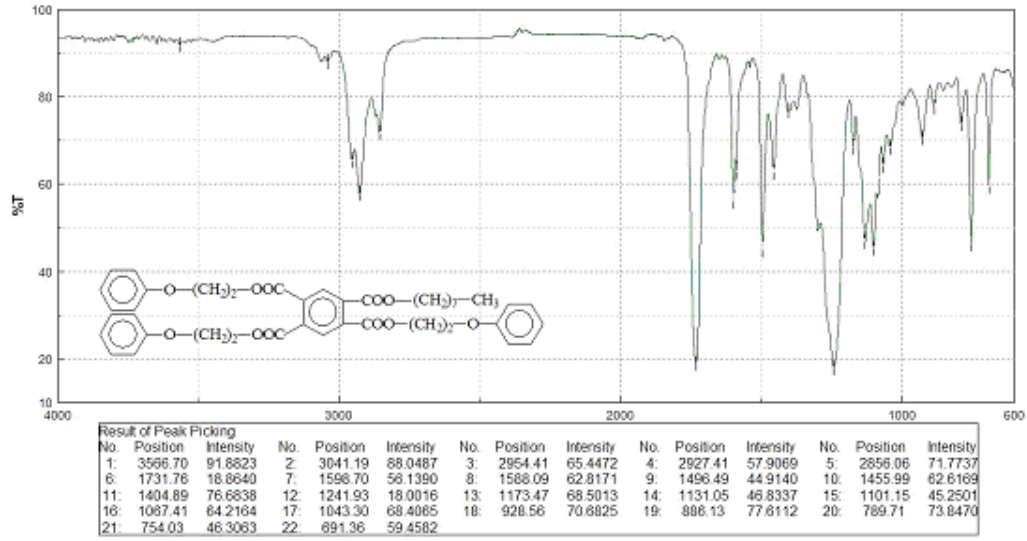


PIROM 8.22

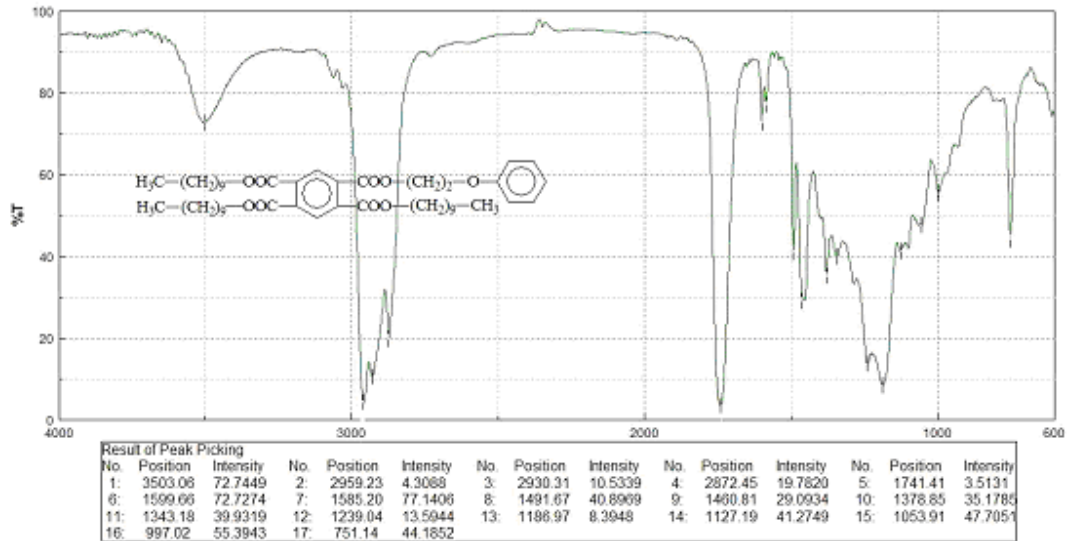


Anexa 1

PIROM 8.31

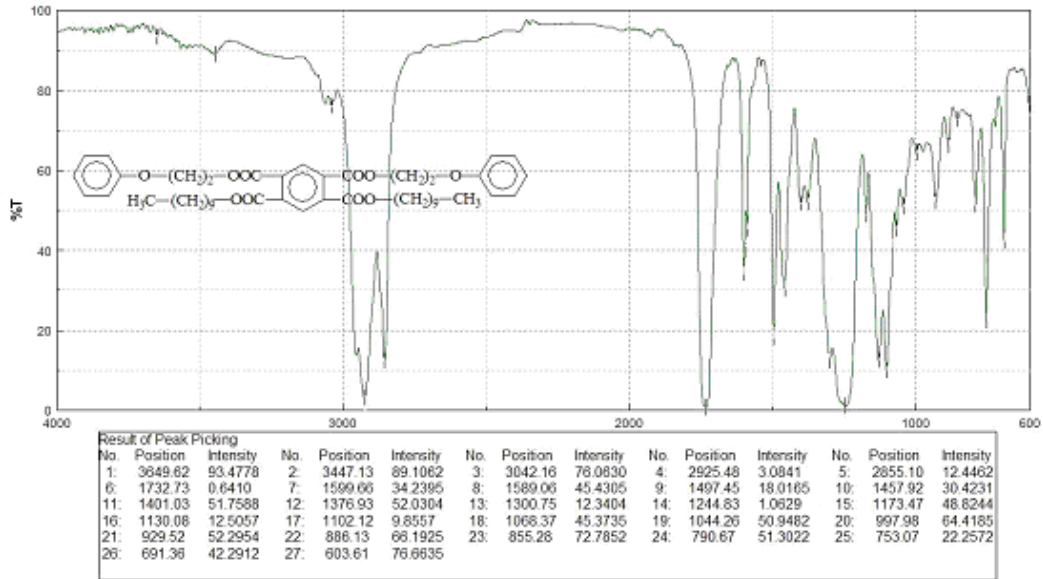


PIROM 10.13

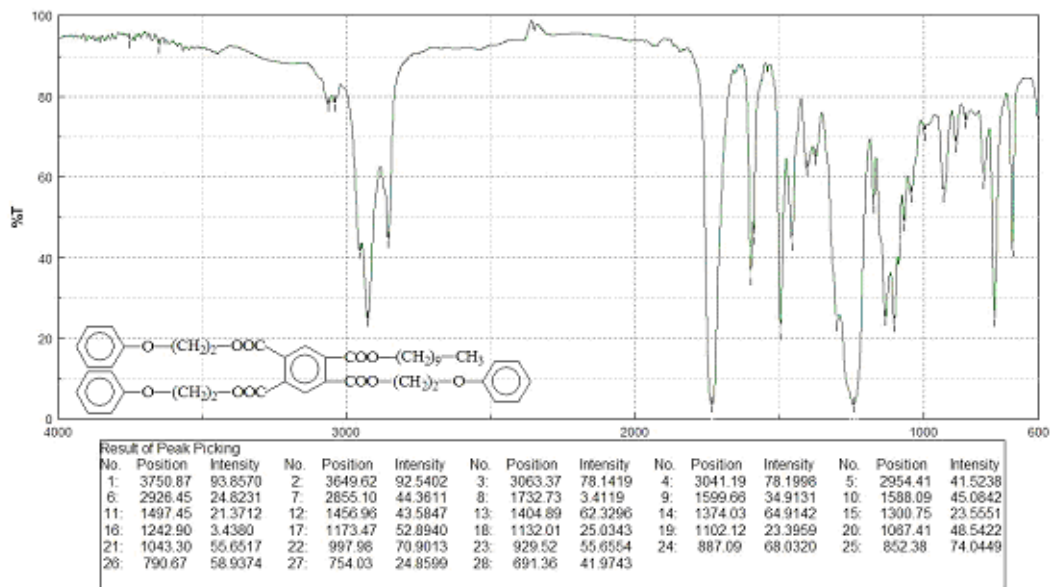


Anexa 1

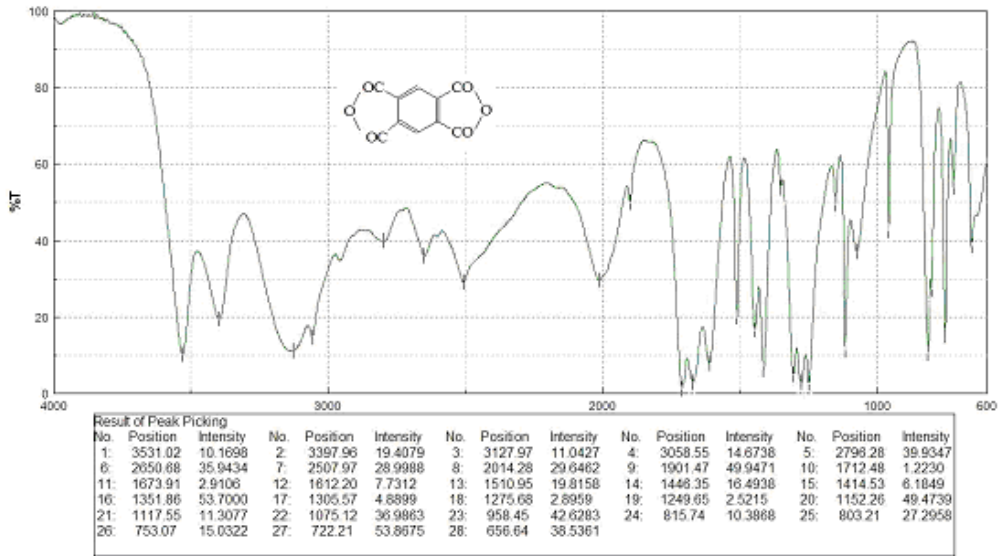
PIROM 10.22

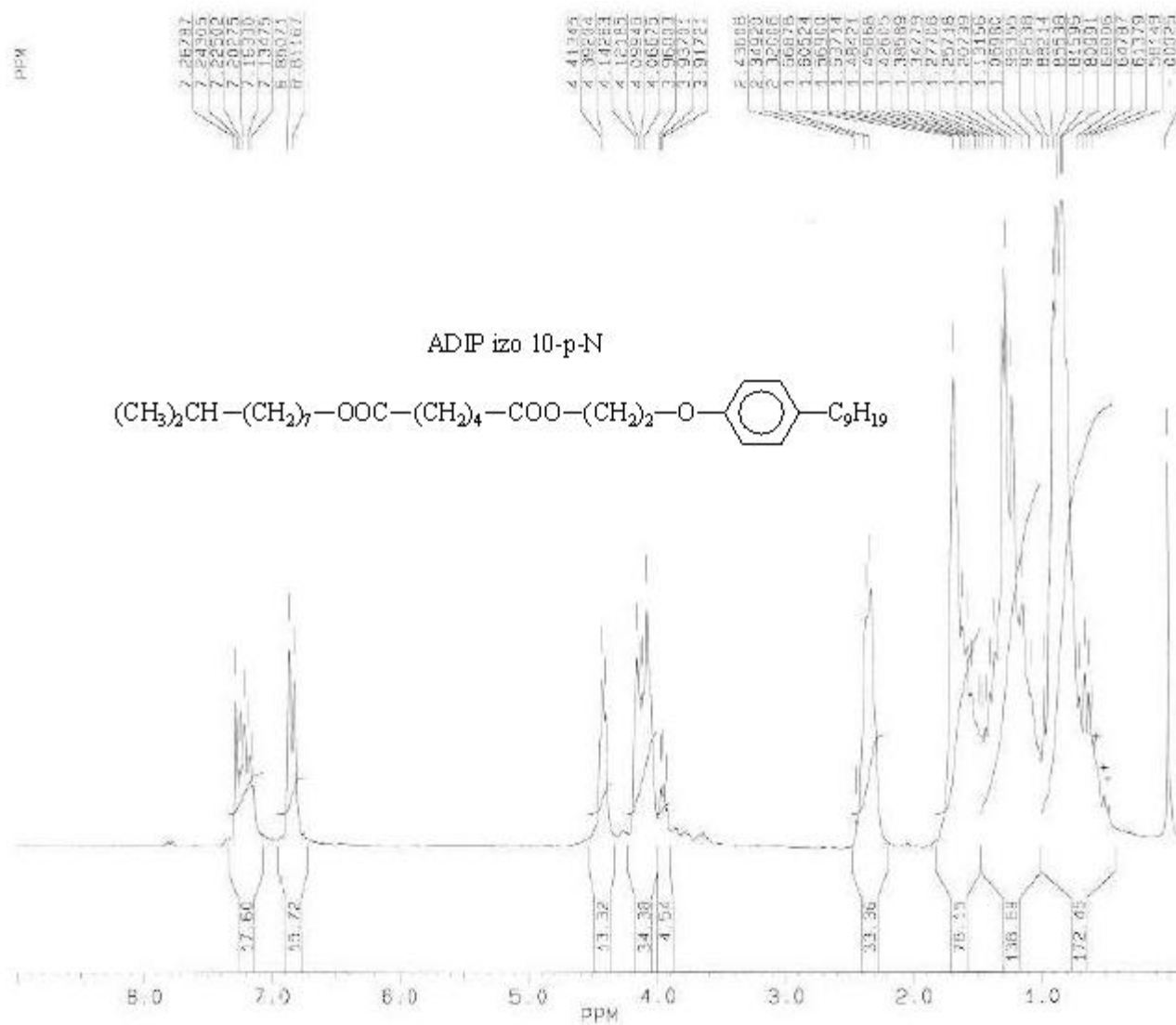


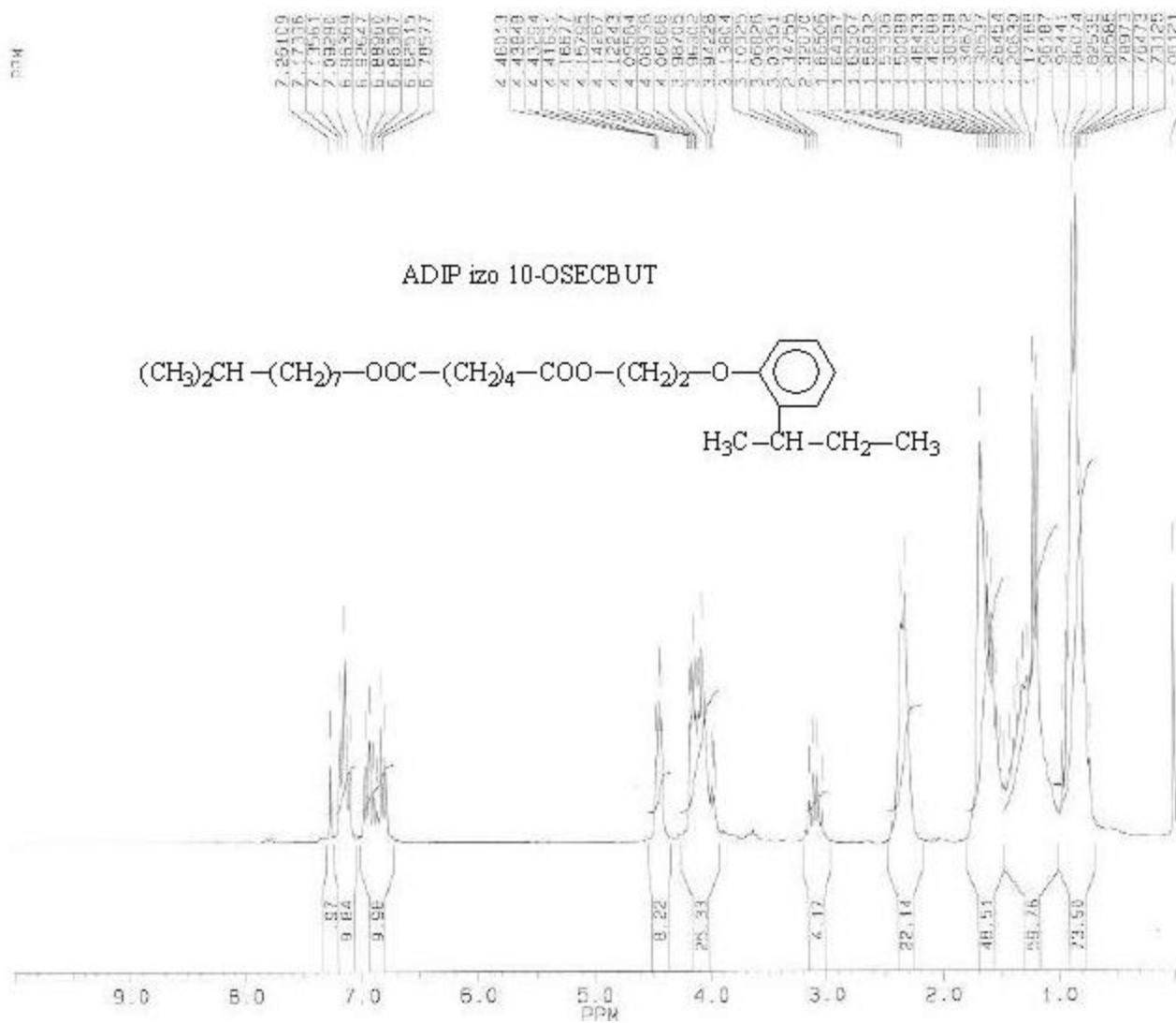
PIROM 10.31

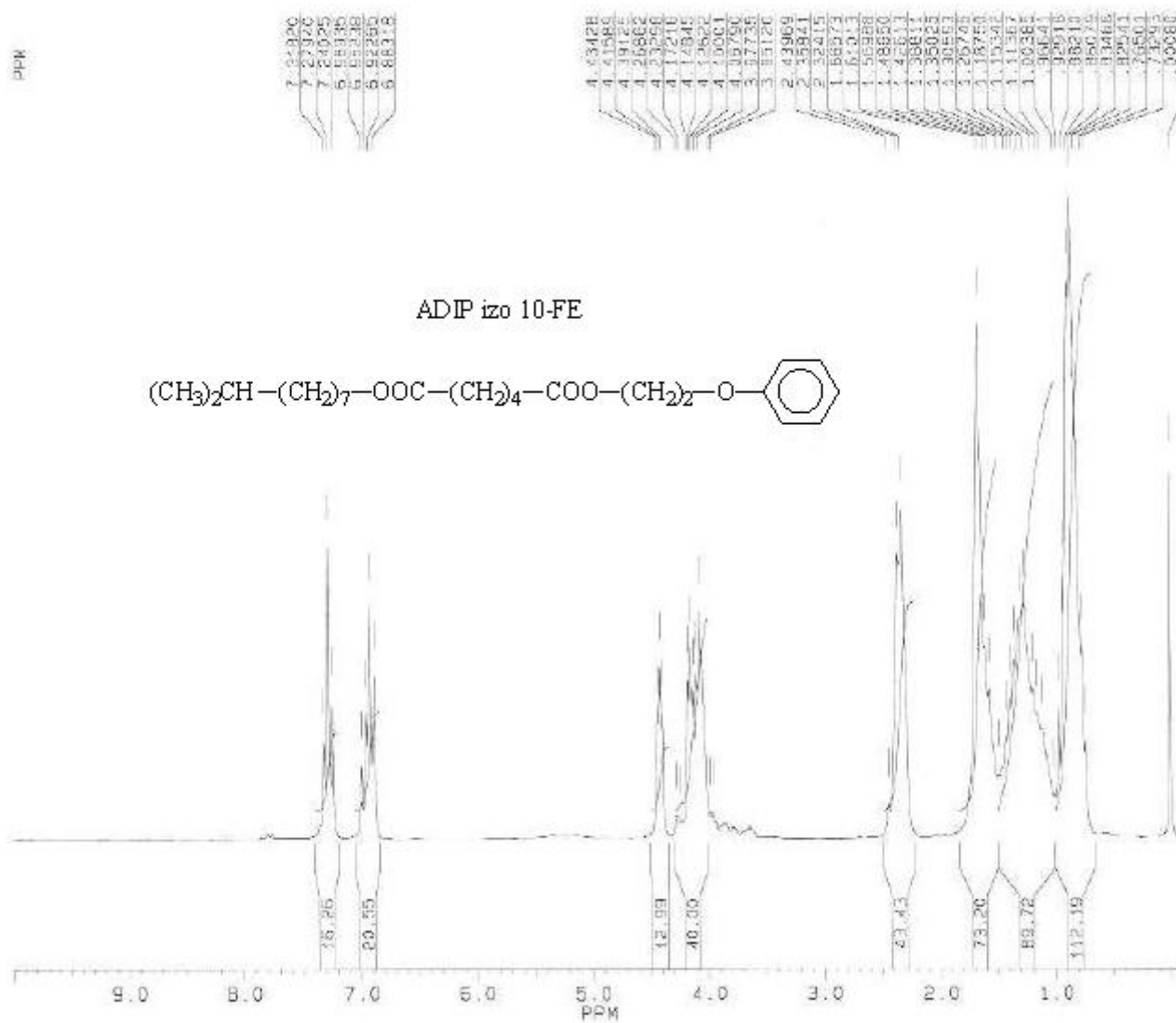


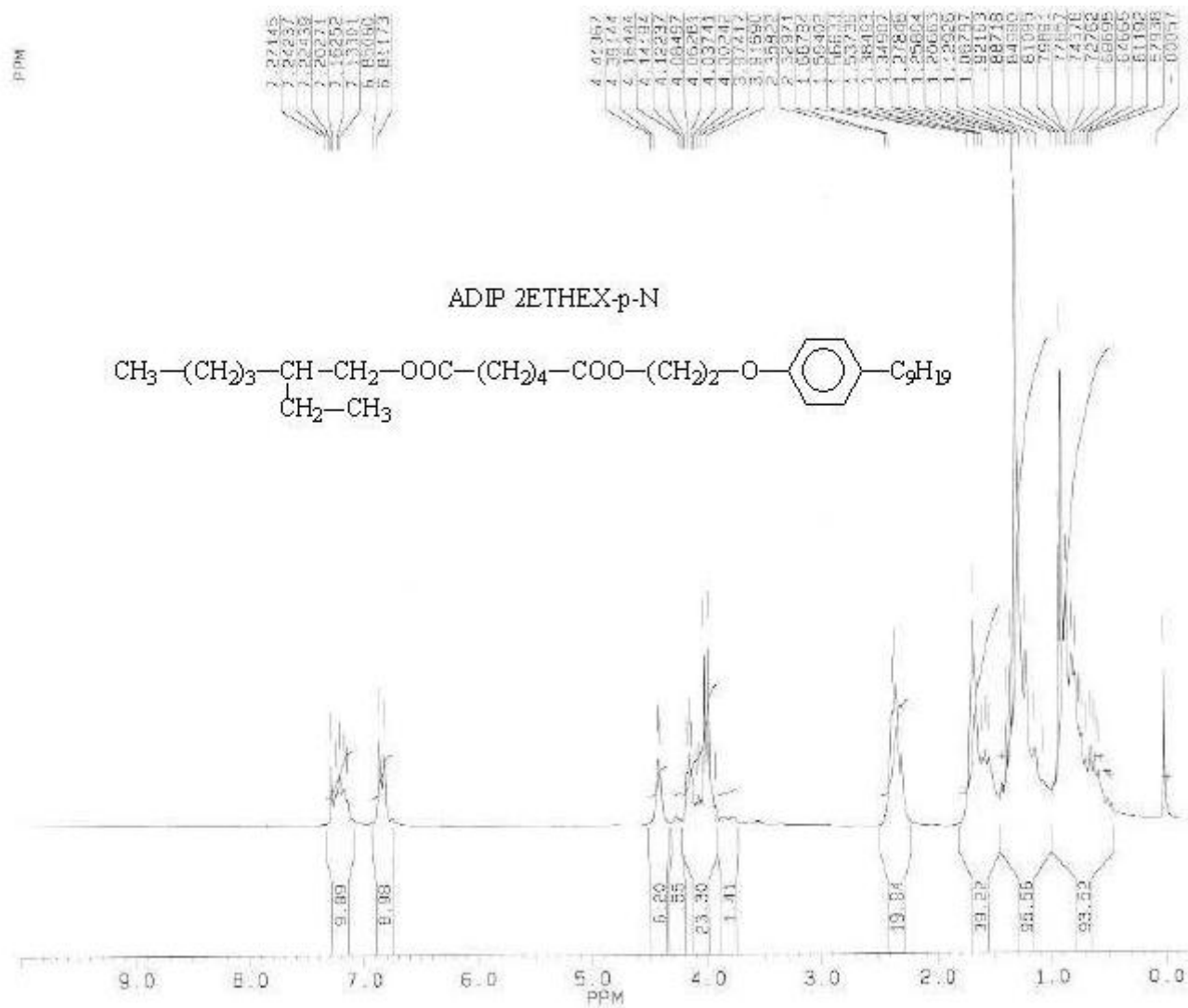
Anhidrida piromelitică

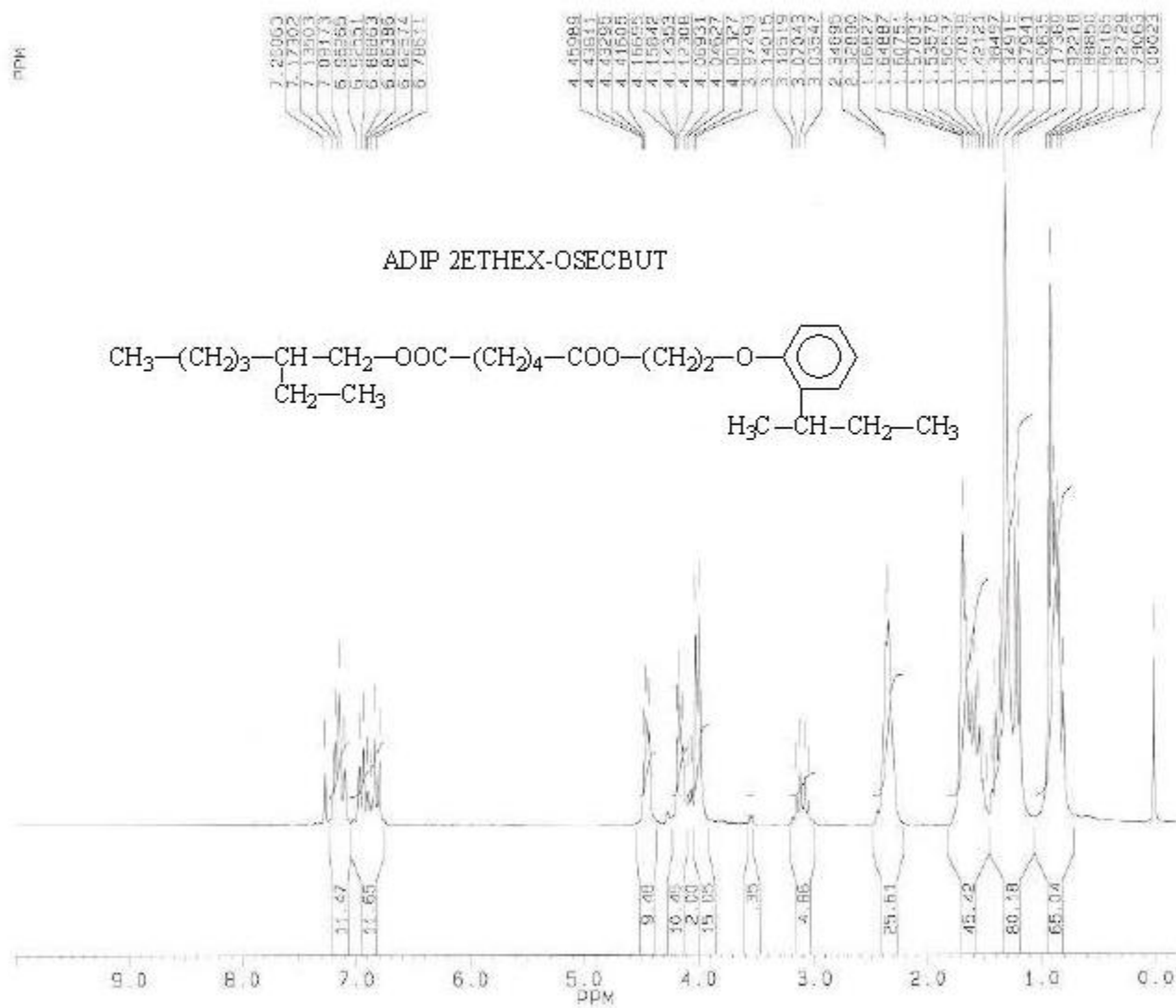


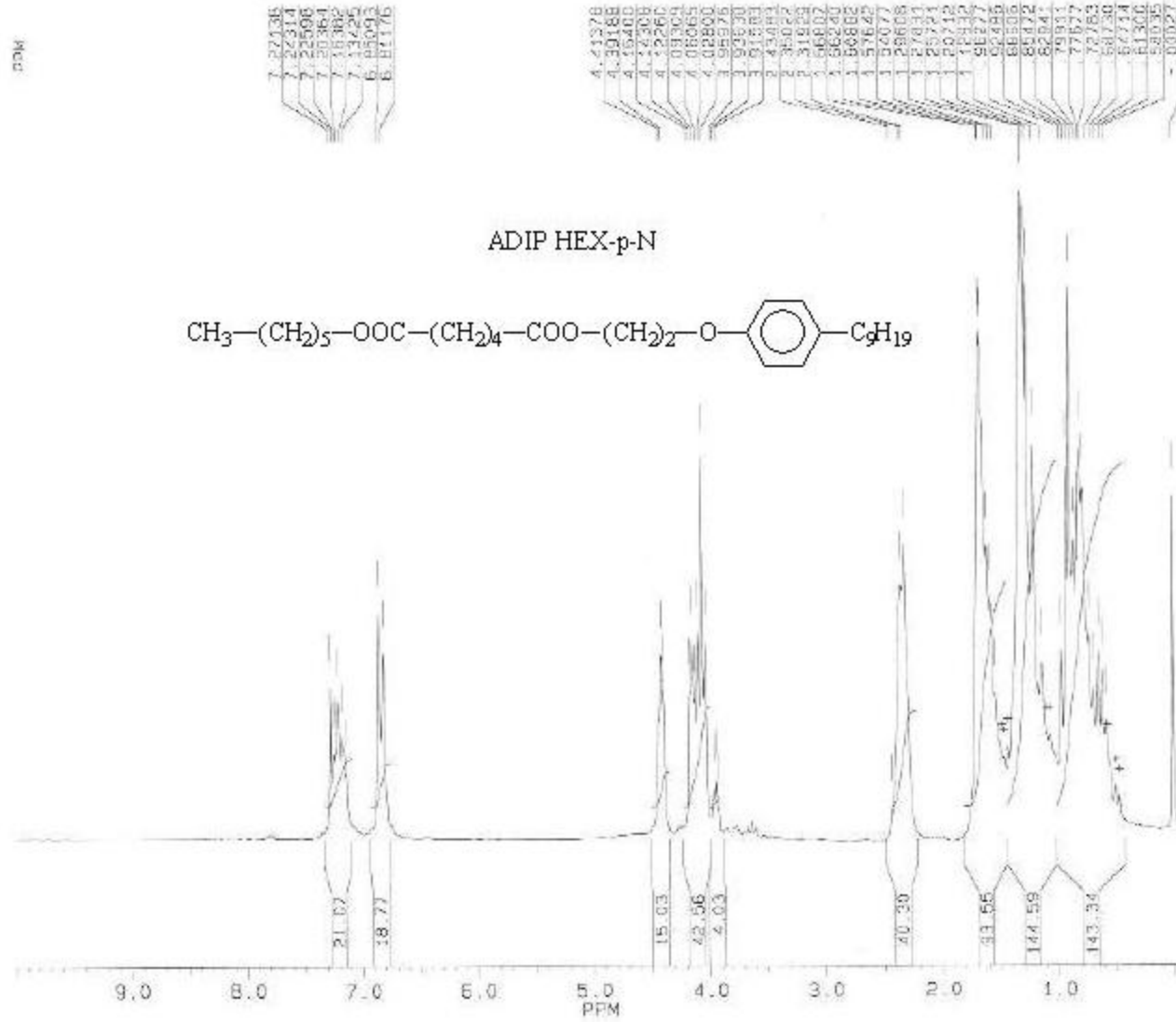


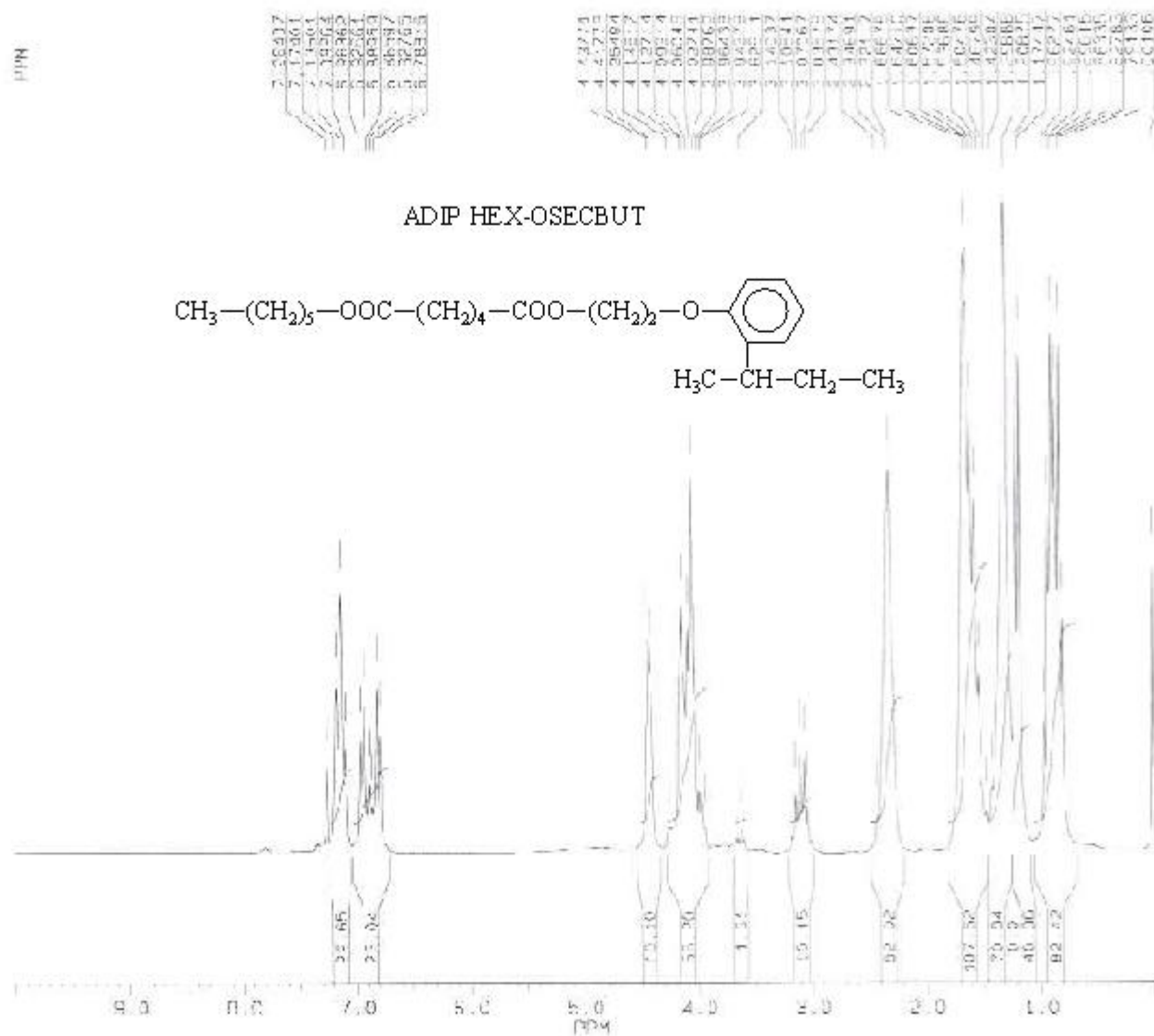


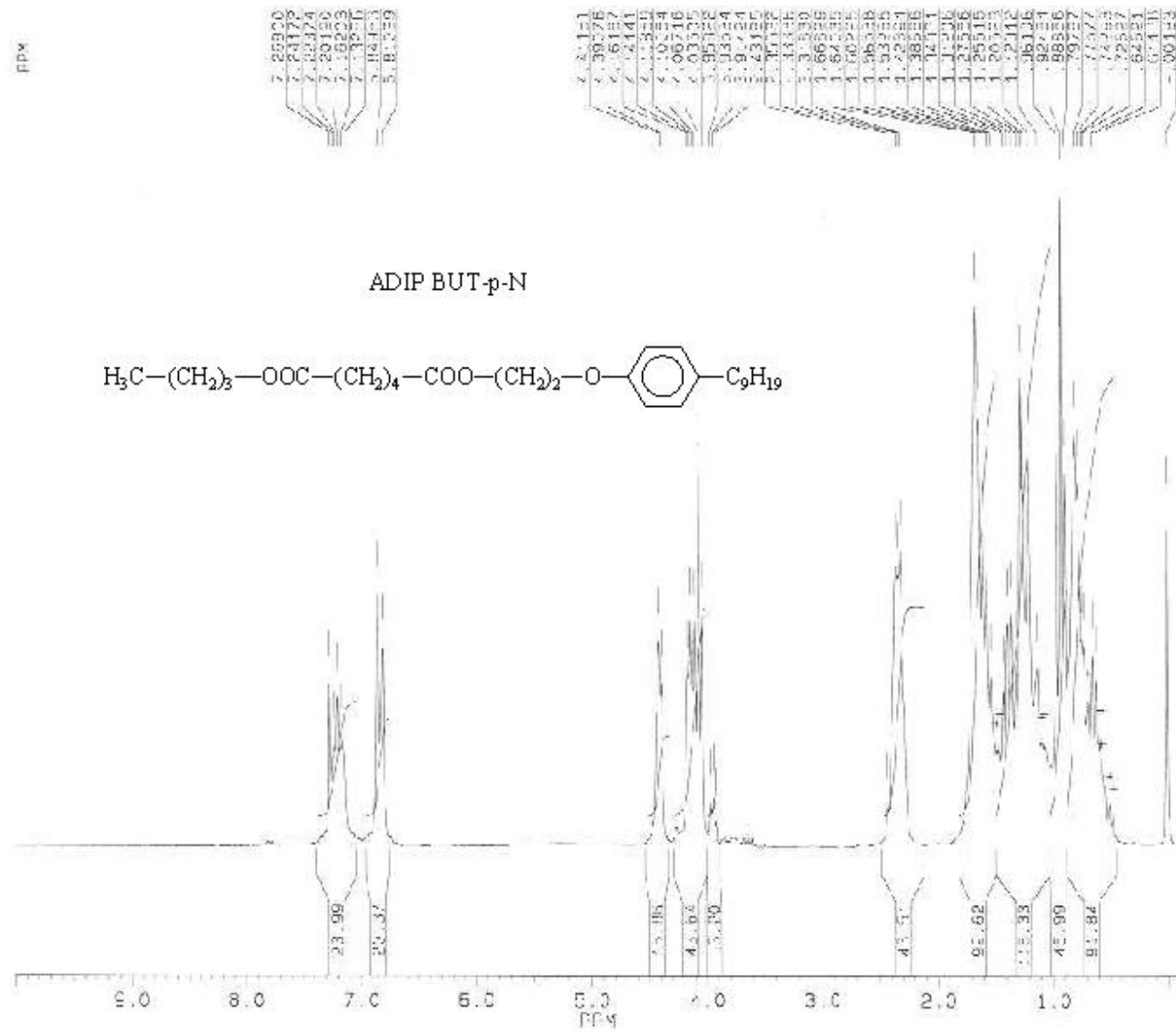


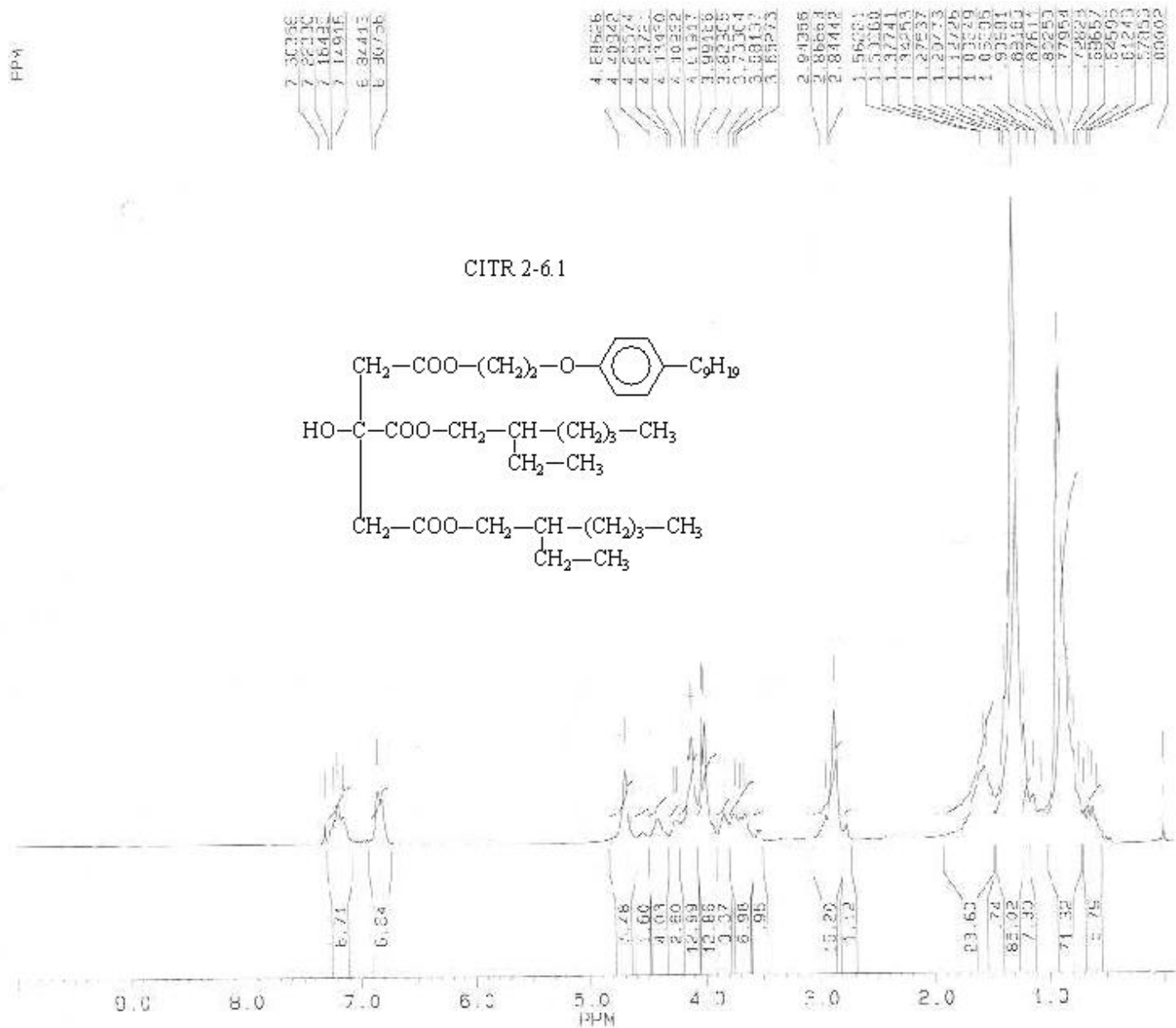


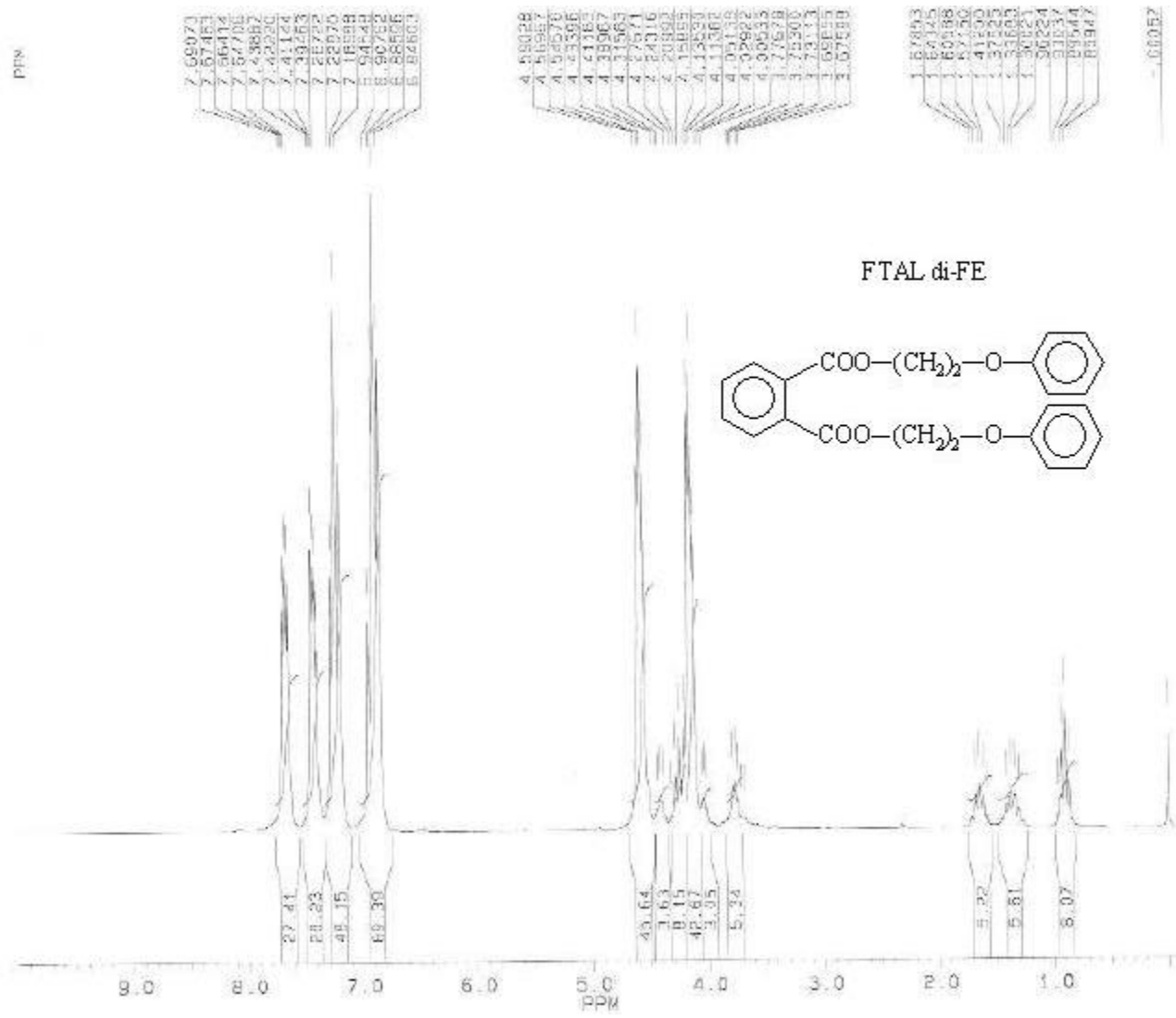


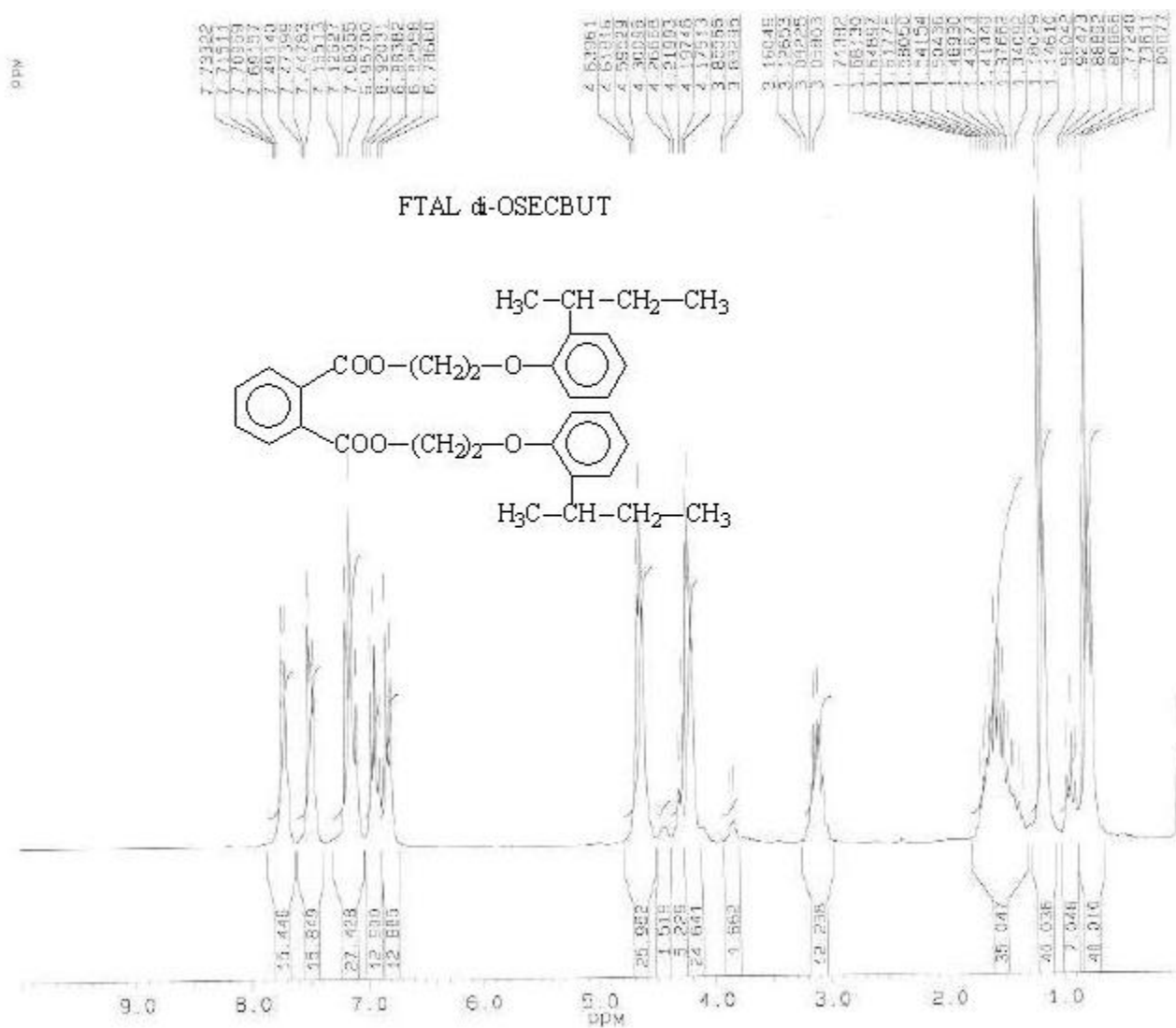


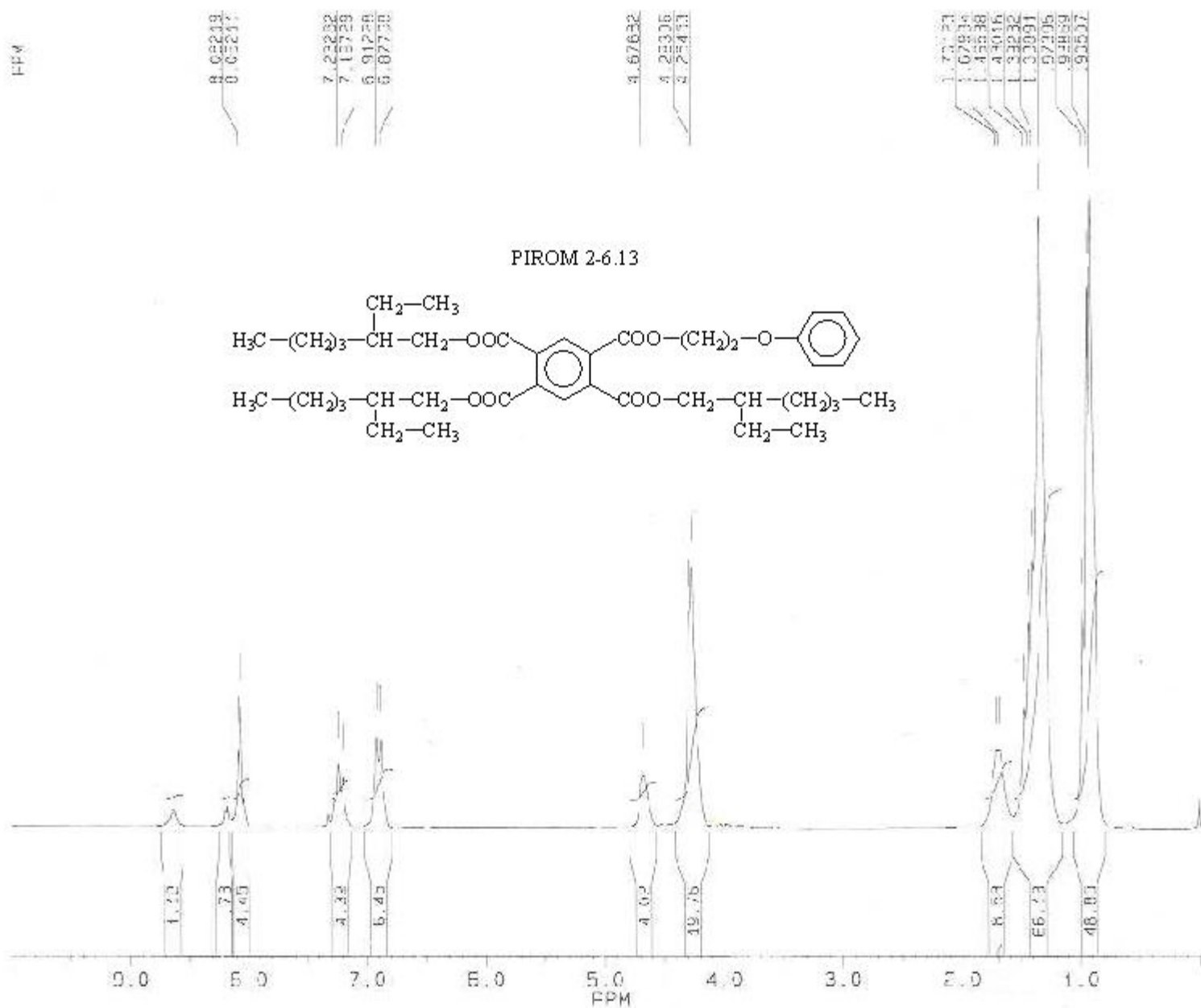


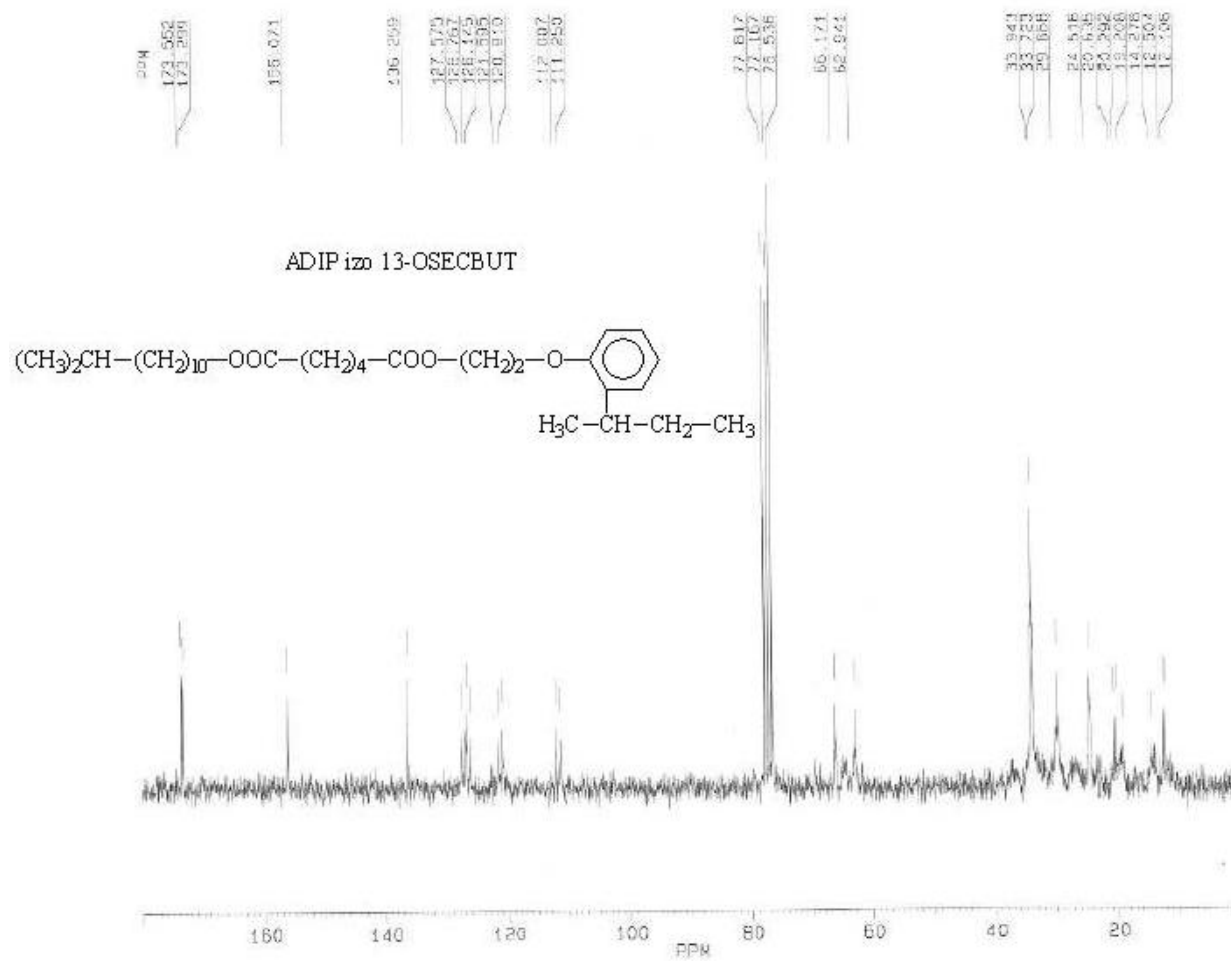


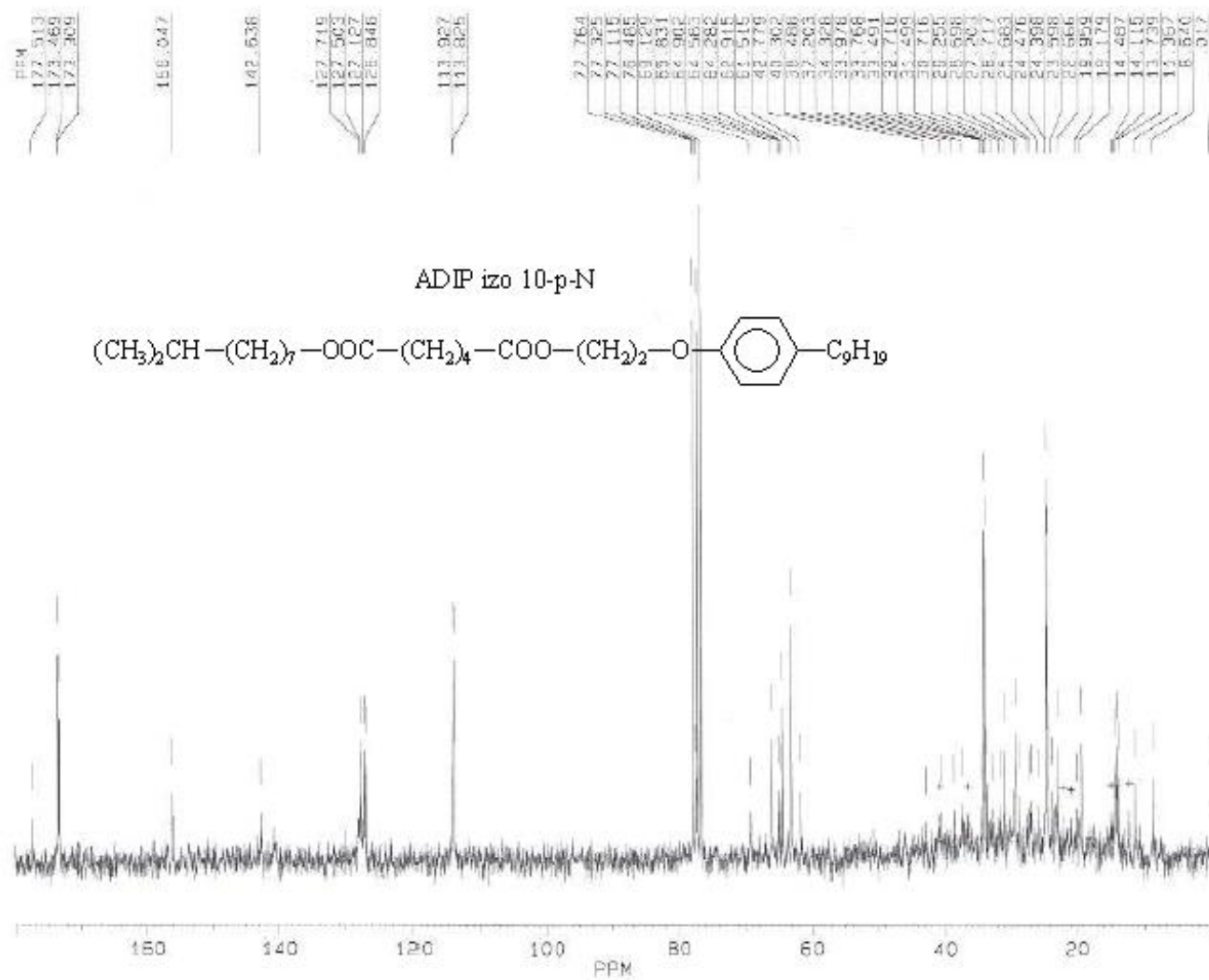


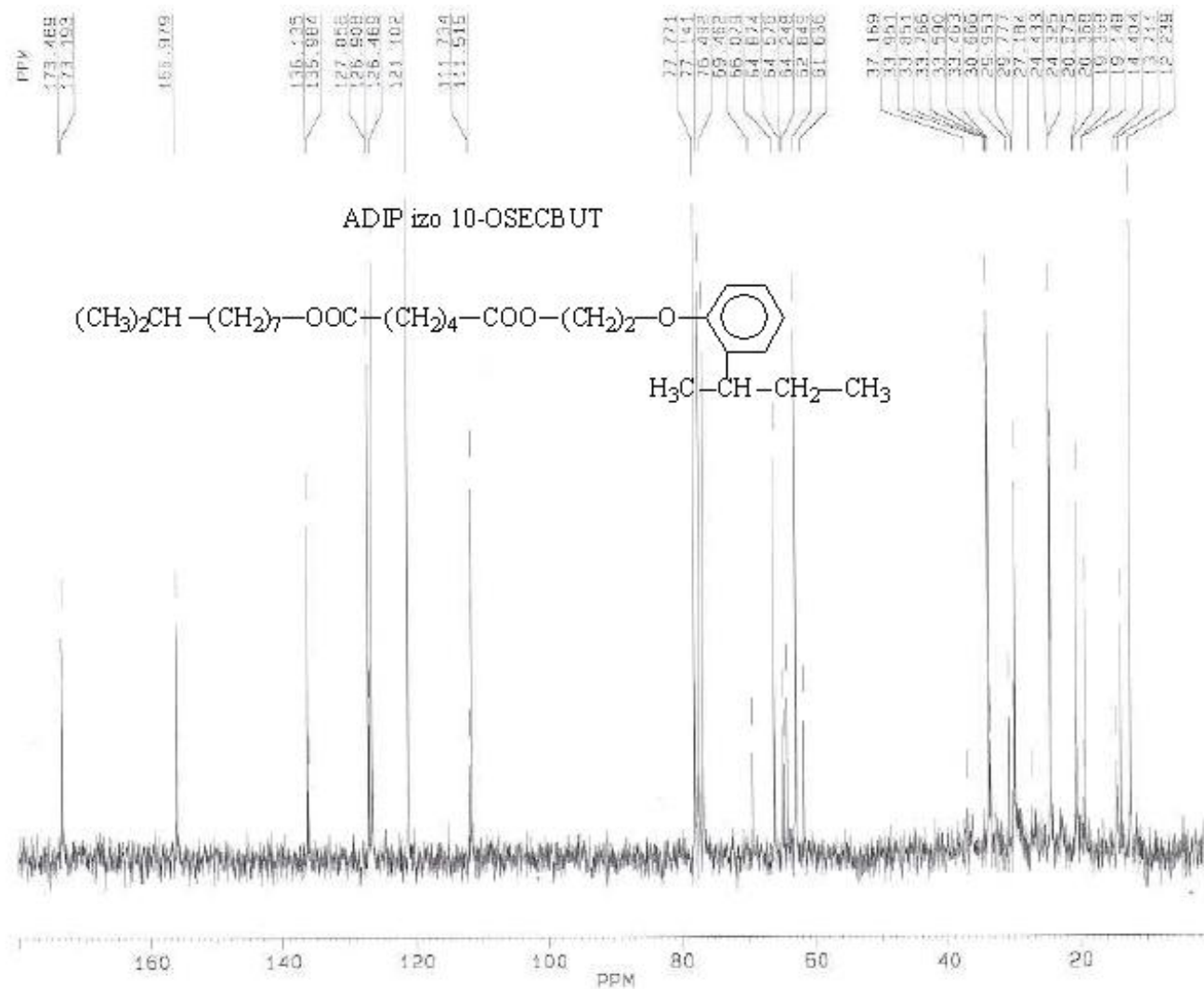




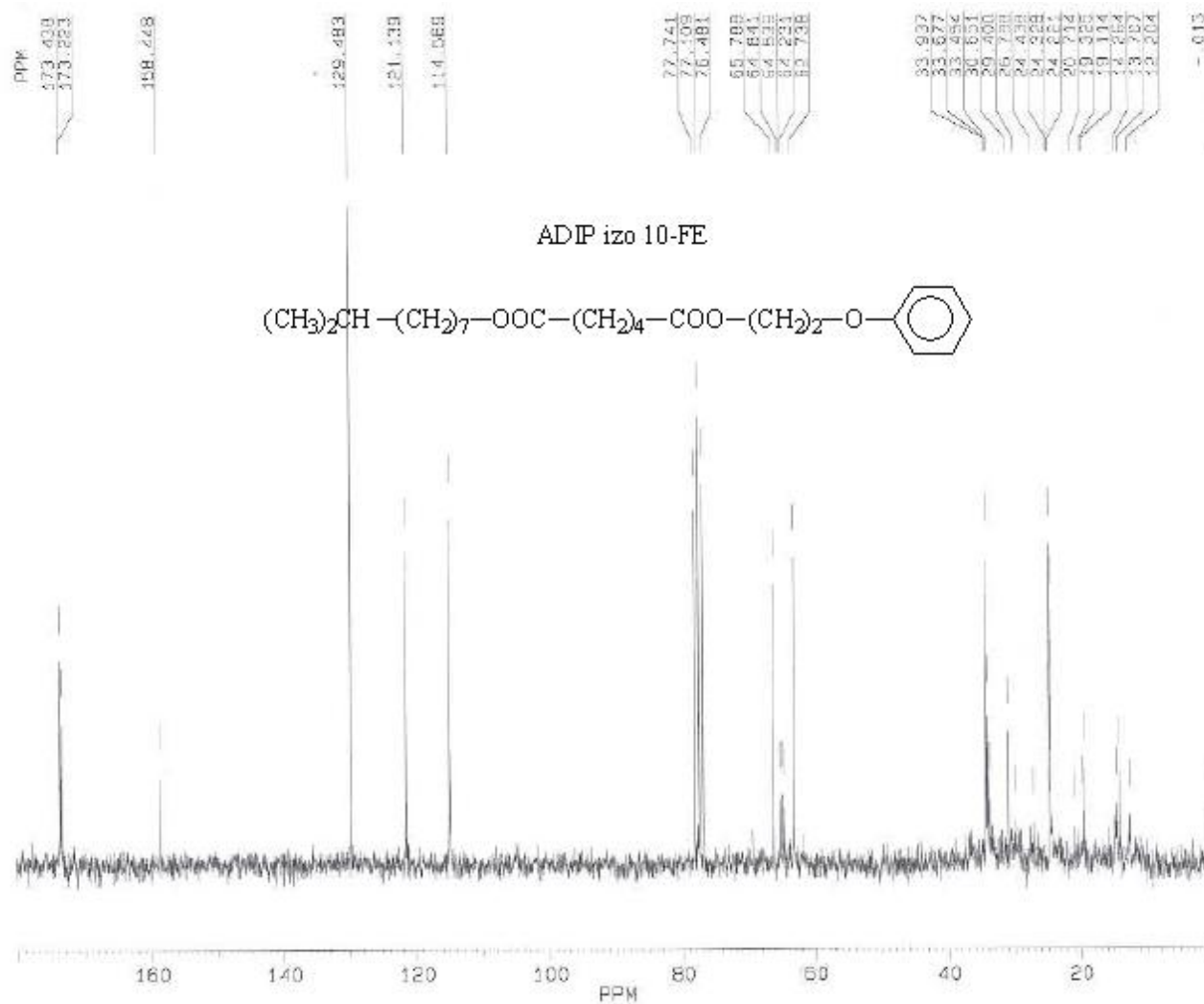


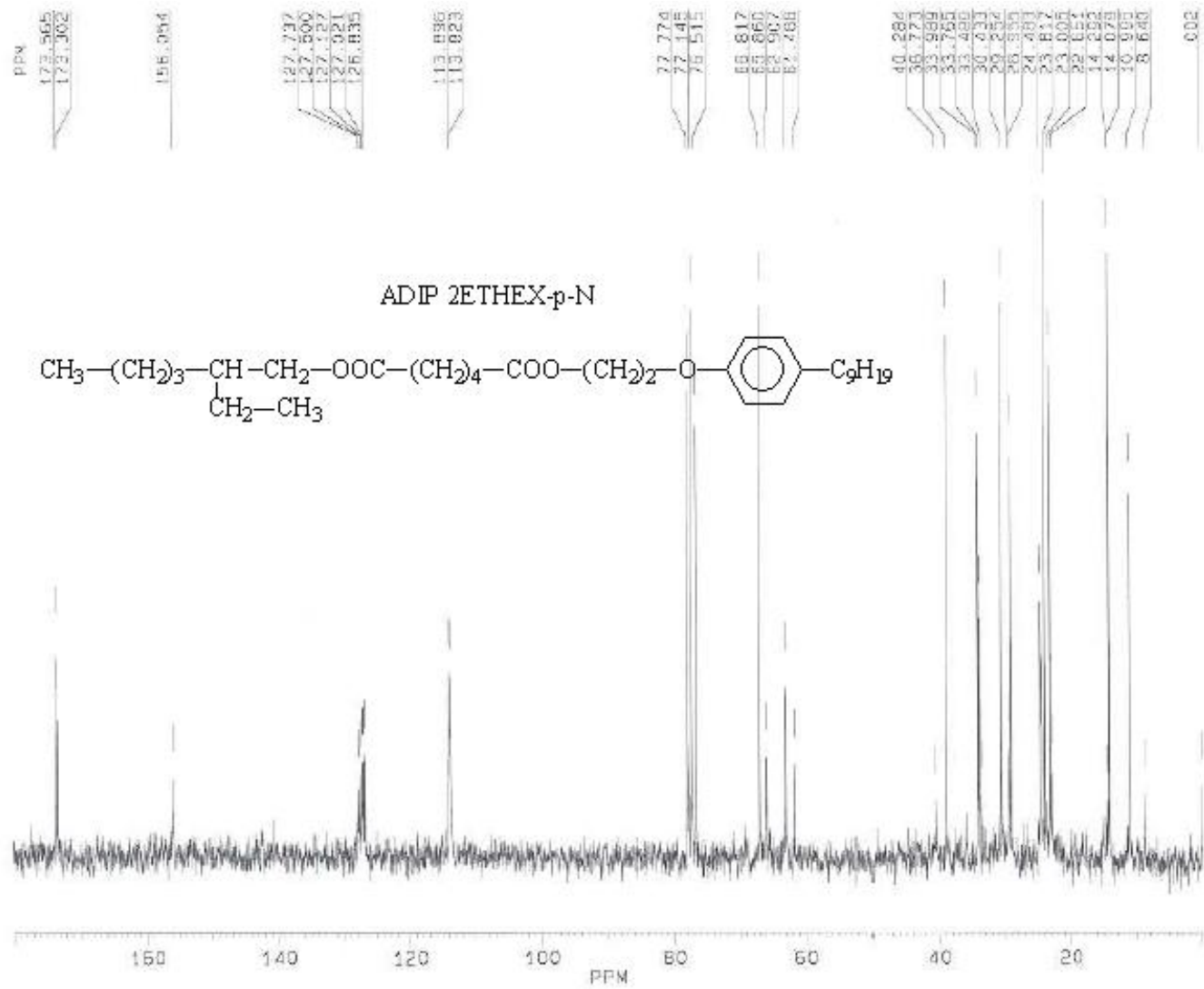


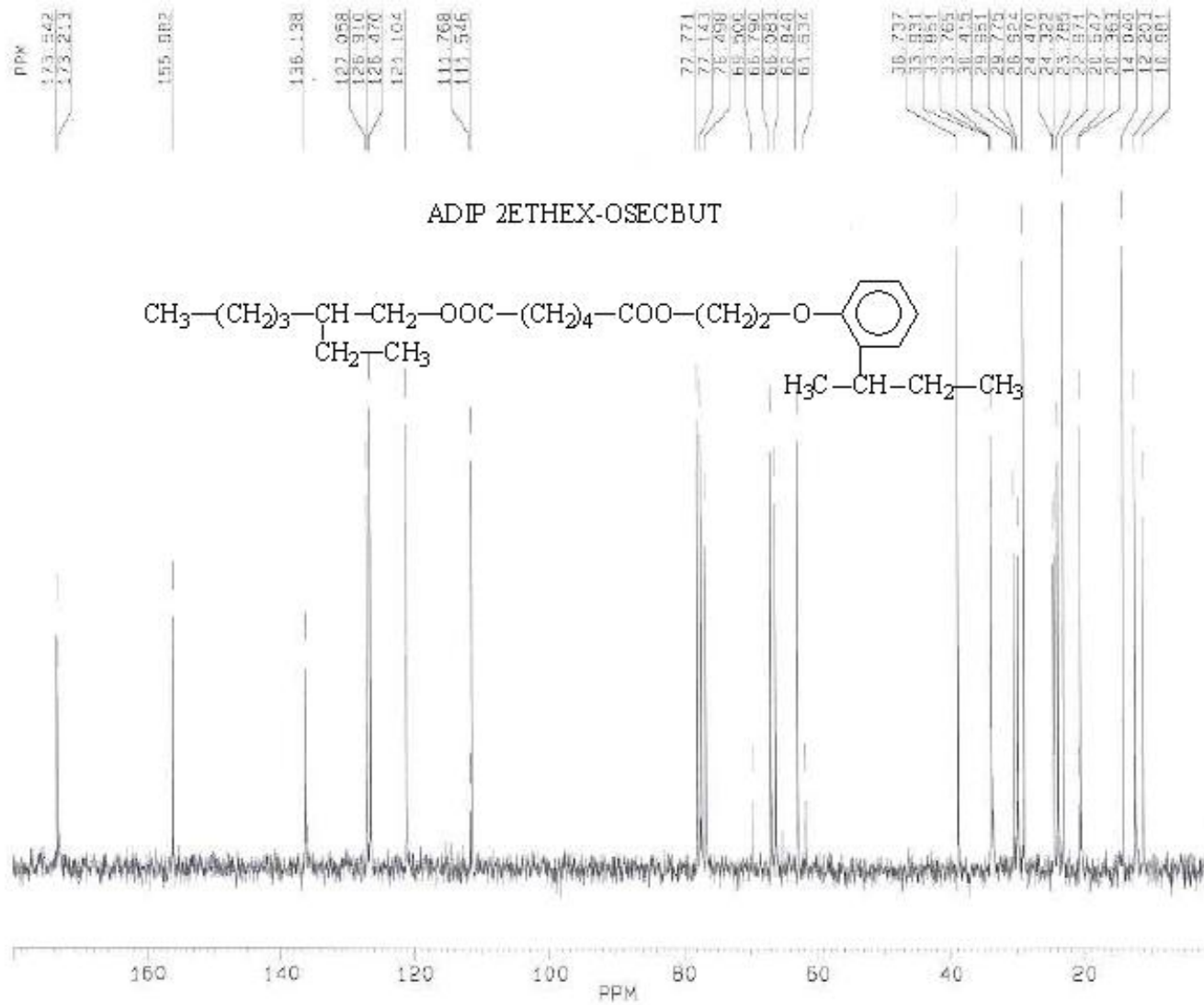


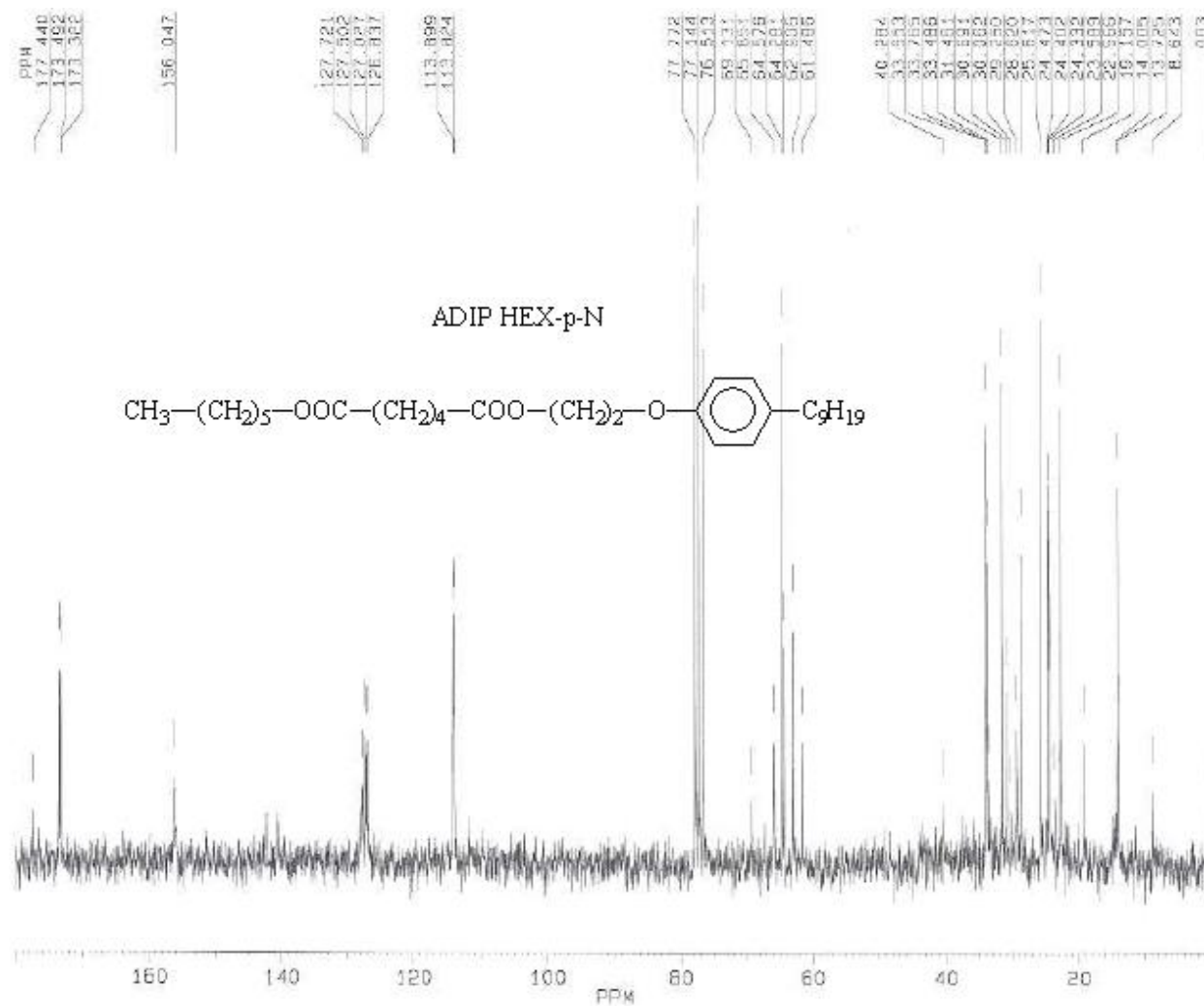


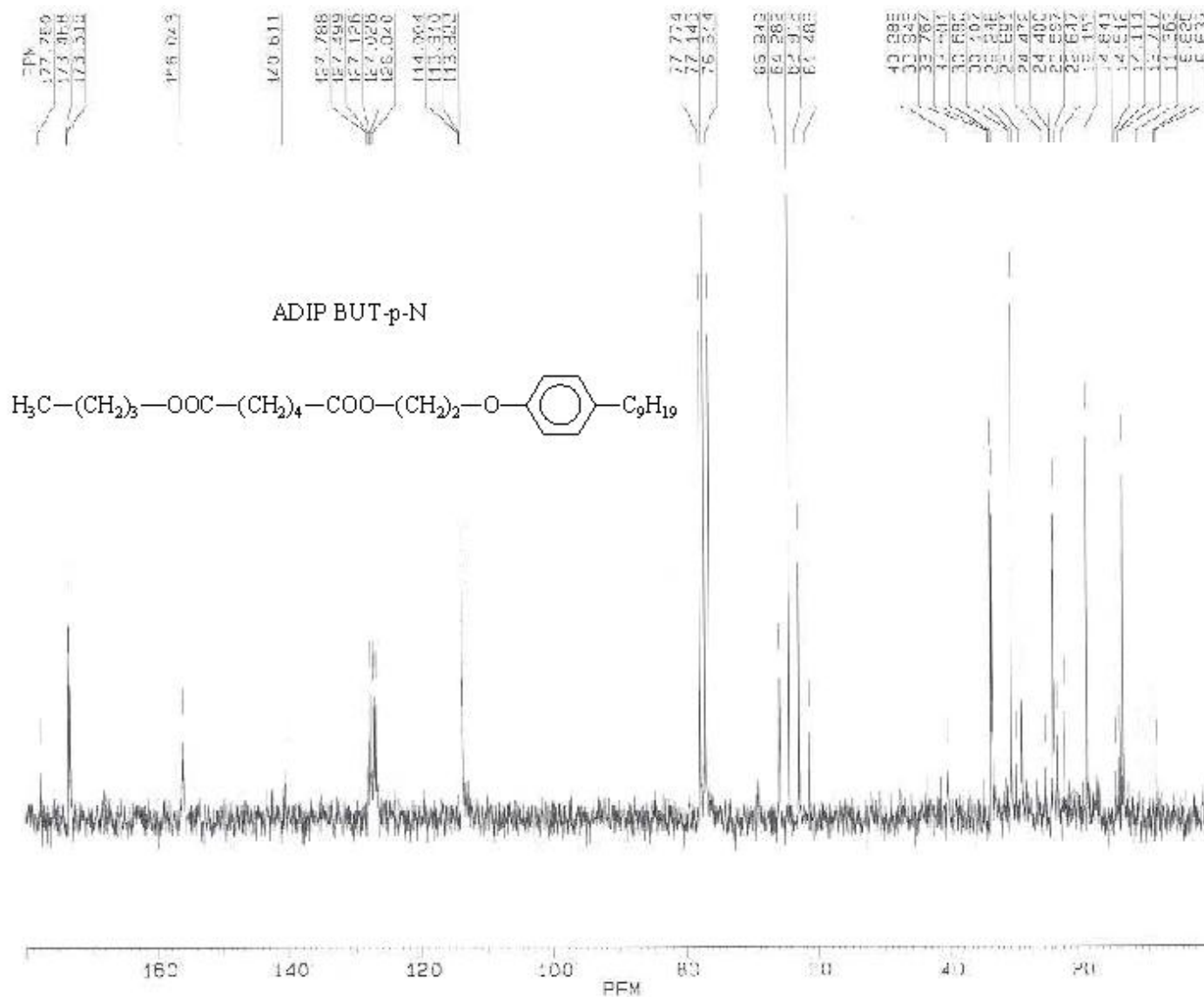
Anexa 2

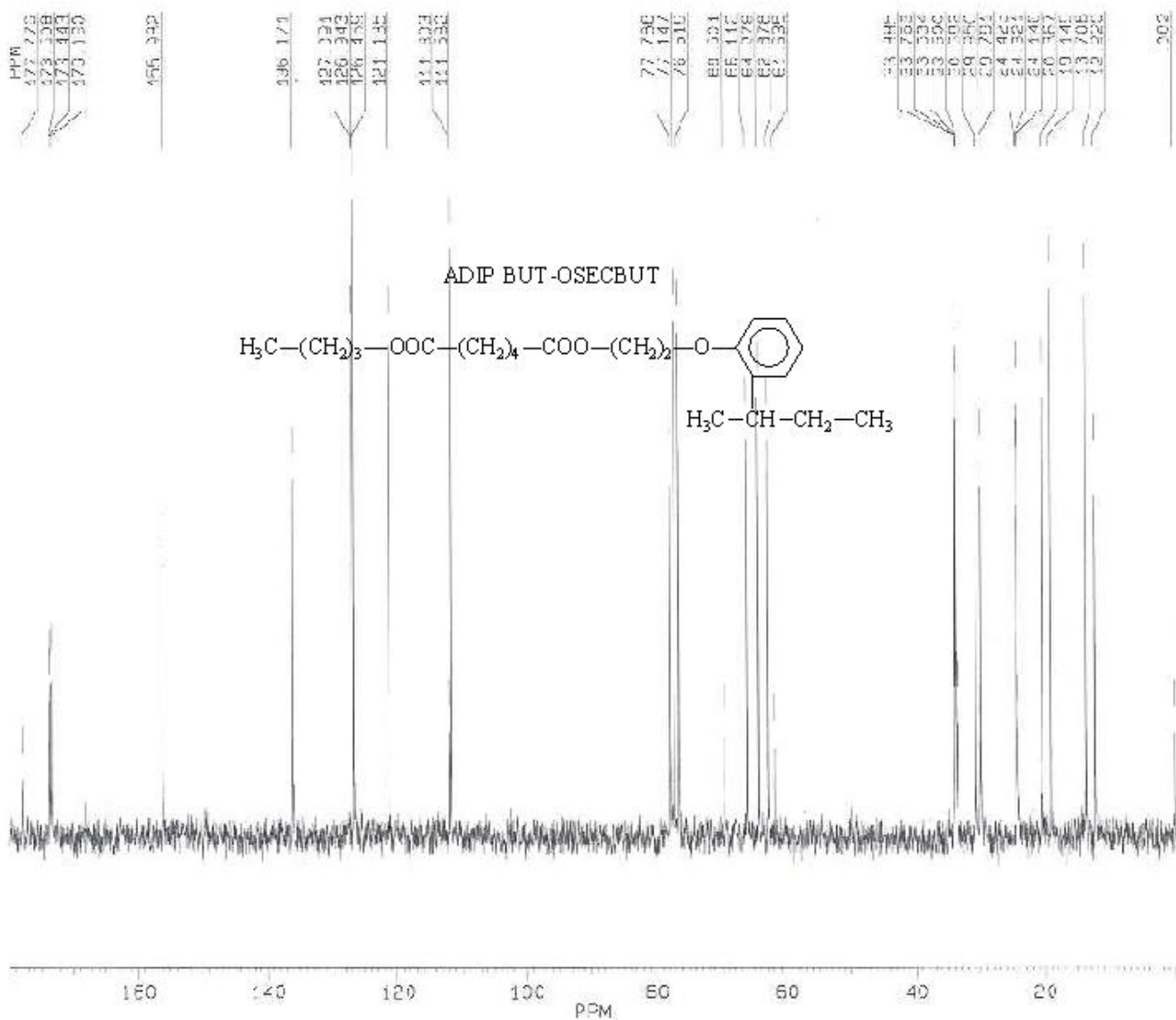


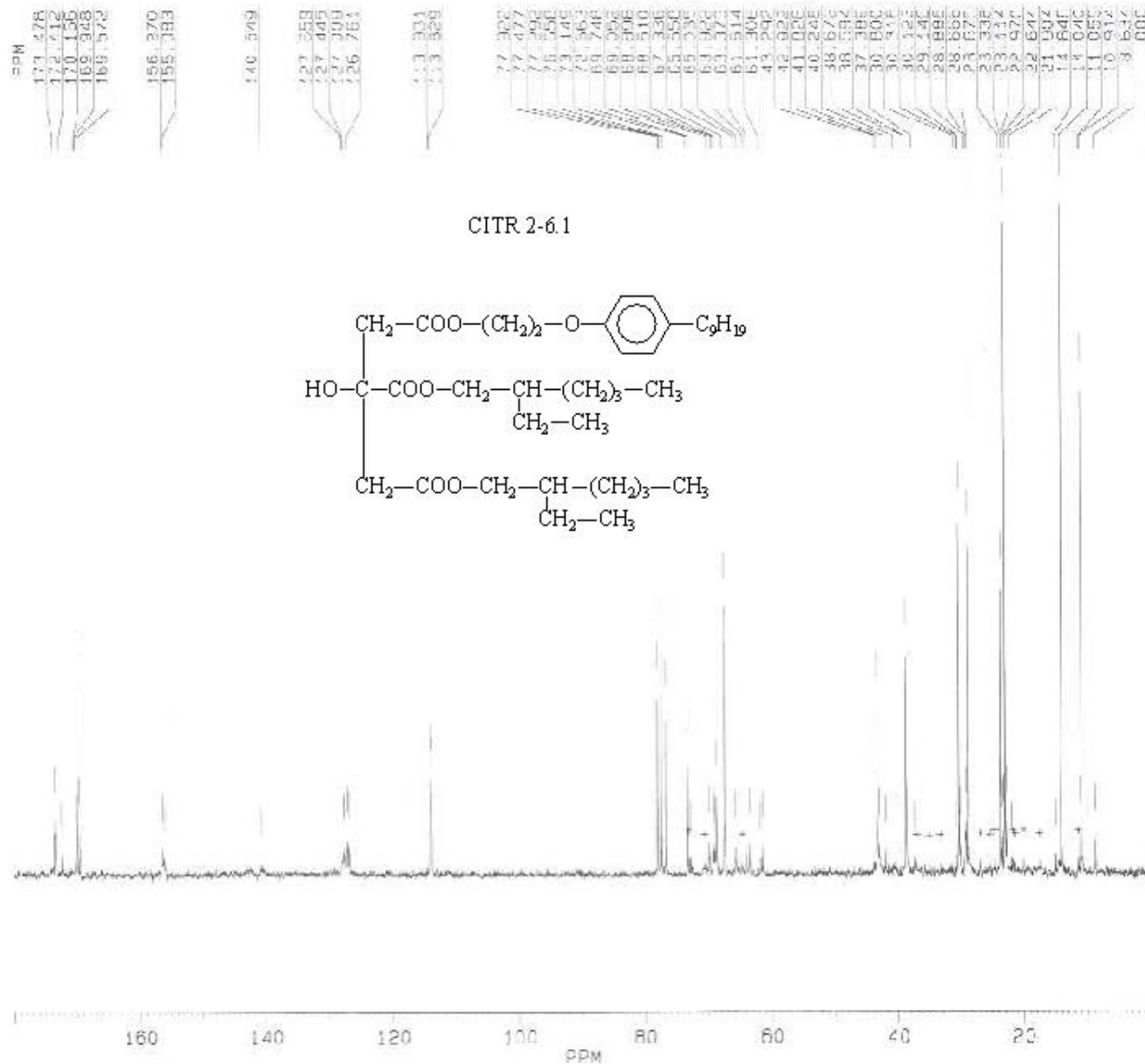




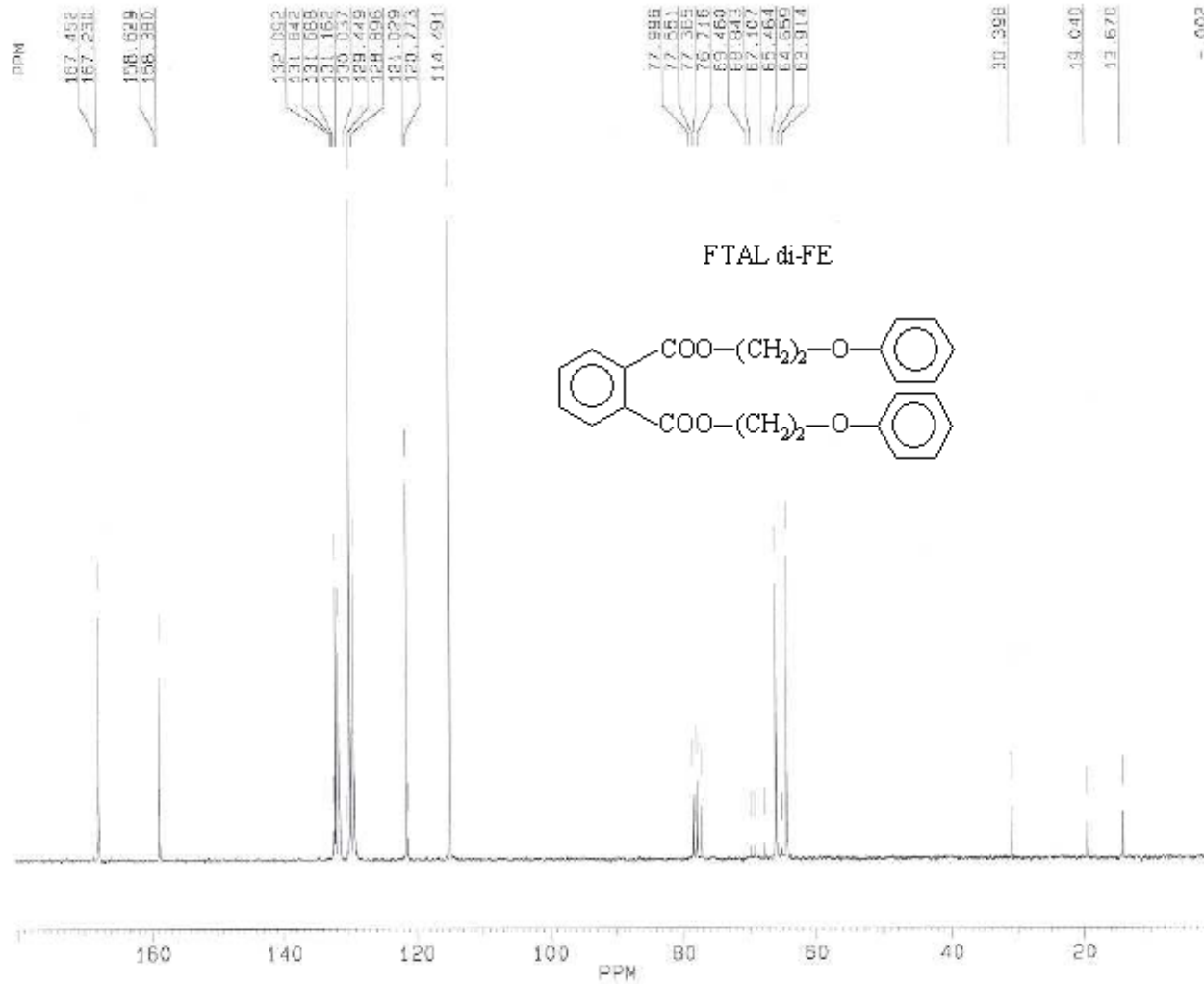




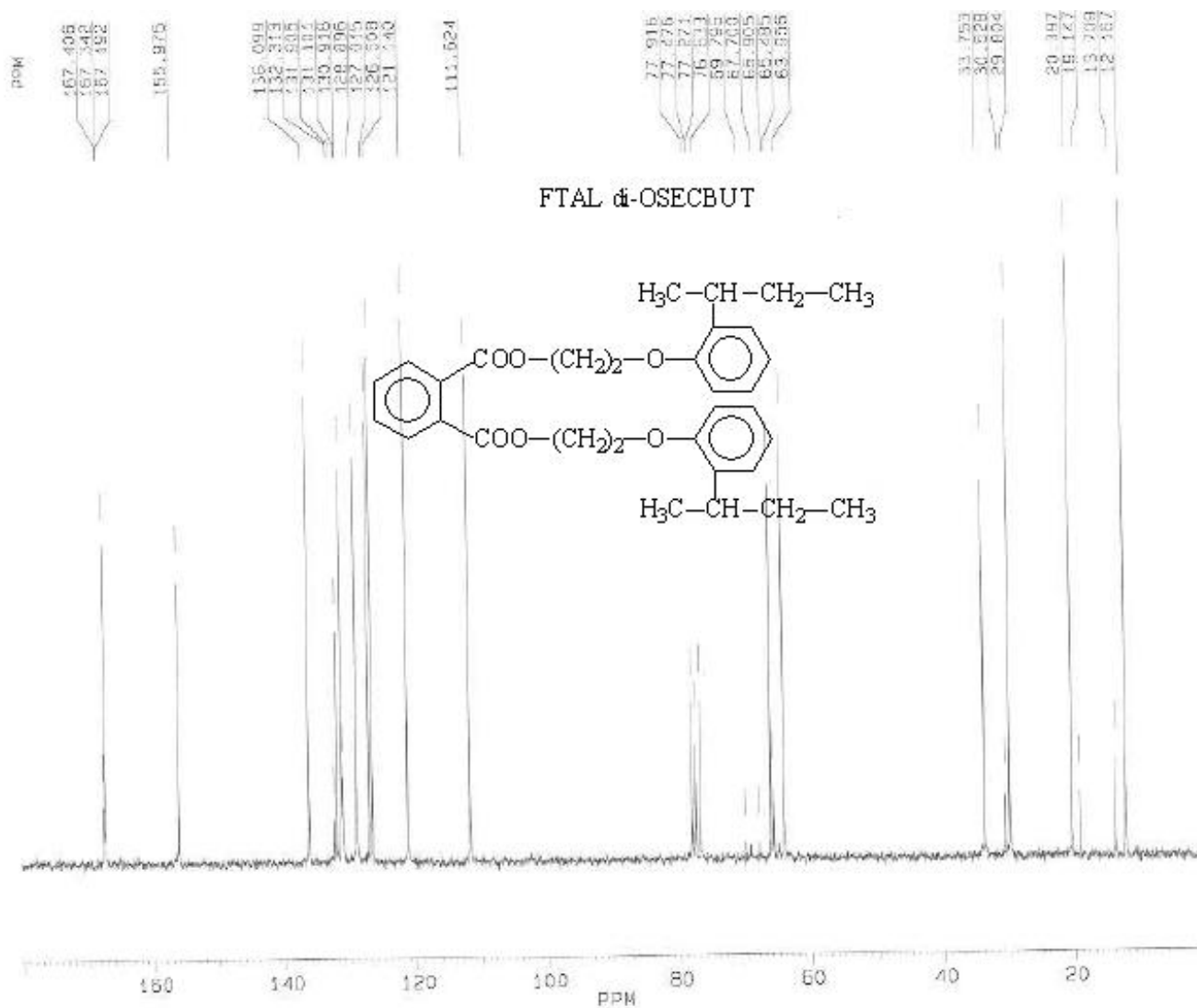


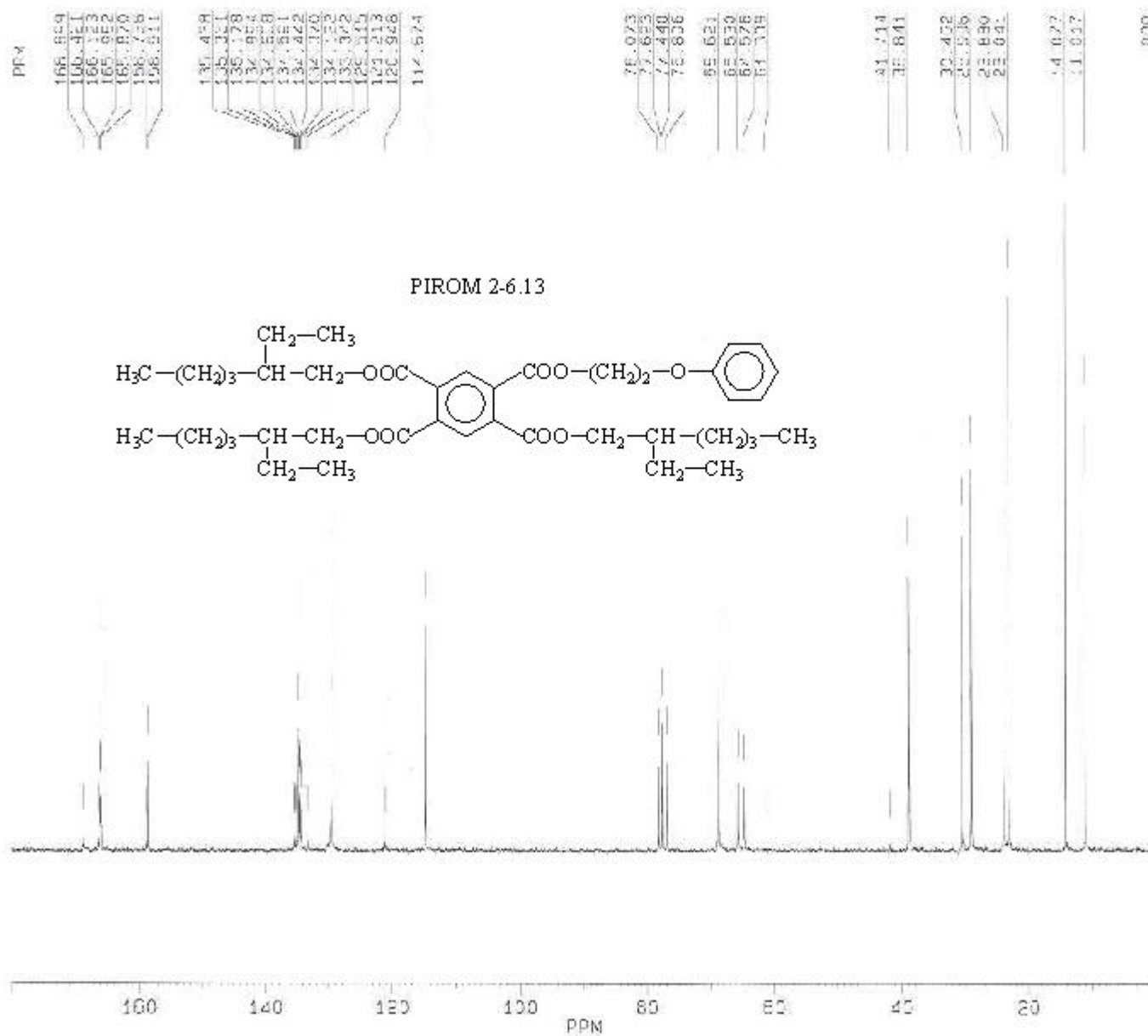


Anexa 2



Anexa 2

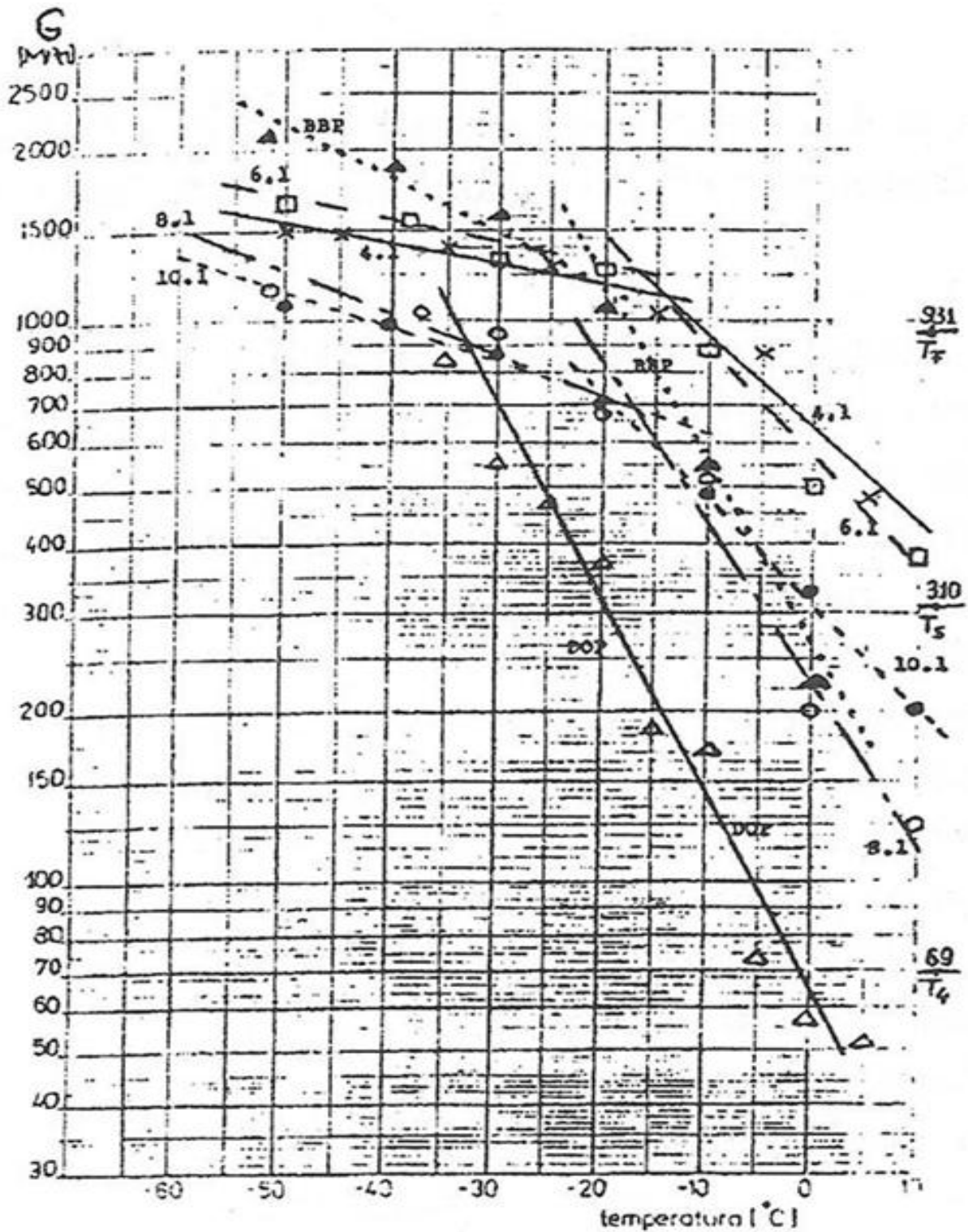


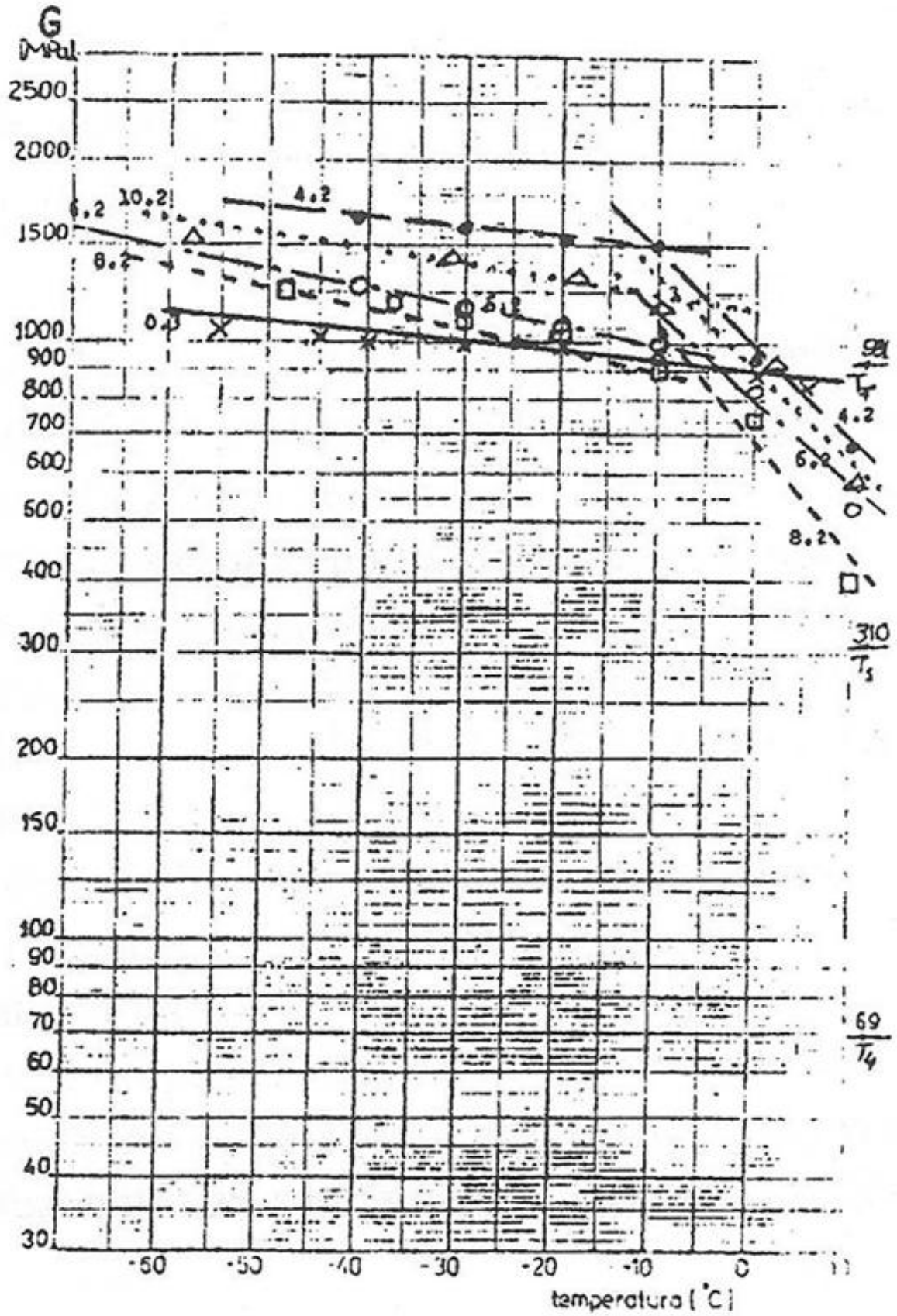


ANEXA 3

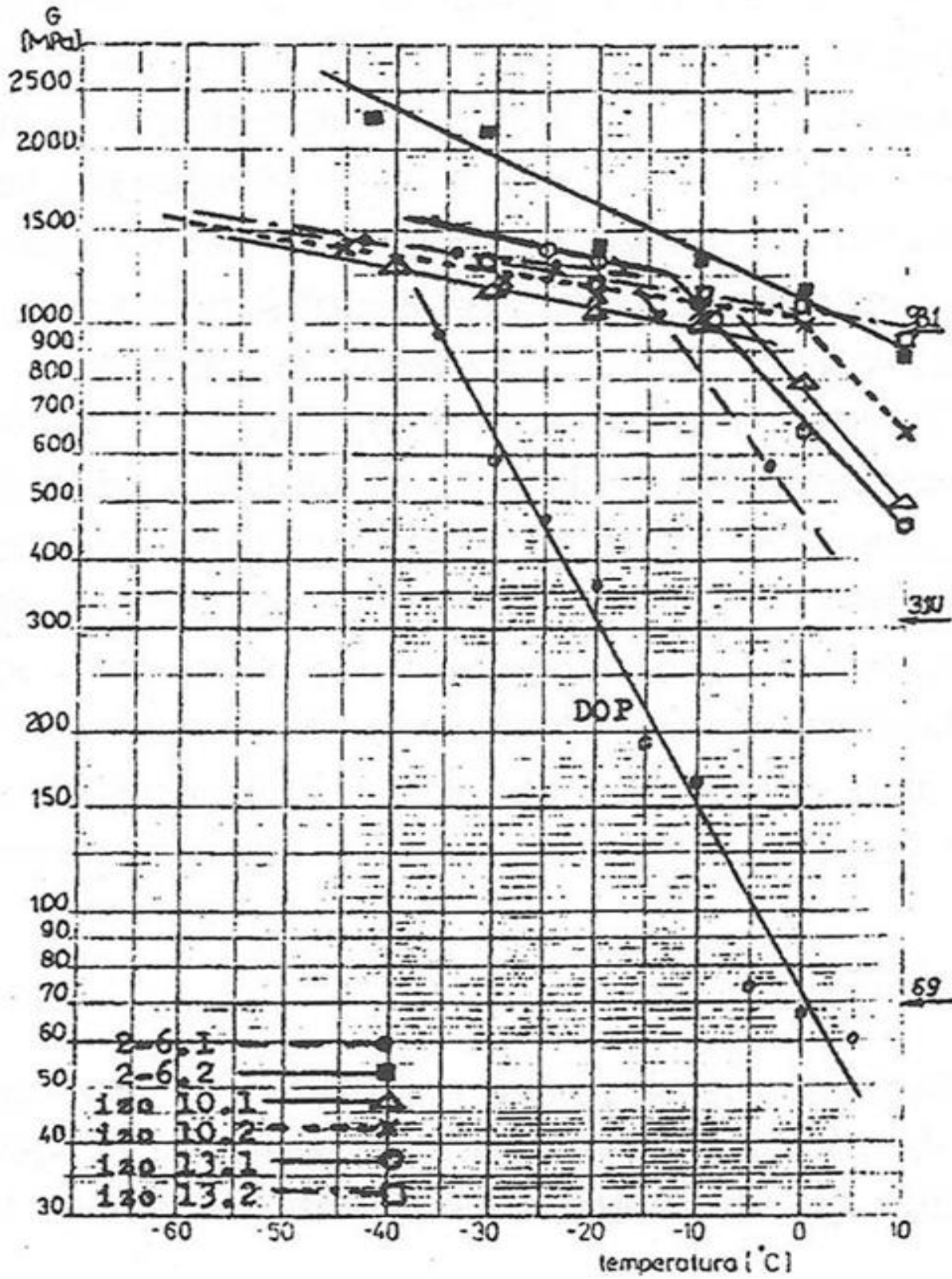
TESTUL CLASH-BERG

Esterii trimelitici - serii alifatice

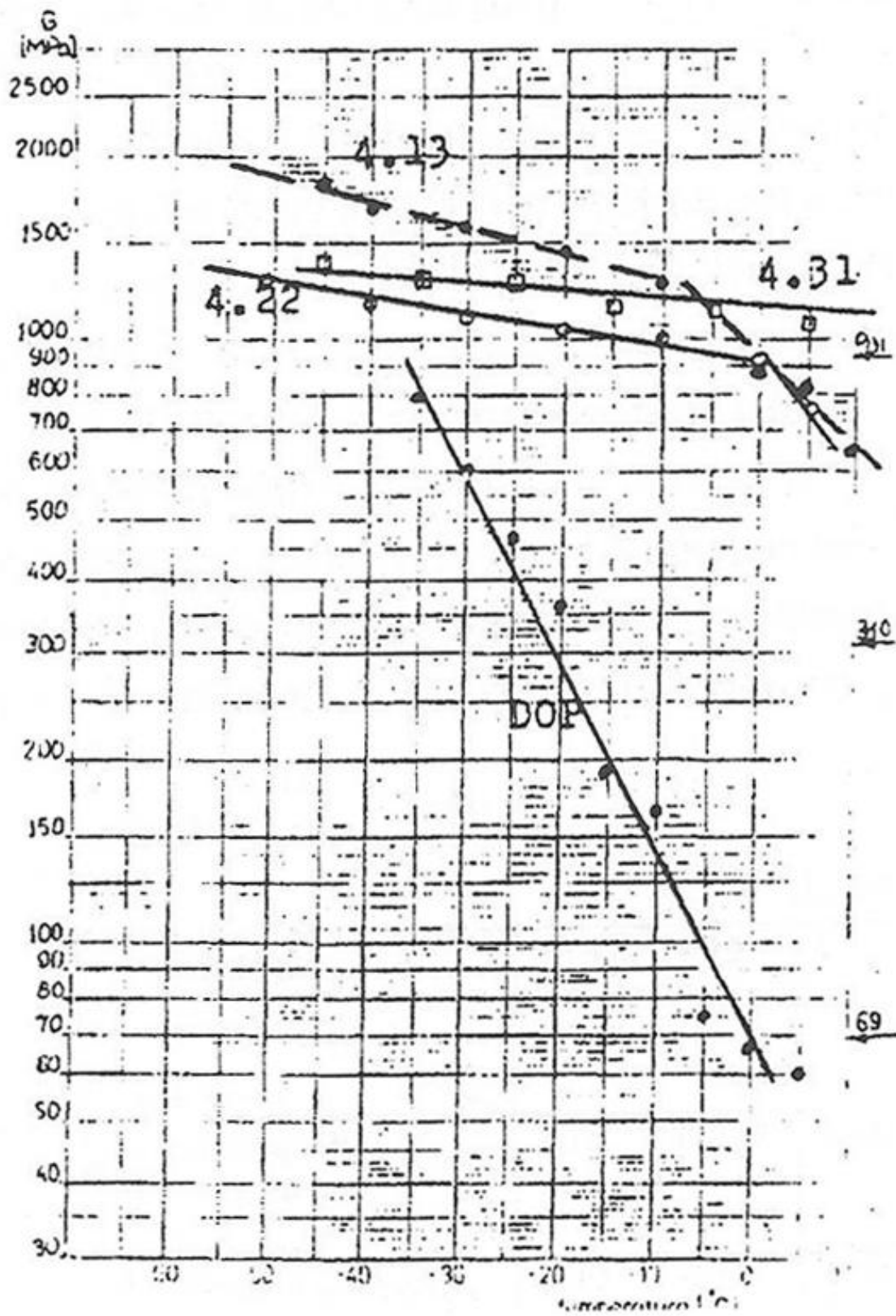


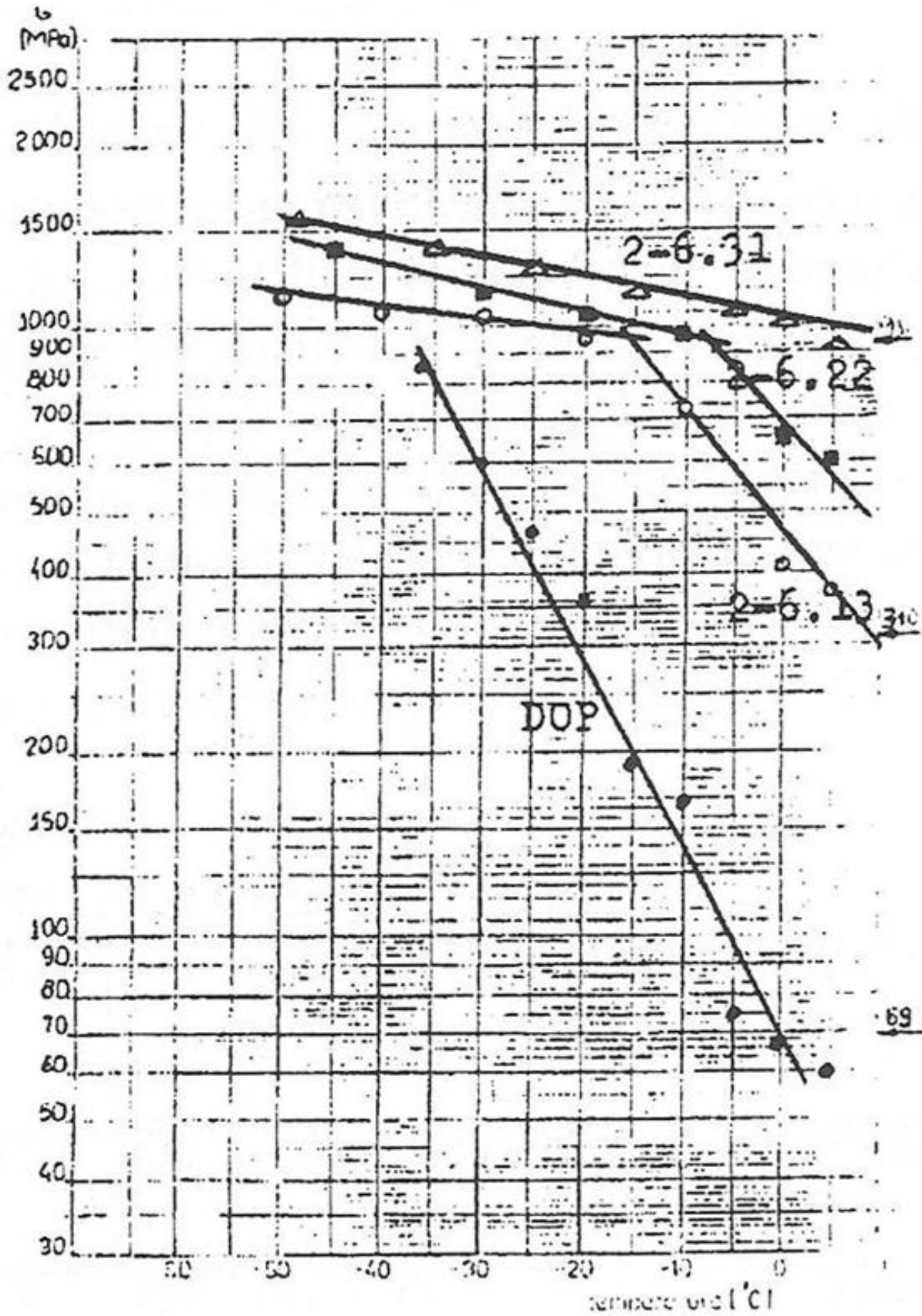


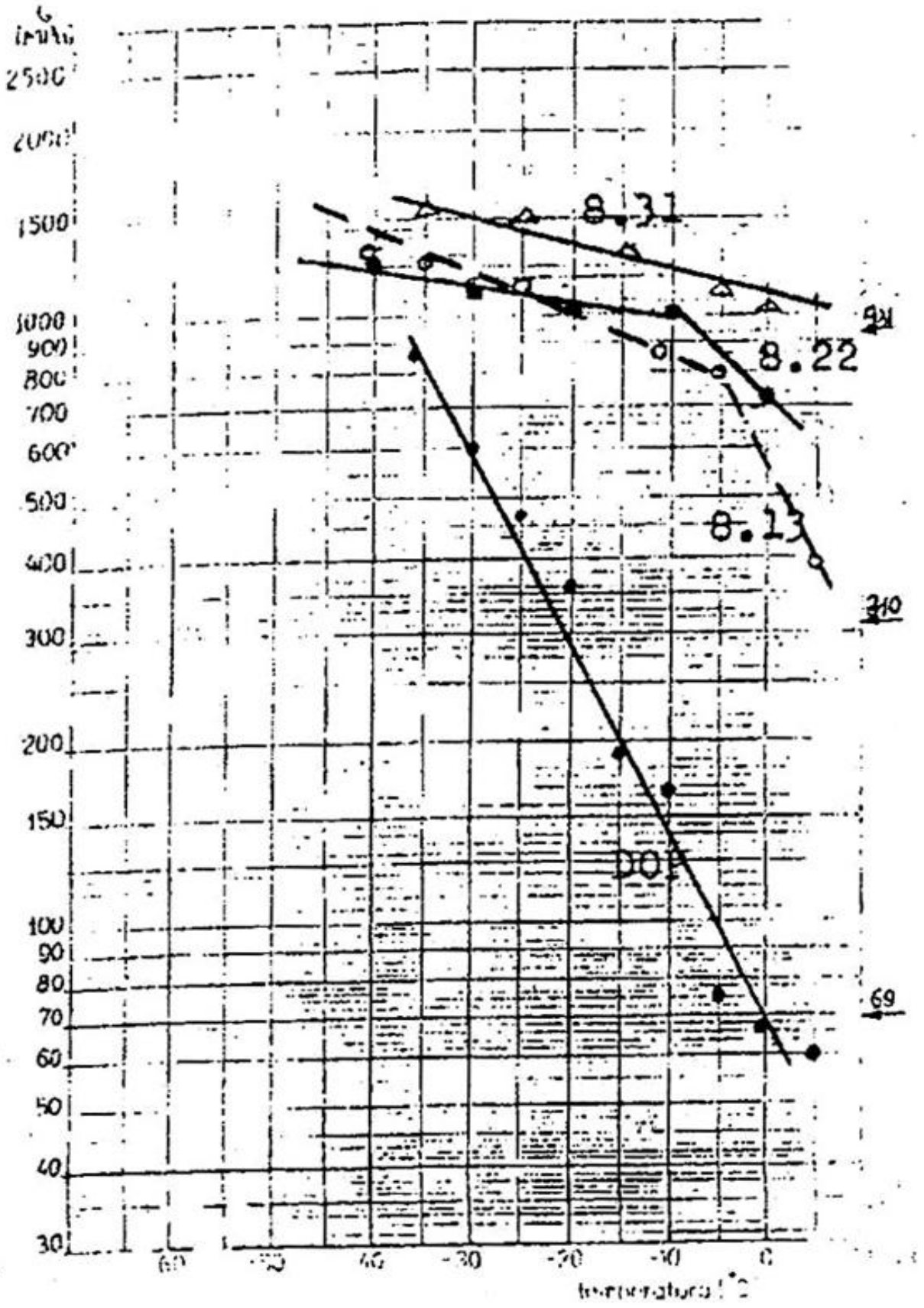
Esterii trimelitici - serii ramificate

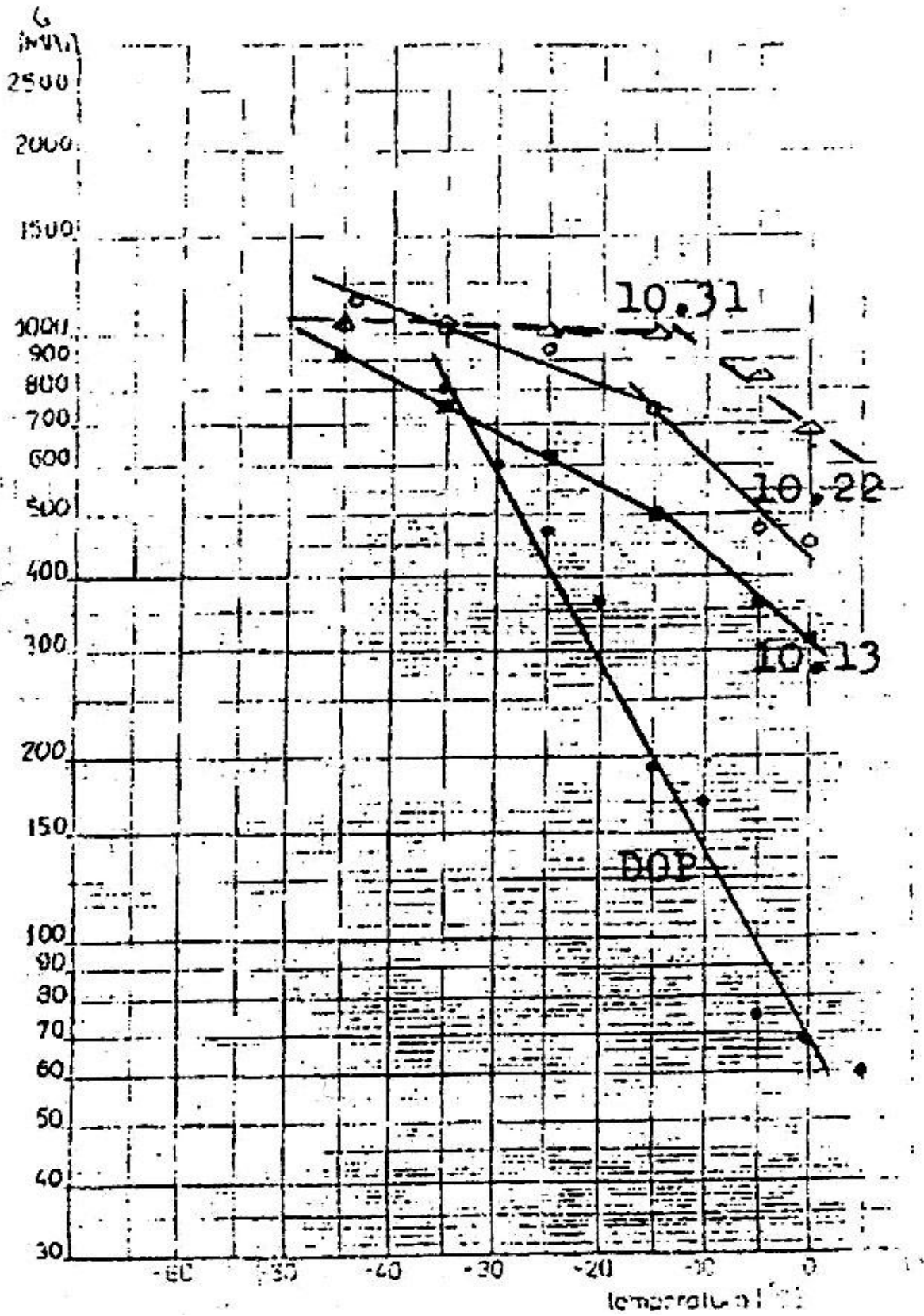


Esterii piromelitici - esteri micști





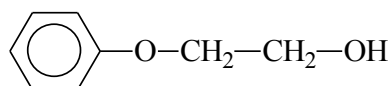




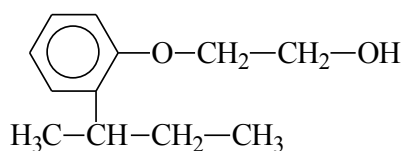
Lista compușilor sintetizați

Alcooli de tip alifatic-aromatic

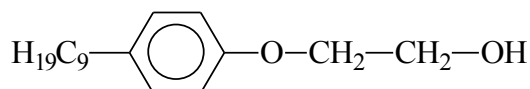
1. 2-fenoxi etanol (FE)



2. 2-(o-sec-butil-fenoxi) etanol (OSECBUT)

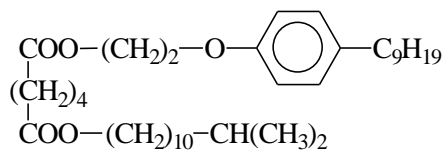


3. 2-(p-nonil-fenoxi) etanol (p-N)

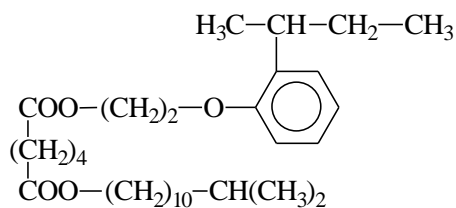


Esteri adipici

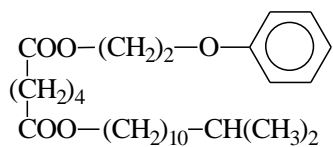
4. adipatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil (ADIP izo 13.p-N)



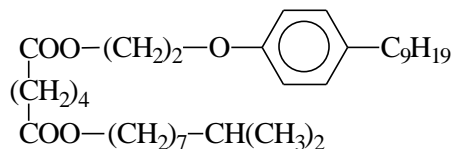
5. adipatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (ADIP izo 13.OSECBUT)



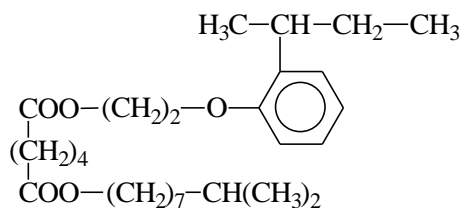
6. adipatul de izotridecil și 2-fenoxi etil (ADIP izo 13.FE)



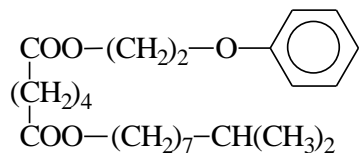
7. *adipatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil (ADIP izo 10.p-N)*



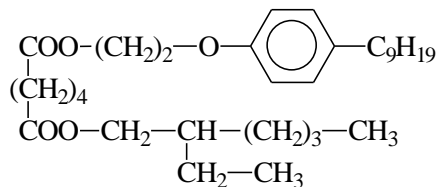
8. *adipatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (ADIP izo 10.OSECBUT)*



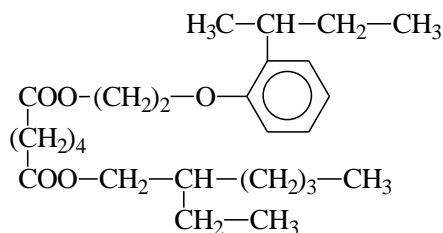
9. *adipatul de izodecil și 2-fenoxi etil (ADIP izo 10.FE)*



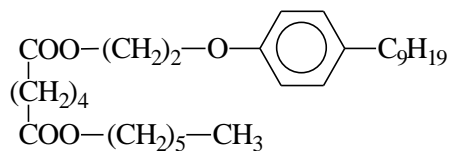
10. *adipatul de 2-etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil (ADIP 2-6.p-N)*



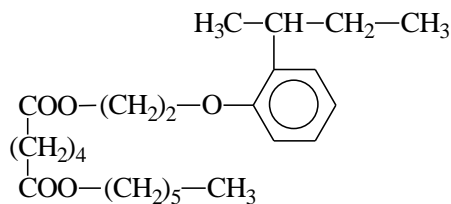
11. *adipatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (ADIP 2-6.OSECBUT)*



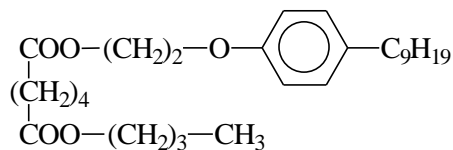
12. *adipatul de n-hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (ADIP 6.p-N)



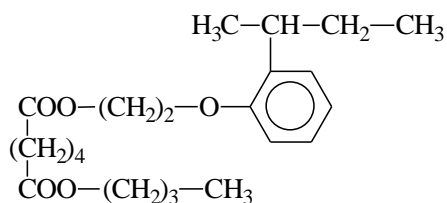
13. *adipatul de n-hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (ADIP 6.OSECBUT)



14. *adipatul de n-butil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (ADIP 4.p-N)

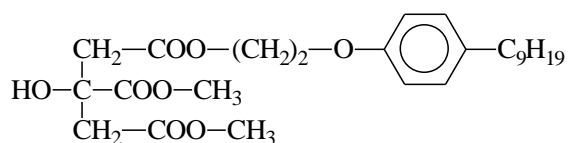


15. *adipatul de n-butil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (ADIP 4.OSECBUT)

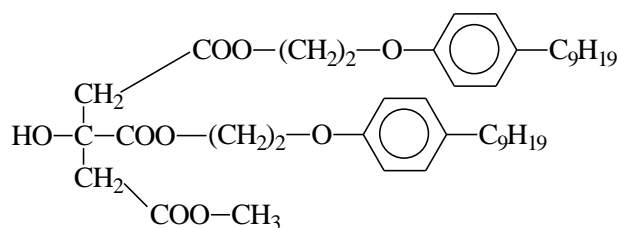


Esteri citrici

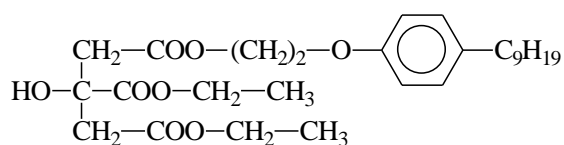
16. *citratul de metil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1)* (CITR 1.1)



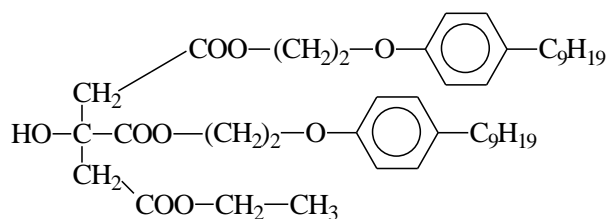
17. citratul de metil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR 1.2)



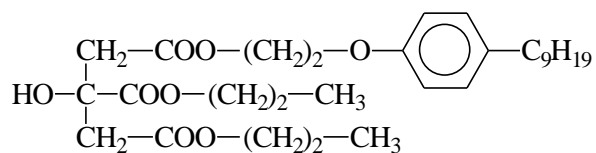
18. citratul de etil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR 2.1)



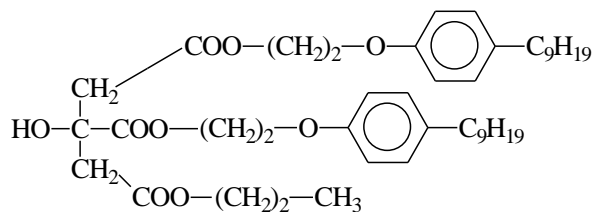
19. citratul de etil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR 2.2)



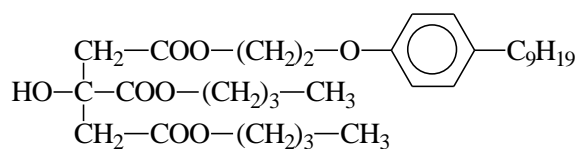
20. citratul de n-propil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR 3.1)



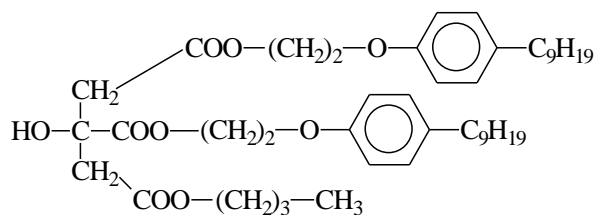
21. citratul de n-propil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR 3.2)



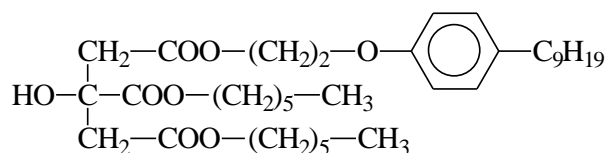
22. citratul de n-butil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR 4.1)



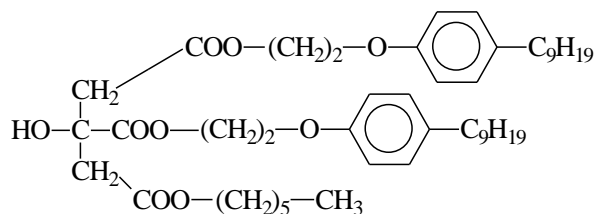
23. citratul de *n*-butil (1) și de 2-(*p*-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR 4.2)



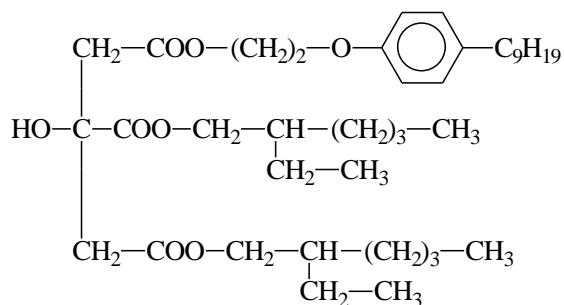
24. citratul de *n*-hexil (2) și de 2-(*p*-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR 6.1)



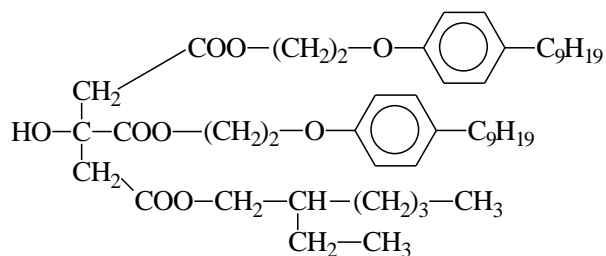
25. citratul de *n*-hexil (1) și de 2-(*p*-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR 6.2)



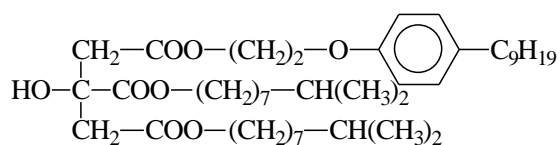
26. citratul de 2-etil hexil (2) și de 2-(*p*-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR 2-6.1)



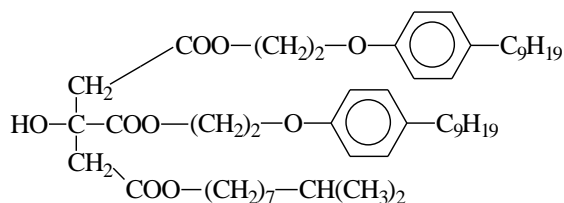
27. citratul de 2-etil hexil (1) și de 2-(*p*-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR 2-6.2)



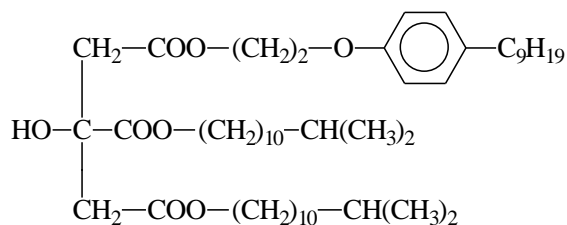
28. citratul de izodecil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR izo 10.1)



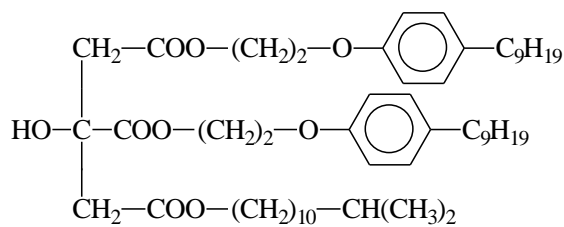
29. citratul de izodecil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR izo 10.2)



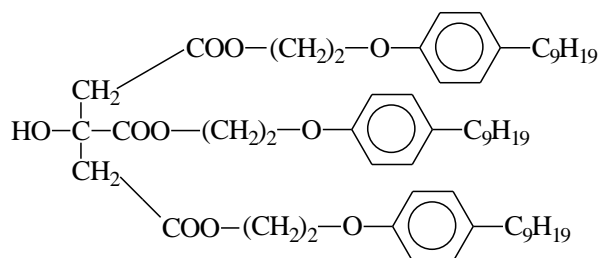
30. citratul de izotridecil (2) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (1) (CITR izo 13.1)



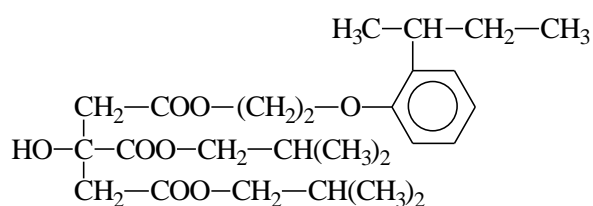
31. citratul de izotridecil (1) și de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (2) (CITR izo 13.2)



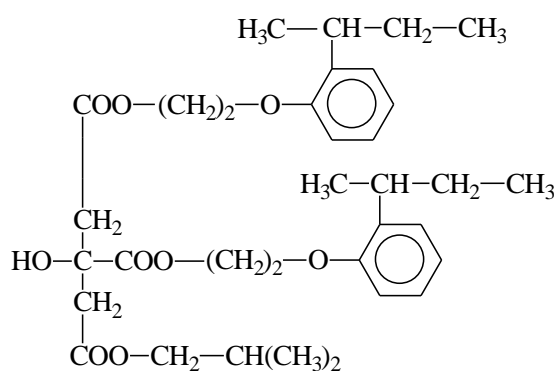
32. *tricitratul de 2-(p-nonil-fenoxi) etil (3)* (CITR 0.3)



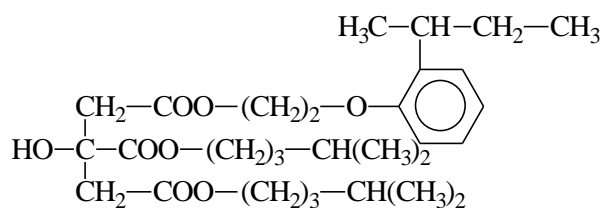
33. *citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izobutil (2)* (CITR izo 4.1)



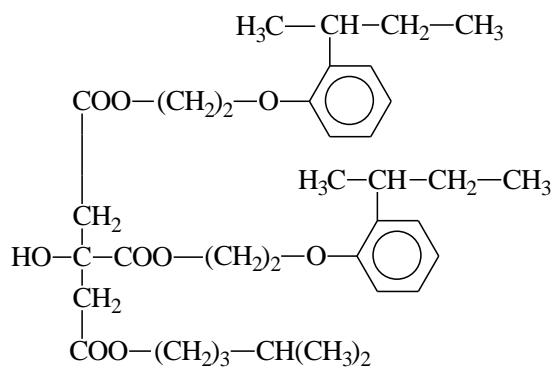
34. *citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izobutil (1)* (CITR izo 4.2)



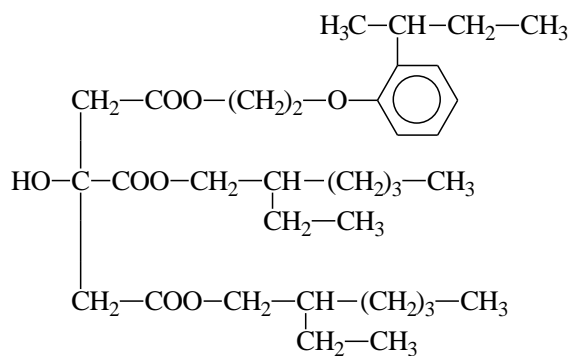
35. *citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izohexil (2)* (CITR izo 6.1)



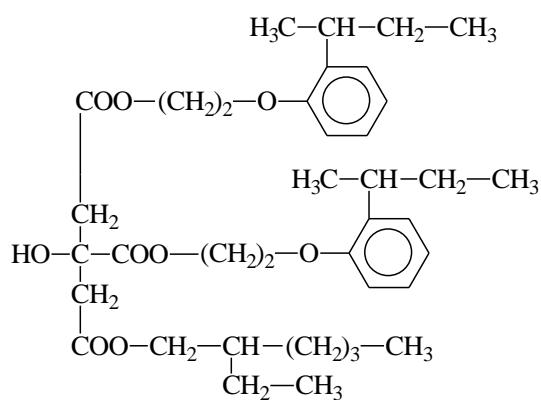
36. *citratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izohexil (1)* (CITR izo 6.2)



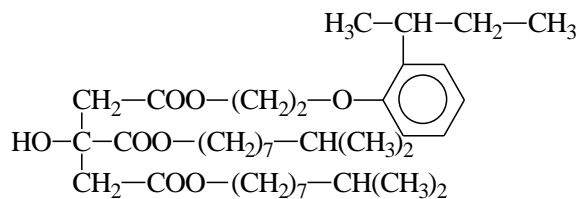
37. citratul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (1) și 2-etil-hexil (2) (CITR 2-6.1 (OSECBUT))



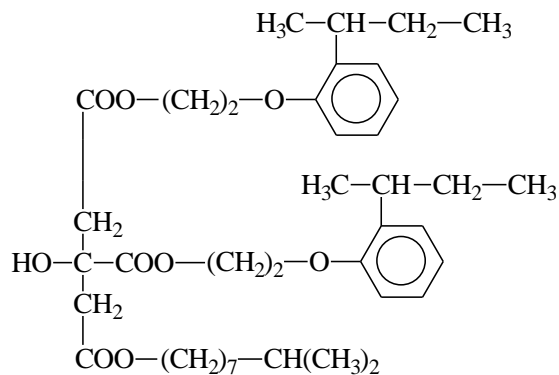
38. citratul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (2) și 2-etil-hexil (1) (CITR 2-6.2 (OSECBUT))



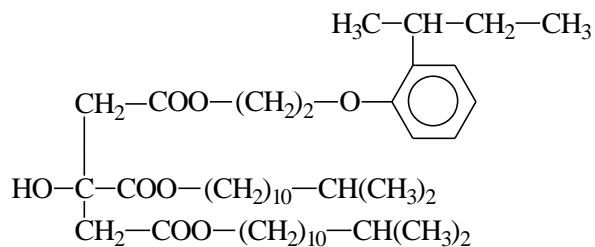
39. citratul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (1) și izodecil (2) (CITR izo 10.1 (OSECBUT))



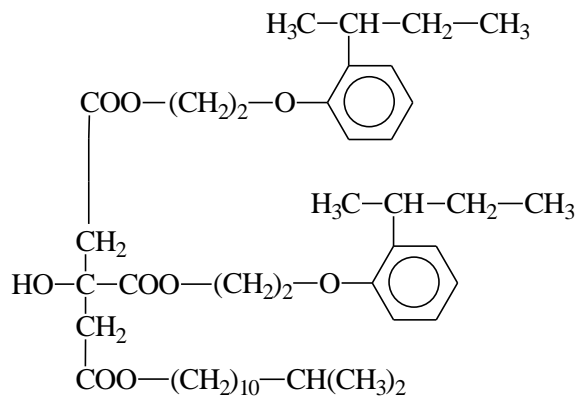
40. citratul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (2) și izodecil (1) (CITR izo 10.2 (OSEC BUT))



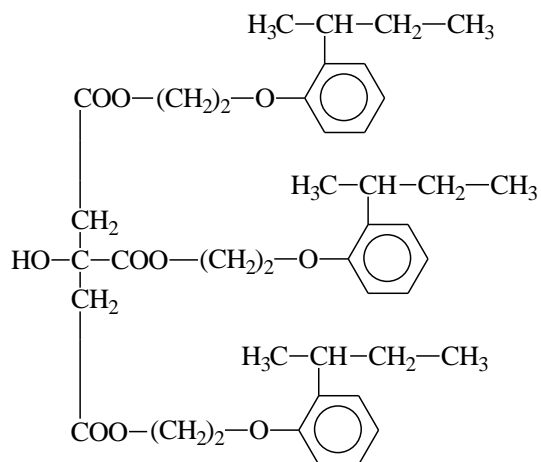
41. citratul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (1) și izotridecil (2) (CITR izo 13.1 (OSEC BUT))



42. citratul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (2) și izotridecil (1) (CITR izo 13.2 (OSEC BUT))

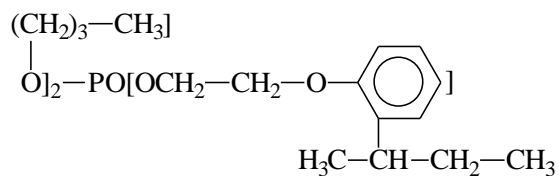


43. *tricitratul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (3)* (CITR 0.3 (OSECBUT))

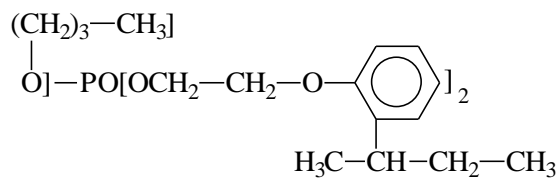


Esteri fosforici

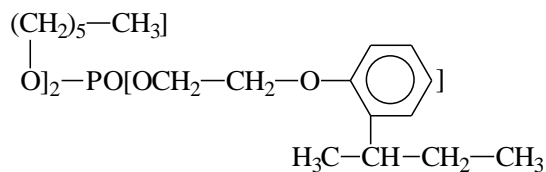
44. *fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și n-butil (2)* (FOSFAT 4.1)



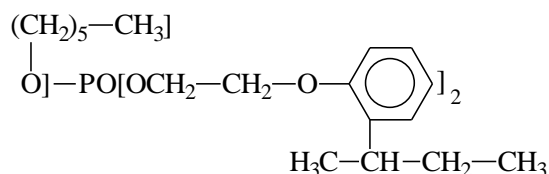
45. *fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (2) și n-butil (1)* (FOSFAT 4.2)



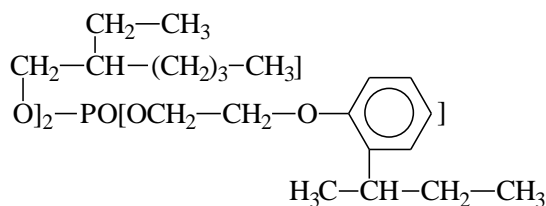
46. *fosfatul de 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (1) și n-hexil (2)* (FOSFAT 6.1)



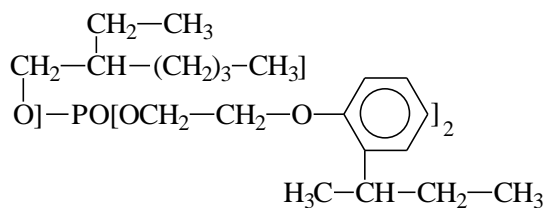
47. fosfatul de 2-(*o*-sec-butil-fenoxi) etil (2) și *n*-hexil (1) (FOSFAT 6.2)



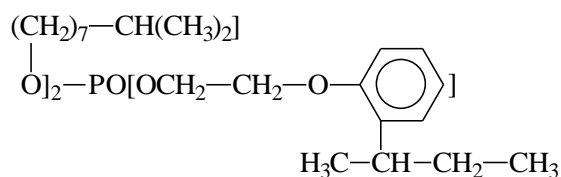
48. fosfatul de 2-(*o*-sec-butil-fenoxi) etil (1) și 2-etil-hexil (2) (FOSFAT 2-6.1)



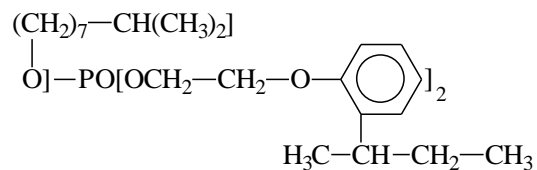
49. fosfatul de 2-(*o*-sec-butil-fenoxi) etil (2) și 2-etil-hexil (1) (FOSFAT 2-6.2)



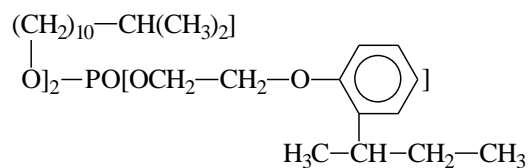
50. fosfatul de 2-(*o*-sec-butil-fenoxi) etil (1) și izodecil (2) (FOSFAT izo 10.1)



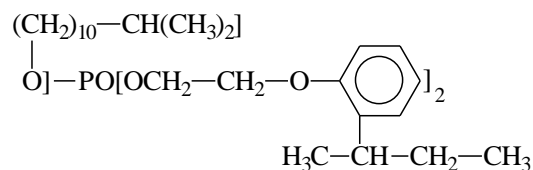
51. fosfatul de 2-(*o*-sec-butil-fenoxi) etil (2) și izodecil (1) (FOSFAT izo 10.2)



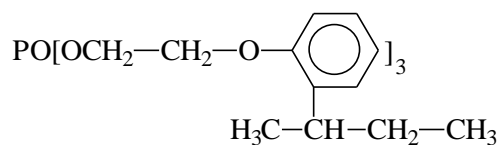
52. fosfatul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (1) și izotridecil (2) (FOSFAT izo 13.1)



53. fosfatul de 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil (2) și izotridecil (1) (FOSFAT izo 13.2)

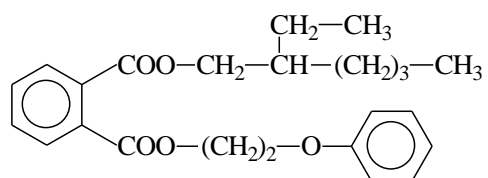


54. tri 2-(*o*-*sec*-butil-fenoxi) etil fosfatul (FOSFAT izo 0.3)

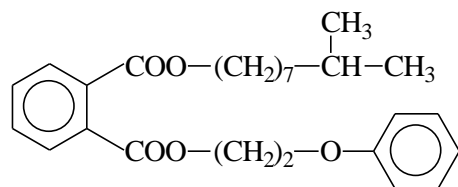


Esteri ftalici

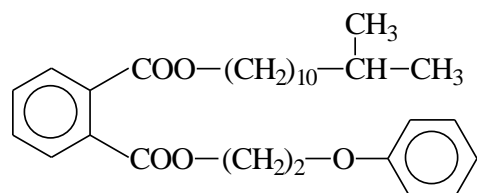
55. ftalatul de 2-etil hexil și 2-fenoxi etil (FTAL 2-6.FE)



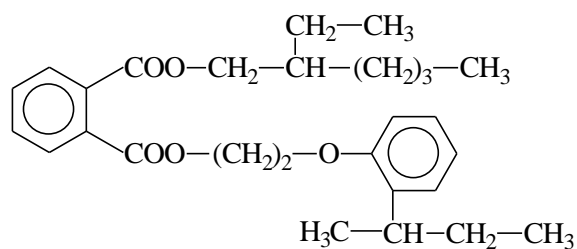
56. *ftalatul de izodecil și 2-fenoxi etil* (FTAL izo 10.FE)



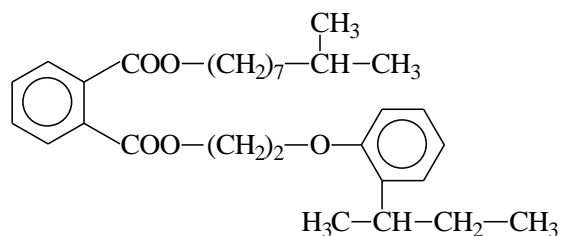
57. *ftalatul de izotridecil și 2-fenoxi etil* (FTAL izo 13.FE)



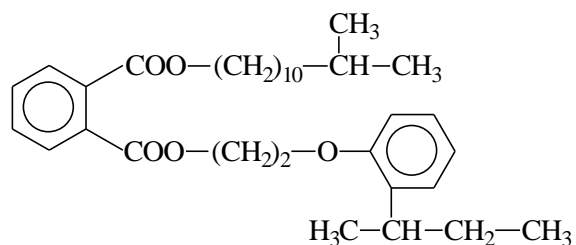
58. *ftalatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (FTAL 2-6.OSEC BUT)



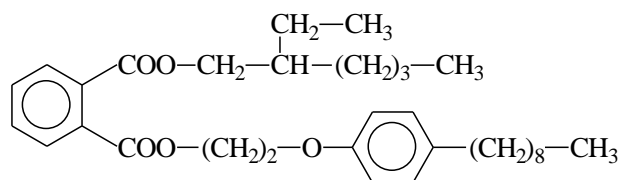
59. *ftalatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (FTAL izo 10.OSEC BUT)



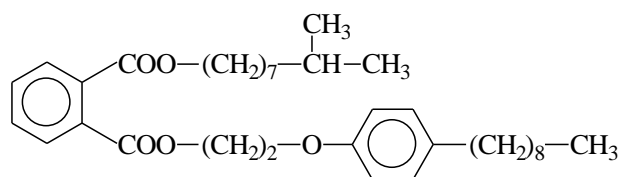
60. *ftalatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (FTAL izo 13.OSEC BUT)



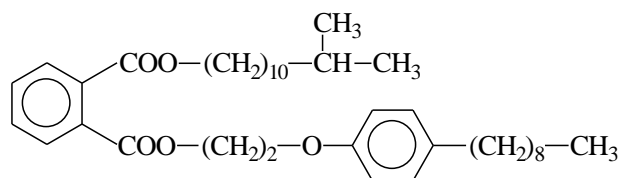
61. *ftalatul de 2 etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (FTAL 2-6.p-N)



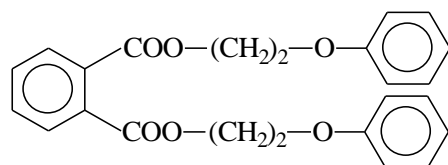
62. *ftalatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (FTAL 10.p-N)



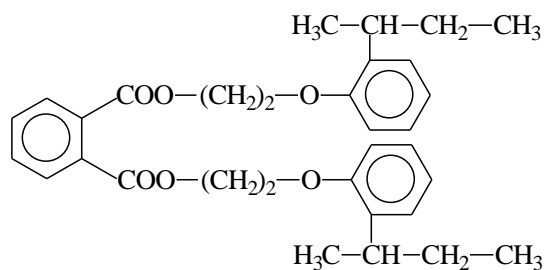
63. *ftalatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (FTAL 13.p-N)



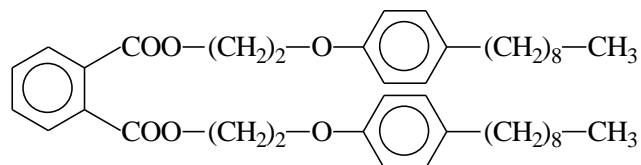
64. *di 2-fenoxi etil ftalatul* (FTAL 0.FE)



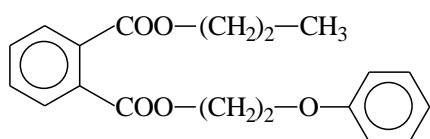
65. *di 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil ftalatul* (FTAL 0.OSECBUT)



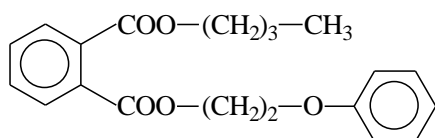
66. *di 2-(p-nonil-fenoxi) etil ftalatul* (FTAL 0.p-N)



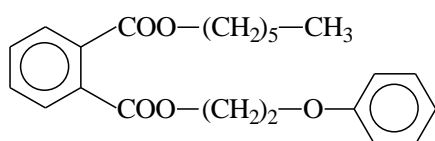
67. *ftalatul de n-propil și 2-fenoxi etil* (FTAL 3.FE)



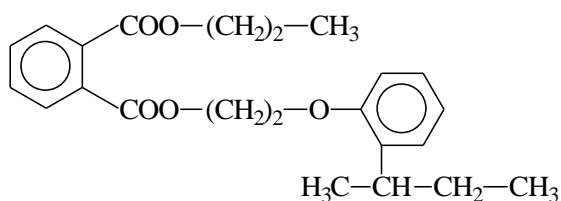
68. *ftalatul de n-butil și 2-fenoxi etil* (FTAL 4.FE)



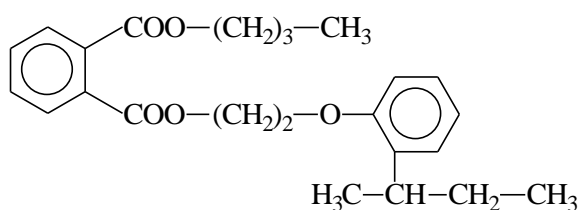
69. *ftalatul de n-hexil și 2-fenoxi etil* (FTAL 6.FE)



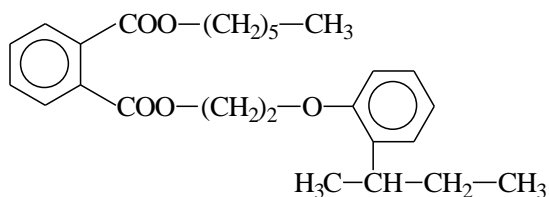
70. *ftalatul de n-propil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (FTAL 3.OSECBUT)



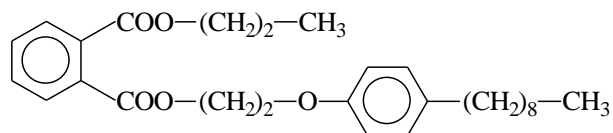
71. *ftalatul de n-butil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (FTAL 4.OSECBUT)



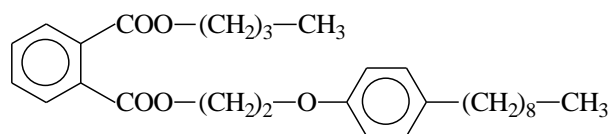
72. *ftalatul de n-propil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil* (FTAL 6.OSECBUT)



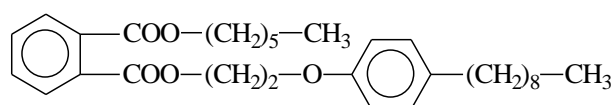
73. *ftalatul de n-propil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (FTAL 3.p-N)



74. *ftalatul de n-butil și 2-(p-nonil fenoxi) etil* (FTAL 4.p-N)

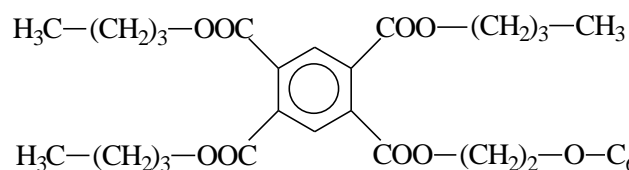


75. *ftalatul de n-hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil* (FTAL 6.p-N)

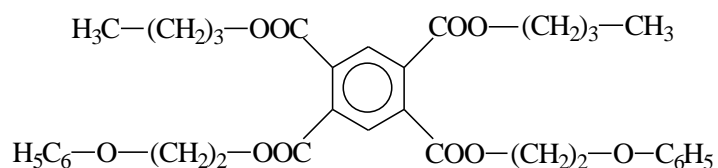


Esteri piromelitici

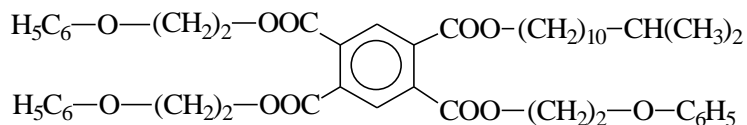
76. *piromelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-butil (3)* (PIROM 4.1)



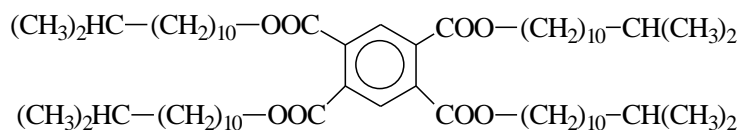
77. *piromelitatul de 2-fenoxi etil (2) și n-butil (2)* (PIROM 4.2)



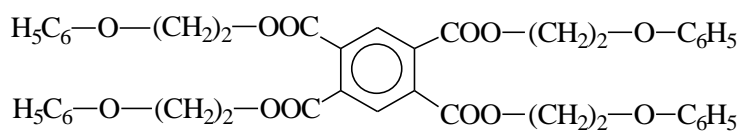
78. *piromelitatul de 2-fenoxi etil (3) și n-butil (1)* (PIROM 4.3)



91. *piromelitatul de izotridecil (4) (PIROM 13.0)*

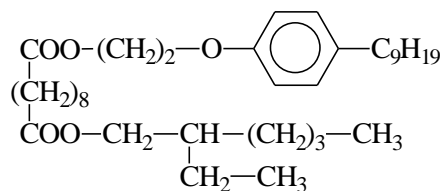


92. *piromelitatul de 2-fenoxi etil (4) (PIROM 0.4)*

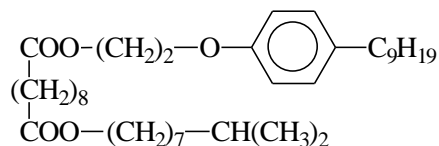


Esteri sebacici

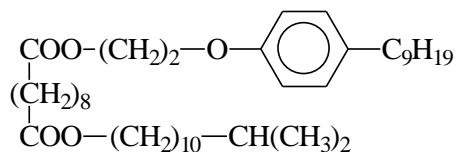
93. *sebacatul de 2 etil hexil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil (SEBAC 2-6,p-N)*



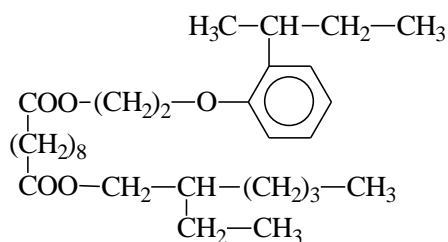
94. *sebacatul de izodecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil (SEBAC izo 10,p-N)*



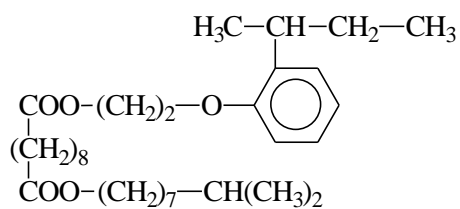
95. *sebacatul de izotridecil și 2-(p-nonil-fenoxi) etil (SEBAC izo 13,p-N)*



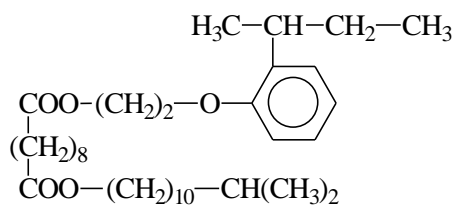
96. *sebacatul de 2-etil hexil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (SEBAC 2-6.OSECBUT)*



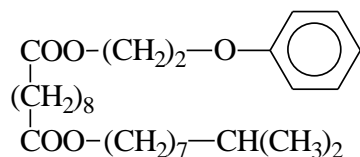
97. *sebacatul de izodecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (SEBAC izo 10.OSECBUT)*



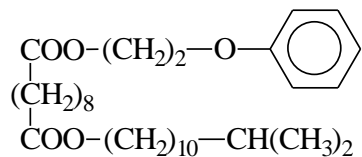
98. *sebacatul de izotridecil și 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil (SEBAC izo 13.OSECBUT)*



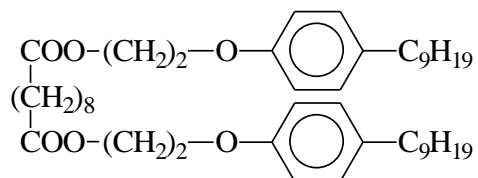
99. *sebacatul de izodecil și 2-fenoxi etil (SEBAC izo 10.FE)*



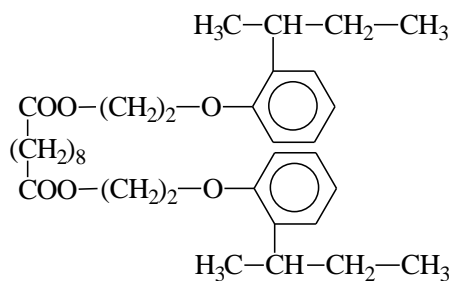
100. *sebacatul de izotridecil și 2-fenoxi etil* (SEBAC izo 13.FE)



101. *di 2-(p-nonil-fenoxi) etil sebacatul* (SEBAC 0.p-N)

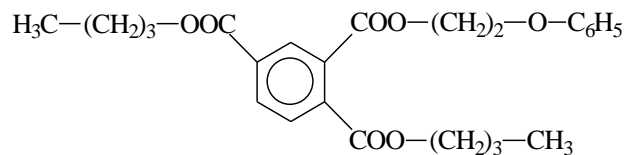


102. *di 2-(o-sec-butil-fenoxi) etil sebacatul* (SEBAC 0.OSECBUT)

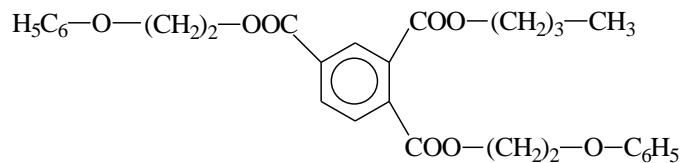


Esteri trimelitici

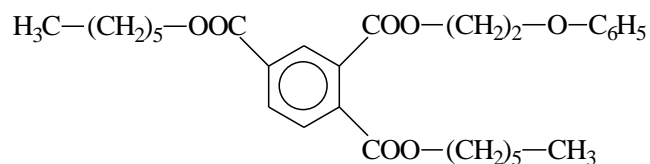
103. *trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-butil (2)* (TRIM 4.1)



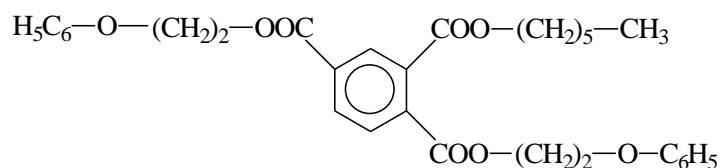
104. *trimelitatul de n-butil (1) și 2-fenoxi etil (2)* (TRIM 4.2)



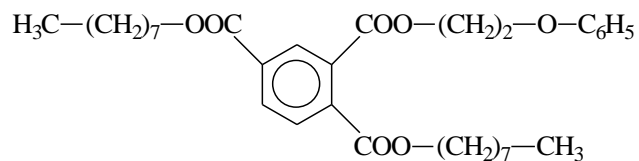
105. *trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-hexil (2) (TRIM 6.1)*



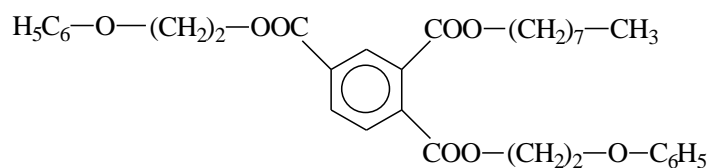
106. *trimelitatul de n-hexil (1) și 2-fenoxi etil (2) (TRIM 6.2)*



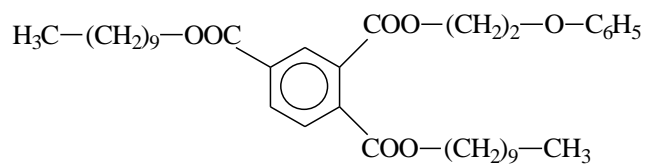
107. *trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-octil (2) (TRIM 8.1)*

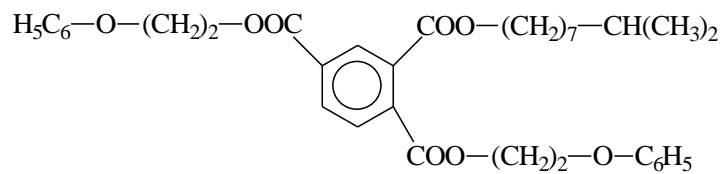


108. *trimelitatul de n-octil (1) și 2-fenoxi etil (2) (TRIM 8.2)*

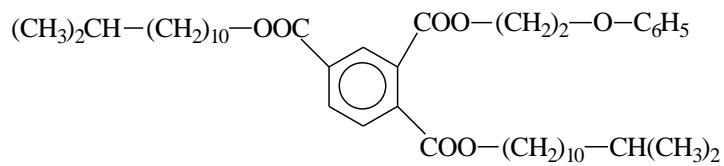


109. *trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și n-decil (2) (TRIM 10.1)*

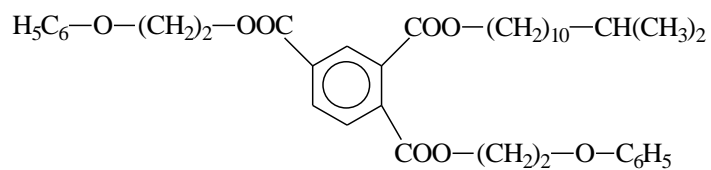




116. *trimelitatul de 2-fenoxi etil (1) și izotridecil (2) (TRIM izo 13.1)*



117. *trimelitatul de 2-fenoxi etil (2) și izotridecil (1) (TRIM izo 13.2)*



Lista lucrărilor publicate în tematica tezei de doctorat:

Reviste de specialitate românești cu circulație internațională, cotare ISI

1. L. Mirci, S. Țerescu (căș. **Boran**), *Plastifianți pentru PVC în clasa trimelitica. I Esteri micști – serii normale*, Rev. Mat. Plast. vol. 34, Nr. 2, **1997**, pg. 97-104
2. L. Mirci, S. Țerescu (căș. **Boran**), *Plastifianți pentru PVC în clasa trimelitica. II Esteri micști – serii ramificate*, Rev. Mat. Plast. vol. 34, Nr. 3-4, **1997**, pg. 172-179
3. L. Mirci, S. Țerescu (căș. **Boran**), *Plastifianți pentru PVC în clasa piromelitica. I Esteri micști*, Rev. Mat. Plast. vol. 35, Nr. 1, **1998**, pg. 29-36
4. L. Mirci, S. Țerescu (căș. **Boran**), G. Istrățucă, *Plastifianți pentru PVC în clasa piromelitica. II Esteri micști superiori*, Rev. Mat. Plast. vol. 35, Nr. 4, **1998**, pg. 239-246
5. L. Mirci, **S. Boran**, *Plastifianți pentru PVC în clasa citrica*, Rev. Mat. Plast. vol. 37, Nr. 3, **2000**, pg. 145-153
6. L. Mirci, **S. Boran**, M. Mătieș, *Lubrifianti pentru procesarea polimerilor în clasa fosfaților organici*, Rev. Mat. Plast. vol. 38, Nr. 1, **2001**, pg. 52-60
7. L. Mirci, **S. Boran**, *Esteri citrici cu structură complexă și proprietăți de ajutor de procesare a polimerilor*, Rev. Mat. Plast. vol. 41, Nr. 4, **2004**, pg. 231-239
8. L. Mirci, **S. Boran**, *Noi ajutători de procesare a polimerilor în clasa ftalică*, Rev. Mat. Plast. vol. 42, Nr. 1, **2005**, pg. 47-59
9. L. Mirci, **S. Boran**, *Plastifianți și lubrifianți polifuncționali de tip sebacați*, Rev. Mat. Plast. vol. 42, Nr. 2, **2005**, pg. 124-132
10. L. Mirci, **S. Boran**, *Plastifianți și lubrifianți de tip ester adipici cu structură complexă*, Rev. Mat. Plast. vol. 44, Nr. 4, **2007**, pg. 383-392

Reviste de specialitate din străinătate sau publicații (asimilabile revistelor)

sub egida unor organizații profesionale internaționale

1. L. Mirci, J. Herdan, **S. Boran**, *New synthetic ester type base oils with biodegradability potential*, J. Synth. Lubrication, vol.17, nr.4, **2000 / 2001**, p 295-307
2. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianțiu, *New citric esters with aromatic content and a complex structure considered for use as tribological fluids*, J. Synth. Lubrication, vol.20, **2003**, nr. 1, p 39-52
3. L. Mirci, J. Herdan, **S. Boran**, *Phosphate Esters with a Complex Alkyl-Aryl Structure Considered as Tribological Fluids*, J. Synth. Lubrication, vol.21, **2004**, nr. 2, p 139-149
4. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianțiu, *New mixed esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids*, J. Synth. Lubrication, vol.22, **2005**, nr.2, p 161-174
5. L. Mirci, **S. Boran**, V. Pode, D. Resiga, *Synthetic lubricants based on sebacic complex esters*, J. Synth. Lubrication, vol.24, **2007**, nr.1, p 51-63

Volumele unor manifestări științifice din străinătate

1. L. Mirci, **S. Boran**, *New pyromellitic esters with high aromatic content and a mixed structure considered as PVC plasticizers*, 6th Pacific Polymer Conf. Guangzhou, China, vol. Syn. p 543, 7-11 Dec., **1999**
2. L. Mirci, J. Herdan, **S. Boran**, *New synthetic ester type base oils with biodegradability potential*, 12 th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, vol I, p 135-142, 11-13 Jan. **2000**
3. L. Mirci, J. Herdan, **S. Boran**, *Phosphate esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids*, ITC-Nagasaki 2000, Japonia, Intern. Tribol. Conf. Vol. II, 1317-1321, 29 Oct.-2 Nov., **2000**
4. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianuiu, *New citric esters with aromatic content and a complex structure considered as tribological fluids; low aliphatic esters*, 2nd World Tribology Congress, WTC, Viena, Austria, vol. Syn., p 238, 3-7 Sept., **2001**
5. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianuiu, *New citric esters with aromatic content and a complex structure considered as tribological fluids; high aliphatic esters*, 13 th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germania, 15-17 January **2002**, vol I, p 267-272
6. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianuiu, *New mixed esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids (I, larger aliphatic alcohols)*, *Smart Surfaces in Tribology: Advanced Additives and Structured Coatings*, Zurich, Switzerland, 10-12 September **2003**, vol. p 13
7. L. Mirci, **S. Boran**, *New citric esters with a complex structure considered as polymers processing aids*, 8th Pacific Polymer Conference, 24-27 Noiembrie **2003**, Bangkok, Tailanda; Abstr. pg. 131, CD-ROM, 4 pg.
8. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianuiu, *New mixed esters with a complex alkyl-aryl structure considered as tribological fluids (II, shorter aliphatic alcohols)*, 14th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germania, 13-15 January **2004**, vol I, p 511-517
9. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianuiu, *Synthetic Lubricants Based on Sebacic Complex Esters*, World Tribology Congress III, 12-16 September **2005**, Washington, DC USA; Prog. pg. 30, CD-ROM, 4 pg.
10. L. Mirci, **S. Boran**, P. Luca, V. Boianuiu, *New Unsymmetrical Complex Diesters of Adipic Acid Considered as Tribological Fluids*, 15th International Coll. Tribol. Technische Akademie Esslingen, Ostfildern, Germania, 17-19 Jan. **2006**, Synopses Synthetic Base Oils p 236; CD-ROM, 8 pg.

Lista granturilor / contractelor de cercetare – dezvoltare

în programe naționale (în tematica tezei de doctorat):

1. L. Mirci / J. Herdan, M. Mătieș, Gh. Ilia, D. Modra, M. Bălulescu, S. Țerescu (căs. **Boran**), *Sisteme moleculare polifuncționale cu proprietăți superioare de plastifiere a polimerilor și cu caracteristici tribologice versatile*, CNCSIS, contract nr. 35034 / **1999**

2. L. Mirci / Gh. Ilia, P. Luca, V. Boiangiu, L. Macarie, **S. Boran**, I. Sas, A. Popescu, *Modele moleculare polifuncționale pentru procesarea polimerilor și aplicații tribologice*, CNCSIS, contract nr. 33501 / **2002**
3. Mirci Liviu / **Boran Sorina**, Bandur Geza, Rusu Gerlinde, Curelea Sergiu, *Tehnologie, asistată de calculator, pentru obținerea unor uleiuri pentru prelucrarea metalelor, compatibile cu mediul, utilizate în industria constructoare de mașini*, CEEX, contract nr. 80MCT/710-P3/**2006**
4. Mirci Liviu / **Boran Sorina**, Bandur Geza, Rusu Gerlinde, Curelea Sergiu, *Soluții tehnice alternative pentru obținerea de lubrifianți performanți, din materii prime regenerabile- la nivelul exigentelor europene de competitivitate și protecția mediului*, CEEX, contract nr. 81MCT/746-P3/**2006**

Brevete de invenție în tematica tezei de doctorat:

1. L. Mirci, **S. Boran**, *Esteri organici de tip fosfat cu structură mixtă și procedeu de obținere a acestora*, RO 118.951, 06.10.**2000**
2. L. Mirci, **S. Boran**, *Esteri citrici asimetrici și simetrici cu structură complexă*, RO 116.961, 30.07.**2001**
3. L. Mirci, **S. Boran**, *Esteri citrici micști cu structură complexă și procedeu de obținere a acestora*, RO 120.634, 30.05.**2006**
4. L. Mirci, **S. Boran**, *Esteri ftalici micști și procedeu de obținere*, RO 121.112, 29.12.**2006**
5. L. Mirci, **S. Boran**, *Lubrifianți polifuncționali de tip ester*, RO 121.340, 18.01.**2007**
6. L. Mirci, **S. Boran**, *Diesteri adipici asimetrici și procedeu pentru obținerea acestora*, RO 122.453, 30.06.**2009**

Lucrări științifice comunicate în țară în tematica tezei de doctorat:

1. L.Mirci, C.Gheorghe, H.Muller, S.Țerescu (căs. **Boran**), *Esteri micști trimelitici cu conținut aromatic și lanț alifatic ramificat cu proprietăți de plastifiant pentru PVC*, a XXI-a Ses. Comun. Științifice., Călimanești-Căciulata, 25-27 Octombrie **1995**, pg. 26
2. L.Mirci, C.Gheorghe, S.Țerescu (căs. **Boran**), *Plastifianți pentru PVC în clasa piromelitaților*, a XXII-a Sesiune Comun. Științifice a Centr. Cercet. SC. Oltchim SA. Rm. Vâlcea, Căciulata-Vâlcea, 23-25 Oct., **1996**
3. L.Mirci, G.Istratuca, S.Țerescu (căs. **Boran**), *Esteri piromelitici complecși cu conținut aromatic sporit, respectiv lanț alifatic superior și ramificat. Evaluarea proprietăților de lubrifiant*, a XXIII-a Ses. De Comun. Științ. a Centrului de Cercetări, SC. Oltchim SA., Rm. Vâlcea, Căciulata, 8-10 Oct. **1997**, prog. p. 5
4. L.Mirci, G.Istratuca, S.Țerescu (căs. **Boran**), *Esteri piromelitici complecși cu conținut aromatic sporit, respectiv lanț alifatic superior și ramificat. Evaluarea proprietăților de lubrifiant*, a XXIV-a Sesiune Națională de Comun. Științifice a Centrului de Cercetări, SC. Oltchim SA., Rm. Vâlcea, Căciulata, 7-9 Oct. **1998**, prog. p. 20
5. L. Mirci, **S. Boran**, *Plastifianți pentru PVC în clasa citrică*, a XXV-a Ses. Națională de Comun. Științifice a Centrului de Cercetări, SC. Oltchim SA., Rm. Vâlcea, Căciulata, 6-8 Oct. **1999**, prog. p. 22. Rezumate CS III – 221

6. L.Mirci, **S.Boran**, M.Matieș, C.Gheorghe, R.Logofătu, *Lubrifianti pentru prelucrarea polimerilor în clasa fosfaților organici*, a XXVI-lea Simpozion Național de Chimie, a Centrului de Cercetări, SC. Oltchim SA., Rm. Vâlcea, 4-6 Oct. **2000**, prog. p. 18
7. L.Mirci, **S.Boran**, *Esteri citrici cu structură complexă cu proprietăți de plastifiant și lubrifiant*, a XXVII Conf. Națională de Chimie 23-25 Oct. **2002**, progr. p. 24. SC. Oltchim Rm. Vâlcea. Rezumate pg. 178
8. L.Mirci, **S.Boran**, *Noi ajutători de procesare a polimerilor în clasa ftalică*, a XXVIII Conf. Națională de Chimie 06-08 Oct. **2004**, Oltchim Rm. Vâlcea, prog. p. 24. Rezumate CS III – 17
9. L.Mirci, **S.Boran**, *Plastifianți și lubrifianți de tip esteri adipici cu structură complexă*, a XXIX Conf. Națională de Chimie 04-06 Oct. **2006**, Oltchim Rm. Vâlcea, prog. p. 20. Rezumate CS III – 15
10. **S. Boran**, C. Csunderlik, M. Simon, L. Rusnac, “Esters used in polymer processing; Synthesis and characterization of their”, 11th Edition of Academic Days Timisoara, Chemistry, poster, 28-29 May **2009**