

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

CATEDRA DE CHIMIE ORGANICA

STUDII IN DOMENIUL OBTINERII SI FOLOSIRII

SARURILOR DE MANGAN ALE ACIZILOR MONOCARBOXILICI ALIFATICI.

- Teză de doctorat -

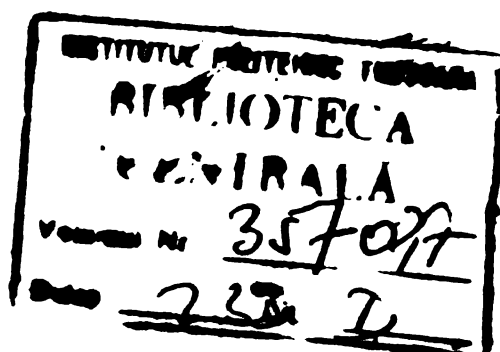
ing. Luminița Mureșan

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCTATOR ȘTIINȚIFIC

Prof. Dr. Doc. GEORGE OSTROGOVICH

- 1976 -

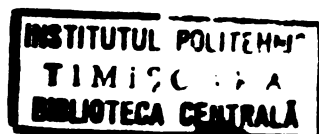


Exprim pe această cale alese mulțumiri conducătorului meu științific profesor, doctor docent, membru corespondent al Academiei GEORGE OSTROGOVICH, pentru sprijinul științific acordat.

Deosebite mulțumiri conducerii Centrului de Cercetări pentru Protecții Anticorozive Lacuri și Vopsele București laboratorului de Protecții Anticorozive, laboratorului de Cercetări Analitice, secției de Lacuri și Vopsele a Intreprinderii "Policolor" pentru sprijinul material acordat.

Multe mulțumiri profesorului, doctor Grecu Voicu de la Facultatea de Fizică București, doctor, ing. A. Nemeș de la Filiala Academiei din Timișoara, profesorului, doctor, ing. Eugen Kimmel de la Institutul Politehnic Timișoara pentru prețioasele sugestii și sprijinul acordat în realizarea lucrării de față.

Mulțumiri și recunoștință ing. șef de laborator Stefan Pârvulescu pentru permanentul sprijin moral și pentru sugestiile acordate.



C U P R I N S

	pag.
1. Prezentarea problemei	1
2. Informații de literatură	4
2.1. Metode de preparare ale săpunurilor de mangan	4
2.1.1. Procedee de laborator	4
2.1.2. Procedee industriale	7
2.2. Proprietățile săpunurilor metalice	9
2.2.1. Proprietăți fizice	9
2.2.1.1. Proprietăți în stare solidă	9
2.2.1.2. Proprietăți fizice ale soluțiilor.	10
2.2.2. Proprietăți chimice	17
2.2.2.1. Descompunerea termică.	17
2.2.2.2. Formare de complecși	18
2.2.2.3. Reacția reversibilă cu oxigenul.	21
2.3. Utilizări	22
2.3.1. Scurt istoric al folosirii combinațiilor de mangan ca sicativi.	22
2.3.2. Formarea peliculelor de lacuri	23
2.3.3. Mecanismul "uscării"	25
2.3.4. Analiza cinetică a reacției de "uscare"	29

	pag.
2.4. Concluzii	32
3. Rezultate și discuții privind sinteza săpunurilor de mangan ale acizilor monocarboxilici prin reacția de oxido - reducere	33
3.1. Partea experimentală	33
3.1.1. Sinteza săpunurilor de mangan	33
3.1.2. Separarea săpunului din amestecul de reacție	34
3.2. Influența rapoartelor molare.	36
3.3. Influența temperaturii de reacție	40
3.4. Influența solventului	42
3.5. Influența naturii acidului carboxilic	43
3.6. Desfășurarea reacției în mediu apos	47
3.7. Influența agentului reducător	49
3.8. Concluzii privitoare la sinteza săpunurilor de mangan prin oxido - reducere	50
4. Caracterizarea săpunurilor de mangan sintetizate	51
4.1. Compoziția chimică	51
4.2. Determinarea solubilității și proprietăților în soluție a săpunurilor de mangan	52
4.3. Studiul termogravimetric al săpunurilor de mangan	60
4.4. Cercetarea gradului de cristalizare prin spectre de raze X	61
4.5. Analiza termodiferențială.	65
4.6. Analiza prin spectrofotometrie în infraroșu a săpunurilor de mangan	68
4.7. Spectre de rezonanță electronică de spin	70
4.8. Concluzii asupra proprietăților săpunurilor de mangan sintetizate	72

	pag.
5. Rezultate și discuții privind utilizarea	-
octanoaizilor de mangan ca sicativi	74
5.1. Sinergisme la sicativarea lacurilor pe	
bază de Romalchid I-60	76
5.1.1. Amestecuri de sicativi Co - Pb - Mn. .	76
5.1.2. Sicativare prin complecși	84
5.2. Sinergisme la sicativarea lacurilor pe	
bază de Romalchid S-65	87
5.2.1. Amestecuri de sicativi Co - Pb - Mn. .	87
5.2.2. Sicativarea prin complecși	90
5.3. Proprietăți ale emailurilor alchidice pe	
bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65	
cu uscarea la aer și sicativate cu complecși	92
5.4. Concluzii privitoare la utilizările săpu-	
nurilor de mangan ca sicativi	97
6. Concluzii generale	98
Bibliografie	100

1. PREZENTAREA PROBLEMEI

Sărurile de metale grele ale acizilor carboxilici, sau altfel denumite săpunuri metalice, prezintă o importanță deosebită din punct de vedere practic, folosindu-se pe scară largă în industria unsorilor consistente, lacurilor și vopselelor, a maselor plastice, textilelor, medicamentelor, avînd rol de lubrifianți (săpunurile de plumb, aluminiu, zinc, cadmiu, calciu, litiu), sicativi și catalizatori de oxidare (săpunurile de cobalt, mangan, fier, plumb), agenți de udare (săpunurile de calciu, zinc), îngroșanți (săpunurile de aluminiu), stabilizatori (săpunurile de plumb, zinc, bariu), impermeabilizanți (săpunurile de aluminiu), fungicide și pesticide (săpunurile de zinc, cupru, mercur).

Din punct de vedere chimic, săpunurile metalice sînt compuși care rezultă prin înlocuirea hidrogenului grupării carboxilice a unui acid organic, cu un metal polivalent din grupele II - VIII din tabelul periodic. Se menționează că în această definiție nu sînt incluse sărurile metalice corespunzătoare acizilor carboxilici cu mai puțin de 7 atomi de carbon în moleculă.

Săpunurile de mangan au fost cunoscute ca linoleați, naftenați, rezinați, încă de la începutul secolului și utilizate ca sicativi pentru "uscarea" vopselelor și lacurilor pe bază de uleiuri vegetale, apoi pe bază de rășini alchidice.

Ulterior, pentru obținerea unor pelicule cu proprietăți îmbunătățite, au fost înlocuite cu 2-etilhexanoați, n-octanoați, care ca produse de puritate mai mare, conținut crescut în mangan și colorit deschis, produc uscări mai bune ale peliculelor, conferindu-le proprietăți superioare (luciu, flexibilitate, modificarea culorii practic neglijabilă).

Săpunurile de mangan se pot obține prin metodele clasice de preparare a săpunurilor metalice:

- metoda prin topire, care constă în încălzirea la temperatura de 150 - 300°C a unui oxid sau hidroxid metalic împreună cu acidul carboxilic respectiv

- metoda prin precipitare, care constă în obținerea săpunului prin reacția de dublu schimb la 70 - 80°C, în soluție

hidroalcoolică, între un săpun alcalin și sarea solubilă a metalului respectiv.

Lucrarea de față prezintă un procedeu original de obținere a săpunurilor de metale tranziționale, în mod particular a celor de mangan, prin metoda oxido - reducerii.

Conform acestei metode, acidul carboxilic solubilizat sau emulsionat într-un solvent (apă, alcool etilic, piridină) este amestecat sub agitare cu oxidul corespunzător valenței superioare a metalului tranzițional. Agentul reducător (soluție de peroxid de hidrogen sau acid oxalic) se adaugă treptat, obținându-se astfel săpunul metalic corespunzător. În cazul manganului, reacțiile care au loc sînt următoarele :



S-a studiat influența raportului dintre echivalenții reducătorului și oxidantului, influența temperaturii de reacție, influența solvenților (protici - apa și solvenți mai bazici decît apa), influența naturii catenei acidului carboxilic.

În cazul reacțiilor conduse în mediu apos, pentru mărirea solubilității acizilor carboxilici, s-au folosit agenți de suprafață cu rol de emulgator - dispersant, care au permis desfășurarea reacției la interfața dintre faza apoasă, faza de acid carboxilic (uleioasă) și faza solidă - bioxidul de mangan.

S-au sintetizat prin această metodă săpunurile de mangan corespunzătoare acizilor : 2-etilhexanoic, n-octanoic, n-nonanoic, n-decanoic, n-dodecanoic, n-tetradecanoic, n-hexadecanoic, n-octadecanoic și 9-octadecenoic.

Săpunurile obținute au fost caracterizate, determinându-se compoziția chimică, proprietățile fizice cele mai semnificative în stare solidă, precum și comportarea lor în soluție, respectiv în solvenți neapoși.

Solubilitățile au fost determinate prin metoda sintetică, într-un aparat construit în cadrul Secției de Lacuri și Vopsele a Întreprinderii "Policolor".

Săpunurile de mangan corespunzătoare acidului 2-etilhexanoic și acidului n-octanoic au fost încercate în formulările de lacuri pe bază de rășini alchidice Romalchid I-60 și Romalchid S-65, fabricate la Întreprinderea "Policolor", pentru îmbunătățirea sistemului lor de sicativare.

S-a încercat obținerea unui sinergism între săpunurile de mangan mai sus menționate și sistemul de sicativare folosit în mod curent (naftenat de cobalt și naftenat de plumb), precum și înlocuirea completă a acestuia printr-un complex format din săpun de mangan și o amină terțiară - dimetil tetrade-cilamină (fabricație pilot la Fabrica de Detergenți Timișoara).

De asemenea s-a studiat influența sicativului complex asupra proprietăților emailurilor alchidice pigmentate pe bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65.

Cercetările în acest domeniu au fost justificate în primul rând de necesitatea studierii reacției de obținere a săpunurilor de metale tranziționale prin oxido-reducere, în al doilea rând de necesitatea studierii sistematice a caracteristicilor fizice și chimice comparative a unei serii de săpunuri de mangan nestudiate încă, iar în al treilea rând de necesitatea aplicării lor la îmbunătățirea sistemelor de sicativare a lacurilor și emailurilor pe bază de rășini alchidice.

2-etilhexanoatul de mangan și n-octanoatul, sintetizați prin procedeul mai sus amintit sînt buni sicativi, în anumite concentrații îmbunătățind sinergetic uscarea peliculelor, iar complexați cu amine terțiare pot înlocui amestecul de sicativi pe bază de naftenat de cobalt și de plumb.

Complecșii cu amină terțiară prezintă avantajul unei mai bune solubilizări în email și unei stabilități ridicate în timp, spre deosebire de naftenatii de cobalt și plumb care își pierd capacitatea de sicativare.

Utilizați în emailurile pigmentate, nu modifică proprietățile fizice ale peliculelor, producînd în același timp o îmbunătățire a elasticității lor.

2. INFORMATII DE LITERATURA

2.1. Metode de preparare ale săpunurilor metalice

Cercetări sistematice asupra preparării săpunurilor metalice, pentru obținerea lor în stare pură, datează din 1930 când A.S.C. Lawrence a publicat lucrări privitoare la proprietățile n-dodecanoatilor, n-octadecanoatilor și 9-octadecenoatilor unor metale ca: argint, calciu, bariu, plumb, fier, aluminiu, cobalt, nichel. Studii asemănătoare au elaborat în aceeași perioadă W.F. Whitmore și M. Lauro asupra săpunurilor de zinc, cupru, nichel, mercur, plumb, argint ale acizilor n-dodecanoic n-hexadecanoic, n-octadecanoic, 9-octadecenoic (1).

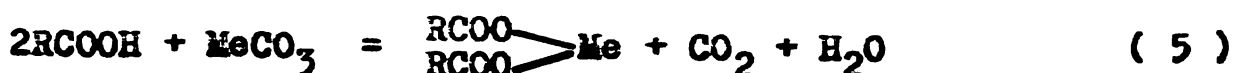
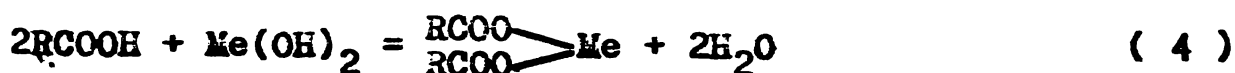
2.1.1. Procedee de laborator

Modurile de obținere a săpunurilor metalice se concretizează în următoarele:

- procedeul "prin topire"
- procedeul "prin precipitare"
- metoda de obținere în medii neapoase
- metode electrolitice etc.

2.1.1.1. Procedeul "prin topire" (metoda fuziunii)

Metoda constă în topirea de oxizi, hidroxizi sau carbonați metalici cu acizi carboxilici în cantități corespunzătoare, la temperaturi cuprinse între 150 - 200°C, uneori sub vacuum, când săpunul se obține printr-una din următoarele reacții de neutralizare:



Bioxidul de mangan nu reacționează în condițiile amintite cu acizii carboxilici puri (acizi naftenici distilați, acid octanoic etc.). Pot fi obținuți linoleatul și rezinatul de mangan prin metoda fuziunii, deoarece substanțele ușor oxidabile

prezente în acizii rezinici sau în acidul linoleic, reduc bi-oxidul de mangan la oxid de mangan, care la rândul lui este transformat în săpun (6, 39).

Dezavantajul metodei este puritatea mică și colorația intensă a săpunurilor care se obțin, din cauza temperaturii ridicate necesare la sinteză și care produce degradări termice (3, 6, 12, 14, 19, 23, 27, 39, 43, 82).

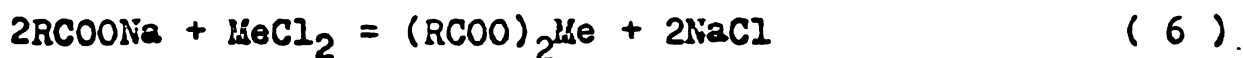
2.1.1.2. Procedeu "prin precipitare"

Săpunul metalic se obține prin reacția de dublu schimb la 70 - 80°C, în mediu hidroalcoolic, la diluții mari (10 - 15%) între un săpun alcalin (de sodiu, potasiu sau amoniu) și o sare solubilă a metalului respectiv.

Sinteza se realizează în două etape:

- prepararea săpunului alcalin prin neutralizarea acidului carboxilic cu hidroxidul de sodiu, potasiu etc, în soluție hidroalcoolică

- reacția de schimb ionic propriuzisă, sau precipitarea



Săpunul metalic precipitat, insolubil în mediul de reacție, se filtrează, se spală cu apă dedurizată fierbinte, pentru îndepărtarea sărurilor anorganice și se usucă.

Procedeu, deși necesită operații dificile de spălare și uscare, este preferat de oarece duce la obținerea de produse de puritate mai avansată (1, 6, 12, 18, 19, 23, 27, 39, 43, 56, 82).

2.1.1.3. Metode de obținere în medii neapoase

Procedeu se utilizează în special pentru prepararea acelor săpunuri metalice care sînt puternic hidrolizate în mediul apos (săpunuri de aluminiu, siliciu, titan, zirconiu, staniu).

De exemplu se prepară săpunurile de staniu prin reacția de dublă descompunere dintre o soluție apoasă de tetraclorură de staniu și soluție benzenică de n-octadecanoat de cupru.

Solvenții sînt astfel aleși, încît cel puțin unul din produșii de reacție să rămînă insolubil. În cazul prezentat clorura de cupru este insolubilă în benzen și se poate filtra.

O altă variantă folosește reacția în mediu ne-apos dintre o sare a metalului cu un acid volatil (acetat sau clorură) și un acid carboxilic.



BIBLIOTECA CENTRALĂ

Cea de a treia variantă constă în reacția dintre un alcoxid inferior (în general etoxid sau iso-propoxid) al metalului și acidul carboxilic corespunzător, în soluție benzenică.

În cazul aluminiului reacția poate fi reprezentată:



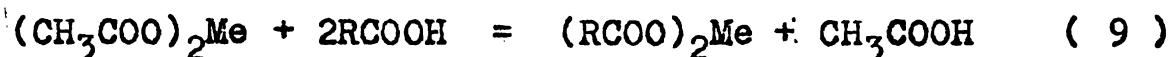
Alcoolul rezultat din reacție poate fi îndepărtat azeotropic cu benzenul, la temperaturi relativ scăzute de 100 - 120°C, care nu favorizează producerea de reacții secundare care să ducă la impurificarea produsului (6, 17, 23).

2.1.1.4. Alte metode

Există numeroase variante ale metodelor mai sus menționate pentru preparare de săpunuri metalice din care voi aminti câteva:

- Tratarea unui oxid sau hidroxid de metal polivalent (plumb, cobalt, mangan, cupru) fin pulverizat cu un acid alifatic sau cicloalifatic, în prezența unei sări a metalului respectiv cu un acid cu mai puțin de patru atomi de carbon în moleculă (de exemplu acetat) (83).

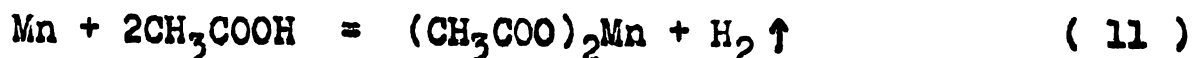
În acest caz sarea metalului cu acidul inferior are rol de catalizator. Reacțiile decurg după cum urmează:



- Trecerea unui acid alifatic în amestec cu aerul la temperaturi ridicate (50 - 200°C), printr-o zonă de reacție care conține un metal (plumb, zinc). Aerul produce oxidarea metalului, oxidul respectiv reacționând cu acidul pentru a da săpunul metalic (84).

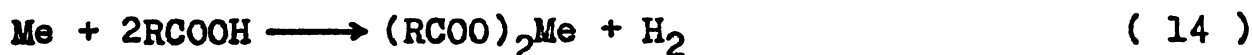
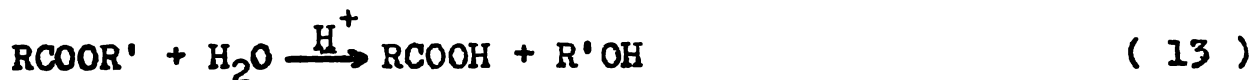
- Săpunuri de mangan respectiv naftenati se pot obține prin reacția dintre manganul metalic fin divizat și acidul naftenic în prezența unor cantități catalitice de acid organic inferior (85).

Reacțiile sînt următoarele:



- Reacția dintre un ester de acid organic și un metal (plumb, cupru, fier, nichel) poate duce la obținerea de săpunuri metalice, dacă este condusă la 70 - 150°C, într-o coloană de oțel inoxidabil, prin barbotarea unui amestec de vapori de apă și aer. (86)

Reacțiile sînt următoarele:



- Metoda electrolitică constă în supunerea la electroliză a unei emulsii apoase a unui acid carboxilic cu lanț lung, sau naftenic, anodul fiind confecționat din metalul al cărui săpun vrem să-l obținem, iar catodul dintr-un metal mai electronegativ (87, 88)

2.1.2. Procedee industriale

Industrial, săpunurile metalelor grele se prepară atît prin metoda precipitării în sistem continuu sau discontinuu și prin metoda fuziunii.

Cel mai important procedeu industrial pentru obținerea săpunurilor metalice este metoda precipitării, care dă produse sub formă de pudre ușoare de culoare deschisă, cu un înalt grad de uniformitate.

Materiile prime utilizate în procesul de precipitare sînt alcalii (uzual soda caustică), săruri anorganice sau hidroxizi de metale polivalente și acizi carboxilici cu lanț lung (acizi grași) sau esteri (gliceride naturale).

Sărurile anorganice trebuie să fie pure pentru a garanta absența cationilor nedorți în săpunul final.

În prima fază a procesului, se formează săpunuri de metale alcaline prin neutralizarea acidului gras, sau prin saponificarea unei gliceride cu sodă caustică.

În cea de a doua fază, soluția de săpun alcalin obținută anterior se tratează cu o soluție apoasă de sare metalică, pentru a precipita săpunul metalului respectiv.

Amestecul rezultat, care conține aproximativ 10 % săpun se filtrează, se spală fie într-un filtru presă, fie într-un filtru cu vid sau cu absorbție, fie într-un separator centrifugal, după care precipitatul este uscat, măcinat, obținându-se pudre cu mărime uniformă a particulelor.

Factorii importanți care influențează proprietățile produsului și pot fi controlați cu grijă sînt: raportul molar și puritatea reactanților, temperatura și gradul de diluare, viteza de agitare și viteza de adăugare a soluției de sare.

Temperatura la care se face uscarea nu trebuie să fie prea ridicată, sau timpul de uscare prelungit, de oarece cele mai multe săpunuri își modifică culoarea la temperaturi ridicate.

Există de asemenea posibilitatea unei topiri parțiale la temperaturi apropiate de punctul de topire, ceea ce face măcinarea mai dificilă (6, 9, 10)

Procedul de obținere a săpunurilor metalice prin precipitare, deși necesită un volum mare de soluții deci utilaje voluminoase și operații dificile de spălare și uscare este preferat de oarece conduce la produse de puritate mai mare.

Altă metodă industrială este metoda fuziunii în care acidul gras topit este tratat cu un oxid, hidroxid, acetat sau carbonat al metalului, la o temperatură relativ înaltă (150 - 300°C) în absența apei.

În aceste condiții, produsele secundare rezultate din reacție ca: apa, acidul acetic sau bioxidul de carbon sînt îndepărtate rapid, datorită temperaturii ridicate, metoda fiind recomandată în special pentru prepararea săpunurilor care hidrolizează puternic în apă.

Dezavantajul metodei este că săpunurile obținute au un conținut mic în metal și o aciditate mai ridicată în comparație cu cele preparate prin metoda precipitării, datorită probabil reactivității mai scăzute a oxizilor, acetaților, carbonaților în sisteme neapoase.

Metoda fuziunii este o metodă economică, necesitînd operații de prelucrare simple, cantități mici de reactanți, deci utilaje mai puțin voluminoase decît cele necesare în procesul de precipitare.

Săpunurile de mangan se prepară industrial de preferință prin metoda precipitării de oarece bioxidul de mangan nu reacționează cu acizii grași topiți, chiar la temperaturi foarte înalte (6).

2.2. Proprietățile săpunurilor metalice

2.2.1. Proprietăți fizice

În literatură sînt date puține indicații asupra proprietăților fizice ale săpunurilor de mangan. Cele cîteva produse obținute în stare pură (n-dodecanoat, n-hexadecanoat, n-octadecanoat, n-nonanoat, n-decanoat) au fost caracterizate mai mult în stare solidă, solubilitățile și proprietățile lor în soluție ne fiind cercetate.

2.2.1.1. Proprietăți în stare solidă

Săpunurile de mangan provenite de la acizii monocarboxilici saturați sînt în general pulberi ușoare, de colorație roz deschis, cu conținut în umiditate mai mic de 0,5 % (10,14).

Săpunurile derivate de la acizii nesaturați (9-octadecenoic, 9,12,15-octadecatrienoic) sînt produse de consistență păstoasă de culoare roz, care nu pot fi măcinate sub formă de pulberi și în aer se colorează în brun datorită oxidării (14).

Studiile de raze X au arătat că în cristalele de săpun ioni metalici sînt aranjați în planuri paralele, între care catenele restului de acid gras se extind în ambele direcții, cu axele înclinate către planul care conține ioni metalici.

Distanța între planuri este aproximativ egală cu dublul lungimii radicalului acidului gras înmulțit cu sinusul unghiului de înclinare (13, 20).

Săpunurile de mangan studiate (n-nonanoatul, n-decanoatul, n-hexadecanoatul și n-octadecanoatul) nu cristalizează suficient de bine pentru a face o clasificare a rețelelor cristaline. De asemenea nu se găsesc sub formă de hidrați chiar prin absorbție de apă la temperatura camerei, fapt dovedit de diagramele de difracție de raze X, care nu se schimbă după ce săpunurile au fost uscate la 55 - 110°C (20, 90).

S-a studiat comportarea la încălzire a săpunurilor de mangan, au fost determinate temperaturile și căldurile aproximative de tranziție, bazate pe metoda de analiză termodiferențială. Săpunurile suferă o succesiune de transformări complexe, cu formare de faze mezomorfe sau de lichid cristalin, prezentînd mai mult decît o singură tranziție între temperatura camerei și punctele lor reale sau aparente de topire.

De exemplu, pentru n-hexadecanoat și n-octadecanoat s-au observat trei stări de tranziție, respectiv la 72, 98, 115°C și 70, 101, și 115°C, punctele de topire vizuale fiind respectiv de 104 și 107°C (21, 26, 90), iar pentru n-nonanoat și n-decanoat s-au observat intervale de topire între 132-150°C și 130 - 146°C respectiv (90).

2.2.1.2. Proprietăți fizice ale soluțiilor

2.2.1.2.1. Solubilitatea

Săpunurile metalice sînt insolubile în apă și sînt solubile într-o mare varietate de solvenți organici, dînd lichide, geluri, sau dispersii cu proprietăți coloidale caracteristice.

Solubilitatea depinde de temperatură, de metalul inclus, de solventul utilizat, de asemenea de lungimea catenei restului de acid carboxilic și gradul de nesaturare.

Solubilitatea este mică la temperaturi scăzute, crește lent și constant cu creșterea temperaturii, prezentînd apoi o creștere bruscă într-un domeniu restrîns de temperaturi.

Temperatura critică la care apare această schimbare bruscă de solubilitate este denumită punctul lui Krafft, iar concentrația corespunzătoare acestei temperaturi este concentrația critică micelară a săpunului. despre care se va vorbi la capitolul 2.2.1.2.2. (19, 78, 82).

Temperaturile critice ale soluțiilor și solubilitățile săpunurilor cresc cu creșterea lungimii catenei restului de acid (19, 25).

Nesaturarea radicalului acid duce la o creștere a solubilității, de exemplu 9-octadecenoații sînt mai solubili decît n-octadecanoații aceluiași metal.

Există puține informații asupra rolului pe care-l joacă în solubilitate ionul metalic, de exemplu n-dodecenoații de nichel și mangan sînt mai solubili în toluen decît cei de calciu și plumb (75).

După cum reiese din literatura consultată, nu s-au făcut determinări cantitative ale solubilității săpunurilor de mangan în solvenți organici.

2.2.1.2.2. Teoria micelară a soluțiilor de săpun

Proprietățile fizice ale soluțiilor de săpunuri metalice în solvenți organici pot fi interpretate în lumina teoriei micelare, un micel fiind definit ca un agregat de trei sau mai multe molecule de săpun existente în lichid, în echilibru termo-

dinamic stabil.

Detectarea micелеlor și a greutateii lor, deci a gradului de agregare într-o soluție, se poate face prin metode crioscopice, ebulioscopice, determinări de viscozitate, presiune osmotică etc (19).

În solvenți nepolari (toluen, benzen) gradul de agregare, respectiv numărul de molecule din micel este puternic dependent de lungimea lanțului restului de acid carboxilic; pe măsură ce acesta crește, gradul de agregare descrește (75).

Caracteristica acestor soluții este prezența de micelle la orice concentrație, agregarea fiind rezultatul unui echilibru între puterea de solubilizare a lanțurilor hidrocarbonate și forțele de atracție dintre părțile polare ale moleculei de săpun (ionul metalic).

Conform cu cele afirmate, săpunurile cu catene foarte scurte (cu patru atomi de carbon) sînt insolubile, iar cele cu lanțuri foarte lungi trebuie să fie sub formă molecular dispersă. Factorul energetic este de asemenea un fapt în favoarea agregării.

În solvenți nepolari apare o descreștere a energiei interfaciale produsă de efectul de protecție al lanțurilor hidrocarbonate asupra părților polare ale moleculelor de săpun, care în micel, sînt parțial îndepărtate de contactul cu solventul. În același timp energia cinetică a moleculelor de săpun poate fi mult redusă în procesul de agregare.

Funcție de concentrație, pot exista în soluție mai multe tipuri de micelle. La concentrații scăzute micellele de săpun au o formă sferică, pe măsură ce concentrația crește, apar în soluție micelle filiforme, spirale sau lamelare voluminoase.

Prezența impurităților - urme de apă sau acid carboxilic - influențează mult forma și dimensiunile micелеlor (19).

Gradul de agregare este influențat de asemenea de nesaturarea catenei restului de acid carboxilic din molecula de săpun.

S-a observat că 9-octadecenoații dau micelle mai mici decît n-octadecanoații, ceea ce explică și solubilitatea lor mai mare în cei mai mulți solvenți organici (11, 19).

Gradul mai scăzut de agregare la 9-octadecenoați,

comparativ cu n-octadecanoați poate fi atribuit rigidității conferite catenei de dubla legătură plasată central și în consecință imposibilității pătrunderii de noi molecule de săpun în micel (75).

În solvenții polari (alcooli, piridină) se observă o marcantă reducere a efectului de agregare (19, 25, 75).

De exemplu n-dodecanoatul de zinc în alcool iso-butilic este sub formă molecular dispersă, într-un domeniu foarte mare de concentrații, iar în piridină se pare că este parțial disociat în ioni, fapt confirmat și de determinările de conductibilități electrice a soluțiilor (75, 76, 77).

Concentrațiile critice micelare ale săpunurilor metalice în solvenți organici pot fi determinate prin măsurători de densitate, viscozitate, tensiune superficială, indice de refracție, parachor, conductibilitate electrică a soluțiilor de concentrații diferite.

Punctele de discontinuitate ale curbelor care reprezintă variația acestor proprietăți funcție de concentrație, reprezintă concentrația critică de formare a micelilor (24, 25, 28).

Valorile concentrațiilor critice micelare în solvenți nepolari sînt mult mai scăzute decît în solvenți polari.

Această diferență se poate datora faptului că alcoolii și hidrocarburile ocupă poziții diferite în micelile de săpun, acestea avînd grade de agregare diferențiate în acești solvenți.

2.2.1.2.3. Solubilizarea

Capacitatea săpunurilor metalice de a solubiliza în solvenți organici diferiți compuși normali insolubili în aceștia, se datorește prezenței micelilor.

Solubilizarea se face prin includerea compusului insolubil (apa) în centrul polar al micelului. Această includere face ca micelul să se umfle, numărul de molecule în micel putînd crește de circa 10 ori (19).

Schimbarea mărimii este frecvent însoțită și de schimbarea formei, aceasta avînd un pronunțat efect asupra proprietăților fizice și mecanice ale sistemului.

Astfel soluțiile perfect anhidre de săpunuri metalice în benzen, de exemplu săpunurile de aluminiu, sînt lichide limpezi, adăugarea de mici cantități de apă ducînd la formarea unei structuri de gel.

Aceasta se datorește unei schimbări de formă a micelilor de săpun de la sfere mici, la lanțuri lungi, flexibile, filiforme, care pot să se lege între ele pentru a forma rețele tridimensionale cu proprietăți elastice.

Solubilizarea acizilor carboxilici și a săpunurilor alcaline de către săpunurile metalice poate fi datorată formării de micelle mixte în care moleculele amfipatice sînt orientate între cele ale săpunului metalic. Aceasta poate influența într-o oarecare măsură dimensiunea micelului, dar nu are efect asupra formei lui (6, 19).

2.2.1.2.4. Proprietăți electrice

Conductanța și pierderea dielectrică

Soluțiile de săpunuri metalice în solvenți nepolari au fost studiate și din punctul de vedere al proprietăților electrice.

Solvenții nepolari ca parafina topită, toluenul, xilenul nu conduc curentul electric, avînd proprietăți dielectrice foarte bune.

Săpunurile metalice dizolvate în acești solvenți produc o pierdere a proprietăților dielectrice, aceasta fiind dependentă în primul rînd de conductivitatea directă a curentului.

Transportorii de curent sînt probabil ionii micelari a căror stabilitate în mediul nepolar se datorește localizării sarcinilor ionice în interiorul micelului.

Dacă temperatura scade sub o anumită valoare (specifică fiecărui sistem săpun - solvent), săpunul metalic începe să precipite din soluție. Acest precipitat poate consta fie din particule foarte mici, care se depun greu și conferă un aspect opalescent lichidului, sau din particule mari, flocculate care se depun rapid, lăsînd la suprafață un strat de lichid clar.

În alte cazuri precipitatul poate lua forma unui gel stabil, transparent, în care particulele de săpun sînt de dimensiuni coloidale.

Apariția precipitării are un pronunțat efect asupra pierderii proprietăților dielectrice ale sistemului, care atîng un maxim la temperatura de precipitare.

În acest sistem de două faze, pierderea suplimentară se datorește naturii heterogene a dielectricului, presupunînd în primul rînd că particulele au o formă de sferoid lun-

griet și plat(cu raportul axelor $a/b=c$ de aproximativ 17) și că respectiv stratul precipitat de săpun are o conductivitate apropiată de a săpunului lichid în preajma punctului de topire (6,7,19).

Dipolmomentul

S-au făcut măsurători ale constantelor dielectrice și indicilor de refracție ale soluțiilor de săpunuri metalice pentru calculul polarizării și al dipolmomentelor .

Rezultatele obținute duc la concluzia că dipolmomentul crește pe măsura creșterii lungimii catenei restului de acid carboxilic.

Intr-o serie omoloagă, dipolmomentele ating o valoare constantă, care este caracteristică grupării polare.

Anumite neconcordanțe în valorile obținute pot proveni de la faptul că dipolmomentele au fost calculate luând în considerație greutatea moleculară ale săpunurilor și nu ale micelilor. De asemenea, dipolmomentul fiind o mărime vectorială, valoarea lui este funcție de geometria moleculei de săpun.

Lipsa aparentă de corelație între valorile dipolmomentelor la săpunuri, se poate datora cifrei de coordinare a metalului respectiv, compușii de coordinare putând exista în diverse forme: planară, tetraedrică, trigonală, octaedrică, bipiramidală (19).

2.2.1.2.5. Proprietăți mecanice

(Viscozitatea, viscoelasticitatea, starea de gel)

Soluțiile de săpunuri metalice în solvenți organici prezintă o mare varietate de proprietăți reologice.

La concentrații scăzute de săpun și temperaturi ridicate soluțiile sînt lichide mobile, newtoniene. Ele devin din ce în ce mai viscoase și ne-newtoniene, uneori cu proprietăți elastice, dacă concentrația săpunului crește și temperatura descrește. O creștere în continuare a concentrației și o descreștere a temperaturii, duce la precipitarea săpunului sub forma unui gel elastic, în care acesta există ca micelle filiforme, cu puncte intermediare de joncțiune, care se rup și se reface continuu, într-o rețea tridimensională.

In alte cazuri, săpunul este precipitat ca o pastă sau pseudo-gel, constînd din particule cristaline sau microcristaline.

Din măsurători de viscozitate s-a dedus că există o creștere regulată a viscozității cu creșterea lungimii catedrei în aceeași serie omoloagă (6, 8, 19).

2.2.1.2.6. Proprietăți magnetice

Substanțele în general se caracterizează prin proprietăți magnetice electronice și proprietăți magnetice nucleare.

Clasificarea substanțelor în diamagnetice, paramagnetice și feromagnetice este determinată de sarcina și mișcările electronilor în atomi, ioni sau cristale.

Substanțele paramagnetice din care fac parte și compușii manganului bivalent sînt atrase în câmpul magnetic neomogen în regiunea de densitate maximă a liniilor de forță.

Caracteristică substanțelor paramagnetice este existența unor orbitali d sau f , care posedă electroni necuplați.

Numărul cuantic de spin S , care reprezintă suma numerelor cuantice de spin ($s=1/2$) ale tuturor electronilor necuplați, intră în ecuația de calcul a momentului magnetic de spin (μ_s), datorat numai spinului electronic.

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (1)$$

în care:

g = factorul giromagnetic determinat de distribuția diferită a masei (spre centru) și a sarcinii (spre periferie). Pentru electronul izolat $g = 2$.

μ_B = magnetonul lui Bohr.

Susceptibilitatea magnetică de volum χ_{vol} este o constantă proprie fiecărei substanțe, independentă de intensitatea câmpului magnetic, fiind funcție de temperatura absolută.

Momentul magnetic J variază proporțional cu intensitatea câmpului magnetic (H), constanta de proporționalitate fiind susceptibilitatea magnetică χ_{vol} .

$$J = \chi_{vol} \cdot H \quad (2)$$

Spectrele de rezonanță electronică de spin (RES) reprezintă curba absorbției de energie de către substanța paramagnetică, situată într-un câmp magnetic și supusă radiațiilor din domeniul microundelor, în funcție de valoarea câmpului magnetic exterior H .

1. Spectrele RES oferă informații prin analiza parametrilor caracteristici: factorul giromagnetic (g), mărimea absorbției, lărgimea benzii și constanta de cuplaj (a).

De cea mai mare importanță în studiile de rezonanță electronică de spin este natura scindărilor (fine și hiperfine) ale liniilor spectrale.

Structura fină apare la substanțele cristaline în urma interacțiunii dintre centrii paramagnetici învecinați din rețea, iar structura hiperfină apară datorită interacțiunii cu momentul de spin al nucleului.

Constanta de cuplaj (a) este o mărime proporțională cu densitatea electronului impar și reprezintă distanța măsurată în spectru dintre liniile componente ale multipleturilor corespunzând unei anumite scindări.

Studiul diferitelor stări de dispersie a săpunurilor metalice (de cupru și mangan) în solvenți s-a făcut prin determinări de susceptibilități magnetice și momente magnetice.

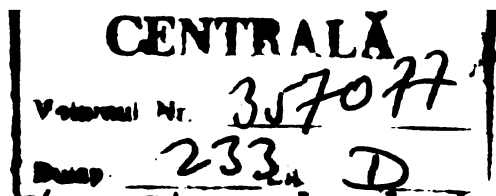
Pentru un solvent polar dat, momentele magnetice sînt independente de lungimea catenei săpunului și de concentrația acestuia (92).

Pentru săpunurile de mangan (n-nonanoati și n-decanoati) momentele magnetice determinate confirmă existența a 5 electroni necuplați, proprii sărurilor de mangan bivalent. (90)

T a b e l a nr.1

Săpun de mangan	Moment magnetic
n-nonanoat	5,7
n-decanoat	5,93

Studiile de rezonanță electronică de spin la ionii de mangan au fost făcute la soluțiile cu diluție mare sub concentrația critică micelară pentru o bună rezolvare a spectrelor, respectiv apariția ^{structurii} hiperfine formate din 6 benzi caracteristice și pentru evitarea unei lărgiri a liniilor și o scădere a intensității (72, 81, 93).



2.2.1.2.7. Proprietăți optice (spectre moleculare)

Spectrele de infraroșu sînt spectre de vibrație-rotatie, fiind rezultatul absorbției energiei unui foton de către o moleculă; energia necesară producerii tranzițiilor este de cîteva kcal/mol.

Spectroscopia empirică în infraroșu servește pentru identificarea substanțelor și verificarea purității lor, fiecare substanță posedînd un spectru caracteristic.

Au fost efectuate spectre de infraroșu la săpunuri de mangan: n-nonanoat și n-decanoat. Pentru diferențierea n-nonanoatilor de n-decanoati nu este posibilă identificarea benzilor fiecăruia din cauza multiplelor moduri de vibrație.

Este posibilă constatarea unei diferențe dintre doi alcanoați cu același număr de atomi de carbon în catenă, în regiunea $1100 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, regiune de vibrație de deformație a grupelor $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-...}$. Acestea sînt capabile să pună în evidență particularitățile structurale ca izomerii prin ramificarea lanțului, care au frecvențe de vibrație proprii (90).

2.2.2. Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale săpunurilor metalice, ca descompunerea termică, activitatea față de apă, oxigen, acizi tari depinde atît de natura restului de acid carboxilic, cît și de faptul că săpunurile sînt săruri de acizi slabi cu baze slabe (10).

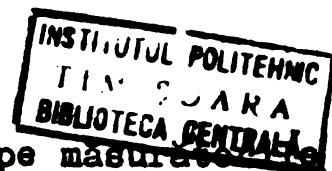
Legăturile metal-oxigen în săpunuri sînt ionice, dar într-o oarecare măsură și covalente, natura lor fiind mult influențată de ionul metalic. Metalele cu electronegativitate mai mare conferă legăturii un caracter mai pronunțat covalent (94)

Săpunurile de mangan sînt săpunuri neutre cu formula $(\text{RCOO})_2\text{Mn}$.

2.2.2.1. Descompunerea termică

Analiza termogravimetrică se bazează pe măsurarea de pierdere în greutate ale probelor supuse unei încălziri cu viteză constantă.

Studiile termogravimetrice efectuate pe săpunuri de mangan (n-nonanoat și n-decanoat) în aer sau atmosferă de azot au dus la concluzia că există două grupe de săpunuri, unele simple la care curbele de descompunere termică sînt în formă de S, iar altele complexe la care curbele de descompunere



sînt accidentate.

Examinarea diagramei arată că descompunerea acestor săpunuri este terminată inainte de 500 C. Temperaturile de inceput  i sfir it de descompunere sînt intotdeauna mai ridicate pentru grupa complexă, indiferent de atmosfera in care s-a lucrat. La n-nonanoatul de mangan din grupa simplă, de exemplu, inceputul descompunerii este la 220 C, iar sfir itul la 460 C, iar pentru grupa complexă inceputul descompunerii este la 300 C, iar sfir itul la 500 C.

Produsele reziduale ale pirolizei, examinate la raze X caracterizează de asemenea cele două grupe de săpunuri.

La grupa simplă se formează Mn₃O₄, iar la grupa complexă in afară de Mn₃O₄ sînt prezente rezidii neidentificate(26,89

2.2.2.2. Formarea de complecși

Săpunurile metalelor tranzi ionale, datorită caracteristicii speciale a structurii electronice a metalului, formează complecși stabili, prin folosirea orbitalilor d, cu molecule organice care con in atomi sau grupe func ionale cu electroni neparticipan i, sau donoare de electroni (67, 68, 69).

Aceste molecule poartă numele de liganzi. Activitatea de ligand a unei grupe func ionale depinde de poziția atomului donoare de electroni in tabelul periodic.

O singură pereche de electroni neparticipan i este foarte activă in complexare.

Da  numărul de perechi de electroni neparticipan i creste, activitatea de ligand descreste (tabela nr. 2) (58).

T a b e l a n r. 2

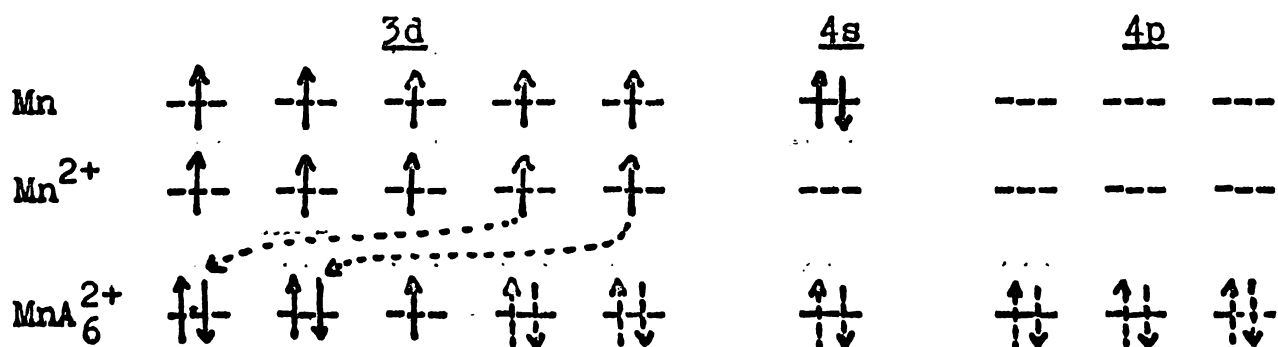
Grupa din tabelul periodic	4	5	6	7
Element reprezentativ	C	N	O	F
Perechi de electroni nedistribui�i	0	1	2	3
Ordin de complexare	4	1	2	3

Din tabela nr.2 reiese că azotul este cel mai activ agent de complexare pentru metalele tranzi ionale

Pentru a descrie structura electronică a combinațiilor complexe există mai multe metode diferite, conform cu teoria mecanic cuantică (30, 31, 67).

Metoda legăturilor de valență admite că perechea de electroni donată de ligand atomului central intră în orbitalii neocupați ai acestuia.

Se dă în continuare un exemplu de complexare a unui compus de mangan bivalent cu o amină monofuncțională (A).



- ↑ - indică electronii manganului
- ↑ - indică electronii ligandului

Metoda câmpului cristalin admite că interacțiunea dintre ionul central și liganzi este pur electrostatică.

Liganzii sînt ioni negativi sau molecule polare îndreptate în capătul negativ al dipolului (electroni neparticipanți) înspre atomul metalic.

Metoda își propune să explice ce se întîmplă din punct de vedere energetic cu orbitalii ionului metalic cînd acesta este plasat într-un câmp de sarcini negative (câmp cristalin) cu aceeași geometrie ca a câmpului de liganzi.

Între o sarcină negativă și electronii dintr-un orbital apar respingeri, deci cu cît orbitalul se va găsi mai aproape de sarcinile negative, va fi mai destabilizat (mai bogat în energie) prin interacțiunea cu acestea.

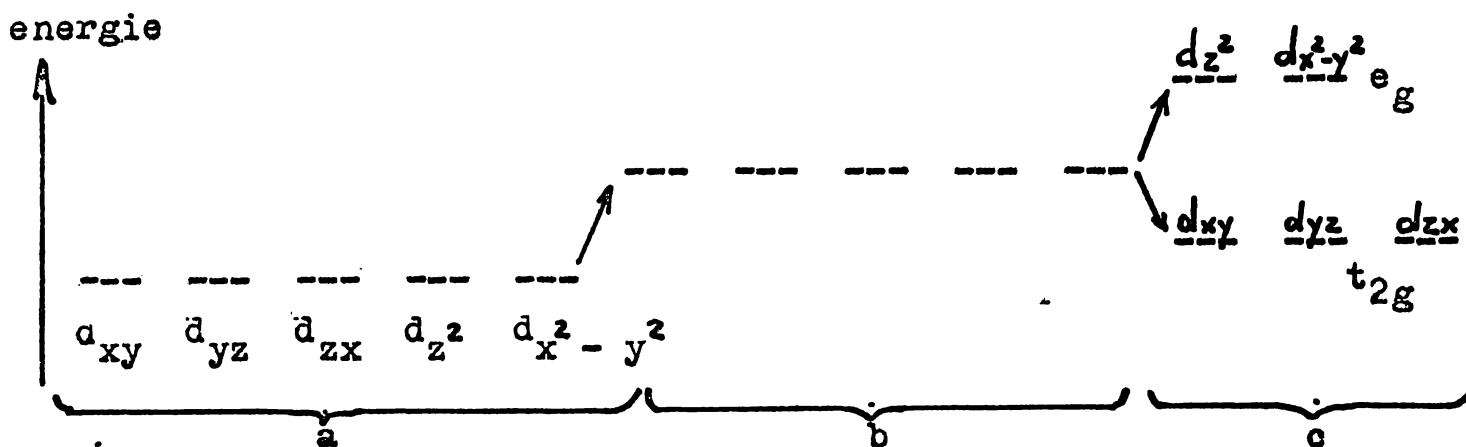
Rezultatul plasării ionului metalic într-un câmp de liganzi este suprimarea degenerării orbitalilor d, sau cu alte cuvinte producerea unor scindări a nivelelor de energie.

Orbitalii d se grupează astfel în două categorii distincte și anume: orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ (orbitalii e_g) mai bogați în energie și orbitalii d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} (orbitalii t_{2g}) mai stabili.

- e sînt orbitalii dublu degenerați
- t sînt orbitalii triplu degenerați

- g și 2g provin de la proprietățile de simetrie ale orbitalilor.

În câmp octaedric scindarea nivelelor de energie se poate reprezenta după următoarea schemă generală:

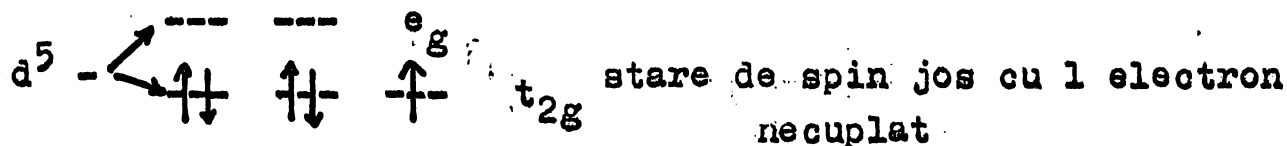
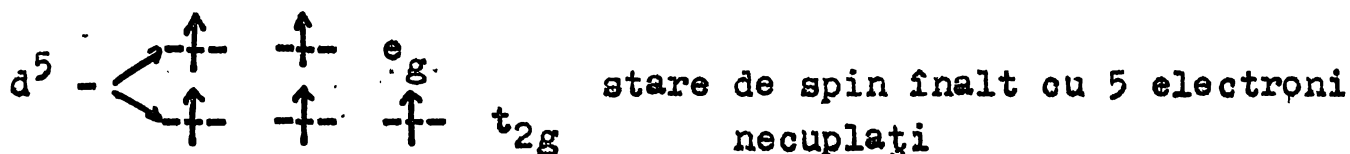


a - energia orbitalilor d în ionul liber

b - câmp cu simetrie sferică

c - câmp octaedric

În cazul manganului cu 5 electroni în stratul 3d ocuparea orbitalilor cu electroni într-un câmp octaedric se poate face în două moduri:



Metoda câmpului de liganzi consideră că interacțiunea dintre ligand și ionul central nu este pur electrostatică, ci de la caz la caz, are un caracter mai mult sau mai puțin covalent.

Pentru eliminarea neajunsului principal al metodei câmpului cristalin (neglijarea covalenței) metoda câmpului de liganzi îmbină conceptele introduse de aceasta cu metoda orbitalilor moleculari.

Metoda orbitalilor moleculari consideră că la formarea legăturii dintre atomul central și liganzi are loc o întrepătrun-

dere (acoperire) mai mare sau mai mică a orbitalilor.

Legătura dintre liganzi și atomul central poate fi de tip σ sau π . Pentru a forma legături, orbitalii liganzilor și cu cei ai atomului central trebuie să aibă lobii de același fel îndreptați unul spre altul.

Din examinarea modurilor permise de combinare a orbitalilor se constată că orbitalii s , d_{z^2} , și $d_{x^2-y^2}$ nu pot participa decât la formarea legăturilor σ .

Orbitalii p pot da legături atât σ cât și π iar orbitalii d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} pot forma cu liganzii numai legături π .

Din schema construită a orbitalilor moleculari se constată că din orbitalii d ai atomului central provin doi orbitali moleculari de energie înaltă (de tip e_g) și trei orbitali moleculari de energie joasă (de tip t_{2g}).

Această metodă conduce la concluzii calitative similare cu cele obținute prin metoda câmpului cristalin.

2.2.2.3. Reacția reversibilă cu oxigenul

Săpunurile de mangan au proprietatea de a cataliza reacțiile de oxidare în care ia parte oxigenul molecular, de exemplu autoxidarea hidrocarburilor saturate și nesaturate, aldelor alifatice și aromatice, degradarea polimerilor înalți și sicativarea uleiurilor și rășinilor alichidice modificate.

din aceste reacții sînt de mare importanță tehnică și în oxidarea numeroaselor tipuri de molecule organice se folosesc catalizatori sub forma unor săpunuri ca naftenat, rezi- nat, funcție de necesitățile de solubilitate a acestora în me- diul organic.

Comparativ cu alți sicativi, manganul este cel mai efi- cient după cobalt. In tabela nr.3 se dau vitezele de oxidare ex- primate în ml. O_2 absorbit pe oră a 2,5 - dimetilhexanului cu stea- rați metalici la 78,1°C.

T a b e l a nr.3

Stearat	Viteza maximă de oxidare
Co^{2+}	35
Mn^{2+}	32
Co^{4+}	20
Fe^{3+}	19
Cd^{2+}	4
Zn^{2+}	0,5

În procesele de oxidare, catalizatorul se transformă din starea de valență inferioară (Mn^{2+}) în cea superioară (Mn^{3+}) acesta fiind un intermediar în ciclul de oxidare (35).

În fenomenul de sicativare inițiat de oxigen, catalizatorul trebuie să se poată combina reversibil cu oxigenul molecular și să-l activeze suficient pentru ca acesta să poată reacționa cu uleiul sau rășina alchidică modificată. (58)

Astfel molecula de oxigen reprezentată ca un di-radical liber ($\cdot \ddot{O} : \ddot{O} \cdot$) formează o legătură covalentă cu ionul metalic dând un compus activat $Mn^{2+} : \ddot{O} : \ddot{O} \cdot$, care substituie un hidrogen din poziția alilică și inițiază reacția de reticulare a rășinii alchidice. (57, 79)

Configurațiile electronice ale metalelor care formează legături reversibile cu oxigenul, se limitează la configurațiile metalelor tranzitionale și pot fi explicate prin metodele amintite la punctul 2.2.2.2. (66)

2.3. Utilizări

Săpunurile de mangan își găsesc o largă utilizare practică datorită proprietăților de a cataliza reacțiile de oxidare, de sicativare în industria peliculogenelor, de uscare a gudroanelor și asfalturilor, de accelerare a întăririi cu peroxizi a rășinilor nesaturate poliesterice (9, 12, 14, 27, 33, 35, 39).

Săpunurile de mangan în industria de lacuri și vopsele sînt considerate sicativi activi sau primari ai vopselelor pe bază de ulei de in, rășini alchidice modificate cu uscare la aer și ai vopselelor cu uscare la cuptor.

Sînt oxidanți buni și inițiatori de polimerizare.

Se utilizează singure în anumite emailuri cu întărire la cuptor sau în combinații cu săpunurile de cobalt și plumb în lacurile și vopselele cu întărire la aer.

Săpunurile de mangan sînt sicativi de profunzime acționînd atît la suprafața cît și în profunzimea peliculei.

Peliculele obținute prin sicativări cu mangan nu sînt așa de flexibile ca cele pe bază de combinații cobalt - plumb; ele tind să devină fragile producînd de asemenea schimbări de culoare (38, 41, 42, 50, 51, 54, 60, 61, 62, 64).

2.3.1. Scurt istoric al folosirii combinațiilor de mangan ca sicativi

Manganul sub formă de combinații anorganice (bioxid,

clorură, borat) a fost utilizat ca sicativ în vopsele încă de la mijlocul secolului trecut.

Treptat, pentru o mai bună solubilizare în masa de ulei sicativ, au fost introduse sărurile lui cu acizii organici (rezinic și linoleic), acestea având dezavantajul că se oxidează și se închid la culoare, trebuind să fie utilizate imediat după preparare.

Naftenații prezintă o solubilitate mai bună în masa de liant a vopselelor și lacurilor, o stabilitate mai mare în timp și un conținut crescut de metal (37).

Inlocuirea naftenaților a fost făcută cu 2-etilhexanoat provenit de la acidul 2-etilhexanoic obținut prin sinteză.

Utilizarea 2-etilhexanoatului este mai avantajoasă decât a naftenațului, deoarece săpunurile fiind obținute din acizi sintetici puri, au proprietăți constante, iar conținutul în metal este înalt și nu variază.

De asemenea coloritul este mai deschis, sînt eliminate efectele secundare nedorite datorate prezenței compuşilor necunoscuți, timpul de stocare este practic nelimitat, iar solubilitatea este mult mai bună. (39)

Săpunurile acizilor carboxilici normali nu sînt suficient de solubile în solvenții organici și în uleiurile sicative, ceea ce duce la o micșorare a sferei lor de utilizare.

Săpunurile de mangan sub formă de complecși cu aminele sînt foarte buni sicativi, atingînd și chiar depășind capacitatea de cataliză a cobaltului.

Complexarea cu amine mai prezintă avantajul unei mai bune solubilizări a săpunurilor de mangan (în special a celor cu catenă normală) în solvenți organici, respectiv în uleiuri vegetale sicative și în rășini alchidice.

Aminele care dau cele mai bune rezultate în acești complecși sînt aminele bifuncționale cu structură rezonantă sau aminele împiedicate sterice (33, 36, 58, 65, 66, 69).

2.3.2. Formarea peliculelor de lacuri

Cele mai răspîndite vopsele și lacuri au la bază grăsimi lichide, nesaturate, sicative: uleiul de in, uleiul de tung, uleiul de soia, sau rășini alchidice modificate cu uleiuri sicative.

Aplicate în strat subțire, uleiurile sicative se întă-

resc, după cîtva timp formînd un film lucios, elastic, insolubil în solvenți organici și rezistent la intemperii (31).

Proprietatea acestor uleiuri de a se "usca" - sicativitatea - este funcție de conținutul lor în acizi nesaturați, cu două sau trei duble legături (resturi de acid linolic, linolenic și eleostearic).

Proprietățile filmului obținut compus dintr-un polimer oxidat numit oxină sau linoxină și anume rezistența mecanică și insolubilitatea sa, sînt dovada formării unor macromolecule tridimensionale, rezultate din reacții de poliadiție, policondensare și polimerizare oxidativă. S-au stabilit greutatea moleculară între 25.000 - 50.000 (31, 39, 43).

În procesul de uscare la aer, oxigenul joacă un rol important fiind absorbit în prima fază (după evaporarea solvențului) în cantitate mare: cca.40 % din greutatea peliculei.

În perioada de absorbție a oxigenului se elimină cca 30 % produși volatili (apă, bioxid de carbon, aldehidă propionică, acid formic, aldehide și cetone mai înalte) (31).

La uscarea termică nu este obligatorie prezența oxigenului, procesul putînd fi grăbit și de umiditate.

La pelicule compoziția chimică a stratului inferior și superior diferă prin conținutul în produse de oxidare (49).

Timpul de uscare este influențat de tipul și cantitatea de sicativ, de natura liantului (ulei sicativ, rășină alchidică modificată), de prezența sau absența pigmentilor, de natura suprafeței pe care se aplică pelicula, de grosimea filmului

Condițiile climatice modifică de asemenea timpul de uscare:

- temperatura - pe măsură ce temperatura crește timpul de uscare descrește, respectiv pentru o creștere cu 10°C a temperaturii, viteza de reacție se dublează (38).

- umiditatea - umidități relative foarte înalte sau foarte scăzute, duc la o creștere a timpului de uscare. Umiditatea relativă optimă este 60 - 70 %.

- circulația de aer - uscarea este accelerată dacă există curenți de aer.

- puritatea atmosferei - gazele reactive din atmosferă întîrzie uscarea.

- lumina - la lumina solară directă, uscarea este mai rapidă decît la întuneric. Sub influența luminii cu lungimi de

undă scurte, procesul de uscare este accelerat (39, 42).

Pentru determinarea gradului de întărire al peliculelor se folosesc termenii de timp de întărire la suprafață și timp de întărire în adâncime.

Întărirea superficială este produsă numai prin reacția de polimerizare oxidativă catalizată de sicativii activi: cobalt, mangan, fier, vanadiu, iar întărirea în adâncime este realizată atât prin polimerizare oxidativă cât și prin polimerizare, fiind catalizată de sicativii auxiliari: plumb, ceriu.

Manganul produce și el într-o oarecare măsură cataliza reacției de polimerizare.

Metodele pentru determinarea gradului de întărire al peliculelor sînt numeroase, în continuare menționîndu-se cîteva:

- metode bazate pe aderența fibrelor, țesăturilor, hîrtiei:
- metode bazate pe aderența unor agregate sau particule.
- rezistențe la zgîriere
- măsurători de proprietăți fizice
- teste de rezistență la abraziune
- teste de reziliență sau duritate
- teste de rezistență electrică
- metode chimice și analitice
- rezistență la spălare
- metoda tactilă

Cele mai utilizate metode sînt testele de duritate și metoda tactilă, aceasta din urmă fiind preferată pentru determinarea sicativării peliculei (38, 40, 59)

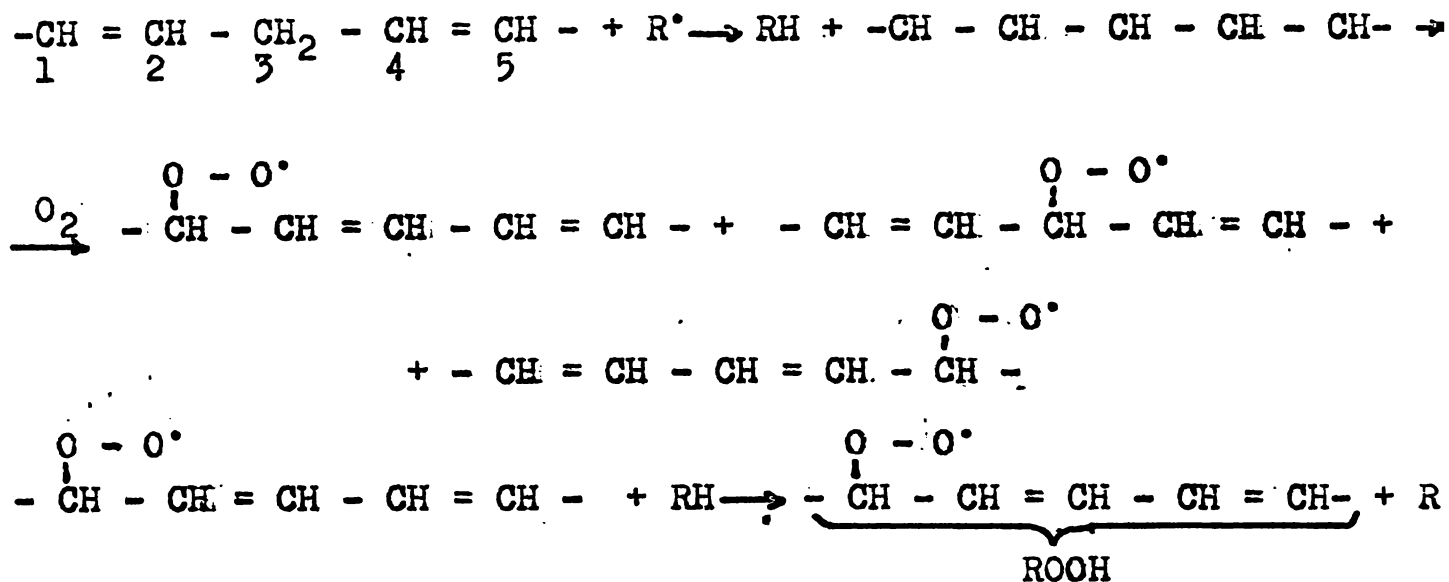
2.3.3. "Mecanismul"uscării"

Procesul de uscare se datorește în primul rînd unei polimerizări oxidative și unei reacții de poliadiție.

Mecanismul este radicalic și conform schemei generale a reacțiilor înlanțuite cuprinde o fază de inițiere, o fază de propagare și una de terminare.

În faza de inițiere, care este de fapt o autoxidare, un radical liber produce extrăgerea unui atom de hidrogen din poziția alilică, deosebit de reactivă, dînd un radical liber conjugat. Acesta se poate lega cu o moleculă de oxigen în pozițiile 1, 3 sau 5, dînd radicali peroxidici. Pozițiile 1 și 5 vor fi preferate, radicalii fiind stabilizați prin conjugare.

Radicalul peroxidic format reacționează mai departe prin extragerea unui hidrogen de la o nouă moleculă, formînd un hidroperoxid și un alt radical liber:



Acești hidroperoxizi se pot rupe termic sau catalitic în cîte doi radicali RO^\bullet sau HO^\bullet , explicîndu-se astfel mersul autocatalitic al reacției.

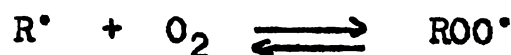
Noii radicali formați acționează asupra resturilor de acizi nesaturați RH prin extragere de hidrogen. Radicalii ce iau naștere se stabilizează în mare măsură prin dimerizare:



Rezultatul final este în realitate o polimerizare.

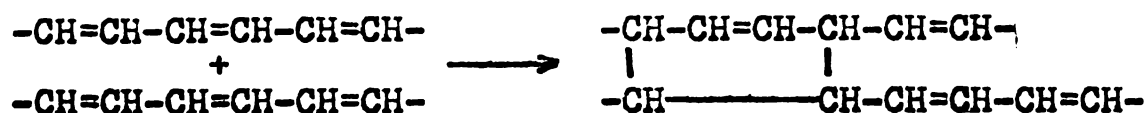
Inafara polimerilor cu legături $\text{C} - \text{C}$, cum este cel formulat mai sus, au fost identificate în pelicule și legături $\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C}$ și $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ între resturile de acizi superiori.

Formarea acestora se explică prin reacții radicalice obișnuite. Intregul proces se poate formula:





Pe de altă parte s-a stabilit că se mai produce o reacție de polimerizare și prin mecanismul sintezei Diels - Alder (sinteza dien):



Dacă uleiul sau răgina alchidică conțin duble legături conjugate, reacția cu oxigenul se produce mult mai rapid decât în cazul existenței dublelor legături neconjugate. Acestea reacționează mult mai încet, chiar când se adaugă catalizatori, necesitând un timp mai lung pentru formarea de hidroperoxizi conjugați (46).

În prima fază de autoxidare, în absența altor surse de radicali liberi, oxigenul reprezentat ca un diradical liber $\cdot\ddot{O}:\ddot{O}\cdot$, poate iniția formarea filmului (57).

2.3.3.1. Acțiunea sicativilor

Pentru a fi eficace, sicativii trebuie să îndeplinească anumite cerințe, printre care o bună solubilitate în rășină, eficiență maximă în cantități mici, nu trebuie să producă reacții secundare, iar uscarea trebuie să aibă loc atât la suprafață (catalizator de oxidare) cât și în adâncime (catalizator de polimerizare) (32).

Se deosebesc două feluri de sicativi: sicativi primari și sicativi auxiliari care îmbunătățesc sinergetic acțiunea celor activi.

Drept sicativi activi se folosesc săpunurile metalelor tranziționale, în special cele de cobalt și mangan, cu valența variabilă și capabili să formeze legături reversibile cu oxigenul.

Introducerea sicativilor are ca rezultat accelerarea procesului de uscare, fără modificarea în esență a fenomenului.

Privitor la mecanismul acțiunii sicativilor au fost emise mai multe teorii, dintre care se enumerează :

1. Cei mai mulți cercetători consideră că acțiunea sicativilor este o cataliză prin hidroperoxizi, cu alte cuvinte

accelerează faza de descompunere a acestora:



2. Alte teorii presupun că metalul din sicativ leagă covalent o moleculă de oxigen ($\text{Me}^{2+} : \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} \cdot$), care acționează ca un radical liber, participând astfel în faza de inițiere a procesului de uscare prin extragerea unui hidrogen din poziția alilică. (79, 80)

3. Mecanismul acțiunii sicativilor mai poate fi explicat prin formarea de complecși de coordinare saturați ai metalului din sicativ cu compușii nesaturați, care scad energia de activare a reacției cu oxigenul. S-a stabilit că acizii grași polinesaturați formează cu cobaltul complecși nestabili. În complex, cobaltul trece rapid de la Co^{2+} la Co^{3+} și invers; oxigenul oxidează cobaltul, iar legăturile lui de coordinare cu acidul polienic îl reduce (43).

4. Numeroase cercetări au confirmat îmbunătățirea activității catalitice a metalelor (mangan și fier), prin formare de complecși cu aminele. Explicația acțiunii de activare a aminelor se bazează pe configurația electronică a metalelor respective. Ioni de Mn^{2+} și Fe^{3+} au 5 electroni necuplați în cei 5 orbitali 3d, prezentând o configurație relativ stabilă.

Există astfel o barieră de energie la acceptarea unui electron de la o moleculă de oxigen pentru a forma o legătură. Complexând manganul și fierul cu aminele, în stratul 3d rezultă una sau două perechi de electroni, configurația electronică a complexului fiind asemănătoare cu a ionului de cobalt.

Manganul, prin cei trei orbitali 3d rămași, care conțin electroni necuplați, poate lega reversibil oxigenul, cedându-l liantului, astfel ca în nici un moment al acestui proces complexul să nu capete o configurație stabilă (36, 79).

În cazul complexului de mangan, energia necesară cedării oxigenului va fi mai mică decât la cobalt, din cauza sarcinii mai mici a nucleului.

Efectul sarcinii nucleului permite deci complexului mangan - amină să fie un sicativ mai bun decât cobaltul (58, 65, 79)

2.3.4. Analiza cinetică a reacției de "uscarea"

Dependența de temperatură a vitezelor de reacție urmează relația lui Arrhenius modificată de Eyring :

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3)$$

care stabilește dependența constantei k de viteză de doi factori:

A - reprezintă frecvența ciocnirilor sau frecvența de vibrație, fiind un efect al entropiei și factorului steric

E - reprezintă energia de activare

R - este constanta gazelor

T - este temperatura absolută

Reacția controlată cinetic dă informații asupra numărului de molecule participante și asupra efectului structurilor asupra vitezei de reacție.

În cazul uscării rășinilor alchidice, termenul A a fost analizat considerând frecvențele de vibrație, entropia și efectul steric, cu anumite restricții care limitează interpretarea riguroasă a acestor date.

Termenul E a dat informații noi asupra intermediarului activat, care se formează în faza de oxidare a (uscării) moleculelor nesaturate.

Procedul nu dă valori absolute ale constantei de viteză, ci dă numai o orientare, în sensul comparării vitezelor de reacție, de oarece concentrația speciilor reactive în vopsele este necunoscută.

În filmele necatalizate de rășini alchidice, reacția cu oxigenul are o energie de activare de cca 17 kcal/mol.

Accelerarea procesului de uscarea prin introducerea de sicativi se datorește scăderii energiei de activare, pentru mangan la 11 kcal/mol.

În cazul în care se utilizează drept sicativi săpunuri accelerate cu amine, energia de activare scade și mai mult, în cazul complexului manganului cu 1,10 fenantrolina la cca 8 kcal/mol.

Diferențele mari în vitezele de reacție se observă la temperaturi scăzute; la temperaturi ridicate complexeții de coordonează.

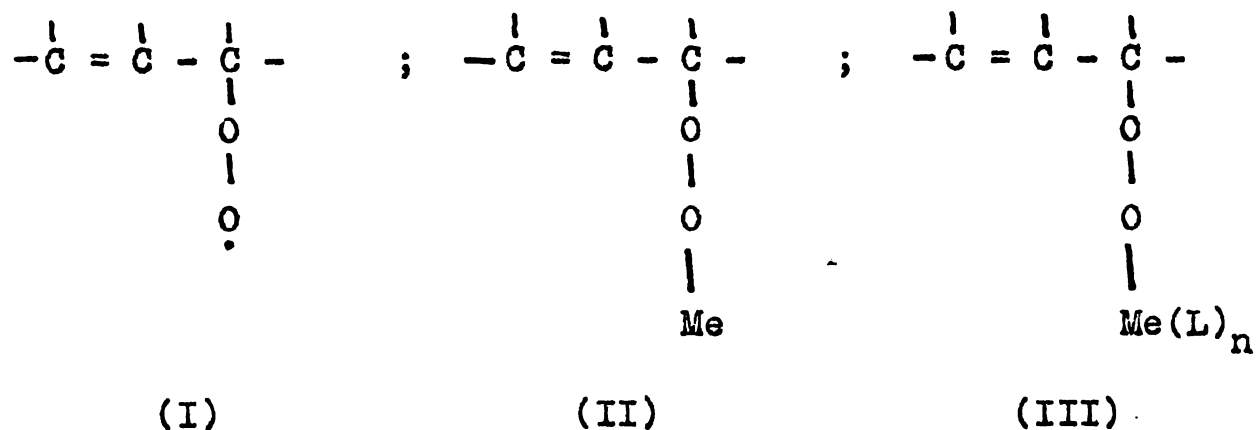
Considerând toate fazele reacției de polimerizare oxidativă, putem explica mai bine procesul :

Inițierea. În această fază se înlocuiește un hidro-

gen din poziția alilică.



Inlocuirea poate fi făcută de oxigen (la alchidele necatalizate), de metal (la alchidele cu adaosuri de sicativi), de complex (la alchidele catalizate de complecși') .



în care L reprezintă ligandul, în cazul de față amina.

Scăderea energiei de activare de către sicativul metalic, arată că intermediarul activat (II), cu metalul legat de oxigen, se formează cu o cheltuială mai mică de energie decât intermediarul (I). O reducere în continuare a energiei de activare E, sugerează că intermediarul (III) se formează mai ușor decât (II).

Propagarea. Reacția de propagare duce la reacția hidroperoxidului (I) cu o altă moleculă nesaturată, prin continuarea lanțului de reacție, ajungându-se la compuși cu greutate moleculară mare.

La cataliza cu metale, această reacție este încetinită de existența intermediarului (II), fiind funcție de viteza de coordinare a metalului.

Terminarea. Reacția de unire a doi radicali, deci de întrerupere a reacției înlanțuite, poate fi întârziată de efectul de protecție al metalului, în special dacă energia de formare a legăturii metal - oxigen este scăzută.

Concentrații mari de radicali liberi nu sînt de dorit, de oarece recombinarea a doi radicali duce inevitabil la încheierea lanțului de reacție.

În concluzie se poate afirma că metalul accelerează inițierea și împiedică terminarea reacției.

Explicația modului cum influențează factorul A este dată prin entropia de activare ΔS .

Pentru sistemele necatalizate, ΔS are valoarea cea mai scăzută din cele trei posibilități de reacție, de oarece oxigenul nu are restricții la apropierea de carbonul alilic.

Oxigenul legat de metalul complexat cu amină, necesită cel mai înalt grad de orientare, pentru a putea avea un contact eficient cu molecula de ulei sicativ.

Factorul steric intervine în acest caz, metalul înconjurat de grupări aminice fiind mult mai voluminos.

De oarece metalul nu este niciodată complet liber de grupe de coordinare, chiar în absența aminelor, efectul steriç nu intervine cu tot atîta pondere în valoarea lui ΔS , ca efectul de orientare.

Comparînd efectele factorului E și factorului A asupra vitezei totale de reacție, se constată că energia de activare influențează în măsură mai mare decît frecvența ciocnirilor.

În continuare se dă un alt mod de a explica rolul catalizatorilor de "uscare", prin formare de intermediari activi.

Rășina alchidică își întrerupe polimerizarea, pe măsură ce oxigenul se elimină și reacționează numai cînd este expusă la aer. Această reacție este catalizată de sicativ.

Faza determinantă de viteză la oxidare este formarea unui intermediar activat în poziția alilică prin substituirea hidrogenului de către oxigenul molecular sau legat de sicativ.

Molecula de oxigen liberă se poate apropia de carbonul alilic, indiferent din ce direcție, pentru a produce substituția hidrogenului.

Catalizatorul acționează prin polarizarea moleculei de oxigen (energie mai scăzută), dar impune niște condiții de orientare mai stricte la apropierea de carbonul alilic (Δ mai scăzut), existînd cel puțin o restricție de tip "cap-coadă".

În acest caz, singura orientare permisă este cea conținută într-un unghi solid de rotație ceva mai mic decît 180° .

Cu alte cuvinte, o zonă de reacție sub forma unui con larg, sau mai degrabă o emisferă, determină orientările permise.

Cînd metalul este complexat, restricțiile sînt mai accentuate. În locul unei orientări emisferice, apare o orientare lineară a moleculei de oxigen legate de metalul complexat, pentru formarea intermediarului (III).

Metalul și o bună parte din oxigen sînt acoperite

de amină, avînd ca rezultat ascuțirea conului de reacție în așa măsură, încît zona de reacție se întinde într-un unghi solid mult mai mic.

Aceste aspecte arbitrare arată de asemenea că sicativul are mai degrabă rol de inițiator de reacție decît de accelerator al reacției de propagare, confirmînd teoriile anterior expuse (66).

2.4. Concluzii

Din informațiile de literatură putem trage următoarele concluzii :

- Procedul de preparare care, deși laborios, duce la obținerea de săpunuri metalice de puritate avansată este procedul prin precipitare. Prin metoda fuziunii se pot obține din oxizi, săpunuri metalice de puritate mică. Bioxidul de mangan nu reacționează cu acizii carboxilici prin acest procedeu.

- Săpunurile de mangan ale acizilor carboxilici sînt relativ puțin caracterizate, din literatura consultată a reieșit că nu s-au efectuat încă studii sistematice pentru stabilirea proprietăților lor în stare pură.

- În ceea ce privește comportarea săpunurilor de mangan în soluție, nu există date privitoare la solubilitatea lor în solvenți, a proprietăților micelare ale soluțiilor, etc.

- Capacitatea de a reacționa reversibil cu oxigenul și de a forma complecși cu compușii organici ai azotului, face posibilă utilizarea săpunurilor de mangan ale acizilor monocarboxilici drept catalizatori în reacțiile de oxidare și drept sicativi în industria peliculogenelor.

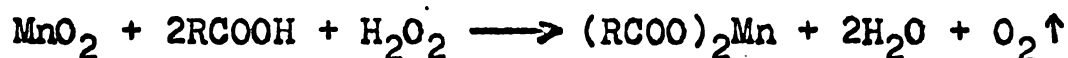
3. REZULTATE SI DISCUTII PRIVIND SINTEZA

SAPUNURILOR DE MANGAN ALE ACIZILOR MONOCARBOXILICI PRIN

REACTIA DE OXIDO - REDUCERE

Săpunurile metalelor tranziționale, în particular cele de mangan, obținute din oxizi metalici și acizi carboxilici prin procedeul fuziunii, sînt de puritate mică, închise la culoare, conținînd numeroși produși secundari de degradare termică.

Obținerea săpunurilor mai sus menționate printr-un procedeu original de oxido - reducere constă în reacția dintre oxidul metalic la valența superioară a acestuia și un acid carboxilic, în prezența unui agent reducător :



Comparativ cu primul procedeu al fuziunii, prin această metodă a oxido - reducerii se obțin săpunuri cu puritate mai mare, deci cu conținut în metal mai ridicat.

Studiile efectuate au urmărit elucidarea mecanismului de formare al săpunurilor metalice prin oxido - reducere, schimbînd agentul reducător, precum și stabilirea condițiilor optime de reacție, care să conducă în principal la conversii cât mai mari în săpun.

3.1. Parte experimentală

Obținerea săpunurilor de mangan s-a realizat în mai multe etape, după cum urmează :

- sinteza
- separarea săpunului din amestecul de reacție
- purificarea
- uscarea
- mojararea

3.1.1. Sinteza săpunurilor de mangan

Sinteza săpunurilor de mangan s-a produs prin adăugarea treptată de agent reducător (soluție apoasă de peroxid de hidrogen sau acid oxalic) peste o soluție sau emulsie de a-



cid carboxilic în apă, alcool, piridină, care conține suspendat bioxid de mangan pulbere, la temperaturi cuprinse între 25 și 70°C.

Caracteristicile materiilor prime utilizate sînt date în tabela nr. 1.

Instalația de sinteză constă dintr-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitare, termometru și pîlnie de picurare.

Balonul este cufundat într-o baie termostată pentru controlul riguros al temperaturii.

Inițial, se introduce în balon solventul, eventual cu cantitatea de agent de suprafață corespunzătoare, apoi sub agitare se adaugă bioxidul de mangan.

Se încălzește amestecul pînă la temperatura la care se efectuează sinteza, apoi se adaugă acidul carboxilic (la acizii carboxilici solizi, aceștia se topesc în prealabil).

Se agită încă oca 10 -15 minute, după care prin pîlnie se picură agentul reducător, cu viteza astfel reglată, încît să nu producă o ambalare a reacției și deci o creștere bruscă de temperatură.

După terminarea adăugării agentului reducător, se mai agită încă amestecul de reacție timp de 10 minute.

3.1.2. Separarea săpunului din amestecul de reacție

Amestecul de reacție obținut se filtrează cald, la vid, printr-o pîlnie filtrantă atașată la un vas de trompă.

Bioxidul de mangan nereacționat, rămas pe filtru, se spală în porțiuni mici, cu amestec fierbinte de alcool etilic și toluen în proporție în volume de 2 : 1.

Filtratul rezultat se supune unei distilări în vid, pentru îndepărtarea solvenților (presiune reziduală 100 mm col Hg, temperatură 40 -50°C).

Reziduul de distilare compus din săpun de mangan și acid carboxilic nereacționat se extrage selectiv cu alcool etilic și acetonă, pentru îndepărtarea acidului carboxilic, operația executîndu-se într-un sistem pîlnie filtrantă - vas de trompă similar cu spălarea unui precipitat.

Solvenții se adaugă în porții mici, extracții mai numeroase fiind mai eficiente. Se execută 5 - 6 extracții cu alcool etilic și 5 - 6 extracții cu acetonă.

Săpunul de mangan rămas pe filtru se usucă în etuvă la temperatura de 70 - 80°C, timp de 15 - 20 ore, după care se *mojarază*

T a b e l a n r. 1

Caracteristicile materiilor prime

Nr. crt.	D e n u m i r e a	C a r a c t e r i s t i c i			
		Concen- trație %	Punct fierbere °C	Punct topire °C	Densitate g/cm ³
1	Acid n-octanoic	97,5	239,3	16	$d_4^{21} = 0,91$
2	Acid 2-etilhexanoic	99,5	226,9	< 0	$d_4^{33} = 0,9029$
3	Acid n-nonanoic	99,5	253,5	12,5	$d_4^{20} = 0,906$
4	Acid n-decanoic	99,5	269	31,5	$d_4^{30} = 0,895$
5	Acid n-dodecanoic	99,5	225/100mm	43,5	$d_4^{50} = 0,87$
6	Acid n-tetradecanoic	99,5	250/100mm	50,5	$d_4^{60} = 0,8533$
7	Acid n-hexadecanoic	99,0	271/100mm	63,5	$d_4^{64,3} = 0,854$
8	Acid n-octadecenoic	99,0	291/110mm	70,5	$d_4^{80} = 0,8394$
9	Acid 9-octadecenoic	99,0	286/100mm	13,2	$d_4^{25} = 0,8896$
10	Bioxid de mangan	85,0	-	-	-
11	Peroxid de hidrogen	33,0	-	-	$d_4^{18} = 1,1215$
12	Acid oxalic hidrat	100,0	sublim 150°C	101,5	$d_4^{25} = 1,9$
13	Alcool etilic abs.	100,0	78,3	-	$d_4^{20} = 0,789$
14	Acetonă p.a.	-	56,0	-	$d_4^{20} = 0,792$
15	Toluen p.a.	-	111,0	-	$d_4^{20} = 0,866$
16	Piridină p.a.	-	115,5	-	$d_4^{20} = 0,9878$
17	Nonilfenol polietoxi- lat cu n=8	95,0	-	-	-

sub forma unor pulberi fine.

3.2. Influența raportelor molare

Cercetările în vederea stabilirii influenței raportului molar oxidant - reducător^{*} asupra conversiilor în săpun metalic au fost efectuate la o serie de nouă săpunuri de mangan provenite de la acizii: 2-etilhexanoic, n-octanoic, n-nonanoic, n-decanoic, n-dodecanoic, n-tetradecanoic, n-hexadecanoic, n-octadecanoic, 9-octadecenoic la diferite temperaturi și în diferiți solvenți, după procedeul descris anterior, controlul conversiei în săpun metalic efectuându-se prin analiza gravimetrică a amestecului de reacție, după separarea de bioxidul de mangan nereacționat.

Rezultatele obținute sînt reprezentate în tabela nr.2

Din tabelă se observă că indiferent de solventul utilizat și de temperatura la care a avut loc reacția, conversiile în săpun de mangan cresc pe măsură ce raportul molar reducător: oxidant crește de la 1 : 1 la 4 : 1, pentru cei nouă acizi carboxilici utilizați la sinteză.

Raportul molar dintre bioxidul de mangan și acidul carboxilic nu influențează asupra conversiei, după cum se poate vedea din tabela nr.3.

Rezultatele pentru 2-etilhexanoat, n-dodecanoat, n-octadecanoat, confirmă faptul că nu se produce reacția directă între bioxidul de mangan și acidul carboxilic, ci formarea săpunului are loc numai prin reducerea Mn^{4+} la Mn^{2+} .

* La reacțiile de oxido - reducere se utilizează termenul de raport al echivalențelor oxidant: reducător. În cazul reacției studiate în lucrarea de față, raportul echivalențelor coincide cu raportul molar. Se va folosi în continuare acest termen pentru unitate de exprimare.

T a b e l a nr.2

Influența parametrilor de reacție asupra conversiei în
săpunuri de mangan

Săpun de mangan	SOLVENT ALCOOL ETILIC											
	TEMPERATURA °C.											
	25				45				70			
	RAPORT MOLAR H ₂ O ₂ : MnO ₂											
	1:1	2:1	3:1	4:1	1:1	2:1	3:1	4:1	1:1	2:1	3:1	4:1
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2-etilhexa- noat	24,0	27,5	30,3	34,4	24,9	28,8	32,9	37,2	30,3	35,7	42,2	46,8
n-octanoat	18,4	23,6	27,9	32,0	20,7	26,2	30,3	35,3	27,1	30,9	37,3	42,4
n-nonanoat	15,5	20,1	24,4	28,2	18,9	23,0	27,0	30,5	22,5	28,0	35,1	41,7
n-decanoat	7,2	9,4	11,7	15,4	8,5	10,9	14,8	19,3	10,4	13,9	17,2	22,2
n-dodecanoat	3,5	5,7	7,4	9,2	4,9	6,8	9,3	13,4	6,3	9,0	11,4	15,8
n-tetradeca- canoat	2,5	4,7	6,2	7,6	3,4	5,9	7,1	10,2	4,8	7,7	9,8	13,2
n-hexadeca- canoat	1,1	1,5	2,2	2,8	2,2	2,9	5,1	7,2	3,1	5,2	6,8	8,9
n-octadeca- canoat	0,8	1,4	1,8	2,0	1,2	1,9	3,4	5,5	1,8	2,7	4,5	6,8
9-octadeca- noat	3,6	6,0	8,0	10,1	5,5	7,8	10,9	14,7	7,2	9,8	12,3	16,4

T a b e l a nr.2
(continuare)

0	SOLVENT				PIRIDINA							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2-etilhexa noat	25,5	29,0	32,1	36,4	26,2	29,5	32,4	38,1	34,0	40,7	45,2	48,9
n-octanoat	20,6	26,3	30,2	34,5	22,3	26,9	30,9	36,1	28,8	36,5	40,1	46,7
n-nonanoat	18,7	22,2	26,4	29,8	20,6	25,2	29,4	33,3	26,3	34,7	39,2	44,9
n-decanoat	8,5	10,3	12,7	16,8	9,9	12,1	16,7	21,1	11,2	15,4	19,8	25,4
n-dodeca- noat	3,8	7,2	9,5	11,1	5,5	9,2	11,3	15,8	7,6	12,0	16,8	20,4
n-tetradecanoat	2,8	6,3	8,8	9,7	4,2	8,3	9,9	12,4	6,5	10,1	13,7	17,6
n-hexadecanoat	2,5	5,4	7,9	8,9	3,4	6,2	8,6	10,1	5,1	7,8	9,4	12,2
n-octadecanoat	1,9	5,0	6,8	7,8	2,7	5,5	7,2	8,9	3,9	6,5	8,1	9,3
9-octadecanoat	4,3	6,5	8,7	9,8	6,3	8,7	11,5	15,7	9,3	11,7	14,9	18,5

T a b e l a nr. 2
(continuare)

EMULSIE APOASA												
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2-etilhexa- noat	35,4	37,9	40,0	43,6	42,3	46,8	49,6	52,2	49,3	56,9	60,2	65,4
n-octanoat	33,7	35,5	38,4	40,8	39,8	42,2	46,7	48,7	46,1	52,3	57,4	62,0
n-nonaot	31,4	33,6	35,2	38,7	36,0	39,4	42,7	45,1	40,7	46,2	51,3	54,8
n-decanoat	18,2	25,7	21,3	18,6	25,2	31,6	36,8	41,5	30,4	37,2	42,8	50,1
n-dodeca- noat	6,7	15,2	7,8	9,2	15,7	23,3	31,2	40,4	22,2	35,3	40,4	46,8
n-tetradecanoat	4,6	11,6	4,1	5,6	12,0	19,2	26,9	37,3	20,3	27,9	38,5	44,4
n-hexadecanoat	3,4	5,1	2,5	2,9	7,1	13,4	18,2	22,4	10,7	16,8	21,7	28,2
n-octadecanoat	2,7	3,8	2,2	2,6	4,2	5,9	8,7	13,3	6,3	8,2	11,4	16,8
9-octadecanoat	9,7	12,7	16,4	19,3	13,9	19,0	24,2	28,8	17,7	26,3	32,4	39,5

Rezultatele din acest tabel reprezintă media a trei determinări.

T a b e l a nr.3

Influența raportului molar MnO_2 : acid carboxilic asupra conversiei, în emulsie apoasă

S A P U N D E M A N G A N	C O N V E R S I A * %					
	25°C		45°C		70°C	
	R A P O A R T E M O L A R E MnO_2 : RCOOH					
	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2
2-etilhexanoat	35,4	36,1	42,3	42,9	49,3	50,2
n-dodecanoat	6,7	6,5	15,7	16,3	22,2	22,8
n-octadecanoat	2,7	2,5	4,2	4,9	6,3	6,8

* Rezultatele reprezintă media a trei determinări

3.3. Influența temperaturii de reacție

Numeroasele experimentări efectuate au stabilit că temperatura de reacție acționează în sensul măririi vitezei de reacție, deci a conversiei, la toate săpunurile de mangan sintetizate prin metoda oxido - reducerii.

S-a lucrat la temperatura camerei (25°C), la 45°C și la 70°C.

Conversiile cele mai bune în săpunuri s-au obținut la 70°C, atât în solvenți organici alcool etilic și piridină, cât și în emulsie apoasă.

Un alt factor care duce la creșterea conversiei la temperaturi mai înalte este mărirea solubilității reactanților în mediul de reacție.

Se știe că săpunurile metalice prezintă o creștere bruscă a solubilității la o temperatură critică denumită "punctul lui Krafft", temperatură la care începe formarea de agregate micelare. Cu acizii carboxilici se formează micelile mixte, voluminoase, care includ apa (provenită de la soluția de peroxid de hidrogen) și particulele solide (bioxidul de mangan) într-un

amestec omogen, în care reacția are loc la interfață.

Sub punctul lui Krafft, ne fiind vorba de miclele, nu se poate vorbi despre solubilizare micelară, omogenitatea amestecului fiind asigurată relativ de agitare și de solubilitatea directă a reactanților în mediul de reacție.

Influența temperaturii asupra conversiei în n-tetradecanoat de mangan se vede din fig. nr.1, în diagramă fiind reprezentate curbele variației conversiei funcție de raportul molar $H_2O_2 : MnO_2$ la diferite temperaturi și diferiți solvenți.

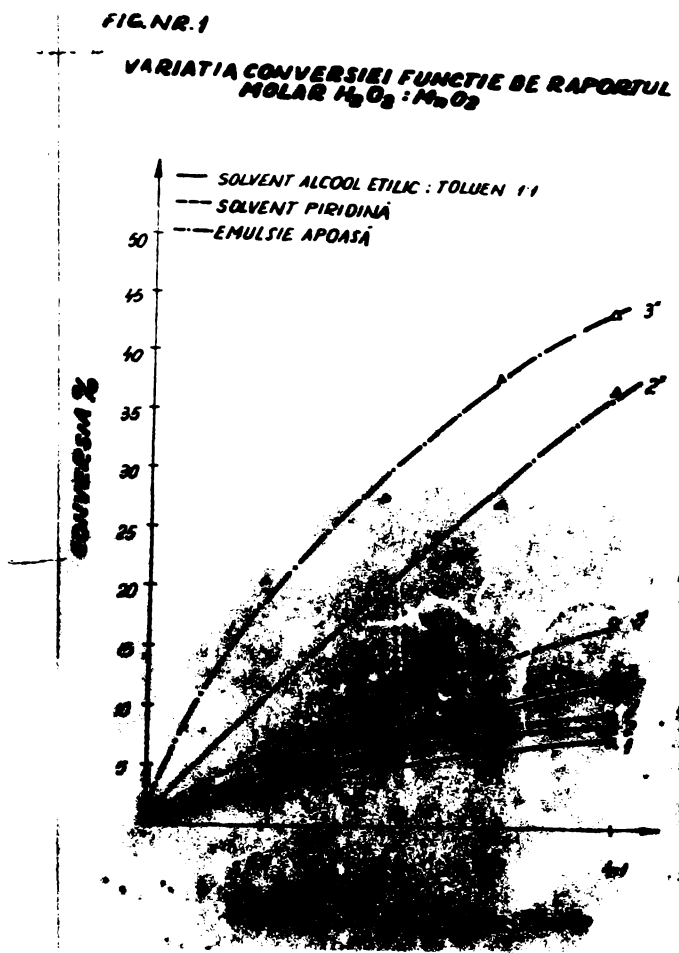


FIG. NR. 1

Variația conversiei funcție de raportul molar în diferiți solvenți. Curbele 1, 1', 1'' - temperatura 25°C; curbele 2, 2', 2'' - temperatura 45°C; curbele 3, 3', 3'' - temperatura 70°C.

3.4. Influența solventului

Natura solventului are o importanță mare în desfășurarea reacțiilor de obținere a săpunurilor de mangan.

S-au utilizat ca medii de reacție: apa și solvenți mai bazici decât apa, ca alcoolul etilic și piridina.

Pentru solubilizarea reactanților în apă, s-au folosit agenți de suprafață cu rol de emulgator - dispersant.

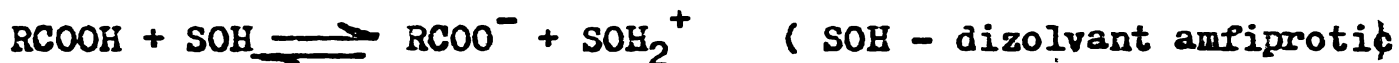
Bazicitatea solvenților ilustrată de constantele de autoprotoliză are influență relativ redusă asupra desfășurării reacției.

În piridină ca solvent, conversiile obținute sînt mai mari decât în alcool etilic cu circa 3 - 4 %, fapt verificat la toate temperaturile și la toate săpunurile sintetizate.

Ne-am aștepta ca în mediu apos, reacțiile să se desfășoare cu conversii mult mai mici decât în solvenții mai bazici utilizați.

Rezultatele obținute demonstrează contrariul, conversiile în mediul apos fiind cu 10 - 15 % mai mari decât în piridină sau alcool etilic.

Acest fapt se datorește constantei dielectrice ridicate a apei care are o mare influență în cazul reacțiilor în care apar și dispar sarcini.



Dizolvanții care au constanta dielectrică mare deplasează echilibrul reacției în sensul în care se crează sarcini, iar cei cu constanta dielectrică mică produc deplasarea echilibrului în sens contrar.

Astfel în alcool etilic, a cărui constantă dielectrică este $\epsilon = 26$, constanta de aciditate a acizilor carboxilici este de circa 10^5 ori mai mică decât în apă a cărei constantă dielectrică este $\epsilon = 80$ (31).

Din figura nr.2 se poate vedea influența solventului asupra conversiei în n-nonanoat de mangan, la diferite rapoarte molare $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MnO}_2$, la temperatura de 70°C .

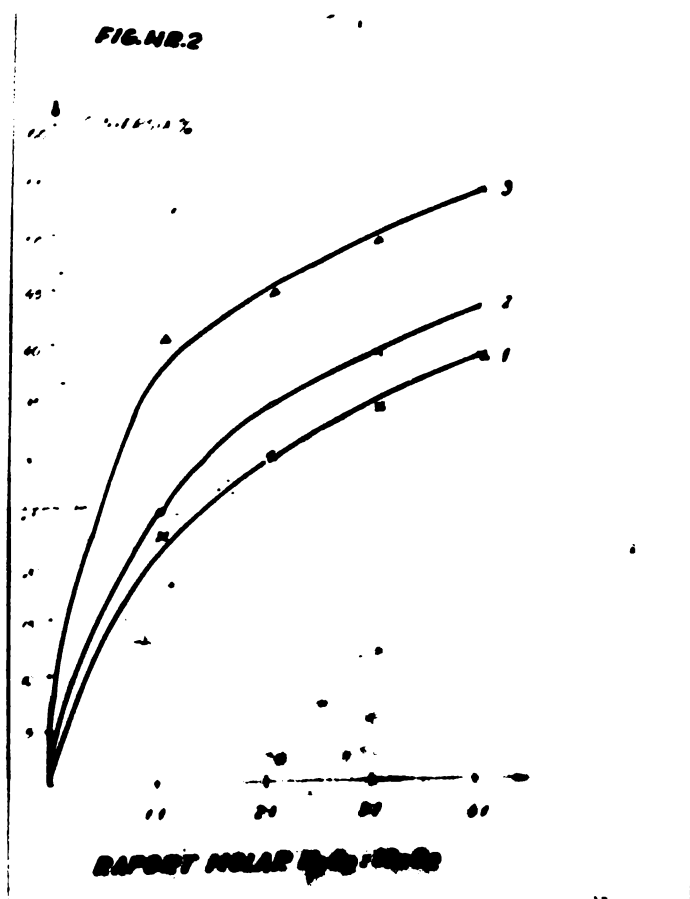


FIG. NR. 2

Variația conversiei în n-nonanoat de mangan funcție de raportul molar $H_2O_2 : MnO_2$ în diferiți solvenți la $70^\circ C$.
1 - alcool etilic; 2 - piridină; 3 - emulsie apoasă.

3.5. Influența naturii acidului carboxilic

Acidul carboxilic influențează mersul reacției de obținere a săpunurilor de mangan, prin natura catenei sale hidrocarbonate, respectiv prin lungime, ramificare, nesaturare.

Lungimea catenei

În seria de acizi carboxilici utilizați la sinteză, se observă o scădere a conversiei în săpun de mangan, pe măsura creșterii lungimii catenei.

Aceasta se poate datora pe de o parte scăderii solubilității în mediul de reacție, pe de altă parte scăderii con-

stantelor de aciditate cînd crește lungimea lanțului.

Din datele prezentate în tabela nr.4 se observă producerea unei scăderi a conversiei pe măsura creșterii lungimii catenei în emulsie apoasă.

T a b e l a nr.4

Variația conversiei în săpun de mangan funcție de lungimea catenei acidului carboxilic.

Nr. crt.	Săpun de mangan	Raport molar $H_2O_2 : MnO_2$	Temperatură °C	Conversie %
1	n-octanoat	2 : 1	70	52,3
2	n-nonanoat	2 : 1	70	46,2
3	n-decanoat	2 : 1	70	37,2
4	n-dodecanoat	2 : 1	70	35,3
5	n-tetradecanoat	2 : 1	70	27,9
6	n-hexadecanoat	2 : 1	70	16,8
7	n-octadecanoat	2 : 1	70	8,2

Ramificarea

Ramificarea catenei acidului carboxilic acționează în sensul scurtării ei, acidul 2-etilhexanoic de exemplu, comportîndu-se nu ca un acid cu opt atomi de carbon în catenă, ci

ca unul cu lanț mai scurt.

In Figura nr.3 sînt reprezentate conversiile în 2-etilhexanoat și n-octanoat de mangan funcție de raportul molar H_2O_2 : MnO_2 la diferite temperaturi în solvent alcool etilic.

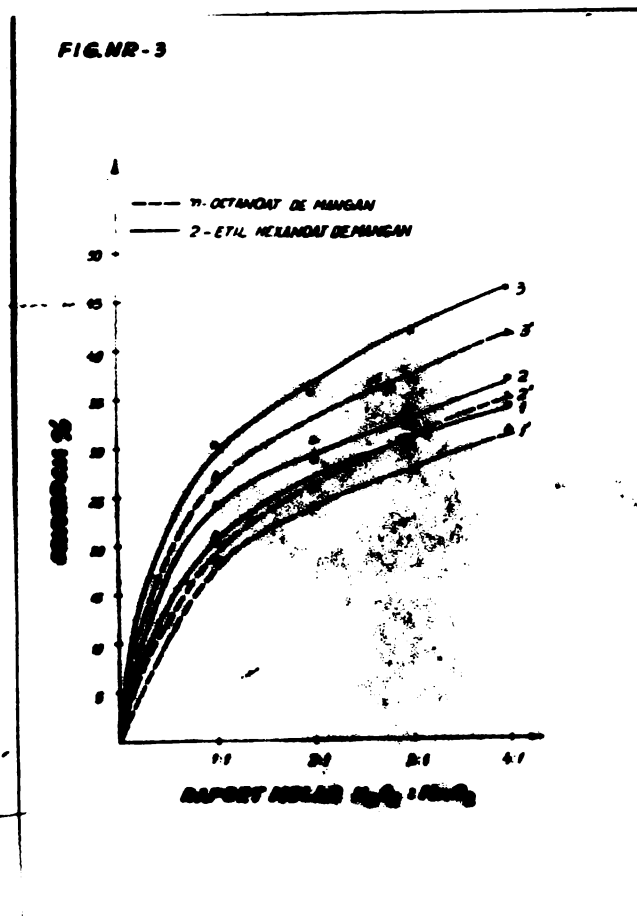


FIG. Nr.3

Influența ramificării catenei asupra conversiei la acizii cu opt atomi de carbon în moleculă. Solvent alcool etilic. Curbele 1, 1', - temperatura de reacție 25°C; curbele 2, 2' - temperatura de reacție 45°C; curbele 3, 3' - temperatura de reacție 70°C.

La toate temperaturile indicate conversiile sînt mai mari la săpunul cu catenă ramificată, decît la cel cu catenă normală, fapt datorat atît constantei de aciditate mai mari a acidului 2-etilhexanoic^{cit} și solubilității mai mari a acestuia în mediul de reacție.

Nesaturarea

La fel ca ramificarea, nesaturarea catenei acționează în sensul scurtării ei.

Cercetările efectuate pentru doi acizi cu 18 atomi de carbon în catenă: unul saturat (n'-octadecanoic) și unul nesaturat (9-octadecenoic) confirmă cele afirmate mai sus (figura nr. 4)

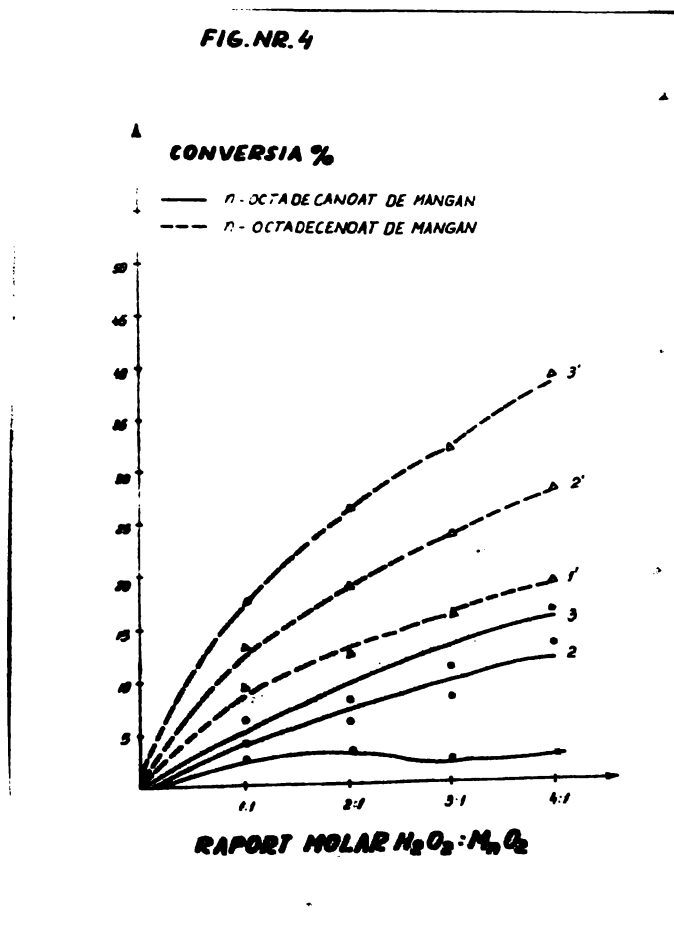


FIG. NR. 4

Influența nesaturării catenei asupra conversiei la acizii cu 18 atomi de carbon în moleculă. Curbele 1, 1' - temperatura de reacție 25°C; curbele 2, 2' - temperatura de reacție 45°C; curbele 3, 3' - temperatura de reacție 70°C. Solvent emulsie apoasă.

Din figura nr. 4 reiese că în condiții similare de temperatură și rapoarte molare, conversia în 9-octadecenoat de mangan depășește pe cea în n-octadecanoat de mangan.

3.6. Desfășurarea reacției în mediu apos.

Pentru a putea face posibilă sinteza de săpunuri de mangan în mediu apos, care prezintă avantajele menționate la punctul 3.3., s-a încercat solubilizarea lor prin adaosuri de agenți de suprafață.

S-au folosit agenți neionici de tip alchilfenoli polietoxilați, inerti din punct de vedere chimic, care să nu intervină în reacția de sinteză. Rolul lor este de a solubiliza micelar în apă acizii carboxilici cu catenă lungă, insolubili și de a permite desfășurarea reacției la suprafața acestor micle.

Pe de altă parte, agenții de suprafață ușurează suspendarea particulelor solide de bioxid de mangan, împiedicându-le depunerea și ușurând contactul cu peroxidul de hidrogen reductiv.

S-a studiat influența concentrației de agent de suprafață asupra conversiei și s-a ajuns la concluzia că la adaosuri foarte mici de emulgator, conversia în săpun de mangan (n-nonanoat, n-dodecanoat și n-octadecanoat) crește la început, după care se atinge un palier al curbei. (figura nr.5)



FIG.NR.5

Influența concentrației de agent de suprafață asupra conversiei în săpunuri de mangan. Raport molar H_2O_2 : MnO_2 - 2 : 1; temperatură de reacție $70^\circ C$.

Curba 1 - n-nonanoat

2 - n-dodecanoat

3 - n-octadecanoat

Din figura nr.5 se observă că nu sînt necesare concentrații mai mari de 0,5 % de agent de suprafață pentru atingerea unui maxim al conversiei, în aceleași condiții de temperatură și rapoarte molare.

Studiul reacției în mediu apos arată că se obțin conversii maxime la temperatura de 70°C, cu 0,5 % agent de suprafață, pentru toată seria de acizi carboxilici utilizați în sinteză (figura nr.6).



FIG. NR. 6

Variația conversiei funcție de raportul molar $H_2O_2 : MnO_2$ în emulsie apoasă la 70°C. Curba 1 - 2-etilhexanoat; 2 - n-octanoat; 3 - n-nonanoat; 4 - n-decanoat; 5 - n-dodecanoat; 6 - n-tetradecanoat; 7 - n-hexadecanoat; 8 - n-octadecanoat; 9 - 9-octadecanoat.

3.7. Influența agentului reducător

Pentru verificarea mecanismului de reacție, s-a înlocuit agentul reducător - peroxidul de hidrogen - cu acid oxalic.

Rezultatele comparative între conversiile obținute cu peroxidul de hidrogen și acidul oxalic, la acidul n-nonanoic în emulsie apoasă sînt date în tabele nr.5.

T a b e l a n r . 5

Variația conversiei în n-nonanoat de mangan funcție de agentul reducător folosit.

Agent reducător	Raport molar reducător : oxidant	Temperatura °C	Conversie * %
Acid oxalic	1 : 1	70	5,3
	2 : 1	70	12,4
Peroxid de hidrogen	1 : 1	70	40,7
	2 : 1	70	46,2

* Rezultatele reprezintă media a trei determinări.

Din tabelă rezultă că se obține săpun de mangan și în cazul folosirii acidului oxalic drept reducător, însă cu conversii mult mai mici decît la peroxidul de hidrogen, în aceleași condiții de temperatură, solvent și raport molar.

Aceasta demonstrează că în sistemul reprezentat de amestecul de reacție, acidul oxalic este un reducător mai slab decît peroxidul de hidrogen.

3.8. Concluzii privitoare la sinteza săpunurilor de mangan prin oxido - reducere

Cercetările efectuate asupra reacției de sinteză a săpunurilor de mangan prin procedeul oxido - reducerii din acizi carboxilici, bioxid de mangan și un agent reducător (peroxid de hidrogen sau acid oxalic), au condus la elucidarea mecanismului de reacție și la stabilirea influenței diferiților parametri asupra conversiei.

S-a stabilit că principalul factor care contribuie la obținerea unor conversii ridicate este natura solventului utilizat, respectiv polaritatea și constanta dielectrică a acestuia.

Reacția condusă în mediu apos face posibilă obținerea unor conversii în săpunuri de mangan cu 10 - 15 % mai ridicate decât în alcool etilic sau piridină.

Deoarece acizii monocarboxilici utilizați în sinteză sînt practic insolubili în apă, s-a încercat solubilizarea lor prin adaosuri de agent de suprafață, care în același timp are rolul de a suspenda în masa de reacție și bioxidul de mangan pulbere. Se obține astfel un contact mai intim al fazelor, făcînd posibilă desfășurarea reacției la interfață.

Din cercetările efectuate asupra influenței raportului dintre echivalenții reducătorului și oxidantului, care în cazul reacției studiate coincide cu raportul molar, a reieșit că o creștere a acestuia duce la o îmbunătățire a conversiei.

Creșterea temperaturii acționează de asemenea în sensul măririi conversiei.

Natura catenei acidului carboxilic influențează desfășurarea reacțiilor; conversia în săpun de mangan scade, pe măsura creșterii lungimii catenei, iar pentru acizii monocarboxilici cu același număr de atomi de carbon, conversia crește dacă lanțul este ramificat sau prezintă o nesaturare.

Ca urmare a acestor studii s-a sintetizat o serie de nouă săpunuri de mangan : 2-etilhexanoat, n-octanoat, n-nonanoat, n-decanoat, n-dodecanoat, n-tetradecanoat, n-hexadecanoat, n-octadecanoat și 9-octadecanoat prin metoda oxido - reducerii, în emulsie apoasă la 70°C, cu raportul molar $H_2O_2 : RCOOH : MnO_2$ de 2 : 1 : 1, separarea săpunurilor în mediul de reacție și purificarea lor efectuîndu-se după metodele descrise la punctul 3.2.1.

4. CARACTERIZAREA SAPUNURILOR DE MANGAN SINTETIZATE

4.1. Compoziția chimică

In vederea caracterizării săpunurilor de mangan sintetizate, caracterizare necesară pe de o parte utilizării lor practice, iar pe de altă parte prezentînd interes științific, s-au efectuat următoarele determinări:

- analiza conținutului în metal - prin calcinarea probelor la 950°C.

- analiza conținutului în acid carboxilic prin extracții succesive ale săpunului cu acetonă, evaporarea extractului și titrarea cu soluție alcoolică a acestuia dizolvat în i-propanol.

- analiza conținutului în volatile - prin menținerea probelor la 105°C în etuvă, pînă la greutate constantă.

In tabela nr.6 este prezentată compoziția chimică a săpunurilor de mangan sintetizate.

T a b e l a n r . 6

Compoziția chimică a săpunurilor de mangan

Săpun de mangan	Metal %		Acid carboxilic %	Volatile %	Puritate %
	obținut	teoretic			
2-etilhexanoat	15,6	16,1	2,2	se desc.	97
n-octanoat	15,72	16,1	1,31	1,19	97,6
n-nonanoat	14,35	14,9	1,78	1,82	96,3
n-decanoat	13,3	13,9	1,47	1,33	95,6
n-dodecanoat	11,8	12,14	1,63	1,27	97,2
n-tetradecanoat	10,5	10,8	1,2	1,2	97,2
n-hexadecanoat	9,5	9,75	1,0	1,4	97,5
n-octadecanoat	8,66	8,86	1,05	0,95	97,9
9-octadecenoat	8,57	8,92	2,74	0,96	96,3

4.2. Determinarea solubilității și proprietăților în soluție a săpunurilor de mangan

Solubilitățile de saturație ale săpunurilor sintetizate, în solvenți polari și nepolari au fost determinate prin metoda sintetică, într-un aparat care se pretează la determinări de serie. (73)

La metoda sintetică se pornește de la un amestec de compoziție cunoscută și se determină temperatura la care sistemul de două faze trece într-un sistem de o singură fază, adică temperatura la care dispăre ultimul cristal.

Metoda prezintă avantaje în cazul când se lucrează cu solvenți toxici sau volatili, cu substanțe anhidre, higroscopice sau ușor oxidabile, de oarece se lucrează în sistem închis.

Alt avantaj al metodei constă în faptul că necesită cantități mai reduse de substanță decât metoda analitică, iar substanța luată în studiu nu se consumă.

Aparatul realizat permite determinarea într-o singură serie a 32 perechi de valori temperatură - concentrație de echilibru.

Metoda constă în următoarele :

Probele cu compoziție cunoscută de săpun - solvent, stabilită prin cântărire, care se află în fiole cilindrice de sticlă cu pereți subțiri (capacitate 5 ml.), închise prin sudare, în care s-au introdus 2-3 biluțe de sticlă (diametru 0,1 cm), se așează într-un suport, format din două discuri paralele distanțate, prevăzute cu lăcașuri.

Suportul este fixat solidar pe axul vertical al unui sistem de agitare, montat pe capacul metalic al aparatului.

Capacul se montează etanș pe un vas de sticlă, umplut cu lichid transparent (apă distilată) și legat la un termostaț.

Suportul cu probe se rotește în jurul axului vertical cu 60 ture/minut, agitarea în interiorul fiolelor fiind asigurată de biluțele de sticlă.

Viteza de dizolvare a săpunurilor în solvenți fiind destul de mică, ridicarea temperaturilor de la termostaț se face în trepte, din 5 în 5 grade, timpul de agitare pe aceeași treaptă durând 2 ore.

Solubilizarea completă, respectiv dispariția ultimului cristal, se urmărește cu ajutorul efectului Tyndall, luminând aparatul din spate cu un bec cu incandescență.

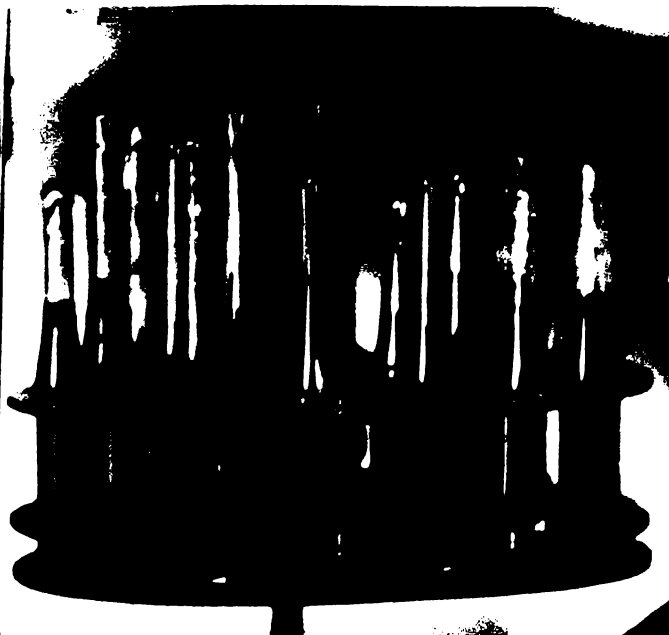
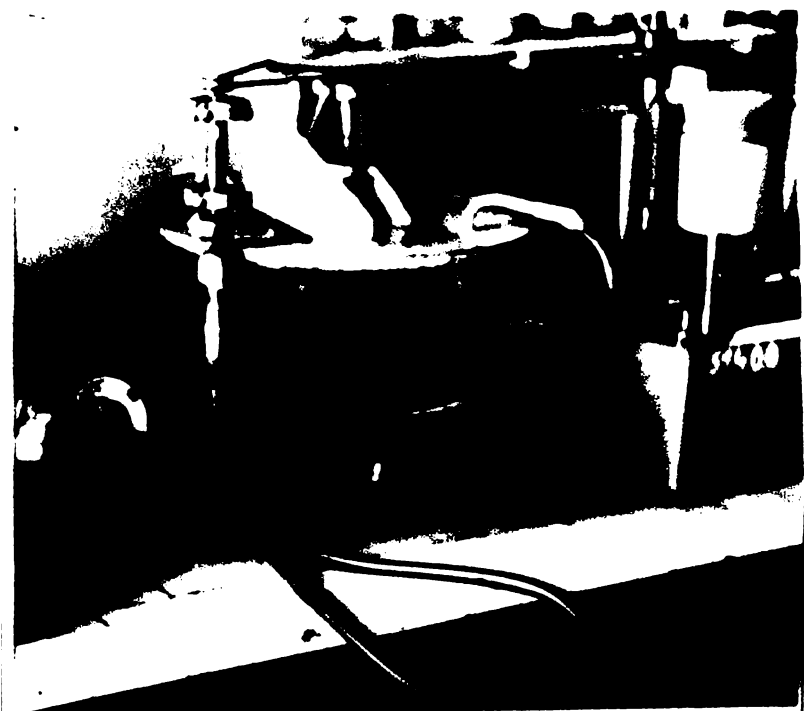
S-au efectuat determinări de solubilitate pentru săpunurile sintetizate în n-butanol, toluen și tetraclorură de carbon.

Caracteristicile solvenților utilizați sînt date în tabela nr. 7 .

T a b e l a n r . 7

Denumirea solventului	C A R A C T E R I S T I C I			
	puritate	punct de fierbere $^{\circ}\text{C}$	densitate d_4^{20}	indice de refracție n_D^{20}
Toluen	p.a.	109,5-111	0,865-0,866	1,495-1,497
n-Butanol	p.a.	117,5	0,8099	1,40118
Tetraclorură de carbon	p.a.	76,0-77,5	1,593-1,596	1,4631

A P A R A T D E D E T E R M I N A R E A S O L U B I L I -
T A T I I



În solvenți polari (n-butanol), solubilitatea săpunurilor crește cu creșterea temperaturii (figura nr. 7), lungimea catenei influențând în sensul scăderii solubilității.

n-Hexadecanoatul și n-octadecanoatul de mangan au o solubilitate extrem de redusă în n-butanol, de numai 0,062 g / 100g solvent la 70°C.

Ramificarea catenei produce o creștere a solubilității; de exemplu 2-etilhexanoatul de mangan este mai solubil decât n-octanoatul de mangan cu catenă normală.

Din figura nr. 7, se poate vedea că la temperatura de 35°C n-octanoatul de mangan (curba nr. 5) are solubilitatea de 0,7g/100g solvent, în timp ce 2-etilhexanoatul (curba nr.6) devine practic complet solubil.

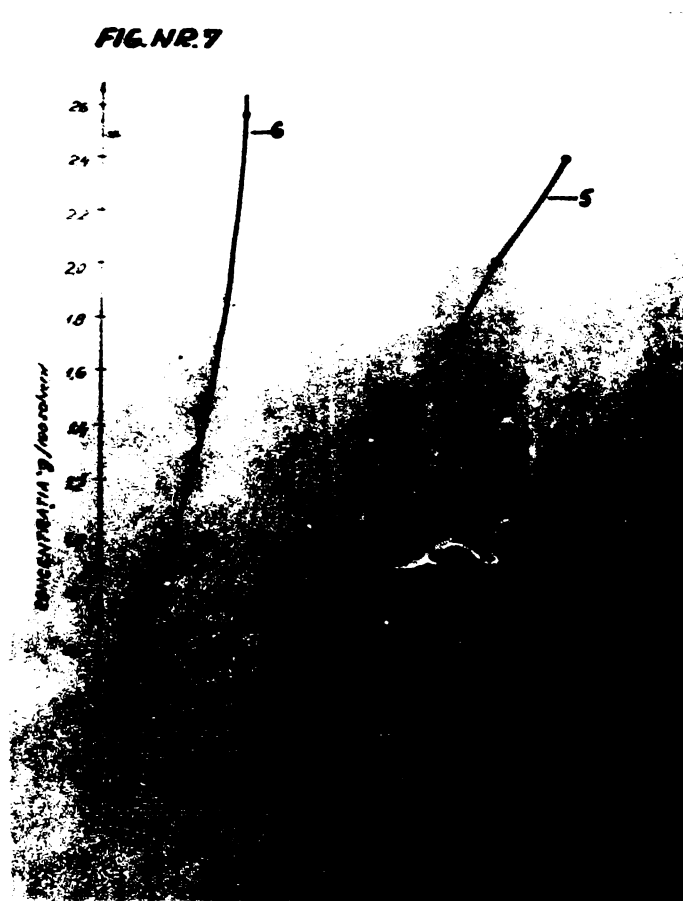


FIG. Nr. 7

Curbe de solubilitate ale săpunurilor de mangan în n-butanol. Curba nr. 1 - n-dodecanoat și n-tetradecanoat; 2 - n-decanoat ; 3 - 9-octadecenoat; 4 - n-nonanoat; 5 - n-octanoat; 6 - 2-etilhexanoat.

Nesaturarea influențează de asemenea solubilitatea, ducând la o creștere a ei. Astfel, 9-octadecenoatul (curba nr.3) are solubilitatea comparabilă cu a n-nonaotului (curba nr. 4), în timp ce pentru n-octadecanoat, în domeniul de temperaturi cercetat, nu s-a putut construi curbă de solubilitate.

S-au efectuat determinări de solubilitate și în solvenți nepolari : toluen și tetraclorură de carbon.

În toluen (figura nr. 8), săpunurile prezintă o solubilitate extrem de mică la temperaturi scăzute, cu excepția 2-etilhexanoatului care are o solubilitate practic nelimitată (complet solubil la temperatura camerei).

Odată cu creșterea temperaturii, solubilitatea crește lent, apoi prezintă o creștere bruscă într-un domeniu restrâns de temperaturi. Pentru săpunurile cu catenă normală (curbele 1, 2, 3, 4) acest domeniu de temperaturi este între 70 și 80°C, iar pentru 9-octadecenoat de 50°C.

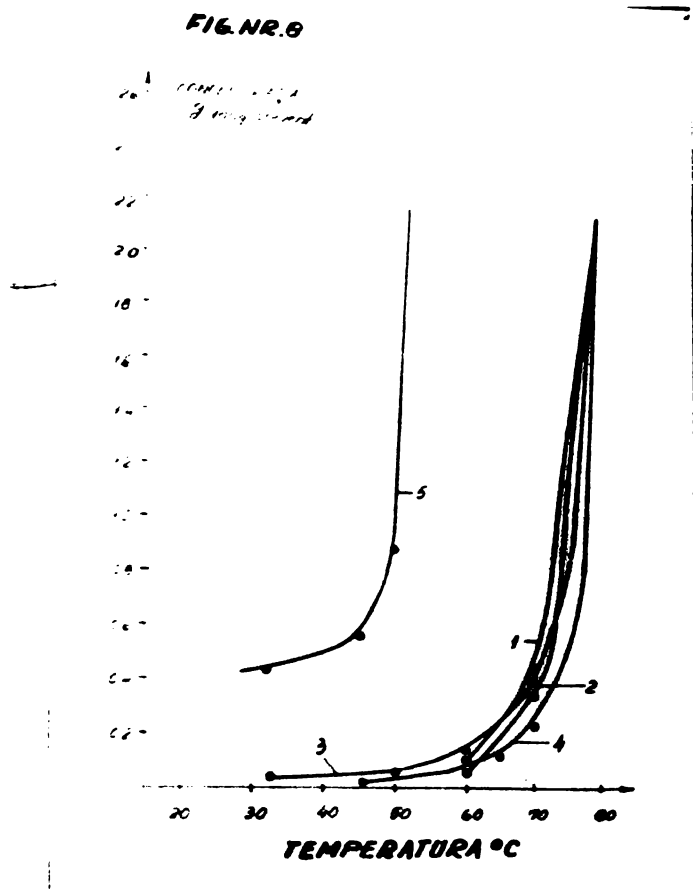


FIG. Nr. 8

Curbe de solubilitate ale săpunurilor de mangan în toluen. Curba nr. 1 - n-octanoat; 2 - n-nonaot; 3 - n-decanoat, n-dodecanoat; 4 - n-tetradecanoat, n-hexadecanoat, n-octadecanoat; 5 - 9-octadecenoat.

Acest aspect al curbelor indică formarea unor agregate micelare în zona de temperaturi indicată, care produce creșterea bruscă a solubilității prin efectul de solubilizare al micelilor.

În tetraclorură de carbon, săpunurile cu catenă saturată normală sînt practic insolubile sub temperatura de 60°C.

Între 60 și 70°C, toate săpunurile amintite formează geluri transparente a căror consistență variază funcție de concentrație. Gelurile sînt probabil rezultatul formării unor micelle voluminoase, tridimensionale, care includ în structura lor solventul. La răcire, săpunul nu se mai separă, soluția menținându-se sub formă de gel.

Pentru 2-etilhexanoat și 9-octadecenoat s-au putut construi curbe de solubilitate în tetraclorură de carbon (figura nr.9), temperaturile la care crește brusc solubilitatea fiind de 57°C pentru 9-octadecenoat și 60°C pentru 2-etilhexanoat.

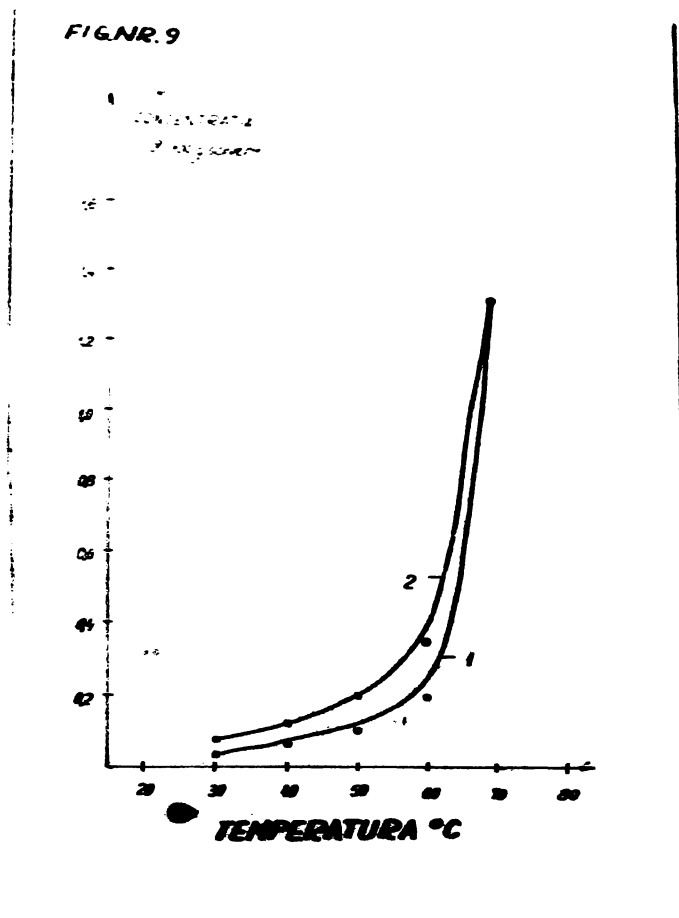


FIG. Nr. 9

Curbe de solubilitate ale săpunurilor de mangan în tetraclorură de carbon. Curba nr. 1 - 2-etilhexanoat; 2 - 9-octadecenoat.

In figura nr. 10, sînt reprezentate comparativ curbele de solubilitate ale 9-octadecenoatului de mangan în n-butanol (curba nr.1), toluen (curba nr. 2), tetraclorură de carbon (curba nr. 3).

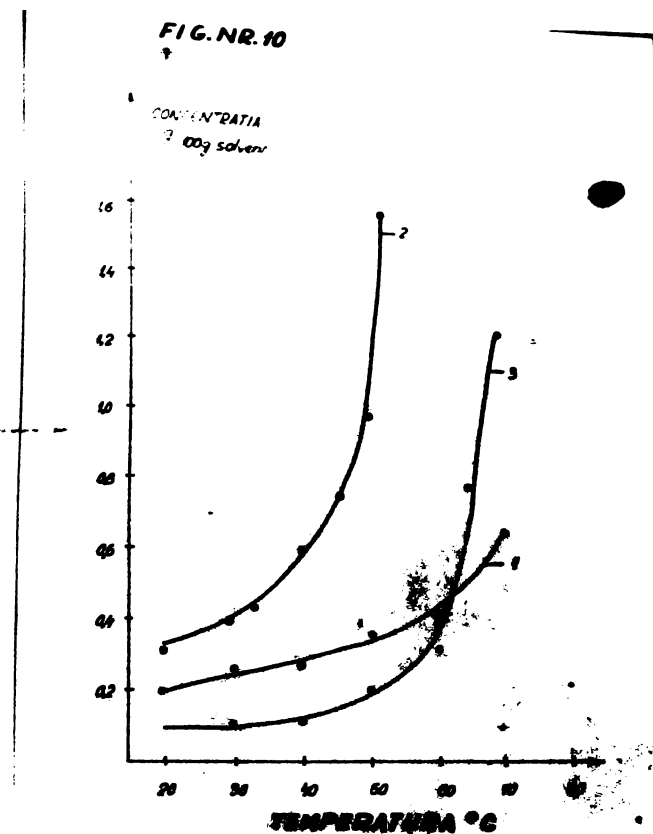


FIG. Nr. 10

Curbele de solubilitate ale 9-octadecenoatului de mangan în n-butanol (curba nr.1), toluen (curba nr.2), tetraclorură de carbon (curba nr. 3).

Din figura nr. 10 se observă că 9-octadecenoatul de mangan are solubilitatea cea mai mare în toluen. În n-butanol, pînă la 60°C, solubilitatea 9-octadecenoatului este mai mare decît în tetraclorură de carbon. La 60°C, în tetraclorură de carbon, acesta formează agregate micelare și solubilitatea crește brusc.

Din curbele de solubilitate, s-au determinat grafic concentrațiile critice micelare, corespunzătoare punctelor lui Krafft.

În tabela nr. 8 sînt prezentate concentrațiile critice micelare pentru săpunurile de mangan studiate în toluen,

tetraclorură de carbon și n-butanol.

T a b e l a nr. 8

Săpun de mangan	Concentrații critice micelare		
	Toluen	Tetraclorură de carbon *	n-Butanol **
2-etilhexanoat	-	0,0046	0,043
n-octanoat	0,0076	-	0,03
n-nonanoat	0,007	-	0,011
n-decanoat	0,0046	-	0,0061
n-dodecanoat	0,0038	-	-
n-tetradecanoat	0,0025	-	-
n-hexadecanoat	0,0023	-	-
n-octadecanoat	0,0021	-	-
9-octadecenoat	0,0084	0,0056	0,0052

* In tetraclorură de carbon, numai 2-etilhexanoatul și 9-octadecenoatul nu formează geluri și deci numai la acestea s-au putut trasa diagrame de solubilitate și calcula concentrații critice micelare.

** In n-butanol, la săpunurile cu 12 - 18 atomi de carbon în moleculă nu s-a putut determina concentrația critică micelară din curbele de solubilitate. S-ar părea că acestea există în soluție sub formă molecular dispersă.

Din tabela nr.6 se poate vedea că în solvent nepolar tendința de asociere este mult mai mare decât în solvenți polari, fapt confirmat de valorile mult mai mici ale concentrațiilor critice micelare.

Căldura aparentă de dizolvare poate fi calculată din relația lui Van't Hoff :

$$\frac{d(\ln S)}{dT} = \frac{Q}{R \cdot T}$$

unde :

- S - solubilitatea în mol/l
- Q - căldura de solubilizare în kcal/mol
- R - constanta gazelor
- T - temperatura absolută

care prin integrare dă :

$$\log S_2 - \log S_1 = \frac{Q}{2,303 \cdot 1,99} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

S₁ și S₂ sînt solubilitățile la temperaturile T₁ și T₂ .

S-au calculat căldurile medii de solubilizare deasupra și dedesubtul punctului lui Krafft, pentru 9-octadecenoatul de mangan în toluen, n-butanol și tetraclorură de carbon.

Diferența mare între valorile căldurilor de dizolvare pe cele două porțiuni ale curbelor de solubilitate, confirmă de asemenea formarea de micle în solvenții nepolari -toluen și tetraclorură de carbon (tabela nr. 9).

Diferența mică observată la n-butanol, arată că tendința de agregare este mai redusă în solvenți polari.

T a b e l a nr. 9

Valori medii ale căldurii aparente de dizolvare la

9-octadecenoatul de mangan în diferiți solvenți

Solvent	Căldura de dizolvare kcal/mol	
	Inainte de punctul Krafft	După punctul Krafft
n- Butanol	5,60	6,45
Toluen	7,40	35,70
Tetraclorură de carbon	6,32	22,40

Studiile efectuate asupra proprietăților în soluție a săpunurilor de mangan în diferiți solvenți au arătat că acestea au o solubilitate mai mare în solvenți polari, decât în solvenți nepolari.

În același timp s-a constatat că tendința de formare a micelilor este mai mare în solvenți nepolari; pe măsură ce lungimea catenei crește, tendința de agregare crește, proporțional scăzând și concentrația critică micelară.

Ramificarea catenei sau nesaturarea au efect de scurtare a lanțului, ducând la o creștere a solubilității și micșorând tendința de formare a micelilor, în comparație cu săpunurile cu același număr de atomi în moleculă.

4.3. Studiul termogravimetric al săpunurilor de mangan

Analizele termogravimetrice ale săpunurilor de mangan sintetizate s-au efectuat pe o balanță termogravimetrică STANTON tip HT - D. Mărimea probelor luate în lucru a fost de 0,1 g. Gradientul de încălzire a fost de 5 grade pe minut.

Determinările au fost efectuate în aer.

Din compararea diagramelor de pierdere în greutate funcție de temperatură (figura nr. 11), se constată că la toate săpunurile de mangan sintetizate, descompunerea termică începe între 200 - 225°C.

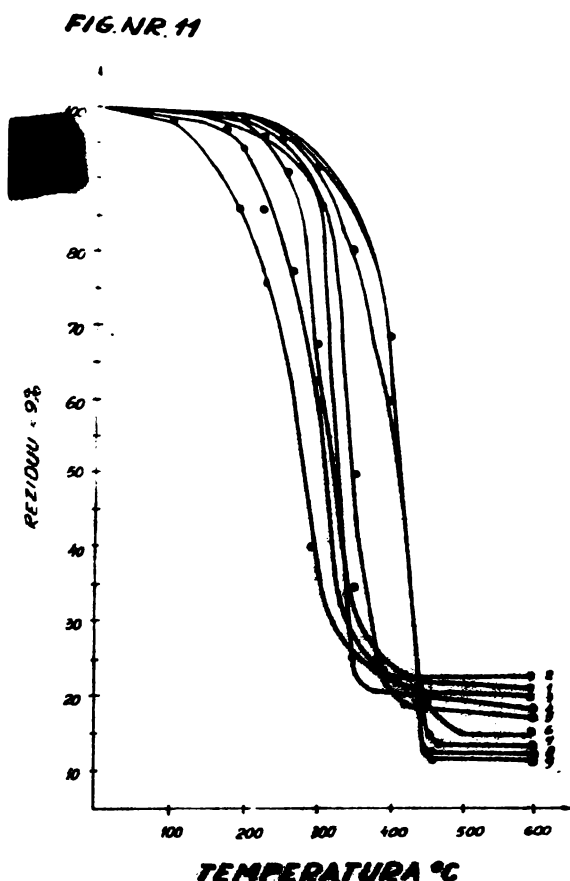


FIG. Nr. 11
Curbe termogravimetrice
1 - n-octanoat
2 - 2-etilhexanoat
3 - n-nonanoat
4 - n-decanoat
5 - n-dodecanoat
6 - n-tetradecanoat
7 - n-hexadecanoat
8 - n-octadecanoat
9 - 9-octadecenoat

Excepție face 2-etilhexanoatul de mangan a cărui degradare termică începe la 100 -120°C.

Descompunerea tuturor săpunurilor de mangan analizate este terminată înainte de 400°C.

Pierderea în greutate a majorității probelor corespunde prezenței Mn_3O_4 în reziduu.

Comparând cu datele din literatură, care atestă existența a două grupe de săpunuri : una simplă și cealaltă complexă, care diferă între ele prin temperaturile de început și sfârșit de descompunere, rezultă că săpunurile analizate în lucrarea de față se plasează în grupa simplă, forma curbelor termogravimetrice fiind în formă de S.

4.4. Cercetarea gradului de cristalizare prin spectre de raze X

Analizele s-au efectuat pe un Difractometru (Transformatorul Röntgenwerke) tip T U R - M - 61, cu goniometru orizontal HGZ - 1, cu contor Geiger Müller și înregistrare automată. S-a utilizat radiația K_{α} a cobaltului, filtru de fier și deschiderea fantei de 0,5 x 1,0 x 0,5 x 1 mm.

Studiile de raze X efectuate la n-decanoat, n-dodecanoat, n-tetradecanoat, n-hexadecanoat și n-octadecanoat arată că săpunurile de mangan nu cristalizează suficient, pentru a putea face o clasificare a rețelelor.

Distanțele interplanare (d/n) au fost calculate din diagramele din figura nr. 12, după relația Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

unde :

λ - lungimea de undă a radiației K_{α} a cobaltului (1,79)

θ - unghiul de difracție

n - număr întreg care dă gradul de reflexie

Din figura nr.12 se observă că la unghiuri mici de difracție (3,2 - 5,4 Å) apar vîrfuri care provin de la difracția razelor X prin planele de atomi între care există o distanță proporțională cu lungimea moleculei (d/n cînd $n=1$).

Celelalte vîrfuri reprezintă submultipli ai acestei distanțe, respectiv d/n , cînd $n= 2,3,4$.

n-Octanoatul și n-nonanoatul de mangan, după cum rezultă din diagramele de raze X (figura 12 a), nu prezintă stare cristalină, nici amorfă, ci mai degrabă o stare sticloasă sau semicristalină.

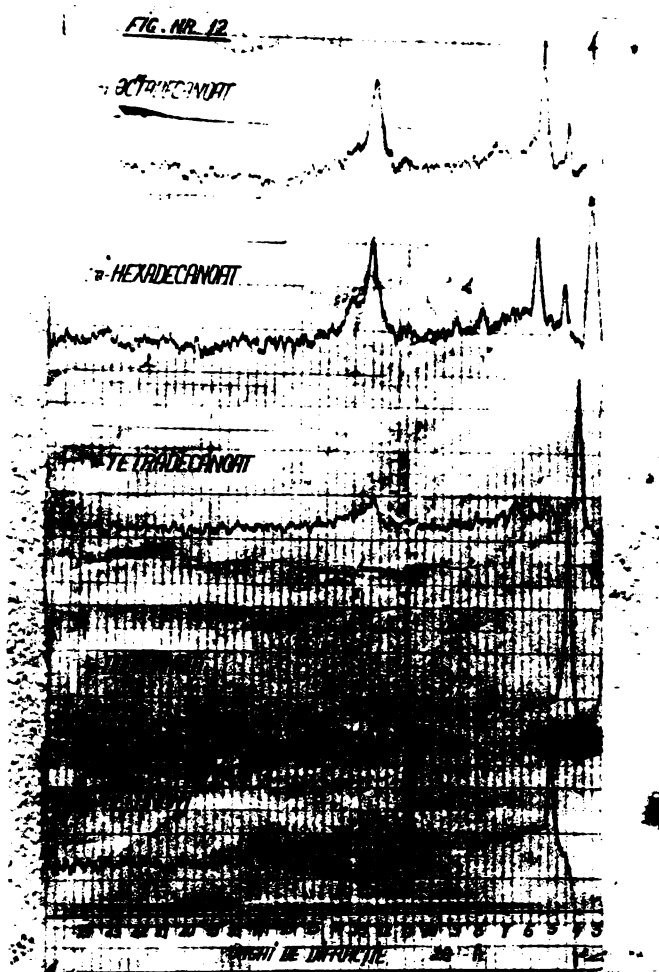


FIG. Nr. 12

Spectre de raze X la săpunurile de mangan cu 10 - 12 atomi de carbon în moleculă.

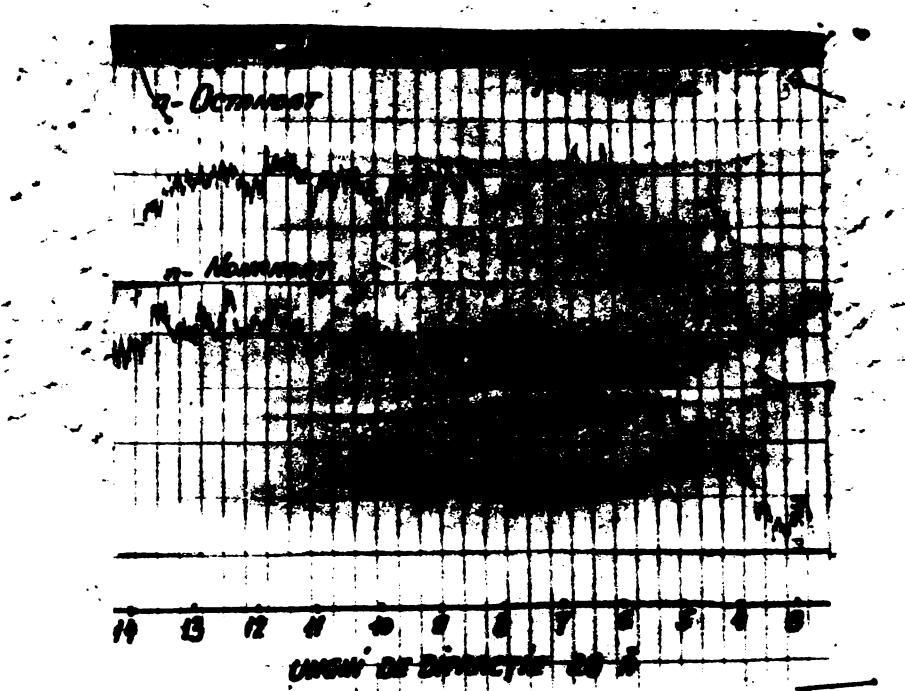


FIG. Nr. 12 a

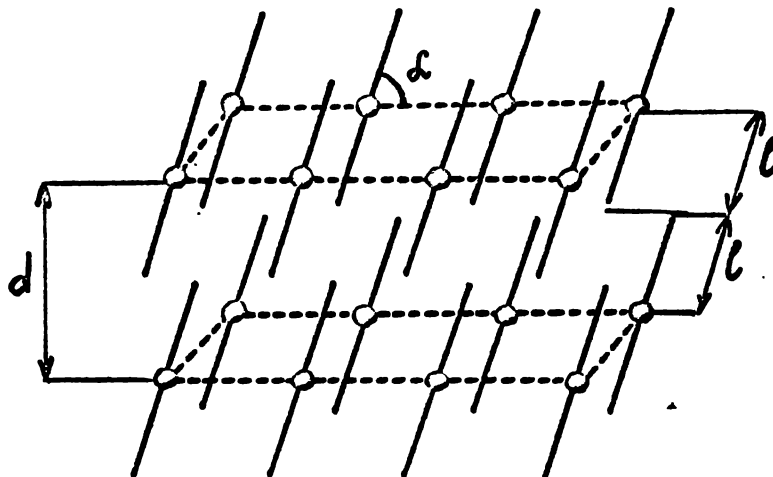
Spectre de raze X la n-octanoatul și n-nonaatul de Mn

T a b e l a nr. 10

Distanțe interplanare calculate din unghiurile de difracție

Săpunul de mangan	Unghi de difracție 2θ grade	Distanța interplanară d \AA
n-decanoat	12,5	8,27
	8,9	11,56
	5,4	19,01
n-dodecanoat	13,6	7,61
	10,6	9,73
	7,6	12,53
	6,1	16,83
	4,5	22,81
n-tetradecanoat	12,5	8,27
	6,75	15,22
	5,25	19,55
	4,0	25,65
n-hexadecanoat	13,55	7,64
	12,75	8,10
	9,25	11,12
	8,20	12,54
	5,75	17,86
	4,55	22,56
	3,50	29,30
n-octadecanoat	12,55	8,27
	7,5	12,85
	6,5	15,80
	5,5	18,66
	4,4	23,2
	3,25	31,56

Se presupune că atomii de mangan sînt aranjați în plane paralele, iar catenele restului de acid carboxilic se extind în ambele direcții, cu axele înclinate față de planul care cuprinde atomii de metal.



Calculînd dimensiunile catenelor moleculelor de săpun analizate și comparînd cu distanța interplanară d/n (cînd $n=1$) se observă că aceasta este mai mică decît dublul lungimii moleculei, ceea ce presupune o înclinare față de planul atomilor de mangan. Unghiul de înclinare α se calculează cu relația :

$$\sin \alpha = d/2l \quad \text{unde } d - \text{distanța interplanară} \\ l - \text{lungimea moleculei}$$

În tabela nr. 11 sînt prezentate valorile acestor unghiuri pentru săpunurile de mangan studiate.

T a b e l a nr. 11

Unghiurile de înclinație α ale catenelor moleculelor de săpun față de planul atomilor de mangan

Săpun de mangan	d (Å)	l (Å)	$2l$ (Å)	α (grade)
n-decanoat	19,01	16,12	32,24	53,5
n-dodecanoat	22,81	19,20	38,40	53,5
n-tetradecanoat	25,65	22,28	44,56	54,8
n-hexadecanoat	29,30	25,36	50,72	54,5
n-octadecanoat	31,56	28,44	56,88	56,7

Din tabel, se observă că unghiurile de înclinație prezintă o creștere de circa 3 grade de la n-decanoat la n-octadeca-

noat.

Spectrale de raze X efectuate la săpunurile de mangan nu arată o cristalizare avansată a acestora în rețele tridimensionale, însă demonstrează totuși un grad de ordonare la nivel molecular.

4.5. Analiza termodiferențială, Puncte de topire

Analiza derivatografică a săpunurilor de mangan sintetizate, efectuată la un Derivatograph MOM (Budapest), a pus în evidență prin curba termodiferențială (D T A) existența mai multor temperaturi de tranziție.

În tabela nr. 12 sînt prezentate temperaturile de tranziție (din diagramele D T A), pentru toate săpunurile de mangan sintetizate, cu excepția 2-otilhexanoatului și 9-octadecanoatului care nu au o structură cristalină (sînt paste).

Pentru comparație, sînt date și punctele de topire vizuale determinate la Boetius pentru seria amintită.

T a b e l a nr. 12

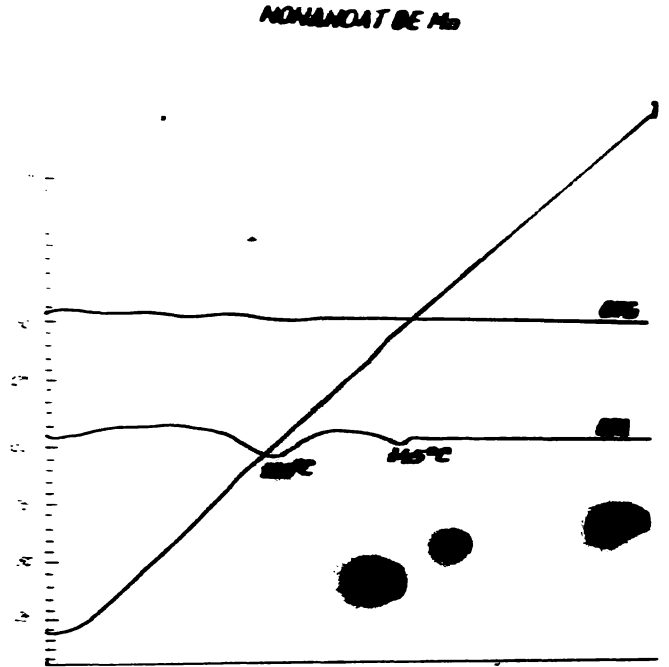
Temperaturi de tranziție și intervale de topire vizuale la săpunurile de mangan

Săpun de mangan	Temperatură de tranziție °C	Interval de topire vizual °C
n-octanoat	68 ; 88 ; 146	140 - 145
n-nonaot	100 ; 145	138 - 144
n-decanoat	73 ; 98 ; 150	145 - 148
n-dodecanoat	90 ; 110	109 - 112
n-tetradecanoat	85 ; 105	108 - 110
n-hexadecanoat	65 ; 95 ; 106	102 - 104
n-octadecanoat	77 ; 95 ; 107	103 - 105,5

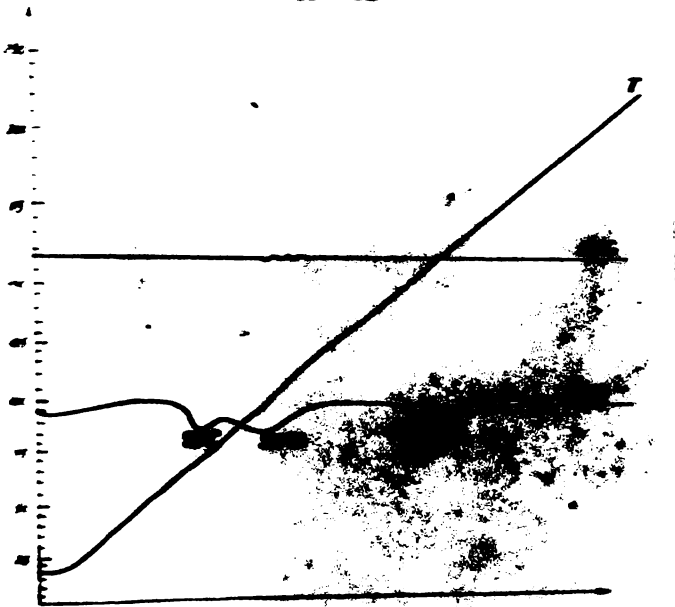
Din tabel reiese că punctele de topire vizuale coincid cu o oarecare aproximație cu temperaturile de tranziție ce-

le mai ridicate din diagramele termodiferențiale.

DIAGrame TERMODIFERENȚIALE

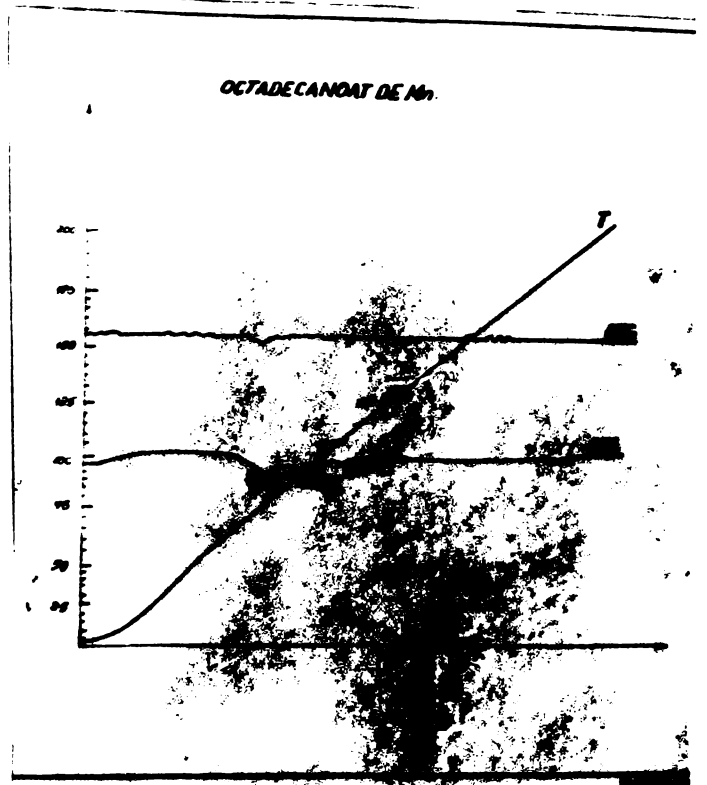
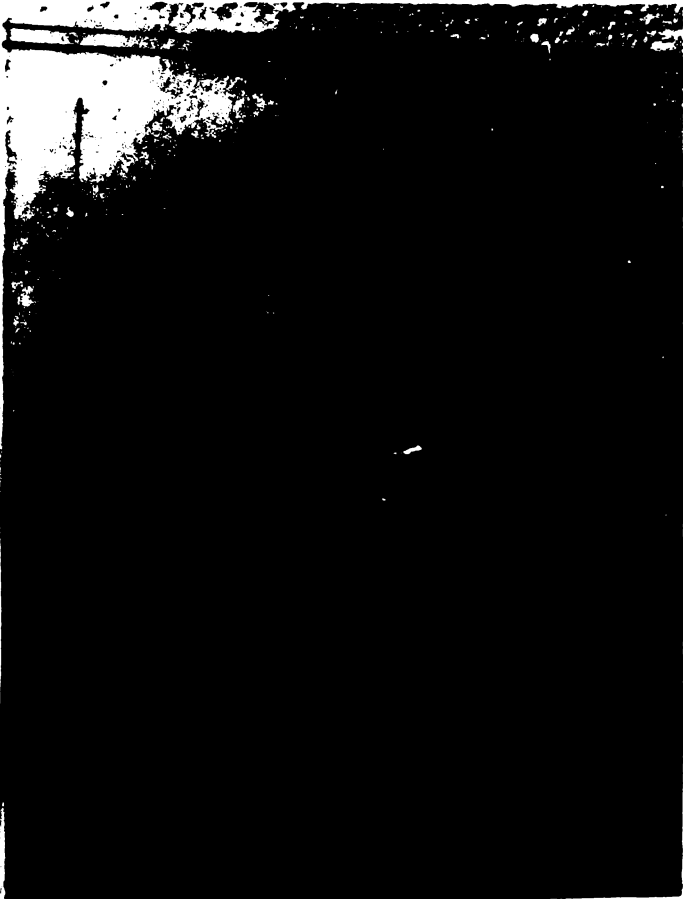


DEANDAT DE M_b



DEANDAT DE M_b





Vîrfurile din diagramele termodiferențiale nu sînt foarte pronunțate, ceea ce arată că transformările nu necesită absorbții mari de energie calorică.

Putem presupune că acest fapt s-ar datora tocmai existenței unui aranjament ordonat la nivel molecular .

Stările cristaline adevărate dau un alt aspect diagramelor termodiferențiale, respectiv vîrfuri pronunțate , cu treceri nete de la o fază mezomorfă la alta.

Tranzițiile în cazul săpunurilor de mangan atestă existența unor stări multiple de aranjare la nivel molecular, similare unui polimorfism.

4.6. Analiza prin spectrofotometrie în infraroșu a săpunurilor de mangan

Spectrele în infraroșu la săpunurile de mangan sintetizate au fost determinate pe un spectrofotometru de tip UR -20 (Karl Zeiss Jena).

Aspectul general al spectrelor celor trei tipuri de săpunuri de mangan provenite de la acizii monocarboxilici cu catenă normală saturată, normală nesaturată și ramificată saturată diferă, prezentînd maxime de absorbție în domenii caracteristice fiecăruia.

Din analizarea spectrelor se constată că la săpunurile de mangan saturate, cu catenă normală (n-octanoat, n-nonaat, n-decanoat, n-dodecanoat, n-tetradecanoat, n-hexadecanoat, n-octadecanoat) există domenii caracteristice de absorbție între $1450 - 1570 \text{ cm}^{-1}$, pentru vibrațiile simetrice și asimetrice ale grupării carboxilice și la 710 , și $1100 - 1310 \text{ cm}^{-1}$, pentru vibrația de valență C - C din catenă. (figura nr 13)

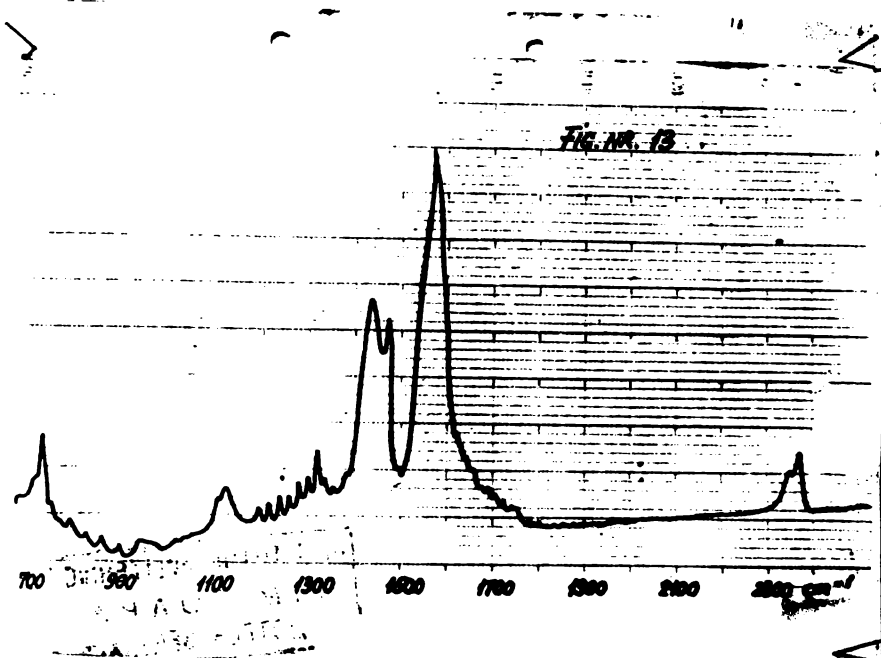


FIG. Nr. 13
Spectru în infraroșu la săpunurile de mangan cu catenă normală

La 2-etilhexanoatul de mangan mai apar maxime de absorbție caracteristice ramificării catenei la 1120 cm^{-1} . (figura nr. 14)

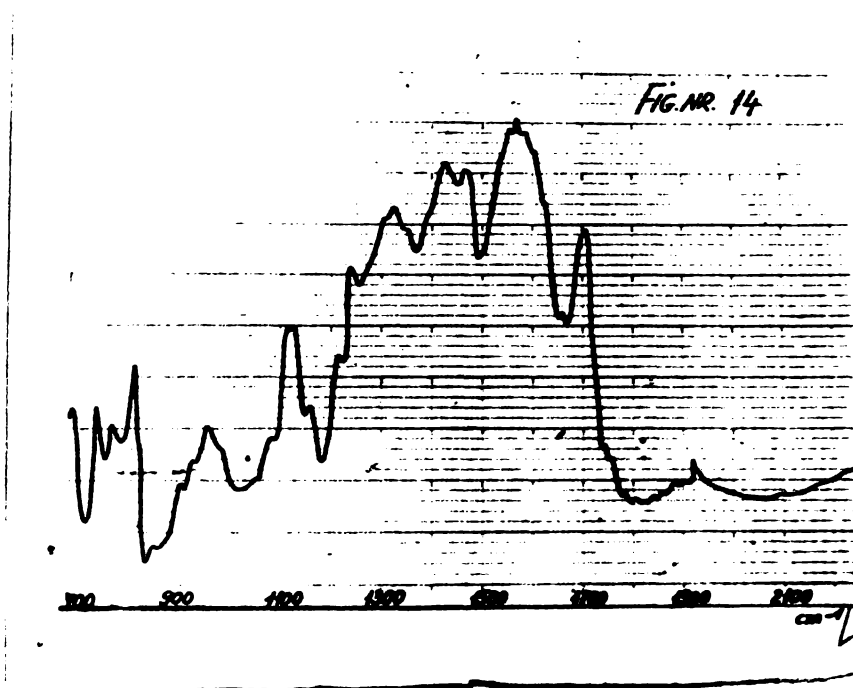


FIG. Nr. 14

Spectru în infraroșu la 2-etilhexanoatul de mangan

La 9-octadecenoatul de mangan apare în spectru la 1110 cm^{-1} absorbția caracteristică pentru vibrația dublei legături C = C (figura nr. 15)

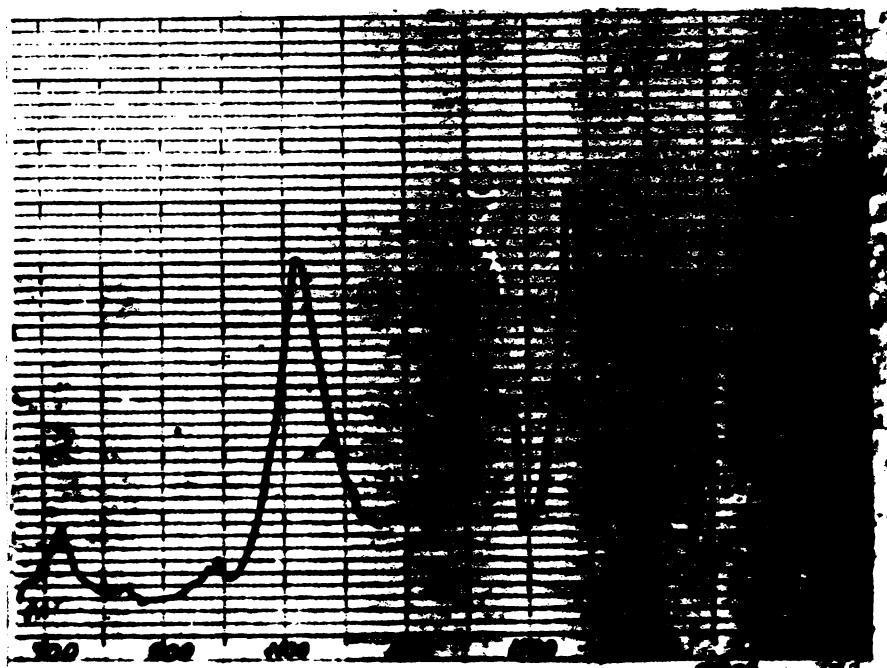


FIG. Nr. 15

Spectru în infraroșu al 9-octadecenoatul de mangan

INSTITUTUL DE MANGAN
TIP. OAKA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Atît din spectrele în infraroşu ale 2-etilhexanoatului, cît şi ale 9-octadecenoatului se poate constata prezenţa unor mici cantităţi de acid carboxilic nereacţionat (absorbţia de la 1710 cm^{-1}), fapt confirmat şi de analizele chimice.

În nici unul din spectrele săpunurilor de mangan analizate nu apare absorbţia caracteristică grupării OH din molecula de apă (în jur de 3500 cm^{-1}), deci umiditatea este sub limitele detectabile prin analiza în infraroşu.

4.7. Spectre de rezonanţă electronică de spin

În vederea completării imaginii formate asupra săpunurilor de mangan, s-a efectuat un studiu al proprietăţilor magnetice ale acestora, respectiv al spectrelor de rezonanţă electronică de spin.

S-au ridicat spectre RES atît la săpunuri în stare solidă, cît şi sub formă dizolvată, la temperatura camerei şi la temperatura azotului lichid (77°K).

Rezultatele determinărilor arată că atît la săpunurile de mangan în stare solidă, cît şi la soluţiile lor în toluen, spectrele RES nu sînt rezolvate, respectiv nu apare structura hiperfină, caracterizată de 6 vîrfuri de absorbţie.

Această nerezolvare a structurii hiperfine poate fi atribuită mai multor factori pe care îi voi discuta în continuare:

În stare solidă, săpunurile de mangan prezintă o concentraţie prea mare în centri paramagnetici, fapt care contribuie la nerezolvarea spectrelor de RES.

Se cunoaşte atît din premisele teoretice, cît şi din determinările practice că săpunurile de mangan dizolvate în solvenţi nepolari (toluen), formează agregate micelare chiar la concentraţii foarte mici.

Aceste agregate micelare sînt voluminoase şi cu o mobilitate redusă, creînd în acelaşi timp, prin însăşi structura lor o concentrare de ioni de mangan în interiorul micelului.

Se ajunge în felul acesta la aceleaşi condiţii îndeplinite de substanţele solide şi deci la o nerezolvare a spectrelor.

Alte cauze posibile ale nerezolvării spectrelor de RES, sînt timpii de relaxare scurţi. Relaxarea rapidă se datoreşte imobilităţii centrilor paramagnetici care determină ca interacţiunea în câmpul magnetic exterior să fie anizotropă, ducînd la

linii spectrale lărgite (afirmație valabilă atât la substanțele în stare solidă cât și la soluțiile micelare de săpunuri de mangan în toluen).

Timpii scurți de relaxare se mai pot datora și simetriei axiale a moleculelor, mult deosebită de simetria cubică.

Pentru împiedicarea agregării în soluție s-a încercat complexarea săpunurilor de mangan cu o amină (metil tetradecil amină) în raport molar de 1 : 1 și 1 : 2 săpun de mangan:amină, executându-se spectre de RES la soluțiile diluate ale acestora în toluen (concentrația 0,003 mol/l).

S-au obținut spectre cu structura hiperfină rezolvată, reprezentată de 6 vîrfuri de absorbție (figura nr. 16)

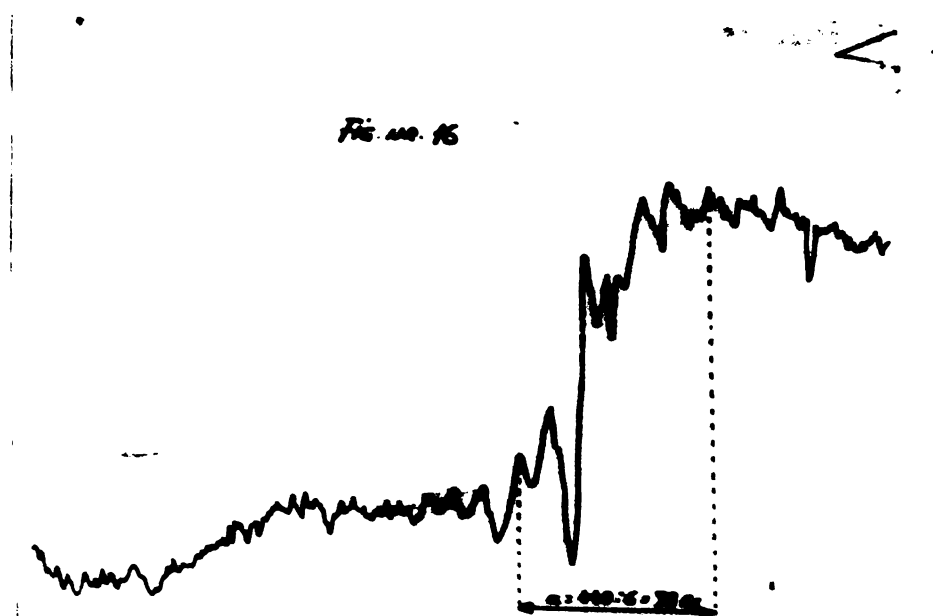


FIG. Nr.16

Spectrul de RES al unei soluții diluate de complex de n-octanoat de mangan : dimetil tetradecil amină în toluen.

Din spectre s-a determinat constanta de cuplare-a- (73, gauss) și s-a constatat că este mai mică decât constanta de cuplare reală pentru compuşii ionici ai manganului bivalent (a = 90 gauss).

Acest fapt confirmă încă o dată existența unei simetriei axiale puternice a moleculelor de săpun.

Se știe de asemenea că a (constanta de cuplaj) crește cu creșterea gradului de covalență.

La compuşii ionici ai manganului bivalent $a = 90$ gauss, iar la cei legaţi covalent (compuşii covalenţi ai manganului cu siliciul) $a = 50$ gauss.

Valoarea de 73 gauss a constantei de cuplaj pentru săpunurile de mangan testate, arată caracterul parţial ionic, parţial covalent al legăturii mangan - carboxil.

In concluzie, spectrele de rezonanţă electronică de spin au ajutat la determinarea tipului de legătură dintre mangan şi gruparea carboxilică (50 % covalentă şi 50 % ionică), la stabilirea simetriei axiale a moleculei de săpun şi la confirmarea existenţei agregatelor micelare în soluţii de solvenţi nepolari.

4.8. Concluzii asupra proprietăţilor săpunurilor de mangan sintetizate

Caracterizarea celor nouă săpunuri de mangan sintetizate prin procedeul de oxido - reducere, s-a făcut atât din punctul de vedere al proprietăţilor chimice şi fizice cât şi al comportării lor în soluţie.

- Analiza chimică, gravimetrică a demonstrat că s-au obţinut săpunuri de puritate cuprinsă între 96 - 98 %, fapt confirmat şi de analizele termogravimetrice.

- Spectrele de infraroşu arată de asemenea calitativ, puritatea săpunurilor de mangan obţinute şi lipsa umidităţii.

- S-a determinat prin metoda rezonanţei electronice de spin natura legăturii mangan - carboxil şi configuraţia moleculei de săpun, stabilindu-se că legătura are 50 % caracter covalent şi 50 % caracter ionic, iar molecula este axială.

- Gradul de cristalizare al săpunurilor de mangan s-a studiat prin spectroscopie de raze X şi s-a ajuns la concluzia că nu au o structură cristalină bine definită însă prezintă totuşi o aranjare ordonată la nivel molecular, atomii de mangan fiind aşezaţi în plane paralele, la distanţe unul de celălalt puţin mai mici decât dublul lungimii catenei, fapt care arată existenţa unui unghi de înclinare al catenei faţă de planul de atomi. Unghiul variază între 53,5 grade la n-decanoat şi 56,7 grade la n-octadecanoat.

- Analizele termodiferenţiale au arătat existenţa unui pseudo - polimorfism atestat de temperaturile multiple de tranziţie. Punctele de topire vizuale, determinate coincid cu tem-

peraturile de tranziție cele mai ridicate din curbele termodiferențiale.

-S-a cercetat solubilitatea săpunurilor de mangan în solvenți polari (n-butanol) și nepolari (toluen și tetraclorură de carbon) stabilindu-se în același timp activitatea superficială în medii neapoase respectiv tendința de formare a micelilor. S-au determinat grafic concentrațiile critice micelare, punctele Krafft și s-au calculat căldurile de solubilizare.

Din încercările efectuate s-a stabilit că solubilitatea săpunurilor de mangan este mai mică în solvenți nepolari decât în solvenți polari (de ex. la n-decanoat în n-butanol solubilitatea este de 0,3 g/100 g solvent la 30°C, iar în toluen, la aceeași temperatură de 0,04 g/100 g solvent), la aceștia din urmă natura catenei influențând în mult mai mare măsură dizolvarea. De exemplu în n-butanol, indiferent de temperatură solubilitățile scad în ordinea:

2-etilhexanoat > n-octanoat > n-nonanoat > 9-octadecenoat > n-decanoat > n-dodecanoat > n-tetradecanoat > n-hexadecanoat > n-octadecanoat.

In solvenți nepolari (toluen), nesaturarea sau ramificarea catenei influențează cel mai mult, producând o creștere marcantă a solubilității. 2-etilhexanoatul este mult mai solubil decât n-octanoatul iar 9-octadecenoatul are o solubilitate mai mare decât n-octadecanoatul.

Valorile solubilității la săpunurile cu catenă normală sînt foarte apropiate (de la n-octanoat la n-octadecanoat). pînă la 60°C sub 0,2 g/100 g solvent, suferind o creștere brusca peste 70°C la 2,2 - 2,4 g/100 g solvent, fapt care demonstrează formarea de agregate micelare la această temperatură.

Determinările grafice de concentrații critice micelare arată o creștere a tendinței de formare de micle în solvenți nepolari, pe măsura creșterii lungimii catenei (scăderea concentrației critice micelare de la $0,76 \times 10^{-2}$ mol/l la n-octanoat la $0,2 \times 10^{-2}$ mol/l la n-octadecanoat.

5. REZULTATE SI DISCUTII PRIVIND UTILIZAREA OCTANOATILOR DE MANGAN CA SICATIVI

Săpunurile de mangan se folosesc ca sicativi în industria lacurilor și vopselelor pe bază de uleiuri vegetale și de rășini alchidice modificate cu uleiuri, a lacurilor și emailurilor combinate nitro - alchidice, a vopselelor emulsionate pe bază de ulei sau de rășini alchidice, a lacurilor oleo - bituminoase.

În lucrarea de față s-a încercat îmbunătățirea sistemului de siccativare a lacurilor pe bază de rășini alchidice modificate de tip Romalchid I-60 și Romalchid S-65 prin găsirea unui sinergism între octanoații de mangan (2-etilhexanoat și n-octanoat) și amestecul de naftenai de cobalt și plumb folosit pentru siccativare.

Pe de altă parte s-au făcut cercetări în vederea înlocuirii complete a siccativilor de cobalt și plumb cu un complex de octanoat de mangan - amină terțiară (dimetil tetradecil amina) care are avantajul unei toxicități mai reduse.

Siccativii complecși obținuți, au fost încercați de asemenea în emailurile pigmentate după recepturi standard.

Lacurile pe bază de rășini alchidice sînt produse incolore, care la uscare dau pelicule lucioase și rezistente.

Ele sînt soluții de rășini alchidice modificate în solvenți organici, cel mai frecvent folosit fiind white-spiritul.

Rășina Romalchid I-60 este o rășină alchidică (obținută din condensarea anhidridei ftalice cu glicerina) modificată cu 60 % ulei de in. (spectrul infraroșu reprezentat în fig. nr.17)

Rășina Romalchid S-65 este o rășină alchidică (obținută prin condensarea anhidridei ftalice cu pentaeritrită) modificată cu 65 % ulei de soia (spectrul infraroșu - fig. nr. 18).

Ambele rășini se produc la Întreprinderea Policolor.

Siccativii utilizați au fost: naftenatul de cobalt, naftenatul de plumb și naftenatul de calciu de la Fabrica Dero Ploiești și octanoații de mangan sintetizați în laborator prin metoda oxido-reducerii (2-etilhexanoat și n-octanoat).

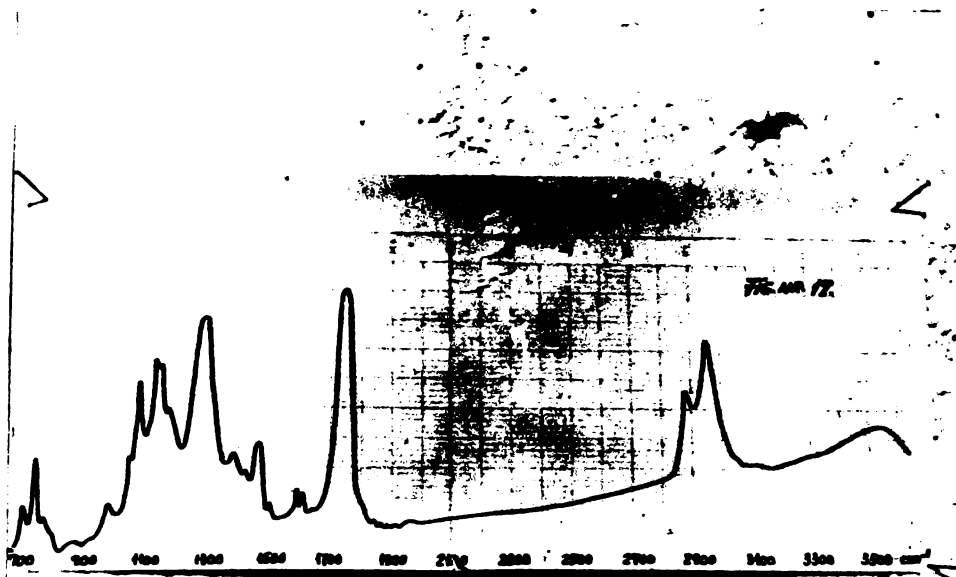


FIG. Nr. 17

Spectrul în infraroșu al rășinii Romalchid I-60

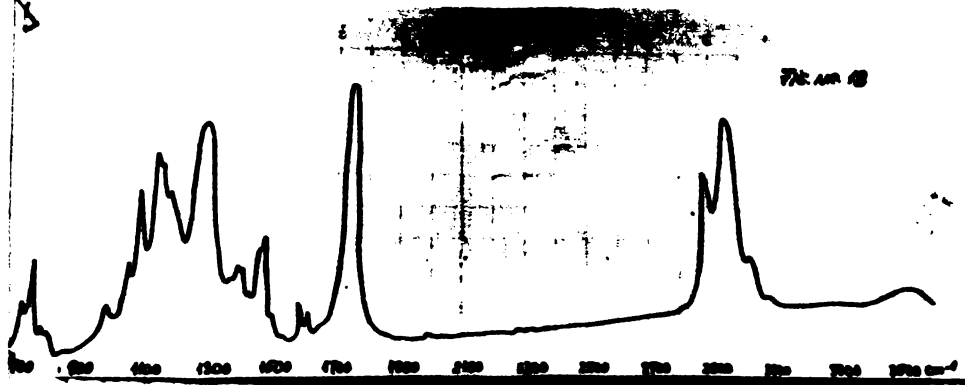


FIG. Nr. 18

Spectrul în infraroșu al rășinii Romalchid S-65

Amina terțiară utilizată la complexarea octanoașilor de mangan a fost dimetil tetradecil amina - produs experimental de pilot la Fabrica de Detergenți Timișoara.

Pentru obținerea amestecurilor optime de sicativi care să dea timp de uscare optimi, au fost elaborate diferite variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60 și S-65.

Sicativarea acestora s-a făcut cu naftenai de cobalt, plumb și octanoași de mangan sub formă de soluții în white spirit.

Lacurile preparate au fost aplicate pe plăcuțe de sticlă de 100 x 150 mm cu ajutorul unui trasor, formându-se pelicule cu grosimea de 10μ .

Procesul de întărire al peliculelor a fost urmărit prin determinări de durități la pendul Persoz timp de 7 zile consecutiv.*

5.1. Sinergisme la sicativarea lacurilor pe bază de Romalchid I-60

5.1.1. Amestecuri de sicativi Co - Pb - Mn

Sistemul de sicativare folosit în mod curent la uscarea lacurilor mai sus menționate, pentru a da un timp de întărire de cca 24 ore, este format dintr-un amestec de naftenat de cobalt și naftenat de plumb, respectiv 0,0033 și 0,09 % metal raportat la 100 g rășină.

Pe baza acestui amesc, s-au elaborat diferite recepțiuni de lacuri, cu diferite adaosuri de 2-etilhexanoat și n-octanoat de mangan.

Pentru rășina Romalchid I-60 variantele de lacuri sînt date în tabela nr. 13.

Duritățile exprimate în secunde, determinate la pendul, ale peliculelor de lacuri aplicate pe plăcuțe de sticlă au fost urmărite timp de 7 zile.

În figura nr. 19 sînt reprezentate variațiile durităților funcție de concentrația de sicativ de mangan, după 24 ore și 7 zile de la aplicare.

Din figură reiese că la utilizarea 2-etilhexanoatului de mangan ca adaos la amestecul de sicativi pe bază de naftenat de cobalt - naftenat de plumb, atât duritatea măsurată după 24 ore, cît și cea după 7 zile, prezintă un maxim la concentrația

* Metoda constă în măsurarea timpului în secunde, necesar amortirii oscilațiilor unui pendul ce se sprijină pe peliculă.

0,001 % Mn, după care scade pînă aproape de duritatea etalonului și apoi crește din nou la adaosuri mai mari de 0,003-0,004% mangan.

T a b e l a n r. 13

Variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60

Nr ort.	Romalchid I-60 g	Solvent g (white- spirit)	Co % *	Pb % *	Mn % *	
					2-etil- hexanoat	n-octa- noat
0	100	67	0,0033	0,09	-	-
1	100	67	0,0033	0,09	0,001	-
2	100	67	0,0033	0,09	-	0,001
3	100	67	0,0033	0,09	0,002	-
4	100	67	0,0033	0,09	-	0,002
5	100	67	0,0033	0,09	0,003	-
6	100	67	0,0033	0,09	-	0,003
7	100	67	0,0033	0,09	0,004	-
8	100	67	0,0033	0,09	-	0,004

* Exprimarea concentrațiilor de sicativ se face în % metal la 100 g rășină pură (idem tabelele 14,15,16,17,18,19).

Utilizînd n-octanoatul de mangan, la concentrații de 0,001 % , se observă o înrăutățire a durității peliculei comparativ cu etalonul. Continuuînd adăugarea de cantități mai mari de sicativ (0,002 - 0,004), duritatea crește continuu.

In această situație, este mai avantajoasă folosirea 2-etilhexanoatului de mangan, care aduce o îmbunătățire a sistemului de uscare prin adăugarea a numai 0,001 % Mn .

S-a încercat micșorarea cantității de sicativ de co-

balt și de plumb, urmărindu-se de asemenea influența adaosurilor

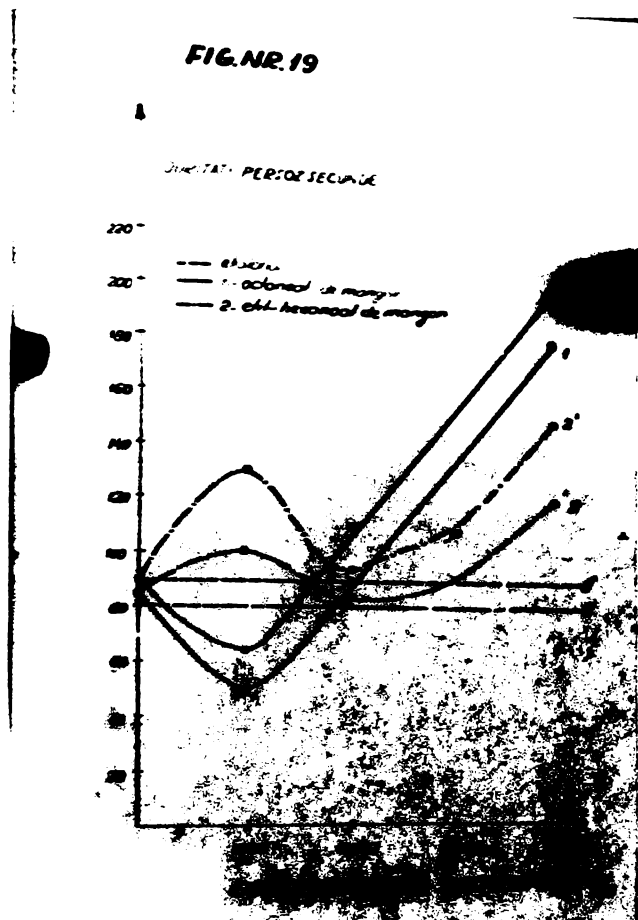


FIG. Nr. 19

Variația durității peliculelor de lacuri pe bază de rășină Romalchid I-60, după 24 ore și 7 zile de la aplicare, funcție de cantitatea de sicativ de mangan. (Co -0,0033 %, Pb-0,09%)
Curbele : 0, 1, 2 - după 24 ore ; 0', 1', 2' - după 7 zile-

de 2-etilhexanoat și n-octanoat de mangan.

Noile variante de lacuri sînt date în tabela nr. 14.

Figura nr. 20 redă variațiile durității peliculelor obținute cu recepturile 9 - 17 din tabela nr. 14 , funcție de concentrația sicativului de mangan după 24 ore și 7 zile de la aplicare. În figură este reprezentată de asemenea și duritatea etalonului.

Din figura nr. 20 , se vede că duritatea peliculei corespunzătoare recepturii nr. 9 din tabela nr. 14 , este mai mare decît duritatea etalonului.

Adăugarea de 2-etilhexanoat și n-octanoat de mangan produce o îmbunătățire a durității (2-etilhexanoatul mai puțin decît n-octanoatul) la concentrații de 0,001 % Mn, după care, creșterea concentrației înrăutățește proprietățile de sicativare

ale amestecului ternar.

T a b e l a nr. 14

Variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60

Nr. crt.	Romalchid I-60 g	Solvent g (white-spirit)	Co %	Pb %	Mn %	
					2-etil-hexanoat	n-octa-noat
9	100	67	0,0022	0,07	-	-
10	100	67	0,0022	0,07	0,001	-
11	100	67	0,0022	0,07	-	0,001
12	100	67	0,0022	0,07	0,002	-
13	100	67	0,0022	0,07	-	0,002
14	100	67	0,0022	0,07	0,003	-
15	100	67	0,0022	0,07	-	0,003
16	100	67	0,0022	0,07	0,004	-
17	100	67	0,0022	0,07	-	0,004

In vederea grăbirii timpului de uscare a peliulelor (de 6 - 12 ore) se folosesc cantități de sicativi mai mari, respectiv de naftenat de cobalt (0,02 - 0,03 Co %) și naftenat de plumb (0,2 - 0,5 %) (38, 41, 44, 49, 50, 54, 55, 60).

Pentru aceasta s-au elaborat noi variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60 (tabela nr. 15), ale căror pelicule au fost caracterizate prin durități care au evidențiat procesul de întărire.

FIG. Nr. 20

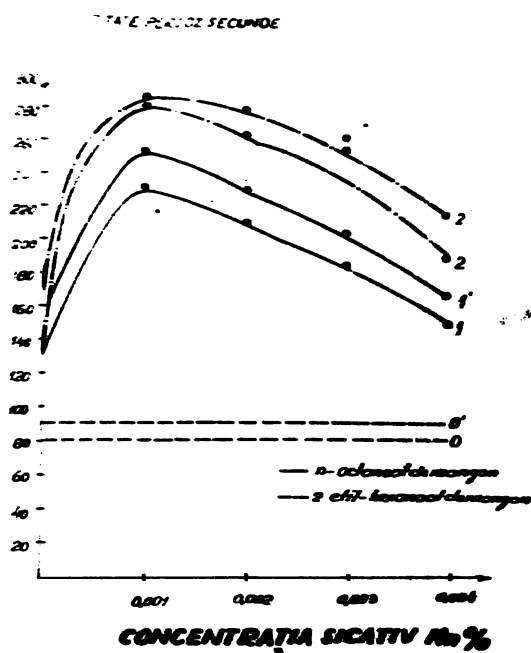


FIG. Nr. 20

Variația durității peliculelor de lacuri pe bază de Romalchid I-60, funcție de concentrația de sicativ de mangan. (Co-0,0022%; Pb-0,07%). Curbele: 0, 1, 2 - după 24 ore ; 0', 1', 2' - după 7 zile de la aplicare.

T a b e l a n r. 15

Variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60

Nr. crt.	Romalchid I-60 g	Solvent g (white-spirit)	Co %	Pb %	Mn %	
					2-etil-hexanoat	n-octanoat
18	100	67	0,022	0,5	-	-
19	100	67	0,022	0,5	0,01	-
20	100	67	0,022	0,5	-	0,01
21	100	67	0,022	0,5	0,02	-
22	100	67	0,022	0,5	-	0,01
23	100	67	0,022	0,5	0,03	-
24	100	67	0,022	0,5	-	0,03
25	100	67	0,022	0,5	0,04	-
26	100	67	0,022	0,5	-	0,04

In recepturile 18 - 26 din tabela nr. 15 , timpul de uscare al peliculelor este mai scurt : 11 - 12 ore.

Din figura nr. 21 se vede că duritatea peliculei corespunzătoare recepturii nr. 18, fără adaos de sicativ de mangan, este mai mare decât duritatea etalonului (curba 0, 0').

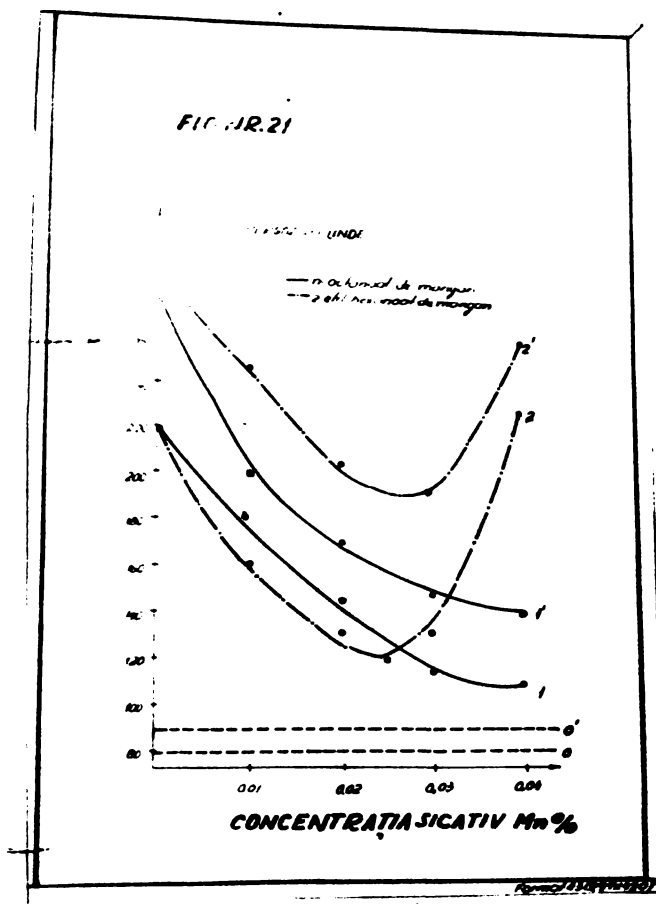


FIG. Nr. 21

Variația durității peliculelor pe bază de Romalchid I-60 funcție de concentrația de sicativ de mangan. (Co - 0,022%, Pb - 0,5 %) Curbele 0, 1, 2 - după 24 ore ; 0', 1', 2' - după 7 zile de la aplicare.

Recepturile de lacuri care conțin 2-etilhexanoat de mangan produc pelicule a căror duritate se înrăutățește pe măsura creșterii concentrației de sicativ (Mn), atingând un minim în jurul concentrației de 0,025 % Mn .

Creșterea în continuare a cantității de mangan, produce o creștere proporțională a durității peliculei.

In cazul în care se folosește drept sicativ n-octanoatul de mangan, creșterea concentrației de Mn produce o scădere continuă a durității.

In concluzie se poate afirma că la concentrațiile de 0,022 % Co și 0,5 % Pb , nu este avantajoasă folosirea suplimentară de sicativi de mangan, care produc o înrăutățire a durității peliculelor de lacuri.

In continuare, s-au elaborat câteva ^{noi} recepturi (nr.27-35 din tabela nr. 16), iar duritățile peliculelor , după 24 ore și 7 zile de la aplicarea acestora sînt reprezentate în figura nr. 22 .

T a b e l a nr. 16

Variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60

Nr. crt.	Romalchid I-60 g	Solvent g (white-spirit)	Co %	Pb %	Mn %	
					2-etil-hexanoat	n-octanoat
27	100	67	0,033	0,5	-	-
28	100	67	0,033	0,5	0,01	-
29	100	67	0,033	0,5	-	0,01
30	100	67	0,033	0,5	0,02	-
31	100	67	0,033	0,5	-	0,02
32	100	67	0,033	0,5	0,03	-
33	100	67	0,033	0,5	-	0,03
34	100	67	0,033	0,5	0,04	-
35	100	67	0,033	0,5	-	0,04

Utilizarea 2-etilhexanoatului de mangan ca adaos la amestecul de naftenazi de cobalt și de plumb, produce un maxim

al durității la concentrații de 0,01 mangan, după care, duritatea scade, la 0,03% Mn are un minim ; concentrații mai mari de mangan pînă la 0,04 % produc o ușoară creștere a durității peliculelor.

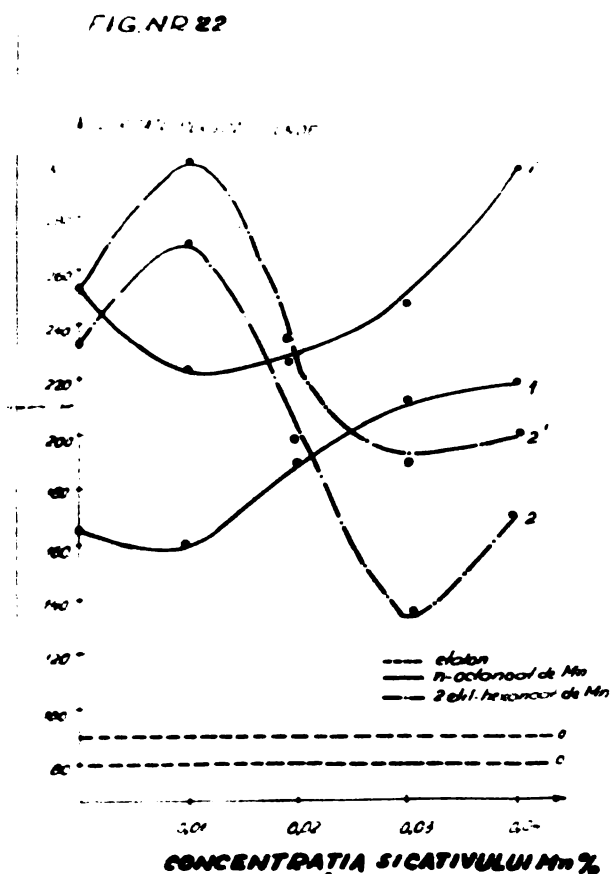


FIG. Nr. 22

Variația durității peliculelor pe bază de Romalchid I-60 funcție de concentrația de sicativ de mangan, (Co - 0,033% Pb - 0,5 %). Curbele 0, 1, 2 - după 24 ore ; 0', 1', 2' - după 7 zile de la aplicare.

Pentru n-octanoatul de mangan, adaosuri mici produc o scădere a durității (0,01 % Mn); crescînd concentrația, crește și duritatea.

Din compararea diagramelor reprezentate în figura nr. 22, rezultă că din nou este mai avantajoasă utilizarea 2-etilhexanoatului de mangan.

5.1.2. Sicativarea prin complecși

Din informațiile de literatură (capitolul 2.3.3.1.) rezultă că se pot utiliza pentru uscarea lacurilor alchidice sicativi complecși : săpun de mangan - amine, de preferință amine cu azotul cuprins într-un sistem rezonant sau amine împiedicate steric.

In lucrarea de față, s-au efectuat încercări de sicativare a lacurilor pe bază de Romalchid I-60 cu complecși de 2-etilhexanoat de mangan - dimetil tetradecil amină în rapoarte molare de 1 : 1 și 1 : 2 respectiv.

In tabela nr. 17 sînt date recepturile lacurilor cu diferite concentrații de sicativ complex.

T a b e l a nr. 17

Variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60 și sicativ complex

Nr. crt.	Romalchid I-60 g	Solvent (white-spirit)	Sicativ complex 2-etilhexanoat de mangan : dimetil tetradecil amină		
			Raport molar	Mn %	Amină %
36	100	67	1 : 1	0,02	0,013
37	100	67	1 : 1	0,03	0,020
38	100	67	1 : 1	0,04	0,027
39	100	67	1 : 1	0,10	0,067
40	100	67	1 : 2	0,02	0,027
41	100	67	1 : 2	0,03	0,040
42	100	67	1 : 2	0,04	0,053
43	100	67	1 : 2	0,10	0,133

In figura nr. 23, sînt reprezentate variațiile duri-tății peliculelor aplicate (recepturile nr. 36 - 43 din tabela

nr. 17), funcție de concentrația de mangan, la diferite rapoar-
te molare săpun de mangan : amină.

De asemenea s-au elaborat recepturi de lacuri, numai
pe bază de săpunuri de mangan, pentru a verifica influența ada-
osurilor de amină asupra îmbunătățirii capacității de sicativare
a acestora (tabela nr. 18).

T a b e l a nr. 18

Variante de lacuri pe bază de Romalchid I-60 și sicativi de Mn

Nr. ort.	Romalchid I-60 g	Solvent g	2-etilhexanoat de mangan Mn %
83	100	67	0,02
84	100	67	0,03
85	100	67	0,06
86	100	67	0,10

FIG. NR. 23

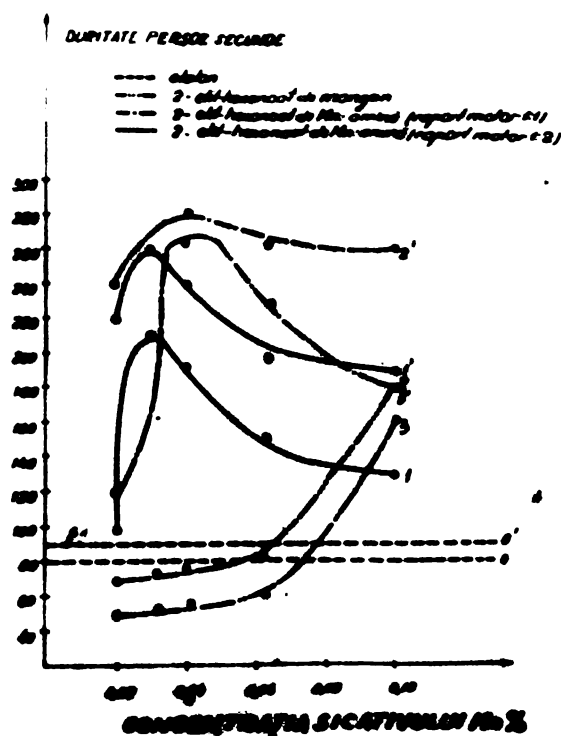


FIG. Nr. 23

Influența adaosurilor de
amine asupra durității
peliculelor de lacuri pe
bază de Romalchid I-60.
Curbele : 0,1,2,3 - după
24 ore ; 0',1',2',3' - du-
pă 7 zile de la aplicare.

Din figura nr. 23, se observă în primul rând că duritățile peliculelor corespunzătoare tuturor variantelor de lacuri sînt mai mari decît ale etalonului.

Pe de altă parte, la aceeași concentrație de Mn, creșterea concentrației de amină, produce o descreștere a durității peliculelor, ceea ce face mai avantajoasă utilizarea ca sicativ a complexului în care raportul molar între 2-etilhexanoat și amină este de 1 : 1 .

Față de lacurile sicativate numai cu săpun de mangan, cele pe bază de sicativ complex cu amina prezintă caracteristici de uscare mult mai bune și durități corespunzătoare ale peliculelor mai mari.

La concentrații de 0,1 % mangan, se observă o creștere a durității peliculelor, inferioară totuși celei a complexului cu amina în raportul molar de 1 : 1.

Din compararea rezultatelor obținute în urma studiului sistemelor de sicativare a lacurilor pe bază de Romalchid I-60, rezultă că pentru fiecare amestec de sicativi de cobalt și plumb, există o concentrație de octanoat de mangan pentru care se obține un optim de duritate.

In figura nr. 24 sînt trasate diagramele variației

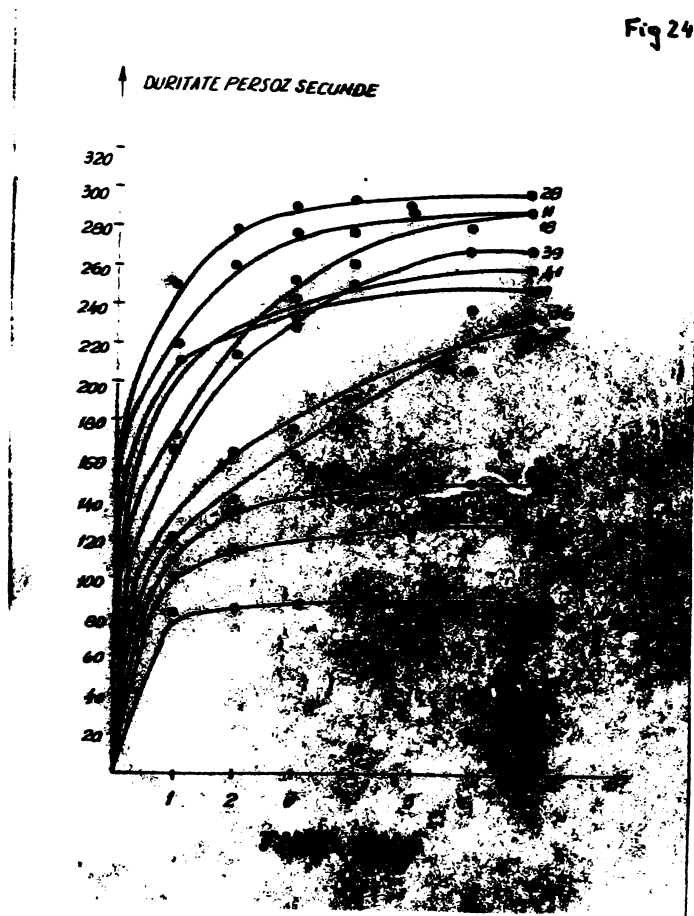


FIG. Nr. 24

Variația în timp a durității la peliculele diferitelor formulări de lacuri pe bază de Romalchid I-60. Cifrele din dreptul curbilor indică nr. crt. din tabelele 13, 14, 15, 16.

durității peliculelor în funcție de timp, a diferitelor variante optime de lacuri cercetate, comparativ cu duritatea etalonului .(0)

Din figură reiese că cele mai bune durități se obțin la variantele de lacuri 10, 11, 18, 28, 36,39, 41 (compozițiile din tabelele 13, 14, 15, 16), din care ultimele trei sînt sicativate cu complecși ai 2-etilhexanoatului de mangan cu amină terțiară.

Putem trage concluzia că se poate îmbunătăți sistemul de sicativare al lacurilor pe bază de Romalchid I-60, pe de o parte prin găsirea unui sinergism între naftenatul de cobalt, naftenatul de plumb și octanoații de mangan și pe de altă parte prin înlocuirea acestui amestec de trei sicativi cu un sicativ pe bază de complex de săpun de mangan cu amină terțiară, ambele posibilități dînd rezultate comparabile.

5.2. Sinergisme la sicativarea lacurilor pe bază de Romalchid S-65

5.2.1. Amestecuri de sicativi Co - Pb - Mn

Similar cu cercetările efectuate la lacurile pe bază de Romalchid I-60, s-au făcut cîteva încercări și la cele pe bază de Romalchid S-65.

Recepturile diferitelor variante de lacuri sînt identice cu cele din tabelele 12, 13, 14, 15, 16.

La concentrațiile de sicativi Co - 0,0033 % și Pb - 0,09 %, influența adaosurilor de 2-etilhexanoat de mangan, este identică cu cea determinată pentru Romalchid I-60.

(Recepturile sînt date în tabela nr.19: 45,46,47,48)

Diagramele durității funcție de concentrația de mangan prezintă un maxim la 0,001 % mangan (figura nr.25)

Diferența față de Romalchid I-60 apare la concentrațiile de sicativ: Co = 0,0022 % și Pb = 0,07 %, cînd adaosurile de 2-etilhexanoat de mangan înrăutățesc duritatea peliculelor de lacuri pe bază de Romalchid S-65. (figura nr.26)

Curbele prezintă un minim la adaosuri de 0,001 % mangan sub formă de 2-etilhexanoat după care au o creștere pe măsură ce cantitatea de mangan crește.

Duritățile totuși, nu ajung la valoarea inițială.

Față de duritățile etalonului, după 24 ore și 7 zile de la aplicare, duritățile peliculelor diferitelor variante de

lacuri sînt mai bune.

T a b e l a nr.19

Variante de lacuri pe bază de Romalchid S-65

Nr. crt.	Romalchid S-65 g	Solvent g (white-spirit)	Cobalt %	Plumb %	Mangan %	Amină %	Raport molar săpun Mn : amină
44	100	54	0,0033	0,09	-	-	-
45	100	54	0,0033	0,09	0,001	-	-
46	100	54	0,0033	0,09	0,002	-	-
47	100	54	0,0033	0,09	0,003	-	-
48	100	54	0,0033	0,09	0,004	-	-
52	100	54	0,0022	0,07	-	-	-
61	100	54	0,022	0,5	-	-	-
70	100	54	0,033	0,5	-	-	-
79	100	54	-	-	0,02	0,0133	1 : 1
80	100	54	-	-	0,03	0,02	1 : 1
82	100	54	-	-	0,1	0,061	1 : 1
87	100	54	-	-	0,02	-	-
88	100	54	-	-	0,03	-	-
89	100	54	-	-	0,06	-	-
90	100	54	-	-	0,1	-	-

FIG. NR. 25

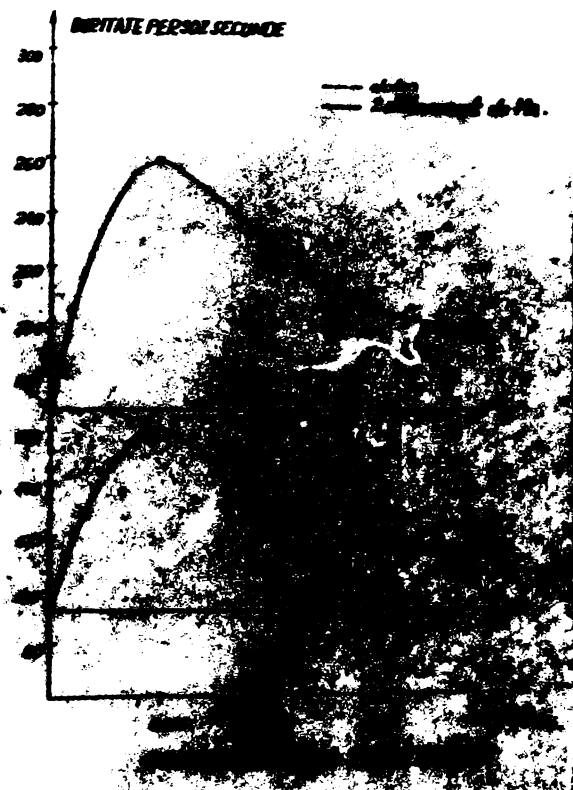


FIG. Nr. 25

Variația durității peliculelor de lacuri pe bază de Romalchid S-65 funcție de concentrația de sicativ de mangan ($Co = 0,0033 \%$; $Pb = 0,09 \%$) Curbele: 0, 1 - după 24 ore; 0', 1' - după 7 zile de la aplicare.

FIG. NR 26

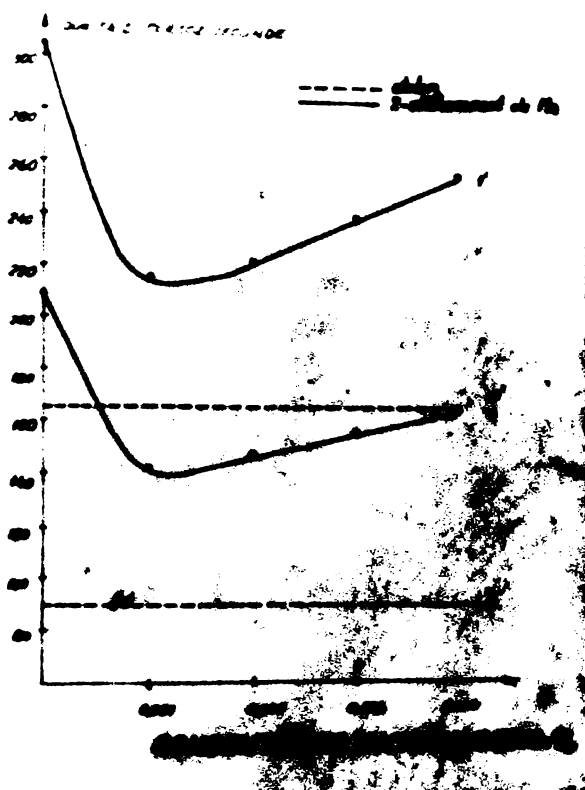


FIG. Nr. 26

Variația durității peliculelor de lacuri pe bază de Romalchid S-65 funcție de concentrația de mangan. ($Co = 0,0022 \%$; $Pb = 0,07 \%$) Curbele 0, 1 - după 24 ore 0', 1' - după 7 zile de la aplicare.

La aceste concentrații de cobalt și plumb, nu este avantajoasă utilizarea suplimentară de sicativi de mangan pentru îmbunătățirea durităților.

La concentrații mai mari de sicativi, respectiv cobalt - 0,022 % și plumb - 0,5 %, similar cu rezultatele obținute la Romalchid I-60, adaosurile de 2-etilhexanoat de mangan înrăutățesc duritățile peliculelor de lacuri.

5.2.2. Sicativarea prin complecși

S-au efectuat de asemenea încercări de sicativare a lacurilor pe bază de Romalchid S-65 cu sicativ complex de 2-etilhexanoat cu amină terțiară (dimetil tetradecil amină).

Rezultatele optime la sicativarea lacurilor pe bază de Romalchid I-60^{obținându-se} cu raportul molar în complex de 1 : 1, s-a utilizat și la Romalchid S-65 același raport molar.

Duritățile peliculelor obținute în acest fel sînt reprezentate funcție de concentrația sicativului de mangan, în figura nr. 27.

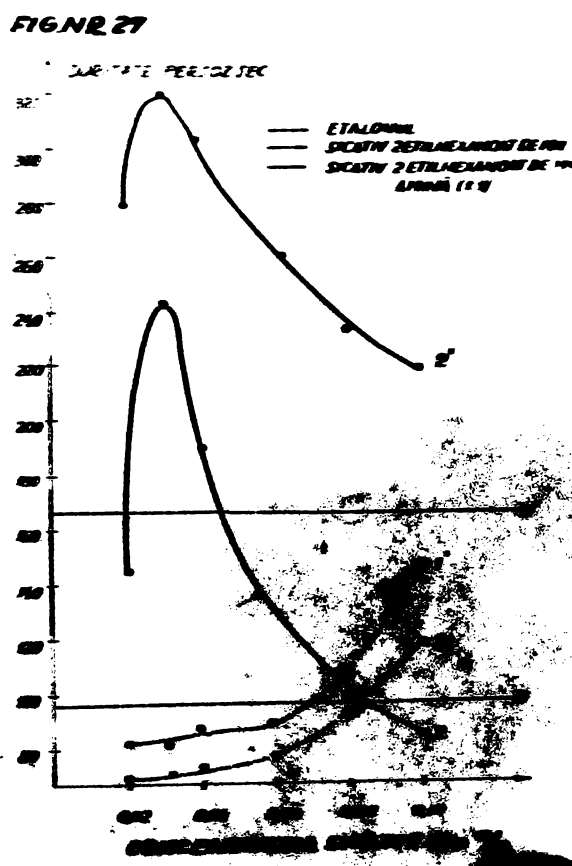


FIG. Nr. 27

Influența adaosurilor de amine asupra durității peliculelor de lacuri pe bază de Romalchid S-65. Curbele : 0, 1, 2, - după 24 ore de la aplicare; 0', 1', 2' - după 7 zile de la aplicare.

Comparativ cu duritățile etalonului și ale peliculelor de lacuri sicate numai cu săpun de mangan, după 24 ore și 7 zile de la aplicare, duritățile diferitelor variante de lacuri sînt mai mari.

Pe măsură ce cantitatea de siccativ (2-etilhexanoat de mangan) crește, duritățile cresc, atingînd un maxim la 0,03% mangan, după care, curbele durităților au un aspect descrescător, odată cu creșterea concentrației de siccativ.

Figura nr. 28 sistematizează rezultatele optime obținute pentru peliculele de lacuri pe bază de Romalchid S-65, comparativ cu etalonul, diagramele reprezentînd variațiile durității funcție de timpul de uscare în zile.

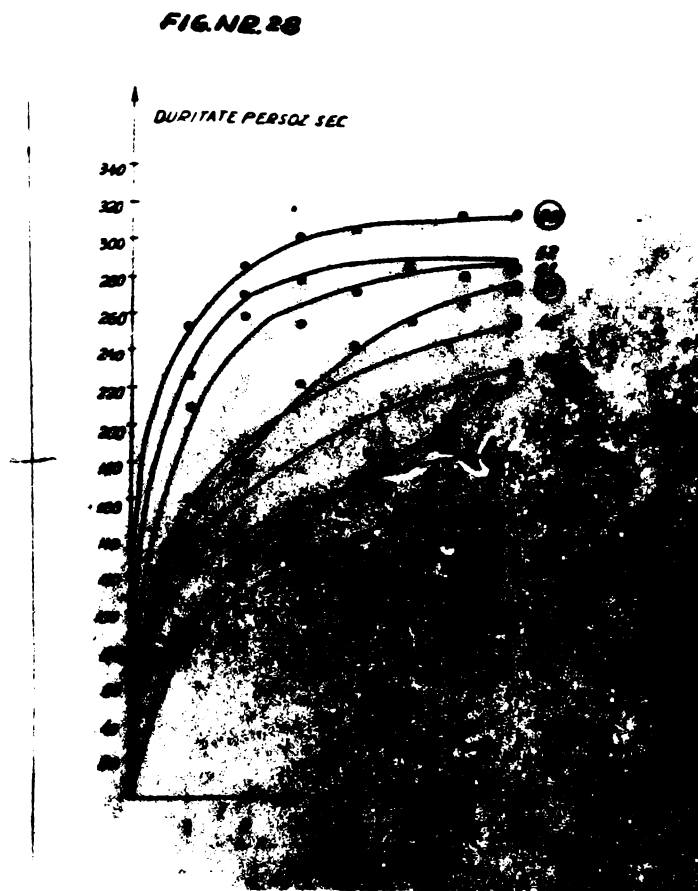


FIG. Nr. 28

Variația durității funcție de timpul de uscare la peliculele lacurilor pe bază de Romalchid S-65. Cifrele din dreapta curbelor reprezintă nr. curent din tabele nr. 19.

Din diagramă, se vede că peliculele cu duritățile cele mai mari sînt sicate cu complex de 2-etilhexanoat de mangan cu dimetil tetradecil amină (curba nr. 80) și cele pe bază de amestec de siccativi respectiv cu Co - 0,0022 % și Pb -

- 0,07 % (curba nr. 52).

Rezultatele obținute pentru caracteristicile peliculogene ale lacurilor pe bază de Romalchid S-65, arată că se pot obține îmbunătățiri de siccative, prin studiul raportului între diferitele concentrații de metal (cobalt, plumb, mangan) din amestecul ternar de sicativi, precum și prin înlocuirea acestuia cu un complex de 2-etilhexanoat de mangan cu dimetil tetradecil amină.

5.3. Proprietăți ale emailurilor alchidice pe bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65 cu uscare la aer și sicativate cu complecși

Pe baza rezultatelor obținute în lucrarea de față și prezentate la capitolele nr. 5.1.2. și 5.2.2. , au fost studiate comparativ proprietățile peliculelor de emailuri pe bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65, preparate după recepturi standardizate, sicativate cu complecși de octanoați de mangan cu dimetil tetradecil amină și cele ale emailurilor având aceeași receptură , sicativate cu naftenati de cobalt și plumb.

Pentru determinarea cantității optime de sicativ complex, s-au făcut numeroase încercări de stabilire a timpilor de întărire , (uscarea la praf, metoda tactilă), aceștia trebuind să fie identici cu cei ai emailurilor etalon.

Emailurile au fost caracterizate din punctul de vedere al viscozității prin timpul de scurgere în secunde prin cupa STAS cu diametrul de ϕ -8.

Peliculele au fost caracterizate după 72 ore de la aplicare, efectuându-se următoarele determinări :

- Aderență pe suport - care constă în aprecierea suprafeței peliculei desprinse de pe suport, în urma tăierii acesteia în formă de grilă. Aprecierea se face după o scară convențională în care 1 reprezintă aderența foarte bună, iar 4 , aderență necorespunzătoare (STAS nr. 3661/65).

- Flexibilitate - metoda constă în îndoirea suportului pe care este aplicată pelicula, în jurul a diverse dornuri, ale căror diametre descresc și se exprimă prin numărul ce reprezintă diametrul în mm. al celui mai subțire dorn, pe care pelicula îndoită nu prezintă deteriorări (STAS nr. 2312/66).

- Elasticitatea Erichsen - care se determină prin ambutisarea suportului metalic pe care este aplicată pelicula și se exprimă prin adâncimea de pătrundere a penetratorului în mm adâncime la care pelicula suferă primele deteriorări mecanice (STAS nr. 3046/68).

S-a urmărit de asemenea păstrarea capacității de sicativare a complecșilor în timp, prin supunerea acestora, înainte de introducerea în email, la un tratament la temperatura de 80°C, timp de 24 ore.

A fost efectuată în paralel, în aceleași condiții, și tratarea soluțiilor de naftenat de cobalt și de plumb în white - spirit. Soluția de naftenat de cobalt și-a modificat culoarea, din violetă în galbenă, iar cea de naftenat de plumb a depus un reziduu.

Soluțiile nu au mai fost utilizate pentru sicativarea emailurilor.

S-a lucrat cu sicativii complecși: 2-etilhexanoat de mangan cu dimetil tetradecil amină, în raport molar de 1 : 1 soluție 10 % în white - spirit (sicativ 1); n-octanoat de mangan cu dimetil tetradecil amină în raport molar de 1 : 1, soluție 10 % în white spirit (sicativ 2); 2-etilhexanoat de mangan cu dimetil tetradecil amină în raport molar de 1 : 1, soluție 10 % în white - spirit, tratat la 80°C timp de 24 ore (sicativ

Prepararea sicativilor s-a efectuat prin simpla dizolvare la cald, la temperatura de 40 - 50°C, sub agitare, a săpunului de mangan și aminei terțiare în white - spirit.

Concentrațiile în sicativi pentru variantele de emailuri pe bază de Romalchid I-60, pigmentate cu bioxid de titan, sînt date în tabela nr. 20.

Se menționează că viscozitatea emailurilor nu variază datorită schimbării sicativilor naftenat de cobalt - naftenat de plumb cu sicativ complex, fiind 25 secunde la etalon, 20 secunde la emailul 1, 23 secunde la emailul 2, 22 secunde la emailul 3, prin cupa STAS cu ϕ -8.

Emailurile au fost aplicate pe plăcuțe metalice, în grosime de 20 - 30 μ , iar caracteristicile peliculelor obținute sînt prezentate în tabela nr. 21.

T a b e l a nr. 20

Concentrațiile de sicativi în emailurile pe bază de Romalchid F60

Email	Co % *	Pb % *	Mn % *		
			Sicativ 1	Sicativ 2	Sicativ 3
Etalon	0,083	0,7	-	-	-
Email 1	-	-	0,14	-	-
Email 2	-	-	-	0,14	-
Email 3	-	-	-	-	0,14

* Exprimarea concentrațiilor de sicativ se face în grame de metal la 100 grame de rășină pură din email (idem în tabela nr. 22).

T a b e l a nr. 21

Proprietățile peliculelor de emailuri pe bază de Romalchid I-60

Email	Etalon	Email 1	Email 2	Email 3
Caracteristici				
Timp de uscare(h)	12	12	12	12
Aspect peliculă (vizual)	lucios, culoare albă	lucios, culoare albă, ușor roz	lucios culoare albă	lucios culoare albă, ușor roz
Elasticitate Erichsen mm	5,5	8,5	8	8,5
Flexibilitate pe dorn	1	1	1	1
Aderență suport	1	1	1	1

Rezultatele din tabel reprezintă media a 3 determinări

Din tabela nr. 21, reiese că prin înlocuirea amestecului de sicativi de naftenat de cobalt și naftenat de plumb prin sicativi complecși, se obțin aceiași timpi de uscare, aceleași flexibilități și aderențe la suport. Elasticitățile la emailurile pe bază de sicativi complecși sînt îmbunătățite.

Tratamentul termic al sicativului nr. 3, înaintea introducerii în email, nu produce degradarea lui și nu influențează negativ capacitatea lui de sicativare. (idem email nr. 3 tabela nr. 23)

În ceea ce privește aspectul peliculelor, sicativul nr. 1 produce o modificare a culorii emailului, față de etalon, dîndu-i o nuanță slab roz, aceasta în primul rînd datorită colorației mai intense a 2-otilhexanoatului de mangan.

Sicativul nr. 2, pe bază de n-octanoat de mangan, de culoare deschisă, nu produce acest inconvenient, aspectul emailului rămînd nemodificat.

Similar, s-a lucrat la emailurile pe bază de Romalchid S-65, pigmentate cu bioxid de titan, concentrațiile de sicativi în recepturile standard, fiind prezentate în tabela nr.22.

T a b e l a nr. 22

Concentrațiile sicativilor în emailurile pe bază de Romalchid S65

Email	Co%	Pb %	Ca %	Mn %		
				Sicativ 1	Sicativ 2	Sicativ 3
Etalon	0,054	0,44	0,138	-	-	-
Email 1	-	-	0,138	0,10	-	-
Email 2	-	-	0,138	-	0,10	-
Email 3	-	-	0,138	-	-	0,10

Viscozitățile emailurilor nu au fost nici în acest caz modificate prin schimbarea sicativilor : etalonul are vis-

cozitatea exprimată prin timp de scurgere prin cupa cu diametrul ϕ -8 de 36 secunde, emailul 1 are viscozitatea de 30 secunde, emailul 2 are viscozitatea de 34 secunde, iar emailul 3 are viscozitatea de 32 secunde.

Caracteristicile peliculelor obținute prin aplicarea acestor emailuri pe plăcuțe metalice sînt prezentate în tabela nr. 23.

T a b e l a nr. 23

Caracteristicile peliculelor de emailuri pe bază de Romalchid S-65

Email	Etalon	Email 1	Email 2	Email 3
Caracteristici				
Timp de uscare(h)	6	6	6	6
Aspect peliculă (vizual)	lucios,culoare albă intens	lucios,culoare albă ușor roz	lucios,culoare albă intens	lucios,culoare albă ușor roz
Elasticitate Erichsen mm	6	10	8,5	10
Flexibilitate pe dorn	1	1	1	1
Aderență suport	1	1"	1	1

Rezultatele din tabel reprezintă media a trei determinări.

Din tabela nr. 23 reiese că similar cu emailurile pe bază de Romalchid I-60, toate proprietățile rămîn nemodificate cu excepția elasticității, care se îmbunătățește, prin înlocuirea sicativilor de cobalt și plumb cu sicativi complecși.

Sicativul nr.1 produce de asemenea o modificare a aspectului emailului, dîndu-i o colorație slab roz.

Sicativul nr.2, la fel ca la emailurile pe bază de Romalchid I-60 conferă proprietăți optime emailurilor cu rășină Romalchid S-65.

Sicativul nr.3, supus tratamentului termic la 80°C își păstrează capacitatea de sicativare, fapt dovedit de proprietățile neschimbate ale emailului nr.3 față de etalon.

5.4. Concluzii privitoare la utilizările săpunurilor de mangan ca sicativi

Cercetările în vederea utilizării octanoaților de mangan respectiv 2-etilhexanoatul și n-octanoatul, ca sicativi ai lacurilor și emailurilor pe bază de rășini alchidice, s-au rezumat la două rășini Romalchid I-60 și Romalchid S-65.

S-au efectuat studii pentru stabilirea unor sinergisme între naftenații de cobalt, plumb și octanoații de mangan și de asemenea asupra sicativării cu complecși de octanoați de mangan cu dimetil tetradecil amină.

Cu sicativii complecși se obțin "uscări" ale peliculelor de lacuri mult mai bune decât cu amestecurile etalon de naftenat de cobalt și naftenat de plumb.

S-au încercat în continuare sicativii complecși și în emailurile pigmentate după recepturi standard pe bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65.

Inlocuirea amestecului de sicativi de naftenați de cobalt și plumb cu sicativi complecși nu modifică nici viscozitatea emailurilor mai sus menționate, nici proprietățile fizice ale peliculelor corespunzătoare.

Sicativii complecși își păstrează capacitatea de sicativare după aplicarea tratamentului termic la 80°C, contrar naftenatului de cobalt și plumb care se degradează, ceea ce demonstrează o stabilitate mai bună în timp.

Complexarea cu amine terțiare prezintă în plus și avantajul că îmbunătățește solubilitatea săpunului de mangan cu cation normală (n-octanoatul) în amestecurile de emailuri, utilizarea acestora, ne producând modificări ale aspectului, respectiv ale colorației peliculelor.

Utilizarea de sicativi complecși de săpunuri de mangan cu amine terțiare îmbină proprietățile de "uscarea la suprafață" date de sicativii de cobalt, cu "uscarea în adâncime" dată de sicativii de plumb, eliminând dezavantajul sicativilor de mangan ca stare, care dau pelicule friabile.

6. CONCLUZII GENERALE

Principalele concluzii ce reies din examinarea rezultatelor cercetărilor cuprinse în prezenta lucrare, se pot rezuma astfel:

1. S-a studiat reacția de sinteză a săpunurilor de mangan prin metoda oxido - reducerii din acid carboxilic, bioxid de mangan și un agent reducător, stabilindu-se mecanismul de reacție și influența diferiților parametri (natura solventului, temperatura, raportul echivalenților reducător : oxidant, natura acidului carboxilic) asupra conversiei.

2. S-a pus la punct metoda de obținere a săpunurilor de mangan cu conversii ridicate, în mediu apos, pentru solubilizarea reactanților și creșterea vitezei de reacție, utilizându-se agenți de suprafață cu rol de emulgator - dispersant.

3. S-au sintetizat astfel nouă săpunuri de mangan din seria acizilor monocarboxilici, care au fost caracterizate atât din punct de vedere al compoziției chimice cât și al proprietăților fizice în stare solidă și în soluție.

4. Spectrele în infraroșu ale săpunurilor de mangan sintetizate au fost în concordanță cu constituția presupusă a acestora.

5. Spectrele de raze X ale săpunurilor de mangan în stare solidă, au arătat că acestea nu se prezintă într-o formă netă cristalină, au însă un aranjament ordonat la nivel molecular.

6. Studiile de solubilitate ale săpunurilor de mangan în solvenți polari și nepolari, au fost efectuate prin metoda sintetică, iar rezultatele obținute au fost interpretate în lumina teoriei micelare.

7. Spectrele de rezonanță electronică de spin ale soluțiilor diluate de săpunuri de mangan, au permis stabilirea

naturii legăturii dintre metal și gruparea carboxil și de asemenea a simetriei axiale a moleculei.

Studiile de rezonanță electronică de spin au confirmat rezultatele cercetărilor efectuate asupra soluțiilor de săpunuri de mangan, arătând existența micelilor în solvenți nepolari, chiar în concentrații extrem de scăzute.

8. În vederea aplicării săpunurilor de mangan sintetizate în industria peliculogenelor, s-a realizat un studiu comparativ al sicativării unor lacuri pe bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65 cu amestecuri sinergetice de naftenat de cobalt, naftenat de plumb, octanoați de mangan și de sicativi complecși de octanoați de mangan cu dimetil tetradecil amină.

Se obțin performanțe deosebit de bune cu sicativi complecși, care în afara unei toxicități reduse, prezintă avantajul unei bune solubilități în lacuri și emailuri.

9. S-au efectuat încercări de înlocuire a amestecului de sicativi naftenat de cobalt - naftenat de plumb cu sicativi complecși în emailurile pigmentate pe bază de Romalchid I-60 și Romalchid S-65. Peliculogenele obținute, prezintă caracteristici similare cu ale emailurilor standard, cu excepția elasticității care este îmbunătățită.

10. Cercetările efectuate au arătat că sicativii complecși de octanoați de mangan cu dimetil tetradecil amina își păstrează capacitatea de sicativare timp îndelungat, caracteristică ce-i deosebește de naftenatii de cobalt și plumb.

11. Studiile privitoare la utilizarea sicativilor complecși pot fi extinse, în limitele cerințelor industriei peliculogenelor, și la alte sisteme de lacuri și emailuri alchidice.

B I B L I O G R A F I E

1. Willet F. Whitmore, Michael Lauro. Industrial and Engineering Chemistry vol. 22, nr. 6, pag. 646 (1930)
2. Beilstein Organische Chemie. Band I (Hauptwerk) pag. 51, Band II (Hauptwerk) pag. 121, 123, 301, 361; E III pag 955.
3. Ralston. Fatty Acids and their Derivatives, John Wiley and Sons Inc. N.Y. pag. 378, 887. (1948).
4. Ko Taki, Pil Hyon Kim, Susumu Nambo. Bulletin of the Chemical Society of Japan vol. 43, pag. 1450 (1970).
5. Kurt Lindner. Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (1964)
6. N. Pilpel. The Industrial Chemist nr. 3, pag. 134, (1963).
7. J. Nesbitt, R.C. Pink. Second International Congress of Surface Activity vol. III, pag. 13 - London - (1957).
8. Stig Friberg. Surface Chemistry - Proceedings of the 2-nd Scandinavian Symposium on Surface Activity (Copenhagen) pag. 203 (1966).
9. J.P. Sisley, B. Solomon. Revue Française des Corps Gras pag. 447 (1958).
10. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology The Interscience Encyclopedia Inc., N.Y. vol. 5 pag. 206; vol. 7 pag. 272. (1967).
11. N. Pilpel. Transactions of Faraday Society pag. 1426 (1961).
12. Schwartz, Perry, Berch. Surface Active Agents and Detergents, Interscience Publishers Inc. N.Y. vol. 2 pag. 25 (1958).
13. A.T. Polishuk. Lubrication Engineering. vol. 19, nr. 2, pag. 76 (1963).
14. Hans Julius Braun. Die Metallseifen. Leipzig Verlag von Otto Spamer pag. 228, (1932).

15. M. Rosen, H. Goldsmith. Systematic Analysis of Surface Active Agents, Interscience Publishers Inc. N.Y
16. Iu.Iu. Lurie. Indreptar de Chimie Analitica E.T. Bucuresti pag. 239 (1970).
17. R.C. Mehrotra. Journal of Indian Chemical Society vol. 38 nr. 8, pag. 509 (1961).
18. N.A. Aleinikov, A.M. Makarova. Dokladi Akademii Nauk SSSR vol.124, nr. 4, pag.852 (1959).
19. N. Pilpel. Chemical Reviews vol. 63, nr. 3, pag. 221 (1963).
20. R.D. Vold, G.S. Hattiangdi. Industrial and Engineering Chemistry vol. 41, nr. 10, pag. 2311 (1949).
21. G.S. Hattiangdi, M.J. Vold, R.D. Vold. Industrial and Engineering Chemistry vol. 41, nr. 10, pag. 2320 (1949).
22. Von G. Rudakoff. Zeitschrift für Physikalische Chemie 235 Band, Heft 3/4, pag.317 (1967).
23. R.C. Mehrotra. Wissenschaftliche Zeitschrift der Friedrich Schiller Universität Jena, Heft 2, Jahrgang 14, pag. 171 (1965).
24. K.N. Mehrotra, V.P. Mehta, T.N. Nagar. Journal für Praktische Chemie Band 312, Heft 4, pag. 545 (1970).
25. K.N. Mehrotra, V.P. Mehta, T.N. Nagar. Journal für Praktische Chemie Band 313, Heft 4, pag. 607 (1971).
26. Anne Marie Arnoul. Comptes Rendus ser. C, vol. 262, nr. 18, pag. 1372 (1966).
27. T. Wexler. Chimie et Industrie, Genie Chimique vol 103, nr. 13, pag. 1657 (1970).
28. K.N. Mehrotra , V.P. Mehta, T.N. Nagar. Journal of the American Oil Chemists' Society vol 47, nr. 9 (1970).
29. K.N. Mehrotra, V.P. Mehta, T.N. Nagar. Journal of the American Oil Chemists' Society vol. 47, nr. 12 , pag. 519 (1970).
30. C.D. Nenitescu. Chimie Generală Editura Didactică și Pedagogică Pag. 129, 472, 475 (1972).
31. C.D. Nenitescu. Chimie Organică vol I, Editura Didactică și Pedagogică Bucuresti pag. 201, 786, 800 (1956).
32. * * * . Paint Technology vol. 27, nr. 11, pag. 16 (1963).
33. R.H. Chandler. Paint Technology vol. 26, nr. 9, pag. 26 (1962).
34. V. Francis, J. Licata. Official Digest vol. 32.

nr. 424, pag. 735 (1960).

35. C.E.H. Bawn. Journal of the Oil and Colour Chemists' Association vol. 36 nr. 398, pag. 443 (1953).

36. Herbert Jay Wolfe. Painting and Litho Inks, Published by Mac Nair - Dorland Comp. N.Y. City, pag. 240 (1967).

37. I.Drimuş, A. Spiliadis, R. Stoica. Procese fundamentale în Industria Organică de Sinteză , Editura Tehnică, Bucureşti, pag. 66 (1964).

38. W.J. Algeo. Journal of the Paint Technology vol. 40 , nr. 526, pag. 528 (1968).

39. S.G. Dhopate , L.U. Shegaonkark. Paintindia annual pag. 20 (1968).

40. Terenzio Vignola. Pitture e Vernici an. 48, nr. 3, pag. 113 (1972).

41. M. Ternbach, H.P. Schreiber. Journal of Paint Technology vol. 43, nr. 556, pag. 73 (1971).

42. Harold P. Preuss. Metal Finishing nr. 4, pag 39, (1970).

43. P.M. Bogatîrev, M.S. Celţova, A.I. Plîplina , N.A. Kugnarenko. Lakokrasnîe Materiali i ih Primenenii nr. 3, pag.76, (1971).

44. Von G. Rieck. X - Congress F.A.T.I.P.E.C. pag. 239 (1970).

45. P.M. Bogatîrev, M.S. Celţova . VIII - Congress F.A.T.I.P.E.C. pag. 462 (1966).

46. A.Toussaint , A. April. VII - Congress F.A.T.I.P.E.C. pag. 19 (1964).

47. A. Gerault. VII - Congress F.A.T.I.P.E.C. pag. 119 (1964).

48. R. Poisson. VII - Congress F.A.T.I.P.E.C. pag. 176 (1964).

49. L.A. O'Neill, R.A. Britt. Journal of the Oil and Colour Chemists' Association vol 52, nr. 11, pag. 1054 (1969).

50. E.M. Kinsella, J.E.O. Mayne. Journal of the Oil and Colour Chemists' Association vol. 51 , nr. 9 , pag. 816 (1968)

51. Harold P. Preuss. Metal Finishing vol. 68 , nr. 3, pag. 50 (1970).

52. * * * . Peintures Pigments Vernis vol. 44 , nr. 11 , pag, 651 , (1968).

53. * * * . Paint and Varnish Production vol. 49, nr. 11, pag. 178 (1959).
54. * * * . Journal of the Paint Technology vol. 41, nr. 538 , pag. 623 (1969).
55. M. Tefer, A.J. Lauer. Journal of the American Oil Chemists' Society vol. 45. nr. 6, pag. 479 (1968).
56. Wilfred R. Noble , John T. Scanlan . Journal of the American Oil Chemists' Society vol. 39, nr. 1 , pag. 31 (1962).
57. John C. Cowan , Official Digest vol. 34 , nr. 449, pag. 561 (1962).
58. Raymond R. Myers . Official Digest vol. 34, nr. 449, pag. 575 (1972).
59. Harold M. Werner . Official Digest vol. 33, nr. 439, pag. 948 (1961).
60. Leopold Dintenfass . Journal of the Oil and Colour Chemists' Association vol. 43 , nr. 10 , pag. 710 (1960).
61. * * * . Official Digest vol. 31, nr. 418, pag. 1475 (1959).
62. Dr. Gerhard Rieck. Farbe und Lack vol. 71 , nr. 4 pag. 282 (1965).
63. Dr. E. Krejcar. Farbe und Lack vol. 74, nr. 2 , pag. 115 (1968).
64. Von Obering, M. Giesen . Deutsche Farben Zeitschrift vol. 20, nr. 6, pag. 236 (1966).
65. W.H. Canty, G.K. Wheeler, R.R. Myers. Industrial and Engineering Chemistry vol. 52. nr. 1, pag. 67 (1960).
66. G.K. Wheeler, W.H. Canty, R.R. Myers. Industrial and Engineering Chemistry vol. 1 , nr. 1 , pag. 52 (1962).
67. Linus Pauling. Chimie Generală Editura Stiințifică București , pag. 428, 602 . (1972).
68. A. Julg. Chimie cuantică Editura Stiințifică București , pag. 96, (1972).
69. Norman L. Allinger, Janet Allinger - Structura moleculelor organice, Editura Stiințifică București, pag. 126, 128, 135. (1973).
70. I. Pogany, M. Banciu . Metode Fizice în Chimia Organică, Editura Tehnică București, pag. 119, 248 (1973).

71. Margareta Avram, Gh. D. Mateescu. Spectroscopia în Infraroșu. Aplicații în Chimia Organică. Editura Tehnică. București pag. 446 (1966).
72. Ed. Janzen. Analytical Chemistry vol. 44, nr. 5, pag. nr. 113 R (1972).
73. A. Nemeș. Revista de Chimie vol. 24, nr. 8, pag. 617 (1973).
74. Dettmar Kischer. Tabellen zu Auswertung der Röntgendiagramme von Pulvern. Verlag Chemie GMBH Weinheim/Bergste (1956).
75. J.M. Nelson, R.C. Pink . Journal of the Chemical Society pag. 1744 (1952).
76. V.D. Tughan, R.C. Pink . Journal of the Chemical Society pag. 1804 (1951).
77. J.M. Nelson, R.C. Pink . Journal of the Chemical Society pag. 4412 (1954).
78. Wahid U. Malik, Ajay K. Jain, O.P. Jhamb, Journal of the Chemical Society nr. 10, pag. 1514 (1971).
79. Raymond Myers, A.C. Zettlemyer . Industrial and Engineering Chemistry vol. 46, nr. 10, pag. 2223 (1954).
80. E.R. Mueller. Industrial and Engineering Chemistry vol 46, nr. 3, pag. 562 (1954).
81. G.S. Egerton, A.G. Morgan . Journal of the Society of Dyers and Colourists' vol. 87 , nr. 7 , pag. 223 (1972)
82. S. Anastăsiu, E. Jelescu . Detergenți și alți Agenți de Suprafață. Editura Tehnică București, pag. 216, 222, (1968).
83. Brev. Brit. 891.858 (21 martie 1962).
84. Brev. U.S. 2. 395. 307 (19 febr. 1946) conf. C.A. vol. 40, pag. 3284/5 (1946).
85. Brev. U.S. 2.528.803 (7 nov. 1950), conf. C.A. vol. 45, pag. 2242 i, (1951).
86. Brev. Brit. 589.242 (16 iunie 1947), conf. C.A. vol. 42, pag. 204 c, (1948).
87. Brev. Japan. 1116 (162). (30 apr. 1962), conf. C.A. vol. 59, pag. 9602 (1963).
88. Brev. URSS 288.207 (3 dec. 1970).
89. *** Neftepererabotka i Neftehimia pag. 96 (1971)
90. Anne Marie Arnoul, Colette Malard. Comptes Rendus ser. C, vol. 262, pag. 1076 (1966).

91. John H. Perry . Chemical Engineering Handbook
pag. 132.

92. K.N. Mehrotra, V.P. Mehta . Z. Naturforschung
ser. B, vol. 24, nr. 12, pag. 1511 (1969), conf. C.A. vol. 72,
nr. 60.688 s, (1970).

93. John Oakes . Journal of Chemical Society. Faraday
Transactions pag. nr. 1321 (1973), conf. C.A. vol. 80 , nr.2779m
(1974).

94. Yasushi Kojo , Ryohei Matsuura . Mem. Fac. Sci.
Kyushu Univ. Ser. C 4 (1) pag. 1-62 (1961), conf. C.A. vol. 62
pag. 13.391 b, (1965).

95. Maxime Allard. Double Liaison vol 18, nr. 194,
pag. 573 (1971).

96. * * * . Thermal Analysis . Acad. Press. N.Y.
London , edited by Robert Schwenker and Paul Garn. (1969).

97. Edith Paltin, Luminița Grosu, Dinu Selegeanu,
Brev. Rom. 51.886 (24 sept. 1969).

