

Exprim întreaga gratitudine față de
Prof. Dr. Ing. F. Cuiban
pentru îndrumarea exigentă de care am beneficiat pe parcursul stagiului de
doctorand.

Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara
Facultatea de Tehnologie Chimică

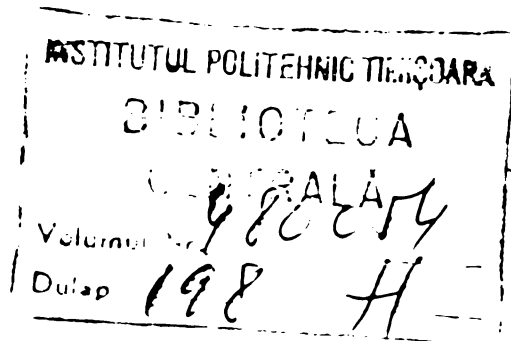
Ing. Ionel Jianu

AMINOETERI CA AGENTI ACTIVI DE SUPRAFATA
AGENTI TENSIOACTIVI CATIONICI

CONDUCATOR STIINTIFIC

PROF. DR. ING. FLAVIAN CUIBAN

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA



C U P R I N S

- CAP. I. AGENTI ACTIVI DE SUPRAFATA CATIONICI
- I.1. Introducere (1)
 - I.2. Prezentarea problemei (1)
 - I.3. Obiectul tezei (4)
- CAP. II. SINTEZA AGENTILOR ACTIVI DE SUPRAFATA IONICI - NEIONICI
- II.1. Cianoetilarea alcoolilor superiori (6)
 - II.1.1. Parametrii tehnologici ai reacției de cianoetilare a alcoolilor superiori (7)
 - II.1.2. Studiul parametrilor cinetici ai reacției de cianoetilare a alcoolilor superiori (16)
 - II.2. Hidroliza acidă parțială a β -alchil-poli-etilenoxi-propionitri-
lilor la acidele corespunzătoare (31)
 - II.3. Hidroliza acidă totală a β -alchil-poli-etilenoxi-propionitri-
lilor și propionamidelor la acizii corespunzători (34)
 - II.4. Sinteza β -alchil-poli-etilenoxi-etilaminelor primare (38)
 - II.5. Sinteza N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilaminelor
terțiare (39)
 - II.6. Sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil-N- β -alchil-poli-
etilenoxi-etilamoniu (40)
- CAP. III. EVALUAREA PROPRIETATILOR SUPERFICIALACTIVE ALE AGENTILOR
ACTIVI DE SUPRAFATA SINTETIZATI
- III.1. Indicele hidrofил - hidrofob (HLB) (44)
 - III.2. Tensiunea superficială (46)
 - III.3. Concentrația critică micelară (49)
 - III.4. Spumarea (51)
 - III.5. Udarea - etalarea (56)
 - III.6. Avivarea - antistatizarea (61)
 - III.7. Spălarea (65)
- CAP. IV. PARTEA EXPERIMENTALA
- IV.1. Materii prime (70)
 - IV.2. Sinteza produșilor necesari pentru determinări cinetice (70)
 - IV.2.1. Prepararea alcoolilor laurici cu grade de polietoxilare omo-
gene (70)
 - IV.2.2. Prepararea polietilenglicolilor omogeni dicianoetilați (77)

- IV.2.3. Determinări cinetice la prepararea β -lauril-poli(etilenoxi)propionitrililor omogeni (79)
- IV.3. Sinteza intermediarilor și a agenților activi de suprafață cationici folosind produse tehnice (82)
 - IV.3.1. Prepararea β -alchil-poli(etilenoxi)propionitrililor (82)
 - IV.3.2. Obținerea amidelor prin hidroliza parțială a β -alchil-poli(etilenoxi)propionitrililor (85)
 - IV.3.3. Sinteza directă a β -alchil-poli(etilenoxi)propionamidelor, prin adăugarea alcoolilor superiori și a alcoolilor superiori polietoxilați la acrilamidă (87)
 - IV.3.4. Prepararea acizilor β -alchil-poli(etilenoxi)propionici (87)
 - IV.3.5. Prepararea β -alchil-poli(etilenoxi)etilaminelor primare (90)
 - IV.3.6. Prepararea N,N-dimetil-N- β -alchil-poli(etilenoxi)etilaminelor terțiare (90)
 - IV.3.7. Prepararea clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil-N- β -alchil-poli(etilenoxi)etilamoniu (93)
- IV.4. Metode de evaluare a principalelor proprietăți superficial-active (93)
 - IV.4.1. Determinarea tensiunii superficiale și a concentrației critice micelare (93)
 - IV.4.2. Determinarea capacității de udare - etalare (94)
 - IV.4.3. Determinarea caracteristicilor de spumare (95)
 - IV.4.4. Determinarea capacității de avivare - antistatizare (95)
 - IV.4.5. Determinarea gradului de alb al materialului textil (96)
 - IV.4.6. Determinarea substantivității pe fibră (96)
 - IV.4.7. Determinarea puterii de spălare (96)
- IV.5. Metode de analiză ale intermediarilor și produsilor de sinteză (96)

CAP. V. CONCLUZII GENERALE REZULTATE DIN TEZA (105)

BIBLIOGRAFIE

A B R E V I E R I

Nr. crt.	Denumirea prescurtată	Abrevierea
0	1	2
1.	Agent activ de suprafață (în general)	AAS
2.	Agent activ de suprafață cationic	AASC
3.	Catenă hidrocarbonată grefată prin punte (EO) _n	R
4.	Catenă hidrocarbonată C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ (lauril/miristil)	LM
5.	Catenă hidrocarbonată omogenă C ₁₂ H ₂₅ (lauril)	L
6.	Catenă hidrocarbonată C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇ (cetil/stearil)	CS
7.	Catenă hidrocarbonată omogenă C ₁₄ H ₂₉ (miristil)	M
8.	Catenă hidrocarbonată omogenă C ₁₆ H ₃₃ (cetil)	C
9.	Catenă hidrocarbonată omogenă C ₁₈ H ₃₇ (stearil)	S
10.	Catenă hidrocarbonată grefată direct	R ₁
11.	Catenă polioxi-etilenică -(CH ₂ CH ₂ O) _n -	(EO) _n
12.	Grad mediu de oligomerizare a etilenoxidului	\bar{n}
13.	Grad omogen de oligomerizare a etilenoxidului	n
14.	Alcool superior (C ₁₂ -C ₁₈)	R-O-H
15.	Alcool superior (C ₁₂ -C ₁₈) polietoxilat (\bar{n} =3-20)	R-(EO) _n -H
16.	Rest propionitril	PN
17.	Rest acid propionic	PC
18.	Rest ester propionic	PE
19.	Rest propionat (sare)	PC ⁻
20.	Rest propionamidă	PD
21.	Rest etilamină primară	EP
22.	Rest etiluretan	EU
23.	Rest N,N-dimetil-N- etilamină terțiară	ET
24.	Rest N,N,N-trimetil-N- etilamoniu	EC-1.1.1.(număr de atomi carbon)
25.	Rest N,N-dimetil-N-etil-N- etilamoniu	EC-1.1.2.
26.	Rest N,N-dimetil-N-n-butil-N- etilamoniu	EC-1.1.4.
27.	Rest N,N-dimetil-N-n-octil-N- etilamoniu	EC-1.1.8.
28.	Rest N,N-dimetil-N-n-decil-N- etilamoniu	EC-1.1.10.
29.	Rest N,N-dimetil-N-n-lauril-N- etilamoniu	EC-1.1.12.
30.	Rest N,N-dimetil-N-n-oetil-N- etilamoniu	EC-1.1.16.
31.	Sare de monoetanolamină	HLEA ⁺
32.	Sare de dietanolamină	HDEA ⁺
33.	Sare de trietanolamină	HTEA ⁺
34.	Acid n-dodecilbenzensulfonic	DBSH
35.	Acid para-toluensulfonic	TS
36.	n-dodecilbenzen sulfonat de sodiu	DBSNa
37.	Clorura acidului paratoluensulfonic	TSCl
38.	Sarea monosodică a (di-)etilenglicolului	PEG-2-Na
39.	Sarea disodică a (di-)etilenglicolului	PEG-3-2Na

o	1	2
40.	Sarea monosodică a (tri-)etilenglicolului	PEG-3-Na
41.	Sarea monosodică a (nona-)etilenglicolului	PEG-9-Na
42.	Sarea monosodică a (hexa-)etilenglicolului	PEG-6-Na
43.	Sarea disodică a (hexa-)etilenglicolului	PEG-6-2Na
44.	Sarea monosodică a (dodeca-)etilenglicolului	PEG-12-Na
45.	(Hexa-)etilenglicol(1,4,7,10,13,16,19-heptaoxa-nonadecan) HO-(CH ₂ CH ₂ O-) ₆ H	PEG-6
46.	(Nona-)etilenglicol(1,4,7,10,13,16,19,22,25,26-decaoxa-octacosan) HO-(CH ₂ CH ₂ O-) ₉ H	PEG-9
47.	(Dodeca-)etilenglicol(1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31,34,37)-tridecaoxa-heptatriacontan) HO-(CH ₂ CH ₂ O-) ₁₂ H	PEG-12
48.	(Octadeca-)etilenglicol(1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31,34,37,40,46,49,52,55)-nonadecaoxa-penta-pentacontan) HO-(CH ₂ CH ₂ O-) ₁₈ H	PEG-18
49.	Poli-etilenglicol(n=3,6,9,12,18)dicianoetilat	GLIM-n-2PN
50.	1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan	PEG-6-2Cl
51.	Acrilonitril (monomer)	AN
52.	Alcoxid superior	R-O ⁻
53.	n-lauril tosilat	L-TS
54.	Acid anorganic	HA
55.	Catalizator de transfer interfazic	CTF
56.	Contraion (gegenion)	X
57.	Tensiune superficială	σ
58.	Concentrație critică micelară	CCM
59.	Indice hidrofil - hidrofob	HLB
60.	Capacitate de udare-etalare	U
61.	Capacitate de spumare	PS
62.	Densitatea spumei	DS
63.	Stabilitatea spumei	SS
64.	Capacitate de antistatizare	AS
65.	Unități Löhlein-Volhard	ULV
66.	Constantă de viteză	k
67.	Fibră poliesterică	PES
68.	Fibră poli-acrilonitrilică	PNA
69.	Fibră bumbac 100 %	B
70.	Fibră bumbac flotir	B-FI
71.	Fibră bumbac poliester	B-PES
72.	Fibră poliester-acetat	PES-AC

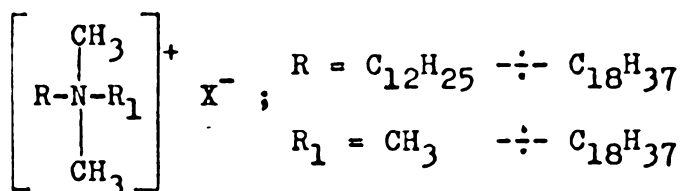
CAP. I. AGENTI ACTIVI DE SUPRAFATA CATIONICI

I.1. Introducere

In ansamblul producției de agenți activi de suprafață (AAS), produsele cationice (AASC) reprezintă aproximativ 10 % /1, 23/, dar importanța acordată lor este în continuă creștere, datorită domeniului larg de utilizare (agenți de flotare, avivare-antistatizare, udare-etalare, emolierie etc.) /1, 124, 125/.

Rezultat al cercetărilor coordonate, de peste două decenii de ICECHIM București, secția Detergenți, la Timișoara funcționează din 1982 o instalație de obținere a 200 t/an AASC. Tehnologiile se bazează pe alchilarea aminelor secundare inferioare (C₁, C₂) cu β-alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =3)sulfați, urmată de cuaternarizare cu halogenuri de alchil sau aril /24-26/.

I.2. Prezentarea problemei

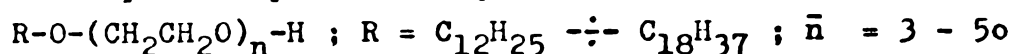


Comportarea superficială a agenților cationici este mai puțin influențată de natura contraionului, decât în seria agenților superficialactivi anionici. Volumul substituenților R, R₁ cu respingerile reciproce poate influența accesul grupei polare amoniu la interfață, prin modificarea gradului de "împachetare". Proprietățile sînt puternic influențate de natura, lungimea radicalului hidrofob și de numărul substituenților atomului de azot central. Cunoașterea exactă a corelărilor de structură - activitatea superficialactivă, a permis utilizarea dirijată a agenților cationici în operațiile de flotare, udare, emolierie, antistatizare, egalizare, vopsire etc.

In soluții apoase, structurile cationice formează asociații coloidale /14, 27/ (micele normale), iar în solvenți organici ("micele inverse"), cu pronunțat caracter acid al "cavității" micelare /5/. Deosebirea se datorează faptului că în apă, electroliții coloidalii cationici pot disocia sub formă de perechi de ioni solvatați, în timp ce în solvenți neapoși, cu constanta dielectrică mică, fenomenele de solvatare scad proporțional cu valoarea acesteia, iar electrolitul coloidal cationic se regăsește ca pereche de ioni nesolvatați

sau parțial solvatați. Caracterul acid al "cavității" micelare depinde de solventul folosit. In soluții apoase apar fenomene de solvatare selectivă a multor anioni din soluție (efecte catalitice), ce stau la baza procedurii de "cataliză prin transfer interfazic" (CTF) /5-10, 28/, deoarece compusul superficial-activ cationic, solubil, simultan în faza apoasă și cea organică permite transferul interfazic al reactantului organic nucleofil, cu deplasarea echilibrului de reacție ("extracție prin perechi de ioni") /29/.

O altă clasă de agenți activi de suprafață sînt produși neionici, din care alcoolii superiori polietoxilați :



au numeroase contingente cu subiectul tezei. Structurile neionice sînt puternic polare datorită punților eterice prezente în structură. Structurile cu 1-6 unități oxid de etilenă sînt insolubile în apă și formează emulsii stabile, în timp ce structurile cu peste 7 unități oxid de etilenă sînt puternic polare (hidrofile) și solubile în apă. Comportarea lor superficială este influențată atît de structura și natura catenei hidrocarbonate (hidrofobe), R, cît și de lungimea catenei polioxietilenice (hidrofile) /2, 3, 29, 30, 92-94, 132/. Pentru aceeași lungime a catenei hidrocarbonate, creșterea catenei polioxietilenice în general, scade capacitatea de reducere a tensiunii superficiale, dar mărește capacitatea de spumare. Pentru aceeași catenă polioxietilenică, hidrofilă, capacitatea de reducere a tensiunii superficiale crește odată cu lungimea catenei hidrocarbonate. Valorile CCM, în seria omologă a alcoolilor superiori (C_{12} - C_{18}) polietoxilați, sînt cuprinse în intervalul 10^{-3} - 10^{-6} mol/l /4/, (de cca. 100 ori mai redusă decît în cazul celorlalți reprezentanți), ceea ce permite utilizarea lor la concentrații reduse în flote de tratare. Structurile superficialactive neionice sînt preferate în compoziții menajere și de uz industrial, datorită puterii lor ridicate de dispersie a săpunurilor de calciu la o putere de spumare mai redusă decît în clasa cationică. Ei nu spală, dar lipsa practic totală de afinitate față de fibră îi recomandă în foarte multe rețete de spălare. Efectul marcant de coloid protector, distribuția largă a masei moleculare îi recomandă de asemenea, ca emulgatori sau dezemulsionanți /111/.

Există eforturi științifice susținute în direcția elucidării conformației spațiale a catenei polioxietilenice, dar problema este încă deschisă /32/. După Staudinger și colab. /22/, catena polioxietilenică există în două forme conformaționale : "zig - zag" (identică catenelor hidrocarbonate din n-alkan) și "meandru". Comparînd un considerabil număr de măsurători de vîscozitate și de solubilitate ale soluțiilor polietilenglicolilor, ei susțin că forma "meandru" este foarte probabilă la grade de oligomerizare $n \geq 9$, pe cînd la valori ale lui $n \leq 9$ structura este "zig - zag". Atomii de oxigen ai catenei polioxietilenice exercită puternice interacțiuni reciproce care conduc la "contractia" catenei, mai ales pentru grade de oligomerizare $n \geq 9$. Mai tîrziu, pe baza analizei röntgenografice a unor catene polioxietilenice cu greutate moleculară medie 2.400 - 100.000 se admite un model tip "meandru" ordonat într-o rețea de

macromolecule /133, 134/. Prin studii combinate, IR - Röntgen - Raman se recunoaște că celula elementară a "meandrei" conține 7-8 unități oxid de etilenă, nu în stare compactă, ci mai degrabă ca o "spirală", mai mult sau mai puțin întinsă /31, 35-38/. Se calculează chiar valori pentru "puntea de contracție", funcție de gradul de oligomerizare în seria alcoolilor octadecilici polietoxilați prin măsurarea dipolmomentelor electrice în benzen (tabelul I.1) /38/.

Tabelul I.1. Caracteristica conformațională a catenelor polioxi-etilenice din alcoolii octadecilici (stearici) polietoxilați ($\bar{n}=5-25$)

Nr. crt.	Gradul mediu de oligomerizare al catenei polioxi-etilenice (\bar{n})	Diametrul "cavității" catenei polioxi-etilenice (Å)
1.	5	42,8
2.	7	48,5
3.	9	108,6
4.	10	112,1
5.	15	127,6
6.	20	143,0
7.	25	166,0

Studii cristalografice, cu raze X făcute pe complexii PEG($n \geq 7$) cu săruri alcaline și alcalino-pământoase au adus dovezi convingătoare, referitoare la capacitatea, geometria de coordinare și conformația catenei polioxi-etilenice /23/. Prin studii spectrale de rezonanță magnetică protonică /20/, asupra complexilor PEG sau GLIM, cu metalele alcaline s-au obținut concluzii similare.

Succesul rapid al conceptului de "cataliză prin transfer interfazic" (CTF) /5-10/ cu largi aplicații în chimia organică, a determinat diversificarea gamei catalizatorilor de tipul compușilor cuaternari de amoniu folosiți în acest scop și extinderea studiilor la gline /40-43, 84, 85, 87, 95/, capabile să activeze nucleofili prin coordonarea cationilor alcalini sau alcalino-pământoși /44-46, 48/.

Alcoolii superiori ($C_{12}-C_{18}$) polietoxilați, obținuți industrial prin adiția în cataliză bazică a alcoolilor superiori la oxid de etilenă, reprezintă un amestec de omologi cu greutate moleculară distribuită statistic, alături de alcoolii superiori neetoxilați și de polietilenglicoli ($\bar{n}=3-30$), ce iau naștere ca produse secundare. Distribuția omologilor într-un amestec de sinteză este mai restrânsă pentru gradele medii mici de etoxilare ($\bar{n}=3$) cuprinzând domeniul real 0 - 10, în timp ce pentru $\bar{n}=10$, intervalul real devine 3 - 20. Creșterea gradului mediu de polietoxilare, \bar{n} , atrage deci împrăștierea domeniului omologilor de sinteză. Separarea în structuri unitare a unui amestec de omologi prin metode fizico-chimice (distilare moleculară,

extracții lichid-lichid, cromatografie pe coloană etc.) este dificilă, dar sinteza catenei polioxietilenice "pas cu pas" devine posibilă prin mai multe variante /3/ ; condensări cu monohalogen-glicoli /47/ ; reducerea catalitică a esterilor /49/ ; sinteza Williamson a eterilor /50/ ; eterificarea tosilațiilor de n-alchil(C_{10} - C_{18}) /51/.

Schema Williamson de sinteză a alcoolilor superiori (C_{12} - C_{18}) înalt polietoxilați omogeni, cunoscută sub două variante, cu toate dificultățile de sinteză, purificare, separare, rămâne metoda cu cea mai largă utilizare :

a) - construirea catenei polioxietilenice omogene prin atașarea succesivă a unor unități polioxietilenice inferioare ($\bar{n}=2-3$) la o catenă hidrocarbonată omogenă /52/ ;

b) - construirea catenei polioxietilenice omogene de lungime dorită, purificarea și atașarea ei ulterioară la catena hidrocarbonată omogenă /53/.

A doua variantă, caracterizată prin randamente ce nu depășesc 60 %, separare laborioasă și ineficiență a alcoolilor superiori nu este recomandată /3/.

În literatură se descrie obținerea de alcooli superiori (C_{12} - C_{18}) polietoxilați omogeni ($\bar{n}=6-14$) după procedeul Williamson (variante a), folosind trietilenglicol omogen /54/.

Urmând modelul Williamson modificat (fără detalii publicate) se semnalează sinteza alcoolului lauric polietoxilat omogen ($\bar{n} = 1-15; 20; 25; 30; 50$). Produsele au fost caracterizate prin conținutul în oxid de etilenă, indice de hidroxil și analiză elementară /55/.

Literatura relatează puține date fizico - chimice suplimentare pentru alcoolii superiori (C_{12} - C_{18}) polietoxilați omogeni ($n \geq 12$), /3, 56/.

I.3. Obiectul tezei

O privire de ansamblu asupra considerentelor teoretice și practice făcute, referitor la cele două categorii de structuri superficialactive, agenți cationici și neionici a sugerat ideea realizării unei noi clase de compuși tensioactivi hibrid, de tip neionic-cationic, cu efecte sinergice. Pentru acest scop s-a urmat o schemă de reacții clasice (figura I.1.) adaptată domeniului AAS. Literatura semnalează structuri similare de tip neionic-ionic, cu o lungime a catenei polioxietilenice reale ($\bar{n}=3$) /24-26, 58-65, 102, 129/. În teză se extinde gama structurilor superficialactive, folosind catene polioxietilenice superioare ($\bar{n}=3-20$) /113-123/. În principalele etape de sinteză s-a urmărit suplimentar influența structurii (catenă hidrocarbonată, catenă polioxietilenică) asupra desfășurării reacției în care participă asemenea compuși. De asemenea, s-a apreciat interesantă și necesară, determinarea principalilor parametrii cinetici pentru reacția de cianoetilare în seria alcoolilor superiori (C_{12} - C_{18}) omogeni și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen (cu grad de polietoxilare determinat). Alcoolii laurici polietoxilați omogen ($n = 3, 6, 9, 12, 18$) s-au preparat urmând schema Williamson modificată, redată în figura IV.1. La structurile superficialactive sintetizate : β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionați ; β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamide; cloruri de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi(\bar{n} -

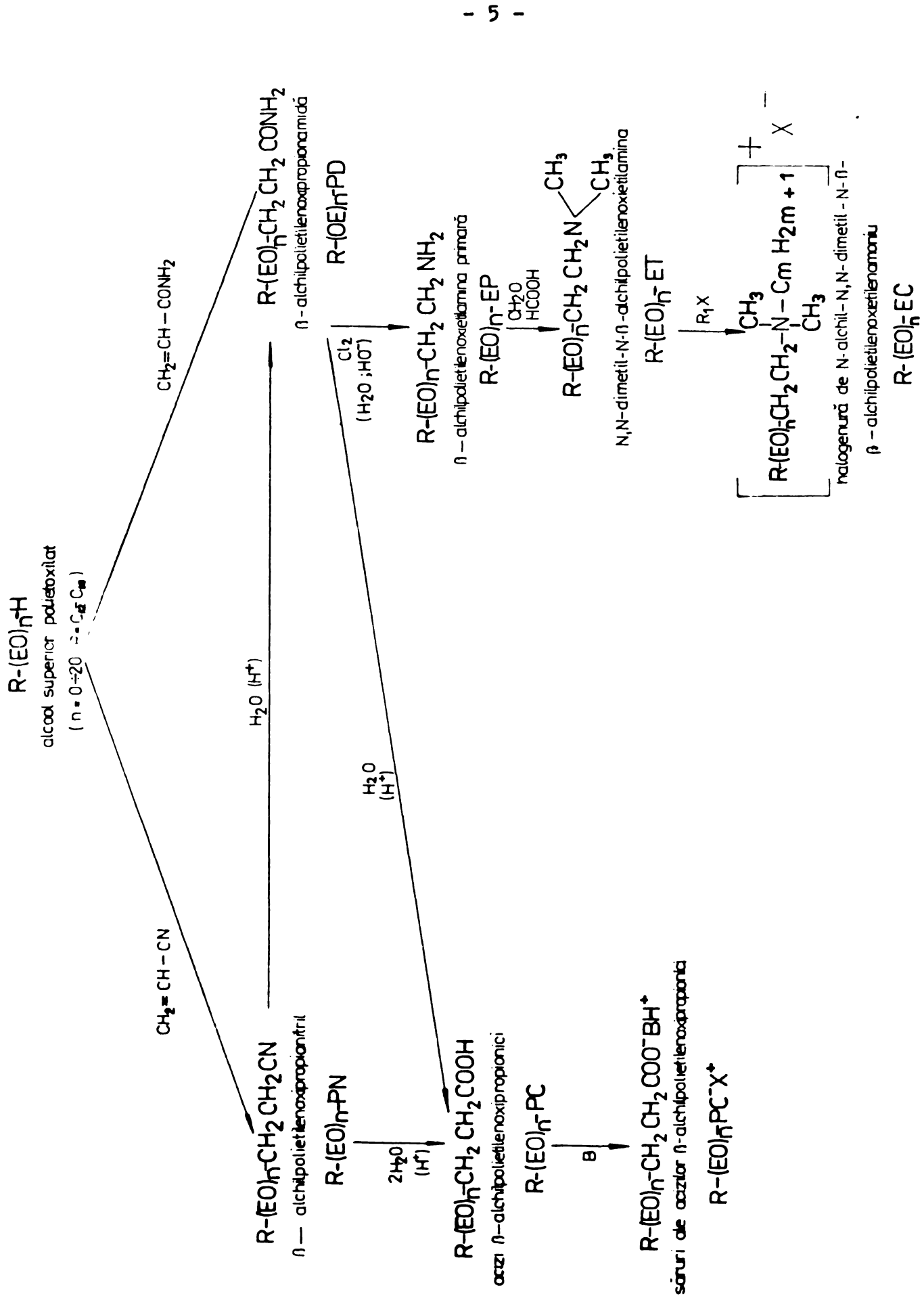


Fig. 1.1. Schema de principiu a reacțiilor de preparare a structurilor superficiale active

o-2o)etilamoniu s-au evaluat domeniile de utilizare și s-au formulat corelările structură - efecte superficialactive, rezultate din măsurători.

Lucrarea este structurată pe cinci capitole : II. Sinteza agenților activi de suprafață ionici-neionici ; III. Evaluarea proprietăților superficiale; IV. Partea experimentală; V. Concluzii generale rezultate din teză.

Pentru înlesnirea redării în text a compușilor sintetizați, denumirile lor chimice s-au prescurtat. Principalele funcțiuni organice au fost simbolizate cu inițialele denumirilor chimice (ex. : - propionitril, PN ; - etilamină primară, EP ; etc.), omologii catenei hidrocarbonate de bază cu inițialele denumirilor volgare (ex. : lauril/miristil, LM ; cetil/stearil, CS) urmată în paranteză de raportul (7/3) ce semnifică distribuția lor relativă. Catenele hidrocarbonate atașate ulterior prin sinteză au fost simbolizate prin numărul de atomi de carbon conținuți (ex. : în structura cationică - EC-1.1.16., regăsim două grupe metil simbolizate prin (1.1.), respectiv o catenă hexadecil redată prin cifra (16.). Numerotarea compușilor preparați, necesară pentru a ușura identificarea lor s-a făcut pe clase de funcțiuni, de la 1 la 7, iar în interiorul clasei în ordine naturală. De exemplu : clorura de N,N-dimetil-N-dodecil (lauril)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu

simbol LM-(EO)₉-EC-1.1.12 ; (7.74)

β-alchil-oxi-propionitrilii, β-lauril-polietilenoxi-propionitrilii și etilenglicolii omogeni cianoetilați, preparați în teză pentru elucidarea unor aspecte legate de desfășurarea procesului de cianoetilare, deși posesorii erau parea propionitril care ar fi justificat includerea în clasa de funcțiuni 1, au fost introduși în clase de funcțiuni separate (11-13) pentru a sublinia caracterul lor omogen. Celălalte structuri omogene, necesare în determinările cinetice au fost incluse în clasele de funcțiuni (9, 10, 14, 15).

CAP. II. SINTEZA AGENTILOR ACTIVI DE SUPRAFATA NEIONICI-IONICI

II.1. Cianoetilarea alcoolilor superiori (C₁₂-C₁₈) și a

alcoolilor superiori (C₁₂-C₁₈)polietoxilați (\bar{n} =3-20)

$[R-O-CH_2CH_2CN]$, simbol R-O-PN , (1.1; 1.8)

$[R-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2CN]$, simbol R-(EO)-PN , (1.2-1.7; 1.9-1.14)

Încercări preliminare de cianoetilare ale alcoolilor superiori (C₁₂-C₁₈) și ale alcoolilor superiori (C₁₂-C₁₈)polietoxilați (\bar{n} =3-20) conform /19, 66, 68/ au scos în evidență faptul că procesele de oligomerizare ale monomerului acrilic, în special la temperaturi ce depășesc 40^o, dețin o pondere însemnată. Randamentele de adiție nucleofilă scad considerabil, iar reacția are tendința să decurgă vehement, puternic exoterm, cu formarea de rășini brun-roșcate solubile în solvenți polari (apă, acetonă etc.), sau produse solide galbene, solubile în solvenți cu polaritate medie, mică. Produsele secundare prezente în materiile prime polietoxilate industriale (alcooli superiori liberi, polietilen-glicoli (\bar{n} =3-30 etc.) îngreunează apreciabil evaluarea calitativă și cantita-

tivă a compoziției amestecurilor de reacție. Pentru a evita aceste dificultăți am purificat alcoolii superiori polietoxilați de produsele secundare, cum se descrie în partea experimentală, obținând materii prime cu caracteristicile prezentate în tabelele IV.1., IV.2. Studiile ulterioare s-au făcut pe materii prime pure sau purificate în laborator, la care s-au adăugat controlat, succesiv, produsele secundare, pentru a putea stabili exact influența introdusă. În sinteza tuturor produselor tehnice s-au folosit materii prime cu distribuția identică (7/3) a omologilor catenei hidrocarbonate.

II.1.1. Studiul parametrilor tehnologici ai reacției de cianoetilare a alcoolilor superiori și a alcoolilor superiori polietoxilați

Inițial s-a lucrat fără inhibitor de oligomerizare a monomerului acrilic, pentru a putea urmări evoluția randamentelor de cianoetilare și oligomerizare. Ulterior în condițiile parametrilor optimi stabiliți s-a introdus ca inhibitor de oligomerizare FeSO_4 /67/.

Influența temperaturii și a excesului de acrilonitril în absența inhibitorilor de oligomerizare

În condiții echimolare AN/LM-O-H, creșterea temperaturii în intervalul 25 - 35° determină creșterea randamentelor de cianoetilare, după care în domeniul 40 - 60° randamentele scad. În exces de monomer acrilic, evoluția randamentelor urmează aceeași cale. În aceste condiții în intervalul 25 - 40° cantitatea de oligomeri formată este sub 1 % independent de excesul de monomer folosit, iar între 40 - 60° crește accentuat (tabelul II.1). Pentru alcoolul cetilic/stearic, în condiții echimolare și exces de monomer AN/CS-O-H, creșterea temperaturii între 45 - 55° (sub acest interval randamentele sînt reduse) favorizează randamentele de adiție nucleofilă cu atît mai mult cu cît excesul de monomer este mai mare. În intervalul 55 - 70° randamentele scad în aceleași condiții, iar conținutul în oligomeri este mai ridicat decît în cazul alcoolului lauric/miristic (tabelul II.1.). La cianoetilarea alcoolilor laurici/miristici polietoxilați ($\bar{n}=3$), în condiții echimolare sau cu exces de monomer, randamentele de adiție cresc în intervalul 25 - 35°, după care între 45 - 60° scad apreciabil. Cantitatea de oligomeri formată urmează aproximativ aceeași evoluție ca și în cazul alcoolului lauric/miristic pe întreg domeniul de temperatură. Pentru alcoolul cetilic/stearic polietoxilat ($\bar{n}=3$) în condiții echimolare sau exces de monomer randamentele de adiție cresc în intervalul 30 - 40° după care scad între 45 - 65°. Conținutul în oligomeri crește cu temperatura și excesul de monomer. Comparativ cu alcoolul cetilic/stearic se observă că randamentele de cianoetilare sînt mai mari la aceeași valoare a temperaturii chiar sub 45°. Aceste comportări sugerează ideea că reacția de cianoetilare are caracter reversibil, catena polietoxilată favorizează adiția, iar catena hidrocarbonată cu creșterea ei, reduce randamentele de cianoetilare (tabelul II.2.).

Analizînd gazcromatografic (deși volatilitatea redusă pentru $n \geq 5$ li-

Tabelul II.1.1. Dependența randamentului de cianoetilare a alelor superiori R-C-PN(3)/oligoмери(3), de raportul molar AN/R-O-H și temperatură, solvent toluen, durată 60 minute, concentrație catalizator $[CH_3O^- Na^+] 5 \times 10^{-3}$ mol/l, fără inhibitor de polimerizare

Nr. crt.	Catenă hidrocarbonată	Simbol	Temperatură	Raport molar AN/R-O-H						
				1,0/1	1,1/1	1,3/1	1,5/1	1,7/1	1,9/1	2,0/1
1.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		25	48,611	64,421	70,843	74,430	76,174	80,743	83,517
				0,139	0,143	0,152	0,159	0,166	0,275	0,283
2.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		30	43,382	66,501	73,462	75,518	78,438	82,538	88,082
				0,472	0,482	0,498	0,521	0,536	0,589	0,311
3.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM	35	50,618	67,783	74,221	76,343	80,036	87,732	96,183
				0,889	0,954	1,083	1,129	1,348	1,479	0,609
4.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		40	49,507	62,282	71,796	69,340	75,025	78,581	83,211
				2,432	2,691	2,883	3,018	3,392	3,875	1,623
5.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		50	43,683	46,074	66,481	68,161	71,843	74,793	70,773
				4,198	4,618	4,923	5,248	5,713	5,993	4,118
6.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		60	31,473	36,528	42,509	57,487	53,509	50,818	45,561
				0,956	1,084	1,145	1,182	1,393	1,524	6,318
7.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		45	69,331	71,031	74,000	77,905	81,152	87,941	90,213
				2,461	2,725	2,324	2,025	3,473	3,993	1,692
8.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		50	72,417	74,125	78,163	20,205	85,811	91,093	93,609
				3,035	3,142	3,426	3,119	4,482	3,993	4,298
9.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS	55	78,324	80,002	84,157	23,152	89,543	93,117	95,311
				4,258	4,753	5,103	5,413	5,882	4,618	4,938
10.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		60	73,702	76,014	80,397	81,734	84,772	89,108	90,816
				69,285	71,191	76,173	79,617	80,702	6,152	6,493
11.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		65	4,831	5,142	5,341	5,715	6,282	83,003	87,843
				54,459	58,429	69,045	73,223	75,341	6,563	6,834
12.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		70	6,143	6,481	6,638	6,801	7,156	78,554	81,201
									7,392	7,814

Taboulul II.2. Dependena randamentului de cianoetilare a alcoolilor superiori polietoxilati ($\bar{n}=3$) purificati, R-(EO)₃-PN(%) / oligomeri (%), de temperatura si raportul molar AN/R-(EO)₃-H, solvent toluen, durata 60 minute, concentratie catalizator [CH₃O⁻ Na⁺] 5 x 10⁻³ mol/l, fara inhibitor de polimerizare

Nr. crt.	Catenă hidrocarbonată	Sim- bol	Tempe- ratură	Raport molar AN/R-(EO) ₃ -H						
				1,0/1	1,1/1	1,14/1	1,3/1	1,5/1	1,9/1	2,0/1
1.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		25	65,513	67,754	70,083	73,549	77,738	81,039	84,182
2.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		30	70,256	75,420	80,095	82,715	89,023	91,085	92,174
3.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		35	28,611	82,242	84,096	89,183	93,257	96,288	98,377
4.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM	40	77,352	80,034	83,471	86,461	83,581	92,621	94,438
5.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		45	72,017	77,304	79,818	83,852	86,893	88,928	92,503
6.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		50	67,311	71,355	74,383	78,889	82,182	84,726	89,584
7.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		55	61,438	68,293	70,831	73,168	78,382	80,537	84,743
8.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉		60	58,458	61,482	65,298	67,461	71,123	74,691	79,315
9.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		30	70,326	71,052	73,318	76,482	81,181	85,226	89,318
10.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		35	73,282	76,083	79,013	81,468	84,372	93,181	99,046
11.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		40	75,471	77,184	80,309	82,563	87,118	89,438	91,537
12.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	OS	45	71,443	73,308	78,748	80,268	85,175	87,046	89,743
13.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		50	66,658	69,401	72,226	77,319	79,681	82,461	86,304
14.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		55	59,772	62,789	67,298	72,475	76,257	79,831	81,034
15.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		60	57,679	58,938	62,987	68,584	69,852	72,052	74,381
16.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇		65	54,614	56,982	59,698	53,666	65,083	68,802	71,684

mitează metoda) distribuția relativă a omologilor de catenă polioxietilenică la o serie de probe de alcooli laurici/miristici polietoxilați (firma Hüls , R.F.G.) ($\bar{n}=3$) purificați în laborator doar de polietilenglicoli s-au constatat următoarele : ponderea alcoolilor superiori liberi variază între 15 - 40 % ; pentru aceeași catenă polieterică, raportul omologilor de catenă hidrocarbonată (L/M) scade în intervalul $n=0-2$, după care crește considerabil între $n=3-5$; proporția omologilor de catenă polioxietilenică, în compoziția produsului tehnic scade cu creșterea catenei polieterice (distribuție asimetrică). Diferența dintre valoarea distribuției omologilor de catenă hidrocarbonată, determinată prin scindare acidă (HI) (vezi IV.5.) și evoluția distribuției evaluată gazcromatografic este aparentă, deoarece media valorilor cromatografice este identică cu mărimea analitică. Concluziile acestea sînt interesante prin lămuririle suplimentare referitoare la mecanismul de polietoxilare, dar în contextul tezei ultima afirmație sugerează reactivitatea mai mare a catenei lauril față de miristil cu creșterea lanțului polieteric. Urmărirea gazcromatografică a evoluției relative a randamentelor procesului de cianoetilare a alcoolului lauric/miristic(7/3)polietoxilat($\bar{n}=3$) cu caracteristicile redade în tabelul II.3., a permis formularea următoarelor observații : pentru aceeași catenă polieterică, la 30°, 40° creșterea raportului molar AN/LM-(EO)₃-H, reduce raportul omologilor lauril/miristil, datorită reactivității mai ridicate a catenei lauril față de miristil. Creșterea temperaturii în aceleași condiții de reacție mărește raportul lauril/miristil din cauza reactivității mai mici a catenei lauril față de miristil. Pentru aceeași catenă polieterică la 50°, 60°, creșterea raportului molar al reactanților favorizează raportul omologilor de catenă hidrocarbonată la valori superioare celei inițiale, datorită reactivității mai mari a catenei miristil față de lauril. Creșterea catenei polieterice în condiții izoterme (30° sau 40°) și același raport molar al reactanților reduce raportul omologilor de catenă hidrocarbonată, datorită reactivității mai mari a catenei lauril față de miristil (tabelul II.4.).

Tabelul II.3. Principalele caracteristici de distribuție relativă ale alcoolului lauric/miristic polietoxilat ($\bar{n}=3$) purificat de polietilenglicoli

Nr. crt.	Caracteristica	Omologi de catenă polioxietilenică						Valoare medie
		n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	
1.	Compoziția	32,6	23,98	17,16	14,62	9,09	6,09	-
2.	Distribuția relativă a omologilor de catenă hidrocarbonată determinată cromatografic	1,99	1,98	1,96	2,14	2,71	3,34	2,353
3.	Distribuția relativă a omologilor de catenă hidrocarbonată determinată prin scindare acidă	-	-	-	-	-	-	7/3 = 2,33(3)

Tabelul II.4. Dependența relativă de temperatură și raport molar a randamentului de cianoetilare a omologilor din alcoolul lauric/miristic (7/3)polietoxilat($\bar{n}=3$) purificat ; solvent toluen, durată 60 minute, concentrație catalizator $[CH_3O^- Na^+]$ 6×10^{-3} mol/l

Nr. crt.	Temperatura (°C)	Raport molar AN LM-(EO) _n -H	Raport molar					
			L-O-H	L-(EO) ₁ -H	L-(EO) ₂ -H	L-(EO) ₃ -H	L-(EO) ₄ -H	L-(EO) ₅ -H
			M-O-H	M-(EO) ₁ -H	M-(EO) ₂ -H	M-(EO) ₃ -H	L-(EO) ₄ -H	L-(EO) ₅ -H
1.		1,0/1	1,86	1,77	1,72	1,51	1,20	1,09
2.		1,1/1	1,74	1,88	1,67	1,42	1,15	0,97
3.		1,3/1	1,66	1,60	1,51	1,39	1,06	0,90
4.	30	1,5/1	1,52	1,48	1,38	1,29	0,95	0,83
5.		1,7/1	1,30	1,28	1,24	1,13	0,85	0,77
6.		1,9/1	1,17	0,95	1,12	1,04	0,76	0,70
7.		2,0/1	0,94	0,82	0,91	0,83	0,67	0,61
8.		1,0/1	1,98	1,96	1,60	1,38	1,08	0,95
9.		1,1/1	1,91	1,87	1,46	1,27	0,99	0,89
10.		1,3/1	1,84	1,81	1,38	1,19	0,91	0,82
11.	40	1,5/1	1,64	1,59	1,25	1,10	0,87	0,73
12.		1,7/1	1,48	1,35	1,17	1,07	0,78	0,67
13.		1,9/1	1,28	1,15	1,09	0,90	0,70	0,59
14.		2,0/1	1,06	0,94	0,79	0,79	0,63	0,51
15.		1,0/1	2,00	2,19	2,22	2,41	2,64	2,72
16.		1,1/1	2,38	2,48	2,52	2,63	2,65	2,76
17.		1,3/1	2,46	2,55	2,63	2,73	2,75	2,84
18.	50	1,5/1	2,56	2,70	2,74	2,85	2,86	2,93
19.		1,7/1	2,67	2,76	2,80	2,86	2,86	3,05
20.		1,9/1	2,88	2,98	2,99	3,22	3,27	3,35
21.		2,0/1	2,98	3,17	3,24	3,30	3,38	3,47
22.		1,0/1	2,10	2,19	2,32	2,52	2,74	2,78
23.		1,1/1	2,49	2,56	2,61	2,79	2,84	2,89
24.		1,3/1	2,61	2,72	2,74	2,84	2,85	2,96
25.	60	1,5/1	2,82	2,99	3,07	3,19	3,26	3,39
26.		1,7/1	2,93	3,18	3,25	3,34	3,36	3,45
27.		1,9/1	3,13	3,27	3,32	3,41	3,48	3,61
28.		2,0/1	3,34	3,37	3,41	3,46	3,69	3,75

In condiții izoterme (la 50° sau 60°) pentru același raport molar al reactanților, creșterea catenei polieterice favorizează raportul lauril/miristil din cauza reactivității sporite a catenei miristil față de lauril. Față de valoarea inițială a distribuției relative a fiecărui omolog de catenă polieterică, pe ansamblu se remarcă o creștere a raportului la 50°, 60° în exces de monomer, o reducere a acestuia la 30°, 40°. In tabelul II.4. se redau aceste con-

cluzii cu referire la evoluția relativă a alcoolilor și nu a propionitrililor pentru a facilita interpretarea.

Influența duratei de reacție

În procesul de cianoetilare a alcoolilor superiori, durata de reacție favorizează formarea β -alchil-oxi-propionitrililor până la 180 minute, iar oligomerizarea monomerului pe întreaga durată a procesului. După acest interval randamentele de cianoetilare scad, sugerând caracterul reversibil la contact prelungit între reactanți.

În seria alcoolilor laurici/miristici polietoxilați ($\bar{n}=3-20$), valoarea maximă a randamentului de cianoetilare se atinge la durate de reacție mai mici, ceea ce poate sugera intervenția catenei polioxi-etilenice în procesul de cianoetilare. Pe ansamblul procesului, creșterea duratei de reacție până la cca. 180 minute favorizează toate procesele de reacție, inclusiv formarea oligomerilor AN (tabelul II.5.). După aproximativ 180 minute conținutul în β -alchil-poli-etilenoxi-propionitrili scade din cauza contactului prelungit cu mediul bazic.

Influența excesului de catalizator

Creșterea cantității de catalizator, peste valoarea optimă ($4-5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) mărește alcalinitatea mediului de reacție și favorizează reacțiile de oligomerizare ale monomerului acrilic. În domeniul concentrațiilor $15-50 \cdot 10^{-3}$ mol/l, conținutul în β -lauril/miristol(7/3)poli-etilenoxi($\bar{n}=3$)propionitril scade, paralel cu creșterea vertiginoasă a conținutului în oligomeri. În seria omologilor de catenă polioxi-etilenică, randamentul de cianoetilare maxim se atinge la valori mai mari ale concentrației de catalizator. La aceeași concentrație de catalizator creșterea lanțului polieteric determină o sensibilă creștere a randamentelor de adiție nucleofilă, dar și o diminuare a cantității de oligomeri formați, probabil datorită solvării monomerului acrilic în catena polieterică (tabelul II.6.).

Influența alcoolilor superiori la cianoetilarea alcoolilor superiori polietoxilați ($\bar{n}=3-20$)

Prezența alcoolilor superiori în cantități variabile (5 - 40 %) în alcoolii superiori polietoxilați, influențează negativ randamentele de cianoetilare prin consumul echivalent de monomer și prin viteza de cianoetilare mai redusă (tabelul II.7.). Fenomenul poate fi explicat pe de o parte prin efectele sterice ale catenelor hidrocarbonate și prin activitatea nucleofilă mai redusă a alcoxizilor superiori ($C_{12}-C_{18}$) alcalini, față de alcoolii polietoxilați.

Influența poli-etilenglicolilor ($\bar{n}=3-30$) la cianoetilarea alcoolilor superiori polietoxilați ($\bar{n}=3-20$)

Prezența poli-etilenglicolilor în cantități variabile (1 - 10 %) în alcoolii superiori ($C_{12}-C_{18}$) polietoxilați, influențează randamentele de cianoetilare în două direcții opuse :

Tabelul II.5. Dependența randamentului de cianoetilare al alcoolilor superiori polietoxilați nitril(%) / oligomeri(%), de durată, solvent toluen, temperatură 30°, raport molar AN/R-(EO)_n-H 1,1/1,1, concentrație catalizator [CH₃O⁻Na⁺] 5 x 10⁻³ mol/l, fără inhibitor de oligomerizare

Nr. crt.	Simbol Substrat hidroxi-lic folosit	Durata de reacție (min.)									
		30	60	90	120	150	180	210	240	270	
1.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ ; n=0	53,537	66,500	70,003	75,108	80,608	89,443	86,256	76,084	69,175	
2.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ ; n=3	55,331	75,420	83,110	90,381	92,181	95,238	96,547	94,718	90,175	
3.	LM-(EO) _n -H C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ ; n=9	58,437	85,528	94,523	98,623	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	
4.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ ; n=12	69,387	91,368	98,033	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	
5.	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ ; n=20	78,263	96,297	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	
6.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇ ; n=0	50,114	62,034	68,336	71,036	78,581	85,628	83,676	80,419	72,035	
7.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇ ; n=3	54,411	71,052	78,761	84,918	90,095	92,186	95,703	100,000	100,000	
8.	CS-(EO) _n -H C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇ ; n=9	59,183	76,663	83,608	89,108	94,116	100,000	100,000	100,000	100,000	
9.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇ ; n=12	64,286	81,556	89,368	96,218	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	
10.	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇ ; n=20	71,198	89,069	94,236	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	

Tabelul II.6. Dependența randamentului de cianoetilare a alcoolilor laurici/miristici polietoxilați ($\bar{n}=3-20$), (nitril/oligomeri AN %), de excesul de catalizator $[CH_3O^- Na^+]$, solvent toluen, durată 60 minute, temperatură 30°, raport molar AN/LM-(EO)_n-H 1,1/1

Nr. crt.	Substrat hidroxi-lic folosit C ₁₂ H ₂₅ / C ₁₄ H ₂₉ O(EO) _n H	Concentrația catalizatorului bazic (mol/l) x 10 ⁻³							
		2	5	9	15	25	30	40	50
1.	n = 0	64,111 -	66,501 -	68,821 0,773	73,474 1,530	70,531 8,543	62,098 13,182	56,621 15,324	57,411 18,460
2.	n = 3	74,980 -	75,420 -	69,320 0,534	76,453 1,063	72,332 7,148	67,567 12,834	62,631 13,733	49,684 16,920
3.	n = 9	85,171 -	88,639 -	90,285 0,263	82,446 0,631	73,437 5,314	72,142 11,968	65,733 12,420	50,818 14,789
4.	n = 12	87,186 -	90,333 -	92,263 0,095	93,521 0,287	78,534 4,868	75,565 11,524	69,432 12,081	58,326 13,920

Tabelul II.7. Dependența randamentului de cianoetilare a alcoolilor superiori polietoxilați ($\bar{n}=3,20$) de conținutul de alcool superior corespunzător, raport molar AN/LM-(EO)_n-H 1,1/1, durată 30 minute, solvent toluen, temperatură 30°, catalizator $[CH_3O^- Na^+]$ 5 x 10⁻³ mol/l

Nr. crt.	Alcool superior adăugat (%)	Numărul de unități de oxid de etilenă (\bar{n})	Randament în nitril (%)	
			lauric/miristic	cetilic/stearic
1.	5	3	85,08	81,22
2.	10	3	80,18	75,33
3.	20	3	78,32	74,26
4.	30	3	75,38	71,48
5.	5	20	98,44	92,73
6.	10	20	95,62	91,88
7.	20	20	92,32	87,02
8.	30	20	88,81	85,41

- consum ridicat de monomer (1-2 moli/l mol PEG) cu formarea de poli-
etilenglicol ($\bar{n}=3-30$)dipropionitrili (polietilenglicoli dicianoetilați) ;
- participarea polietilenglicolilor dicianoetilați în procesul de
cianoetilare, ca oligoglime mono- sau diprotejate (CTF) (activarea alcoxizi-
lor superiori (C₁₂-C₁₈) alcalini prin coordinarea cationului alcalin). Con-
tribuția favorabilă asupra randamentelor de cianoetilare depinde de gradul
mediu de polietoxilare a alcoolului superior (\bar{n}) , deoarece distribuția omo-

logilor de catenă polioxietilenică este cu atât mai largă, cu cât alcoolul superior este mai înalt polietoxilat, iar distribuția omologilor PEG ($\bar{n}=3-30$) este mai largă decât cea a omologilor din $R-(EO)_n-H$ ($\bar{n}=3-20$), pentru același conținut mediu în oxid de etilenă.

În lucrare s-au constatat următoarele :

- creșterea conținutului în oligomeri, deoarece polietilenglicolații ($\bar{n}=3-30$) alcalini, ca agenți nucleofili bidentați , au bazicitatea mai mare decât alcoxizii superiori alcalini (tabelul II.8.) ;

- creșterea conținutului în β -alchil-polietilenoxi-propionitrili, proporțional cu cantitatea de polietilenglicoli ($\bar{n}=3-30$), pe seama catalizei de transfer interfazic (tabelul II.8.).

Tabelul II.8. Dependența randamentului de cianoetilare a alcoolului lauric/miristic, de cantitatea de polietilenglicol, PEG ($\bar{n}=9$), raport molar AN/LM-O-H 1,1/1, durată 60 minute, solvent toluen, concentrație catalizator $[CH_3O^- Na^+]$ 5×10^{-3} mol/l, temperatură 25° , fără inhibitor de oligomerizare

Nr. crt.	Conținutul de poli- etilenglicol în al- coolul superior polietoxilat (%)	Raportul randamentelor nitrili/oligomeri AN (%)
1.	0	67,48/ -
2.	3	75,09/0,198
3.	5	76,38/0,226
4.	8	80,03/0,318
5.	10	85,62/0,376
6.	12	88,71/0,434
7.	15	92,25/0,618

Influența inhibitorului de polimerizare

În lucrare s-a evitat formarea oligomerilor AN prin introducerea sulfatului feros anhidru ($FeSO_4$) /67/ (tabelul II.9.) ca inhibitor de polimerizare al monomerului acrilic. Pentru 1 % inhibitor de polimerizare, randamentul de cianoetilare al alcoolului lauric/miristic (7/3), crește cu peste 10 %, fără formarea de oligomeri, Rezultate similare se obțin și în seria alcoolilor superiori ($C_{12}-C_{18}$) polietoxilați ($\bar{n}=3-20$).

Influența catenei hidrocarbonate și polioxietilenice

Creșterea lungimii catenei hidrocarbonate, pentru aceeași catenă polioxietilenică, reduce prin efecte sterice randamentele de cianoetilare (tabelele II.1. ; II.2. ; II.4. ; II.5.).

Catena polioxietilenică, cu conformația sa specifică, intervine în procesul de cianoetilare din mediile de reacție nepolare prin activarea nucleofilului, astfel încât randamentele de cianoetilare pentru alcoolii superiori poli-

etoxilați, cu aceeași catenă hidrocarbonată, dar cu catenă polioxietilenică variabilă ($\bar{n}=3-20$), cresc (tabelele II.4. ; II.6. ; II.7. ; II.8.).

Tabelul II.9. Dependența randamentului de cianoetilare a alcoolului lauric/miristic de conținutul de inhibitor de polimerizare (FeSO_4 anhidru), raport molar AN/LM-O-H 1/1, temperatură 30° , durată 2 ore, solvent toluen, concentrație catalizator $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+] 5 \times 10^{-3}$ mol/l

Nr. crt.	Inhibitor de polimerizare (%)	Randament (%)
1.	0,5	82,25
2.	0,6	86,31
3.	0,7	89,42
4.	0,8	93,77
5.	0,9	96,82
6.	1,0	98,90

II.1.2. Studiul parametrilor cinetici ai reacției de cianoetilare a alcoolilor superiori ($\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$) omogeni și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen ($n = 3, 6, 9, 12, 18$) (10.1 - 10.5)

Studiul parametrilor tehnologici ai procesului de cianoetilare, în seria alcoolilor superiori ($\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$) și a alcoolilor superiori polietoxilați a permis stabilirea parametrilor optimi de sinteză, sub aspectul principalelor condiții de reacție (temperatură, raport molar reactanți, produse secundare, inhibitori de polimerizare etc.), paralel cu formularea unor ipoteze referitoare la influența catenei polioxietilenice, a polietilenglicolilor ($\bar{n}=3-20$) dicianoetilați etc. Am apreciat că studierea principalilor parametrii cinetici ai reacției de cianoetilare va aduce clarificări suplimentare asupra modului de desfășurare și a influențelor discutate.

În ultimele două decenii cinetica și mecanismul adiției nucleofile la duble legături activate a fost abordată sub diverse aspecte, obținându-se informații prețioase referitoare la reactivitatea compușilor nesaturați activați și a mediului asupra vitezei de reacție /69-82/, dar mai puțin referitoare la reactivitatea substratului hidroxilic folosit.

Metoda de lucru

Pentru a surprinde fiecare contribuție în parte, bazați pe observațiile că lungimea și conformația catenei polioxietilenice pot introduce influențe cinetice favorabile s-a lucrat cu alcooli superiori de înaltă puritate (tabelul IV.1.) și cu alcooli laurici polietoxilați omogen (cu grad de polietoxilare determinat) (tabelul IV.6.) conform modului de lucru descris la partea experimentală.

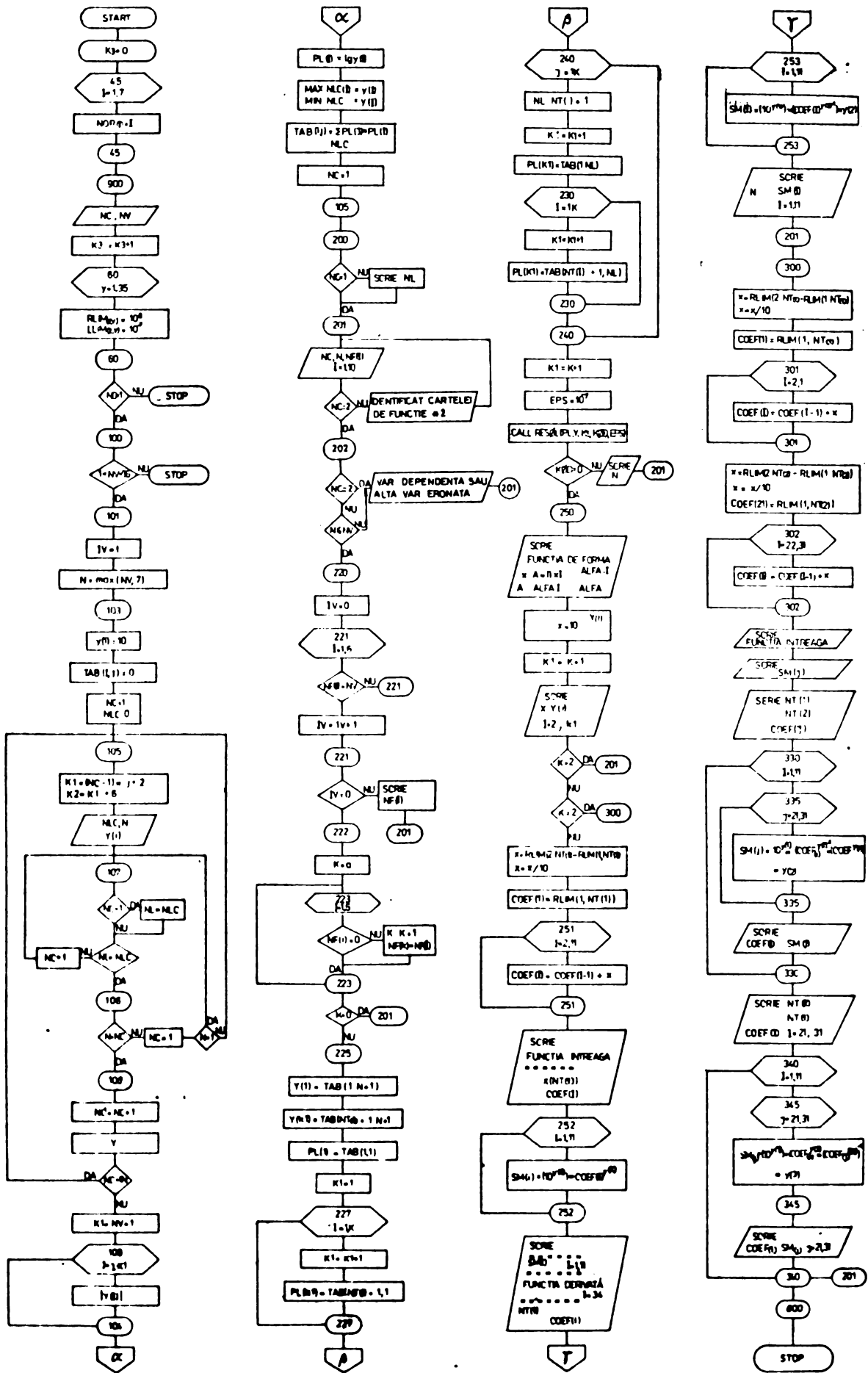


Fig. 11.1. Schema logică a programului VARCONT

480054
198H

Tabelul II.10. Prelucrarea statistică a datelor experimentale, concentrație - timp, după programul "VARCONT"

Nr. crt	Concentrația monomerului acrilic (mol/l) x 10 ⁻²		Timp (min)	Eroarea absolută (%)	Eroarea relativă (%)	Randament de formare (%)	Zona	Observații
	Determinată	Calculată						
1.	9,960	15,776	1,00	5,076	58,330	0,400	I	Inacceptabil
2.	9,950	13,102	2,00	3,152	31,678	0,500	I	Inacceptabil
3.	9,860	11,752	3,00	1,890	19,168	1,400	I	Inacceptabil
4.	9,730	10,249	5,00	0,519	5,334	2,700	I	Inacceptabil
5.	9,390	9,350	7,00	-0,040	0,426	6,100	II	Acceptabil
6.	8,749	8,755	9,00	-0,006	0,068	12,510	II	Acceptabil
7.	8,323	8,296	11,00	-0,027	0,324	16,770	II	Acceptabil
8.	7,936	7,933	13,00	-0,003	0,037	20,640	II	Acceptabil
9.	7,630	7,635	15,00	+0,005	0,065	23,700	II	Acceptabil
10.	7,169	7,166	19,00	-0,003	0,041	28,310	II	Acceptabil
11.	7,060	7,068	20,50	+0,008	0,113	29,400	II	Acceptabil
12.	6,798	6,808	23,00	+0,010	0,147	32,020	II	Acceptabil
13.	6,463	6,459	28,00	-0,004	0,062	35,370	II	Acceptabil
14.	6,349	6,340	30,00	-0,009	0,142	36,510	II	Acceptabil
15.	6,048	6,038	36,00	-0,010	0,165	39,520	II	Acceptabil
16.	5,752	5,757	43,00	+0,505	0,087	42,480	II	Acceptabil
17.	5,380	5,389	55,00	+0,509	0,167	46,200	II	Acceptabil
18.	5,201	5,052	70,00	-0,149	2,864	47,990	III	Inacceptabil
19.	5,170	4,723	90,00	-0,447	8,640	48,300	III	Inacceptabil

$$\text{Ecuația curbei } c = f(t) ; c = 0,157 \cdot t^{-0,268}$$

Metoda de prelucrare a datelor experimentale

Reprezentînd grafic perechile de date primare obținute s-a constatat că alura curbei $c = f(t)$ are forma unei funcții de putere : $c = a \cdot t^{-b}$, în care a și b , constante caracteristice condițiilor de determinare au fost evaluate prin prelucrare pe un program "VARCONT" (figura II.1.). Programul afișează expresia matematică a funcției de putere, derivata și logaritmul ei, alături de logaritmul concentrației. Corelarea liniară ulterioară a datelor cu un program de regresie liniară, bazat pe metoda celor mai mici pătrate, cuplat la programul "VARCONT" a permis prelucrarea datelor prin metoda diferențială (Van't Hoff) pentru a evalua ordinul global și parțial de reacție. Experimental s-a constatat (figura II.2.) că la conversii sub 10 % și peste 50 %, viteza de adiție nucleofilă este mică iar datele primare nu se corelează acceptabil (zona I și III) (tabelul II.10.) probabil din următoarele cauze : reversibilitatea adiției nucleofile sau participarea produșilor de reacție în ecuația de viteză la conversii peste 50 % și fenomenul de solvatare specifică a

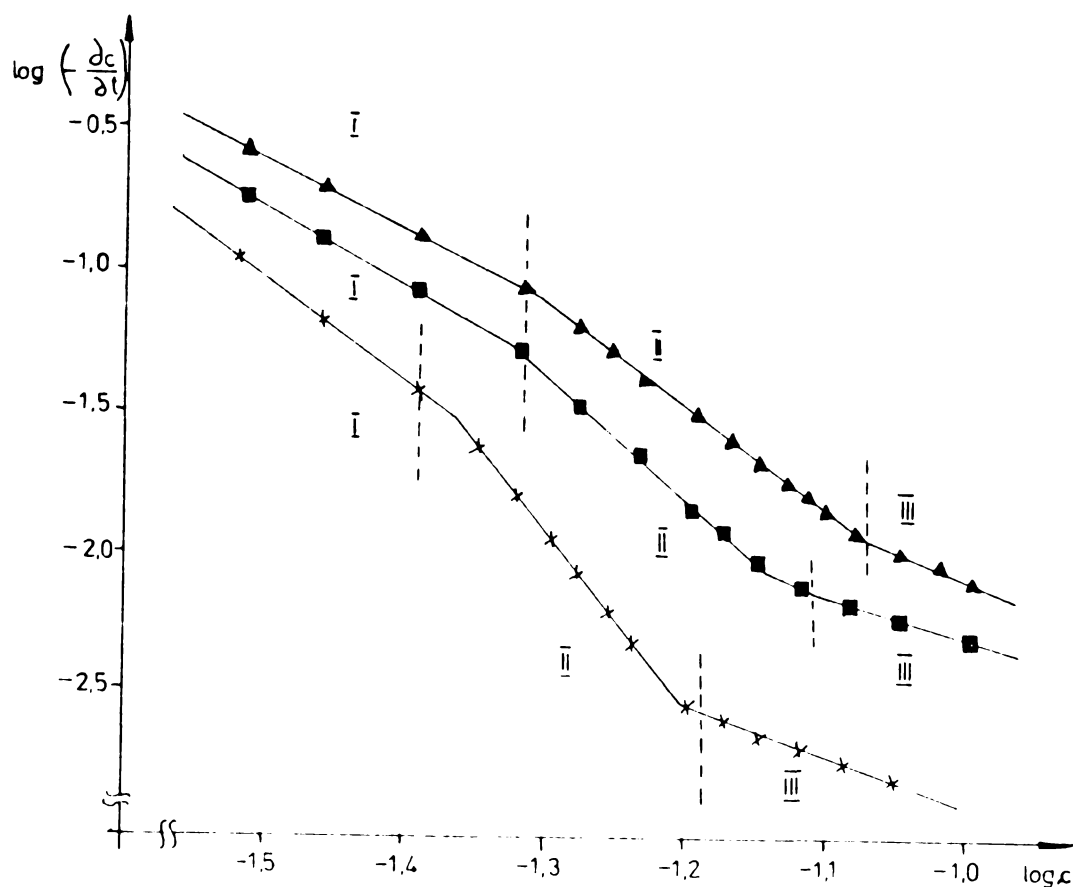
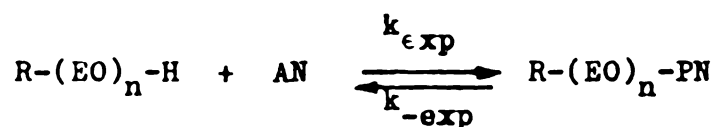


Figura II.2. Determinarea parametrilor cinetici prin metoda diferențială

oationilor la conversii sub 10 %. Variația ordinului de reacție în limite largi (2,5 - 4,5) sprijină ipotezele formulate.

Deoarece prelucrarea diferențială nu asigură interpretarea completă a pachetului de date primare și nu dă indicații suplimentare convingătoare asupra naturii reversibile a procesului de cianoetilare și a modului de participare a produșilor de adiție la ecuația de viteză, în lucrare s-a considerat necesară interpretarea integrală a fenomenului. Dacă procesul de adiție decurge după o lege cinetică caracteristică reacțiilor reversibile, poate fi exprimat prin ecuația :



Principalele variante cinetice studiate prin metoda integrală sînt redată în tabelul II.11. În lucrare datele cinetice au fost prezentate, conform recomandărilor ICSUCODATA (International Council of Scientific Unions Committee on Data for Science and Technology) /83/.

Tabelul II.11. Variante cinetice ale reacției de cianoetilare a alcooilor superiori și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen (n = 3, 6, 9, 12, 18) evaluate prin metoda integrală

Kr. Caracteristica determinării

Constantă de viteză

$$1. \frac{[R-O-H]_0 \ll [AN]_0}{[R-O-PN]_0} = \text{constant};$$

$$k_{exp} = \frac{1}{[AN]_0} \cdot t \cdot \ln \left(\frac{[R-O-H]_{xe}}{[R-O-H]_0} \right)$$

$$2. \frac{[R-O-H]_0 \gg [AN]_0}{[R-O-PN]_0} = \text{constant};$$

$$k_{exp} = \frac{1}{[R-O-H]_0} \cdot t \cdot \ln \left(\frac{[AN]_{xe}}{[AN]_0} \right)$$

$$3. \frac{[R-O-H]_0 = [AN]_0}{[R-O-PN]_0} \neq \text{constant};$$

$$k_{exp} = k_{real} \cdot [R-O]_0^c$$

$$4. \frac{[R-O-H]_0 = [AN]_0}{[R-O-PN]_0} = \text{constant};$$

$$k_{exp} = \frac{1}{[R-O-PN]_0} \left(\frac{[AN]_0^2}{[AN]_{xe}} - [AN]_0 + [R-O-PN]_0 \right) \cdot t$$

$$\cdot \ln \left(\frac{[AN]_{xe} \left([AN]_{xe} \cdot [AN]_0^2 - 2 [AN]_0 [AN]_{xe} - [R-O-PN]_0 [AN]_{xe} \right) + [AN]_{xe}^2 \left([AN]_{xe} + [R-O-PN]_0 \right) \left([AN]_{xe} - [AN]_0 \right)}{[AN]_0^2 \left([AN]_{xe} + [R-O-PN]_0 \right) \left([AN]_{xe} - [AN]_0 \right)} \right)$$

$$5. \frac{[R-O-H]_0 = [AN]_0}{[R-O-PN]_0} = \text{constant};$$

$$k_{exp} = \frac{1}{2t} \frac{[AN]_0 \left([AN]_0 - [AN]_{xe} \right)}{[AN]_0 [AN]_{xe} - 2 [AN]_0 [AN]_{xe} + [AN]_0^2} \cdot \ln \left(\frac{[AN]_{xe} \left([AN]_0 - 2 [AN]_{xe} \right) + [AN]_{xe}^2}{[AN]_0 [AN]_{xe} - [AN]_0^2} \right)$$

$$6. \frac{[R-O-H]_0 = [AN]_0}{[R-O-PN]_0} = \text{constant};$$

$$k_{exp} = k_r \cdot \frac{[R-O-H]_0}{K_d \cdot [R-O-H]_0}$$

X⁺ = cation din seria alcalină

Tabelul II.12. Determinarea prin metoda diferențială a ordinelor de reacție globale și parțiale în procesul de cianoetilare a alcoolului lauric și a alcoolilor laurici polietoxilați omogeni (n=3,6,18), temperatură 30°, solvent toluen, durată 60 minute, concentrație catalizator $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+] 6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Nr. crt	Substrat hidroxilic folosit $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{EO})_n\text{H}$	Raport molar AN/ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{EO})_n\text{H}$	Constantă de viteză experimentală $k_{\text{exp}} \times 10^2 / \log k_{\text{exp}}$	Ordin de reacție		Coeficient de corelare r	
				global	parțial		
1.		1/10	0,3584 1,5543	-	-	0,989	0,9901
2.		1/5	0,3059 1,4355	-	-	0,845	0,9879
3.	n = 0	1/1	0,2985 1,4749	2,503	-	-	0,9878
4.		5/1	0,3108 1,4924	-	0,886	-	0,9934
5.		10/1	0,3616 1,5512	-	0,997	-	0,9918
6.		1/10	0,4819 1,6329	-	-	0,995	0,9945
7.		1/5	0,4832 1,6704	-	-	0,902	0,9908
8.	n = 3	1/1	0,4501 1,6533	3,148	-	-	0,9910
9.		5/1	0,4653 1,6682	-	1,043	-	0,9956
10.		10/1	0,4884 1,6837	-	1,118	-	0,9982
11.		1/10	0,8419 1,9252	-	-	1,086	0,9954
12.		1/5	0,8208 1,9252	-	-	1,086	0,9954
13.	n = 6	1/1	0,8005 1,9033	3,286	-	-	0,9191
14.		5/1	0,8301 1,9191	-	0,994	-	0,9958
15.		10/1	0,8503 1,9233	-	0,873	-	0,9912
16.		1/10	8,4590 2,9273	-	-	1,048	0,9926
17.		1/5	8,2480 2,9161	-	-	1,008	0,9938
18.	n = 18	1/1	8,0500 2,9058	4,489	-	-	0,9883
19.		5/1	8,2930 2,9120	-	0,995	-	0,9914
20.		10/1	8,9120 2,9300	-	1,187	-	0,9958

Determinarea ordinului de reacție prin metoda diferențială

Rezultatele interpretării diferențiale a datelor primare sînt redade în tabelul II.12.

Din prelucrarea rezultatelor experimentale se poate trage concluzia că procesul de cianoetilare a alcoolilor superiori și a alcoolilor laurici polietoxilați omogeni decurge după o cinetică cvasi-monomoleculară, raportată la fiecare participant din reacție.

Determinarea ordinelor de reacție prin metoda integrală

Interpretînd datele primare după legea cinetică de ordinul II (tabelul II.11.) se obțin corelări acceptabile (tabelul II.13.).

Tabelul II.13. Determinarea prin metoda integrală a ordinelor de reacție globale și parțiale în procesul de cianoetilare a alcoolului lauric și a alcoolilor laurici polietoxilați omogeni (n=3,6,18), solvent toluen, temperatură 30°, durată 60 minute, catalizator $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$

Nr. crt	Substrat hidroxilic folosit	Raport molar AN/ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{EO})_n\text{H}$	Constantă de viteză experimentală $k_{\text{exp}} \times 10^2$	Ordin de reacție			Coeficient de corelare r	
				global	parțiale			
1.		1/10	0,3413	-	-	-	1,045	0,9917
2.		1/5	0,2946	-	-	-	0,898	0,9929
3.	n = 0	1/1	0,2743	1,156	-	0,994	-	0,9918
4.		5/1	0,3058	-	1,053	-	-	0,9899
5.		10/1	0,3569	-	1,098	-	-	0,9956
6.		1/10	0,4988	-	-	-	0,938	0,9948
7.		1/5	0,4703	-	-	-	1,076	0,9942
8.	n = 3	1/1	0,4501	1,003	-	1,058	-	0,9931
9.		5/1	0,4708	-	0,999	-	-	0,9908
10.		10/1	0,4956	-	1,148	-	-	0,9918
11.		1/10	0,8362	-	-	-	0,995	0,9952
12.		1/5	0,8147	-	-	-	0,998	0,9978
13.	n = 6	1/1	0,8005	1,079	-	0,990	-	0,9959
14.		5/1	0,8242	-	1,158	-	-	0,9942
15.		10/1	0,8403	-	1,200	-	-	0,9987
16.		1/10	8,3261	-	-	-	1,084	0,9966
17.		1/5	8,2018	-	-	-	1,098	0,9962
18.	n = 18	1/1	8,1132	1,078	-	1,093	-	0,9937
19.		5/1	8,3084	-	1,103	-	-	0,9914
20.		10/1	8,6139	-	1,078	-	-	0,9903

Influența cationului alcalin asupra vitezei de reacție

Pentru raport echimolar al reactanților, la concentrație constantă a catalizatorului bazic cu cationi aparținând seriei alcaline : Li; Na; K; Cs; s-a constatat dependența constantei de viteză de natura cationului alcalin. Abordarea bazată pe relația dintre constanta de viteză și concentrația catalizatorului, în care se ține cont de echilibrul de disociere a permis formularea constantei de viteză redată în tabelul II.11., în care K, respectiv K_d reprezintă constanta de echilibru în procesul de formare a reactantului nucleofil, respectiv constanta de disociere a catalizatorului bazic.

Rezultatele experimentale prelucrate astfel sînt redată în tabelul II.14.

Tabelul II.14. Dependența constantei de viteză a procesului de cianoetilare a alcoolului lauric și alcoolului lauric polietoxilat omogen (n=3,6,9,12,18) de natura cationului alcalin, temperatură 30°, solvent toluen, durată 60 minute, raport molar AN/L-(EO)_n-H 1,0/1, concentrație catalizator $[CH_3O^- Me^+]$ 6×10^{-3} mol/l

Nr. crt.	Substrat hidroxilic C ₁₂ H ₂₅ O (EO) _n H	Cation alcalin		Constanta de viteză experimentală $k_{exp}/\log k_{exp}$ (1/mol.min)	Coeficient de corelare r
		Simbol	Raza ionică (Å)		
1.	n = 0	Li	0,60	27,3427/1,4368	0,9899
2.	n = 0	Na	0,95	27,4521/1,4385	0,9908
3.	n = 0	K	1,33	28,3389/1,4674	0,9900
4.	n = 0	Cs	1,65	31,0670/1,4923	0,9918
5.	n = 3	Li	0,60	<u>29,894</u> <u>45,010^x</u> 1,475 1,653	0,9897
6.	n = 6	Li	0,60	<u>31,425</u> <u>80,550^x</u> 1,497 1,903	0,9956
7.	n = 9	Li	0,60	<u>33,140</u> <u>157,50^x</u> 1,520 2,197	0,9928
8.	n = 12	Li	0,60	<u>35,220</u> <u>334,27^x</u> 1,546 2,524	0,9963
9.	n = 18	Li	0,60	<u>39,183</u> <u>800,50^x</u> 1,593 2,906	0,9984

x) cation sodiu

Natura cationului alcalin influențează procesul de cianoetilare, prin ponderea caracterului ionic al legăturii $[-O^-X]$ care în seria cationilor alcalini studiați Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ crește paralel cu volumul ionic.

Influența produșilor de reacție asupra vitezei de cianoetilare

Influența β -lauril-oxi(n=0)propionitrilului omogen (12.1.)

Prin tatonări preliminare, efectuate cu adaus inițial de produs cianoetilat s-a constatat reducerea constantei de viteză. Admițând caracterul reversibil al reacției de cianoetilare, prezența inițială a β -lauril-oxi(n=0)propionitrilului favorizează procesul de reacție indirect. Ecuația de viteză în forma integrală pentru cazul concentrațiilor echimolare de reactanți, concentrație constantă a catalizatorului, cu adaus de β -lauril-oxi-propionitril, este redată în tabelul II.11.

Relația reprezintă forma generală a constantei de viteză experimentală pentru procesul de cianoetilare reversibil de ordinul II, în care prezența R-O-PN reduce viteza de reacție directă. Rezultatele experimentale interpretate conform acestei legi cinetice confirmă raționamentul urmat (tabelul II.15).

Tabelul II.15. Dependența concentrației de viteză a procesului de cianoetilare a alcoolilor superiori de cantitatea de β -lauril-oxi-propionitril omogen (12.1.), solvent toluen, raport molar AN/R-O-H 1,0/1, temperatură 30°, durată 60 minute, concentrație catalizator $[CH_3O^- Na^+]$ 6×10^{-3} mol/l, concentrație L-O-PN $1,10 \times 10^{-3}$ (mol/l)

Nr. crt.	Substrat hidroxilic folosit	Constantă de viteză experimentală $k_{exp} \times 10^2 / \log k_{exp}$ (l/mol . min)	Coefficient de corelare r
1.	R = C ₁₂ H ₂₅	0,2318 1,3651	0,9986
2.	R = C ₁₆ H ₃₃	0,0108	0,9908
3.	R = C ₁₈ H ₃₇	0,0017	0,9923

Influența β -lauril-poli(etilen)oxi(n=3,6,9,12,18)propionitrililor omogeni (12.2-12.6)

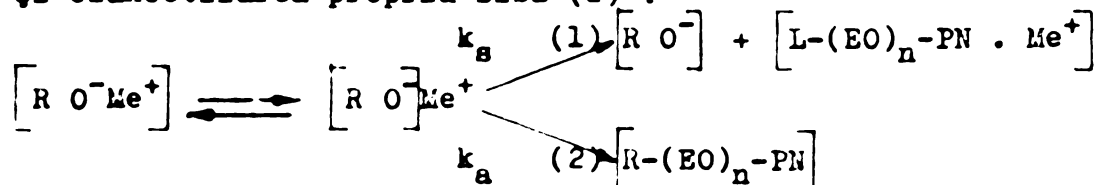
Evaluarea parametrilor cinetici ai procesului de cianoetilare a alcoolilor laurici: polietoxilați omogeni (n=3,6,9,12,18) a evidențiat următoarele aspecte noi :

- grade de conversie mai ridicate, după același interval de timp ;
- viteza de cianoetilare considerabile, chiar la conversii ce depășesc 60 - 70 % ;
- constante de viteze experimentale cu atât mai mari cu cât catena polioxietilenică este mai mare.

Tabelul II.16. Dependența constantei de viteză a procesului de cianoetilare a alcoolilor superiori de cantitatea de β -lauril-poli(etilenoxi)-propionitrili omogeni (12.2-12.6) și poli(etilenglicoli) omogeni dicianoetilați (13.1-13.5), solvent toluen, raport molar AN/R-O-H 1,0/1, temperatură 30°, durată 60 minute, concentrație catalizator $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+]$ 6×10^{-3} mol/l, concentrație L-(EO)_n-PN 1×10^{-3} mol/l

Nr. crt	Substrat hidroxilic fosforit R-O-H	Număr unități de EO în L-(EO) _n -PN GLIM-n-PN	Constantă de viteză reală $k_r \times 10^{+2}$ (l/mol.min)	Constantă de viteză a procesului de solvatare $k_s \times 10^{+2}$ (l/mol.min)	Constantă de viteză experimentală $k_{exp} \times 10^{+2}$ (l/mol/min)	Ordin de reacție față de L-(EO) _n -PN GLIM-n-PN	Coefficient de corelare r
1.		n = 6	8,2312	4,4531	0,2839 0,3031	1,5420 1,5126	0,9898
2.		n = 9	8,2729	4,4948	0,3135 0,3312	1,0834 1,1032	0,9918
3.	R=C ₁₂ H ₂₅	n = 12	8,3401	4,5620	0,3648 0,3800	0,9814 0,9031	0,9943
4.		n = 18	8,3896	4,6115	0,4088 0,4218	0,5018 0,4731	0,9928
5.		n = 6	8,0575	4,2794	0,1903	1,5200	0,9938
6.		n = 9	8,0370	4,3189	0,2048	1,0132	0,9956
7.	R=C ₁₆ H ₃₃	n = 12	8,1502	4,3721	0,2356	0,9038	0,9962
8.		n = 18	8,1776	4,3995	0,2509	0,4618	0,9976
9.		n = 6	7,9340	4,1559	0,1432	1,4932	0,9951
10.		n = 9	7,9737	4,1956	0,1569	0,9888	0,9918
11.	R=C ₁₈ H ₃₇	n = 12	8,0039	4,2258	0,1682	0,8918	0,9932
12.		n = 18	8,0529	4,2747	0,1883	0,4518	0,9930

Dacă participarea β -lauril-oxi-propionitrilului la procesul de cianoetilare se explică prin efecte sterice de împiedicare a accesului nucleofil la centrul de reacție, pentru a explica rolul β -lauril-poli(etilenoxi)(n=3,6,9,12,18)propionitrililor omogeni s-au analizat după modelul proceselor paralele cele două echilibre existente inițial : solvatarea specifică a cationului alcalin(1) și cianoetilarea propriu-zisă (2) :



Viteza celor două procese în prezența L-(EO)_n-PN (n ≥ 3) este redată în relația:

$$-\frac{d[R-O^-Me^+]}{dt} = -\frac{d[L-(EO)_n-PN \cdot Me^+]}{dt} + \frac{d[R-(EO)_n-PN]}{dt} = k_s \cdot [L-(EO)_n-PN]$$

$$[R-O^-Me^+] + k_a \cdot [AN] \cdot [R O^-]$$

Inițial se poate admite cu suficientă exactitate (există pe curba de variație concentrație - timp un interval de 1 - 4 minute în care concentrația monomerului rămîne practic neschimbată) că $k_a \cong 0$. Expresia vitezei globale de reacție va fi :

$$-\frac{d[R-O^-Me^+]}{dt} = k [R-(EO)_n-PN]^d \cdot [R-O^-Me^+];$$

Reprezentînd grafic funcția $\log k_{exp} = f[L-(EO)_n-PN]$, se determină ordinul de reacție față de β -lauril-poli(etilenoxi)($n=3,6,9,12,18$)propionitrilii omogeni introduși în proces (tabelul II.16.). Valorile obținute se corelează acceptabil confirmînd ipoteza de plecare : dacă pentru $L-(EO)_n-PN$ ($n=9,12$) se obțin ordine parțiale cvasimonomoleculare ($d = 1$), pentru $L-(EO)_n-PN$ ($n = 6,18$) valorile sînt fracționare sugerînd participarea complexă a catenei polioxi(etilenice), în procesul de solvatare.

Influența catalizatorilor de transfer interfazic (CTF). Determinarea cifrei de coordinare a cationilor alcalini în catena polioxi(etilenică)

Confirmată experimental, ipoteza participării active a catenei polioxi(etilenice) în procesul de cianoetilare a permis determinarea cifrelor de coordinare ale cationilor alcalini folosind catalizatori de transfer interfazic (GLIM-n-PN) aleși din clasa polietilenglicolilor omogeni ($n=3,6,9,12,18$) di-cianoetilați (11.1-11.5) pentru a elimina influența catenei hidrocarbonate din β -lauril-poli(etilenoxi)-propionitrilii omogeni. Noțiunea de transfer interfazic se referă în cazul de față la trecerea cationului alcalin, micela "inversă" -mediu. Semnificația lui "d" poate include două aspecte : ordinul parțial față de CTF, în speță față de catena polioxi(etilenică), dar și cifra de coordinare ce poate deriva din valorile fracționare ale ordinelor parțiale față de $L-(EO)_n-PN$, calculate anterior. Rezultatele obținute sînt rediate în tabelul II.16.

Se constată valori similare pentru "d" atît în cazul prezenței $L-(EO)_n-PN$, cît și al GLIM-n-PN. Interpretarea ca număr de coordinare conduce la următoarele concluzii : creșterea catenei polieterice în seria studiată reduce cifra de coordinare, dar mărește constanta de viteză mai mult pentru GLIM-n-PN, decît în cazul $L-(EO)_n-PN$ sugerînd din nou intervenția catenei hidrocarbonate ; pentru $n=9,12$ valorile "d" cvasiunitare din cauza raportului echimolar de coordinare ; pentru $n=6$ valoarea "d" = 1,5 admite participarea la solvatare a unei catene polieterice cu insuficiente centre de coordinare ; pentru $n=18$, valoarea "d" = 0,5 presupune existența unui surplus de centre de coordinare (aproximativ dublu). Astfel numărul minim necesar de atomi de oxigen ai celulei de coordinare este 8 - 9.

Determinarea energiei de activare

Dependența de temperatură a constantei de viteză a permis calcularea energiei de activare în procesul de cianoetilare a alcoolilor superiori (C₁₀-C₁₈) și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen (n=3,6,9,12,18) (10.1-10.5) alături de parametrii izocinetici (constantă de viteză și temperatură) (tabelul II.17. ; figura II.3.). Valorile obținute indică creșterea energiei de activare cu lungimea catenei hidrocarbonate, respectiv micșorarea ei în seria omologilor de catenă polioxietilenică confirmând ipotezele anterioare.

Tabelul II.17. Determinarea energiei de activare în procesul de cianoetilare al alcoolilor superiori omogeni (C₁₀-C₁₈) și al alcoolilor laurici polietoxilați omogen (n=3,6,9,12,18), solvent toluen, raport molar AN/R-(EO)_n-H 1/1, durată 60 minute, concentrație catalizator [CH₃O⁻ Na⁺] 6 x 10⁻³ mol/l

Nr. crt.	Substrat hidroxilic folosit R-(EO) _n -H	Energie de activare (kcal/mol)	Constantă de viteză izocinetică (l/mol.min) x 10 ²	Temperatură izocinetică (°C)
1.	R=C ₁₀ H ₂₁ ; n = 0 ;	10,2		
2.	R=C ₁₄ H ₂₉ ; n = 0 ;	14,2		
3.	R=C ₁₆ H ₃₃ ; n = 0 ;	17,9	831,76	94,6
4.	R=C ₁₈ H ₃₇ ; n = 0 ;	20,1		
5.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 0 ;	12,3		
6.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 3 ;	11,1		
7.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 6 ;	10,0		
8.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 9 ;	8,8	955,00	86,7
9.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 12 ;	7,9		
10.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 18 ;	6,5		

Determinarea parametrilor de activare ai transferului interfazic

Formularea termodinamică a constantei de viteză în procesul de cianoetilare a alcoolilor superiori (C₁₀-C₁₈) și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen (n=3,6,9,12,18), (10.1-10.5), a permis evaluarea rolului catenei hidrocarbonate și polioxietilenice, sub forma energiei libere de transfer interfazic micelă "inversă" - solvent. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul II.18. Valorile au fost redată ca diferențe față de energia liberă de transfer interfazic a alcoolului n-declic, respectiv a alcoolului lauric poli-

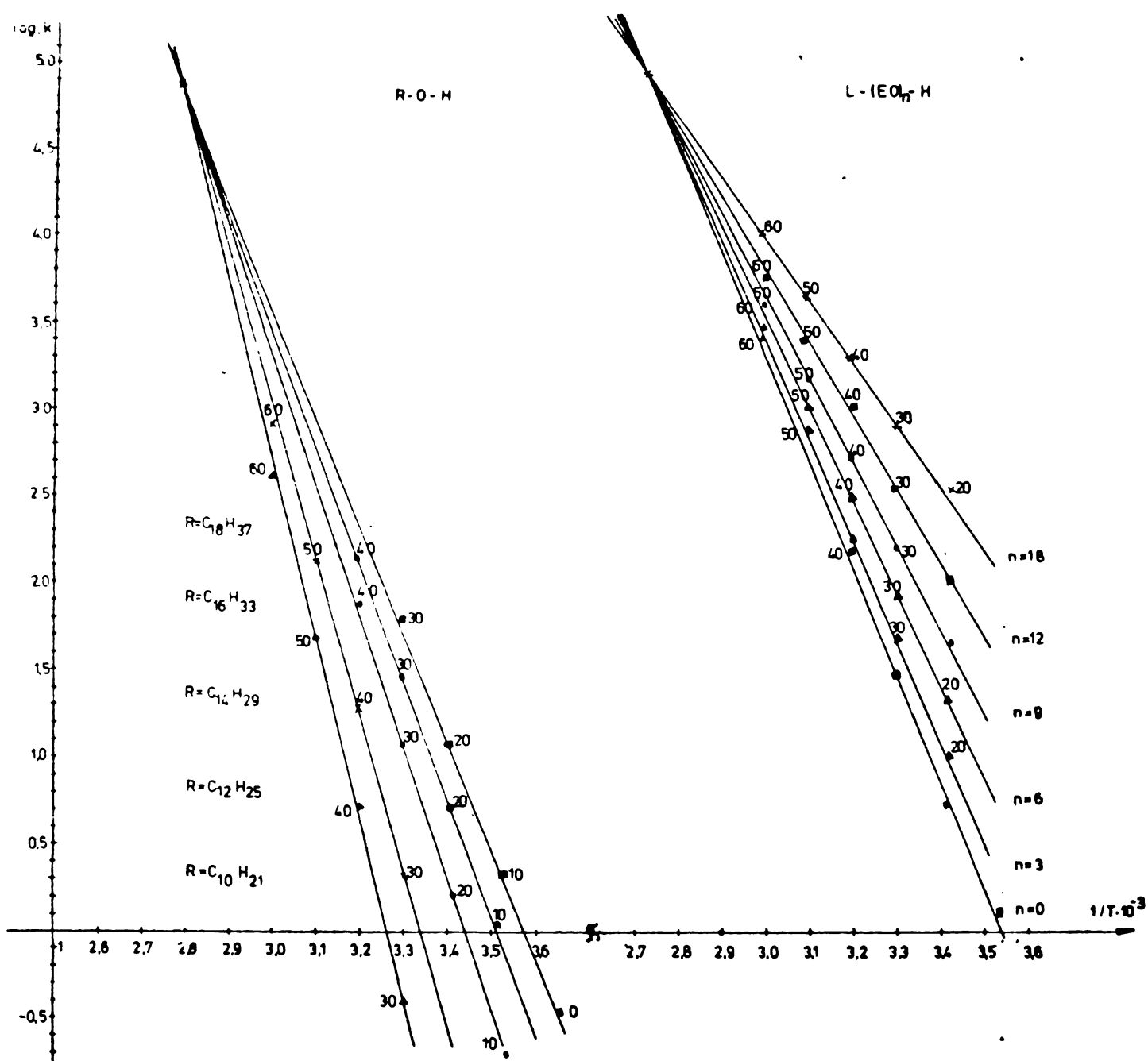


Figura II.3. Dependența de temperatură a constantei de viteză în procesul de cianoetilare a alcoolilor superiori (C₁₀-C₁₈) și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen (n = 3, 6, 9, 12, 18)

Tabelul II.18. Parametrii de activare (energie liberă de transfer interfațic) ai procesului de cianoetilare a alcoolilor superiori polietoxilați, R-(EO)_n-H, solvent toluen, temperatură 30°, raport molar AN/R-(EO)_n-H 1/1, durată 60 minute, concentrație catalizator $[CH_3O^- Na^+]$ 6×10^{-3} mol/l

Nr. ort.	Substrat hidroxic folosit R-(EO) _n -H	Constantă de viteză experimentală $k_{exp} \times 10^2 / \log k_{exp}$ (l/mol.min)	Constantă de viteză reală $k_r \times 10^{-13} / \log k_r$ (l/mol.min)	Energie liberă de transfer interfațic ΔG (kcal/mol)	Coefficient de corelare r
1.	R=C ₁₀ H ₂₁ ; n = 0 ;	0,595 1,775	4,111 -12,386	0	0,9918
2.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 0 ;	0,298 1,475	2,061 -12,686	2,799	0,9900
3.	R=C ₁₄ H ₂₉ ; n = 0 ;	0,118 1,075	0,820 -13,078	5,468	0,9936
4.	R=C ₁₆ H ₃₃ ; n = 0 ;	0,021 0,325	0,146 -13,836	7,545	0,9952
5.	R=C ₁₈ H ₃₇ ; n = 0 ;	0,004 -0,400	0,027 -14,561	10,359	0,9948
6.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 3 ;	0,450 1,653	3,111 -12,507	-1,186	0,9916
7.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 6 ;	0,800 1,903	5,532 -12,257	-2,288	0,9938
8.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 9 ;	1,575 2,197	10,884 -11,963	-3,524	0,9943
9.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 12 ;	3,342 2,524	23,099 -11,636	-4,343	0,9943
10.	R=C ₁₂ H ₂₅ ; n = 18 ;	8,050 2,905	55,628 -11,259	-5,778	0,9948

etoxilat (n=3), avînd astfel semnificație relativă. Semnul minus redă sensul fizico - chimic (reducerea energiei libere cu creșterea catenei polietereice). Rezultatele se corelează satisfăcător.

Concluzii

Din analiza datelor cinetice și a parametrilor de activare ai procesului de cianoetilare din seria alcoolilor superiori (C₁₀-C₁₈) și a alcoolilor laurici polietoxilați omogen (10.1-10.5) se constată că reacția decurge după un mecanism complex, în care etapa determinantă de viteză este adiția nucleofilă propriu-zisă. Etapele premergătoare și ulterioare adiției nucleofile sînt echilibre protolitice (acid - bază) în care se formează agentul nucleofil caracteristic substratului hidroxic, respectiv se stabilizează structura carbonică rezultată în urma adiției.

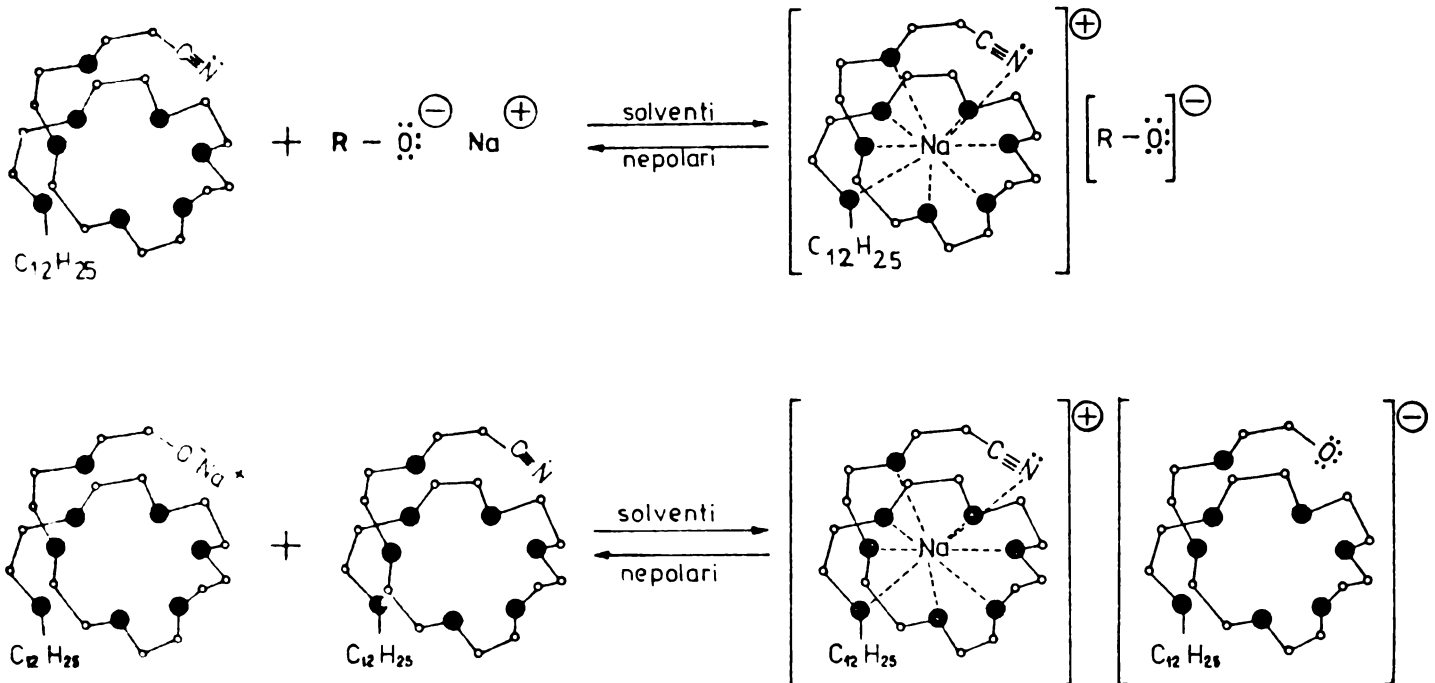
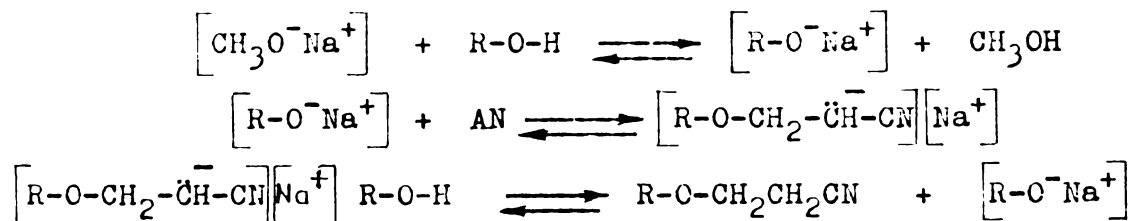


Fig. II.4. Schema principiului de coordonare în solvenți nepolari a cationilor alcalini în cavitatea catenei polioxi-etilenice cu 8-9 atomi de oxigen, a β -alchilpolioxi-propionitrililor

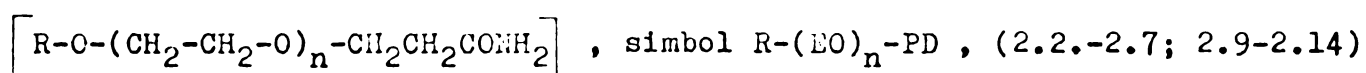
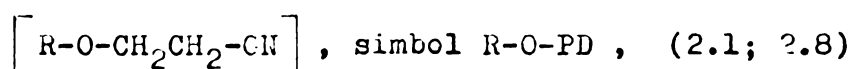


Deoarece la formarea complexului activat participă o specie moleculară polarizată (monomerul acrilic) și alta ionică (alcoxidul alcalin superior), reacția este puternic influențată de efectele de solvatare (coordonare), datorate atât polarității mediului de reacție cât și naturii cationului alcalin. Creșterea caracterului ionic al legăturii nucleofil-cation alcalin favorizează efectele de coordonare specifice conformației catenelor polioxi-etilenice ($\bar{n} \geq 9$) și indirect viteza de cianoetilare (figura II.4.). Catenele hidrocarbonate din alcoolii superiori sau β -alchil-oxi-propionitrilii prezenți în proces prin lungimea și conformația lor generează fenomene de împiedicare sterică, care reduc cu atât mai mult viteza globală cu cât lungimea este mai mare. Catenele polioxi-etilenice prin conformația lor favorizează formarea nucleofililor nesolvatați, care accelerează cianoetilarea. De aceea cianoetilarea este favorizată și de prezența catalizatorilor de transfer interfazic care activează nucleofilul în sistemul micelă "inversă" - mediu. Glimele neprotejate (polietilenglicoli ($\bar{n}=3-30$)) compa-

rativ cu cele protejate polietilenglicolii omogeni (n=3,6,9,12,18), dicianoetilați (13.1-13.5), β -lauril-poli(etilenoxi)(n=3,6,9,12,18) propionitrilii omogeni (12.2-12.6) simultan cu viteza de reacție măresc consumul de monomer. Determinarea ordinilor parțiale față de glime a permis estimarea indirectă a mărimii "celulei" elementare de coordonare a cationului alcalin la valoarea 8 - 9 iar exprimarea termodinamică a constantei de viteză, calcularea energiei libere de transfer interfazic micelă "inversă" - mediu de reacție.

Reacție cu caracter reversibil, cianoetilarea este determinată de temperatură, durată, excesul de reactant (monomer) și produșii de adiție. Produsele secundare existente în materiile prime (alcooli superiori, polietilenglicoli, urme de apă) și oligomerii AN afectează randamentele de adiție nucleofilă prin consumul de monomer și dificultățile ulterioare de purificare. De aceea prezența inhibitorilor de oligomerizare favorizează randamentele.

II.2. Hidroliza parțială a β -alchil(C₁₂-C₁₈)poli(etilenoxi) (n̄=0-20)propionitrililor la amidele corespunzătoare



Hidroliza acidă parțială a β -alchil-poli(etilenoxi)-propionitrililor este un proces heterogen datorită solubilității reduse în apă a nitrililor și a amidelor corespunzătoare. Temperatura de reacție joasă, alături de solubilitatea redusă și aspectul solid, consistent, al β -alchil-poli(etilenoxi)-propionamidelor, constituie impedimente serioase în obținerea unor randamente de transformare ridicate. Folosirea unor cantități mari de apă, sau temperaturi de reacție ridicate mărește randamentele de hidroliză totală cu formarea acizilor β -alchil-(C₁₂-C₁₈)poli(etilenoxi)(n̄=0-20)propionici corespunzători. În lucrare s-a procedat la hidroliza parțială a nitrililor cu acid sulfuric concentrat 90 % în intervalul de temperatură 0 - 15°. Rezultatele hidrolizei acide parțiale sînt redate în tabelul II.19. /86/.

În lucrare β -alchil-poli(etilenoxi)-propionamidele s-au obținut și prin adiția directă a substratului hidroxilic (alcooli superiori sau alcooli superiori polietoxilați) la acrilamidă monomer. Reacția este o adiție nucleofilă la dubla legătură activată de grupa amidă prin efect E-I, mai slab decît în cazul grupei nitril. Asemănătoare cu cianoetilarea, reacția a fost denumită "carbamilare" /88, 89/.

În condiții echimolare acrilamidă/LM-O-H, creșterea temperaturii în intervalul 30 - 50° mărește randamentele de adiție nucleofilă, după care în intervalul 50 - 90° randamentele scad. Cu exces de monomer acrilic, evoluția randamentelor urmează aceeași cale. În condiții izoterme, excesul de monomer favorizează adiția nucleofilă pe întreg domeniul. Pentru alcoolul cetilic/stearic în condiții echimolare creșterea temperaturii în intervalul 30 - 60° mărește randamentele de adiție nucleofilă, după care între 60 - 90° randamentele scad.

Tabelul II.19. Dependența randamentului de hidroliză acidă parțială al β -alchil-poli(etilenoxi)propionitrililor, de temperatură, catenă hidrocarbonată și polioxi(etilenică), durată 60 minute, raport molar $H_2SO_4/R-(EO)_n-PN$, 1/1

Nr. crt	Catenă hidrocarbonată R Catenă polioxi(etilenică)	Randament de hidroliză parțială (%)				
		5°		15°		
		R-(EO) _n -PN (%)	R-(EO) _n -PD (%)	R-(EO) _n -PN (%)	R-(EO) _n -PD (%)	R-(EO) _n -PC (%)
1.	R = LM ; n = 0	48,65	51,35	39,11	56,36	4,53
2.	R = LM ; n = 3	46,08	53,22	37,23	57,21	5,56
3.	R = LM ; n = 6	43,36	56,64	34,17	60,53	5,30
4.	R = LM ; n = 9	41,18	58,82	32,42	62,78	4,80
5.	R = LM ; n = 12	38,22	61,78	29,63	65,73	4,64
6.	R = LM ; n = 20	35,28	64,72	26,81	68,82	4,73
7.	R = CS ; n = 0	50,17	49,83	44,26	52,45	3,29
8.	R = CS ; n = 3	49,51	50,71	42,23	53,05	3,86
9.	R = CS ; n = 6	46,33	53,67	40,48	55,49	4,03
10.	R = CS ; n = 9	43,48	56,52	38,36	57,91	3,73
11.	R = CS ; n = 12	41,52	58,48	35,58	60,24	4,18
12.	R = CS ; n = 20	38,93	61,07	33,73	62,12	4,15

Cu exces de monomer, în condiții izoterme adiția este favorizată pe întreg domeniul. Reacția în medii nepolare nu este însoțită de formarea oligomerilor acrilamidei, chiar la temperaturi ridicate. Prezența solvenților aprotici dipolari (exemplu DMSO) accelerează considerabil oligomerizarea monomerului. Analizată comparativ cu cianoetilarea alcoolilor superiori în aceleași condiții (tabelul II.1.), la valori extreme de temperatură se remarcă randamente de adiție mai scăzute, iar la mijlocul intervalului valori mai mari, probabil din cauza diferențelor de reactivitate dintre cei doi monomeri. Aceasta se constată clar și pe curba de variație a randamentelor de adiție funcție de temperatură cu același exces de monomer (maximul cianoetilării LM-O-H la 35°, pe când la carbamoilare este la 50°; pentru CS-O-H randamentul maxim de cianoetilare este la 55°, iar pentru carbamoilare la 60°). Alura acestei curbe sugerează caracterul reversibil al procesului și influența catenei hidrocarbonate (tabelul II.20.).

În condiții echimolare sau cu exces de monomer pentru LM-(EO)₃-H, curba de variație a randamentelor de adiție are un maxim în intervalul 30 - 40°. Pentru alcoolul cetilic/stearic polietoxilat ($\bar{n}=3$) evoluția randamentelor de carbamoilare funcție de temperatură și excesul de monomer urmează aceeași evoluție, cu deplasarea maximului la 50 - 60°. Față de alcoolii superiori discutați anterior, randamentele maxime de carbamoilare pentru același exces de

Tabelul II.20. Dependența de temperatură și raport molar a randamentului adiției nucleofile pentru alcoolii superiori (LM;CS) durată 60 minute, concentrație catalizator $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+]$ 8×10^{-3} mol/l

Nr. crt.	Temperatură (°C)		Raport molar acrilamidă/alcool superior						
			1,0/1	1,05/1	1,14/1	1,28/1	1,55/1	1,8/1	2,1/1
1.	30		45,03	52,13	63,82	70,11	74,33	78,71	88,28
			43,33	47,93	53,83	63,54	69,07	73,86	80,68
2.	40		58,18	63,82	68,91	72,63	77,22	82,27	90,17
			52,42	55,69	59,14	67,28	72,83	78,93	83,22
3.	50	Randament	74,53	77,52	81,31	85,16	91,87	94,11	98,61
			58,61	62,87	69,57	74,13	81,75	85,27	91,73
4.	60	LM	67,37	74,41	77,28	80,82	88,91	91,37	96,75
		CS	66,42	69,33	74,33	78,14	87,09	90,38	94,78
5.	70	(%)	60,73	70,18	73,49	76,45	82,43	87,40	90,81
			60,56	69,38	70,61	74,90	81,48	86,00	90,35
6.	80		56,23	63,53	65,30	69,72	75,75	80,83	86,03
			57,28	64,24	65,46	68,11	76,76	81,80	85,84
7.	90		49,39	57,36	60,20	64,08	69,24	74,90	81,11
			47,42	45,62	56,08	60,38	64,29	70,09	77,03

Tabelul II.21. Dependența de temperatură și raport molar a randamentului adiției nucleofile pentru alcoolii superiori (LM;CS) polietoxilați ($\bar{n}=3$), durată 60 minute, concentrație catalizator $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+]$ 8×10^{-3} mol/l

Nr. crt.	Temperatură (°C)		Raport molar acrilamidă/alcool superiori polietoxilat ($\bar{n}=3$)						
			1,0/1	1,05/1	1,14/1	1,28/1	1,55/1	1,8/1	2,1/1
1.	30		60,45	62,50	65,02	68,87	73,30	77,65	83,12
			54,31	56,26	58,24	62,11	68,03	73,12	80,04
2.	40		77,86	79,06	80,32	83,24	88,72	93,13	94,61
			63,22	68,28	73,74	76,01	81,40	86,26	90,09
3.	50	Randament	74,48	77,17	78,93	83,23	87,55	90,28	94,25
			72,18	75,73	77,47	80,00	85,27	89,32	92,73
4.	60	LM	72,86	75,82	78,00	80,92	84,44	88,96	92,37
		CS	71,45	74,96	77,36	80,41	82,23	87,37	91,08
5.	70	(%)	70,69	72,88	74,94	77,38	79,57	82,94	83,65
			68,52	70,81	72,12	74,51	76,36	79,48	82,62
6.	80		50,34	55,38	58,76	61,44	65,70	63,14	72,40
			59,66	61,80	64,13	67,67	70,18	74,52	77,56
7.	90		45,14	50,58	55,43	56,99	57,07	58,09	61,45
			53,11	57,41	60,15	62,69	66,16	69,57	72,33

monomer se ating la valori de temperatură cu cca. 10° mai mici sugerînd intervenția favorabilă a catenei polioxi-etilenice. Comparativ cu evoluția randamentelor de cianoetilare în această serie valorile maxime se ating la temperaturi cu cca. 10° mai mari din cauza diferențelor de reactivitate dintre monomeri, iar reducerea ulterioară a randamentelor este mai lentă. În cazul alcoolului ceti-

lic/stearic polietoxilat($\bar{n}=3$)curba de variație a randamentelor de adiție atinge valoarea maximă la 50°. Procesul de adiție nu este însoțit de prezența oligomerilor (tabelul II.21.).

II.3. Hidroliza acidă totală a β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi

($\bar{n}=0-20$)propionitrililor la acizii corespunzători

$[R-O-CH_2CH_2COOH]$, simbol R-O-PC, (3.1; 3.8)

$[R-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2COOH]$, simbol R-(EO) $_n$ -PC, (3.2-3.7; 3.9-3.14)

În lucrare acizii β -alchil-polietilenoxi-propionici s-au obținut prin hidroliza totală în cataliză acidă a β -alchil-polietilenoxi-propionitrililor. Dependent de condițiile de lucru și de prelucrare a produselor de reacție se obțin două clase de compuși: acizii liberi sau sărurile lor, simbol R-(EO) $_n$ -PC⁻, (4.1-4.84) (săpunuri) cu potențiale proprietăți surfactante. Evoluția randamentelor de hidroliză totală este determinată de: heterogenitatea mediului de reacție (sistem bifazic); fenomene de cataliză micelară sau în emulsie; fenomene de cataliză de transfer de fază (CTF).

Influența condițiilor de reacție

Tabelul II.22. Dependența de raportul molar HA/nitril a randamentului de hidroliză acidă totală a β -lauril/miristil(7/3)oxipropionitrilului, durată 60 minute, temperatură 90°, raport molar apă/LM-O-PN 2/1

Nr. crt.	Raport molar HA/LM-O-PN	Conținut în nitril (%)	Conținut în amida (%)	Conținut în acizi (%)	Conținut în ester (%)
1.	1,0/1	30,19 (28,15) ^x	9,18 (6,32) ^x	60,73 (65,23) ^x	-
2.	2,0/1	27,74 (24,43) ^x	6,43 (4,17) ^x	68,83 (71,40) ^x	-
3. HCl	3,0/1	16,03 (16,24) ^x	4,92 (2,09) ^x	78,81 (81,20) ^x	0,24 (0,47) ^x
4.	4,0/1	8,06 (6,42) ^x	2,00 ^x	89,14 (92,56) ^x	0,81 (1,02) ^x
5.	5,0/1	2,13 ^x	-	96,75 (96,69) ^x	1,12 (1,18) ^x
6.	7,0/1	-	-	98,34 (98,33) ^x	1,66 (1,67) ^x
7.	1,0/1	34,18	59,71	6,11	-
8.	2,0/1	26,34	65,57	8,09	-
9. DESH	3,0/1	22,02	66,51	11,47	-
10.	4,0/1	19,72	66,05	14,23	-
11.	5,0/1	17,42	64,26	18,32	-
12.	7,0/1	12,56	60,76	26,68	-
13.	1,0/1	35,18	58,48	6,34	-
14.	2,0/1	28,26	63,92	7,82	-
15. TS	3,0/1	29,32	66,28	10,40	-
16.	4,0/1	11,25	15,02	73,52	0,21
17.	5,0/1	8,52	3,48	87,60	0,38
18.	7,0/1	4,63	-	94,69	0,68

^x în prezența LM-O-EC-1.1.1. (0,5 %)

Natura acidului catalizator (HA) A = Cl⁻ ; OSO₃H⁻ ; CH₃C₆H₄SO₃⁻ ; C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃⁻ influențează favorabil randamentele de hidroliză prin tăria acidului. Dacă în prezența acidului sulfuric concentrat la temperaturi joase se obțin cu precădere propionamide (tabelul II.19.), în prezența acidului clorhidric peste 80° se formează acizi propionici substituiți (tabelul II.22.). În prezența acidului paratoluensulfonic și dodecilbenzensulfonic, randamentele în β-alchil-polietenoxi-propionamide cresc la temperaturi joase pentru raporturi molare HA/R-(EO)_nPN reduse și pe seama efectului omogenizator al acestor structuri, cu proprietăți superficialactive. Creșterea temperaturii și a raportului molar HA/nitril, favorizează randamentele de hidroliză totală (tabelul II.23.). Cantitatea de acid influențează selectiv hidroliza nitrililor. Astfel, excesul de acid clorhidric favorizează formarea acizilor propionici, alături de esterii lor cu alcoolii superiori prezenți ca impurități sau proveniți din scindarea punților eterice, în timp ce excesul de acid n-dodecilbenzensulfonic favorizează mai mult formarea propionamidelor și mai puțin a acizilor propionici, fără a forma esterii corespunzători.

Tabelul II.23. Dependența de temperatură a randamentului de hidroliză acidă totală a β-lauril/miristol(7/3)oxi-propionitrilului, raport molar HA/nitril 4/1, durată 60 minute, raport molar apă/DM-O-PN 2/1

Nr. crt.	Temperatură (°C)	Conținut în nitril (%)	Conținut în amidă (%)	Conținut în acid (%)	Conținut în ester (%)	Conținut în alcool superior (%)
1.	60	28,71	9,23	62,06	-	-
2.	70	18,42	6,74	74,84	-	-
3.	80	11,33	3,83	84,33	0,51	-
4.	HCl 90	8,06	2,00	89,14	0,81	-
5.	100	1,45	0,89	96,72	0,96	-
6.	110	-	-	98,94	1,06	-
7.	reflux	-	-	97,05	1,11	1,84
8.	60	35,21	36,31	28,48	-	-
9.	70	24,31	26,43	49,26	-	-
10.	H ₂ SO ₄ 80	14,82	19,68	65,50	-	-
11.	90	11,46	15,23	73,11	0,21	-
12.	100	9,27	10,79	79,59	0,35	-
13.	110	6,48	6,84	86,29	0,39	-
14.	60	41,47	54,09	4,17	-	-
15.	70	32,63	60,14	7,23	-	-
16.	DBSH 80	24,92	64,90	10,18	-	-
17.	90	19,72	66,05	14,23	-	-
18.	100	15,02	52,05	32,43	-	-
19.	110	12,46	32,99	54,55	-	-

În toate cazurile, peste 80° conținutul în β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(n=0-20)propionitril scade accentuat indiferent de catalizatorul acid folosit și se remarcă prezența esterilor propionici. Peste 110° în prezența acidului clorhidric se semnalează cantități crescătoare de alcool superior datorită scindării punților eterice. Creșterea duratei de reacție favorizează hidroliza acidă totală (tabelul II.24.). La temperaturi ridicate (peste 80°) în prezența acidului clorhidric, după cca 60 minute din amestecul de reacție dispăre nitrilul, iar după 90 minute și propionamida formată intermediar. În prezența TS, la aceeași temperatură și cantitate de apă, propionitrilii și propionamidele se regăsesc în urme chiar după 180 minute și în general nu se ating conversii totale.

Tabelul II.24. Dependența de durată a randamentului de hidroliză acidă totală al β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionitrilului, raport molar HA/nitril 4/1, temperatură 90°, raport molar apă/LM-O-PN 5/1

Nr. crt.	Durată (min.)	Conținut în nitril (%)	Conținut în amidă (%)	Conținut în acid (%)	Conținut în ester (%)
1.	10	89,09	9,43	1,48	-
2.	20	43,73	32,85	23,42	-
3.	HCl 40	21,32	28,75	50,11	-
4.	60	8,06	2,00	89,14	0,81
5.	90	-	1,42	97,68	0,90
6.	120	-	0,12	98,92	0,96
7.	180	-	-	98,91	1,09
<hr/>					
8.	10	93,41	6,59	-	-
9.	20	58,32	29,30	12,38	-
10.	TS 40	34,73	22,99	42,28	-
11.	60	11,25	15,02	73,52	0,21
12.	90	7,25	11,41	81,05	0,29
13.	120	2,23	8,15	89,14	0,48
14.	180	0,48	5,17	93,43	0,92

Influența alcoolilor superiori(C₁₂-C₁₈)polietoxilați(\bar{n} =3-20), a catalizatorilor de transfer interfazic (CTF) și a catenei polioxietilenice

Hidroliza β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =3-9)propionitrililor, în prezență de alcooli superiori (C₁₂-C₁₈)polietoxilați (\bar{n} =3-9) asigură obținerea unor randamente ridicate de hidroliză (tabelul II.25.). Paralel crește conținutul în ester propionic, cu atât mai mult cu cât lungimea catenei poli-

Tabelul II.25. Dependența de cantitatea de alcool lauric/miristic(7/3) polietoxilat($\bar{n}=3-9$) a randamentului de hidroliză acidă (HCl) al β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionitrilului, raport molar HA/LM-O-PN 4/1, temperatură 90°, durată 60 minute, raport molar apă/LM-O-PN 2/1

Nr. crt.	Raport molar LM-(EO) _n -H la 1 mol LM-O-PN	Conținut în nitril (%)	Conținut în amidă (%)	Conținut în acid (%)	Conținut în ester (%)
1.	7,48 · 10 ⁻³	6,47	0,83	91,38	1,32
2.	1,49 · 10 ⁻²	6,18	-	92,26	1,56
3. $\bar{n} = 3$	2,99 · 10 ⁻²	4,28	-	49,08	1,64
4.	5,98 · 10 ⁻²	2,41	-	95,83	1,76
5.	7,48 · 10 ⁻³	5,82	0,67	92,46	1,05
6.	1,49 · 10 ⁻²	4,96	-	93,76	1,28
7. $\bar{n} = 6$	2,99 · 10 ⁻²	3,49	-	95,12	1,39
8.	5,98 · 10 ⁻²	1,59	-	96,88	1,53
9.	7,48 · 10 ⁻³	4,84	-	94,23	0,93
10.	1,49 · 10 ⁻²	2,61	-	96,43	0,96
11. $\bar{n} = 9$	2,99 · 10 ⁻²	0,15	-	98,67	1,18
12.	5,98 · 10 ⁻²	-	-	98,62	1,38

oxietilenice din alcoolul superior polietoxilat introdus ($\bar{n}=3-9$) este mai redusă.

Efectul favorabil al alcoolilor superiori (C₁₂-C₁₈)polietoxilați ($\bar{n}=3-9$) cu catenă polioxiетенică crescătoare, în procesul de hidroliză acidă totală al propionitrililor presupune existența unor fenomene de cataliză micelară ($\bar{n} \geq 9$) sau în emulsie pentru ($\bar{n}=3-9$).

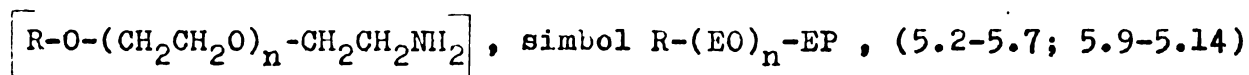
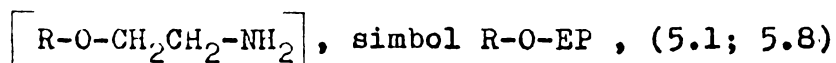
În aceleași condiții, creșterea lungimii catenei polioxiетенice din nitrilul supus hidrolizei favorizează randamentele, datorită efectului de stabilizare a intermediarilor de hidroliză. Creșterea catenei hidrocarbonate influențează negativ, prin lungimea ei, randamentul de hidroliză acidă totală (tabelul II.26.), probabil din motive sterice similare cianoetilării.

Deoarece hidroliza nitrililor este un proces heterogen care se desfășoară atât la interfața de separare a celor două faze (apă/organic) cât și în cele două faze din cauza solubilității reciproce a celor doi reactanți, folosirea catalizatorilor de transfer de fază (CTF), clorură de N,N,N-trimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilamoniu, simbol LM-O-EC-1.1.1. (7.1) atrage creșterea randamentelor de hidroliză totală, fără scindarea punților eterice chiar în condiții blinde de reacție /58/ (tabelul II.22.).

Tabelul II.26. Dependența de lungimea catenei hidrocarbonate și polioxietilenice a randamentului de hidroliză acidă (HCl) a β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =3-20)propionitri-
lilor, raport molar HA/R-(EO)_n-PN 4/1, temperatură 90°,
durată 60 minute, raport molar apă/LM-(EO)_n-PN 2/1

Nr. crt.	Lungimea cate- nei polioxie- tilenice (\bar{n})	Conținut în nitril (%)		Conținut în acid (%)	
		LM	CS	LM	CS
1.	3	9,22	13,76	90,78	86,24
2.	6	7,74	12,97	92,26	87,03
3.	9	4,57	9,85	95,43	90,05
4.	12	1,82	5,72	98,18	94,28
5.	16	-	2,24	100,00	97,76
6.	20	-	-	100,00	100,00

II.4. Sinteza β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etilaminelor primare



Degradarea Hoffmann a β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)propionamidelor este un proces de transpoziție moleculară 1,2 (carbon - azot) la amidele cu un atom de carbon mai puțin, prin tratare cu hipoclorit de sodiu. Condușă în prezența hipobromitului sau a hipioditului de sodiu, randamentele de degradare sînt drastic reduse din cauza scindării punții eterice.

Influența condițiilor de reacție

Reacție cu pronunțat caracter ionic, degradarea amidelor este influențată de polaritatea mediului. În apă, decurge cu randamente mai mici decît în apă cu adăus de solvenți protici polari, deoarece amidele sînt greu solubile în apă. În solvenții protici polari din seria alcoolilor inferiori C₁-C₅, randamentele de transformare cresc cu polaritatea, dar sînt influențate de fenomenele sterice datorate catenelor hidrocarbonate. Alături de β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etilamină primară, simbol R-(EO)_n-EP se formează însă și N-alchil- β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etiluretani, simbol R-(EO)_n-EU, proporțional cu cantitatea de alcooli inferiori introdusă. Aceștia din urmă se hidrolizează în mediu acid la amina corespunzătoare (tabelul II.27.). Creșterea raportului molar Cl/R-O-PD favorizează randamentele de transformare (tabelul II.27.)

Influența structurii

Catena polioxietică influențează favorabil randamentele de transformare (tabelul II.28.) în timp ce catena hidrocarbonată influențează negativ (tabelul II.27.).

Tabelul II.27. Dependența de raportul molar Cl/amidă a randamentului de transformare al β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionamidei, temperatură 60°, durată 60 minute, solvent apă

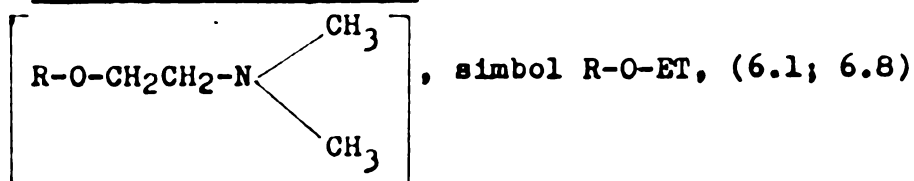
Nr. crt.	Raport molar Cl/amidă	Randament în etilamină primară (%)	
		LM	CS
1.	1,0	25,11	20,38
2.	1,3	32,43	24,22
3.	1,5	37,03	23,31
4.	2,0	45,63	36,46
5.	2,5	48,68	41,52
6.	3,5	51,29	46,61
7.	5,0	60,23	52,08

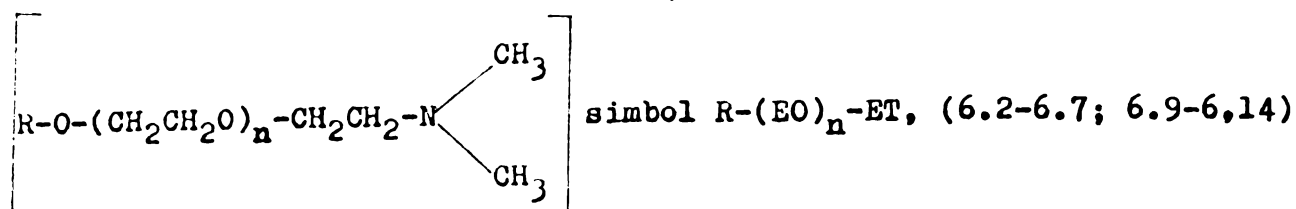
Tabelul II.28. Dependența de lungimea catenei polioxietică a randamentului de degradare Hoffmann a β -lauril/miristil (7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0,20$)propionamidelor, temperatură 60°, durată 60 minute, alcalinitatea liberă 28×10^{-1} mol/l, raport molar Cl/amidă 1,5/1, solvent apă/alcool metilic 1/1

Nr. crt.	Număr de unități oxid de etilenă (\bar{n})	Randament de transformare (%)	
		Etilamina primară LM-(EO) _n -EP	Etiluretă Etiluretă LM-(EO) _n -EU
1.	0	37,03	41,50
2.	3	38,14	43,62
3.	6	39,25	46,65
4.	9	42,48	50,71
5.	12	47,39	55,52
6.	16	55,24	62,15
7.	20	62,28	71,81

II.5. Sinteza N,N-dimetil-N- β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)

etilaminelor terțiare



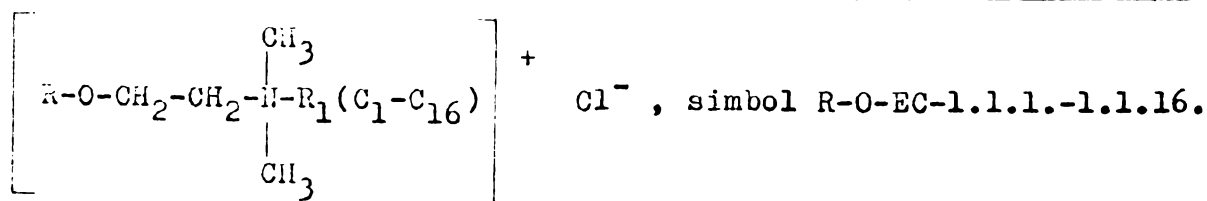


Metilarea reductivă a β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilamine-
lor primare, reacție de oxido-reducere cu accentuat caracter ionic, este influențată de natura mediului de reacție. Desfășurată în mediu apos - alcoolic, randamentele de metilare reductivă sînt mai ridicate decît în mediu apos, din cauza solubilității ridicate a formațiilor etilaminelor primare în mediu alcoolic. Creșterea raportului molar HCHO/R-(EO) $_n$ -EP influențează favorabil randamentele de metilare în întreaga serie. Pentru același raport molar, temperaturile peste 70° influențează negativ randamentele de metilare din cauza descompunerii termice a HCOOH. Creșterea raportului molar HCOOH/R-(EO) $_n$ -EP favorizează randamentul de metilare cînd depășește valoarea 4/1, probabil prin efect de solvatare. Pentru același raport molar HCHO/R-(EO) $_n$ -EP și temperatură, durata de reacție favorizează randamentul de metilare reductivă (tabelul II.29.) în întreaga serie a β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilaminelor primare. La valori mai mari de 1,7/1, durate peste 90 minute nu sînt justificate, în special la catene EO \gg 6, datorită randamentelor de metilare cantitative (tabelul II.29; II.30.).

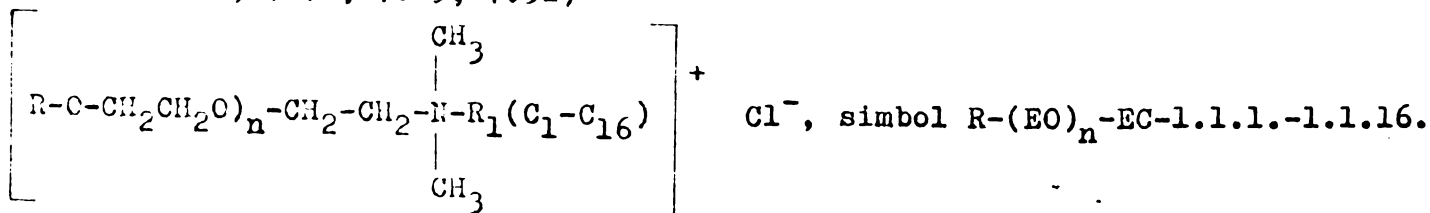
Influența structurii

Prezența catenei polioxi-etilenice favorizează randamentele, probabil prin stabilizarea micelară a speciilor ionice din procesul de metilare reductivă (tabelul II.29. ; II.30.).

II.6. Sinteza clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})- -N- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilamoniu



(7.1; 7.2; 7.15; 7.22; 7.29; 7.36; 7.43; 7.50; 7.57; 7.64;
7.71; 7.73; 7.85; 7.92)



(7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28; 7.30-7.35; 7.37-7.42; 7.44-7.49;
7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7.79; 7.80-7.84; 7.86-7.91; 7.93-7.98)

Alchilarea exhaustivă a N,N-dimetil-N- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi ($\bar{n}=20$)etilaminelor terțiare (6.1-6.14) cu ajutorul halogenurilor de alchil (C_1 - C_{16}) este o substituție nucleofilă de interes teoretic și tehnologic, de-

Tabelul II.29 Dependenta randamentului de metilare reactivă a β -lauril/miristil polietilenoxi ($\bar{n}=0-20$) etilaminei de catena hidrocarbonată și excesul de HCHO solvent apă cu adaus de alcool n-butilic (10%), raport molar HCOOH/LM-EO]_n-EP 5/1 temperatură 70°

Durata de reactie / min / rap. molar n		Randamentul de metilare /% /																																			
		1,1/1						1,3/1						1,7/1						2,0/1						2,2/1						2,5/1					
		10	30	50	90	10	30	50	90	10	30	50	90	10	30	50	90	10	30	50	90	10	30	50	90	10	30	50	90								
0	28,03	41,03	62,12	75,92	44,33	65,28	74,49	81,03	63,18	72,28	83,82	90,48	67,40	76,48	91,78	38,48	70,14	81,31	94,18	100,00	70,38	90,14	98,34	100,00													
3	31,14	45,09	63,11	78,52	47,46	69,58	77,63	84,09	66,38	75,32	85,42	92,56	71,82	78,77	93,31	100,00	73,28	83,48	97,38	100,00	82,25	93,26	99,31	100,00													
6	34,25	49,25	65,22	82,43	49,52	73,48	81,18	89,04	70,42	79,48	88,51	95,62	74,61	82,79	95,36	100,00	78,31	87,56	99,78	100,00	85,18	96,28	100,00	100,00													
9	38,44	53,42	68,34	96,41	54,58	77,48	83,88	92,31	74,48	82,38	91,38	98,49	79,38	85,49	97,42	100,00	82,03	91,68	100,00	89,26	98,59	100,00	100,00														
12	43,47	56,41	71,66	88,08	58,46	82,32	88,28	94,41	77,74	85,62	93,48	100,00	82,48	89,32	99,48	100,00	86,04	94,58	100,00	92,88	100,00	100,00	100,00														
20	49,25	62,77	77,81	92,18	61,53	85,78	90,88	96,62	82,75	89,66	96,39	100,00	86,18	92,43	100,00	100,00	90,18	97,49	100,00	95,36	100,00	100,00	100,00														

Tabelul II.30. Dependenta randamentului de metilare reactivă a β -lauril/miristil polietilenoxi ($\bar{n}=0-20$) etilaminei de temperatură și raportul molar HCHO / amină cu adaus de alcool n-butilic (10%) raport molar HCOOH/amina 5/1, durata 60 minute.

Temperatura / °C / rap. molar n		Randamentul de metilare /% /																																			
		70												90												100											
		1,0/1	1,1/1	1,3/1	1,7/1	2,0/1	2,2/1	2,5/1	1,0/1	1,1/1	1,3/1	1,7/1	2,0/1	2,2/1	2,5/1	1,0/1	1,1/1	1,3/1	1,7/1	2,0/1	2,2/1	2,5/1	1,0/1	1,1/1	1,3/1	1,7/1	2,0/1	2,2/1	2,5/1								
0	52,78	63,14	78,30	88,15	95,53	99,98	100,00	49,60	58,83	59,05	80,42	88,64	90,32	96,82	40,03	56,24	63,03	76,48	82,59	84,82	83,35																
3	54,81	65,18	81,24	90,08	96,18	100,00	100,00	51,52	61,48	74,11	82,20	90,14	92,32	98,73	33,32	58,44	65,37	78,52	85,57	89,93	91,91																
6	57,88	68,39	83,72	92,42	91,11	100,00	100,00	55,54	64,63	79,75	85,30	93,18	95,53	100,00	52,18	60,11	69,27	81,87	88,34	89,02	93,75																
9	61,02	70,92	86,44	94,56	100,00	100,00	100,00	58,60	66,72	81,84	89,44	96,31	97,58	100,00	54,20	62,24	74,42	85,82	90,53	91,08	96,79																
12	64,05	73,04	89,62	97,92	100,00	1,000	100,00	60,18	69,81	86,08	91,54	99,41	100,00	100,00	57,15	65,29	78,48	89,94	93,79	93,41	98,81																
20	71,13	79,25	92,41	99,34	100,00	100,00	100,00	65,73	75,94	89,32	94,50	100,00	100,00	100,00	60,18	69,37	82,83	91,38	96,79	97,43	100,00																

Tabelul II.31. Dependența de lungimea catenelor hidrocarbonate și polioxiutilenice, a randamentelor de cuaternarizare a N,N-dimetil-N-β-alchil-poliutilenoxid (n=0-20) ctilaminelor terciare, solvent alcool propilic cu (fără) 10% nitrometan, durată 30 minute, temperatură 90°, raport molar R₁Cl/amină terciară 1/1

Nr. crt.	Catenă hidrocarbonată	Randamente de cuaternarizare (%)					
		n=0	3	6	9	12	20
1.	CH ₃	62,18(56,42)	63,26	68,07	68,29	72,11	76,01
2.	C ₂ H ₅	58,02(52,68)	59,83	61,11	65,38	68,66	72,48
3.	C ₄ H ₉	55,86(50,18)	57,38(51,62)	59,21(54,53)	62,07(56,92)	66,76(61,74)	70,88(68,32)
4.	C ₈ H ₁₇	51,14(46,56)	52,16	54,35	57,26	61,27	65,36
5.	C ₁₀ H ₂₁	48,26(41,38)	50,56	51,44	55,63	59,22	61,09
6.	C ₁₂ H ₂₅	45,34(38,26)	47,26	50,41	53,47	56,51	59,31
7.	C ₁₆ H ₃₃	41,29(31,82)	44,35	47,33	50,52	52,63	56,50
8.	CH ₃	54,28(52,02)	65,25	58,26	61,41	64,40	68,34
9.	C ₂ H ₅	51,13(47,94)	52,46	54,18	57,49	60,18	64,28
10.	C ₄ H ₉	49,78(43,81)	50,16	52,54	54,14	57,15	61,07
11.	C ₈ H ₁₇	46,43(41,70)	47,27	49,46	52,48	54,71	58,14
12.	C ₁₀ H ₂₁	42,14(38,35)	44,73	47,88	50,86	51,76	54,87
13.	C ₁₂ H ₂₅	39,25(36,18)	40,68	43,12	47,33	49,83	52,40
14.	C ₁₆ H ₃₃	35,45(33,26)	37,01	40,19	42,67	45,92	49,33

oarece conduce la obținerea unei game largi de structuri superficialactive cu considerabilă valoare de întrebuințare /60-64/. Randamentul de cuaternarizare depinde de nucleofilia aminei terțiare și de polaritatea mediului. Accesibilitatea în medii polare a nucleofilului de tipul etilaminelor terțiare la centrul de reacție depinde de mărimea catenei hidrocarbonate, de lungimea catenei polioxietilenice și gradul de solvatare (tabelul II.31.).

Temperatura și durata de reacție influențează favorabil randamentele de cuaternarizare (tabelul II.32; II.33.) la același raport molar $R_1Cl/R-(EO)_n-ET$. Prezența solvenților aprotici dipolari (CH_3NO_2) alături de solvenții protici polari favorizează randamentele de alchilare (tabelul II.29.).

Rolul activ al catenei polioxietilenice în procesul de cuaternarizare a aminelor terțiare (6.1-6.14) se poate explica prin formarea de complecși de coordinare.

Tabelul II.32. Dependența de temperatură a randamentului de cuaternarizare al N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilaminei terțiare, cu clorură de n-butil ; solvent alcool n-butilic, durată 30 minute, raport molar n-C₄H₉Cl/amină 1/1

Nr. crt.	Temperatura (°C)	Randament de cuaternarizare (%)
1.	60	38,25
2.	70	42,37
3.	80	49,42
4.	90	55,86
5.	110	64,23
6.	reflux	67,18

Tabelul II.33. Dependența de durata reacției a randamentului de cuaternarizare al N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilaminei terțiare, cu clorură de n-butil; temperatură 90°, solvent alcool n-butilic, raport molar n-C₄H₉Cl/etilamină 1/1

Nr. cr.	Durata reacției (min.)	Randament de cuaternarizare (%)
1.	30	55,86
2.	60	84,17
3.	90	96,03
4.	100	100,00

CAP. III. EVALUAREA PROPRIETATILOR SUPERFICIALE ALE AGENTILOR ACTIVI DE SUPRAFATA SINTETIZATI

Numeroasele aplicații industriale ale agenților activi de suprafață datorate în primul rând, compoziției și structurii lor variate, au la bază câteva fenomene coloidale : udarea - etalarea, solubilitatea coloidală (micelară), adsorbția, reacțiile chimice de interfață (chemosorbție) și penetrarea. Determinarea valorii de întrebuițare a compuşilor superficialactivi este de cele mai multe ori mai importantă decât analiza chimică clasică, dacă avem în vedere că majoritatea produselor comercializate sînt amestecuri cu distribuție largă a omologilor de catenă hidrocarbonată și de catenă polioxietilenică.

În acest capitol se prezintă principalele proprietăți superficialactive și se indică principalele direcții de valorificare ale tipurilor de AAS sintetizați, dependent de elementele structurale ale seriilor omologe respective (indicele hidrofil - hidrofob, HLB). Folosirea celor mai adecvate metode de evaluare superficialactivă, poate genera comentarii justificate, atât prin fidelitatea înregistrării fenomenului coloidal de bază, cât și prin lipsa unor practici de lucru unanim recunoscute, acceptate. De aceea și valorile comentate în acest capitol, la fiecare caracteristică coloidală au caracter orientativ, deși sînt rezultatul prelucrării statistice a unui mare număr de măsurători. S-au preferat metode standardizate în țară, iar în absența lor, standardele străine (DIN, ASTM) completate cu recomandări ISO, unde a fost cazul. Pentru estimarea unor efecte de udare - etalare, spumare, avivare - antistatizare, spălare, datele obținute caracterizează corect aspectul fizico - chimic, dar nu și aspectul mecanic al fenomenului care diferă de cele mai multe ori prin marea varietate a utilajelor folosite în industria textilă sau de uz casnic, dar și prin calitatea suporturilor textile sau diferența dintre suportul textil murdărit artificial și cel natural. Determinările de laborator permit stabilirea unor corelări structură - activitate superficialactivă, urmînd ca aprecierea definitivă, cuprinzătoare, asupra domeniului de aplicare, să implice investigarea în condiții reale de utilaj, suport textil, flotă etc. Principalele proprietăți superficialactive luate în considerare au fost : tensiunea superficială (σ) și concentrația critică micelară (CCM), spumarea cu cele trei aspecte (capacitatea de spumare (PS), stabilitatea spumelor (SS), densitatea spumelor (DS), efectul de udare - etalare (U), efectul de avivare - antistatizare (AS) și efectul de spălare (ES).

III.1. Indicele hidrofil - hidrofob (HLB)

Cunoașterea indicelui HLB (balanța dintre proprietățile hidrofile (lipofobe) și proprietățile hidrofobe (lipofile) ale moleculei) și în special modificarea lui prin elemente de structură permite obținerea unei game variate de substanțe superficialactive cu larg domeniu de utilizare.

Cea mai utilizată relație pentru calcularea indicelui HLB în cazul AAS neionici care ține seama de modificarea de structură a compusului studiat /3/ este de forma :

Tabelul III.1. Indicele HLB al structurilor superficialactice sintetizate

Nr. crt.	Număr crt.	Simbol	Grupa hidrofilă colară	Contra-ion	C ₁₆ H ₃₃ O ₁₉ H ₃₇													
					(EO)3	(EO)6	(EO)9	(EO)12	(EO)16	(EO)20	(EO)24	(EO)28	(EO)32	(EO)36	(EO)40			
1.	4.1-4.7	LM-(EO) _n -PC ⁻ Na ⁺		Na	7,69	11,56	13,51	14,91	15,65	16,48	16,96	6,44	10,20	12,32	13,69	14,64	15,54	16,18
2.	4.8-4.14	CS-(EO) _n -PC ⁻ Na ⁺		Na	8,34	11,86	13,75	14,91	15,73	16,48	17,00	7,04	10,51	12,52	13,82	14,74	15,61	16,23
3.	4.15-4.21	LM-(EO) _n -PC ⁻ K ⁺		K	9,16	12,27	14,00	15,09	15,85	16,56	17,06	7,82	10,94	12,78	14,01	14,87	15,70	16,30
4.	4.22-4.28	CS-(EO) _n -PC ⁻ K ⁺		K	10,14	12,95	14,41	15,37	16,05	16,75	17,16	9,07	11,65	13,24	14,33	15,11	15,87	16,42
5.	4.29-4.35	LM-(EO) _n -PC ⁻ HMEA ⁺		HMEA	11,45	13,51	14,77	15,62	16,23	16,83	17,26	10,09	12,36	13,65	14,61	15,32	16,02	16,54
6.	4.36-4.42	CS-(EO) _n -PC ⁻ HMEA ⁺		HMEA	8,34	10,27	11,66	12,70	13,50	14,34	14,98	7,69	9,60	10,99	12,06	12,90	13,78	14,46
7.	2.1-2.7	LM-(EO) _n -PD		In	9,09	12,24	13,98	15,08	15,84	16,55	17,05	7,76	10,90	12,76	13,99	15,10	15,86	16,29
8.	2.8-2.14	CS-(EO) _n -PD		AcOH	9,60	11,99	13,83	14,98	15,77	16,50	17,02	7,29	10,65	12,60	13,88	14,78	15,64	16,25
9.	7.1-7.7	LM-(EO) _n -EC-1.1.1.		COOH	8,75	12,06	13,87	15,01	15,79	16,51	17,03	7,43	10,73	12,65	13,91	14,81	15,66	16,26
10.	7.8-7.14	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.			9,23	12,31	14,02	15,11	15,86	16,56	17,06	7,90	10,98	12,81	14,03	14,89	15,71	16,31
11.	7.15-7.21	LM-(EO) _n -EC-1.1.2.			10,07	12,75	14,29	15,29	15,99	16,65	17,13	8,72	11,44	13,11	14,23	15,04	15,82	16,39
12.	7.22-7.28	CS-(EO) _n -EC-1.1.2.			11,42	13,50	14,76	15,61	16,23	16,82	17,25	10,06	12,24	13,63	14,60	15,32	16,02	16,54
13.	7.29-7.35	LM-(EO) _n -EC-1.1.4.			11,97	13,81	14,97	15,76	16,34	16,90	17,31	10,62	12,58	13,87	14,77	15,45	16,11	16,61
14.	7.36-7.42	CS-(EO) _n -EC-1.1.4.			12,44	14,10	15,16	15,90	16,44	16,97	17,37	11,12	12,90	14,09	14,93	15,57	16,20	16,67
15.	7.43-7.49	LM-(EO) _n -EC-1.1.8.			13,25	14,60	15,50	16,15	16,63	17,11	17,47	11,97	13,46	14,48	15,22	15,19	16,36	16,80
16.	7.50-7.56	CS-(EO) _n -EC-1.1.8.																
17.	7.57-7.63	LM-(EO) _n -EC-1.1.10.																
18.	7.64-7.70	CS-(EO) _n -EC-1.1.10.																
19.	7.71-7.77	LM-(EO) _n -EC-1.1.12.																
20.	7.78-7.84	CS-(EO) _n -EC-1.1.12.																
21.	7.85-7.91	LM-(EO) _n -EC-1.1.16.																
22.	7.92-7.98	CS-(EO) _n -EC-1.1.16.																

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{\bar{M}_o}{\bar{M}} \right)$$

unde : \bar{M}_o - reprezintă masa moleculară echivalentă a catenei hidrofobe din moleculă ;

\bar{M} - masa moleculară echivalentă a moleculei amfifile.

Principalele valori calculate ale indicelui HLB sînt redată în tabelul III.1.

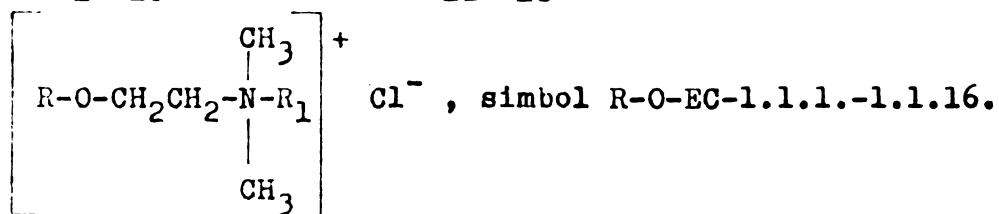
III.2. Tensiunea superficială (σ)

Tensiunea superficială ca formă de energie liberă, independentă de forma interfeței de separare, este o funcție de temperatură, timp și de caracteristicile structurale ale substanței considerate. Deoarece echilibrul de interfață se stabilește într-un interval scurt, în practică se vorbește des de tensiune superficială statică și dinamică. Ultima se manifestă în flotele agenților activi de suprafață și dobîndește o semnificație practică deosebită în procesul de utilizare industrială a acestora. Se disting două aspecte :

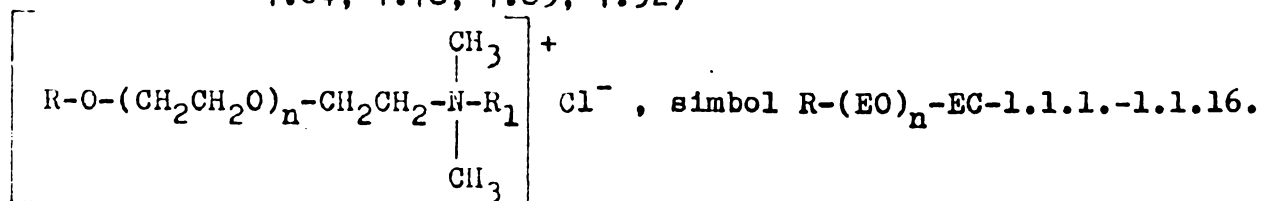
- capacitatea structurilor superficialactive de a reduce tensiunea superficială, exprimată prin concentrația de AAS necesară realizării unui anumit efect de scădere al tensiunii superficiale ;

- eficacitatea structurilor, exprimată prin valoarea minimă la care acestea sînt capabile să reducă tensiunea superficială.

Tensiunea superficială a clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil-(C₁-C₁₆)-N-β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilamoniu



(7.1; 7.8; 7.15; 7.22; 7.29; 7.36; 7.43; 7.50; 7.51;
7.64; 7.78; 7.85; 7.92)



(7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28; 7.30-7.35; 7.37-7.42; 7.44-
7.49; 7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7.77; 7.79-7.84; 7.86-
7.91; 7.93-7.98)

Urmărind evoluția tensiunilor superficiale în seria AAS cationici sintetizați (tabelul III.2.) se pot afirma următoarele :

- pentru același \bar{n} și R₁ capacitatea de reducere a tensiunii superficiale crește în seria : LM < CS ; în timp ce eficacitatea de reducere scade în ordinea LM > CS, ca urmare a creșterii lungimii catenei hidrocarbonate, R ;

- pentru același \bar{n} și R, capacitatea de reducere a tensiunii superficiale scade în seria omologilor de catenă R₁ ; iar eficacitatea de reducere

Tabloul III.2. Tensiunea superficială (σ) și concentrația critică micelară (CCM) a principalelor structuri superficialactice sintetizate (dyne/cm)/CCM (mol/l) $\times 10^{-5}$

Nr. înțeles	Simbol	Grupa hidro-fila polară	Contra-ion	Catenă hidrocarbonată		Catenă polioxi-etilenică (EO) _n											
				C ₁₂ H ₂₅ /14H ₂₀	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	(EO) ₉ (EO) ₇ (EO) ₆ (EO) ₄ (EO) ₂	(EO) ₁₆ (EO) ₁₂ (EO) ₁₀ (EO) ₈ (EO) ₆ (EO) ₄ (EO) ₂										
1.	4.1-4.7	LY-(EO) _n -PC ⁻ Na ⁺	Na ⁺	29,2	32,7	36,9	38,1	41,3	43,6	45,0	27,4	29,2	33,4	35,1	38,6	41,6	43,2
2.	4.8-4.14	CS-(EO) _n -PC ⁻ Na ⁺		168,2	157,0	124,3	108,1	78,4	53,2	20,1	160,1	152,4	120,3	98,3	70,4	41,5	18,6
3.	4.15-4.23	LY-(EO) _n -PC ⁻ K ⁺	K ⁺	30,3	33,0	37,1	40,3	42,5	45,8	47,8	29,1	31,3	34,7	36,8	39,4	43,2	45,9
4.	4.24-4.28	CS-(EO) _n -PC ⁻ K ⁺		171,4	161,8	118,2	100,4	70,2	50,4	21,8	163,4	155,2	103,6	94,2	65,4	41,2	16,6
5.	4.29-4.35	LY-(EO) _n -PC ⁻ HMEA ⁺	HMEA ⁺	33,0	35,6	37,4	39,8	42,2	44,7	47,1	31,6	33,0	36,2	38,3	39,5	42,1	44,0
6.	4.36-4.42	CS-(EO) _n -PC ⁻ HMEA ⁺		148,2	138,3	126,2	111,4	66,3	41,2	17,3	140,3	131,6	121,4	101,5	60,2	35,2	15,1
7.	4.43-4.49	LY-(EO) _n -PC ⁻ HDEA ⁺	HDEA ⁺	35,1	37,3	39,6	40,0	42,8	43,4	46,9	33,6	35,8	37,7	39,5	41,3	43,7	45,2
8.	4.50-4.56	CS-(EO) _n -PC ⁻ HDEA ⁺		156,2	131,6	120,2	107,8	88,3	46,2	19,8	148,3	126,2	118,1	98,3	81,2	40,2	13,6
9.	4.57-4.63	LY-(EO) _n -PC ⁻ HTEA ⁺	HTEA ⁺	38,0	33,4	41,8	43,2	46,6	49,2	51,5	35,0	37,9	33,3	43,7	45,4	48,5	50,1
10.	4.64-4.70	CS-(EO) _n -PC ⁻ HTEA ⁺		163,6	138,3	126,2	110,4	90,3	51,6	21,4	158,2	118,3	103,6	91,2	72,4	38,1	10,4
11.	4.71-4.77	LY(CS)-(EO) _n -P ⁻	HLM-(EO) ₇ -EP ⁺	24,4	26,1	28,4	29,1	30,3	32,8	35,4	23,8	25,2	26,6	28,1	29,9	31,0	32,4
12.	4.78-4.84	HLM-(EO) ₇ -EP ⁺		10,3	8,1	6,4	5,8	4,9	3,6	2,1	9,4	7,5	5,8	5,3	4,6	3,0	1,8
13.	5.1-5.7	LY-(EO) _n -EP	AcOH	35,5	36,2	38,6	40,2	41,4	43,6	45,1	33,4	34,1	36,5	39,7	40,6	42,3	44,2
14.	5.8-6.14	CS-(EO) _n -EP		428,3	403,4	376,2	325,4	303,2	275,3	228,4	403,2	388,6	368,4	308,1	291,5	248,6	203,2
15.	6.1-6.7	LY-(EO) _n -PD	HCOOH	37,0	38,0	40,0	42,4	44,7	45,8	47,9	34,2	35,3	37,6	39,9	41,8	44,6	46,0
16.	6.8-6.14	CS-(EO) _n -PD		414,9	400,1	370,3	331,4	302,4	281,2	276,2	396,2	386,2	362,4	310,5	288,4	241,3	208,9
17.	6.15-6.7	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.1.	Cl	30,1	31,5	32,3	33,1	34,3	35,3	36,3	28,0	29,4	30,8	32,3	33,6	34,3	34,8
18.	6.8-7.14	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.1.		835,0	728,4	610,1	318,8	243,3	145,5	90,2	783,0	675,4	538,1	273,2	198,2	130,6	81,3
19.	7.15-7.21	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.2.	Cl	31,3	32,6	33,8	34,5	36,3	37,4	38,4	29,3	30,1	32,2	33,3	35,1	36,9	38,6
20.	7.22-7.28	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.2.		708,1	638,2	456,9	273,4	166,2	98,1	78,4	661,4	539,4	418,2	212,6	136,3	90,8	73,5
21.	7.29-7.35	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.4.	Cl	32,8	34,8	36,3	37,5	39,3	41,0	42,4	31,4	32,1	33,2	35,8	37,4	38,3	40,1
22.	7.36-7.42	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.4.		318,2	281,3	238,4	209,4	124,3	80,6	60,4	298,1	263,9	223,6	171,4	102,4	74,6	58,3
23.	7.43-7.49	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.8.	Cl	34,0	38,2	40,2	41,3	43,7	46,3	48,3	32,8	35,5	36,4	38,5	40,2	41,0	43,0
24.	7.50-7.56	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.8.		188,4	138,2	118,1	93,0	71,5	62,2	41,3	168,2	124,5	107,3	92,1	63,5	57,3	38,2
25.	7.57-7.63	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.10.	Cl	37,1	40,3	41,6	43,3	45,8	48,0	50,9	35,3	37,6	39,8	40,4	42,8	44,4	47,9
26.	7.64-7.70	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.10.		93,4	82,6	73,1	58,2	44,8	31,4	20,5	84,6	78,3	68,2	47,3	40,1	26,3	18,8
27.	7.71-7.77	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.12.	Cl	39,2	41,4	43,3	45,0	47,8	51,0	53,1	37,4	33,8	41,1	43,3	45,0	47,3	50,4
28.	7.78-7.84	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.12.		20,1	17,8	16,1	13,5	11,7	9,8	7,2	17,3	15,9	13,1	10,9	9,8	7,3	5,4
29.	7.85-7.91	LY-(EO) _n -EC-1.1.1.16.	Cl	41,5	43,3	45,5	47,5	50,5	53,8	55,3	38,9	41,1	42,6	44,9	47,0	49,7	52,1
30.	7.92-7.98	CS-(EO) _n -EC-1.1.1.16.		14,3	12,8	10,1	9,2	7,6	5,4	3,1	12,6	11,4	9,6	8,1	6,5	4,8	2,6

crește cu lungimea catenei R_1 ca urmare a deplasării spre centru a grupei polare hidrofile ionice ;

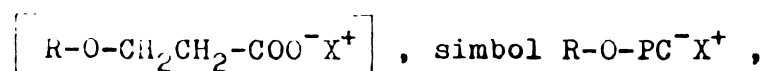
- pentru același R și R_1 eficacitatea de reducere a tensiunii superficiale crește în ordinea $(EO)_0 < (EO)_3 < (EO)_6 < (EO)_9 \dots < (EO)_{20}$ în timp ce capacitatea de reducere a tensiunii superficiale scade în aceeași ordine : $(EO)_0 > (EO)_6 \dots > (EO)_{20}$, datorită creșterii caracterului hidrofili (polar) al structurii cationice și al solubilității.

Capacitatea mai pronunțată de reducere a tensiunii superficiale în seria clorurilor de N,N -dimetil- N -alchil(C_1-C_4)- N - β -cetil/stearil (7/3) oxi-etilamoniu (7.8; 7.22; 7.36) a clorurilor de N,N -dimetil- N -alchil(C_1-C_4)- N - β -cetil/stearil (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3-6$) etilamoniu (7.9; 7.10; 7.23; 7.24; 7.37; 7.38), față de clorurile de N,N -dimetil- N -alchil(C_8-C_{16})- N - β -lauril/miristil (7/3) oxi-etilamoniu (7.43; 7.57; 7.71; 7.85) și clorurile de N,N -dimetil- N -alchil(C_1-C_4)- N - β -lauril/miristil (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3-20$) etilamoniu (7.4-7.7; 7.18-7.21; 7.32-7.35) se poate explica prin diferența între intensitatea de respingere dintre grupele hidrofile polare ionice și neionice orientate identic la interfața de separare. În primul caz rolul factorului entropic scade mult pe seama creșterii energiei libere de micelizare, în timp ce în al doilea caz crește pe seama reducerii energiei libere de micelizare la interfața de separare cu consecința acumulării unor cantități sporite de molecule (micele) cationice superficialactive.

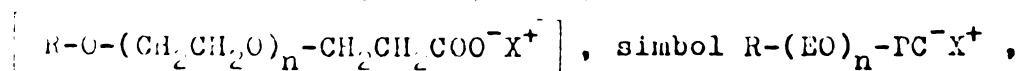
De asemenea explicația se poate găsi în legătura dintre capacitatea de reducere a tensiunii superficiale și concentrația tensioactivă la interfața de separare lichid - aer, aceasta din urmă fiind decisiv influențată de energia liberă a procesului de difuzie din soluție la interfață și de energia liberă de formare a micelilor cationice. Scăderea entropiei de formare a micelii, corespunde unei ordonări avansate în micelă care fixează în jurul ei un număr cu atât mai mare de molecule de apă cu cât polaritatea grupei hidrofile ionice este mai mare.

Deplasarea grupării polare ionice sau a grupării polare neionice spre centrul structurii cationice, este urmată de o reducere avansată a efectului entropic în soluție (lungimea efectivă scade alături de gradul de "împachetare" la interfață) și deci a capacității de reducere a tensiunii superficiale.

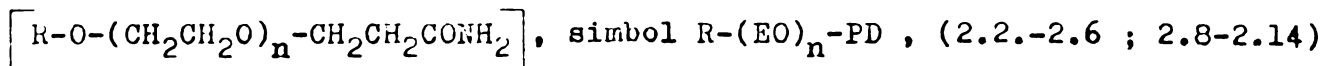
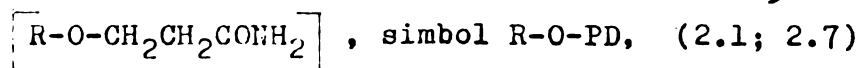
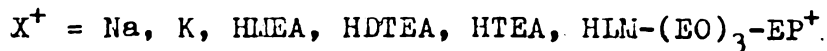
Tensiunea superficială în seria β -alchil($C_{12}-C_{18}$)polietilenoxi ($\bar{n}=0-20$)propionaților alcalini de amoniu și a soluțiilor acide ale β -alchil($C_{12}-C_{18}$)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamidelor



(4.1.; 4.8; 4.15; 4.22; 4.29; 4.36; 4.43;
4.50; 4.57; 4.64; 4.71; 4.78)



(4.2-4.7; 4.8-4.14; 4.16-4.21; 4.23-4.28; 4.30-4.35;
4.37-4.42; 4.44-4.49; 4.51-4.56; 4.58-4.63; 4.65-
4.70; 4.72-4.77; 4.79-4.84)



În seria β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionaților alcalini și de amoniu, solubilitatea redusă în apă comparativ cu alte clase AAS, mărește capacitatea de reducere a tensiunii superficiale. Creșterea catenei polioxi- etilenice în seria discutată mărește solubilitatea dar micșorează capacitatea de reducere a tensiunii superficiale. Creșterea bazicității contraionului pentru aceeași structură superficialactivă favorizează solubilitatea, deci micșorează capacitatea de reducere a tensiunii superficiale. În seria soluțiilor acide ale β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamidelor, valoarea tensiunii superficiale este influențată de :

- creșterea catenei hidrocarbonate, care reduce gradul de "împachetare" la interfață și mărește intensitatea interacțiunilor Van der Waals, determină scăderea eficacității de reducere a tensiunii superficiale în seria LM > CS ;

- creșterea catenei polioxi- etilenice, care determină mărirea solubilității, deci a capacității de reducere a tensiunii superficiale.

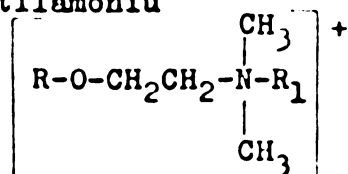
Diferențele de tensiune superficială constatate în seria soluțiilor acide ale β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamidelor se pot atribui cu certitudine capacităților de solvatare diferite ale celor doi acizi organici ($HCOOH > AcOH$) care determina acumularea mai avansată la interfață a β -cetil/ stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0-3$)propionamidelor (soluții acetice) (2.2; 2.9) decât a β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6-20$)propionamidelor (soluții formice) (2.10-2.14), respectiv a β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamidelor (soluții formice) (2.8-2.14) mai mult decât a β -lauril/miristil (7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamidelor (soluții formice), (2.1-2.7), (tabelul III.2.).

III.3. Concentrația critică micelară

Agentele activi de suprafață sînt coloizi de asociație liofilii, care se asociază cu formare de micle liofile. Concentrația corespunzătoare acestei valori, constatată pe curbele de variație funcție de concentrație ale unor mărimi ca : tensiunea superficială, presiunea osmotică, densitatea, vîscozitatea, constanta dielectrică etc., denumită concentrația critică micelară, caracteristică pentru fiecare structură, este cuprinsă în general în domeniul $10^{-2} - 10^{-6}$ mol/l.

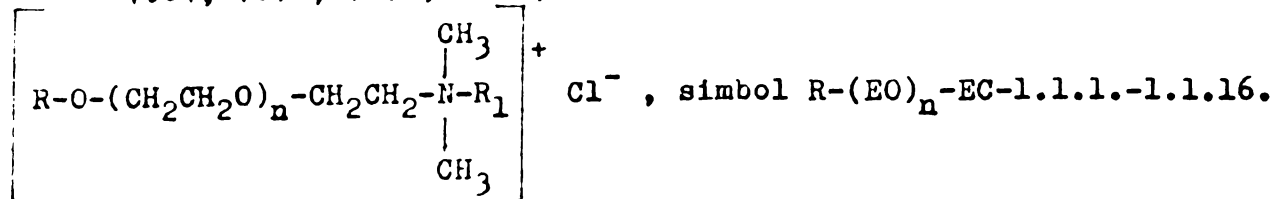
Concentrația critică micelară a clorurilor de N,N-dimetil-N-
-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)

etilamoniu



Cl^- , simbol R-O-EC-1.1.1.-1.1.16.

(7.1; 7.8; 7.15; 7.22; 7.29; 7.36; 7.43; 7.50; 7.57;
7.64; 7.71; 7.78; 7.85; 7.92)

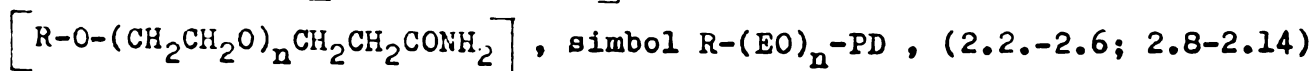
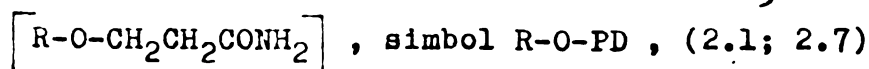
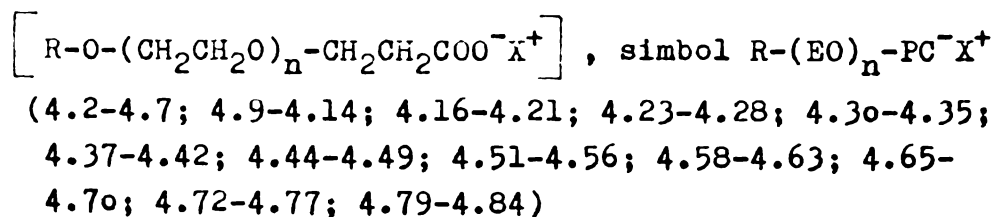
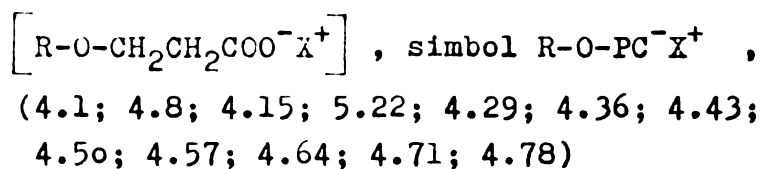


(7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28; 7.30-7.35; 7.37-7.42;
7.44-7.49; 7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7.77; 7.79-7.84;
7.86-7.91; 7.93-7.98)

In seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₁₆)-N-β alchil(C₁₂-C₁₈) polietilenoxi(ñ=0-20)etilamoniu, valoarea concentrației critice micelare pentru aceleași condiții de mediu este influențată de (tabelul III.2.) :

- creșterea lungimii catenei hidrocarbonate R (R₁ și ñ identici) care determină scăderea valorii CCM, prin reducerea solubilității ;
- creșterea lungimii catenei hidrocarbonate R₁ (R și ñ identici), scade valoarea CCM ca urmare a reducerii gradului de "împachetare" la interfață;
- creșterea lungimii catenei polioxi-etilenice (R și R₁ identici) reduce valoarea CCM prin hidrofilia ridicată a structurilor.

Concentrația critică micelară a β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi (ñ=0-20)propionaților alcalini de amoniu și a soluțiilor acide ale β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(ñ=0-20)propionamidelor



In seria β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(ñ=0-20)propionaților alcalini și amoniu, valoarea CCM în aceleași condiții de mediu depinde de (tabelul III.2.):

- creșterea lungimii catenei hidrocarbonate (aceiași X și ñ) care determină scăderea valorii CCM, datorită reducerii solubilității ;
- modificarea naturii cationului X care modifică semnificativ concentrația critică micelară prin diferența de bazicitate din seria alcalină, respectiv amoniu ;

- creșterea catenei polioxieteriene (aceeași R și X), care reduce valoarea CCM.

In seria β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionaților de β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, simbol $R-(EO)_n-PC^-$, HLM-(EO)₃-EP⁺, (4.71-4.84), concentrația critică micelară scade semnificativ față de seria propionaților alcalini (4.1-4.28), datorită influenței ridicate a catenei hidrocarbonate din cationul β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, față de catena polioxieterinică, din aceeași structură.

In soluțiile acide ale β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamidelor, concentrația critică micelară în aceleași condiții de mediu depinde de (tabelul III.2.) :

- creșterea lungimii catenei hidrocarbonate (aceleași \bar{n} și X), care determină scăderea valorii CCM prin reducerea solubilității și a interacțiunilor Van der Waals la interfață ;

- modificarea naturii anionului X, care nu afectează semnificativ concentrația critică micelară (aceeași R și \bar{n}). Diferența mică dintre valorile CCM poate fi atribuită solvării mai accentuate a propionamidelor în soluții formice (acid organic puternic) care afectează numărul de coordonare la formarea miclei ;

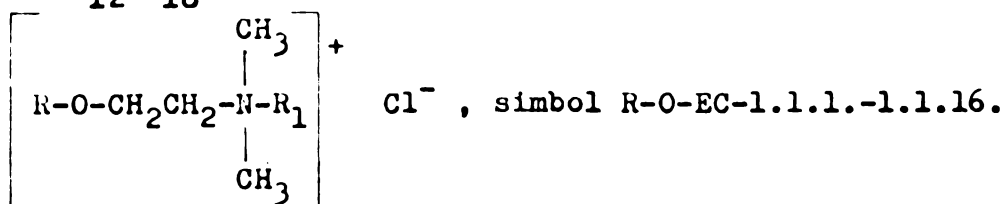
- creșterea catenei polioxieteriene (aceeași R și X), care scade valoarea CCM, probabil datorită unor fenomene de hidrofilitate ridicată.

III.4. Spumarea

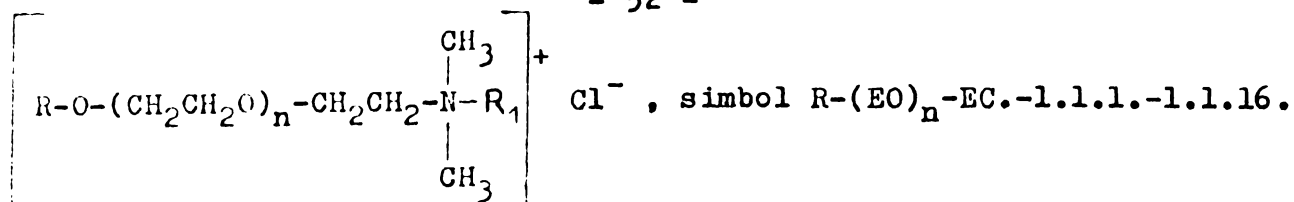
Spuma, ca o caracteristică coloidală (sistem dispers gaz în lichid) presupune prezența alături de faza dispersă (aer) și mediul de dispersie (apa), a componentei spumante, solubilă în mediu de dispersie, cu rol stabilizator de spumă. Dacă între cele două faze ale sistemului nu se stabilește un echilibru în procesul de formare - distrugere a spumei, cea de a treia componentă a sistemului nu poate fi considerată spumant.

Principalele caracteristici ale unui spumant într-o flotă (soluție) apasă sînt : puterea sau capacitatea de spumare (PS) ; stabilitatea spumei (SS) ; densitatea spumei (DS) (vezi partea experimentală).

Spumarea clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilamoniu /113/



(7.1; 7.8; 7.15; 7.29; 7.36; 7.43; 7.50; 7.57;
7.64; 7.71; 7.78; 7.85; 7.92)



(7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28; 7.30-7.35; 7.37-7.42;
7.44-7.49; 7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7.77; 7.79-7.84;
7.86-7.91; 7.93-7.98)

Capacitatea de spumare (PS)

Clorurile de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₁₆)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =0-20), simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.1.12.-1.1.16. (7.71-7.77; 7.85-7.91) au o solubilitate mai redusă decât LM-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.10. (7.1-7.7; 7.15-7.21; 7.29-7.35; 7.43-7.49; 7.57-7.63) în consecință capacitatea de spumare a acestora va fi cuprinsă practic între domeniul regulatorilor de spumă și domeniul spumanților puternici. Capacitatea clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₁₀)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =0-20), simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.10. (7.1-7.7; 7.15-7.21; 7.29-7.35; 7.43-7.49; 7.57-7.63) de a reduce puternic tensiunea superficială la interfața de separare aer - flotă apoasă scade pe măsura creșterii lungimii de catenă hidrocarbonată R₁, din cauza deplasării grupei polare hidrofili spre centrul catenei și micșorarea gradului de "împachetare" la interfață. Aceasta reduce capacitatea de spumare prin micșorarea accentuată a elasticității peliculei de spumă.

În seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₁₀)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =0-20), simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.10. (7.71-7.77; 7.85-7.91) capacitatea de spumare scade mai puțin decât în seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₁₆)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =0-20), simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.1.12.-1.1.16. (7.1-7.7; 7.15-7.21; 7.29-7.35; 7.43-7.49; 7.57-7.63) (tabelul III.3.). Creșterea temperaturii flotei favorizează capacitatea de spumare (PS) deoarece afectează pronunțat gradul de solvatare, vîscozitatea, elasticitatea peliculei în celula elementară de spumă și mobilitatea micelilor cationice în flotă (tabelul III.4.).

Stabilitatea spumei (SS)

Stabilitatea spumei clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₁₆)-N-β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etilamoniu, simbol R-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.16. (7.1-7.98) este determinată de rapiditatea de modificare a tensiunii superficiale la nivelul peliculei de spumă, între diferitele zone ale acesteia. Astfel, clorurile de N,N-dimetil-N-alkil(C₁-C₈)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etilamoniu, simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.8. (7.1-7.7; 7.15-7.21; 7.29-7.35; 7.43-7.49), reduc puternic tensiunea superficială și formează o spumă foarte stabilă (tabelul III.3.), în timp ce clorurile de N,N-dimetil-N-alkil(C₁₀-C₁₆)-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etilamoniu, simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.10.-1.1.16. (7.57-7.63; 7.71-7.77; 7.85-7.91) reduc tensiunea superficială și formează spume puțin stabile în timp. Creșterea conținutului de oxid de etilenă pentru aceeași catenă hidrocarbonată mărește hidrofilia struc-

Tabelul III.3. Dependința de structură a caracteristicilor de spumare (PS/SS/DS) ale ciclorilor de N,N-dimetil-N-alcilil(C₁-C₁₆)-N-β-alcilil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi (neo-poliilexonu și α-alcilil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi, neo-20)propionișilor alcoolici, temperatură 20 °C, concentrație 2 g/l /113/

Nr. FFC- art. 4-8	Cantitate	Con- tura	Con- tura	C ₁₆ M ₃₇ /E ₁₈ H ₃₇															
				(EO) ₀	(EO) ₃	(EO) ₆	(EO) ₉	(EO) ₁₂	(EO) ₁₆	(EO) ₂₀	(EO) ₃	(EO) ₆	(EO) ₉	(EO) ₁₂	(EO) ₁₆	(EO) ₂₀			
1.7.71-7.72	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	7,2	7,7	7,7	7,8	8,0	8,1	8,3	8,7	9,3	6,1	6,5	6,8	7,2	7,6	7,8	8,1
2.7.73-7.74	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	6,90;6,98	6,92;6,60	6,97;6,60	6,99;6,60	6,97;6,66	6,97;6,69	6,98;6,70	6,99;6,57	6,92;6,51	6,92;6,61	6,95;6,65	6,97;6,65	6,96;6,70	6,95;6,72	6,96;6,70	6,95;6,72
3.7.75-7.76	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	7,1	7,5	7,5	7,6	7,7	7,9	8,1	8,1	8,1	5,8	6,3	6,6	6,8	7,1	7,4	7,7
4.7.77-7.78	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	6,7;6,52	6,88;6,53	6,85;6,58	6,81;6,59	6,82;6,65	6,83;6,55	6,85;6,72	6,88;6,53	6,89;6,54	6,89;6,58	6,91;6,60	6,93;6,66	6,94;6,55	6,96;6,72	6,96;6,72	6,96;6,72
5.7.79-7.80	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	7,0	7,3	7,3	7,4	7,7	7,8	8,0	8,0	8,0	5,7	5,9	6,1	6,4	6,7	7,0	7,2
6.7.81-7.82	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	6,8	7,1	7,3	7,3	7,6	7,8	8,0	8,0	8,0	5,5	5,6	5,9	6,1	6,3	6,7	7,1
7.7.83-7.84	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	6,1	6,3	6,5	6,8	7,0	7,1	7,2	7,2	5,2	5,4	5,6	5,8	5,9	6,1	6,4	6,4
8.7.85-7.86	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	6,6;6,70	6,66;6,33	6,68;6,36	6,75;6,43	6,74;6,51	6,77;6,60	6,81;6,67	6,81;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72	6,82;6,72
9.7.87-7.88	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	7,8	4,1	4,3	4,4	4,8	4,3	5,2	5,2	3,0	3,2	3,3	3,5	3,7	3,6	4,2	4,2
10.7.89-7.90	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	6,51;6,24	6,61;6,25	6,67;6,31	6,65;6,35	6,67;6,45	6,71;6,54	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62	6,74;6,62
11.7.91-7.92	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	3,6	1,9	1,5	1,6	1,8	2,1	2,4	2,4	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,1	2,1
12.7.93-7.94	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	0,40;0,17	0,48;0,16	0,51;0,24	0,52;0,29	0,52;0,39	0,52;0,39	0,60;0,50	0,70;0,60	0,73;0,67	0,73;0,67	0,73;0,67	0,73;0,67	0,73;0,67	0,73;0,67	0,73;0,67	0,73;0,67
13.7.95-7.96	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	2,7	4,3	5,3	6,1	7,4	7,7	8,0	8,0	1,8	3,2	4,2	5,0	6,6	6,6	6,9	9,4
14.7.97-7.98	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	0,37;0,19	0,34;0,19	0,36;0,23	0,41;0,28	0,45;0,31	0,45;0,36	0,46;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35	0,47;0,35
15.7.99-8.00	20-200	LM-EO _n -EO-1.1.12	Na ⁺	4,1	4,3	4,5	4,8	5,0	5,3	5,5	5,5	3,0	3,2	3,3	3,5	3,7	3,6	4,1	4,1
16.8.01-8.02	20-200	HLM-EO _n -EO-EP	Na ⁺	0,53;0,28	0,54;0,29	0,61;0,33	0,62;0,35	0,68;0,38	0,71;0,41	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45	0,73;0,45

Tabelul III.4. Dependența de temperatură a caracteristicilor de spumare în seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alcil(C₁-C₁₆)-α-β-alcil(C₁₂-C₁₆)oxi-etilanioniu, concentrația floței 2 g/l

Nr. crt.	Simbol	Nr. produs	Grupă polară hidrofilă	Contra-ion	Capacitate de spumare							Stabilitate de spumare						
					Temperatură (°C)							Densitate de spumă						
					40	60	80	40	60	80	40	60	80	40	60	80		
1.	LM/CS-0-EC-1.1.1.	7.1.			8,4	9,0	10,2	0,87	0,84	0,81	0,54	0,52	0,50					
		7.8.			8,2	8,8	9,4	0,86	0,85	0,80	0,54	0,52	0,51					
2.	LM/CS-0-EC-1.1.2.	7.15.			7,9	8,3	9,2	0,83	0,79	0,75	0,46	0,42	0,40					
		7.22.			7,5	8,0	8,6	0,84	0,78	0,76	0,45	0,42	0,41					
3.	LM/CS-0-EC-1.1.4.	7.29.			7,5	7,9	8,7	0,76	0,73	0,70	0,42	0,38	0,35					
		7.36.			7,1	7,4	8,0	0,75	0,73	0,71	0,41	0,39	0,34					
4.	LM/CS-0-EC-1.1.8.	7.43.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-N- R}_1 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}^+$	Cl ⁻	7,3	7,5	8,1	0,69	0,65	0,62	0,37	0,34	0,31					
		7.50.				7,0	7,3	7,5	0,68	0,65	0,61	0,37	0,33	0,30				
5.	LM/CS-0-EC-1.1.10.	7.57.			7,0	7,2	7,8	0,56	0,52	0,48	0,23	0,20	0,17					
		7.64.			6,3	6,5	6,9	0,55	0,53	0,47	0,22	0,20	0,18					
6.	LM/CS-0-EC-1.1.12.	7.71.			5,1	5,8	6,2	0,48	0,45	0,42	0,18	0,13	0,10					
		7.78.			4,7	5,1	5,7	0,47	0,44	0,41	0,17	0,12	0,10					
7.	LM/CS-0-EC-1.1.16.	7.85.			3,4	3,7	4,1	0,30	0,24	0,20	0,11	0,08	0,05					
		7.92.			3,0	3,2	3,8	0,31	0,24	0,20	0,10	0,09	0,06					

turii, mărește stabilitatea spumei (SS), cu atât mai pronunțat cu cât catena hidrocarbonată este mai mare (tabelul III.3.).

Creșterea lungimii catenei hidrocarbonate R_1 , atașate la atomul de azot cuaternar și deplasarea grupei polare spre centrul structurii, determină pentru același conținut de oxid de etilenă, o scădere accentuată a capacității de reducere a tensiunii superficiale, a capacității de spumare (PS), dar și a stabilității de spumare (SS), din cauza micșorării gradului de "împachetare" a structurii cationice la interfață, pe de o parte datorită respingerilor electrostatice și pe de altă parte datorită unor efecte sterice (tabelul III.3.).

Temperatura flotei influențează negativ stabilitatea de spumare prin deplasarea spre dreapta a echilibrului de formare - spargere a spumei (tabelul III.4.). Fenomenul devine semnificativ în cazul clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_{10} - C_{12})-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, simbol LM-(EO)₃-EC-1.1.10-1.1.12 (7.58; 7.72) pentru ca în cazul clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_{16})-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, simbol LM-(EO)₃-EC-1.1.16. (7.86) să se poată vorbi de regulatori de spumă.

Densitatea spumei (DS)

Densitatea spumei crește cu conținutul în oxid de etilenă al moleculei (tabelul III.4.). Pentru clorurile de N,N,N-trimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3-20$)etilamoniu, simbol LM-(EO)_n-EC-1.1.1. (7.2-7.7) densitatea de spumare (DS) crește mai puțin decât pentru LM-(EO)_n-EC-1.1.16. (7.86-7.91).

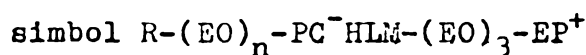
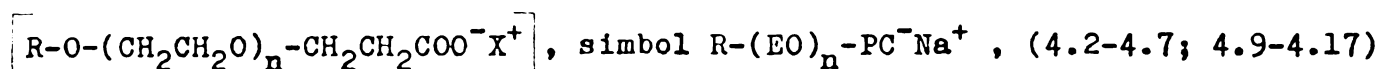
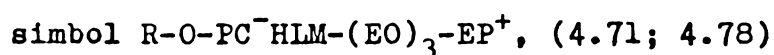
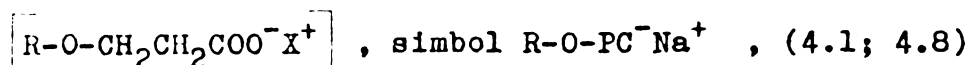
Pentru același conținut de oxid de etilenă, densitatea spumei clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilamoniu, simbol R-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.16., scade cu creșterea lungimii catenei hidrocarbonate, datorită diminuirii capacității de reducere a tensiunii superficiale la nivelul peliculei, cu deplasarea grupei polare spre centrul catenei hidrocarbonate și creșterii ponderii factorului steric în procesul de "împachetare" a structurilor cationice la interfața de separare aer - flotă. Scăderea absolută a densității spumei (DS) este mai redusă în seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)etilamoniu, simbol LM-(EO)₂₀-EC-1.1.1.-1.1.16. (7.7; 7.21; 7.35; 7.49; 7.63; 7.77; 7.61), unde se observă o creștere moderată datorită conținutului mai ridicat de oxid de etilenă (hidrofilie ridicată), decât în seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)etilamoniu, simbol LM-(EO)₁₆-EC-1.1.1.-1.1.16. (7.6; 7.20; 7.34; 7.48; 7.62; 7.76; 7.90) pentru a atinge valori ridicate în seria clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil(C_1 - C_{16})-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilamoniu, simbol LM-O-EC-1.1.1.-1.1.16 (7.1; 7.15; 7.29; 7.43; 7.57; 7.71; 7.85).

În seria clorurilor de N,N-dimetil-N-butil- β -alchil(C_{12} - C_{18})polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, simbol R-(EO)₃-EC-1.1.4. (7.30; 7.37) creșterea lungimii catenei hidrocarbonate, la același conținut de oxid de etilenă, nu modifică practic densitatea spumei (DS). Densitatea de spumare a clorurilor de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, simbol LM-(EO)₃-EC-1.1.4 (7.30) crește semnificativ față de cea a clorurii de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamoniu, simbol

LM-(EO)₂₀-EC-1.1.4. (7.35) cu creșterea lungimii catenei polioxielilenice.

Creșterea temperaturii reduce vîscozitatea, elasticitatea și mărimea peliculei superficiale în celula de spumă. Capacitatea (puterea) de spumare crește din cauza modificării tensiunii superficiale cu temperatura, în timp ce densitatea și stabilitatea de spumare (DS)scad. Fenomenul este cu atît mai pronunțat cu cît ponderea catenei hidrocarbonate este mai mare (tabelul III.4.).

Spumarea β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)propionaților alcalini și de amoniu



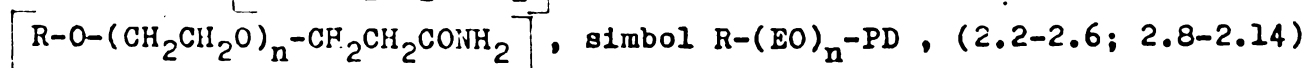
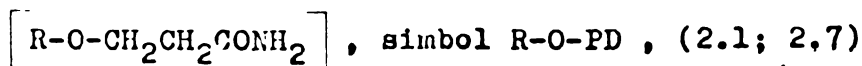
(4.72-4.76; 4.79-4.83)

În seria β-alkil-polietilenoxi-propionaților de sodiu, caracteristicile de spumare evoluează în cadrul aceluiași criterii. Din cauza solubilității mai reduse în apă, la catene polioxielilenice mici ($n \leq 6$) au slabe proprietăți de spumare (tabelul III.3.).

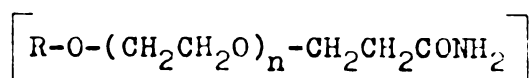
III.5. Udarea - etalarea (U)

Udarea - etalarea, ca fenomen de suprafață, ce indică amploarea și rapiditatea cu care se stabilește contactul între un suport textil și flota apoasă depinde de capacitatea structurii superficialactive de a reduce în condiții dinamice tensiunea superficială la interfața suport textil - flotă, de mobilitatea moleculei în flotă și capacitatea ei de adsorbție la interfață. Deoarece capacitatea de adsorbție este funcție și de natura suportului (constanta dielectrică) se disting suprafețe hidrofile (cu constantă dielectrică mai mică decît a apei, ex. : celuloză, bumbac) ușor udate de apă și suprafețe hidrofobe (cu constantă dielectrică mai mare decît a apei, ex. : fibre sintetice) greu udate de apă sau lichide polare. Alături de natura suportului textil, în procesul de adsorbție se mai disting încă două fenomene paralele, concurente, dependente de structura superficială și permitivitatea mediului : disorbția (adsorbția apei la interfață) și adsorbția propriu - zisă. Disorbția este însoțită de scăderea concentrației apei în stratul de adsorbție și concentrarea zonală a soluției coloidale cu atît mai avansată cu cît hidrofilia suportului este mai mare.

Efectul de udare - etalare a soluțiilor acide (formice și acetice) ale β-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)propionamidelor



Tabelul III.5. Efectul de udare - etalare al β -alchil-poli(etilenoxi)propionamidelor (2.1-2.14) în soluții formice și acetice



Nr. crt.	R	n	Tipul soluției	Concen- trație flotă (g/l)	Netratat	Timp de udare (sec.)			Fibra textilă	
						Tratat	20°	40°		60°
1.	12 - 14	3	HCOOH	2	148		5,8	5,6	3,5	
2.	16 - 18	12	HCOOH	5 ^x	148		5,5	5,4	3,3	
3.	12 - 14	6	AcOH	0,5	148		6,6	5,4	4,3	PES
4.	12 - 14	9	AcOH	2	148		6,8	5,6	4,4	
5.	16 - 18	3	AcOH	5	184		4,3	3,1	0,8	
6.	12 - 14	3	HCOOH	5 ^x	184		4,5	3,4	1,2	
7.	12 - 14	6	HCOOH	2	184		4,6	2,4	1,3	PES-AC
8.	12 - 14	9	AcOH	0,5	184		4,9	2,7	1,5	
9.	12 - 14	3	HCOOH	2	60		2,3	2,2	1,0	
10.	16 - 18	12	AcOH	5	60		1,4	1,1	0,8	
11.	12 - 14	3	HCOOH	0,5	60		1,8	1,1	0,9	B
12.	12 - 14	6	HCOOH	5 ^x	60		1,4	1,2	1,0	
13.	12 - 14	12	HCOOH	2 ^x	78		3,9	2,7	1,5	
14.	16 - 18	3	HCOOH	5 ^x	78		4,2	3,0	2,9	
15.	16 - 18	6	HCOOH	0,5	78		4,1	4,0	2,8	D-PES
16.	16 - 18	9	HCOOH	0,5	78		4,9	3,8	2,7	
17.	16 - 18	12	HCOOH	5 ^x	4200		11,2	11,0	10,8	
18.	16 - 18	3	AcOH	2	4200		11,8	11,5	11,3	
19.	16 - 18	6	AcOH	0,5	4200		20,6	18,4	11,4	B-Fl
20.	16 - 18	9	AcOH	5	4200		11,5	11,3	11,1	
21.	16 - 18	12	HCOOH	5	116		12,3	12,1	10,7	
22.	16 - 18	9	AcOH	5 ^x	116		12,2	12,0	10,6	
23.	16 - 18	3	AcOH	2	116		12,0	9,9	9,7	PNA
24.	12 - 14	9	AcOH	2	116		12,1	11,9	10,8	

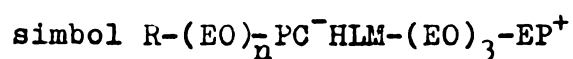
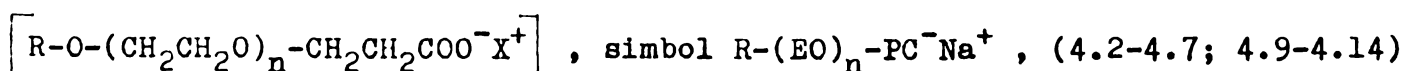
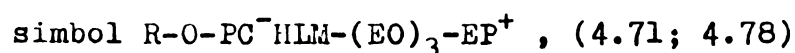
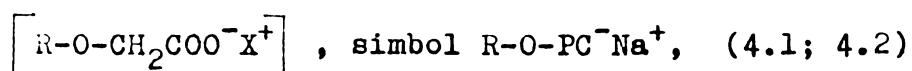
x) duritatea flotei 5 dG

Interpretând valorile obținute (tabelul III.5.) se pot formula următoarele observații : la temperatura camerei pe suprafețele hidrofile ca atare sau în amestec (B, B-Fl, B-PES), din cauza disorbției și adsorbției ridicate la interfață efectul de udare - etalare este pronunțat (valorile puterii de udare sînt de ordinul secundelor); în aceleași condiții de mediu dar pe suprafețe mai

hidrofobe (PES, PNA, PES-A^c) capacitatea mai redusă de disorbție și adsorbție determină diminuarea efectului de udare - etalare. Creșterea temperaturii floței reduce ambele fenomene (al disorbției și adsorbției) de interfață, dar mărește mobilitatea moleculelor AAS și capacitatea de reducere a tensiunii superficiale, însoțit pe ansamblu efectul de udare - etalare este îmbunătățit ; concentrații ale AAS în flotele de tratare sub valoarea CCM asigură un bun efect de udare, în special la temperaturi ridicate, deoarece la 20° mobilitatea propionamidelor β-substituite este mult redusă.

β-alchil-poli(etilenoxi)-propionamidele în soluții acetice prezintă un efect de udare - etalare mai mare decât în soluții formice probabil din cauza diferenței de solubilitate în cei doi acizi organici (fenomene de solvatare). Deoarece propionamidele β-substituite în soluții acetice au capacitatea mai bună de reducere a tensiunii superficiale, efectul de udare este mai pronunțat. Creșterea lungimii catenei polioxi(etilenice) mărește hidrofilia, dar micșorează capacitatea de udare - etalare prin creșterea gradului de hidratare și reducerea mobilității în flotă. Creșterea catenei hidrocarbonate asigură un bun efect de udare - etalare prin reducerea avansată a tensiunii superficiale. Duritatea flotelor de tratare la catene polioxi(etilenice) mai mari de 12 unități nu afectează efectul de udare atât în cazul soluției formice cât și acetice, probabil din cauza aceluiași fenomen de coordonare a cationilor alcalino-pământoși.

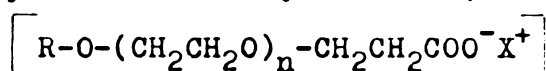
Efectul de udare - etalare al β-alchil(C₁₂-C₁₈)poli(etilenoxi) (n̄=0-20) propionaților alcalini și de amoniu



(4.72-7.76; 4.79-4.83)

Analiza caracteristicilor de udare - etalare (tabelul III.6.) în această clasă de compuși superficialactivi conduce la observații similare cu cele formulate la propionamidele β-substituite. Se remarcă deosebitele proprietăți de udare în seria structurilor anionice - cationice de tipul β-alchil (C₁₂-C₁₈)poli(etilenoxi) (n̄=0-20)propionaților de β-lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi) (n̄=3)etilamoniu, datorate probabil capacității bune de reducere a tensiunii superficiale corelată cu gradul avansat de "împachetare" la interfață (factor entropic bun). Față de soluțiile acetice sau formice ale propionamidelor β-substituite, săpunurile sînt mai eficiente în operația de udare - etalare în aceleași condiții de mediu și structură, fapt ce îi recomandă în operațiile de spălare (curățire).

Tabelul III.6. Efectul de udare-etalare a β -alchil-poli(etilenoxi)-propionaților alcalini și amoniu (4.1-4.14; 4.71-4.83)

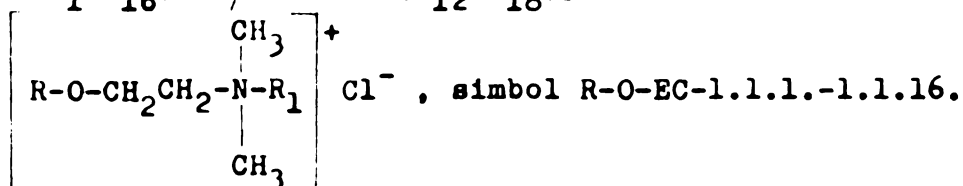


Nr. crt.	R	n	Contraion	Concentrație flotă (g/l)	Netratat	Timp de udare (sec) Tratată			Fibra textilă
						20°	40°	60°	
1.	12-14	3	Na	5	148	3,2	2,6	1,5	
2.	16-18	12		2 ^x	148	3,3	2,4	1,1	
3.	12-14	6	Na	0,5	148	3,6	2,8	1,9	PES
4.	16-18	3	HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	2	148	1	1	1	
5.	12-14	0	Na	0,5	184	2,8	1,8	0,9	
6.	16-18	12	Na	2	184	2,3	1,7	0,8	
7.	12-14	20	Na	2	184	3,8	2,2	1,3	PES-AC
8.	12-14	3	HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	2	184	1	1	1	
9.	16-18	0	Na	2	60	1,1	1	.1	
10.	16-18	9	Na	2	60	1,9	1,1	1	
11.	12-14	9	HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	2	60	1	1	1	B
12.	12-14	20	Na	5	60	2,3	1,3	1	
13.	12-14	20	Na	5	78	2,7	1,8	1,2	
14.	16-18	0	Na	2	78	2,5	1,6	1,1	
15.	16-18	0	Na	0,5	78	2,3	1,4	1	B-PES
16.	12-14	12	Na	0,5	78	2,9	1,7	1,2	
17.	16-18	9	Na	2	2400	9,3	5,3	3,3	
18.	16-18	9	Na	2	2400	10,4	5,9	5,5	
19.	16-18	0	Na	2	4200	7,5	6,0	4,8	B-P1
20.	12-14	20	HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	2	4200	1,6	1	1	
21.	12-14	3	Na	5	116	3,3	2,2	1,8	
22.	16-18	3	Na	2	116	10,5	7,5	5,8	
23.	16-18	6	Na	2	116	12,3	7,8	6,2	PNA
24.	12-14	6	Na	0,5	116	4,5	2,3	1,4	

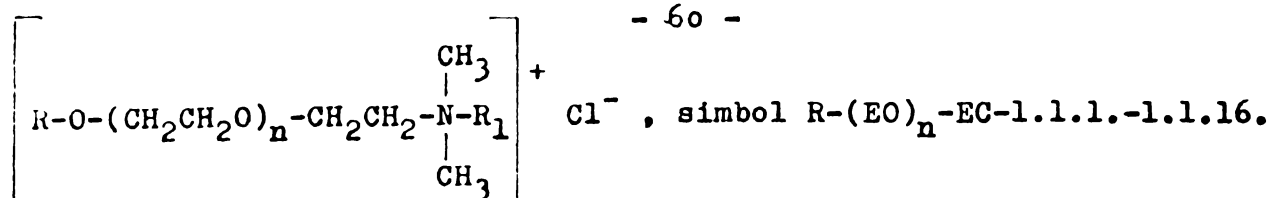
x) duritatea flotei 5 dG

Efectul de udare-etalare a clorurilor de N,N-dimetil-N-alchil

(C₁-C₁₆)-N- β -alchil(C₁₂-C₁₈)poli(etilenoxi)(\bar{n} =0-20)etilamoniu

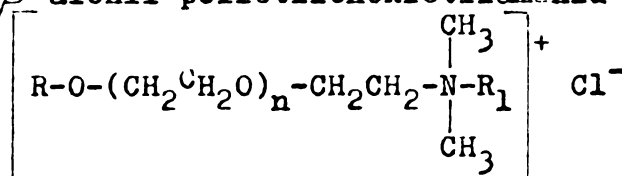


(7.1; 7.8; 7.15; 7.22; 7.29; 7.36; 7.43; 7.50; 7.57;
7.64; 7.78; 7.85; 7.92)



(7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28; 7.30-7.35; 7.37-7.42;
7.44-7.49 ; 7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7.77; 7.79-
7.84; 7.86-7.91; 7.93-7.98;

Tabelul III.7. Efectul de udare-etalare al clorurilor de N,N-dimetil-N-β-alchil-poli(etilenoxietil)amoniu (7.1-7.98)



Nr. crt.	R	n	R ₁	Concentrație flotă (g/l)	Netratat	Timp de udare (sec)			Fibra textilă	
						Tratat				
						20°	40°	60°		
1.	12-14	3	1	2	148	2,5	2,1	1,5		
2.	12-14	9	4	5 ^x	148	3,0	2,5	1,2		
3.	12-14	12	8	2	148	2,7	1,4	1,2		PES
4.	16-18	20	10	0,5 ^x	148	4,0	2,8	1,7		
5.	12-14	3	4	0,5 ^x	184	1,4	1,2	1		
6.	12-14	6	2	2	184	2,2	1,8	1,1		
7.	12-14	12	2	5	184	1,8	1,1	1		PES-AC
8.	16-18	6	2	2	184	2,3	1,7	1		
9.	12-14	12	10	5 ^x	60	1,6	1,4	1,2		
10.	16-18	9	4	5	60	1,5	1,3	1,2		
11.	16-18	12	16	0,5 ^x	60	1,5	1,2	1,1		B
12.	16-18	12	20	1	60	1,7	1,5	1,2		
13.	12-14	3	1	0,5 ^x	78	1,5	1,0	1		
14.	16-18	12	4	2	78	1,2	1	1		
15.	16-18	20	2	5 ^x	78	1,0	1	1		B-PES
16.	16-18	9	2	0,5	78	1,5	1,1	1		
17.	12-14	3	8	0,5	4200	1,6	1,3	1,1		
18.	12-14	9	2	5 ^x	4200	1,2	1,0	1		
19.	16-18	6	4	2 ^x	4200	1,7	1,5	1,3		B-Fl
20.	16-18	9	1	0,5	4200	1,5	1,4	1,2		
21.	12-14	3	1	2	116	1,9	1,6	1,2		
22.	12-14	9	8	5 ^x	116	1,7	1,5	1,0		
23.	16-18	9	12	2	116	1,9	1,7	1,3		PNA
24.	16-18	12	20	5 ^x	116	1,8	1,6	1,4		

x) duritatea flotei 5 dG

Analiza efectului de udare - etalare la aceste structuri superficial-actieve (tabelul III.7.) relevă paralelisme structură - efect, similare cu cele observate în discuțiile anterioare. Cîteva aspecte structurale specifice clasei, și care probabil se reflectă în efectul global, se impun semnificate : deplasarea grupei hidrofiele polare spre centrul catenei hidrocarbonate odată cu lungimea catenei hidrocarbonate R, prin factorul entropic defavorabil, determină micșorarea efectului de udare - etalare paralel cu capacitatea de reducere a tensiunii superficiale. Creșterea lungimii catenei polioxi-etilenice mărește hidrofilia, gradul de hidratare și reduce drastic mobilitatea în flotă, care alături de factorul entropic nefavorabil afectează negativ capacitatea de reducere în condiții dinamice a tensiunii la interfața de separare suport textil-flotă. Pe ansamblu însă sărurile cuaternare preparate sînt mai buni agenți de udare - etalare decît structurile neionice - anionice analizate, datorită afinității grupării polare cationice față de suporturile cu caracter anionic, independent de gradul lor de hidrofobie (celuloză, bumbac, fibre naturale sau sintetice), care fixează structura cationică la interfața suport textil - flotă și facilitează reducerea tensiunilor superficiale.

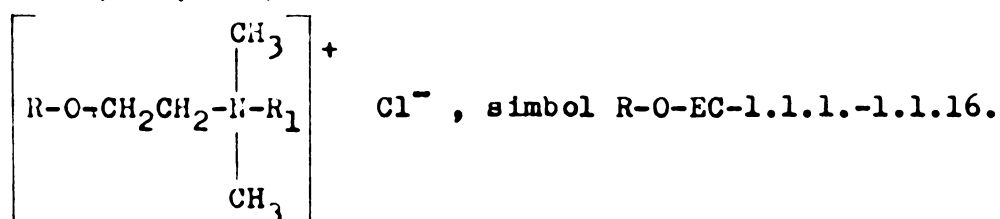
III.6. Avivarea - antistatizarea (AS)

Producerea și prelucrarea fibrelor artificiale sau sintetice este condiționată și de încărcarea electrostatică a acestora. Tendința de încărcare electrică a fibrelor sintetice este pregnantă datorită structurii lor superficiale cristaline, a caracterului hidrofob și a retenției reduse de apă. Proprietățile electrostatice ale țesăturilor se caracterizează prin doi indicatori principali : rezistența electrică și densitatea de suprafață a sarcinilor. Cea mai uzuală metoda pentru aprecierea acestora este determinarea tensiunii de încărcare și a duratei de descărcare a cîmpului electric la jumătate din valoare [timp de înjumătățire(sec.)]. Sarcina electrică a suprafeței își are originea în diferiți purtători (ioni sau molecule polare) distribuiți neuniform între cele două faze de contact (solid - solid).

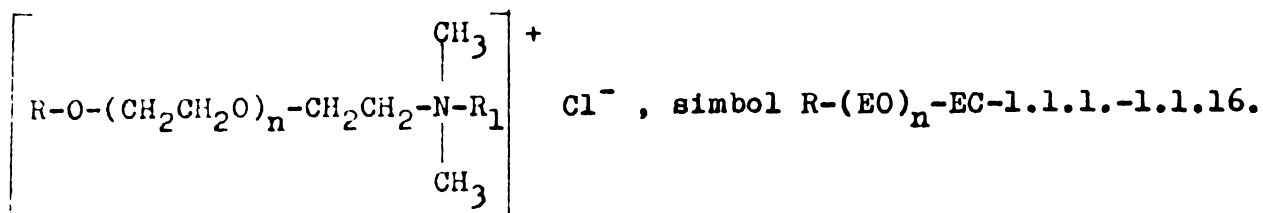
Prima indicație asupra semnului sarcinii ce apare la interfață se datorește lui Cohen, după care prin separarea a două suprafețe, sarcina electrică pozitivă va reveni aceluși corp care are constanta dielectrică mai mare, celălalt avînd sarcină negativă.

Efectul antistatizant al clorurilor de N,N-dimetil-N-alkil

(C₁-C₁₆)-N-alkil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =0-20)etilamoniu
/122, 123/



(7.1; 7.8; 7.15; 7.22; 7.29; 7.36; 7.43; 7.50; 7.57;
7.64; 7.71; 7.78; 7.85; 7.92)



(7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28; 7.30-7.35; 7.37-7.42; 7.44-7.49; 7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7. ; 7.79-7.84; 7.86-7.91; 7.93-7.98)

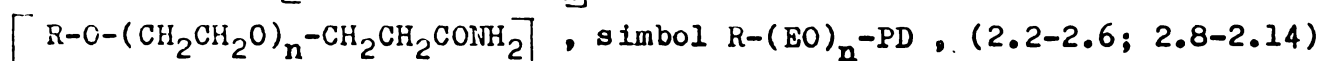
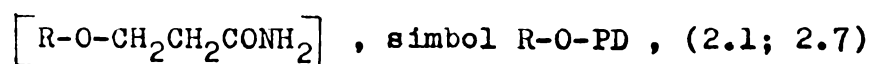
Analiza selectivă a unora dintre cele mai semnificative rezultate experimentale (tabelul III.8.) a permis formularea următoarelor observații legate de capacitatea de antistatizare în condiții dinamice a micelilor cationice: corelare invers proporțională între capacitatea de antistatizare și mobilitatea în flotă a micelii cationice, mobilitate, care scade cu lungimea celor două catene hidrocarbonate. Astfel structurile LM-(EO)₃-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.2; 7.16; 7.30) sînt mai eficiente decît CS-(EO)₃-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.8; 7.23; 7.37), iar structurile LM-(EO)₃-EC-1.1.10.-1.1.16. (7.58; 7.72; 7.86) mai puțin eficiente decît LM-(EO)₃-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.2; 7.16; 7.30) datorită gradului redus de "împachetare" la interfață.

Mobilitatea micelilor cationice scade și cu creșterea catenei polioxi-etilenice, datorită gradului avansat de hidratare. Astfel structurile R-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.1-7.2; 7.8-7.9; 7.15-7.16; 7.22-7.23; 7.20-7.30; 7.36-7.37) sînt mai eficiente decît structurile R-(EO)_n-EC-1.1.8.-1.1.16. (7.45-7.49; 7.52-7.56; 7.59-7.63; 7.66-7.70; 7.73-7.77; 7.80-7.84; 7.87-7.91; 7.94-7.98) pentru aceeași catenă hidrocarbonată R.

Pentru aceeași lungime a catenei hidrocarbonate R și R₁ (1 - 4), capacitatea de antistatizare crește cu lungimea catenei polioxi-etilenice pînă la aproximativ 12 unități EO, probabil datorită gradului avansat de polarizabilitate al structurilor R-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.1-7.5; 7.8-7.12; 7.15-7.19; 7.22-7.26; 7.29-7.33), după care efectul se diminuează pentru structurile R-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.6; 7.7; 7.13; 7.14; 7.20; 7.21; 7.27; 7.28), probabil din cauza faptului că efectul favorabil al polarizabilității este mascat de hidrofilie (grad avansat de hidratare).

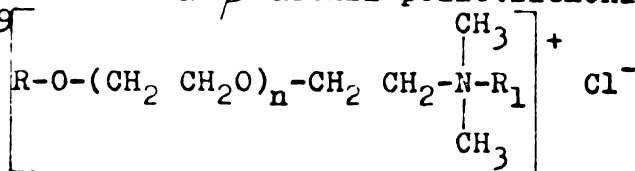
Efectul de antistatizare al soluțiilor acetice și formice a

β -alchil(C₁₂-C₁₈)polietilenoxi(\bar{n} =20)propionamidelor



Analiza selectivă a datelor experimentale (tabelul III.9.) în seria soluțiilor acide ale propionamidelor β -substituite a condus la observații similare celor din clasa structurilor neionice - cationice studiate. Nu s-au semnalat deosebiri majore funcție de natura acidului organic întrebuintat. În ambele serii studiate, efectul de antistatizare este comparabil sau mai bun, decît cel realizat prin folosirea structurilor clasice. Produsele au remanentă suficientă care să asigure un grad de confort ridicat între două spălări succe-

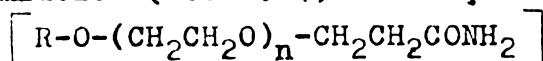
Tabelul III.8. Efectul de avivare-antistatizare a clorurilor de N,N-dimetil-N- α -alchil-N- β -alchil-poli(etilenoxietil)amoniu 7.1-7.89



Nr. crt	R	n	R ₁	Con- cen- tra- ție flotă (g/l)	Caracteristici electro- statice de suprafață Rezistență/Încărcare		Timp de înjumătățire (sec)	Fibra tex- tilă			
					Ω/V			Ne- tra- tat	Tratat		
					Netratat	Tratat			dupa 1 zi	dupa 7 zile	dupa 14 zile
1.	12-14	3	1	2		$\frac{5,0 \times 10^9}{165}$	185	3,1	3,6	4,1	
2.	12-14	9	4	5 ^x		$\frac{4,8 \times 10^9}{148}$	185	2,3	2,7	2,9	
3.	16-18	12	8	2	6×10^{13} 8×10^3	$\frac{5,6 \times 10^9}{160}$	185	4,4	4,8	5,2	PES
4.	16-18	20	10	1		$\frac{5,8 \times 10^9}{175}$	185	5,2	5,6	6,3	
5.	12-14	3	5	0,5		$\frac{4,5 \times 10^8}{910}$	324	6,6	7,8	9,2	
6.	12-14	6	2	2		$\frac{4,0 \times 10^8}{860}$	324	2,2	2,9	3,7	
7.	16-18	12	2	5	$6,0 \times 10^{11}$ $1,7 \times 10^3$	$\frac{4,1 \times 10^8}{880}$	324	3,3	3,4	3,9	PES-AC
8.	16-18	6	2	2		$\frac{3,8 \times 10^8}{840}$	324	2,1	2,8	3,3	
9.	12-14	12	10	5 ^x		$\frac{4 \times 10^4}{250}$	192	2,0	2,4	3,2	
10.	16-18	9	4	5		$\frac{4 \times 10^4}{275}$	192	3,1	3,6	3,9	
11.	16-18	12	16	0,5	3×10^6 6×10^3	$\frac{4 \times 10^4}{290}$	192	3,8	5,4	8,2	B
12.	16-18	3	12	2		$\frac{4 \times 10^4}{330}$	192	4,1	4,4	5,3	
13.	12-14	3	1	0,5		$\frac{5,0 \times 10^5}{380}$	178	2,3	4,1	7,6	
14.	16-18	12	4	2		$\frac{4,8 \times 10^5}{360}$	178	2,1	2,4	2,8	
15.	16-18	20	2	5	$5,8 \times 10^8$ $7,6 \times 10^3$	$\frac{5,2 \times 10^5}{400}$	178	2,8	3,2	3,8	B-PES
16.	16-18	9	2	0,5		$\frac{5,1 \times 10^5}{385}$	178	2,3	2,8	4,2	
17.	12-14	3	8	5		$\frac{3 \times 10^4}{615}$	210	1,8	2,4	3,2	
18.	12-14	9	2	2		$\frac{3 \times 10^4}{600}$	210	1,7	2,1	3,4	
19.	16-18	6	4	2	$5,6 \times 10^7$ $7,0 \times 10^3$	$\frac{3 \times 10^4}{630}$	210	2,0	3,1	3,7	B-Fl
20.	16-18	9	1	0,5		$\frac{3 \times 10^4}{660}$	210	3,1	5,2	2,4	
21.	12-14	3	1	2		$\frac{4,0 \times 10^7}{180}$	195	3,4	3,8	4,3	
22.	12-14	9	12	5		$\frac{3,7 \times 10^7}{175}$	195	2,8	3,6	4,1	PNA
23.	16-18	9	10	2	$5,2 \times 10^{13}$ $17,3 \times 10^3$	$\frac{4,8 \times 10^7}{200}$	195	4,1	4,5	4,7	
24.	16-18	16	2	1		$\frac{5,1 \times 10^7}{240}$	195	5,8	6,8	7,6	

x) duritatea flotei 5 dG

Tabelul III.9. Efectul de avivare-antistatizare a β -alchil-poli(etilenoxi)propionamidelor (2.1-2.14) în soluții acetice și formice



Nr. crt.	R	n	Tipul soluției	Con- tra- ție flotă (g/l)	Cărorististici electro- statice de suprafață		Timp de înjumătățire (sec)			Fibra tex- tilă	
					Rezistență/Încărcare		Ne- tra- tat	Tratat			
					Ω/V	Netratat		după 1 zi	după 7 zile		după 14 zile
1.	12-14	3	HCOOH	1		$5,5 \times 10^9$ 170	185	4,5	6,2	8,9	
2.	12-14	12	AcOH	5 ^x		$5,0 \times 10^9$ 166	185	3,0	3,5	4,7	
3.	16-18	12	HCOOH	10	$6,0 \times 10^{13}$ $8,0 \times 10^3$	$4,8 \times 10^9$ 160	185	2,1	2,8	3,1	PES
4.	16-18	9	AcOH	10		$5,3 \times 10^9$ 165	185	2,7	3,9	4,1	
5.	12-14	3	AcOH	1		$4,0 \times 10^8$ 900	324	4,2	5,1	6,3	
6.	12-14	12	AcOH	5		$4,3 \times 10^8$ 880	324	3,5	4,6	5,5	
7.	12-14	20	HCOOH	2	$1,7 \times 10^{11}$ $6,0 \times 10^3$	$4,5 \times 10^8$ 890	324	3,8	4,3	4,9	PES-AC
8.	16-18	9	HCOOH	10		$5,0 \times 10^8$ 880	324	2,3	3,8	4,7	
9.	12-14	3	AcOH	0,5		3×10^4 200	192	3,2	4,8	5,9	
10.	12-14	12	HCOOH	2 ^x		3×10^6 3×10^4 240	192	2,8	3,2	6,4	
11.	16-18	16	AcOH	5	6×10^3	3×10^4 235	192	2,6	3,9	4,5	B
12.	16-18	20	AcOH	2		3×10^4 240	192	2,8	3,7	4,3	
13.	12-14	3	HCOOH	1		$5,8 \times 10^5$ 350	178	5,0	5,8	6,9	
14.	12-14	12	HCOOH	5		$4,5 \times 10^5$ 280	178	4,3	4,6	5,3	
15.	16-18	6	AcOH	10	$5,8 \times 10^8$ $7,6 \times 10^3$	$4,0 \times 10^5$ 370	178	3,4	3,7	4,0	B-PES
16.	16-18	12	HCOOH	5 ^x		$4,8 \times 10^5$ 375	178	4,1	4,7	5,6	
17.	12-14	3	HCOOH	5		3×10^4 480	210	2,1	2,8	3,2	
18.	12-14	12	HCOOH	0,5		3×10^4 560	210	3,1	5,6	7,9	
19.	16-18	16	AcOH	0,5	$5,6 \times 10^7$ $7,0 \times 10^3$	3×10^4 580	210	3,3	5,8	8,4	B-Fl
20.	16-18	3	AcOH	2		3×10^4 600	210	3,6	3,5	4,8	
21.	12-14	3	AcOH	1		$3,0 \times 10^7$ 185	195	3,1	3,8	4,5	
22.	12-14	12	AcOH	2		$3,1 \times 10^7$ 190	195	3,8	4,3	4,9	
23.	16-18	9	HCOOH	5	$5,2 \times 10^{13}$ $17,3 \times 10^3$	$3,3 \times 10^7$ 200	195	3,5	3,9	4,2	PNA
24.	16-18	20	HCOOH	0,5		$3,0 \times 10^7$ 210	195	4,2	5,7	7,3	

x) duritatea flotei 5dG

sive. Utilizarea flotelor dure în ambele cazuri nu afectează efectul de anti-stațizare în special în cazul structurilor cu catenă polioxietilenică medie (6-12), dar provoacă încrustări ale materialului tratat ce afectează tușeul, efectul de avivare. Temperatura favorizează reducerea încărcării electrice de suprafață, prin mărirea conductibilității flotelor de antistațizare. În clasele studiate efectele de avivare - antistațizare sînt dependente de concentrația flotei de tratare.

III.7. Efectul de spălare

Prin acțiunea de spălare se înțelege curățirea unei suprafețe solide cu ajutorul unui lichid (de obicei soluție apoasă AAS), printr-un proces ce implică în principal acțiunea fizico - chimică de solubilizare coloidală (micelarea). Complexitatea fenomenului de spălare decurge și din marea diversitate a factorilor ce îl afectează : natura murdăriei, condițiile de spălare, natura AAS din flota de spălare etc. Dintre condițiile de structură ce concură la spălare se amintesc : creșterea lungimii și ramificării catenei hidrocarbonate și prezența grupei polare hidrofile la marginea catenei, adică factorii care favorizează micelizarea și solubilizarea coloidală. Etapele oricărui proces de spălare sînt : difuzia AAS din flotă la interfața de separare suport textil - flotă ; adsorbția orientată a moleculelor AAS la interfață cu conecțiunile ei coloidale (udare - etalare, reducerea tensiunii superficiale etc.); solubilizarea micelară a murdăriei de pe fibră cu manifestarea rolului de dispersant, peptizare, coloid de protecție, defloculare, antiredepunere etc. Factorii mecanici și termici ce însoțesc spălarea favorizează solubilizarea micelară a murdăriei. Formarea, corespunzător caracteristicilor de structură, a spumei, deține un rol esențial în micșorarea antidepunerii, dar neînsemnat asupra eficacității de spălare. Randamentul de spălare este maxim în condițiile optimumului coloidal de obicei la limita superioară a intervalului (CCM) conferit de raportul dintre partea molecular - dispersă și cea coloidal - dispersă.

În lucrare, efectul de spălare s-a evaluat în seria compușilor neionici - anionici (β -alchil-poli(etilenoxi)-propionaților alcalini) cu și fără adăugare de alte structuri superficialactive clasice. Structurile neionice - cationice (clorurile de N,N-dimetil-N-alchil-N- β -alchil-poli(etilenoxi)-etilamoniu) nu prezintă activitate de spălare în condițiile normale ale celorlalte clase (mediu neutru) și ca atare nu au fost considerate sub acest aspect. Propionații β -substituiți testați au făcut parte atât din seria omologilor de catenă hidrocarbonată cît și din seria omologilor de catenă polioxietilenică cu sau fără adăugare de alcooli superiori liberi și polietoxilați. Interpretarea măsurătorilor experimentale (tabelul III.10.) a condus la următoarele observații : pornind de la constatarea că puterea de spălare pentru bumbac a structurilor LM-(EO)₆-PC⁻Na⁺ (4.3) și CS-(EO)₁₀-PC⁻Na⁺ (4.12) este maximă la 80° în flote cu concentrația 2 g/l s-a admis dependența de structură a eficacității de spălare. Astfel prin același n și X puterea de spălare în condiții de flotă identice a structurilor LM-(EO)_n-PC⁻Na⁺ (4.1-4.7) este mai mare decît a struc-

Tabelul III.10. Efectul de spălare a β -alchil-poli(etilenoxid-propion)trimerilor alcalini (4.1-4.14), du-rată de staționare în flotă 30 minute



Nr. crt.	Număr pro-dus	R	Contra-ion	Conc. flotă (g/l)	Temp. (°C)	Catenă polioxi(etilenică) (EO) _n						Fibra textilă murdărită artificială
						(EO) ₀	(EO) ₃	(EO) ₆	(EO) ₉	(EO) ₁₂	(EO) ₁₆	
Gradul de alb (%)												
1.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{20}$	40,1	42,3	46,5	47,6	48,7	46,1	44,0	
2.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{40}$	41,1	44,2	47,0	48,2	49,2	48,2	45,1	
3.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{40}$	47,2	49,3	51,3	52,9	54,3	51,3	48,2	B (EMPA 101)
4.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{60}$	56,6	57,5	59,2	60,4	62,4	61,5	57,9	
5.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{80}$	61,1	62,2	65,5	66,1	67,1	66,6	62,4	
6.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{20}$	38,1	39,2	41,3	43,0	44,2	42,3	38,1	
7.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{40}$	39,3	40,2	42,2	44,0	46,6	45,1	40,0	
8.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{40}$	42,4	45,5	45,0	48,1	50,1	47,7	42,1	B-PES (EMPA 104)
9.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{60}$	49,0	50,7	52,7	53,4	55,2	52,5	50,3	
10.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{80}$	55,2	56,8	58,4	59,6	60,2	57,4	53,5	
11.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{20}$	47,1	48,2	49,2	51,0	53,3	52,1	49,1	
12.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{40}$	46,6	48,8	49,2	50,1	52,3	50,7	48,5	LINA (EMPA 102)
13.	4.1-4.7	12 - 14	Na	$\frac{2}{40}$	51,7	53,9	54,1	56,3	58,4	56,6	51,5	
14.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{60}$	50,8	52,0	53,4	55,5	57,8	54,2	50,1	
15.	4.8-4.14	16 - 18	Na	$\frac{2}{80}$	57,9	59,3	60,6	62,6	64,2	61,0	59,4	

turilor $CS-(EO)_n-PC^-Na^+$ (4.8-4.14), fapt explicabil prin activitatea superficială (tensiune superficială și solubilizare coloidală) superioară la catene hidrocarbonate mai mici. Creșterea concentrației săpunului în flota de spălare peste optimul coloidal (5 - 10 g/l) favorizează mai mult structurile (4.8-4.14) decât (4.1-4.7), dovadă fiind apariția efectului de nivelare între structuri similare, exemplu $LM-(EO)_6-PC^-Na^+$ (4.3) și $CS-(EO)_6-PC^-Na^+$ (4.10). În seria omologilor de catenă polioxi-etilenică (aceleași R și X) și aceleași condiții de flotă, puterea de spălare atinge un maxim pentru structurile $LM(CS)-(EO)_n-PC^-Na^+$ (4.4; 4.5; 4.11; 4.12), după care pentru structurile $LM(CS)-(EO)_n-PC^-Na^+$, (4.6; 4.7; 4.13; 4.14), se reduce, deoarece la catene mici și medii activitatea superficială bună se cumulează cu capacitatea de solubilizare micelară, iar pentru catenele lungi, activitatea superficială se reduce prea accentuat în favoarea solubilizării coloidale. Creșterea temperaturii în aceleași condiții de flotă și structură afectează pozitiv efectul de spălare al săpunurilor polietoxilate prin modificarea celorlalte proprietăți coloidale (timp de udare, spumare etc.), funcție și de lungimea catenei polieterice și gradul ei de hidratare. Efectul temperaturii crește în seria $LM(CS)-(EO)_n-PC^-Na^+$, (4.1; 4.2; 4.8; 4.9), $LM(CS)-(EO)_n-PC^-Na^+$, (4.3; 4.4; 4.5; 4.10; 4.11; 4.12) și $LM(CS)-(EO)_n-PC^-Na^+$, (4.6; 4.7; 4.13; 4.14), deoarece afectează capacitatea de reducere a tensiunii superficiale, a solubilității micelare și a punctului de tulburare. Puritatea flotelor influențează cu atât mai puțin puterea de spălare, cu cât catena polieterică este mai mare, datorită solvării cationilor alcalino - pământoși, a capacității de dispersare a săpunurilor de calciu și magneziu, deși unele caracteristici coloidale (CCM, spumarea etc.) sunt afectate negativ de prezența sărurilor de calciu. Comparativ cu structurile anionice clasice (n-parafin-sulfonați, olefinsulfonați, n-alkilbenzensulfonați, săpunuri etc.), puterea de spălare a $LM-(EO)_6-PC^-Na^+$ (4.3) este practic independentă de concentrația ionilor de calciu. Prezența electroliților și a altor adausuri de condiționare a permis folosirea β -alkil-polietilenoxi-propionaților în rețete specifice înmuierii biologice, spălărilor grele sau cu spumare controlată (tabelul III.11.). Pentru înmuierie substanța activă nu depășește 3 %, nu este un amestec cu alte structuri clasice, iar pH-ul ridicat al flotei nu asigură stabilitate în timp enzimelor introduse chiar la 40°. În compozițiile de spălare substanța activă (amestec de structură neionică - anionică cu structuri clasice anionice) nu depășește 15 %, pH-ul ridicat în cazul spălării regulate nu permite introducerea în ciclul de spălare a fazei de înmuierie enzimatică. În spălările grele, ciclul de spălare cuprinde trei faze: 120 minute înmuierie enzimatică (activitate biologică stabilă în timp, chiar la 60°), 30 minute spălare la 80 - 90° (alcalinitatea distruge enzima, perboratul de sodiu asigură un grad de alb ridicat), 20 minute limpezire. În toate rețetele de spălare folosirea tripolifosfatului de sodiu în proporție ridicată (15 - 20 %), favorizează puterea de dispersie a ionilor alcalino - pământoși, peptizare, reduce tensiunea superficială etc., dar este nedorită din considerente ecologice (eutrofiere etc.). Celelalte săruri de condiționare cu pH ridicat în flote, mențin un bun efect de spălare prin hidroliza grăsimilor din murdărie. În toate

Tabelul III.11. Formule de înmuiere și spălare cu β -alchil-poli(etilen-oxi-propionați de sodiu, concentrație flotă 5 g/l

Nr. crt.	Caracteris- tica com- ponentelor	Formula de spălare					
		Înmuiere cu efect biologic		Spălare cu spumă reglată		Spălare grea	
		Denumirea	Con- ți- nut (%)	Denumirea	Con- ți- nut (%)	Denumirea	Con- ți- nut (%)
1.	Compus	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ Na ⁺ (4.2)	3	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ Na ⁺ (4.2)	10	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ Na ⁺ (4.2)	7
2.	superfi- cialactiv	-	-	alcool lauric/ miristic sulfatat (Na)	2	alcool cetilic sulfatat (Na)	6
3.		-	-	alcool cetilic polietoxilat ($\bar{n}=3$)	3	alcool cetilic polietoxilat ($\bar{n}=2$)	2
4.	Săruri	Tripolifosfat de sodiu	15	Tripolifosfat de sodiu	20	Tripolifosfat de sodiu	20
5.	de con- dițio- nare	Fosfat trisodic	2	Carbonat de sodiu	2	Carbonat de sodiu	3
6.		Carbonat de sodiu	10	Silicat de mag- neziu Metasilicat de magneziu	10	Bicarbonat de sodiu	7
7.		Sulfat de sodiu	69,3	Sulfat de sodiu	46,7	Sulfat de sodiu	51,2
8.	Inălbi- tori	-	-	Uvitex SWN Konz.o,3 (CIBA-Geigy)		Uvitex SWN Konz.o,3 (CIBA-Geigy)	
9.	optici	-	-		-	Perborat de sodiu	0,5
10.	Activita- te biolo- gică (ULV/g)	Maxatase P (enzimă) 764	0,7	-	-	Maxatase P (enzimă) 1858	1
11.		după 1 oră;40°; 735	-	-	-	după 2 ore;60°; 1858	-
12.		după 2 ore;40°; 650	-	-	-	după 4 ore;60°; 1700	-
13.	Alte adausuri	-	-	Carboximetil- celuloză	2	Carboximetil- celuloză	2
14.	pH-ul flotei	10,3	-	10,5	-	9,5	-

toate variantele de spălare încercate puterea de spălare a crescut cu 15 - 30 % față de variantele fără condiționare. De aceea se poate afirma că structurile neionice - anionice cercetate se caracterizează printr-o bună capacitate de spălare, față de bumbac, lână și țesături mixte, superioară săpunurilor clasice și apropiată dar mai mică decât a structurilor anionice clasice (se recomandă folosirea lor în rețete de spălare amestecați în proporții variabile). Reglarea spumei la valorile impuse de cerințele actuale ale mașinilor moderne de spălat cu tambur, rămâne deschisă altor soluții de viitor, deoarece adăusul 1 - 5 % alcool superior polietoxilat rezolvă doar parțial problema.

Concluzii

În lucrare s-au evaluat proprietățile superficialactive la o serie de compuși neionici - ionici, grupați după polaritatea grupei hidrofile în două clase distincte : neionici - cationici (clorurile de N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilamoniu, LM(CS)-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.16. (7.7-7.98) ; soluțiile acetice și formice ale β -alchil-poli-etilenoxi-propionamidelor LM(CS)-(EO)_n-PD (2.1-2.14) și neionici - anionici (β -alchil-poli-etilenoxi-propionați alcalini și de amoniu, LM(CS)-(EO)_n-PC⁻, (4.1-4.84).

Solubilitatea limitată în soluții apoase a compușilor sintetizați, atribuită decisiv polarității grupelor hidrofile, dar și catenelor polioxi-etilenice a impus în exclusivitate, analiza superficialactivă a celor două grupe de structuri, amintite anterior. Celelalte structuri sintetizate cu grupe funcționale mai puțin polare (nitril, carboxil, ester) sau slab hidrofile (amină primară, terțiară etc.), datorită lipsei de solubilitate în flote apoase, nu au făcut obiectul cercetărilor. Interpretarea măsurătorilor aplicate prin prisma principalelor fenomene fizico - chimice ce guvernează activitatea superficialactivă a permis formularea următoarelor concluzii : structurile LM(CS)-O-PC⁻Na⁺ (4.1-4.8) ; LM(CS)-O-PC⁻HLM-(EO)₃-EP⁺ (4.71-4.78), soluțiile acetice și formice LM(CS)-O-PD (2.1-2.8) și LM(CS)-O-EC-1.1.1.-1.1.4. (7.1; 7.8; 7.15; 7.22; 7.29; 7.36) sînt cu precădere agenți de udare. Dintre aceștia se remarcă prin excelență capacitate de udare - etalare structurile de tip anionic - cationic, LM(CS)-O-PC⁻HLM-(EO)₃-EP⁺ (4.71; 4.78). Deoarece spumează considerabil, dar au capacitate redusă de solubilizare micelară, la temperaturi inferioare, structurile LM(CS)-O-PC⁻Na⁺ (4.1; 4.8) au aplicații de spălare peste 80°. Compușii 7.1; 7.8; 7.15; 7.22; sînt catalizatori de transfer interfazic și egalizatori în flotele de vopsire cu coloranți cationici (substantivitate limitată) au slabe proprietăți antistatizante (hidrofilie și capacitate de polarizabilitate redusă) și sînt sensibile la duritatea apei. Structurile LM(CS)-(EO)_n-PD (2.2-2.4; 2.9-2.11), LM(CS)-(EO)_n-PC⁻Na⁺ (4.2-4.4; 4.9-4.11) se caracterizează printr-o mai mică putere de udare-etalare (datorită reducerii activității la interfață), spumare și solubilitate redusă. Activitatea de antistatizare (conferită de hidrofilia și capacitatea de polarizabilitate), de spălare și rezistență la duritatea flotelor îi recomandă cu efecte maxime în formulări de auxiliari textili. Deplasarea grupei polare hidrofile spre centrul catenei hidrocarbonate în compușii LM(CS)-(EO)_n-EC-

-1.1.4-1.1.12 (7,2-7.4; 7.9-7.12; 7.16-7.18; 7.23-7.25; 7.30-7.32; 7.37-7.39) îi recomandă ca buni agenți de udare - etalare. Produsele LM(CS)-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.16, (7.5-7.7; 7.12-7.14; 7.19-7.21; 7.26-7.28; 7.33-7.35; 7.40-7.42; 7.47-7.49; 7.54-7.56; 7.61-7.63; 7.68-7.70; 7.75-7.77; 7.82-7.84; 7.89-7.91; 7.96-7.98), LM(CS)-(EO)_n-PC⁻HMEA⁺, HDEA⁺, HTEA⁺ (4.33-4.35; 4.40-4.42; 4.47-4.49; 4.54-4.56; 4.61-4.63; 4.68-4.70) se caracterizează prin hidrofiliile ridicate (ușor solubili), capacitate mică de reducere a tensiunii superficiale, polarizabilitate mare și stabilitate ridicată în flote dure. De aceea pot fi utilizați în domenii ca : cataliză de transfer interfazic (inclusiv micelară), flotare, udare - etalare, spălare, antistatizare. Solubilitatea ridicată a săpunurilor înalt polietoxilate la temperatura camerei îi recomandă în rețetele de spălare la rece alături de alte clase de AAS, pe care îi solubilizează.

β-alchil-polietilenoxi(ñ=0-20)propionații de etilamoniu, datorită alcalinității reduse, a efectului limitat de degresare al pielii, al stabilității de spumare au fost utilizați (fără omologare) în rețete clasice de șampo-nuri sau spumânți de baie.

In general produsele neionice - cationice studiate asigură materialului textil tratat un tușeu plăcut, nu încrustează, nu modifică rezistența chimică, gradul de alb și au o substantivitate limitată, conferind astfel persistență efectului scontat.

CAP. IV. PARTE EXPERIMENTALA

IV.1. Materii prime

Materiile prime care s-au folosit la prepararea compușilor neionici - cationici, au fost procurate din comerț, purificate și caracterizate pe măsura necesităților /13, 15-18/. Principalele lor caracteristici fizico - chimice sînt redate în tabelele IV.1. ; IV.2. ; IV.3. ; IV.4.

IV.2. Sinteza produșilor necesari pentru determinări cinetice

IV.2.1. Alcoolii laurici cu grad de polietoxilare omogen, simbol L-(EO)_n-H, (10.1-10.5)

Alcoolii superiori polietoxilați cu număr finit și strict determinat de grupe etilenoxid sînt mai puțin descriși în literatură /96-99/. Deoarece influența catenei polioxi-etilenice asupra vitezei de cianoetilare nu poate fi studiată adecvat, decît pe produși cu grade de polietoxilare cunoscute exact (omogene), ei s-au obținut din alcool lauric pur după schema generală de reacție (figura IV.1.).

Prepararea polietilenglicolilor omogeni monosodici

simbol PEG-n-Na , (8.1-8.4) /100/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, at-

OBTINEREA CATENEI POLIOXIETILENICE
OMOGENE

OBTINEREA ALCOOLULUI LAURIC
POLIETOXILAT OMOGEN

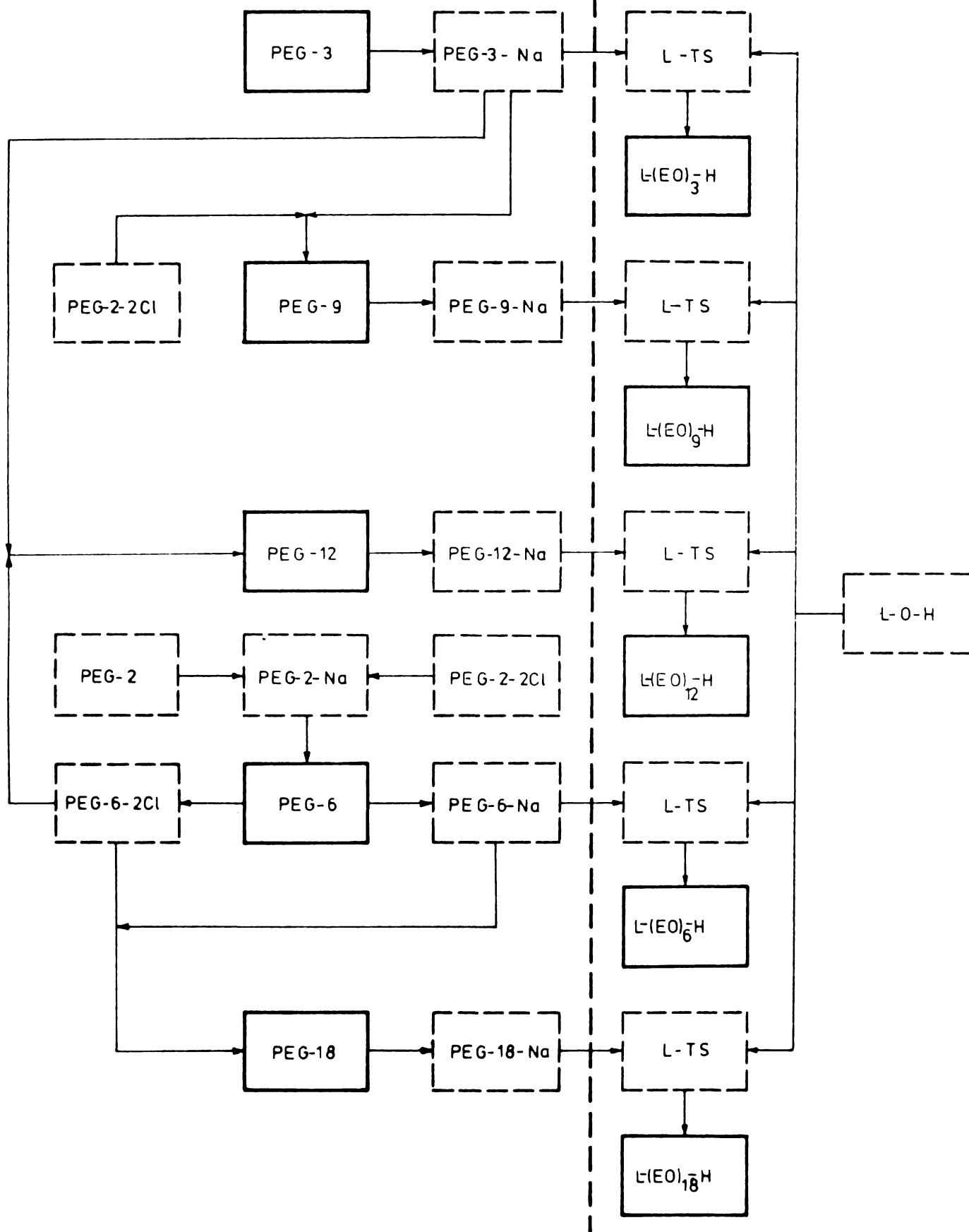


Fig 1Y.1. Schema de obținere a alcoolului lauric polietoxilat omogen n=3,6,9,12,18

Tabelul IV.1. Principalele caracteristici fizico - chimice ale alcoolilor superiori omogeni,
simbol R-O-H

Nr. crt.	Catenă hidrocarbonată	Simbol	Aspect	Conținut în para- fine	Conținut în alde- hide su- perioare care	Indice de sa- ponifi- cate	Indice de ne- de soli- dificare	Interval	Densitate (g/l)	Tempera- tură
				(%)	(%)		(°C)			
1.	Alcool n-decilig		fluid incolor							
2.	Alcool n-dodecilig (lauric)	L	fluid incolor	0,1	0,1	-	23,7-24	0,83/35		
3.	Alcool n-tetradecilig (miristic)	M	solid incolor	0,2	-	0,2	37,4-38	0,82/40		
4.	Alcool n-hexadecilig (cetilig)	C	solid incolor	0,2	0,1	0,2	38,8/49,5	0,81/60		
5.	Alcool n-octadecilig (stearic)	S	solid incolor	0,2	0,1	0,2	57,4-57,7	0,81/60		

Tabelul IV.2. PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE ALCOOLILOR SUPERIORI (AMESTEC DE OMOLOGI) SI ALE ALCOOLILOR SUPERIORI POLIETOXILATI, SIMBOL R-(EO)_n-H

NR	Denumirea produsului	Catena hidrocarbonata	Simbol	Aspect	Caracteristici fizico-chimice		indice de refractie (n _D (20°C))	Distributie catena hidrocarbonata (%)				Caracteristici fizico-chimice						
					Densitate (g/cm ³)/temp (°C)	Interval de solidificare (°C)		Punct de tulburare (°C)	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	Indice de hidroxil	Continut in oxid de etilena (EO%)	Continut in polietoxilati (EO%)	Alcoolii superiori (%)
1	Alcool lauric/miristic	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-O-H	fluid incolor	0.830/25	33-35	-	1,4428	-	70	30	-	-	-	-	-	98,55	-
2	Alcool cetilic/stearic	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-O-H	solid ceros incolor	0.816/60	-	-	1,4408	-	-	70	30	-	-	-	-	99,24	-
3	Alcool lauric/miristic polietoxilat (n=3)	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-(EO) ₃ -H	fluid incolor	0.891/70	-	-	1,4447	-	70	30	-	-	-	180,41	42,52	15,35	84,22
4	Alcool cetilic/stearic polietoxilat (n=3)	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-(EO) ₃ -H	solid incolor	0.916/70	-	-	1,4418	-	-	70	30	-	-	152,83	36,02	17,22	82,78
5	Alcool lauric/miristic polietoxilat (n=6)	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-(EO) ₆ -H	fluid viscos incolor	0.933/70	20-23	46-50	1,4494	-	70	30	-	-	-	126,58	59,67	10,86	88,36
6	Alcool cetilic/stearic polietoxilat (n=6)	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-(EO) ₆ -H	solid ceros incolor	0.947/70	24-26	49-55	1,4436	-	-	70	30	-	-	112,35	52,97	14,12	85,15
7	Alcool lauric/miristic polietoxilat (n=9)	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-(EO) ₉ -H	pasta incolora	0.943/70	26-28	58-67	1,4525	-	70	30	-	-	-	97,49	68,94	6,59	92,45
8	Alcool cetilic/stearic polietoxilat (n=9)	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-(EO) ₉ -H	solid ceros incolor	0.961/70	29-31	66-75	1,4464	-	-	70	30	-	-	88,83	62,84	9,48	89,63
9	Alcool lauric/miristic polietoxilat (n=12)	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-(EO) ₁₂ -H	solid ceros incolor	0.966/70	31-34	87-96	1,4544	-	70	30	-	-	-	79,27	74,74	1,28	97,48
10	Alcool cetilic/stearic polietoxilat (n=12)	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-(EO) ₁₂ -H	solid ceros incolor	0.971/70	35-36	94-103	1,4473	-	-	70	30	-	-	73,45	69,25	5,55	93,47
11	Alcool lauric/miristic polietoxilat (n=16)	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-(EO) ₁₆ -H	solid ceros incolor	0.975/70	36-38	>100	1,4470	-	70	30	-	-	-	63,46	79,78	-	98,52
12	Alcool cetilic/stearic polietoxilat (n=16)	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-(EO) ₁₆ -H	solid ceros incolor	0.989/70	37-39	>100	1,4488	-	-	70	30	-	-	59,68	75,02	2,10	96,51
13	Alcool lauric/miristic polietoxilat (n=20)	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉	LM-(EO) ₂₀ -H	solid ceros incolor	0.984/70	38-40	>100	1,4499	-	70	30	-	-	-	52,91	83,14	-	98,11
14	Alcool cetilic/stearic polietoxilat (n=20)	C ₁₆ H ₃₃ /C ₁₈ H ₃₇	CS-(EO) ₂₀ -H	solid ceros incolor	1000/70	40-42	>100	1,4508	-	-	70	30	-	-	50,25	78,96	-	98,23

Tabelul IV.3. Principalele caracteristici fizico - chimice ale acrilonitrilului

Nr. crt.	Caracteristica	Valoarea
1.	Aspect	lichid incolor
2.	Punct de fierbere $\left[\frac{\text{mm col.Hg}}{^{\circ}\text{C}} \right]$	77,3/760 ; 64,7/500 ; 45,5/250 ; 23,6/100 ; 8,7/50
3.	Densitate ($\text{g/cm}^3/^{\circ}\text{C}$)	0,806/20 ; 0,8004/25
4.	Indicele de refracție (la 25 ^o)	1,3888
5.	Vîscozitate (CP/la 25 ^o)	0,34
6.	Solubilitate în apă (%) / temp.	7,2/0 ; 7,4/0 ; 7,9/40
7.	benzen	47/73,3
	Azeotropi tetraclorură de carbon	21/21
	% AN/temp. alcool metilic	39/61,4
	apă	88/71

Tabelul IV.4. Principalele caracteristici ale acrilamidei

Nr. crt.	Caracteristica	Valoarea
1.	Aspect	cristale albe
2.	Punct de topire (^o C)	84,5 ± 0,3
3.	Densitate (g/cm^3 la 30 ^o)	1,122
4.	Solubilitate la 30 ^o g/100 g solvent	
	Acetonă	63,1
	Benzen	0,346
	Cloroform	2,66
	Alcool etilic	86,2
	Acetat de etil	12,6
	n-Heptan	0,0068
	Alcool metilic	155
	Apă	

mosferă inertă, se dizolvă în cca. 70 cm³ alcool metilic absolut, precum 19,78 g (0,86 at.g) sodiu, liber de oxizi, apoi precum 130,8 g (0,86 moli) trietilenglicol, simbol PEG-3, se încălzește la 40 - 45^o cca. 1,5 ore, după care alcoolul metilic se îndepărtează prin distilare (cca. 20 mm col.Hg). Conținutul în trietilenglicol monosodic purificat prin cristalizări repetate /68/, se determină prin titrare acid - bază. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sînt cuprinse în intervalul 50 - 70 %. Procedînd similar s-au preparat

polietilenglicoli omogeni monosodici (n=2; 6; 9; 12; 18).

Prepararea hexaoxietilenglicolului omogen, simbol PEG-6,
(9.1) /100/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, atmosferă inertă, se introduc 508 g (4 moli) dietilenglicolat monosodic, apoi precaut 3,4 - 6 g (2,2 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan, se încălzește la 90 - 95° (cca. 72 ore), amestecul de reacție se neutralizează cu cca. 27 cm³ soluție alcoolică NaOH 30 %. Produsul de reacție, ce conține hexaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă /114, 17/. Principalele caracteristici ale PEG-6 sînt redată în tabelul IV.5. Randamentul față de dietilenglicolul introdus sînt cuprinse între 50 - 60 %.

Tabelul IV.5. Principalele caracteristici ale polietilenglicolilor omogeni (n=3,6,9,12,18), simbol PEG-n. (9.1-9.4)

Nr. crt.	Simbol	Număr produs	Conținut în oxid ¹⁾ de etilenă (%)		Indice de hidroxil		Indice de refracție (n _D ⁴⁰)	
			Experim- ental	Calcu- lat	Experim- ental	Calcu- lat	Experim- ental	Litera- tură/68/
1.	PEG-3	-	87,204	88,000	370,294	373,330	-	-
2.	PEG-6	9.1	92,480	93,617	196,168	198,501	1,4523	1,4520
3.	PEG-9	9.2	94,772	95,650	130,024	135,265	1,4593	1,4591
4.	PEG-12	9.3	95,886	96,703	101,698	102,564	1,4606	1,4608
5.	PEG-18	9.4	97,080	97,770	68,639	69,135	1,4626	1,4628

1) determinat prin scindare cu acid iodhidric

Prepararea nonaoxietilenglicolului omogen, simbol PEG-9,
(9.2) /100/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent atmosferă inertă, se introduc precaut la 110 - 130°, în decurs de 2 ore, 107,3 g (0,62 moli) sare monosodică a trietilenglicolului, 43,7 g (0,306 moli) 1,8-diclor-3,6-dioxa-octan, se încălzesc cca. 5 ore la 150° pînă la reacția negativă la fenolftaleină. Nonaoxaetilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă /114, 17/. Principalele caracteristici chimice și fizico - chimice ale PEG-9 sînt redată în tabelul IV.5. Randamentele față de trietilenglicolul introdus în reacție sînt cuprinse între 50 - 55 %.

Prepararea dodecaoxietilenglicolului omogen, simbol PEG-12,
(9.3) /100/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie

de picurare, refrigerent, atmosferă inertă, se introduc 107,88 g (0,62 moli) sare monosodică a trietilenglicolului, se adaugă precaut la 130 - 135°, 73,13g (0,23 moli) 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan, simbol PEG-6-2Cl (14), amestecul de reacție se încălzește la 170 - 180°, timp de 5 - 6 ore, pînă la reacție negativă față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecaoxaetilenglicolul omogen, (9.3), se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă /68/. Principalele caracteristici chimice și fizico - chimice sînt redată în tabelul IV.5. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sînt cuprinse între 55 - 63 %.

Prepararea octadecaoxaetilenglicolului omogen, simbol PEG-18,
(9.4) /100/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă, se introduc 197,78 g (0,62 moli) sare monosodică a hexaoxaetilenglicolului omogen (9.1), apoi precaut (cca. 2 ore) la 130 - 145°, 97,6 g (0,306 moli) PEG-6-2Cl (14.). Amestecul se încălzește la 175 - 180° timp de 5 - 6 ore pînă la reacția neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție ce conține octadecaoxaetilenglicolul omogen, se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă /68/. Principalele caracteristici sînt redată în tabelul IV.5. Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen este cuprins între 50 - 54 %.

Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15)-pentaoxa-heptadecan), simbol PEG-6-2Cl (14.)

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, se dizolvă 35 g (0,124 moli) hexaoxaetilenglicol omogen, simbol PEG-6, (9.1), în cca. 300 cm³ piridină anhidră, se adaugă sub agitare la 40 - 50° precaut (în decurs de cca. 15 minute) 31,78 g (2,67 moli) clorură de tionil. Temperatura se menține la 75 - 80° 30 minute, apoi se răcește la 20 - 25°. Produsul de reacție de culoare galben - brună se purifică prin extracții repetate în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu /21 : M82/ apoi prin distilare în vid înaintat. Frațiunea colectată la 100°/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de etilenă de 66,88 % (calculat 68,96 %), temperatură de fierbere 169 - 170°/0,1 mm (literatură 168 - 169°/0,1 mm) și temperatură de solidificare (-12,4°), literatură (-12,4°). Randamentul față de hexaoxaetilenglicol este de 60 - 65 %.

Prepararea tosilatului de lauril, prin cataliză de transfer interfazic, simbol L-TS, (15.) /101/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă, se introduc în cca. 50 cm³ toluen, la temperatura camerei, 18,6 g (0,1 moli) alcool lauric pur, 15 cm³ so-

luție toluenică 0,33 m a LM-O-EC-1.1.1. (7.1), 18,66 cm³ soluție apoasă NaOH 30 %, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38 % clorură de tosil. Amestecul de reacție se menține sub agitare la 30 - 35^o, timp de 5 - 6 ore. Reacția se consideră terminată când mirosul de clorură de tosil dispare. Tosilatul de lauril purificat, prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol s-a caracterizat prin indicele de esterificare 165 mg KOH/g (calculat 164,7 mg KOH/g) și banda de absorbție în infraroșu, de la 1140 - 1150 cm⁻¹ (SOOR). Valorile obținute corespund datelor din literatură.

Prepararea alcoolului lauric polietoxilat omogen, simbol
L-(EO)₃-H (10.1)

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă, se dizolvă 37,4 g (0,11 moli) tosilat de lauril (15.), în cca. 100 cm³ toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 17,4 g (0,1 moli) sare monosodică a trietilenglicolului omogen în 50 cm³ toluen anhidru, se încălzește la reflux timp de 5 - 6 ore (pînă la reacție neutră față de fenolftaleină) și se îndepărtează pe baie toluenul (18 - 25^o/10 - 20 mm col. Hg). Rezultă un produs consistent, fluid, de culoare slab gălbuie, din care se distilă (10⁻² - 10⁻³ mm col. Hg) alcoolul lauric polietoxilat omogen. Principalele caracteristici chimice și fizico - chimice sînt redată în tabelul IV.6. Randamentul față de alcoolul lauric este cuprins între 52 - 58 %. Procedînd similar s-au preparat alcooli laurici polietoxilați omogeni (n=6, 9, 12, 18), caracterizați în tabelul IV.6.

IV.2.2. Prepararea polietilenglicolilor omogeni (n=3,6,9,12,18)
dicianoetilați, simbol GLIM-n-PN (13.1-13.5) /117/

Intr-un vas de reacție, termostatat la 30^o, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, atmosferă inertă se introduc 200 cm³ soluție toluenică 2,5 m polietilenglicol omogen (n=6,9,12,18) (9.1-9.4), se adaugă cantitatea convenabilă de catalizator bazic (metoxid de sodiu), astfel ca alcalinitatea mediului de reacție să fie cuprinsă în intervalul 5 - 6 x 10⁻³ mol/l, se suspendă 0,0025 moli FeSO₄ anhidru fin divizat, și se adaugă precaut, (în decurs de 30 - 60 minute), 1,1 moli acrilonitril, astfel ca temperatura să nu depășească 32 - 35^o (la nevoie vasul de reacție se scoate din baia termostatului și se răcește convenabil). După 2 ore de perfectare a reacției în aceste condiții, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 5 cm³ soluție CH₃COOH 5 % și se filtrează la cald sărurile precipitate. Reziduul fluid, consistent de culoare slab gălbuie, se purifică la nevoie prin extracții repetate în sistemul tetracloretilenă/soluție saturată NaCl, de urmele de oligomeri ai acrilonitrilului. Principalele caracteristici fizico - chimice ale polietilenglicolilor omogeni (n=3,6,9,12,18) dicianoetilați sînt redată în tabelul IV.7. Randamentele față de polietilenglicolii omogeni sînt cuprinse în intervalul 90 - 97 %.

Tabelul IV.6. Principalele caracteristici chimice și fizico - chimice ale alcoolilor laurici polietoxilați omogeni (n = 3, 6, 9, 12, 18), simbol L-(EO)_n-H (10.1-10.5)

Nr. crt	Simbol	Număr produs	Punct de fierbere (°C/mm Hg)		Densitate (d ₄ ⁵⁰)		Indice de refracție (n _D ⁵⁰)		Punct de congelare		Conținut în oxid de etilenă		Indice de hidroxil	
			Exp.	Lit./33/	Exp.	Lit./33/	Exp.	Lit./33/	Exp.	Lit./33/	Exp.	Lit./33/	Exp.	Lit./33/
1.	L-(EO) ₃ -H	10.1	235/12	234/12	0,901(50)	0,908	1,4390	1,4391	-	-	2,88	3,00	188,31	186,046
2.	L-(EO) ₆ -H	10.2	194/0,01	195/0,01	0,951(50)	0,955	1,4441	1,4446	50,8	51,6	6,09	6,00	128,691	129,330
3.	L-(EO) ₉ -H	10.3	247/0,01	247/0,01	0,983(50)	0,985	1,4478	1,4480	86,5	87,8	8,92	9,00	99,782	99,115
4.	L-(EO) ₁₂ H	10.4	281/0,01	280/0,01	0,998(50)	1,006	1,4500	1,4505	103,5	100,0	12,19	12,00	81,358	80,944
5.	L-(EO) ₁₈ H	10.5	200/0,002	-	1,147	-	1,4651	-	-	-	18,07	-	59,143	-

Tabelul IV.7. Principalele caracteristici ale polietilenglicolilor omogeni (n=3,6,9,12,18) dicianoetilați, simbol GLIM-m-PN (13.1-13.5)

Nr. crt.	Simbol	Număr produs	Conținut în oxid de etilenă (%)		Conținut în azot (%)	
			Determinat	Calculat	Determinat	Calculat
1.	GLIM-3-PN	13.1	50,829	51,56	10,778	0,937
2.	GLIM-6-PN	13.2	67,459	68,04	7,154	7,216
3.	GLIM-9-PN	13.3	75,679	76,15	5,350	5,384
4.	GLIM-12-PN	13.4	79,375	80,98	4,210	4,294
5.	GLIM-18-PN	13.5	85,499	86,46	3,022	3,056

IV.2.3. Determinări cinetice la prepararea β -lauril-poli-etilenoxi (n=0-20)propionitrililor omogeni, simbol L-(EO)_n-PN, (12.1-12.6) /90/

Instalația pentru determinarea parametrilor cinetici (prepararea β -lauril-poli-etilenoxi(n=0-20)propionitrililor omogeni, redată în figura IV.2. ; IV.3., se compune din trei părți : a) instalația de purificare a gazului inert purtător (N₂) ; b) dispozitivul pentru măsurători cinetice, cu anexe ; c) instalația pentru prepararea catalizatorilor bazici (alcoxizi superiori (C₁₂)).

Descrierea instalației

Gazul inert (azotul) străbate vasul de spălare (2) umplut cu soluție alcalină de pirogalol 35 %, vasul de spălare (3) cu NaOH 30 %, vasul de uscare și decarbonatare (4) cu granule de NaOH, vasul de uscare preliminară cu silica-gel (5) și finală cu P₂O₅ (6). După ce străbate vasul tampon (7), prevăzut cu un strat de silicagel indicator, azotul purificat, străbate vasul pentru determinare cinetică (19), iar apoi ansamblul de vase (8 - 10) și ventilul de contracpresiune, pentru a preveni pătrunderea în contracurent a aerului în vasul (19), din cauza căderilor accidentale de presiune pe instalație.

Debitul gazului măsurat cu ajutorul manometrului cu "bulă" (11) montat după vasul de barbotare (10), este cuprins în intervalul 5 - 5,5 l/oră. Azotul pătrunde apoi în dispozitivul pentru măsurători cinetice (19), compus dintr-un balon de sticlă de construcție specială, prevăzut cu agitare mecanică tip KPG (13), atmosferă inertă, orificiu pentru introducerea reactantului hidroxilic, a catalizatorilor bazici și de transfer de fază (12), orificiu cu Torion 14, pentru introducerea fiolei cu acrilonitril, și prelevarea de probe în timpul reacției. Ansamblul, montat pe stativul (18), este termostatat (17) în baia (16). După purjarea dispozitivului, azotul pătrunde prin priza (2) în instalația pentru prepararea catalizatorilor bazici (alcoxizi superiori (C₁₂)), (figura IV.3.) alcătuită din vasul de reacție (1) prevăzut cu exicator Soxhlet

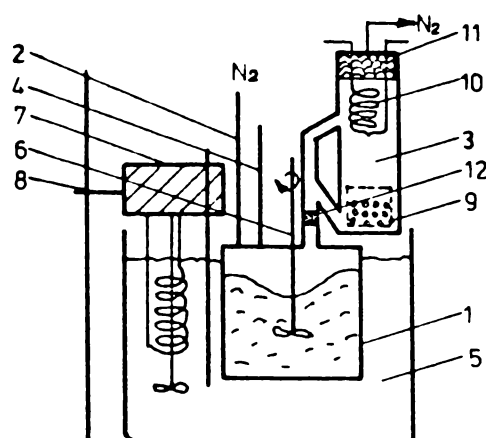


Fig. IV.2. Schema instalației pentru prepararea alcoxizilor alcalini superiori

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1- Vas reacție | 6- Agitator |
| 2- Azot uscat | 7- Termostat de imersie |
| 3- Extractor | 8- Stativ |
| 4- Orificiu pentru introducerea alcoolilor superiori sau a alcoolilor superiori polietoxilați omogeni și prelevare de probe. | 9- Nacela cu sodiu metallic |
| | 10- Refrigerent Friedrich |
| | 11- Turn de uscare cu clorură de calciu |
| | 12- Dop vata de sticla |

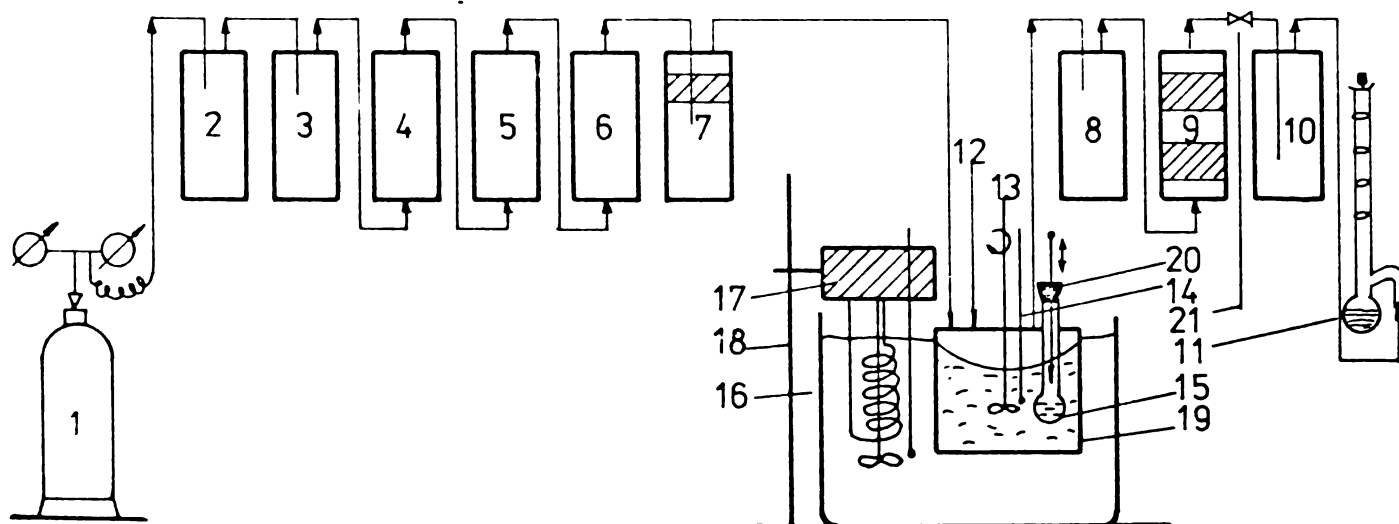
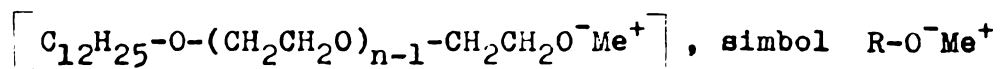


Fig. IV.3. Schema instalației pentru determinarea parametrilor cinetici în reacția de cianoetilare a alcoolilor superiori și alcoolilor laurici polietoxilați omogeni

- | | | |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1- Butelie cu azot | 7,8- Vase tampon | 14- Termometru cu mercur |
| 2- Vas de spălare cu soluție alcalină de pirogalol 35% | 9- Vas de uscare cu silicagel și NaOH granule | 15- Fiolă cu acrilonitril monomer |
| 3- Vas de spălare cu soluție NaOH 30% | 10- Vas de barbotare cu soluție alcalină de pirogalol 35% | 16- Baie termostată |
| 4- Vas de uscare și decarbonatare cu NaOH granule | 11- Manometru cu „bulă” | 17- Termostat de imersie |
| 5- Vas de uscare cu silicagel | 12- Orificiu introducere alcoolii superiori, alcoolii superiori etoxilat catalizatori | 18- Stativ |
| 6- Vas de uscare cu P_2O_5 | 13- Agitator mecanic | 19- Vas pentru determinări cinetice |
| | | 20- Orificiu pentru prelevarea probelor |
| | | 21- Ventil de contrapresiune. |

(3), orificiu de introducere a alcoolilor superiori sau a alcoolilor superiori polietoxilați omogeni. Ansamblul este montat în baia termostată (5). În extractorul (3) se adaptează nacela (9), cu metal alcalin, iar la partea superioară, refrigerentul (10) și turnul de uscare (11) cu clorură de calciu sicc. În sifonul extractorului se introduce un dop "afînat" de vată de sticlă (12), pentru a împiedica accesul metalului alcalin în vasul de reacție (1).

Prepararea alcoxizilor alcalini superiori (C₁₂)



În vasul de reacție (1) (figura IV.3.), se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 l N₂/oră), 200 cm³ soluție toluenică anhidră 0,1 m a alcoolului lauric sau alcoolului lauric polietoxilat omogen, iar în nacela (9) a extractorului se cântăresc 0,25 at.g metal alcalin liber de oxizi. Se închide sifonul cu un dop "afînat" de vată de sticlă, se montează restul instalației și se încălzește precaut timp de 2 - 3 ore la reflux, când se obține soluția toluenică a alcoxidului alcalin superior (C₁₂), a cărei concentrație se determină prin titrare acid - bază cu H₂SO₄ 0,01 n.

Soluția toluenică se păstrează sub atmosferă inertă la 30 - 90°, deoarece solubilitatea alcoxizilor alcalini superiori în toluen este redusă (soluția devine opalescentă sub 20°). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită, la nevoie sub încălzire ușoară.

Prepararea β-alchil-poli(etilenoxi)(n=3,6,9,12,18)

propionitrililor omogeni, simbol R-O-PN, (11.1-11.4),

simbol L-(EO)_n-PN (12.1-12.6) /67/

În vasul pentru determinări cinetice (19), (figura IV.2.), termostatat la temperatură convenabilă (10 - 60° funcție de substratul hidroxilic folosit și de parametrii cinetico - termodinamici determinați), se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 l N₂/oră), 200 cm³ soluție toluenică anhidră 0,1 m alcool superior (C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈) sau alcool lauric (C₁₂) polietoxilat omogen (8.1-8.5) se adaugă cantitatea necesară de catalizator bazic (alcalinitatea mediului, cuprinsă în intervalul 5 - 6 x 10⁻³ mol/l), se introduce fiola (15) în care s-a cântărit cu precizie analitică cantitatea necesară de monomer acrilic (raportul molar AN/R-(EO)_n-H este cuprins între 1/10 - 10/1), se termostatează 20 - 30 minute, se verifică alcalinitatea mediului de reacție prin prelevarea de probe de cca. 10 cm³ soluție toluenică și se sparge fiola (15) cu ajutorul vârfului metalic adaptat în dop.

Probe de 5 - 10 cm³ soluție toluenică se prelevează la intervale de timp necesară (prima probă după 30 secunde, apoi la intervale de 30 - 60 secunde la început, și la intervale de 1 - 5 minute către sfârșit), pînă ce cantitatea de monomer determinată analitic /91/ scade cu mai puțin de 5 % din valoarea precedentă. Principalele caracteristici ale β-alchil (C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈)oxi-propionitrililor omogeni și ale β-lauril-poli(etilenoxi)(n=3,6,9,12,18)

omogeni, sînt redade în tabelele IV.8.; IV.9;

Tabelul IV.8. Principalele caracteristici ale β -alchil(C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18})oxi-propionitrililor omogeni, simbol R-O-PN, (15.1-15.4)

Nr. ort	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Catena hidro-carbonată	Conținut în azot (%)		Temperatură de fierbere ($^{\circ}$ C/mm col. Hg)	
					Determinat	Calculat	Determinat	Literatură /182/
1.	β -decil-oxi-propionitril	D-O-PN	15.1	$C_{10}H_{21}$	6,628	6,635	123-124/1	122-126/1
2.	β -miristil-oxi-propionitril	M-O-PN	15.2	$C_{14}H_{29}$	5,240	5,243	163-164/1	163,5-164,5/1
3.	β -cetil-oxi-propionitril	C-O-PN	15.3	$C_{16}H_{33}$	4,740	4,746	186-187/1	185-190/1
4.	β -stearil-oxi-propionitril	S-O-PN	15.4	$C_{18}H_{37}$	4,330	4,334	190-191/1	-

- Dependența vitezei de reacție de concentrația catalizatorului bazic. Se procedează identic cu deosebirea că alcalinitatea mediului de reacție variază în intervalul $2 - 10 \times 10^{-3}$ mol/l. La concentrații cuprinse între $6 - 10 \times 10^{-3}$ mol/l intervalul de prelevare a probelor este de 30 secunde, maxim 1 minut.

- Dependența vitezei de reacție de raportul molar AN/R-(EO)_n-H. Se procedează identic cu deosebirea că concentrația de monomer acrilic este cuprinsă în intervalul 1/10 - 10/1. La concentrații mari ale monomerului acrilic (raport molar AN/R-(EO)_n-H în intervalul 5/1 - 10/1) intervalul de prelevare al probelor este cuprins între 1 - 10 minute.

- Dependența vitezei de cianoetilare de natura cationului alcalin. Se procedează identic cu deosebirea că se folosesc catalizatori bazici cu cationi alcalini din seria Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺.

IV.3. Sinteza intermediarilor și a agenților activi de suprafață cationici, folosind produse tehnice

IV.3.1. Prepararea β -alchil-poli(etilenoxi)(n=0)propionitrililor, simbol R-O-PN (1.1; 1.8) /67/

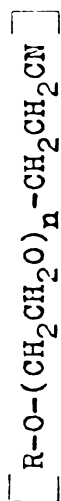
Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, atmosferă inertă, la temperatură convenabilă (30 - 35 $^{\circ}$ pentru fracțiunea C_{12} - C_{14} ; 50 - 55 $^{\circ}$ pentru fracțiunea C_{16} - C_{18}), se introduce 0,1 moli alcool superior (tabelul IV.2.), se adaugă 0,025 moli catalizator bazic

Tabelul IV.9. Principalele caracteristici ale β -lauril-poli(etilenoxi)(n=0,3,6,9,12,18)propionitrililor omogeni (12.1-12.6)



Nr. crt	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Conținut în oxid de etilenă		Conținut în azot		Temperatura de fierbere
				Gasit	Calculat (%)	Gasit	Calculat (%)	
1.	β -lauril-oxi-propionitril	L-O-PN	12.1	-	5,856	5,857	153-156/6	154-158/4
2.	β -lauril-poli(etilenoxi)(n=3)propionitril	L-(EO) ₃ -PN	12.2	35,571	35,580	3,772	160-164/5	-
3.	β -lauril-poli(etilenoxi)(n=6)propionitril	L-(EO) ₆ -PN	12.3	52,482	52,485	2,7828	168-171/5	-
4.	β -lauril-poli(etilenoxi)(n=9)propionitril	L-(EO) ₉ -PN	12.4	62,359	62,362	2,2038	178-182/6	-
5.	β -lauril-poli(etilenoxi)(n=12)propionitril	L-(EO) ₁₂ -PN	12.5	68,832	68,839	1,8248	190-194/6	-
6.	β -lauril-poli(etilenoxi)(n=18)propionitril	L-(EO) ₁₈ -PN	12.6	76,813	76,818	1,358	197-203/6	-

Tabelul IV.10. Principalele caracteristici ale β -alchil-poli(etilenoxi)-propionitrililor (1.1-1.14)



Nr. crt.	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Conținut în azot		Calculat	Calculat
				(%)	(%)		
1.	β -lauril/miristol(7/3)oxi-propionitril	LM-O-PN	1.1	5,577	5,659	-	-
2.	β -cetil/stearil(7/3)oxi-propionitril	CS-O-PN	1.8	4,569	4,614	-	-
3.	β -lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =3)propionitril	LM-(EO) ₃ -PN	1.2	3,658	3,690	34,493	34,792
4.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =3)propionitril	CS-(EO) ₃ -PN	1.9	3,193	3,215	30,112	30,317
5.	β -lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =6)propionitril	LM-(EO) ₆ -PN	1.3	2,727	2,737	51,434	51,623
6.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =6)propionitril	CS-(EO) ₆ -PN	1.10	2,434	2,467	45,362	46,528
7.	β -lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =9)propionitril	LM-(EO) ₉ -PN	1.4	2,147	2,176	60,746	61,548
8.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =9)propionitril	CS-(EO) ₉ -PN	1.11	1,980	2,502	55,996	56,620
9.	β -lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =12)propionitril	LM-(EO) ₁₂ -PN	1.5	1,783	1,805	67,279	68,094
10.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =12)propionitril	CS-(EO) ₁₂ -PN	1.12	1,658	1,684	62,530	63,507
11.	β -lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =16)propionitril	LM-(EO) ₁₆ -PN	1.6	1,455	1,471	73,193	73,996
12.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =16)propionitril	CS-(EO) ₁₆ -PN	1.13	1,380	1,389	65,435	69,880
13.	β -lauril/miristol(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =20)propionitril	LM-(EO) ₂₀ -PN	1.7	1,233	1,242	77,497	78,555
14.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(\bar{n} =20)propionitril	CS-(EO) ₂₀ -PN	1.14	1,174	1,183	73,756	74,362

($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) și se suspendă apoi 0,0025 moli FeSO_4 anhidru divizat. Se adaugă precăut 5,83 g (0,11 moli) acrilonitril astfel ca temperatura amestecului de reacție să nu depășească valoarea prescrisă, în decurs de 30 - 45 minute (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă - gheață). Se lasă încă 2 ore pentru perfectarea reacției în aceleași condiții, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 cm^3 soluție CH_3COOH 5 %, se filtrează la cald sărurile precipitate ; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai acrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Principalele caracteristici fizico - chimice ale β -alchil-oxi-propionitrililor sînt redată în tabelul IV.10. Randamentele față de alcool sînt practic cantitative.

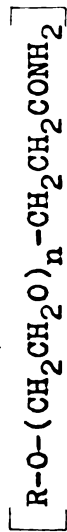
Prepararea β -alchil-poli(etilenoxi)(n=3-20)propionitrililor,
simbol R-(EO)_n-PN, (1.2-1.7) /67/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă la temperatură convenabilă (30 - 35° pentru fracțiunea C₁₂-C₁₄ ; 50 - 55° pentru fracțiunea C₁₆-C₁₈), se introduc 0,1 moli alcool superior polietoxilat. (tabelul IV.2.), purificat, 0,0025 moli catalizator bazic ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$), se suspendă 0,0025 moli (0,38 g) FeSO_4 anhidru fin divizat și se adaugă precăut sub agitare, în decurs de 30 - 45 minute 5,83 g (0,11 moli) acrilonitril, astfel ca temperatura amestecului să nu depășească valoarea prescrisă (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie de apă - gheață). Se lasă în aceleași condiții, 2 ore pentru perfectare, se neutralizează catalizatorul cu cca. 4,8 cm^3 soluție CH_3COOH 5 %, se filtrează la cald sărurile precipitate ; reziduul fluid de culoare slab gălbuie, la nevoie se purifică de oligomerii acrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Principalele caracteristici ale β -alchil-poli(etilenoxi)propionitrililor sînt redată în tabelul IV.10. Randamentele față de alcoolul superior polietoxilat sînt practic cantitative.

IV.3.2. Obținerea amidelor prin hidroliza parțială a β -alchil-poli(etilenoxi)propionitrililor, simbol R-O-PD (2.1-2.8),
simbol R-(EO)_n-PD, (2.2-2.7; 2.9-2.14) /86/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru și atmosferă inertă, după caz, se suspendă sau se dizolvă 0,1 moli β -alchil-poli(etilenoxi)propionitril în cca. 100 cm^3 benzen, se adaugă 0,0025 moli clorură de N,N,N-trimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilamoniu (CTF) (7.1), 0,2 moli acid sulfuric solubil (50 %) la temperatură cuprinsă între 5 - 15°. Amestecul de reacție obținut, se menține în aceste condiții 2 ore, după care se neutralizează cu cca. 17 cm^3 de NaOH 40 %, se îndepărtează în vid (cca. 10 mm col. Hg) solventul, iar β -alchil-poli(etilenoxi)propionamida, se purifică de sărurile anorganice, prin extracții alcoolice repetate /20: D1681-59T; 21: MBl; 115/ și eluare pe schimbători de ioni /18/. Principalele caracteristici ale β -alchil-poli(etilenoxi)propionamidelor obținute sînt redată în tabelul IV.11. Randamen-

Tabelul IV.11. Principalele caracteristici ale β -alohil-poli(etilenoxi)-propionamidelor (2.1-2.14)



Nr. crt.	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Conținut în azot		Calculat	Calculat
				(%)	(%)		
1.	β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionamidă	LM-O-PD	2.1	5,211	5,275	-	-
2.	β -cetil/stearil(7/3)oxi-propionamidă	CS-O-PD	2.8	4,320	4,356	-	-
3.	β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=3$)propionamidă	LM-(EO) ₃ -PD	2.2	3,496	3,522	32,968	33,216
4.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=3$)propionamidă	CS-(EO) ₃ -PD	2.9	3,029	3,087	28,572	29,113
5.	β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=6$)propionamidă	LM-(EO) ₆ -PD	2.3	2,628	2,644	49,525	49,867
6.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=6$)propionamidă	CS-(EO) ₆ -PD	2.10	2,371	2,391	44,775	45,097
7.	β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=9$)propionamidă	LM-(EO) ₉ -PD	2.4	2,102	2,116	59,475	59,873
8.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=9$)propionamidă	CS-(EO) ₉ -PD	2.11	1,929	1,951	54,578	55,199
9.	β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=12$)propionamidă	LM-(EO) ₁₂ -PD	2.5	1,745	1,764	65,837	66,549
10.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=12$)propionamidă	CS-(EO) ₁₂ -PD	2.12	1,636	1,648	61,698	62,161
11.	β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=16$)propionamidă	LM-(EO) ₁₆ -PD	2.6	1,436	1,444	72,246	72,622
12.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=16$)propionamidă	CS-(EO) ₁₆ -PD	2.13	1,358	1,365	68,331	68,656
13.	β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=20$)propionamidă	LM-(EO) ₂₀ -PD	2.7	1,212	1,222	76,201	76,829
14.	β -cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=20$)propionamidă	CS-(EO) ₂₀ -PD	2.14	1,160	1,165	72,964	73,248

tele de hidroliză raportate la nitril sînt cuprinse între 80 - 95 % /128/.

IV.3.3. Sinteza directă a β -alchil-poli(etilenoxi)-propionamidelor, prin adîtia alcoolilor superiori și a alcoolilor superiori polietoxilați la acrilamidă /114, 137/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru și atmosferă inertă, se dizolvă 0,1 moli alcool superior sau alcool superior polietoxilat și 0,004 moli catalizator bazic ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) în cca. 50 cm^3 N,N-dimetilformamidă, se încălzesc la 50 - 60° și se adaugă precaut, sub agitare soluția a 7,81 g (0,11 moli) acrilamidă în 50 cm^3 N,N-dimetilformamidă. După 2 - 3 ore de reacție, se îndepărtează sub vid (cca. 10 mm col. Hg) solventul și urmele de acrilamidă care sublimă. Principalele caracteristici ale β -alchil-poli(etilenoxi)-propionamidelor, sînt redade în tabelul IV.11. Randamentele față de alcoolul superior sînt cuprinse între 94 - 96 %.

β -alchil-poli(etilenoxi)-propionamidele preparate, s-au dizolvat în soluții apoase de acid formic și acetic (raport molar HA/R-(EO)_n-PD 1/1) prin încălzire la 40 - 60°, apoi în flote cu concentrația cuprinsă în intervalul 0,5 - 10 g/l s-au folosit pentru evaluarea principalelor proprietăți superficialactive.

IV.3.4. Prepararea acizilor β -alchil-poli(etilenoxi)-propionici, simbol R-O-PC, (3.1; 3.8), simbol R-(EO)_n-PC, (3.2-3.7; 3.9-3.14) /86/

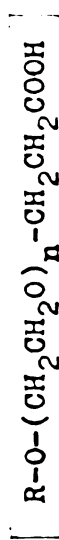
Acizii β -alchil-poli(etilenoxi)-propionici, s-au obținut atît prin hidroliza acidă totală a nitrililor cît și a β -alchil-poli(etilenoxi)-propionamidelor.

Hidroliza totală cu HCl

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare, se introduc 0,1 moli nitrili sau amide, se adaugă precaut, la 60 - 70° (pentru a evita spumarea abundentă sau debordarea masei de reacție), 0,4 moli (14,5 g) acid clorhidric (40 - 42 cm^3 acid clorhidric concentrat) în decurs de 30 - 45 minute. Se perfectează reacția la 90 - 100°, încă o oră, apoi amestecul se neutralizează cu cca. 16 g NaOH divizat (54 cm^3 NaOH 30 % soluția apoasă). Sărurile anorganice precipitate, se filtrează și se îndepărtează sub vid (10 - 20 mm col. Hg) apa din produsul de reacție.

Reziduul fluid, obținut după concentrare, se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă /136, 17/ și apoi eluare peste o coloană umplută cu schimbători de ioni /18/. Puritatea acizilor β -alchil-poli(etilenoxi)-propionici, se verifică prin compararea indicelui de aciditate teoretic cu cel determinat experimental /120, D1980-67/ sau prin separare cromatografică pe strat subțire. Randamentele față de nitrili sau amide sînt cuprinse între 95 - 98 %. Principalele caracteristici sînt redade în tabelul IV.12.

Tabelul IV.12. Principalele caracteristici ale acizilor β -alchil-poli(etilenoxi)-propionici (3.1-3.14)



Nr. crt.	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Conținut în oxid de etilenă (%)	Indice de aciditate	Calcul-	
						Calou-lat	Calou-lat
1.	Acid β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionic	LM-O-PC	3.1	-	208,860	210,210	
2.	Acid β -oetil/stearil(7/3)oxi-propionic	CS-O-PC	3.8	-	172,162	173,697	
3.	Acid β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)(n=3)propionic	LM-(EO) ₃ -PC	3.2	32,957	139,182	140,562	
4.	Acid β -oetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(n=3)propionic	CS-(EO) ₃ -PC	3.9	28,907	122,639	123,239	
5.	Acid β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)(n=6)propionic	LM-(EO) ₆ -PC	3.3	49,515	105,034	105,581	
6.	Acid β -oetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(n=6)propionic	CS-(EO) ₆ -PC	3.10	44,784	94,998	95,497	
7.	Acid β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)(n=9)propionic	LM-(EO) ₉ -PC	3.4	59,552	84,915	84,541	
8.	Acid β -oetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(n=9)propionic	CS-(EO) ₉ -PC	3.11	54,917	77,661	77,951	
9.	Acid β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)(n=12)propionic	LM-(EO) ₁₂ -PC	3.5	66,277	70,294	70,493	
10.	Acid β -oetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(n=12)propionic	CS-(EO) ₁₂ -PC	3.12	61,829	65,576	65,851	
11.	Acid β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)(n=16)propionic	LM-(EO) ₁₆ -PC	3.6	72,241	57,464	57,708	
12.	Acid β -oetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(n=16)propionic	CS-(EO) ₁₆ -PC	3.13	68,372	54,386	54,559	
13.	Acid β -lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)(n=20)propionic	LM-(EO) ₂₀ -PC	3.7	76,359	48,591	48,848	
14.	Acid β -oetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)(n=20)propionic	CS-(EO) ₂₀ -PC	3.14	72,702	46,265	46,573	

Hidroliza totală cu acid paratoluensulfonic, și acid dodecilbenzensulfonic

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent, pîlnie de picurare, se introduc 0,1 moli nitril sau amidă, se adaugă la 60 - 70° 0,4 moli catalizator acid și 2,77 moli (50 cm³) apă. Reacția se perfectează la 90 - 100°, cca. 2 ore, după care amestecul se salefiază cu NaOH fin divizat și se îndepărtează apa sub vid (10 - 20 mm col. Hg). Reziduul obținut, purificat prin extracții alcoolice repetate /21: MBl; 20: D1681-59T/ sau prin eluare pe coloană cu schimbători de ioni /21. M82/ se salefiază total cu baze anorganice sau organice și se determină conținutul β-alchil-poli(etilenoxi)propionaților prin titrare antagonistă cu soluție de AASC /21: MBl₂; MBl₇; MBl₈/. Randamentele față de nitrilii sau amidele introduse, sînt cuprinse între 94 - 98 %.

Hidroliza acidă totală cu HCl a β-alchil-poli(etilenoxi)propionitrililor sau amidelor, în condițiile catalizei prin transfer interfazic /56/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent ascendent, se introduc 0,1 moli nitril sau amidă, 0,001 moli (0,474 g) clorură de N-lauril-β-N,N-dimetil-N-lauril/miristil(7/3)oxi-etilamoniu (CTF) (7.71), apoi cu precauție, la 70 - 80° (pentru a evita spumarea abundentă sau debordarea masei de reacție) 0,2 moli (7,3 g) acid clorhidric (24 - 25 cm³ acid clorhidric concentrat), în decurs de 30 - 45 minute. Se menține încă 30 minute în aceste condiții pentru perfectare, apoi se neutralizează cu cca. 8 g NaOH fin divizat, se filtrează sărurile anorganice precipitate și se îndepărtează sub vid (10 - 20 mm col. Hg) apa. Reziduul fluid ce conține acizii β-alchil-poli(etilenoxi)propionici, se purifică prin eluare pe schimbători de ioni /18/. Randamentele față de nitrilii introduși sînt cantitative.

Prepararea sărurilor alcaline și de amoniu ale acizilor

β-alchil-poli(etilenoxi)propionici, simbol R-O-PC⁻X⁺,
(4.1; 4.8; 4.15; 4.22; 4.29; 4.36; 4.43; 4.50; 4.57; 4.64;
4.71; 4.78), simbol R-(EO)_n-PC⁻Na⁺, (4.2-4.7; 4.9-4.14;
4.16-4.21; 4.23-4.28; 4.30-4.35; 4.37-4.42; 4.44-4.49;
4.51-4.56; 4.58-4.63; 4.65-4.70; 4.72-4.77; 4.79-4.84)
X⁺ = Na ; K ; HMEA ; MDEA ; HTEA ; HLM-(EO)₃-EP ; /134/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, se introduc 0,1 moli acid β-alchil-poli(etilenoxi)propionic, se adaugă precaut la 60 - 70°, sub agitare, în formă convenabilă, agentul de neutralizare (bazele anorganice ca soluții apoase 30 % în exces de 10 %, iar bazele organice ca atare în raport molar 1/1). După cca. 1 oră, se corectează pH-ul amestecului la valoarea 7,5 - 8,5, se îndepărtează sub vid (10 - 20 mm col. Hg)

apa, iar reziduul se purifică prin extracții alcoolice repetate /21: MBl; 2o: Dl681-59T; 129/. Puritatea se determină prin metoda titrării antagoniste cu soluție de AAS cationactivă /21: MBl2, 18, 17/. Soluțiile apoase cu concentrația cuprinsă între 0,5 - 5 g/l s-au folosit pentru evaluarea principalelor proprietăți superficialactive.

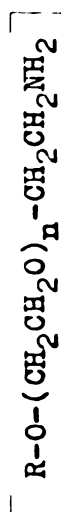
IV.3.5. Prepararea β -alchil-poli-etilenoxi-etilaminelor primare, simbol R-O-EP, (5.1; 5.8), simbol R-(EO)_n-EP, (5.2-5.7; 5.9-5.14) /114, 115/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitator turbină, termometru, pîlnie de picurare, se suspendă sub atmosferă inertă, 0,04 moli β -alchil-poli-etilenoxi-propionamidă, în cca. 100 cm³ solvent (apă sau apă cu adăug de solvenți protici), se adaugă 5 - 10 cm³ soluție NaOH 30 % (pH = 8 - 9), apoi la 60 - 80° (precaut pentru a evita degajarea violentă de CO₂), 62,08 cm³ soluție hipoclorit de sodiu 10 - 12 % proaspăt preparată (raport molar Cl activ/R-(EO)_n-PD = 2,5/1). Se perfectează reacția 1 oră în aceleași condiții, se decantează sărurile anorganice precipitate și se îndepărtează sub vid (10 - 15 mm col. Hg) apa. Reziduul fluid, vîscos, de culoare galben - brună, ce conține β -alchil-poli-etilenoxi-etilamina primară, se purifică prin extracții alcoolice repetate /21: MBl; 2o: Dl681-59T/, urmate de eluare pe o coloană cu schimbători de ioni /8/. Conținutul în amină primară se determină prin titrare cu HClO₄ 0,1 n, în mediu acetic /127/. Principalele caracteristici ale β -alchil-poli-etilenoxi-etilaminelor primare sînt redată în tabelul IV.13. Randamentele sînt cuprinse între 85 - 95 %.

IV.3.6. Sinteza N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilaminelor terțiare, simbol R-C-ET, (6.1; 6.8), simbol R-(EO)_n-ET, (6.2-6.7; 6.9-6.14) /114, 115/

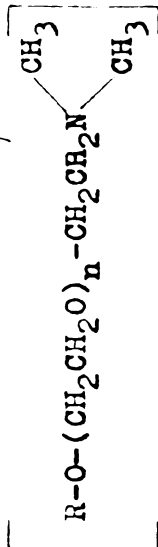
Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pîlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă și vas pentru absorbție, se suspendă în apă sau în apă cu adăug de solvenți protici, 0,1 moli β -alchil-poli-etilenoxi-etilamină, în cca. 100 cm³ solvent, se adaugă la rece, sub agitare, 20,75 - 28,75 g (0,4 - 0,5 moli) acid formic 80 %, apoi 12 - 15 g (0,4 - 0,5 moli) aldehydă formică 34,28 - 42,85 cm³ soluție 35 %, în decurs de 30 - 45 minute cînd temperatura crește la 80 - 90°. Se degajă abundant CO₂, care se absoarbe în 150 - 200 cm³ soluție NaOH 10 %. După cca. 2 ore, reacția se consideră terminată (încetează degajarea CO₂) și se îndepărtează sub vid (10 - 20 mm col. Hg) solventul. Reziduul fluid, de culoare galben - brună, ce conține N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilamina terțiară, se purifică prin extracții alcoolice repetate /2o: Dl681-59T; 21: MBl; 135/. Randamentele față de amina primară sînt cuprinse în intervalul 80 - 95 % /2o: D2073-66/. Principalele caracteristici sînt redată în tabelul IV.14.

Tabelul IV.14. Principalele caracteristici ale β -alchil-poli(etilenoxi)-etilaminelor (5.1-5.14)



Nr. ord.	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Conținut în azot		Calculat	Calculat	de etilenă (%)	Calculat
				Găsit (%)	Găsit (%)				
1. β	-lauril/miristil(7/3)oxi-etilamină	LM-O-EP	5.1	5,884	3,897	-	-	-	-
2. β	-cetil/stearil(7/3)oxi-etilamină	CS-O-EP	5.8	4,748	4,771	-	-	-	-
3. β	-lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=3$)etilamină	LM-(EO) ₃ -EP	5.2	3,770	3,790	35,545	35,733		
4. β	-cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₃ -EP	5.9	3,274	3,291	30,868	31,029		
5. β	-lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=6$)etilamină	LM-(EO) ₆ -EP	5.3	2,781	2,792	52,449	52,652		
6. β	-cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=6$)etilamină	CS-(EO) ₆ -EP	5.10	2,501	2,511	47,173	47,362		
7. β	-lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=9$)etilamină	LM-(EO) ₉ -EP	5.4	2,201	2,210	62,268	62,520		
8. β	-cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=9$)etilamină	CS-(EO) ₉ -EP	5.11	2,021	2,030	57,197	57,441		
9. β	-lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=12$)etilamină	LM-(EO) ₁₂ -EP	5.5	1,818	1,829	68,594	68,983		
10. β	-cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=12$)etilamină	CS-(EO) ₁₂ -EP	5.12	1,696	1,704	63,957	68,280		
11. β	-lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=16$)etilamină	LM-(EO) ₁₆ -EP	5.6	1,482	1,487	74,546	74,782		
12. β	-cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=16$)etilamină	CS-(EO) ₁₆ -EP	5.13	1,399	1,404	70,382	70,583		
13. β	-lauril/miristil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=20$)etilamină	LM-(EO) ₂₀ -EP	5.7	1,250	1,253	78,582	78,757		
14. β	-cetil/stearil(7/3)poli(etilenoxi)($\bar{n}=20$)etilamină	CS-(EO) ₂₀ -EP	5.14	1,191	1,193	74,855	74,996		

Tabelul IV.15. Principalele caracteristici ale N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilaminelor terțiare (6.1-6.14)



Nr. crt.	Denumire produs	Simbol	Număr produs	Conținut în oxid Conținut în azot de etilenă (%)	
				Calculat	Calculat
1.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilamină	LM-O-ET	6.1	-	5,247
2.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)oxi-etilamină	CS-O-ET	6.8	-	4,335
3.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=3$)etilamină	LM-(EO) ₃ -ET	6.2	33,061	3,505
4.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₃ -ET	6.9	29,006	3,076
5.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=6$)etilamină	LM-(EO) ₆ -ET	6.3	46,619	2,631
6.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=6$)etilamină	CS-(EO) ₆ -ET	6.10	44,798	2,375
7.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=9$)etilamină	LM-(EO) ₉ -ET	6.4	59,704	2,111
8.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=9$)etilamină	CS-(EO) ₉ -ET	6.11	54,941	1,943
9.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=12$)etilamină	LM-(EO) ₁₂ -ET	6.5	66,294	1,758
10.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=12$)etilamină	CS-(EO) ₁₂ -ET	6.12	62,048	1,648
11.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=16$)etilamină	LM-(EO) ₁₆ -ET	6.6	72,430	1,444
12.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=16$)etilamină	CS-(EO) ₁₆ -ET	6.13	68,094	1,365
13.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=20$)etilamină	LM-(EO) ₂₀ -ET	6.7	76,270	1,213
14.	N,N-dimetil-N- β -cetil/stearil(7/3)poli-etilenoxi ($\bar{n}=20$)etilamină	CS-(EO) ₂₀ -ET	6.14	72,834	1,158

IV.3.7. Prepararea clorurilor de N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilamoniu, simbol R-O-EC, (7.1; 7.8; 7.15; 7.22)

Alchilarea exhaustivă cu cloruri de alchil gazoase (CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), simbol R-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.2, (7.2-7.7; 7.9-7.14; 7.16-7.21; 7.23-7.28) /121/

Intr-o autoclavă, prevăzută cu agitare magnetică, termometru, dispozitiv pentru admisia reactanților gazoși, se dizolvă în cca. 100 - 200 cm³ alcool n-propilic, 0,1 moli N,N-dimetil-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilamină terțiară, apoi se introduce treptat, sub agitare, la 90 - 100° și 10 at., 6,06 g (0,12 moli) clorură de metil sau 7,7 g (0,12 moli) clorură de etil. După cca. 3 ore, se îndepărtează sub vid solventul (10 - 30 mm.col. Hg). Conținutul în sare de amoniu se determină prin titrare antagonistă /20, 21, 106, 107/. Principalele caracteristici ale clorurilor de N,N,N-trimetil(trietil)-N- β -alchil-poli-etilenoxi-etilamoniu, sînt redată în tabelul IV.15.

Alchilarea exhaustivă cu alte cloruri de alchil(C₄-C₁₆), simbol R-O-EC-1.1.4.-1.1.16., (7.29; 7.36; 7.41; 7.50; 7.57; 7.64; 7.78; 7.85; 7.92), simbol R-(EO)_n-EC-1.1.4.-1.1.16, (7.30-7.35; 7.37-7.42; 7.44-7.49; 7.51-7.56; 7.58-7.63; 7.65-7.70; 7.72-7.77; 7.79-7.84; 7.86-7.91; 7.93-7.98) /121/

Intr-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru și refrigerent, se dizolvă în cca. 50 cm³ nitrometan, 0,1 moli amină terțiară, se adaugă o soluție a 0,1 moli clorură de alchil (C₄-C₁₆) (20 - 30 %) în nitrometan și se încălzește, timp de 2 - 3 ore, amestecul la 90 - 100°, cînd reacția de cuaternarizare se consideră terminată. Reziduul solid, de culoare galben-brună, după îndepărtarea solventului ce conține sarea coaternară de amoniu, se purifică prin eluare pe coloană cu schimbători de ioni /17/.

Principalele caracteristici sînt redată în tabelul IV.15. Randamentele față de amina terțiară sînt de 90 - 93 %.

IV.4. Metode de evaluare a principalelor proprietăți superficiale active

IV.4.1. Determinarea tensiunii superficiale (σ) și a concentrației critice micelare (CCM)

Dintre metodele de determinare a tensiunii superficiale în lucrare s-a folosit metoda stalagmometrică (STAS 6118-59) după care : greutatea picăturilor formate la scurgerea unui lichid (soluție apoasă AAS) printr-o capilară terminată cu o suprafață plană, este proporțională cu tensiunea superficială a soluției de AAS, în timp ce numărul de picături format dintr-un anumit volum de soluție este invers proporțional cu tensiunea superficială (σ) a soluției

Tabel nr.IV.15. Principalele caracteristici ale clorurilor de N,N - dimetil - N - alchil (C_r-C₁₆)_n-N-β-alchil (C₁₂-C₁₈) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu (R-O-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂-N⁺(R₁)⁺Cl⁻)
Catene polioxi-etilenică

NR CRT	DENUMIREA PRODUSULUI	SIMBOL	NUMAR PRODUS	Catene polioxi-etilenică															
				0	3	6	9	12	15	20									
				N _{calc} N _{exp}	% exp	N _{calc} N _{exp}	% exp	N _{calc} N _{exp}	% exp	N _{calc} N _{exp}	% exp	N _{calc} N _{exp}	% exp	N _{calc} N _{exp}	% exp	N _{calc} N _{exp}	% exp		
1	Clorura de N,NN-trimetil-N-β-lauril/miristil (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	71-77	4,415	3,123	23,445	2,407	45,401	1,957	55,367	1,650	62,246	1,367	68,742	1,168	73,457	1,068	73,585	
2	Clorura de N,N-dimetil-N-etil-N-β-lauril/miris-til (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	715-721	4,230	3,022	28,493	2,345	44,222	1,920	54,299	1,623	61,225	1,347	67,764	1,149	72,283	1,057	72,733	
3	Clorura de N,N-dimetil-N-butil-N-β-lauril/minis-til (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	729-735	3,910	2,850	26,870	2,239	42,223	1,849	52,290	1,570	59,233	1,314	66,099	1,126	70,763	1,032	71,088	
4	Clorura de N,N-dimetil-N-octil-N-β-lauril/miris-til (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	743-749	3,371	2,553	24,080	2,062	38,898	1,720	48,659	1,479	55,786	1,246	62,691	1,079	67,858	1,002	68,011	
5	Clorura de N,N-dimetil-N-decil-N-β-lauril/miris-til (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	757-763	3,146	2,325	22,868	1,975	37,243	1,660	46,962	1,437	54,232	1,219	61,284	1,057	66,495	1,002	66,570	
6	Clorura de N,N-dimetil-N-dodecil-N-β-lauril/minis-til (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	771-777	2,965	2,307	21,753	1,894	35,714	1,607	45,437	1,396	52,637	1,188	59,780	1,032	64,857	1,002	64,857	
7	Clorura de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/minis-til (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	LM(EO) _n EC	785-791	2,662	2,128	20,064	1,772	33,422	1,519	42,955	1,328	50,099	1,138	57,240	0,996	62,593	1,002	62,593	
8	Clorura de N,N,N-trimetil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	78-714	3,752	2,762	35,289	2,193	41,345	1,815	51,355	1,554	52,604	1,298	65,291	1,119	69,922	1,002	69,922	
9	Clorura de N,N-dimetil-N-etil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	722-728	3,606	2,697	25,429	2,151	40,570	1,786	50,521	1,530	57,704	1,283	64,537	1,104	69,448	1,002	69,448	
10	Clorura de N,N-dimetil-N-butil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	736-742	3,363	2,553	24,076	2,063	38,500	1,726	48,855	1,484	55,998	1,249	62,844	1,084	67,887	1,002	67,887	
11	Clorura de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	750-756	2,969	2,323	21,900	1,894	35,716	1,606	45,409	1,393	52,523	1,189	59,835	1,031	64,841	1,002	64,841	
12	Clorura de N,N-dimetil-N-decil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	764-770	2,805	2,204	20,788	1,822	34,368	1,557	44,057	1,356	51,120	1,162	58,450	1,014	63,762	1,002	63,762	
13	Clorura de N,N-dimetil-N-dodecil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	778-784	2,649	2,124	20,125	1,757	33,145	1,517	42,885	1,319	49,746	1,134	57,073	0,992	62,344	1,002	62,344	
14	Clorura de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-cetil/stearyl (7/3) polietilenoxi (ñ=0-20) etilamoniu	CS(EO) _n EC	792-798	2,325	1,953	18,413	1,646	31,033	1,419	40,142	1,253	47,257	1,081	54,407	0,951	59,877	1,002	59,877	

respective. Modificând pe un domeniu suficient de larg concentrația soluțiilor AAS studiate, se remarcă o scădere bruscă a tensiunii superficiale în domeniul CCM. Principalele valori ale tensiunii superficiale - concentrație critică micelară în seria AAS studiată, sînt redată în tabelul III.2.

IV.4.2. Determinarea capacității de udare - etalare (U)

Capacitatea de udare este exprimată prin concentrația AAS din soluție (g/l) corespunzătoare timpului de udare (sec.) definit ca intervalul scurs între momentul cufundării în flotă a rondelii sau a jurubiței textile și momentul în care rondela începe să cadă (STAS 6097-59). Principalele valori ale capacității de udare - etalare în seria compușilor AAS studiată sînt redată în tabelele III.5. - 7.

IV.4.3. Determinarea caracteristicilor de spumare (PS ; SS ; DS)

Dintre metodele de evaluare a caracteristicilor de spumare ale AAS s-a ales metoda "căderii libere" a unui jet din soluția de examinat într-un recipient cilindric gradat conținând un volum determinat de soluție. Cea mai cunoscută metodă din această categorie este metoda Ross - Miles /108, 20, D1173-53/, adoptată cu unele modificări în majoritatea standardelor existente (STAS 5774-58). Spuma este produsă de "căderea liberă" a 200 cm³ soluție de testat printr-un tub capilar calibrat (\varnothing 2 mm), în 50 cm³ din aceeași soluție.

Capacitatea de spumare (CS) caracterizează proprietatea soluțiilor apoase superficialactive de a favoriza formarea și de a mări stabilitatea spumelor.

Stabilitatea spumei (SS) reprezintă raportul dintre volumul spumei după un anumit timp de repaus și volumul inițial al spumei citit după terminarea curgerii soluției.

Densitatea spumei (DS) reprezintă raportul dintre volumul soluției transformată în spumă și volumul spumei formate în condițiile de lucru. Principalele caracteristici de spumare în seria AAS studiată sînt redată în tabelele III.3. - 4.

IV.4.4. Determinarea capacității de avivare - antistatizare (AS)

Controlul eficacității agenților de antistatizare se realizează prin determinarea vitezei de formare - descărcare a sarcinilor electrice pe o fișie de material textil tratată anterior cu produsul care se testează. Încărcarea electrostatică se produce cu ajutorul unei perechi de cilindri de oțel cu suprafața cromată care trag fișia de material pe un cilindru și apoi îl introduc într-o "cușcă Faraday" unde este măsurată viteza cu care densitatea sarcinilor se reduce la jumătate din valoarea inițială. Întreg ansamblul montat în atmosferă standard (STAS 5901-77) este racordat la un înregistrator care trasează automat curbele de încărcare - descărcare.

Materialul textil : poliester 100 % (PE), bumbac 100 % (B), bumbac -

poliester (B-PE), poliester acetat (PE-AC), bumbac tip frotir (B-F1), se spală într-o flotă de Romopal OF₁₀ (octilfenol polietoxilat, $\bar{n}=10$, concentrație 5 g/l, la 25°), apoi în apă distilată pînă ce flotele de limpezire nu mai conțin AAS neionogen (Romopal OF₁₀) (minim de zece ori), apoi final de 2 - 3 ori în cca. 300 cm³ alcool etilic 60 %. Din materialul textil stors, uscat și călcat, se decupează eşantioane de 100/100 mm, care ulterior se taie în fișii de 10/100 mm prin eliminarea firelor de-a lungul urzelii, se imersează în flota de antistatizare de concentrație 0,5 - 5 g/l, la temperatura de 45° simultan 8 eşantioane textile, se agită coa. 30 minute, se scot cu o pensetă, se întind pe o suprafață netedă (sticlă) evitînd praful. Eşantioanele se climatizează cca. 48 ore, după care se determină durata de înjumătățire și rezistență la suprafață pe un aparat STRATRON (R.D.G.) pentru fiecare eşantion tratat, valoarea medie a duratei de înjumătățire calculată din curbele de încărcare - descărcare se compară cu valoarea medie a duratei de înjumătățire obținute pentru materialul textil netratat. Toate determinările se realizează într-o încăpere climatizată (60 % umiditate relativă). La toate substanțele testate gradul de alb nu s-a modificat. Principalele caracteristici de antistatizare în seria AAS studiată sînt redată în tabelele III.8. - 9.

IV.4.5. Determinarea gradului de alb al materialului textil
(N.I. 5026-78)

IV.4.6. Determinarea substantivității pe fibră (STAS 9139/2-79)

IV.4.7. Determinarea puterii de spălare

Metoda se bazează pe măsurarea prin reflectanță a gradului de alb al unui material textil murdărit în condiții standard (bumbac - tip EMPA 101; lînă - tip EMPA 102; bumbac-poliester (1/1) - tip EMPA 104) și spălat cu ajutorul unor mașini de laborator standardizate (Lauder-O-metru). Spălarea propriuzisă se bazează pe principiul rotației recipientelor ce conțin materialul textil și flota de spălare cu viteză constantă în jurul unui ax orizontal, într-o baie de apă cu temperatură reglabilă. Simularea efectului mecanic în recipientele de spălare s-a realizat prin introducerea cîtorva bile de oțel. Pentru ca rezultatele să fie reproductibile s-au respectat strict următorii factori : volumul flotei, cantitatea și dimensiunile eşantioanelor folosite, temperatura, durata ciclului de spălare (înmuiere, spălare, limpezire), condițiile de uscare, Materialul textil folosit a fost de proveniență străină (R.F.G.), ales funcție de scopul urmărit (înmuiere cu sau fără activitate biologică, spălare fină, grea etc.).

IV.5. Metode de analiză ale intermediarilor și produșilor de sinteză

Intermediarii și produșii de sinteză au fost caracterizați folosind următoarele metode chimice și fizico - chimice standardizate : indicele de

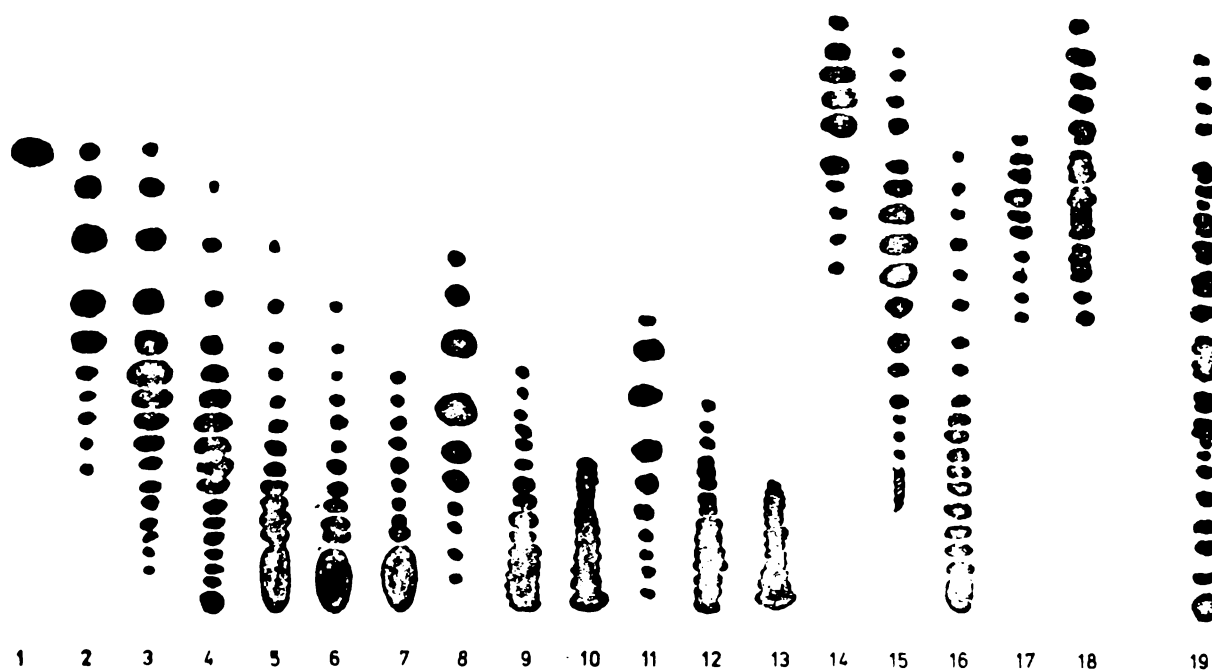


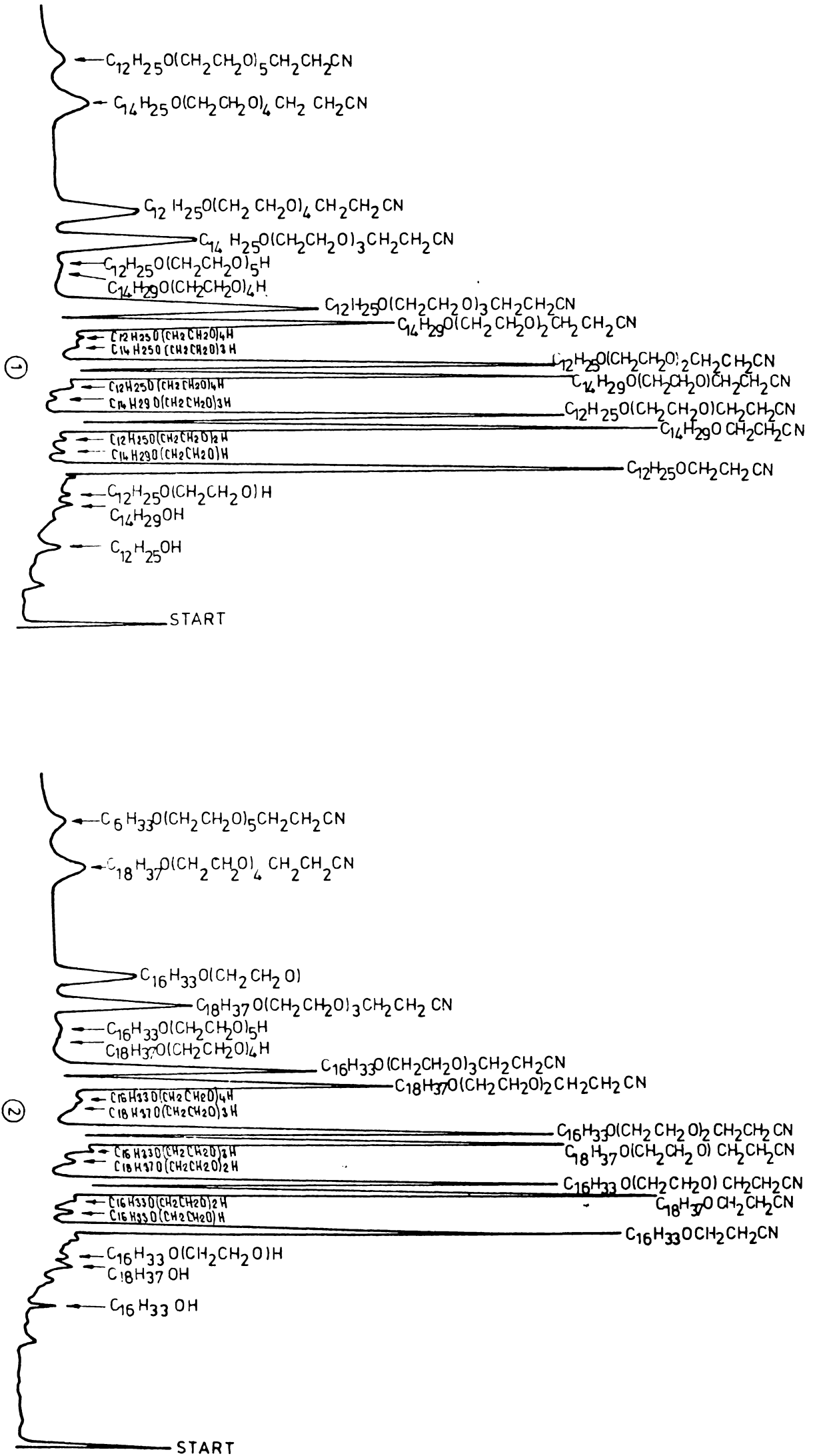
Figura nr. IV 4. Cromatograma de distribuție pe strat subțire a alcoolilor superiori polietoxilați ($\bar{n}=0-20$), α/β -alchil-polietilenoxi ($\bar{n}=0-20$) propionitrililor și β -alchil-polietilenoxi ($\bar{n}=0-20$) propionamidelor, suport silicagel G, temperatura 25°C

LEGENDA

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: soluție alcoolică galben de pinacriptol</p> <p>2 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=3$)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>3 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=6$)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>4 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=9$)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>5 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=12$)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>6 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=16$)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>7 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=20$)
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>8 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3$) propionitril
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>9 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=12$) propionitril
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>10 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=20$) propionitril
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> | <p>11 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3$) propionamida
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>12 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=12$) propionamida
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>13 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=20$) propionamida
Eluent: butanonă saturată cu apă
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>14 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=3$)
Eluent: CHCl₃/CH₃OH 95/5
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>15 alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=9$)
Eluent: CHCl₃/CH₃OH 95/5
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>16 alcool n-dodecil/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=20$)
Eluent: CHCl₃/CH₃OH 95/5
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>17 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3$) propionitril
Eluent: CHCl₃/CH₃OH 95/5
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>18 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3$) propionitril, alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=3$)
Eluent: CHCl₃/CH₃OH 95/5
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> <p>19 β-n-dodecil/n-miristic (7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3$) propionitril, alcool n-dodeclic/n-miristic (7/3) polietoxilat ($\bar{n}=20$)
Eluent: CHCl₃/CH₃OH 95/5
Revelator: reactiv Dragendorff modificat</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

FIGURA IV.5. Cromatograma în fază gazoasă a *B*-alchililor (C₁₂-C₁₄) polietilenoxi (n=3) propionitrililor coloană cu Chromosorb W 100-120 mesh +5% ulei siliconic SE-30, 1m, debit N₂ 46 cm³/min, gradient de temperatură 12°/min, detector cu ionizare în flacără.

1 - LM-(EO)₃-PN
2 - CS-(EO)₃-PN



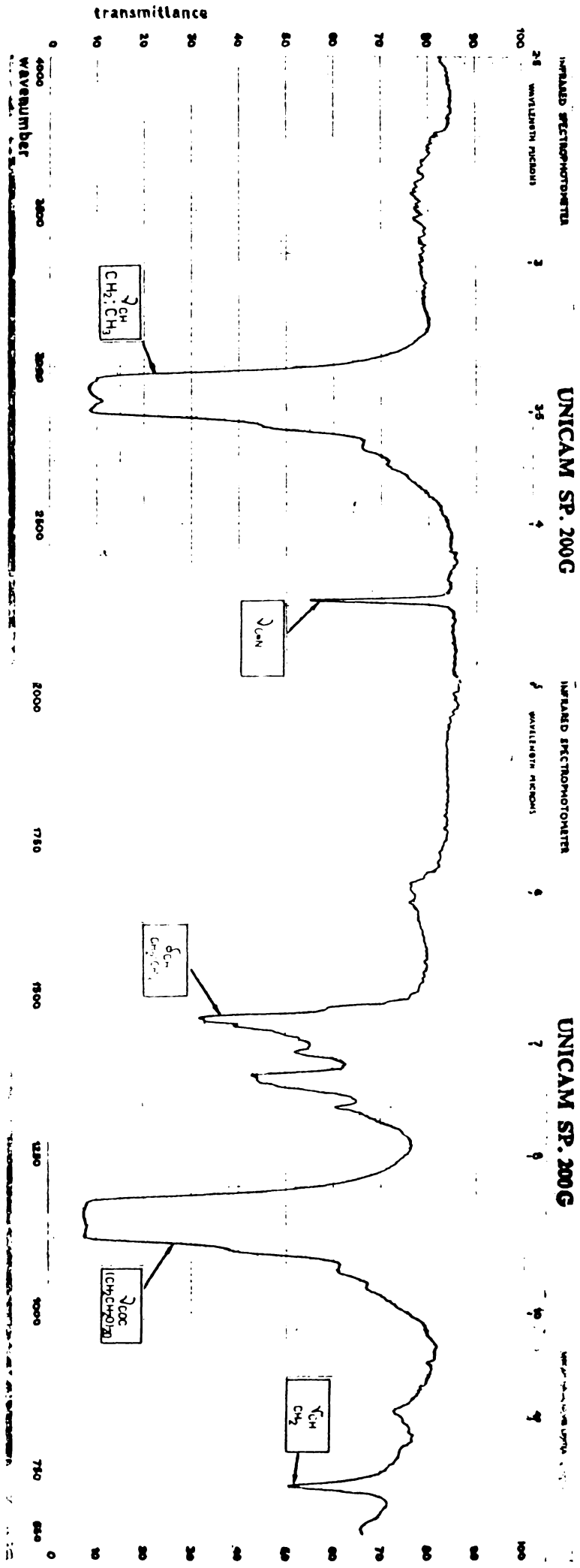


Figura IV.8. Spectrul de absorbtie în infraroagu al β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi ($n=20$) propionitrilului (1.7), film pe geam de KBr

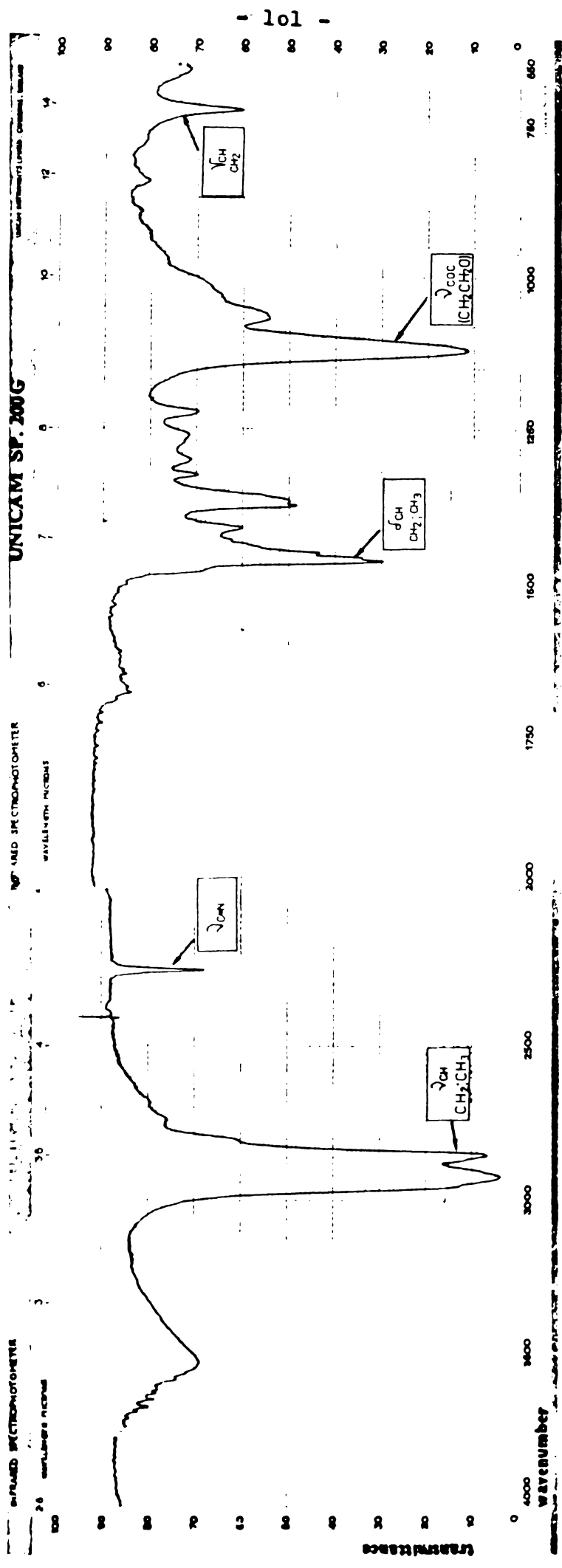


Figura IV.9. Spectrul de absorbtie in infrarou al β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionitrilului (1.1), film pe geam de KBr

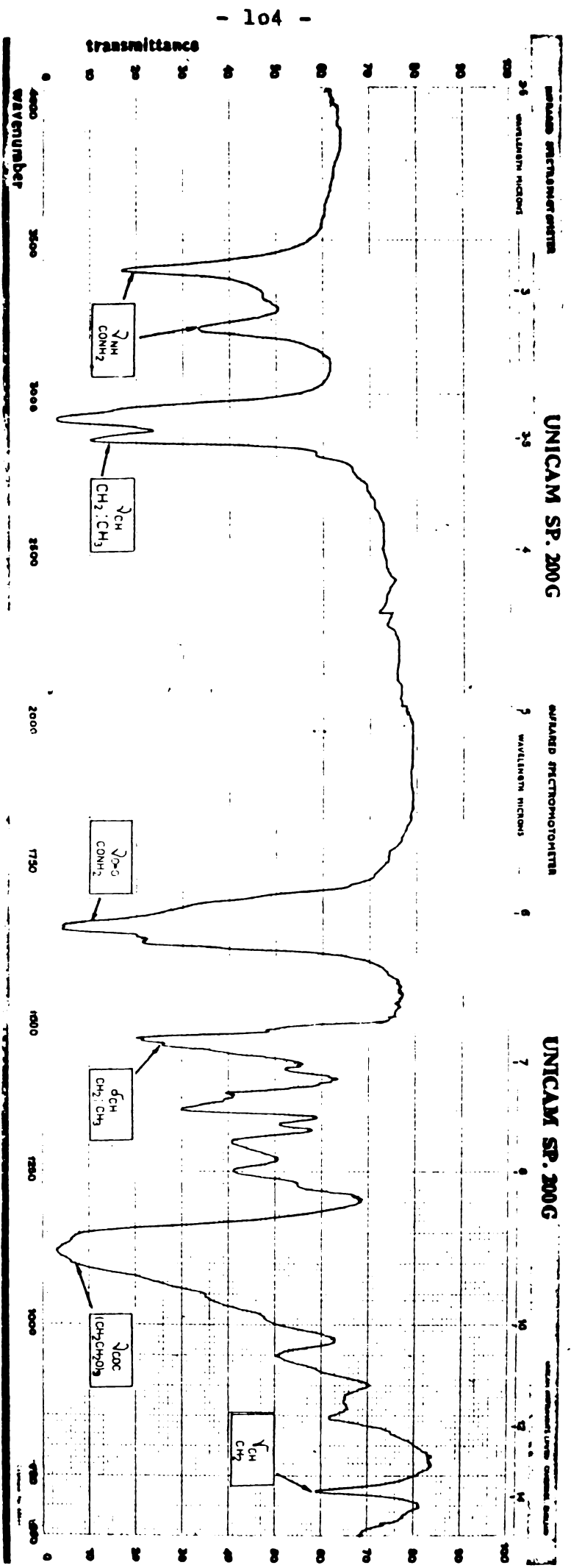


Figura IV.12. Spectrul de absorbtie in infrarosu al β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$) propionamidol (2.4)

hidroxil /20, D1957-63/, indicele de saponificare /20, D1962-67/, indicele de aciditate /20, D1980-67/, conținutul în oxid de etilenă /126; 130; 131; 21, MC3/, purificarea alcoolilor superiori polietoxilați de polietilenglicoli și alcooli superiori liberi /17; 21, MB2/, conținut în azot /21, MD8/, conținut în n-parafine /21, MB11/, conținut în apă (urme) /20, D1744/. Pentru celelalte determinări s-au folosit metode nestandardizate, în majoritate adaptate necesităților din lucrare /15-18/.

Cromatografia pe strat subțire a permis caracterizarea calitativă sub aspectul purității, atât a materiilor prime, cât și a intermediarilor sau produselor de sinteză, folosind cele mai convenabile sisteme de eluare, fără a reține valorile R_f specifice structurilor analizate, deoarece au fost în majoritate amestec de omologi de catenă hidrocarbonată sau polioxietilenică. Reactivii de revelare folosiți au fost : galben de pimarictol (soluție 0,5 % alcoolică) (lumină ultravioletă) și reactivul Dragendorff modificat /17/. În figura IV.4. s-a redat un exemplu de separare prin distribuție a omologilor de catenă polioxietilenică ($\bar{n}=0-20$) pentru alcoolul lauric/miristic(7/3) polietoxilat, β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionitril (1.1-1.7) și β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=0-20$)propionamide (2.1-2.7).

Cromatografia în fază gazoasă ca metodă de separare directă a avut aplicabilitate limitată la intermediarii și produșii superficialactivi cu catenă oxii($n=0$) și polietilenoxi($\bar{n}=1-3$) din clasa β -alchil-polietilenoxi($\bar{n}=0-3$)propionitrililor, (1.1; 1.2; 1.8; 1.9; 10.1-10.6), propionamidelor (2.1; 2.2; 2.8; 2.9), a esterilor metilici ai acizilor alcoxiopropionici /20, D2800-75/ și a β -alchil-oxi-etilaminelor primare (5.1; 5.8) și terțiare (6.1; 6.8). ceilalți produși nu pot fi analizați direct (coloane obișnuite fără derivatizare) prin această metodă. din cauza volatilității reduse /17/. Cîteva exemple ilustrative sînt redată în figurile IV.5. - IV.7.

Spectroscopia în infraroșu, ca metodă rapidă de identificare a permis caracterizarea spectrală a tuturor intermediarilor și produșilor sintetizați și purificați. Deoarece metoda nu permite diferențierea omologilor catenelor hidrocarbonate sau ai omologilor catenei polioxietilenice, în lucrare a avut valoare instrumentală limitată. În plus, caracterizarea spectrală IR a tuturor structurilor neionice - cationice (7.1-7.98) purificate nu este posibilă, deoarece nu există o bandă de absorbție specifică grupei cuaternare amoniu /16/. Cîteva exemple ilustrative sînt redată în figurile IV.8. - IV.12.

CAP. V. CONCLUZII GENERALE REZULTATE DIN TEZA

Plecînd de la posibilitatea cumulării proprietăților compușilor superficialactivi (sinergisme) prin îmbinarea elementelor structurale potrivite s-au preparat substanțe și clase de produse care reunesC în mare măsură calitățile agenților activi de suprafață neionici (alcooli polietoxilați) și ionici (cationici - sărurile cuaternare de amoniu și anionici - săruri de acizi carboxilici). S-au preparat alcooli laurici polietoxilați omogeni, cu grade de

polietoxilare diferite, ce au servit atât la studiul reacțiilor chimice de transformare în alte funcțiuni cât și la corelarea proprietăților structurale cu cele superficialactive. S-au studiat parametri tehnologici și unii parametri cinetici pentru evidențierea particularităților unor reacții clasice (adiția nucleofilă la dubla legătură activată, hidroliză de nitril, degradarea Hofmann, metilare reductivă, alchilare exhaustivă) în seria structurilor cu proprietăți tensioactive, obținându-se produse cu potențială valoare aplicativă. Rezultatele obținute reprezintă o motivare fundamentată pentru lărgirea studiului la alte clase AAS ca : alchil-fenol-polietoxilați, polialchilamine, poliamide etc.

Rezultate și observații noi

- S-au sintetizat și caracterizat alcooli laurici polietoxilați omogeni, cu grad de polietoxilare $n = 3, 6, 9, 12, 18$;
- s-au obținut prin sinteză din materii prime accesibile, substanțe și produși cu proprietăți superficialactive, având structură de nitrili, amide, acizi, amine primare, amine terțiare și săruri cuaternare de amoniu, adaptând metode preparative clasice ale chimiei organice în domeniul AAS ;
- s-au studiat în laborator parametri tehnologici și s-au stabilit condițiile potrivite pentru obținerea potențială a produselor superficialactive la scară industrială;
- în toate reacțiile de transformare ale alcoolilor superiori polietoxilați în alte funcțiuni, s-a remarcat contribuția favorabilă a catenei polioxielilenice, manifestată ca agent de transfer interfazic ;
- folosindu-se substanțe tensioactive pure, obținute prin sinteză controlată, s-au formulat corelări structură - activitate superficialactivă de diferite tipuri și s-a evidențiat influența agenților impurificatori uzuali (alcooli superiori, polietilenglicoli, acizi grași, hidrocarburi superioare saturate sau nesaturate etc.) asupra desfășurării reacțiilor de sinteză și a modificării proprietăților superficialactive:
- adaptarea diferitelor metode de separare și analiză pentru amestecuri complexe de AAS rezultate în decursul reacțiilor studiate, a permis evaluarea calitativă și cantitativă a diferiților produși prin cromatografie de gaze, pe strat subțire, schimb ionic, derivatizări, care pot fi generalizate la alte amestecuri de substanțe superficialactive ;
- printre substanțele sintetizate s-au găsit produși cu deosebite proprietăți superficialactive care îi recomandă în domenii speciale (ex. : β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionatul de β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu, LM-O-PC⁻HLM-(EO)₃-EP⁺, (4.71) agent de udare - etalare, clorura de N,N,N-trimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilamoniu, LM-O-EC-1.1.1. (7.1) și clorura de N,N,N-trimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamoniu, LM-(EO)₂₀-EC-1.1.1. (7.7) catalizatori de transfer interfazic (inclusiv în cataliză micelară), β -alchil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionați de sodiu, LM(CS)-(EO)₆-PC⁻Na⁺, (4.3-4.10) componente de spălare cu spumare redusă și excelentă rezistență la duritatea apei, clorurile de N,N-dimetil-N- β -alchil

(C₁-C₄)-N-β-alkil(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =6-9)etilamoniu, LM(CS)-(EO)_n-EC-1.1.1.-1.1.4., (7.3; 7.4; 7.10; 7.11; 7.17; 7.18; 7.24; 7.25; 7.31; 7.32; 7.38; 7.39) agenți de avivare - antistatizare etc.) utilizați atât în chimia organică preparativă, cât și în fazele de finisare din industria textilă ;

- s-au sintetizat un număr considerabil de compuși ca noi structuri și tipuri de agenți activi de suprafață, grupați în 7 clase de funcțiuni (tabelul V.1.).

Tabelul V.1.

PRODUSE SINTETIZATE

Mr. crt.	DENUMIREA PRODUSULUI	SIMBOL	NUMAR	LITERATURA
0	1	2	3	4
1.	β -lauril/miristol(7/3)oxi-propionitril	LM-O-PN	1.1	/60,61,67,102/
2.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =3)propionitril	LM-(EO) ₃ -PN	1.2	/60,61,67,102/
3.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =6)propionitril	LM-(EO) ₆ -PN	1.3	-
4.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =9)propionitril	LM-(EO) ₉ -PN	1.4	-
5.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =12)propionitril	LM-(EO) ₁₂ -PN	1.5	-
6.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =16)propionitril	LM-(EO) ₁₆ -PN	1.6	-
7.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =20)propionitril	LM-(EO) ₂₀ -PN	1.7	-
8.	β -cetil/stearyl(7/3)oxi-propionitril	CS-O-PN	1.8	/60,61,67,102/
9.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =3)propionitril	CS-(EO) ₃ -PN	1.9	/60,61,67,102/
10.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =6)propionitril	CS-(EO) ₆ -PN	1.10	-
11.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =9)propionitril	CS-(EO) ₉ -PN	1.11	-
12.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =12)propionitril	CS-(EO) ₁₂ -PN	1.12	-
13.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =16)propionitril	CS-(EO) ₁₆ -PN	1.13	-
14.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi(\bar{n} =20)propionitril	CS-(EO) ₂₀ -PN	1.14	-
15.	β -lauril/miristol(7/3)oxi-propionamidă	LM-O-PD	2.1	-

16.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionamidă	LM-(EO) ₃ -PD	2.2	-
17.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionamidă	LM-(EO) ₆ -PD	2.3	-
18.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionamidă	LM-(EO) ₉ -PD	2.4	-
19.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionamidă	LM-(EO) ₁₂ -PD	2.5	-
20.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionamidă	LM-(EO) ₁₆ -PD	2.6	-
21.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionamidă	LM-(EO) ₂₀ -PD	2.7	-
22.	α -cetil/stearil(7/3)oxi-propionamidă	CS-O-PD	2.8	-
23.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionamidă	CS-(EO) ₃ -PD	2.9	-
24.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionamidă	CS-(EO) ₆ -PD	2.10	-
25.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionamidă	CS-(EO) ₉ -PD	2.11	-
26.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionamidă	CS-(EO) ₁₂ -PD	2.12	-
27.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionamidă	CS-(EO) ₁₆ -PD	2.13	-
28.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionamidă	CS-(EO) ₂₀ -PD	2.14	-
29.	Acid β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionic	LM-O-PC	3.1	/60,61,102/
30.	Acid β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionic	LM-(EO) ₃ -PC	3.2	/60,61,102/
31.	Acid β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionic	LM-(EO) ₆ -PC	3.3	-
32.	Acid β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionic	LM-(EO) ₉ -PC	3.4	-
33.	Acid β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionic	LM-(EO) ₁₂ -PC	3.5	-
34.	Acid β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionic	LM-(EO) ₁₆ -PC	3.6	-
35.	Acid β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionic	LM-(EO) ₂₀ -PC	3.7	-
36.	Acid β -cetil/stearil(7/3)oxi-propionic	CS-O-PC	3.8	/60,61,102/

37. Acid β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionic	CS-(EO) ₃ -PC	3.9	/60,61,102/
38. Acid β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionic	CS-(EO) ₆ -PC	3.10	-
39. Acid β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionic	CS-(EO) ₉ -PC	3.11	-
40. Acid β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionic	CS-(EO) ₁₂ -PC	3.12	-
41. Acid β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionic	CS-(EO) ₁₆ -PC	3.13	-
42. Acid β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionic	CS-(EO) ₂₀ -PC	3.14	-
43. β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionat de sodiu	LM-O-PC ⁻ Na ⁺	4.1	/60,102/
44. β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de sodiu	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ Na ⁺	4.2	/60,102/
45. β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de sodiu	LM-(EO) ₆ -PC ⁻ Na ⁺	4.3	-
46. β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de sodiu	LM-(EO) ₉ -PC ⁻ Na ⁺	4.4	-
47. β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de sodiu	LM-(EO) ₁₂ -PC ⁻ Na ⁺	4.5	-
48. β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de sodiu	LM-(EO) ₁₆ -PC ⁻ Na ⁺	4.6	-
49. β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de sodiu	LM-(EO) ₂₀ -PC ⁻ Na ⁺	4.7	-
50. β -cetil/stearil(7/3)oxi-propionat de sodiu	CS-O-PC ⁻ Na ⁺	4.8	/60,102/
51. β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de sodiu	CS-(EO) ₃ -PC ⁻ Na ⁺	4.9	-
52. β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de sodiu	CS-(EO) ₆ -PC ⁻ Na ⁺	4.10	-
53. β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de sodiu	CS-(EO) ₉ -PC ⁻ Na ⁺	4.11	-
54. β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de sodiu	CS-(EO) ₁₂ -PC ⁻ Na ⁺	4.12	-
55. β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de sodiu	CS-(EO) ₁₆ -PC ⁻ Na ⁺	4.13	-
56. β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de sodiu	CS-(EO) ₂₀ -PC ⁻ Na ⁺	4.14	-
57. β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionat de potasiu	LM-O-PC ⁻ K ⁺	4.15	/60,102/

58.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de potasiu	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ K ⁺	4.16	/60,102/
59.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de potasiu	LM-(EO) ₆ -PC ⁻ K ⁺	4.17	-
60.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de potasiu	LM-(EO) ₉ -PC ⁻ K ⁺	4.18	-
61.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de potasiu	LM-(EO) ₁₂ -PC ⁻ K ⁺	4.19	-
62.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de potasiu	LM-(EO) ₁₆ -PC ⁻ K ⁺	4.20	-
63.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de potasiu	LM-(EO) ₂₀ -PC ⁻ K ⁺	4.21	-
64.	β -cetil/stearyl(7/3)oxi-propionat de potasiu	CS-O-PC ⁻ K ⁺	4.22	/60,102/
65.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de potasiu	CS-(EO) ₃ -PC ⁻ K ⁺	4.23	/60,102/
66.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de potasiu	CS-(EO) ₆ -PC ⁻ K ⁺	4.24	-
67.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de potasiu	CS-(EO) ₉ -PC ⁻ K ⁺	4.25	-
68.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de potasiu	CS-(EO) ₁₂ -PC ⁻ K ⁺	4.26	-
69.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de potasiu	CS-(EO) ₁₆ -PC ⁻ K ⁺	4.27	-
70.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de potasiu	CS-(EO) ₂₀ -PC ⁻ K ⁺	4.28	-
71.	β -lauril/miristol(7/3)oxi-propionat de monoetanolamină	LM-O-PC ⁻ HMEA ⁺	4.29	-
72.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de monoetanolamină	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.30	-
73.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de monoetanolamină	LM-(EO) ₆ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.31	-
74.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de monoetanolamină	LM-(EO) ₉ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.32	-
75.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de monoetanolamină	LM-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.33	-
76.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de monoetanolamină	LM-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.34	-
77.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de monoetanolamină	LM-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.35	-
78.	β -cetil/stearyl(7/3)oxi-propionat de monoetanolamină	CS-O-PC ⁻ HMEA ⁺	4.36	-

0	1	2	3	4
79.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de monoetanolamină	CS-(EO) ₃ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.37	-
80.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de monoetanolamină	CS-(EO) ₆ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.38	-
81.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de monoetanolamină	CS-(EO) ₉ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.39	-
82.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de monoetanolamină	CS-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.40	-
83.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de monoetanolamină	CS-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.41	-
84.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de monoetanolamină	CS-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HMEA ⁺	4.42	-
85.	β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionat de dietanolamină	LM-O-PC ⁻ HDEA ⁺	4.43	-
86.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de dietanolamină	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.44	-
87.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de dietanolamină	LM-(EO) ₆ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.45	-
88.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de dietanolamină	LM-(EO) ₉ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.46	-
89.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de dietanolamină	LM-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.47	-
90.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de dietanolamină	LM-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.48	-
91.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de dietanolamină	LM-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.49	-
92.	β -cetil/stearil(7/3)oxi-propionat de dietanolamină	CS-O-PC ⁻ HDEA ⁺	4.50	-
93.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de dietanolamină	CS-(EO) ₃ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.51	-
94.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de dietanolamină	CS-(EO) ₆ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.52	-
95.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de dietanolamină	CS-(EO) ₉ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.53	-
96.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de dietanolamină	CS-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.54	-
97.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de dietanolamină	CS-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.55	-
98.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de dietanolamină	CS-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HDEA ⁺	4.56	-
99.	β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionat de trietanolamină	LM-O-PC ⁻ HTEA ⁺	4.57	-

	1	2	3	4
100.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de trietanolamină	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.58	-
101.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de trietanolamină	LM-(EO) ₆ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.59	-
102.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de trietanolamină	LM-(EO) ₉ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.60	-
103.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de trietanolamină	LM-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.61	-
104.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de trietanolamină	LM-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.62	-
105.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de trietanolamină	LM-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.63	-
106.	β -cetil/stearyl(7/3)oxi-propionat de trietanolamină	CS-O-PC ⁻ HTEA ⁺	4.64	-
107.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de trietanolamină	CS-(EO) ₃ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.65	-
108.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de trietanolamină	CS-(EO) ₆ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.66	-
109.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de trietanolamină	CS-(EO) ₉ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.67	-
110.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de trietanolamină	CS-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.68	-
111.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de trietanolamină	CS-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.69	-
112.	β -cetil/stearyl(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de trietanolamină	CS-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HTEA ⁺	4.70	-
113.	β -lauril/miristil(7/3)oxi-propionat de β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	LM-O-PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.71	-
114.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de β -lauril/miristil(7/3)etilamină	LM-(EO) ₃ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.72	-
115.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de β -lauril/miristil(7/3)etilamină	LM-(EO) ₆ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.73	-
116.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de β -lauril/miristil(7/3)etilamină	LM-(EO) ₉ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.74	-
117.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de β -lauril/miristil(7/3)etilamină	LM-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.75	-

118.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de ϵ -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	LM-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.76	-
119.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	LM-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.77	-
120.	β -cetil/stearil(7/3)oxi-propionat de β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-O-PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.78	-
121.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₃ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.79	-
122.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₆ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.80	-
123.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₉ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.81	-
124.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₁₂ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.82	-
125.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₁₆ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.83	-
126.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)propionat de β -lauril/ miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EO) ₂₀ -PC ⁻ HLM-(EO) ₃ -EP ⁺	4.84	-
127.	β -lauril/miristol(7/3)oxi-etilamină	LM-O-EP	5.1	-
128.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	LM-(EO) ₃ -EP	5.2	-
129.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)etilamină	LM-(EO) ₆ -EP	5.3	-
130.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)etilamină	LM-(EO) ₉ -EP	5.4	-
131.	β -lauril/miristol(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)etilamină	LM-(EO) ₁₂ -EP	5.5	-

0	1	2	3	4
132.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)etilamină	LM-(EO) ₁₆ -EP	5.6	-
133.	β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamină	LM-(EO) ₂₀ -EP	5.7	-
134.	β -cetil/stearil(7/3)oxi-etilamină	CS-O-EP	5.8	-
135.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	CS-(EQ) ₃ -EP	5.9	-
136.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)etilamină	CS-(EO) ₆ -EP	5.10	-
137.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)etilamină	CS-(EO) ₉ -EP	5.11	-
138.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)etilamină	CS-(EO) ₁₂ -EP	5.12	-
139.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)etilamină	CS-(EO) ₁₆ -EP	5.13	-
140.	β -cetil/stearil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamină	CS-(EO) ₂₀ -EP	5.14	-
141.	β -N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-etilamină	LM-O-ET	6.1	-
142.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamină	LM-(EO) ₃ -ET	6.2	/115,120/
143.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=6$)etilamină	LM-(EO) ₆ -ET	6.3	/115,120/
144.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=9$)etilamină	LM-(EO) ₉ -ET	6.4	/115,120/
145.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=12$)etilamină	LM-(EO) ₁₂ -ET	6.5	/115,120/
146.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=16$)etilamină	LM-(EO) ₁₆ ET	6.6	/115,120/
147.	N,N-dimetil-N- β -lauril/miristil(7/3)polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamină	LM-(EO) ₂₀ -ET	6.7	/115,120/

148.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)oxi-etilamină	CS-O-ET	6.8	/115,120/
149.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)polietilenoxi(ñ=3)etilamină	CS-(EO) ₃ -ET	6.9	/115,120/
150.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)polietilenoxi(ñ=6)etilamină	CS-(EO) ₆ -ET	6.10	/115,120/
151.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)polietilenoxi(ñ=9)etilamină	CS-(EO) ₉ -ET	6.11	/115,120/
152.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)polietilenoxi(ñ=12)etilamină	CS-(EO) ₁₂ -ET	6.12	/115,120/
153.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)polietilenoxi(ñ=16)etilamină	CS-(EO) ₁₆ -ET	6.13	/115,120/
154.	N,N-dimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)polietilenoxi(ñ=20)etilamină	CS-(EO) ₂₀ -ET	6.14	/115,120/
155.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)oxi-etilamoniu	LM-O-EC-1.1.1.	7.1	/121/
156.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(ñ=3)etilamoniu	LM-(EO) ₃ -EC-1.1.1.	7.2	/121/
157.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(ñ=6)etilamoniu	LM-(EO) ₆ -EC-1.1.1.	7.3	/121/
158.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(ñ=9)etilamoniu	LM-(EO) ₉ -EC-1.1.1.	7.4	/121/
159.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(ñ=12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.1.	7.5	/121/
160.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(ñ=16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.1.	7.6	/121/
161.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-lauril/miristil(7/3)polietilenoxi(ñ=20)etilamoniu	LM-(EO) ₂₀ -EC-1.1.1.	7.7	/121/
162.	Clorură de N,N,N-trimetil-N-β-cetil/stearil(7/3)oxi-etilamoniu	CS-O-EC-1.1.1.	7.8	/121/

0	1	2	3	4
163.	Clorură de N,N,N-trimetil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	CS-(EO) ₃ -EC-1.1.1.	7.9	/121/
164.	Clorură de N,N,N-trimetil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	CS-(EO) ₆ -EC-1.1.1.	7.10	/121/
165.	Clorură de N,N,N-trimetil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu	CS-(EO) ₉ -EC-1.1.1.	7.11	/121/
166.	Clorură de N,N,N-trimetil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	CS-(EO) ₁₂ -EC-1.1.1.	7.12	/121/
167.	Clorură de N,N,N-trimetil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	CS-(EO) ₁₆ -EC-1.1.1.	7.13	/121/
168.	Clorură de N,N,N-trimetil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =20)etilamoniu	CS-(EO) ₂₀ -EC-1.1.1.	7.14	/121/
169.	Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi- etilamoniu	LM-O-EC-1.1.2.	7.15	/121/
170.	Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	LM-(EO) ₃ -EC-1.1.2.	7.16	/121/
171.	Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	LM-(EO) ₆ -EC-1.1.2.	7.17	/121/
172.	Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu	LM-(EO) ₉ -EC-1.1.2.	7.18	/121/
173.	Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.2.	7.19	/121/
174.	Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.2.	7.20	/121/

175. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -lauril/miristil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamoniu
LM-(EO)₂₉-EC-1.1.2. 7.21 /121/
176. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)oxi-
etilamoniu
CS-O-EC-1.1.2. 7.22 /122/
177. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu
CS-(EO)₃-EC-1.1.2. 7.23 /121/
178. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=6$)etilamoniu
CS-(EO)₆-EC-1.1.2. 7.24 /121/
179. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=9$)etilamoniu
CS-(EO)₉-EC-1.1.2. 7.25 /121/
180. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=12$)etilamoniu
CS-(EO)₁₂-EC-1.1.2. 7.26 /121/
181. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=16$)etilamoniu
CS-(EO)₁₆-EC-1.1.2. 7.27 /121/
182. Clorură de N,N-dimetil-N-etil-N- β -cetil/stearil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=20$)etilamoniu
CS-(EO)₂₀-EC-1.1.2. 7.28 /121/
183. Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi-
etilamoniu
LM-O-EC-1.1.4 7.29 /121/
184. Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=3$)etilamoniu
LM-(EO)₃-EC-1.1.4. 7.30 /121/
185. Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=6$)etilamoniu
LM-(EO)₆-EC-1.1.4. 7.31 /121/
186. Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristil(7/3)
polietilenoxi($\bar{n}=9$)etilamoniu
LM-(EO)₉-EC-1.1.4. 7.32 /121/

0	1	2	3	4
187.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.4.	7.33	/121/
188.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.4.	7.34	/121/
189.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =20)etilamoniu	LM-(EO) ₂₀ -EC-1.1.4.	7.35	/121/
190.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3)oxi- etilamoniu	CS-O-EC-1.1.4.	7.36	/121/
191.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	CS-(EO) ₃ -EC-1.1.4.	7.37	/121/
192.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	CS-(EO) ₆ -EC-1.1.4.	7.38	/121/
193.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu	CS-(EO) ₉ -EC-1.1.4.	7.39	/121/
194.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	CS-(EO) ₁₂ -EC-1.1.4.	7.40	/121/
195.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	CS-(EO) ₁₆ -EC-1.1.4.	7.41	/121/
196.	Clorură de N,N-dimetil-N-butil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =20)etilamoniu	CS-(EO) ₂₀ -EC-1.1.4.	7.42	/121/
197.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -lauril/miristol(7/3)oxi- etilamoniu	LM-O-EC-1.1.8.	7.43	/121/
198.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	LM-(EO) ₃ -EC-1.1.8.	7.44	/121/

0	1	2	3	4
199.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=6)etilamoniu	LM-(EO) ₆ -EC-1.1.8.	7.45	/121/
200.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=9)etilamoniu	LM-(EO) ₉ -EC-1.1.8.	7.46	/121/
201.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.8.	7.47	/121/
202.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.8.	7.48	/121/
203.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=20)etilamoniu	LM-(EO) ₂₀ -EC-1.1.8.	7.49	/121/
204.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3)oxi- etilamoniu	CS-O-EC-1.1.8.	7.50	/121/
205.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=3)etilamoniu	CS-(EO) ₃ -EC-1.1.8.	7.51	/121/
206.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=6)etilamoniu	CS-(EO) ₆ -EC-1.1.8.	7.52	/121/
207.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=9)etilamoniu	CS-(EO) ₉ -EC-1.1.8.	7.53	/121/
208.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=12)etilamoniu	CS-(EO) ₁₂ -EC-1.1.8.	7.54	/121/
209.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=16)etilamoniu	CS-(EO) ₁₆ -EC-1.1.8.	7.55	/121/
210.	Clorură de N,N-dimetil-N-octil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=20)etilamoniu	CS-(EO) ₂₀ -EC-1.1.8.	7.56	/121/

0	1	2	3	4
211.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3)oxi etilamoniu	LM-O-EC-1.1.1o.	7.57	/121/
212.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	LM-(EO) ₃ -EC-1.1.1o.	7.58	/121/
213.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	LM-(EO) ₆ -EC-1.1.1o.	7.59	/121/
214.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu	LM-(EO) ₉ -EC-1.1.1o.	7.60	/121/
215.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.1o.	7.61	/121/
216.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.1o.	7.62	/121/
217.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -lauril/miristol(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =20)etilamoniu	LM-(EO) ₂₀ -EC-1.1.1o.	7.63	/121/
218.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3)oxi- etilamoniu	CS-O-EC-1.1.1o.	7.64	/121/
219.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	CS-(EO) ₃ -EC-1.1.1o.	7.65	/121/
220.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	CS-(EO) ₆ -EC-1.1.1o.	7.66	/121/
221.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu	CS-(EO) ₉ -EC-1.1.1o.	7.67	/121/
222.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	CS-(EO) ₁₂ -EC-1.1.1o.	7.68	/121/

0	1	2	3	4
223.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	CS-(EO) ₁₆ -EC-1.1.1o.	7.69	/121/
224.	Clorură de N,N-dimetil-N-decil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =20)etilamoniu	CS-(EO) ₂₀ -EC-1.1.1o.	7.70	/121/
225.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3)oxi- etilamoniu	LM-O-EC-1.1.12.	7.71	/121/
226.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	LM-(EO) ₃ -EC-1.1.12.	7.72	/121/
227.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	LM-(EO) ₆ -EC-1.1.12.	7.73	/121/
228.	Clorură de N,N-dimetil-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =9)etilamoniu	LM-(EO) ₉ -EC-1.1.12.	7.74	/121/
229.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.12.	7.75	/121/
230.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.12.	7.76	/121/
231.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =20)etilamoniu	LM-(EO) ₂₀ -EC-1.1.12.	7.77	/121/
232.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -cetil/stearil(7/3)oxi- etilamoniu	CS-O-EC-1.1.12.	7.78	/121/
233.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =3)etilamoniu	CS-(EO) ₃ -EC-1.1.12.	7.79	/121/
234.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(\bar{n} =6)etilamoniu	CS-(EO) ₆ -EC-1.1.12.	7.80	/121/

0	1	2	3	4
235.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=9)etilamoniu	CS-(EO) ₉ -EC-1.1.12.	7.81	/121/
236.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=12)etilamoniu	CS-(EO) ₁₂ -EC-1.1.12.	7.82	/121/
237.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=16)etilamoniu	CS-(EO) ₁₆ -EC-1.1.12.	7.83	/121/
238.	Clorură de N,N-dimetil-N-dodecil-N-β-cetil/stearil(7/3) polietilenoxi(̄n=20)etilamoniu	CS-(EO) ₂₀ -EC-1.1.12.	7.84	/121/
239.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) oxi-etilamoniu	LM-O-EC-1.1.16.	7.85	/121/
240.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=3)etilamoniu	LM-(EO) ₃ -EC-1.1.16.	7.86	/121/
241.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=6)etilamoniu	LM-(EO) ₆ -EC-1.1.16.	7.87	/121/
242.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=9)etilamoniu	LM-(EO) ₉ -EC-1.1.16.	7.88	/121/
243.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=12)etilamoniu	LM-(EO) ₁₂ -EC-1.1.16.	7.89	/121/
244.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=16)etilamoniu	LM-(EO) ₁₆ -EC-1.1.16.	7.90	/121/
245.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-lauril/miristil(7/3) polietilenoxi(̄n=20)etilamină	LM-(EO) ₂₀ -EC-1.1.16.	7.91	/121/
246.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-β-cetil/stearil(7/3) oxi-etilamoniu	CS-O-EC-1.1.16.	7.92	/121/

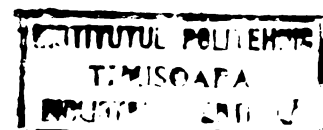
0	1	2	3	4
247.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=3$)etilamoniu	CS-(EO) ₃ -EC-1.1.16.	7.93	/121/
248.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=6$)etilamoniu	CS-(EO) ₆ -EC-1.1.16.	7.94	/121/
249.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=9$)etilamoniu	CS-(EO) ₉ -EC-1.1.16.	7.95	/121/
250.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=12$)etilamoniu	CS-(EO) ₁₂ -EC-1.1.16.	7.96	/121/
251.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=16$)etilamoniu	CS-(EO) ₁₆ -EC-1.1.16.	7.97	/121/
252.	Clorură de N,N-dimetil-N-hexadecil-N- β -cetil/stearil(7/3) polietilenoxi ($\bar{n}=20$)etilamoniu	CS-(EO) ₂₀ -EC-1.1.16.	7.98	/121/
253.	Polietilenglicolat (n=6) de sodiu omogen	PEG-6-Na	8.1	/100/
254.	Polietilenglicolat (n=9) de sodiu omogen	PEG-9-Na	8.2	/100/
255.	Polietilenglicolat (n=12) de sodiu omogen	PEG-12-Na	8.3	/100/
256.	Polietilenglicolat (n=18) de sodiu omogen	PEG-18-Na	8.4	/100/
257.	Polietilenglicol (n=6) omogen	PEG-6	9.1	/100/
258.	Polietilenglicol (n=9) omogen	PEG-9	9.2	/100/
259.	Polietilenglicol (n=12) omogen	PEG-12	9.3	/100/
260.	Polietilenglicol (n=18) omogen	PEG-18	9.4	/100/
261.	Alcool lauric polietoxilat (n=3) omogen	L-(EO) ₃ -H	10.1	/3/
262.	Alcool lauric polietoxilat (n=6) omogen	L-(EO) ₆ -H	10.2	/3/

0	1	2	3	4
263.	Alcool lauric polietoxilat (n=9) omogen	LM-(EO) ₉ -H	10.3	/3/
264.	Alcool lauric polietoxilat (n=12) omogen	LM-(EO) ₁₂ -H	10.4	/3/
265.	Alcool lauric polietoxilat (n=18) omogen	LM-(EO) ₁₈ -H	10.5	/3/
266.	β -decil-oxi-propionitril omogen	D-O-PN	11.1	/102/
267.	β -miristil-oxi-propionitril omogen	M-O-PN	11.2	/102/
268.	β -cetil-oxi-propionitril omogen	C-O-PN	11.3	/102/
269.	β -stearil-oxi-propionitril omogen	S-O-PN	11.4	/102/
270.	β -lauril-oxi-propionitril	L-O-PN	12.1	/102/
271.	β -lauril-polietilenoxi(n=3)propionitril omogen	L-(EO) ₃ -PN	12.2	-
272.	β -lauril-polietilenoxi(n=6)propionitril omogen	L-(EO) ₆ -PN	12.3	-
273.	β -lauril-polietilenoxi(n=9)propionitril omogen	L-(EO) ₉ -PN	12.4	-
274.	β -lauril-polietilenoxi(n=12)propionitril omogen	L-(EO) ₁₂ -PN	12.5	-
275.	β -lauril-polietilenoxi(n=18)propionitril omogen	L-(EO) ₁₈ -PN	12.6	-
276.	Polietilenglicol (n=3) omogen dicianoetilal	GLIM-3-PN	13.1	/117/
277.	Polietilenglicol (n=6) omogen dicianoetilal	GLIM-6-PN	13.2	/117/
278.	Polietilenglicol (n=9) omogen dicianoetilal	GLIM-9-PN	13.3	/117/
279.	Polietilenglicol (n=12) omogen dicianoetilal	GLIM-12-PN	13.4	/117/
280.	Polietilenglicol (n=18) omogen dicianoetilal	GLIM-18-PN	13.5	/117/
281.	1,17 diclor-3,6,9,12,15-pentaoxa-heptadecan	PEG-6-201	14	/100/
282.	Tosilat de n-lauril	L-TS	15	/101/

BIBLIOGRAFIE

Bibliografie generală

- /1/ E. Jungerman, "Cationic Surfactants", Ed. Marcel Dekker, New York, (1970) ;
- /2/ N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Ethylenoxid - Addukte", Wiss. Verlag - GMBH, Stuttgart, (1976) ;
- /3/ M. Schick, "Nonionic Surfactants", Ed. Marcel Dekker Inc., New York, (1967) ;
- /4/ S. Anastasiu și M. Jelescu, "Detergenți și agenți activi de suprafață", Ed. tehnică, București, (1968) ;
- /5/ E. Fendler și I. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Ed. Academic Press, New York, San Francisco, London, (1975) ;
- /6/ R. Izzat și J. Christensen, "Progress in Macrocyclic chemistry", vol. I, II, Ed. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1979) ;
- /7/ M. Vlăsău, M. Străjescu, M. Kezdi și F. Teodor, "Cataliza prin transfer interfazic. Aplicații în chimia organică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, (1983) ;
- /8/ A. Brädström, "Preparative Ion Pair Extraction", Ed. Apotekar - Societeten Hassle, Lakemedel, Sweden, (1974) ;
- /9/ C. Starks și C. Liotta, "Phase Transfer Catalysis", Ed. Academic Press, New York, San Francisco, London, (1978) ;
- /10/ E. Dehmlow și S. Dehmlow, "Phase Transfer Catalysis", Ed. Verlag Chemie, Weinheim, (1980) ;
- /11/ H. Pines și W. Stalick, "Base catalyzed Reactions of hydrocarbons and related compounds", Ed. Academic Press, New York, San Francisco, London, (1971) ;
- /12/ S. Patai, "The Chemistry of the ether linkage", Ed. Interscience Publishers, London, New York, Sydney, (1967) ;
- /13/ E. Leonard, "Vinyl and diene monomers" Part I, Ed. Wiley - Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, (1970) ;
- /14/ R. Shinoda, "Solvent Properties of Surfactants Solutions", Ed. Marcel Dekker, New York, (1967) ;
- /15/ G. Longmann, "The Analysis of Detergents and Detergents Products", Ed. John Wiley & Sons, New York, Chichester, (1975) ;
- /16/ D. Hummel, "Analyse der Tenside - Infrarotspektroskopische und chemische Methoden", Ed. Carl Hanser Verlag, München, (1962) ;
- /17/ M. Rosen și H. Goldschmith, "Systematic analysis of surface-active agents", Ed. Wiley - Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, (1972) ;
- /18/ R. Wickbold, "Die Analytik der Tenside", (Chemische Werke Hüls), Marl, (1976) ;



- /19/ H. Bruson, "Organic Reactions", ed. III-a, vol. 5, Ed. John Wiley, New York, (1949) ;
- /20/ x x x "American Society Testing Materials. Standards on Soap and other Matherials", Ed. American Chemical Society, Philadelphia, (1976) ;
- /21/ x x x "Methods of Sampling and testing Detergents" (British Standards) B.S. 3762, Ed. British Standards Institutions, London, (1964) ;
- /22/ H. Staudinger, "Die hochmolekularen Verbindungen", Ed. Spring Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1960).

Reviste, brevete

- /23/ x x x Manuf. Chem. and Aerosol News, 41(5), 98, (1970) ;
- /24/ ICECHIM, Intreprinderea de Detergenți Timișoara, Brevet R.S.R. 71522, (1979) ;
- /25/ ICECHIM, Intreprinderea de Detergenți Timișoara, Brevet R.S.R. 71524, (1979) ;
- /26/ ICECHIM, Intreprinderea de Detergenți Timișoara, Brevet R.S.R. 71523, (1979) ;
- /27/ J. Fendler, F. Nome și H. Van Woert, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6745, (1974) ;
- /28/ C. Starks, J. Amer. Chem. Soc., 93, 195, (1971) ;
- /29/ A. Brädström și K. Gustavii, Acta Chem. Scand., 23, 1215, (1969) ;
- /30/ M. Rosen, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 49, 293, (1972) ;
- /31/ R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara și H. Tadokoro, J. Polym. Sci., Part A-2, 1509, (1968) ;
- /32/ M. Rösch, Tenside Detergents, 8, 302, (1971) ; 9, 23, (1972) ;
- /33/ E. Sauter, Z. Phys. Chem., B 21, 161, (1933) ;
- /34/ H. Fuller, Rubbe Chem. Technol., 14, 323, (1941) ;
- /35/ H. Tadokoro și Y. Takahashi, Macromolecules, 6, 672, (1973) ;
- /36/ Y. Charani, H. Tadokoro, T. Yoshihara, S. Tahara și S. Murahashi, Makromol. Chem., 73, 109, (1964) ;
- /37/ Y. Matsui, T. Kubota, H. Tadokoro și T. Yoshihara, J. Polym. Sci., 3, 2275, (1965) ;
- /38/ T. Miyazawa și H. Matsuura, Spectrochim. Acta, Part A, 23, 2433, (1967) ;
- /39/ J. Marchal și H. Benoit, J. Chim. Phys., 52, 818, (1955) ;
- /40/ S. Yanagida, K. Takahashi și M. Okahara, J. Org. Chem., 44, 1099, (1979) ;
- /41/ S. Yanagida, K. Takahashi și M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 51(5), 1294, (1978) ;
- /42/ S. Yanagida, K. Takahashi și M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 51(11), 3111, (1978) ;
- /43/ F. Vögtle și H. Sieger, Angew. Chem. (Internat. Ed.), 16, 396, (1977) ;
- /44/ H. Ohmoto, Y. Kay, N. Yasuoka, N. Kasai, S. Yanagida și M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 52(4), 1209, (1979) ;
- /45/ S. Yanagida, K. Takahashi și M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Japan, 50(6), 1386, (1977) ;

- /46/ F. Vögtle, E. Weber și V. Elben, Kontakte, 2, 36, (1980) ;
- /47/ N. Chakovskoy, R. Martin și R. van Neckel, Bull. Soc. Chim. Belges, A/III, 65, 423, (1956) ;
- /48/ N. Poonia și A. Bajal, Chem. Rev., 79(5), 389, (1979) ;
- /49/ L. Zaharkin, V. Gavrilenko, D. Maslin și I. Horlina, Tetrahedron Letters, 2087, (1963) ;
- /50/ B. Mulley și A. Metcalf, J. Colloid Sci., 19, 501, (1964) ;
- /51/ A. Wrigley, A. Stirton și E. Howard, J. Org. Chem., 25, 439, (1960) ;
- /52/ I. Corkill, J. Goodman și R. Ottewiel, Trans. Faraday Soc., 57, 1627, (1961)
- /53/ J. Corless, R. Challis și B. Mulley, J. Colloid Sci., 19, 201, (1964) ;
- /54/ B. Gingras și C. Bayley, Can. J. Chem., 36, 1320, (1958) ;
- /55/ G. Tischbirek, Buletinul firmei Henkel and Cie., (1970) ;
- /56/ D. Young și colab. (Sinclair Ref. Comp.), Brevet SUA 3236614, (1966) ;
- /57/ K. Rombusch și colab. (Chem. Werke Hüls A.G.), Brevet SUA, 3435021, (1969) ; Brevet SUA 3441552, (1969) ; Brevet SUA 3438955, (1969) ;
- /58/ K. Schulze, Seifen, Ölle, Fette, Waschse, 2(101), 37, (1975) ;
- /59/ A. Aalbers, Fette Seifen Anstrichmittel, 70, 174, (1968) ;
- /60/ Y. Abe și T. Sakurada, Specialities (London), 2(12), 441, (1966) ;
- /61/ Y. Abe, S. Oshanaï și T. Matsushita, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 51, 385, (1974) ;
- /62/ Toyo Rayon Kabushiki Kaisha, D. Szabo (Unilever N.V.), Brevet francez 1381288, (1963) ; Brevet francez 1530809, (1967) ;
- /63/ A. Terentev, A. Kost și A. Berlin, Zhubr. Obshchei Khim., 26, 719, (1955) ;
- /64/ Sandoz Ltd., Brevet francez 848529, (1939) ;
- /65/ P. Buțcus, Uspekhi Khim., 30(11), 1352, (1961) ;
- /66/ G. Maerker, E. Halerer și W. Ault, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 41, 585, (1964) ;
- /67/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 63637, (1976) ;
- /68/ G. Maerker, H. Kenney și E. Donahue, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 45(2), 72, (1967) ;
- /69/ Y. Ogata, M. Okano și Y. Furuga, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4556, 5426, (1956) ;
- /70/ T. Chuji și K. Ryotaro, Bull. Univ. Osaka (Ser. II), 8, 21, 123, (1969); Chem. Abstr., 72, 25512 t, (1970) ;
- /71/ B. Feit și A. Zilkha, J. Org. Chem., 28, 406, (1963) ; Chem. Abstr., 58, 7800 g, (1964) ;
- /72/ B. Feit și Z. Bigon, I. Org. Chem., 34, 3942, (1969) ; Chem. Abstr., 72, 42484 o, (1970) ;
- /73/ N. Ferry și F. Quillin, J. Chem. Soc., 103, (1962) ;
- /74/ El'shakhek și M. Swett, Tr. Mosk. Kim. Tehnol. Inst., 66, 38, (1970) ; Chem. Abstr., 75, 87782 b, (1971) ;
- /75/ B. Feit, J. Sinnreich și A. Zilkha, J. Org. Chem., 32, 2570, (1967) ; Chem. Abstr., 67, 63459 k, (1967) ;

- /76/ H. Pracejus și J. Leska, Z. Naturforsch. b.21(1), 30, (1966) ; Chem. Abstr., 64, 17474 d, (1966) ;
- /77/ M. Wronski și J. Bogdanski, Zeszyty Naukowe Univ. Lodz, (Ser. II), 14, 153, (1963) ; Chem. Abstr., 62, 3903 c, (1965) ;
- /78/ M. Marton și H. Landfield, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3523, (1952) ;
- /79/ G. Pratti și Pacetti, Annali Chimica, 48, (1958) ;
- /80/ M. Wronski, Analyst, 85, 526, (1960) ;
- /81/ M. Wronski, Zeszyt Nauk, UL, II, 3, 159, (1957) ;
- /82/ M. Wronski, Chem. Analit., 5, 823, (1960) ; 6, 859, (1961) ;
- /83/ x x x CODATA Buletinul 13, (1974) ; Rev. Chim., supliment, (1978) ;
- /84/ R. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1114, 1118, 1123, (1973) ;
- /85/ I. Jianu, IUPAC Macro'83, vol. I, București, (1983) ;
- /86/ I. Jianu, Tenside Detergents, 20, 128, (1983) ; 20, 130, (1983) ;
- /87/ R. Iwamoto și H. Wakano, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4777, (1976) ;
- /88/ A. le Berre și A. Delacroix, Bull. Soc. Chim. France, 7-8, 2404, (1973) ;
- /89/ A. le Berre și A. Delacroix, Bull. Soc. Chim. France, 2, 640, 647, (1973) ;
- /90/ I. Jianu, F. Cuiban, Al II-lea Congres Național de chimie. București, (1981) ;
- /91/ D. Beesing, W. Tyler, D. Kurtz și S. Harrison, Analyt. Chem., 21(9), 1073, (1949) ;
- /92/ C. Hurd și L. Gershbein, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2328, (1947) ;
- /93/ A. Chwala, Tenside, 4, 69, 390, (1967) ;
- /94/ W. Linfield, J. Shervill, G. Davies și R. Raschke, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 35, 330, (1958) ;
- /95/ R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara și H. Tadokoro, J. Polym. Sci., Part A-2, 1509, (1968) ;
- /96/ H. Lange, Fette Seifen Anstrichmittel, 64, 457, (1962) ; Chem. Abstr., 57, 9976 (1963) ;
- /97/ W. Weller, Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 4-th Brussels, (1964) ;
- /98/ M. Schick, J. Colloid Sci., 18, 378, (1963) ;
- /99/ H. Drew și J. Schaeffer, Ind. Eng. Chem., 50, 1253, (1958) ;
- /100/ R. Fordyce, E. Lovell și H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1905, (1939) ;
- /101/ W. Szeja, Synthesis, 10, 822, (1979) ;
- /102/ Y. Abe, Lipids, 1(2), 141, (1966) ;
- /103/ B. Borrmeister și R. Schiffner, Deutsch Textiltech., 17(5), 303 (1967) ; Chem. Abstr., 67, 34086 f, (1967) ;
- /104/ B. Milwidsky și S. Holtzman, Soap Sanit. Chemicals, 42(5), 154, 156, (1966) ;
- /105/ M. Turney și D. Cannell, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 42, 544, (1965) ;
- /106/ I. Sheiham și T. Pinfold, Analyst., 94(1118), 387, (1969) ; Chem. Abstr., 71, 40617 d, (1969) ;
- /107/ J. Cross, Analyst, 90(1071), 315, (1965) ;
- /108/ J. Ross și G. Miles, Oil and Soap, 18, 99, (1941) ;

- /109/ K. Opperländer, M. Akstinat și H. Kurtada, Tenside Detergents, 17, 57, (1980) ;
- /110/ S. Estefan, Tenside Detergents, 13, 34, (1976) ;
- /111/ B. Dobias, Tenside Detergents, 16, 289, (1979) ; 15, 225, (1978) ;
- /112/ M. Malati, A. Yousef și S. Estefan, Chim. et Ind., 103, 1347, (1970) ;
- /113/ I. Jianu, Tenside Detergents, 20, 76, (1983) ; 20, 78, (1983) ;
- /114/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 78653, (1981) ;
- /115/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 78540, (1981) ;
- /116/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 82335, (1983) ;
- /117/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 80035, (1982) ;
- /118/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 80045, (1982) ;
- /119/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 77367, (1981) ;
- /120/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 78634, (1981) ;
- /121/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 82433, (1983) ;
- /122/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 81854, (1983) ;
- /123/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 81853, (1983) ;
- /124/ K. Rombusch și V. Eichers (Hüls), Brevet SUA 3485786, (1969) ; Brevet SUA 3441552, (1969) ;
- /125/ F. Eiseman și L. Schenek (GAF Corp.), Brevet SUA 344625, (1969) ;
- /126/ C. Slagt, Fresenius, Z. analyt. Chem., 264-265, 401, (1973) ; Chem. Abstr., 80, 5160, (1974) ;
- /127/ H. Kraus și G. Glasstetter, Tenside, 5 (9-10), 283, (1958) ; Chem. Abstr., 70, 16894 a, (1969) ;
- /128/ B. Ioffe și Z. Serghieva, J. Anal.Him., 12, 540, (1957) ;
- /129/ E. Kunkel, Tenside Detergents, 18, 16, 301, (1981) ; Tenside Detergents, 17, 10, (1980) ; 17, 247, (1980) ;
- /130/ R. Wickbold, Fette Seifen Anstrichmittel, 70, 688, (1968) ;
- /131/ J. Szymanonski, H. Szewsyk și J. Hetper, Tenside Detergents, 18 (6), 333, (1981) ;
- /132/ I. Lin și Y. Zimmels, Tenside Detergents, 18 (6), 313, (1981) ;
- /133/ Y. Chantani, H. Tadokoro, T. Yoshihara și S. Murahashi, Symposium on Polymer Science (Jpn.) Tokyo, (1961) ;
- /134/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 97527, (1979) ;
- /135/ B. Würtzschmitt, Analyt. Chem., 130, 105, (1950) ;
- /136/ N. Grabb și H. Persinger, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 41 (11), 752, (1964) ;
- /137/ I. Jianu, Brevet R.S.R. 98328, (1979) ;