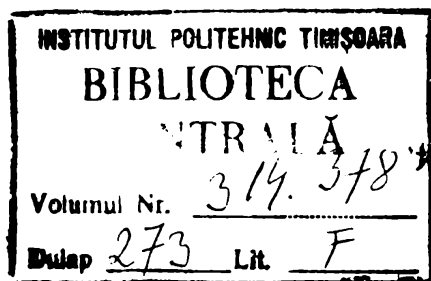


Ing. Richard F.Pape

TEZA DE DOCTORAT

Contribuții la cunoașterea proprietăților de plastifiere
în seria unor diesteri cu structură neopentilică



Conducător științific
Prof.Dr.Doc. I.NANU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

C U P R I N S

1. Introducere	1
2. Caracterizarea fenomenelor de plastifiere, cu referire îndeosebi la policlorura de vinil	4
2.1. Problematika generală a plastifierii	4
2.2. Teoria plastifierii externe	8
2.3. Corelarea structură/proprietăți la interacțiunea plastifiant/polimer	19
2.4. Condiții impuse plastifiantilor	25
3. Substanțe cu proprietăți de plastifianți	29
3.1. Clasificări	29
3.2. Metodica cercetării proprietăților de plastifiere	31
4. Caracterizarea substanțelor cu structură neoalchilică	39
4.1. Structura neopentilică, reprezentanți și caracterizare	39
4.2. Tema program : Seria diesterilor neopentilici directă și inversă	48

PARTEA EXPERIMENTALA

5. Obținerea plastifiantilor diesteri. Alegerea variantei de sinteză	54
5.1. Mecanism de reacție	54
5.2. Considerațiuni asupra cineticii esterificării și consecințe pentru tematica propusă	57
5.3. Considerațiuni privind procedeele de sinteză a diesterilor pentru alegerea variantei optime	59
5.4. Factori care influențează esterificarea, cu implicații asupra procedeeului ales	60
5.4.1. Natura reactanților și raportul lor molar	60
5.4.2. Catalizatori	62
5.4.3. Temperatura	63
5.4.4. Presiunea	64

5.4.5. Timp de reacție	64
5.4.6. Agitarea	65
5.4.7. Purificarea	65
5.5. Aparatura de laborator și industrială. Controlul sintezei	66
6. Diesterii acidului dimetilmalonic (Seria directă)	71
6.1. Reactanții folosiți în obținerea diesterilor ADM	71
6.1.1. Prepararea ADM	71
6.1.2. Metode de analiză. Proprietăți. Derivați ADM	82
6.1.3. Componente alcoolice utilizate în program	85
6.2. Prepararea diesterilor ADM	86
6.3. Proprietăți fizico-chimice ale diesterilor ADM	90
6.4. Proprietăți tehnologice ale diesterilor ADM în compounduri cu PVC	95
6.4.1. Determinarea compatibilității și puterii de solvatare	95
6.4.2. Obținerea compoundurilor în laborator	98
6.4.3. Proprietățile mecanice ale compoundurilor cu diesteri ADM	99
6.4.4. Proprietăți electrice ale compoundurilor cu diesteri ADM	101
6.4.5. Comportarea la diverși agenți chimici. Migrarea din compound	103
6.4.6. Comportarea la diverse temperaturi	104
6.4.7. Comportarea în paste ale diesterilor ADM	106
6.5. Domenii de utilizare recomandate pentru diesterii ADM	109
7. Diesterii neopentilglicolului (Seria inversă)	111
7.1. Reactanții folosiți la obținerea diesterilor NPG	111
7.1.1. Neopentilglicolul	111
7.1.2. Analize. Proprietăți. Derivați	115
7.1.3. Componente acide utilizate în program	117
7.2. Prepararea diesterilor NPG	118
7.3. Proprietăți fizico-chimice ale diesterilor NPG	122

7.4. Proprietăți tehnologice ale diesterilor NPG în compounduri cu PVC	126
7.4.1. Determinarea compatibilității și puterii de solvatare	126
7.4.2. Obținerea compoundurilor în laborator	129
7.4.3. Proprietăți mecanice ale compoundurilor cu diesteri NPG	130
7.4.4. Proprietăți electrice ale compoundurilor cu diesteri NPG	131
7.4.5. Comportarea la divergi agenți chimici. Migrarea din compound	132
7.4.6. Comportarea la diverse temperaturi	134
7.4.7. Comportarea în paste ale diesterilor NPG	136
7.5. Domenii de utilizare recomandate pentru diesterii NPG	138
8. Compararea proprietăților diesterilor seriei neopentilice directe și inverse; Relații structură/propietăți	139
8.1. Proprietăți fizico-chimice	141
8.2. Proprietăți tehnologice comparative la seriile directe/inverse în compounduri cu PVC	146
8.2.1. Proprietăți de compatibilitate și gelifiere	146
8.2.2. Proprietăți mecanice comparative ale compoundurilor cu seriile directe/inverse	149
8.2.3. Proprietățile electrice comparative ale compoundurilor cu seriile directe/inverse	152
8.2.4. Comportarea la divergi agenți chimici. Migrarea din compound	154
8.2.5. Comportarea la diverse temperaturi	156
8.2.6. Comportarea în paste	158
8.3. "Q _p " parametrul de calitate plastifiant	160
8.4. Plastifierea în sistemul PVC-diesteri neopentilici	167
9. Diesteri de NPG cu materii prime indigene. Sinteze în pilot. Caracterizare și utilizări posibile	169
10. Concluzii și discuții	174
11. Bibliografie	181

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

Industria materialelor plastice - o creație a secolului nostru - a cunoscut în ultimele decenii o dezvoltare cu adevărat explosivă.

Industria chimică livrează anual mii și mii de tone de rășini și materiale sintetice, de cele mai multe ori mase solide, rigide, cu puncte de topire ridicate, deseori greu prelucrabile, care necesită o modificare prealabilă ca să corespundă cerințelor ce li se impun în privința plasticității, elasticității, a comportării la diverse temperaturi, etc. Această modificare poate fi provocată printr-o intervenție la însăși molecula polimerului, sau prin intermediul căldurii, a solvenților, dar mai ales a plastifianților.

Căldura provoacă înmuierea polimerilor termoplastici, dar odată cu încetarea acțiunii ei, plasticitatea dispare din nou. Solvenții pot conduce la rîndul lor la o schimbare a caracteristicilor unor materiale de formare termoplastice, la lacuri și pelicule acoperitoare. Dar în acest caz, după evaporarea solventului, rășina reapare cu vechile ei proprietăți neschimbate. Singur, aplicarea plastifianților, duce la o relativ stabilă flexibilitate, plasticitate și proprietăți îmbunătățite de prelucrare.

Adăusul de plastifianți urmărește deci obținerea unor proprietăți speciale față de polimerul neplastifiat. El provoacă o modificare în repartiția forțelor ce acționează în cadrul polimerului /1/.

Originea folosirii plastifianților trebuie căutată încă în antichitate, deoarece adăugarea uleiului la vopselele de acoperire a corăbiilor constituie de fapt o utilizare de plastifiant.

Ca primă întrebuințare recunoscută a unui plastifiant se citează /4/ brevetul britanic din 1856 a lui PELLEN. Dar aproape unanim se consideră anul 1870 - când JOHN și ISAIAH HYATT în Statele Unite încorporează camforul în nitroceluloză, obținând celuloidul, ca prima masă plastică sintetică - ca anul nașterii noii clase de produse chimice, care vor fi denumite plastifianți /3,4/. De atunci progresele înregistrate de noua ramură a chimiei, chimia polimerilor, sînt indisolubil legate de progresele realizate de ramura ei ajutătoare, aceea a plastifianților.

Clasa plastifianților cuprinde o largă gamă de produse chimice - în general produse organice lichide cu puncte de fierbere ridicate sau solide cu puncte de topire scăzute. Sînt produse azi peste 300 de substanțe cu destinația de plastifiant, dar cercetarea unor noi tipuri continuă, deoarece pe de o parte cu materialele plastice actual produse pe plan mondial, încă nu se pot satisface necesitățile și cerințele, iar îmbunătățirea proprietăților lor rămîne o problemă permanent deschisă. Pe de altă parte se elaborează mereu produse noi, care necesită plastifianți specifici.

Deși tendința principală a cercetării rămîne aceea a elaborării unor polimeri care să nu necesite plastifianți, totuși polimerii consacrați se afirmă în continuare, necesitînd cantități sporite de plastifianți.

Intrucît cel mai mare consumator de plastifianți reprezintă policlorura de vinil și copolimerii săi (cca 70-80 %), dinamica dezvoltării producției de plastifianți este dictată de evoluția producției și a consumului de PVC.

Incepînd din 1950 la fiecare 5 ani producția mondială de materiale plastice se dublează. PVC-ul deține un loc de frunte în această competiție a materialelor plastice, ponderea lui în totalul producției fiind aproape 25 %.

În RSR, de la o producție de 4200 tone în 1960 s-a ajuns la 74300 tone în 1970, în 1976 se va atinge nivelul de

a indicat o intensificare a creșterii acestei ramuri a chimiei, iar în raportul Comitetului Central prezentat de tovarășul Nicolae Ceaușescu, se arată : " Industria chimică își va majora producția în cincinalul următor de 1,6 - 1,8 ori. Se va asigura fabricația de noi materiale sintetice și înlocuitori ai unor materii prime necesare economiei naționale " /5/.

Despre industria de plastifianți se poate vorbi în RSR începând cu anul 1950, când s-au fabricat primele 6 tone de dibutilftalat la "Solventul" Timișoara. În anul 1971 producția de plastifianți totalizează deja 19000 tone, iar pentru 1976 se estimează o producție de aproape 58000 tone. În afară de o producție vremelnică de esteri ai acidului fosforic la Combinatul Chimic Borzești, singurul producător de plastifianți în RSR este Combinatul Petrochimic Solventul Timișoara, care a realizat pe baza unor tehnologii proprii, parțial brevetate, o largă gamă de ftalați, cât și principalii adipați, sebacați, stearați, iar în colaborare cu Icechim, plastifianți polimeri și epoxidați. Pondere principală (peste 90%) o dețin ftalații. Totuși trecerea la o fază calitativ superioară - atât pe plan mondial cât și național - a producției de plastifianți : aceea a diversificării produselor, ținând cont de utilizări și scopuri speciale - implică studierea unor tipuri noi de esteri, folosind materii prime noi și stabilirea relațiilor între structură și proprietățile obținute. În această preocupare se înscrie și prezenta lucrare.

2. CARACTERIZAREA FENOMENELOR DE PLASTIFIERE CU REFERIRE INDEOSEBI LA POLICLORURA DE VINIL

2.1. PROBLEMATICA GENERALA A PLASTIFIERII

Plastifierea ca procedeu de a interveni asupra caracteristicilor tehnologice, îndeosebi rigidității unui material plastic, se poate realiza pe două căi : plastifiere internă și plastifiere externă.

Plastifierea internă are un caracter aparte, intervenindu-se asupra însăși macromoleculei polimerului, în mai multe moduri posibile /2,8/.

Una din modalitățile uzuale este micșorarea gradului de polimerizare (de ex. la masticarea pe valțuri a cauciucului natural, la autoclavizarea nitrocelulozei, etc.). Ducând la o înrăutățire a proprietăților mecanice, se utilizează cu discernământ.

Cea mai frecvent întâlnită plastifiere internă este copolimerizarea. Monomerul nou, destinat să perturbe simetria sterică a polimerului de bază, slăbind forțele de interacțiune moleculară, copolimerizează cu monomerii acestuia. Astfel de exemplu, plastifierea internă a PVC-ului se poate efectua prin copolimerizarea clorurii de vinil cu acrilai, maleai sau fumarai ai alcoolilor superiori sau cu acetat de vinil. Sistemele de plastifiere internă prin copolimerizarea unor monomeri simpli, sînt indicate la articole flexibile, dar au în general o întrebuintare în limite înguste de temperatură și sînt puțin satisfăcătoare.

Introducerea de lanțuri laterale (prin substituie sau grefare), duce la diminuarea forțelor dintre lanțurile de polimeri, la efecte favorabile, așa cum se cunosc la poli-acrilai și polimetacrilai.

Produsele de polimerizare plastificate intern prezintă avantajul că la depozitare nu are loc migrarea sau efluorescența plastifiantului, deci permanența plastifierii este asigurată. În schimb în cele mai multe cazuri, proprietățile mecanice - mai ales flexibilitatea la temperatură joasă și rezistența la tracțiune - prezintă valori inferioare compoșurilor cu plastifianți de masă moleculară mai scăzută. Un alt dezavantaj al polimerizatorilor plastificate intern este că se pot utiliza într-un domeniu restrâns (de ex. de temperatură). Pentru fiecare domeniu este necesar deja la copolimerizare să se varieze proporțiile și condițiile tehnologice, ceea ce e incomparabil mai dificil, uneori chiar imposibil, în comparație cu simplitatea variației recepturilor la plastifierea externă.

Plastifierea externă se realizează prin adăugarea la polimer a unui sau mai multor plastifianți, în condiții tehnologice determinate. Definiția noțiunii de "plastifiant" are dificultățile ei. Sînt mai curînd "explicații" în fraze lungi la care se recurge. Si acestea au trecut în decursul anilor printr-o serie de modificări. Astfel în 1952 HUGGINS /6/ definește ca plastifiant o substanță care se adaugă unui material plastic pentru a-i îmbunătăți plasticitatea, flexibilitatea, alungirea și prelucrabilitatea. Un plastifiant poate micșora vîscozitatea la topire, scădea temperatura de congelare sau micșora modulul de elasticitate al produsului.

Definiția propusă de BUTTREY /7/ se suprapune în linii mari cu cea de sus, conținînd încă precizarea că substanțele folosind ca plastifianți, nu trebuie să modifice natura chimică a materialului la care se adaugă.

Oricum, vechea definiție care caracteriza plastifianții ca solvenți greu volatili sau nevolatili, trebuie considerată inexactă, deoarece există unele substanțe organice relativ ușor volatile (ex. triacetină, tributilfosfat), care pentru scopuri speciale pot constitui plastifianți destul de eficienți.

O definiție destul de cuprinzătoare este redată în standardul german DIN 55945 din ianuarie 1957 astfel /4/ :
" Plastifianții sînt substanțe organice indiferente, lichide sau solide, cu presiune mică de vapori, în prezență

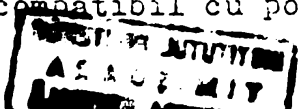
de natură esterică. Ei sînt capabili, fără reacție chimică, îndeosebi prin capacitatea lor de solvatare și gonflare, uneori și fără o astfel de capacitate, să intre în interacțiune fizică cu produsele înalt-polimere și să formeze cu acestea un sistem omogen. Plastifianții conferă produselor resp. lacurilor realizate cu ajutorul lor, anumite proprietăți fizice dorite, ca de ex. temperatură de congelare mai scăzută, capacitate mărită de modificare a formei, proprietăți elastice îmbunătățite, duritate mai scăzută și în unele cazuri aderență mai bună".

Deși utilizarea plastifianților a atins o importanță practică considerabilă și au fost elaborate o serie de determinări care duc la stabilirea eficienței lor, totuși nu s-a putut demonstra nici pînă în prezent o regulă universal valabilă, care să permită o prognoză cantitativă a diverselor lor efecte. Fapt incontestabil este necesitatea ca plastifianții să se intercaleze între macromoleculele polimerului. Plastifierea va fi deci puternic influențată de structura de bază a polimerului. Cunoașterea cît mai amănunțită a acesteia va spori posibilitățile de elucidare a plastifierii.

Este cunoscut faptul că substanțele macromoleculare liniare, sub temperatura lor de tranziție de ord. II, au scheletul rigid și energia termică este suficientă numai pentru oscilațiile vibratorii ale atomilor în poziția lor de echilibru. La o solicitare mecanică peste limita lor de elasticitate, vor lua naștere fisuri neregulate. Prin ridicarea temperaturii, implicit a conținutului de energie a substanței, fracțiunile de lanț ajung să descrie și mișcări de rotație în jurul axei lanțului. Lanțurile capătă o flexibilitate, ducînd la micșorarea rigidității substanței. Aplicînd o acțiune mecanică, va avea loc o anumită deformare, fără a conduce la fisurarea substanței macromoleculare. Dar o prelucrare fără tensiune poate fi făcută doar peste așa numita temperatură de curgere a materialului.

Plastifianții sînt destinați să acționeze asupra acestui mod de comportare a materialelor macromoleculare. În acțiunea lor, ei întîmpină rezistența unor factori care se opun plastifierii.

Principala condiție impusă plastifiantului este cea de a fi compatibil cu polimerul prin interpătrunderea lui în-



tre lanțurile acestuia. Obstacolul ce-l împiedică în această acțiune este constituit de forțele de atracție dintre molecula-
lele de polimer, care sînt funcție de structura chimică a acestuia. Intervin deasemenea interacțiuni între moleculele plastifiantului și încep să se exercite forțe de interacțiune plastifiant - polimer. Se disting /2, 3, 9, 173, etc./ mai multe tipuri de forțe de interacțiune moleculară : forțele de dispersie - care se exercită între toate moleculele polare și nepolare ; forțele de inducție - dintre o moleculă cu dipol permanent și dipolul indus de ea la o moleculă vecină polarizabilă; interacțiuni dipol-dipol - dintre două molecule cu grupe polare ; legături de hidrogen - care intervin la molecule cu grupe -OH sau -NH-. Calcularea forțelor intermoleculare - înafara cazurilor simple nu e posibilă. Mai ales că acționează concomitent mai multe din ele, iar unele sînt influențate de temperatură.

Pentru plastifiere, o condiție importantă este ca forțele de interacțiune plastifiant-plastifiant, plastifiant-polimer și polimer-polimer să fie de același ordin de mărime.

Un alt factor care se opune plastifierii poate fi cristalinitatea polimerului. Cristalinitatea polimerilor a fost mult studiată. Și despre PVC s-au cules o serie de date /10/ care arată că nu este un polimer complet amorf, difracția cu raze X arătînd o cristalinitate parțială. Progresele în tehnica difracției cu raze X și în spectroscopie, au permis măsurători cantitative pentru "gradul de cristalinitate". Modelul general acceptat al fagurelui (lattice) cristalin pentru PVC este cel prezentat de NATTA și CORRADINI /11/, bazat pe stivuirea unor secvențe sindiotactice de-a lungul laturii învecinate lanțului polimeric (fig. 1).

Analiza conformațională făcută de NATTA și CORRADINI presupune o unitate de celulă ortorombică cu axele de 10,6 Å, 5,4 și 5,1 Å. Afirmarea lor o susțin cu măsurători cu raze X, menționînd că gradul de ordonare de-a lungul lanțului este alăb, dar că lanțurile formate lateral ordonează domenii de secvenți sindiotactic aliniați. Secvențele izotactice ar fi prea scurte pentru a da un grad de ordonare, dacă ele formează structuri spiralate. Gradul de cristalinitate al PVC-ului comercial, larg atactic, este considerat uzual a fi de cea 2-6%. Polimerizarea la temperaturi joase conduce la lanțuri mai

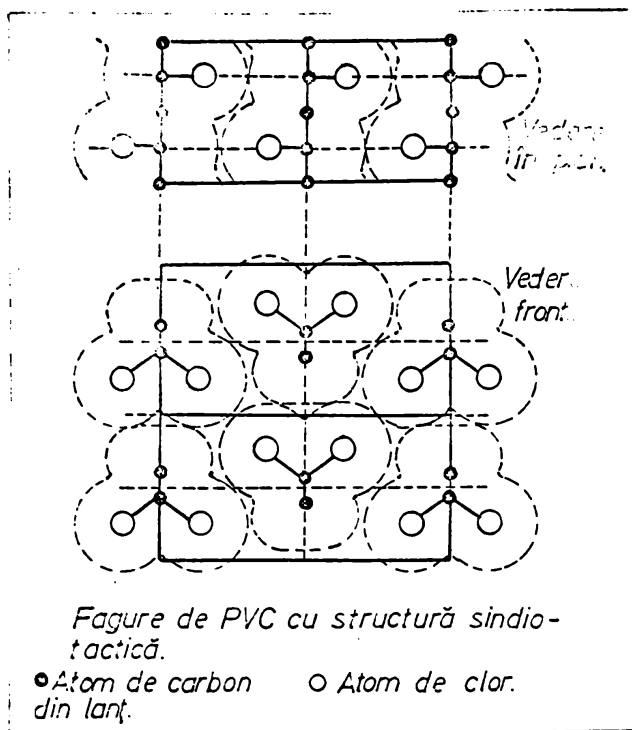


Fig.1 (după/11/)

vînd o stabilitate sterică scăzută, grad de cristalinitate mic și pe de altă parte o polaritate mare, înlesnește adăugarea unor proporții mari de plastifianți.

În cazul PVC-ului, plastifiantul trebuie să se interpună cu ajutorul dipolului său propriu între lanțurile macromoleculare puternic cimentate prin atracția dintre dipolii C-Cl, dispuși dealungul acestora.

În condiții obișnuite pătrunderea nu are loc, necesitîndu-se pentru slăbirea forțelor intermoleculare efectul combinat al căldurii și frecării. Odată plasat între macromoleculele polimerului plastifiantul începe să-și exercite influența asupra proprietăților fizice ale noului produs, denumit compound sau plastificat.

2.2. TEORIA PLASTIFIERII EXTERNE

O serie de autori au încercat să dea o explicație mecanismului intim al plastifierii externe. Deoarece acesta nici în prezent nu a fost complet determinat, teoria acțiunii plastifiantului este mai degrabă un raționament calitativ, decît o formulare cantitativă /9/.

ordonate, mărește sindiotacticitatea și duce la un grad mai ridicat de cristalinitate /10/.

Moleculele de plastifiant vor avea mult mai multe dificultăți la penetrarea în zone cristaline, deoarece aici se găsesc puține spații libere între lanțurile de polimer, față de cele din zonele amorfе. Deaceia cristalinitatea este un factor care se opune plastifierii. POF - clorura de vinil a-

Prima din teoriile elaborate, cea coloidală a lui OBRIST (1927) trebuie considerată complet părăsită /4/, iar următoarea în ordine cronologică, teoria lubrifierii sau teoria curgerii amestecului, conform căreia plastifiantul conduce la micșorarea frecării intermoleculare, acționând ca un mediu de curgere, făcând posibilă mișcarea mai liberă a macromoleculelor - este de asemenea abandonată în momentul de față. Promotorii acestei teorii au fost /12/ H.BARRON, F.W.CLARCK, J.M.DEBELL, D.J.MEAD, dar mai ales A.KIRKPATRICK, lucrările lor fiind elaborate în perioada 1940-43. Conform acestei teorii, între macromoleculele polimerului și moleculele de plastifiant nu acționează forțe fizice sau chimice. În viziunea de azi se poate considera că fenomenul lubrifierii coexistă în ansamblul interacțiunilor care conduc la plastifiere, având poate chiar un rol important în cazul plastifiantilor secundari.

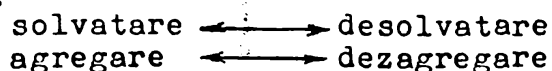
Teoria gelului sau teoria mecanistică a plastifierii a fost formulată în perioada 1927-1947 de către W.F.BUSSE, A.K.DOOLITTLE, H.M.SPURLIN și S.N.JURKOV, plecând chiar de la unele idei ale vechii teorii coloidale ale lui OBRIST și MANFRED, din 1927.

Teoria pleacă de la conceptul că polimerul neplastifiat (ex.PVC-ul) are o structură tridimensională, ca un fagure un fel de gel, care se formează prin legături între centrele active ale moleculelor, adică în punctele de înaltă polaritate. Intervenind plastifiantul, are loc o perturbare a legăturilor intermoleculare ale polimerului dealungul lanțurilor moleculare, prin stabilirea unor legături polimer-plastifiant. Are loc un fenomen de solvatare a polimerului cu plastifiant. Aceasta permite extinderea teoriei mecaniciste a solvătării asupra fenomenelor de plastifiere și DOOLITTLE formulează astfel postulatele ei /12/ :

"1. Forțele de coeziune care atrag moleculele una spre cealaltă sînt localizate în zone speciale ale polimerului și în molecula solventului. Aceste locuri se numesc centrii activi.

2. Procesul de dizolvare a unei substanțe macromoleculare cu un solvent implică mascarea sau inactivarea unui număr de centrii de unde emană legăturile de coeziune. Ecranarea centrilor activi este denumită solvatare.

3. Cel puțin două echilibre dinamice interdependente au loc simultan :



Desolvatarea și dezagregarea sînt funcție de temperatură, deoarece agitarea termică rupe moleculele legate. Solvatarea și agregarea sînt funcție de concentrația și mobilitatea moleculelor. Totuși, deoarece cele două echilibre sînt interdependente și au loc simultan, solvatarea promovează dezagregarea, iar agregarea promovează desolvatarea.

4. Valoarea forțelor de coeziune care unește macromoleculele rășinilor termoplastice este mai mică decât legăturile care reunesc unitățile moleculare în rășinile termorigide. Astfel legăturile polimer-polimer, ca și cele solvent-polimer, trebuie privite ca temporare. În locul unor legături permanente ca în cazul celor chimice, ele trebuie privite statistic ca legături ce temporar se desfac și refac. Este evident că în anumite condiții de temperatură și concentrație un anumit număr de centrii activi ai macromoleculelor polimerului sînt permanent mascate prin solvatare, deaceia acești centrii trebuie continuu eliminați ca sedii potențiale pentru legăturile polimer-polimer."

Din postulatele de mai sus se poate trage concluzia că pentru a putea solvata efectiv centrii activi ai moleculelor de polimer, moleculele de plastifiant trebuie să posede o natură electrochimică corespunzătoare. Este deci important ca plastifiantul potențial să posede grupe polare, adică dipoli permanenți. Grupa esterică R-CO-OR', comună multor familii de plastifianți îndeplinește cu succes această condiție.

Echilibrul agregare-dezagregare la rășinile de tip vinilic este complicat de tendința acestora spre cristalizare locală. Dacă segmentele învecinate ale lanțurilor macromoleculare se leagă prin forțele de ordin superior ale cristalizării, molecula de solvent resp. plastifiant este incapabilă să penetreze între ele pentru a le solvata. Doar în regiunile amorfe se oferă posibilitatea unui joc liber pentru echilibrele simultane de solvatare-desolvatare și agregare-dezagregare.

Adîncirea teoriei mecaniciste a plastifierii a dus la explicarea modului de acțiune al substanțelor care nu sînt solvenți față de polimer, care se comportă ca plastifianți secundari, la care interacțiunea cu polimerul este neglijabilă sau lipsește complet, deci care nu solvatează macromolecula polimerului.

Plastifierea este considerată o consecință a lărgirii spațiilor celulelor tridimensionale interne ale macromoleculelor rășinii, prin ruperea unor legături între centrele active ale acestora. Acest rezultat poate fi completat prin introducerea unor substanțe în materialul plastic, îndepărtînd moleculele una de alta. Astfel se explică acțiunea plastifiantilor nesolvenți. Dar flexibilizarea cu plastifianți secundari, fără adaus de plastifiant primar este nesatisfăcătoare, deoarece în acest caz centrii activi ai macromoleculei nu sînt ecranati ci numai îndepărtați de masa, de volumul substanței neutre. După un timp, acțiunea forțelor de atracție dintre macromoleculele polimerului va îndepărta treptat plastifiantul nesolvent, neutru, din spațiul intermolecular și va reface structura celulară strîns dispusă, existentă inițial. Cu alte cuvinte din materialul plastic va exuda plastifiantul secundar, el devenind rigid și casant. Dacă se încorporează un

plastifiant primar împreună cu cel secundar, o parte din centrii activi ai macromoleculii polimerului vor fi "neutralizați" prin solvatare și tendința de agregare a macromoleculilor cu eliminarea concomitentă a compusului neutru este micșorată. Plastifianții cu compatibilitate limitată combină într-o singură substanță, efectul acesta de amestec de solvent activ și nesolvent. Tendința lor de exudare nu e așa de acută ca la plastifianți secundari și poate fi redusă sau chiar eliminată prin amestecarea cu plastifianți primari.

Carența mare a teoriei "centrilor activi" este lipsa unor referințe privind mărimea, numărul și natura acestor centrii activi, cât și a mărimii forțelor dintre ei.

LEUCHS /13/, WURSTLIN și KLEIN /14/ au interpretat teoria "centrilor activi" prin prisma acțiunii dipolilor lanțului de PVC în interacțiune cu dipolii plastifiantului, bazat pe structura lor chimică.

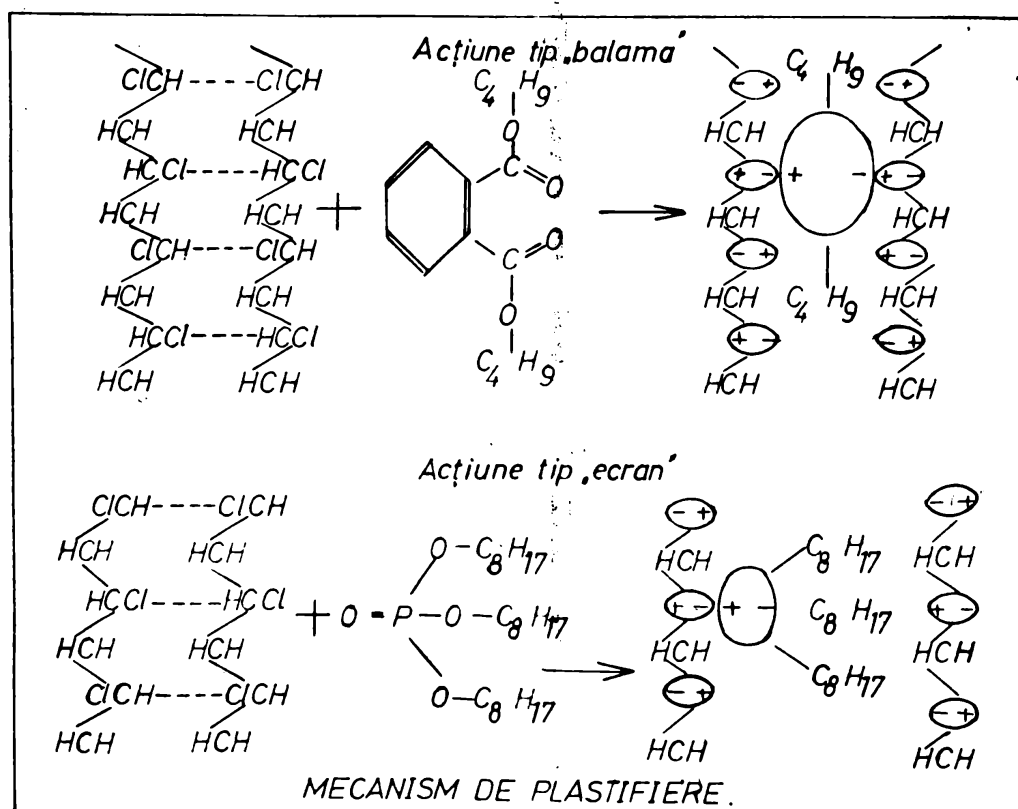


Fig.2 (după /13/)

LEUCHS a subliniat necesitatea echilibrării influenței relative a părților polare și nepolare a moleculelor plastifiantului în scopul de a obține efectul optim de plas-

tifiere. El distinge două mecanisme de plastifiere : tip balama (hinge) și tip ecran (screen), așa cum e redat în fig.2. Acțiunea "balama" e tipică la compușii aromatici polarizabili, care se amestecă repede cu polimerul dar nu coboară punctul de înmuiere ca sistemul "ecran", care este tipic pentru compușii alifatici polari.

O altă interpretare a "centrilor activi" pleacă de la faptul că lanțurile polimerului sînt legate împreună cu arii de structură ordonată așa numitele "cristalite". Mobilitatea produsă de adausul de plastifianti se datorește capacității moleculelor acestora de a acționa în sensul rupeții anumitor reticulări și a reducerii rigidității.

Concepția acestei structuri de gel, în care polimerul este legat prin cristalite, care au efect de reticulare a fost elaborată de STEIN și TOBOLSKY /15/, bazat pe date ale difracției cu raze X. Aceste concluzii au fost lărgite de aceiași autori în colaborare cu ALFREY și WIEDERHORN /16, 17/. Lucrările cu raze X au arătat că și PVC-ul plastifiat este în parte cristalin și că este posibilă o orientare a cristalitelor. Dimensiunile celulei unitare au fost găsite a fi independente de tipul și concentrația plastifiantului. Astfel s-a ajuns la concluzia că ele constau numai din segmente de PVC. WALTER /18/ a comparat proprietățile acestei "structuri de rețea" cu proprietățile cauciucului vulcanizat. El a făcut măsurarea modului "gelurilor" de PVC în plastifiant la solicitări prin compresiune, pentru un domeniu de concentrații de polimer între 3 % și 100 %. El a determinat și densitatea echivalentă de reticulare la concentrații variate de plastifiant. Astfel a calculat că la o proporție în greutate de 80 : 20 polimer - plastifiant, fiecare moleculă de polimer formează 3,8 lanțuri de rețea și 4,8 cristalite de rețea legate. WALTER a observat de asemenea o creștere a rigidității sau vîscozității în timp a probelor la o lungă perioadă de timp după răcirea de la o temperatură ridicată (125°C) pînă la temperatura camerei. El a atribuit acest fenomen mîririi rețelei prin creșterea cristalinității. WALTER consideră creșterea temperaturii și plastifierea ca fiind ambii agenți de reducere a cristalinității.

În ultimul timp au fost publicate o serie de lucrări care studiază efectul porozității PVC asupra fenomenului

lui de plastifiere. Mai ales o serie de autori din Uniunea Sovietică au studiat interacțiunea plastifiantului cu structuri aglomerate de PVC. Ei au denumit aceasta, mecanismul de plastifiere inter- și intra-fascicular.

Această teorie presupune că o parte din plastifiant este asociată intim cu structura polimerului slăbind legăturile acestuia, iar restul difuzează în jurul structurii și favorizează curgerea. Această teorie este inclusă în lucrarea lui IGNATIEVA și colab./19/ și mai ales a lui SUVOROVA și TAGER /20/.

Studiul influenței structurilor mai mari decât cristalitele reapare într-un număr însemnat de lucrări, mai ales odată cu utilizarea intensă a microscopiei electronice în cercetările privind plastifierea. BERENS și FOLT /21/ au arătat bazați pe această tehnică, că structuri de particule de 10μ (mărimi care se formează la polimerizarea în emulsie) își pot menține discret existența lor chiar și în PVC topit la 180°C .

Intr-un studiu cu microscopul electronic privind efectul plastifierii asupra morfologiei PVC, GEZOVICH /34/ arată că polimerul conține structuri de trei dimensiuni : $100 - 200 \text{ \AA}$, $0,1 - 0,5 \mu$ și $1 - 10 \mu$. La adăugarea plastifiantului (DOP) cele mai mici cresc în dimensiune datorită difuziei acestuia. Rezultatele au fost confirmate prin măsurători cu raze X.

Fenomenele care au loc la nivel de macrostructură morfologică, la suprafața granulelor de PVC, și legătura acestor structuri cu plastifierea, apar într-o altă serie de studii /22-25/. Prin analiza microscopică a PVC-ului de suspensie la lumină directă s-au distins două tipuri de granule : transparente și opace. S-a presupus că granulele transparente sînt particule monolitice, cu suprafață densă și netedă, iar cele netransparente - sînt particule poroase cu suprafață specifică foarte întinsă. Cercetările (24) au arătat că cinetica înglobării plastifiantului în cele două tipuri de granule este diferită.

TVETKOV și colab./25/ presupune următorul mecanism de înglobare al plastifiantului în PVC suspensie (prin încălzire la $80-100^{\circ}\text{C}$) : gonflarea granulelor de PVC începe la suprafață ; în primul moment la un conținut de plastifiant

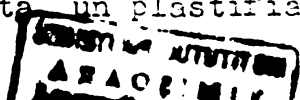
în stratul superficial pînă la 10 - 15%, are loc o creștere anormală a rigidității granulelor de PVC. Viteza de difuzie a plastifiantului spre interiorul granulei este mai mică decît viteza de gonflare a stratului superficial. Apoi, după un timp în stratul superficial conținutul de plastifiant începe să crească și atinge concentrații mari ($> 40\%$). La un moment dat, tot plastifiantul e înglobat în PVC (prin presare el se elimină din compoziție), dar în interiorul granulei este încă distribuit inegal: cantitatea de plastifiant în stratul exterior este considerabil mai mare ca în centrul granulei. O încălzire în continuare duce la egalizarea conținutului de plastifiant în volumul granulei de PVC. În decursul fenomenului de plastifiere se observă că granulele de PVC opace se clarifică la exterior, odată cu pătrunderea plastifiantului în stratul superficial. Această "luminare" se propagă în timp spre miezul granulei. Pentru compoziții cu înglobare completă de plastifiant (timp de încălzire 60 min.) este caracteristică o "iluminare" aproape completă a granulelor opace. Granulele gonflate se contopesc în agregate astfel că la un moment dat gradul de gonflare al granulelor opace este mai mare ca acel al granulelor transparente.

Macrofenomenul plastificării - mai ales după apariția teoriei gonflului - a permis o serie de interpretări termodinamice, chiar și stabilirea unor relații matematice între sistemul plastifiant - polimer.

Dacă un polimer și un plastifiant sînt compatibili, ei formează ca rezultat o soluție de concentrație înaltă. Astfel că încercările de a se prevedea această compatibilitate s-au bazat pe instaurarea teoriei termodinamice a soluțiilor de polimeri.

O analiză termodinamică la interacțiunea polimer - plastifiant a fost efectuată de către HILDEBRAND, MAYER, FLORY și HUGGINS. Concluziile studiilor lor sînt concentrate de FLORY în monografia sa /26/.

Sub aspectul termodinamic, faptul că plastifiantii primari sînt compatibili cu un polimer la toate concentrațiile și la toate temperaturile de prelucrare și utilizare, duce la concluzia că aceste sisteme se prezintă în toate domeniile ca o singură fază termodinamic stabilă. În contradicție cu aceasta, un plastifiant nesolvant are tendința ca cel



puțin la temperatura de utilizare a sistemului, să se separe ca o fază aparte, deși în condițiile de prelucrare, îndeosebi a temperaturii de prelucrare, sistemul se comportă ca o singură fază. Se manifestă deci ca un sistem termodinamic instabil.

Postulatul termodinamic fundamental prevede pentru formarea soluției - deci ca un plastifiant să se poată amesteca cu un polimer - este nevoie ca variația energiei libere de diluare după Gibbs ΔG , să fie negativă sau zero pentru proces :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

unde ΔH = variația entalpiei
 ΔS = variația entropiei
 T = temperatura absolută.

Pentru cazul polimerilor cristalini (sau cu zone cristaline), devine evident că trebuie învinsă căldura de cristalizare înainte de a începe solvatarea. La aceștia se observă inițial o aglomerare a plastifiantului în zonele amorfice ca urmare a structurii compacte în zonele cristaline.

FLORY /26/ și HUGGINS /276/ au calculat independent valoarea variației entropiei ΔS , bazați pe modelul "fagure" (lattice) și pe numărul de aranjamente posibile pentru lanțurile polimerului în solvent. Expresia la care au ajuns este :

$$\Delta S = -k (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

unde k = constanta lui Boltzmann
 n_1 și n_2 = numărul moleculelor de solvent și polimer
 ϕ_1 și ϕ_2 = fracțiunile de volum solvent și polimer

Variația entalpiei ΔH se consideră a fi variația energiei la desprinderea contactelor moleculare solvent-solvent, reap. polimer-polimer și înlocuirea acestora cu contacte polimer-solvent. Suma unor astfel de "reconectări" poate fi cumulată bazat tot pe modelul "fagure" al polimerului. FLORY a exprimat rezultatul prin relația :

$$\Delta H = k T X n_1 \phi_2$$

unde X = parametrul de interacțiune, caracteristic pentru energia de interacțiune per moleculă de solvent, exprimată ca o fracțiune din kT
 n_1 = numărul de molecule de solvent
 ϕ_2 = fracțiunea volumică de polimer

kT rezultă ca diferența de energie între o moleculă de solvent înconjurate de "soluția" de polimer și aceeași moleculă

înconjurață numai de solvent pur.

χ , depinde de un număr de factori și ar putea fi privit ca o constantă semi-empirică pentru fiecare sistem polimer-solvent.

Înlocuind cu expresiile de mai sus, variația energiei libere după Gibbs pentru un proces se exprimă ca :

$$\Delta G = kT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + X n_1 \phi_2)$$

De această expresie se ajunge prin diferențiere la variația energiei libere pentru fracții molare. În această relație intervine raportul volumului molar al polimerului față de cel al solventului "a" :

$$\bar{\Delta G} = - RT \left[\frac{\phi_2}{a} + \left(\frac{1}{2} - X \right) \phi_2^2 - \frac{\phi_2^3}{3} \dots \right]$$

La majoritatea sistemelor, "a" este mare, termenii ϕ_2/a , ϕ_2^3 cât și cei superiori ajung să fie relativ mici. Atunci rezultă că pentru condiția termodinamică de existență a sistemului $\Delta G \leq 0$, parametrul de interacțiune X trebuie să fie 0,5 sau mai mic.

Parametrul de interacțiune X poate fi determinat prin măsurători de presiune osmotică (la soluții diluate), de scăderea presiunii de vapori (la soluții concentrate) și măsurători de gonflare (la polimeri reticulați). Ultima metodă deși nu e absolută, este metoda cea mai practică la sistemele plastificate. O serie de autori plecând de la cele de mai sus cât și de la unele postulate ajutătoare, au calculat pe X pentru o gamă largă de solvenți și plastifianți ale PVC. Remarcabile sînt concluziile lui DOTY și ZABLE/27/, ale căror măsurători sînt în concordanță cu "compatibilitatea" observată :

- lichidele cu valoare X aprox. 0,5, exudează dacă sînt utilizate ca plastifianți
- lichidele cu valoare X între 0,3 și 0,5 sînt solvenți slabi
- lichidele cu valoare X mai mică decît 0,3 cuprind plastifianți buni, compatibili
- o valoare negativă a lui X poate interveni cînd la amestecare există o căldură negativă, ceea ce înseamnă o interacțiune puternică de atracție între polimeri și solvent.

Se mai pot obține valori pentru X din măsurători de temperatură de topire a particulelor de PVC în lichidul sta-

bilit. Aceasta s-a efectuat la un mare număr de solvenți și plastifianți de către ANAGNOSTOPOULOS, CORAN și GAMRATH /28, 29/, folosind o relație a lui Flory pentru scăderea punctului de topire printr-un diluant.

Explicația termodinamică a interacțiunii polimer - lichid e limitată de necesitatea de a adopta un model supra-simplificat al mecanismului structural pentru conveniențe matematice. Efectele influenței structurii fizice și chimice ale polimerului sau plastifiantului nu pot fi realist prevăzute. Chiar dacă se observă unele relații ale proprietăților față de valorile lui X , cauza intrinsecă poate fi greu dedusă. Deasemenea, efecte ca agregarea sau cristalizarea, sînt fenomene mai complexe decît modelul care poate fi utilizat în analiza termodinamică /9/.

Prin natura sa, o tratare termodinamică acționează cu stadiile inițiale și finale ale unui sistem și prezice dacă un proces (de ex. solubilizarea) poate avea loc sau nu, dar nu prezice viteza procesului.

O altă tratare a eficienței plastifiantului pleacă de la influența acestuia asupra temperaturii de vitrifiere T_g a polimerului. Micșorarea lui T_g poate fi considerată ca un parametru uzual al "gradului de plastifiere". Eficiența unui plastifiant este măsurată prin scăderea lui T_g la o concentrație dată.

FOX și FLORY /30/ au presupus că T_g e temperatura la care "volumul liber" al unui material atinge o anumită valoare și permite un anumit grad de libertate de mișcare al lanțului polimeric (teoria "volumului izo-liber"). O definiție simplă a "volumului liber" este de a spune că e volumul ocupat de un material în jurul volumului pe care l-ar avea dacă moleculele lui ar fi strîns împachetate la temperatura de zero absolut.

Teoria "volumului izo-liber" presupune că adăugarea unui lichid (plastifiantul) cu un volum liber relativ mai ridicat decît al polimerului va coborî temperatura la care volumul liber pentru T_g este atins. Această teorie a fost exprimată și prin relații cantitative de KELLY și BEUCHE /31/, și folosită la calcularea valorilor T_g pentru anumite sisteme. Ei au găsit bune concordanțe între variația teoretică și cea măsurată a lui T_g pentru diverse concentrații de plastifiant.

Totuși lucrări mai noi au infirmat unele din presupunerile lor.

Astfel GIBBS și DI-MARZIO /32,33/ au urmat o interpretare termodinamică a lui T_g . Ei au analizat scăderea lui T_g prin diluanți și au presupus că un criteriu pentru ca această scădere să aibă loc, este ca entropia configurațională pentru sistemul polimer să devină zero. Ei tratează plastifierea ca interacțiune a unui polimer cu lanț scurt cu un polimer cu lanț lung și au elaborat o expresie pentru entropia configurațională a sistemului. Aceasta invocă probleme matematice complexe, ducând la o expresie complexă pentru entropia bazată pe modelul "fagure", dar e mai apropiată de sistemul real decât modelul termodinamic mai vechi. Din expresia lui T_g poate fi dedusă mărimea unității polimer-plastifiant și expresia energiei interne. Expresia energiei interne depinde de temperatura de vitrifiere a polimerului pur și a plastifiantului pur. Prezicerile de eficiență a plastifiantului stabilite de teoria GIBBS - DI-MARZIO sînt calitativ corecte și pot fi acordate cantitativ printr-o expresie de corecție empirică, care poate fi determinată prin limitări în modelul matematic folosit. SHEN și TOBOLSKY /35/ au elaborat o serie de ecuații empirice pentru efectul plastifiantilor asupra comportării la vitrifiere. PACTER și NERURKAR /36/ au măsurat scăderea lui T_g în diferiți solvenți și rezultatele lor sprijină relația lui GIBBS - DI-MARZIO.

Teoria volumului liber pentru tranziția de vitrifiere corespunde deasemenea în cazul fenomenelor de "autoplastifiere" și "plastifiere internă". În cazul plastifierii interne - prin grefarea unor grupe laterale voluminoase de lanțul principal polimeric, acestea acționează scăzîndu-l pe T_g , din cauza extramobilității și a volumului liber, asociat cu capetele libere ale grupelor laterale.

Dar grupele laterale nu coboară întotdeauna T_g , ele putînd acționa pentru rigidizarea lanțului principal, ceea ce micșorează entropia conformațională și deci crește T_g . Deasemenea dacă lanțurile laterale devin lungi (putîndu-se considera că alcătuiesc o rețea), factori adiționali ca cristalinitatea pot împiedica mișcarea lor, rezultînd o valoare mai ridicată pentru T_g .

Dificultatea pe care o întâmpină toate considerațiile teoretice asupra plastifierii, este de a explica o interacțiune care este un complex de procese diferite, care decurg prin succesiuni de diverse structuri înăuntrul sistemului. Teoriile trebuie să țină cont deci de diverse variabile ale sistemului. Acest lucru reușește doar parțial. Astfel că nici teoria termodinamică - cu modelul ei matematic nerealist, teoria mecanicistă - cu cunoașterea imperfectă a structurii fizice, teoria volumului liber - cu deficiențele ei de concepție, nu pot reda întreaga complexitate a fenomenului plastifierii și diversitatea de sisteme alcătuite din polimeri și plastifianți. Ar fi mai mult de câștigat prin asamblarea la un loc a variatelor presupuneri. Teoria lui GIBBS - DI-MARZIO este un bun exemplu de redare a unui model matematic tip "fagure" prin variabile fizice reale, care pot fi măsurate la plastifiant și la polimer /9/.

Rămân în continuare o serie de fenomene interesante care nu pot fi explicate satisfăcător prin actualele teorii, cum ar fi: agregarea PVC-ului chiar și într-un "bun" solvent, rigidizarea reversibilă a PVC-ului plastifiat flexibil la temperatura camerei, rigidizarea anormală a PVC-ului la un conținut mic de plastifiant, etc.

2.3. CORELAREA STRUCTURA/PROPRIETATI LA INTERACTIUNEA PLASTIFIANT/POLIMER

Tehnologiile de plastifiere se practică deja de decenii. Astfel este de înțeles că problematica sistemului polimer/plastifiant, îndeosebi PVC/plastifiant, a fost obiectul multor studii și investigații. Mai ales în deceniul trecut, odată cu dezvoltarea și diversificarea mijloacelor de investigație, asistăm la o serie de încercări de a stabili paralele și corelații între compoziția sistemului polimer/plastifiant, între structura proprie a polimerului sau între structura plastifiantului și fenomenul plastifierii, sau între cele de mai sus și caracteristicile tehnologice ale plastificatului (compoundului) obținut (de ex. proprietăți mecanice, electrice, chimice, termostabilitate, etc).

Nu se va examina influența raportului polimer/plastifiant, tratat amplu într-o serie de lucrări. Se vor releva doar câteva aspecte interesante, din domeniile de limită ale

acestei proporții.

Astfel acțiunea plastifiantului în concentrații mici a constituit obiectul unor repetate investigații și interpretări /37-43/, deoarece s-a găsit că un procent de până la 10% plastifiant, formează cu PVC-ul un material mai rigid, cu rezistență la rupere și modul de elasticitate mai mare, decât polimerul însuși. LEBEDEV și colab./42/ prin determinări în IR și raze X au arătat că la concentrații mici de DOF, gradul de ordonare al polimerului trece printr-un maxim la 10-15% DOF. Măsurătorile efectuate de RAZINSKAIA și colab./43/ arată că rigidizarea are loc la PVC suspensie, dar nu și la emulsie. Ipoteza lor este că legăturile de flux supra-molecular la polimerul de suspensie sînt intensificate de mici cantități de plastifiant. Alte măsurători însă nu arată deosebiri esențiale între PVC suspensie și emulsie /37/. Se presupune că fenomenul s-ar explica printr-o promovare a cristalizării polimerului la concentrații joase de plastifiant, sau că aceste cantități mici solvatează lanțul, rigidizîndu-l steric prin împiedicarea deplasării lui /38/. Totuși pînă în prezent nici una din ipoteze nu dă o explicație mulțumitoare.

Interesante sînt comportările polimerului în extrema cealaltă de concentrații : la diluții mari în plastifiant (ex. 3% PVC în DOF) se observă totuși agregate moleculare mari, geluri. JASSE /44/ ca și WALTER /18/ consideră că în gel are loc construirea unei structuri de rețea. Aceasta ia forma de agregate moleculare în care particulele sînt legate prin interacțiunea dipolilor. Agregarea moleculară a PVC se consideră că are loc chiar în soluții relativ diluate, prin geluri legate prin cristalite și face ca măsurătorile de greutate moleculară să fie supuse la erori.

Influența polimerului a fost studiată atît din punctul de vedere al gradului de polimerizare, cît și a aspectelor morfologice. O serie din aspectele acestor influențe au fost relevate în capitolele 2.1. și 2.2..

Teoria lui WALTER /18/ că solvenții "buni" inhibă cristalizarea și că solvenții "slabi" o amorsează, este similară conceptului unor autori că moleculele polimerului sînt unite în micropachete, care pot fi străbătute de solvenții buni, dar nu pot fi străbătute de solvenții slabi. Deoarece pătrunderea într-o regiune cristalină este de așteptat să fie

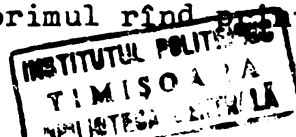
mai grea decât pătrunderea într-o structură amorfă, cristalinitatea unui polimer este un factor care se opune plastifierii. Gradul de cristalinitate al PVC-ului comercial larg atactic este considerat uzual a fi 5-6%. Polimerizarea la temperaturi joase, conduce însă la lanțuri mai ordonate, mărind sindiotacticitatea deci gradul de cristalinitate.

Privitor la relația între gelifierea PVC-ului cu plastifianți și greutatea sa moleculară, rezultatele sînt destul de diferențiate /45/. Pe cînd ALTER /46/, ANAGNOSTOPOULOS și colab./28/, ROSZKOWSKI și ZIELINSKA /47/, BUIHANN cu GRILL /22/, GROHN și colab./49/ ca și SCHRÖDER /50/ relatează despre o influență mai mare sau mai mică a K_w -ului, resp. greutății moleculare asupra compatibilității, RYSAVY /51/ nu a putut constata la examinarea sub microscop a diverse probe de PVC, nici un fel de corelații între temperatura de dizolvare și valoarea K_w . Din contră concluzia lui era că în domeniul $K_w = 65-80$, mărimea suprafeței specifice (inclusiv suprafața internă a granulei, pe măsură ce poate penetra plastifiantul) este hotărîtoare pentru viteza de solvatare.

BÖHME și MÜLLER /52/, observînd fenomenele legate de formarea pastelor, au ajuns deasemenea la concluzia că greutatea moleculară medie nu are influență asupra procesului de gelifiere. Ei susțin că deosebirile provin de la o cornificare diferențiată a suprafeței granulelor de PVC. Această concepție e susținută și de REICHERDT /53/.²⁷ Ipoteza se bazează pe observațiile microscopice făcute asupra fenomenelor de gonflare la granule de PVC - suspensie, care au evidențiat un înveliș exterior rezistent, care crapă la solvatare și rămîne ca un balon desumflat după ce interiorul granulei a trecut în soluție. Si ANAGNOSTOPOULOS cu colab./28/, ca și LEUCHS /54/ au găsit la polimerizate de suspensie aceste pielițe. Nu este lămurit încă faptul dacă aceste pielițe "cornoase" se formează printr-o solicitare termică în timpul uscării, așa cum presupune GROHN și colab./49/, sau se formează deja în timpul polimerizării. Aceste pielițe ar exercita după concepția autorilor o puternică frînare a pătrunderii plastifianților. Ușurarea gonflării care se realizează prin măcinarea PVC-ului, s-ar explica tocmai prin accidentarea acestor pielițe.

17

SCHUBERT /48/ presupune însă că gonflarea mai pronunțată a PVC-ului măcinat s-ar explica în primul rînd printr-o



degradare mecanică a macromoleculei.

Un amănunțit studiu asupra influenței polimerului la gelifiere, l-au efectuat CLOCKNER și SIEGEL /45/, care au constatat la probe de PVC tehnic o creștere a temperaturii de solvare odată cu creșterea greutateii moleculare, observându-se o mai pronunțată creștere la polimerizatele în suspensie, decît ar corespunde greutateii moleculare. Precipitarea produselor tehnice șterge aceste deosebiri cît și influența greutateii moleculare.

Pe fracțiuni moleculare se constată un minim al temperaturii de solvare la greutatea moleculară mijlocii. Măsurile care la polimeri cristalizabili le măresc cristalinitatea duc la mărirea temperaturii de solvare.

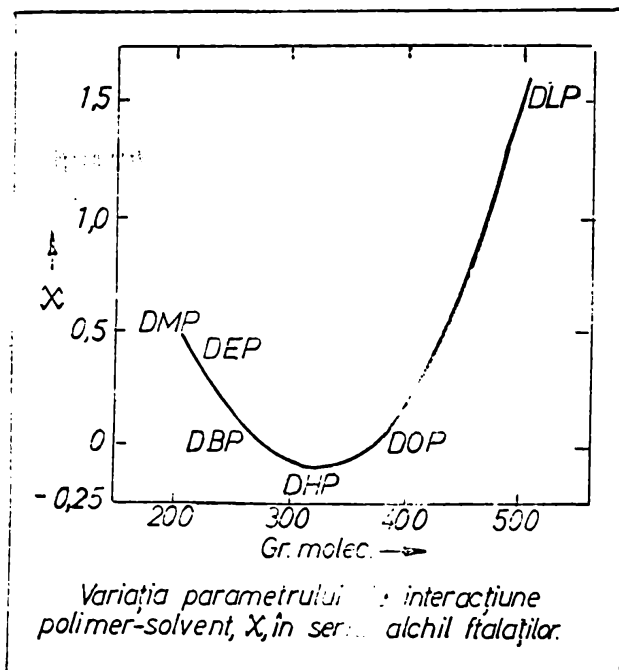
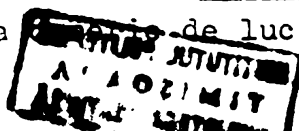


Fig.3 (după /27/)

plastifiantului și temperatura lui de gelifiere, GRAHAM și DARBY /55/ au conchus că pentru o serie omologă de plastifianți ftalați, există o variație uniformă cu creșterea greutateii moleculare. Spre deosebire de ei, DOTY și ZABLE /27/ găsesc puterea maximă de gelifiere a plastifiantului în jurul valorii de 300, așa cum se arată în fig.3, pentru parametrul de interacțiune X la ftalați.

Logat de caracterul polar al plastifiantului sînt de asemenea de interes de lucrări care încearcă să stabilească rela



ții cauzale cu puterea de gelifiere.

S-a stabilit că practic plastifianții buni trebuie să posede nu numai grupe polare, dar și grupe polarizabile (în care dipolii pot fi induși) - cum sînt de exemplu grupele aromatice; dar și grupe nepolarizabile - cum sînt de exemplu catenele alifatice. De cele mai multe ori e avantajos să fie prezente ambele grupe, pe lângă cele polare. În astfel de cazuri de ex., grupele oatorice polare lungă controlele active ale polimerului, grupele nepolare acoperă unele părți ale macromoleculelor de polimer, perturbînd acțiunea forțelor de dispersie interpolimere, ducînd la comportări mai bune a compoundului la temperaturi joase. O flexibilitate îmbunătățită se observă în prezența inelelor benzenice polarizabile, care se interpun ca niște punți atenuante între centrele active ale polimerului.

Constanta dielectrică legată de dipolmomentul moleculei, deci implicit ca o exteriorizare a polarității, a fost folosită de DARBY și colab./56/ pentru relatarea compatibilității plastifianților cu PVC-ul, mai ales că se determină ușor. Este util îndeosebi cînd se examinează legat și de parametrul de solubilitate δ . Compatibilitate bună s-a determinat cu preponderență la acei plastifianți care au ϵ în domeniul 4 pînă la 8-10, lărgindu-se domeniul pentru plastifianții de greutate moleculară joasă și îngustîndu-se pentru plastifianții de greutate moleculară înaltă, așa cum se ilustrează în fig.4.

SUVOROVA și TAGER /57,58/ au confirmat importanța formei și mărimii moleculei plastifiantului, în sensul că un plastifiant cu structură moleculară alungită, mai flexibilă, va fi mai eficient în pătrunderea lui într-o structură de polimer decît o moleculă compactă. Acest punct de vedere a fost susținut deja în 1963 de către GIBBS și DiMARZIO /33/.

Studiind influența elementelor de structură a plastifiantului asupra compatibilității, MURAVLIANSKAIA și colab. /59/ arată că lungimea părții alifatice alcoolice a esterului cît și a părții de "bază" a moleculei, se manifestă negativ asupra compatibilității plastifiantului cu PVC-ul. Un efect asemănător îl relatează și KOICHI MINAI și colab./60/ studiind influența lungimii catenei alchil, a ramificării catenei hidrocarburice, a poziției grupelor polare etc la diesterii plastifianți. Proprietățile de elasticitate și mecanice

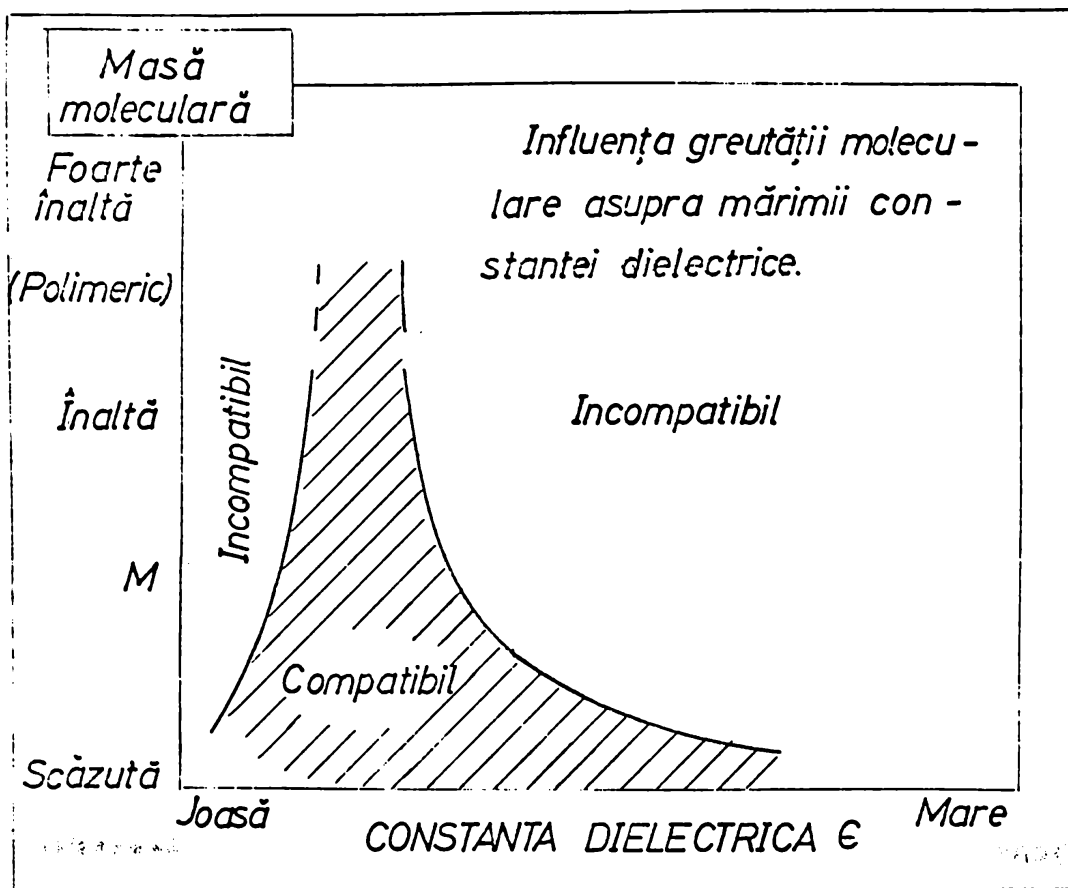


Fig.4 (după /56/)

scad cînd crește lungimea lanțului alchil din molecula plastifiantului de la 8 la 12, dar se îmbunătățește rezistența la temperaturi scăzute. Produsele cu lanțuri alchilice peste 16 C nu sînt compatibile cu PVC-ul. Nu s-a putut decela care e efectul grupelor $-CH_2-$ dintre două grupe ester. Ramificări scurte ale lanțului alchilic nu au efect asupra proprietăților de plastifiere, dar ramificările în poziția α față de grupa esterică duce la plastifianți cu calități mai scăzute.

Van VEERSEN și colab./61,279/ au încercat chiar definirea unei relații matematice între numărul de atomi de carbon alifatici și numărul grupelor esterice, denumindu-l raportul A_p/P_o . Stabilitatea la căldură a plastisolului, flexibilitatea la temperatură joasă și stabilitatea vîscozității crește dar eficiența plastifiantului scade odată cu creșterea lui A_p/P_o .

MURAVLIANSKAYA și colab./59/ arată că esterii acizilor alifatici bibazici, posedînd o moleculă de volum mai mic, au o vîscozitate mai mică în comparație cu vîscozitatea esterilor acizilor aromatici, ceea ce are drept consecință o mo-

liciune și elasticitate mai mare a foliilor de PVC, deși evident că o corelație deplină între viscozitate și efectul de plastifiere al esterilor nu există.

Se observă proprietăți dielectrice îmbunătățite la esterii acizilor alifatici în comparație cu esterii aromatici și cei ai acizilor alifatici nesaturați, conținând în partea de "rădăcină" a moleculei, electroni π , mobili.

Rezistivitatea electrică de volum a esterilor alcoolilor superiori, după cum se știe e mai mare ca a esterilor alcoolilor inferiori.

În general plastifianții arată o acțiune de încetinire mai mult sau mai puțin pronunțată asupra termolizei PVC, dar se observă o regulă generală: esterii alcoolilor inferiori, care ei înșiși sînt mai puțin stabili la distrucția termoxidativă, arată o acțiune inhibitoare mai mare asupra termolizei PVC decît esterii alcoolilor superiori, ceea ce se evidențiază mai ales în cazul ftalaților și adipaților.

Deși acumularea de grupe carboxilice în compounduri de PVC arată o acțiune catalitică spre dehidroclorurarea polimerului, proprietățile de solvatare ale plastifianților contracarează aceasta. Esterii alcoolilor inferiori, avînd dimensiuni mai mici ai radicalilor alchilici, formează un înveliș mai dens (în comparație cu esterii alcoolilor superiori) în jurul grupelor polare ale polimerului, așa numita "barieră defensivă", împiedicînd dehidroclorurarea PVC-ului. Prin mărirea cantității de plastifiant, grupele polare ale macromoleculei se blochează complet și stabilitatea compoundurilor de PVC crește /59/.

Deși s-au publicat o mulțime de lucrări examinînd corelarea structură/prorietăți la interacțiunea plastifiant/polimer, teoria compatibilității plastifianților nu e încă destul de avansată pentru a da relații cantitative mulțumitoare.

2.4. CONDIȚII IMPUSE PLASTIFIANTILOR

Prelucrătorii formulează azi pretenții mari față de plastifianți. Inșuirile cerute sînt foarte complexe, depinzînd de utilizarea specifică a polimerului plastifiant.

Nu există un plastifiant ideal, care să întrunească toate însușirile formulate mai jos. Reunirea tuturor într-o singură substanță este și greu de conceput. De aceea, practic se folosește un amestec de plastifianți, ales în așa fel, încât să confere produsului finit cât mai multe din însușirile dorite.

Principalele însușiri impuse plastifianților /1,2,4, 8,62,63/ pot fi grupate după două criterii principale : unele depinzând de structura însăși a produsului și de proprietățile ce decurg din aceasta, iar altele depinzând de tehnologia de obținere aplicată. Dacă pentru un anumit produs, în general primele trebuie acceptate ca atare, la a doua categorie sînt posibile îmbunătățiri prin modificări corespunzătoare de tehnologie.

A. Intre condițiile impuse plastifianților, care sînt funcție de structură se amintesc următoarele:

1. Compatibilitatea bună cu polimerul este o însușire obligatorie, atît la prelucrare cît și la utilizarea compoandului.

Compatibilitatea depinde de natura plastifiantului, masa lui moleculară, polaritatea moleculei sale. În marea majoritate, polaritatea se asigură de grupa esterică, dar aceasta variază sensibil funcție de restul moleculei.

2. Capacitatea de gelifiere ridicată este legată de proprietățile de solvatare pentru polimer și influențează condițiile de prelucrare.

Cu cît plastifiantul gelifică mai bine și mai rapid, cu atît materialul plastic se prelucurează mai ușor. Există însă situații în care o gelifiere prea rapidă nu este dorită, ca de ex. în cazul pastelor pe bază de PVC. Se vor folosi atunci plastifianți adecvați.

3. Eficacitatea ridicată, este criteriul care se referă la cantitatea minimă de plastifiant necesară pentru a obține modificarea dorită la proprietățile unui produs dat.

Ea se poate exprima ca o scădere a temperaturii de vitrifiere pentru un anumit polimer sau ca necesarul de plastifiant pentru a ajunge la o proprietate mecanică anumită.

În afară de mărime și masa moleculară, unul din cei mai importanți factori care determină eficiența plastifiantului este rația lui de difuzie în matricea polimerului. Cu cît aceasta este mai mare, cu atît eficiența lui este mai ridicată.

Pentru ca proprietățile fizice ale amestecului să fie constante în cadrul unor limite cît mai largi de temperatură, este necesar ca eficacitatea plastifiantului să nu depindă prea mult de temperatură.

Se consideră ca plastifiant relativ eficace, acela care adăugat în cantități cît mai mici posibile, duce la obținerea efectului dorit.

4. Durabilitate ridicată reprezintă tendința plastifiantului de a rămîne în materialul plastic și depinde de mărimea

moleculei sale și de rația de difuzie în polimer. Durabilitatea scăzută se manifestă prin fenomene de volatilizare și migrare. Cu cât molecula de plastifiant este mai mare, cu atât volatilitatea ei este mai mică și durabilitatea mai mare. Desigur și factori ca polaritatea, legăturile de hidrogen etc., intervin în acest fenomen.

O rație de difuzie ridicată s-a văzut că îmbunătățește eficacitatea plastifiantului, însă influențează negativ durabilitatea lui, facilitând îndepărtarea prin difuzie a moleculei de plastifiant din matricea polimerului. Din acest motiv, alegerea plastifiantului presupune un compromis între cererile privind o bună putere de gelifiere, compatibilitate, eficacitate și durată, toate acestea neputând fi obținute simultan.

5. Volatilitatea redusă s-a arătat că condiționează o bună durabilitate. Plastifianți cu volatilitate proprie ridicată se pot folosi doar în cantități mici. Volatilitatea mărită duce la exudarea plastifiantului și la degradarea compoundului.

6. Migrarea redusă. Tendința de migrare este proprietatea plastifiantului de a difuza dintr-un material plastifiat într-unul sărac în plastifiant, care se află în contact cu el.

Stabilitatea la migrare depinde de compatibilitatea plastifiantului și de mobilitatea sa în amestecul respectiv. Migrarea e influențată de temperatură, presiunea reciprocă a celor două sisteme și de durata de expunere.

7. Stabilitatea față de apă, nehigroscopicitatea și insolubilitatea în apă - sînt condiții de bază pentru toți plastifianții.

8. Rezistența la dizolvanți, uleiuri, benzină, grăsimi, săpun, detergenți, etc - este foarte importantă la obiectele de material plastic care ajung în contact cu aceste substanțe, deoarece dizolvarea plastifiantului în aceste medii va duce la distrugerea compoundului.

9. Rezistența la agenți chimici cum ar fi alcalii, acizi, etc este importantă mai ales la obiecte care se folosesc în contact cu acestea.

10. Stabilitatea termică este foarte importantă în timpul prelucrării cât și la unele utilizări ulterioare. În cazul instabilității termice, plastifiantul se poate elimina din compound sub forma produselor sale de descompunere (mai volatile) degradîndu-se în consecință materialul plastic.

11. Rezistența la lumină. Energia luminoasă are o acțiune comparabilă cu cea a căldurii. Ea mai favorizează și fenomenele de migrare. Rezistența la lumină a compoundului e doar parțial influențată de plastifiant, îngălbenirile și alte manifestări de îmbătrînire fiind în mare parte o consecință a comportării polimerului.

12. Caracterul fungistatic este foarte important pentru articole expuse la intemperii sau în contact cu solul.

13. Netoxicitatea plastifiantilor este destul de generală și manipularea lor nu necesită precauții speciale. Dar utilizarea pentru ambalaje alimentare este supusă unor criterii foarte severe privind lipsa oricărei acțiuni fiziologice.

14. Neinflamabilitatea este necesară îndeosebi pentru domenii în care această însușire este importantă ca măsură de

de PSI. Pentru asigurarea neinflamabilității, e necesar ca intervalul de distilare să fie cât mai înalt, cel puțin între 200 - 300°C la 20 mm Hg și deci și punctul de inflamabilitate ridicat.

15. Buna comportare la frig. Acțiunea de plastifiere trebuie să se mențină și la temperaturi scăzute.

16. Bune proprietăți dielectrice sînt necesare pentru industria materialelor electrotehnice, mai ales pentru cabluri. Această proprietate depinde și de puritatea plastifiantului și de stabilitatea lui. Se cere ca plastifiantii să conducă la pierderi dielectrice cât mai mici.

17. Compatibilitatea bună se cere și cu substanțele cu care se amestecă în receptură - cum ar fi solvenți, pigmenți, coloranți, umpluturi, etc.

B. Intre condițiile a căror realizare depinde de tehnologia de obținere a plastifiantilor, se amintesc următoarele :

1. Să fie incolori sau cel mult cu o nuanță neglijabilă pentru a nu influența culoarea compoundului. Culoarea depinde atât de materiile prime folosite cât și de condițiile de sinteză și purificare.

2. Să aibă o reacție neutră pentru a fi stabili la păstrare ca atare (un indice de aciditate ridicat va stimula descompunerea prin hidroliză), cât și în compound (deoarece produsele de hidroliză nu au proprietăți de plastifiere).

3. Să aibă un conținut de produse volatile cât mai scăzut. Se realizează printr-o bună purificare, îndepărtîndu-se urmele de materii prime (ex.alcooli), care sînt în general mai volatile.

4. Să fie inodori, deoarece mirosurile străine sînt inadmisibile, mai ales la obiectele de uz casnic. Se realizează printr-o bună purificare (ex.devolatilizarea de alcooli,etc).

5. Să se obțină cu un preț de cost scăzut, mai ales plastifiantii de mare tonaj.

x x x

Deoarece plastifiantii sînt destinați unor domenii variate de utilizare, mai rezultă și alte condiții specifice pentru diverse destinații.

Realizarea unei recepturi optime face de obicei printr-un amestec corespunzător de plastifianti cunoscînd influența caracteristică a fiecăruia.

3. SUBSTANTE CU PROPRIETATI DE PLASTIFIANTI

3.1. CLASIFICARI

Numărul mare de plastifianți folosiți astăzi în industrie îngreunează o clasificare netă a lor. Există mai multe criterii posibile de clasificare /2,3,8,64/.

Un prim criteriu de ordin funcțional face distincția între plastifianți adevărați (propriuziși) și extenderi (materiale de "diluare"). Pe când plastifianții adevărați sînt folosiți ca atare, extenderii nu se pot folosi decît împreună cu plastifianți primari și atunci numai în cantități limitate. Avantajul extenderilor este că sînt ieftini și fiind compatibili cu plastifianții primari constituie un fel de "adaus" pentru aceștia. Asemenea produse sînt : parafine clorurate, uneori anumite fracțiuni petroliere, etc.

Plastifianții propriuziși pot fi împărțiți în plastifianți primari și plastifianți secundari. Asupra deosebirii dintre aceștia s-a vorbit și în capitolele precedente. S-a distins o comportare "dizolvantă" a plastifiantului primar, care are o pătrundere generală, atît în zonele cristaline cît și în cele amorfe ale polimerului, pe cînd plastifiantul secundar penetrează numai în zonele amorfe. În timp ce plastifianții primari se pot utiliza singuri, cei secundari se asociază cu plastifianți primari.

Pentru scopuri practice se poate admite că un produs care nu exudează din amestec la repetate flexiuni sau la păstrare îndelungată, se comportă ca un plastifiant primar. Plastifianții primari care se află la limită, pot exuda dacã sînt adăugați în proporție mare.

Deși plastifianții secundari au compatibilitate mai redusă, adausul lor e deseori de mare utilitate deoarece pot conferi compoundului proprietăți specifice deosebite (ex. rezistență la frig, etc).

Nu se poate face o clasificare absolută în plastifi-
anți primari și secundari. Totul depinde față de ce polimer ra-
portăm plastifiantul. Astfel de ex. acetilricinoleatul de n-bu-
til este un plastifiant primar pentru nitroceluloză, dar se com-
portă ca un plastifiant secundar față de rășini de tip vinilic.

O altă clasificare pleacă de la criteriul molecular, lu-
înd în considerare aspectul și masa moleculară a plastifiantu -
lui :

a. plastifianți simpli ; Uzual aceștia sînt indivizi
chimici bine definiți, avînd formula exact cunoscută, greutate
moleculară determinată, proprietăți fizice și chimice precise.
În această clasă intră de ex. mono- sau diesteri ai mono- sau
mai ales diacizilor și alcoolilor. Ei prezintă obișnuit o efici-
ență bună, capacitate bună de solvatare, au însă neajunsul de a
fi în general volatili și în cele mai multe cazuri sînt solu -
bili în uleiuri, grăsimi, solvenți organici, etc.

b. plastifianți polimeri sau cu greutate moleculară
înalță ; Tipurile folosite industrial în prezent sînt în gene-
ral poliesteri cu catenă lungă, rezultați prin policondensarea
unui sau mai multor acizi bibazici cu glicoli. Masa lor molecu-
lară variază în limitele 600-8000. Ei sînt relativ compatibili
cu PVC-ul, prezentînd o bună permanență, volatilitate mică, ca-
pacitate mică de extracție cu solvenți și uleiuri, precum și o
putere mică de migrare spre alte materiale.

Tratarea plastifianților se face însă uzual după apar-
tenența lor chimică la diferite clase sau familii de substanțe,
deoarece aproape fiecare tip de produse își are reprezentanții
în categoria plastifianților. Desigur unele din ele au o însem-
nătate pur simbolică, produsele de mare tonaj rămînd dieste-
rii acizilor aromatici și alifatici bibazici. Iată un exemplu
de tratare pe grupe /8/ :

- I. Esterii acidului fosforic
- II. Esterii acizilor monocarboxilici
- III. Esterii acizilor dicarboxilici
- IV. Esterii oxiacizilor
- V. Anilide, sulfanilide, sulfamide și esterii sulfonici
- VI. Alcooli, eteri, cetone și acetali
- VII. Hidrocarburi halogenate și nitrate
- VIII. Produse epoxidate
- IX. Plastifianți polimeri
- X. Hidrocarburi
- XI. Plastifianți polimerizabili
- XII. Diverse produse individuale

TEWES a recomandat în 1955 /277/ următoarea clasificare a plastifianților după constituția chimică :

- I. Combinații carbocatenare, conținând halogen, sulf, azot siliciu sau fosfor :
 - A. Combinații conținând halogen
 - B. " " sulf
 - C. " " azot
 - D. " " fosfor sau siliciu
- II. E. Produse de condensare sau polimerizare cu masă moleculară ridicată, uleioase sau rășinoase, fără compoziție precis definită.
- III. Combinații conținând numai carbon, hidrogen, oxigen :
 - F. Combinații cu caracter preponderent de hidrocarburi
 - G. Alcooli, aldehide, acetali, cetone, eteri
 - H. Esterii acizilor carboxilici
 - a. pe baza acizilor carboxilici ciclici
 - b. pe baza acizilor carboxilici alifatici, cît și alifatici cu ciclici :
 1. avînd grupe eterice, cetonice, aldehidice sau acetalice
 2. esteri simpli cu radicali de alcooli ciclici
 3. esteri simpli cu radicali de alcooli polibazici
 4. esteri simpli cu radicali de mono- respectiv polialcooli.

Pentru PVC cel mai mult folosiți pe scară mondială sînt plastifianții simpli, diesteri ftalici și ai acizilor lineari dicarboxilici. Totuși, nici unul din aceștia nu reușește să întrunească toate condițiile de plastifiant ideal, așa cum s-au enumerat în capitolul 2.4.

3.2. METODICA CERCETĂRII PROPRIETĂȚILOR DE PLASTIFIERE

În capitolul 2 s-a relatat că metodologia de a defini la o substanță proprietăți de plastifiant, mai suportă încă multe amendamente și îmbunătățiri. Nici determinarea parametrelor de interacțiune X, nici a constantei dielectrice ϵ , nu reușesc să redea în întregime modul în care substanța cercetată se va comporta la prelucrare cu polimerul și mai ales măsura în care va influența proprietățile viitorului compound. Pentru acest scop s-a elaborat (îndeosebi pentru compoundul de PVC), o întreagă gamă de metode de evaluare și testare, care să reflecte proprietățile tehnologice ale plastifiantului. Expunerea de mai jos prezintă și metodele folosite în partea experimentală a prezentei lucrări.

Se disting două etape în caracterizarea unei substanțe ca plastifiant : prima, caracterizarea substanței în sine, folo-

sind metodele de analiză fizico-chimică uzuale pentru produsele lichide, îndeosebi pentru esteri ; a doua - după prepararea unui compound standard cu polimerul, cuprinde caracterizarea tehnologică, de comportare a substanței în plastificat, în mod obișnuit cu un produs de referință (de ex. dioctilftalat ș.a.)

Privitor la analizele fizico-chimice se redau mai jos cele mai semnificative analize uzuale la esteri /8/ :

Culoarea se determină prin comparație colorimetrică folosind scara de bicromat, de platin - cobalt (APHA, Hazen), de iod etc.

Indicele de refracție - cu refractometrul Abbé la 20°C

Greutatea specifică - cu areometrul, picnometrul sau cu balanța Mohr-Westphal la 20°C.

Vîscozitatea dinamică - cu vîscozimele standardizate. (ex. rheoviscozimetru Höppler, rotoviscozimetru, etc) la 20°C (mai rar la 50°C), exprimînd rezultatul în centipoise (cP/20°C)

Volatilitatea - se determină prin pierderea de greutate a unei probe la încălzirea timp de două ore la 160°C (altele: 24 ore la 105°C), în aparate de tip Brabender cu talere rotative sau în etuve.

Temperatura de congelare - se determină în eprubeta de congelare introdusă într-un vas cu amestec frigorific alcool - CO₂ solid, scăzînd treptat (0,3 - 0,5°C/minut) temperatura. Temperatura citită în momentul în care produsul nu se mai prelinge în eprubetă, se consideră temperatura de congelare.

Punctul de inflamabilitate - cu aparatul Marcusson, indicînd valoarea în°C. Amănunte se redau în STAS 145-67.

Rezistivitatea de volum - se determină cu ajutorul unei celule și a unui ultramegohmmetru, exprimînd rezultatul în ohmi-cm. Caracteristica e importantă la plastifiianții de uz electrotehnic unde se dorește o valoare cît mai ridicată.

Indicele de aciditate - se determină prin titrarea unei probe cîntărite la balanța analitică cu sol. alcoolică de KOH 0,1 n în prezență de fenolftaleină și se exprimă ca mg KOH necesari pentru neutralizarea grupelor carboxilice dintr-un gram de plastifiant. Determinarea urmează prescripția STAS 8493 din 1969. IA e necesar să fie cît mai mic.

Indicele de saponificare - se determină prin saponificarea unei probe (cîntărite analitic), folosind KOH 0,5 n într-un balon cu dop rodat și refrigerent ascendent staționînd 10-15 ore sau fierbînd sub reflux o oră și retitrînd ulterior excesul de KOH cu H₂SO₄ 0,5n sau HCl 0,5n în prezența fenolftaleinei 1%. În paralel se execută o probă martor. Se respectă prescripția din STAS 8493-69.

Pentru esterii lichizi se mai pot face determinări de interval de distilare după Engler, solubilitatea în apă, alcool, acetoni, toluen, benzină, etc, de constantă dielectrică, tensiune superficială, spectrele în IR, în UV, cromatogramele de gaz etc. Deasemenea poate fi de interes determinarea unor proprietăți chimice ca de ex. comportarea la hidroliză, acidoliza, alcooliză, esteroliză, termoliză, la iradiere cu raze X.

Insfîrșit, de interes pentru plastifiianți - mai ales

la cei destinați pentru obiecte de uz alimentar - sînt proprietățile lor fiziologice, trebuind să nu fie toxice.

Evaluarea proprietăților tehnologice ale substanței cercetate ca plastifiant cuprinde în prima etapă testări de compatibilitate ca un criteriu de bază și de puteri de gelifiere (de solvatare).

Observații asupra solubilizării polimerului în plastifiant se fac cu microscopie prevăzute cu masă specială pentru încălzire (de ex. tip Bötius). Astfel se determină temperatura critică de solubilizare (TCS sau KLT = Kritische Lösungstemperatur, după THINIUS /4/) la un amestec de 1 p.PVC la 19 p.plastifiant, încălzind treptat și precaut amestecul (3-5°/minut) și citind în momentul în care particulele de PVC dispar, cîmpul devenind omogen /65/. Se poate face și microfotografierea comportării granulelor la diverse mărimi prin microscop /25,66/.

Puterea de gelifiere se determină cel mai bine cu ajutorul plastografului Brabender, fie direct la 165°C sau mai ales la încălzire treptată. Se urmărește temperatura de gelifiere și cuplul maxim în timpul gelifierii și după gelifiere, temperatura la cuplul maxim și finală. Plastogramele Brabender dau prin comparație multe indicii asupra caracteristicilor tehnologice ale plastifiantilor.

Un mare volum de informații tehnologice se obțin în timpul și după compoundările făcute pe valțuri standardizate, folosind recepturi standardizate și obținînd prin presare plăci standardizate - care se supun testărilor mecanice, electrice, chimice, termice, etc.

Pentru condițiile de studii comparative de evaluare, recepturile de laborator se fac obișnuit numai cu plastifianti și stabilizatori după schema :

- | | |
|------------------------|--------------------------------|
| - Policlorura de vinil | 100 părți |
| - Plastifiant | 20 - 75 părți (obișnuit 50 p.) |
| - Stabilizator | 2 - 6 " (" 3 p.) |

Se folosește obișnuit (clorura de vinil suspensie, care trebuie să fie de același Kw pentru studii comparative. Amestecul se face manual într-un vas de laborator adecvat sau într-un micromalaxor. Apoi se introduce pe un valț cu doi cilindrii, încălzit la temperatura adecvată (145-175°, obișnuit 170°C), menținîndu-se 5-10 minute și scoțîndu-l sub forma unei folii de plasticat (compound), groasă de cca 1,2 mm.

Modul de comportare pe valț, temperatura și timpul de formare a plăcii, aspectul, tușeul acesteia, precum faptul că aceasta e lipicioasă sau nu - sînt deja indicii bune pentru aprecierea unui plastifiant.

Din foliile vâlțuite se taie plăci de cca 200x200 mm și se supun presării într-o presă hidraulică, pînă la o grosime de 1 mm. Presarea decurge cf. STAS 6572-68, astfel : se încălzește inițial placa închisă, nepresată pînă la cca 177°C, menținînd-o 10 minute ; presiunea se crește pînă la 47 - 50 kgf/cm², menținînd-o 3 minute ; produsul se răcește în cca 10-20 minute la 50°C cu apă de răcire care circulă prin platanele preseii ; plăcile presate se scot și vor folosi la decuparea epruvetelor necesare diverselor testări.

Foliilor vâlțuite li se aplică o serie de metode pentru aprecierea și determinarea compatibilității plastifiantului cu polimerul.

Una din primele constă în observarea vizuală a unor folii vâlțuite și presate - timp de o lună. Observarea apariției exudării la creșterea treptată a procentului de plastifiant în amestec - este o altă metodă vizuală. Testul de hîrtie de țigaretă, constă în păstrarea unei folii de 0,25 mm grosime între două foițe de țigaretă sub o presiune de 30 g/cm², timp de 7 zile. Se determină apoi pierderea cantitativă prin cîntărire, iar foițele de țigaretă se examinează vizual asupra prezenței unor pete de plastifiant.

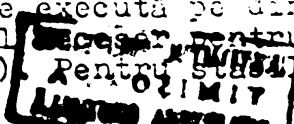
Un alt test de exudare (spew-test) impune păstrarea foliilor vâlțuite pentru un timp de două zile la 70°C și umiditate 100% (sau 98%) și examinarea lor. Altele - expunerea aceasta se prelungește pînă la 18 luni.

Pentru practică, producătorii de plastifianți au elaborat o serie de tabele de compatibilitate cu diverși polimeri, indicațiile fiind însă cantitative și gradarea relativă.

Intre testele pomenii la care se supun epruvetele obținute din foliile vâlțuite și presate, cele mai uzuale sînt /8,63,67,standarde/ :

a. Încercări mecanice

Încercarea la tracțiune (rezistența la rupere, alungirea la rupere, modul, etc). Pentru a putea obține rezultate comparabile, ea trebuie efectuată mereu în aceleași condiții. Proba se execută pe dinamometre speciale, prevăzute cu instrumentarul necesar pentru a consemna curba forță/deformație (alungire). Pentru stabilirea diagramei la diverse temperaturi



dinamometrele moderne sînt prevăzute cu camere de termostatare.

Epruvetele asupra cărora se determină rezistența la rupere, modulul de elasticitate, alungirea la rupere, alungirea remanentă, etc, se ștanțează la o formă specială din folia presată la un mm. STAS 6642-62 precizează amănunțele executării încercării, în principiu constînd în aplicarea unei sarcini progresive de tracțiune pe direcția axei longitudinale a epruvetei, prinsă între două cleme - una fixă și una mobilă (care are o viteză de deplasare reglabilă și constantă). Rezistența la rupere și modulul se exprimă în kgf/cm, iar alungirea în %.

Rezistența la sfîșiere este o probă mecanică similară care se execută mai rar la compoundinguri de PVC plastifiat.

Determinarea durității, deși o probă mecanică, este totodată o testare comparativă a eficienței plastifiantului (pentru aceeași concentrație : care plastifiant scade mai mult duritatea ; sau : pentru o duritate standard, din care plastifiant se necesită mai puțin = concentrație de eficiență). Determinarea se bazează pe pătrunderea în suprafața plastifiantului a unui cui aflat sub presiunea unui arc, cui terminat cu un vîrf tronconic. Pe scala aparatului se citesc după 3 secunde de acționare a bolțului, direct gradele Shore de duritate. Amănunțele măsurătorii sînt redată în DIN 53505 și STAS 5441 - 65, unde se indică și dimensiunile epruvetei (care trebuie să aibă suprafețe plane și netede).

Pentru compoundinguri care se utilizează sub formă de folii sau cașerate, se prevăd o serie de alte probe mecanice care să redea cît mai fidel posibil solicitările mecanice din timpul exploatării. Astfel de probe sînt :

Determinarea rezistenței la îndoiri repetate, foloșind o aparatură care produce o îndoire ritmică în același loc a epruvetei, numărul îndoierilor fiind de ordinul sutelor de mii. Vizual se examinează după un anumit număr de îndoiri, apariția unor fisuri sau se citește pe tahometru momentul ruperii. Se folosesc aparate Wallace, de Mattia, etc.

Determinări ale rigidității se fac în diverse moduri asupra epruvetelor de compound, cum ar fi rezistența la îndoire cf. ASTM 747-50 cu aparate de tip Thinius - Olsen, Stiffness Tester, Tour Marshall design - constînd în determinarea acesteia (kgf/cm), funcție de unghiul de îndoire a probei, sarcina aplicată și dimensiunile epruvetei.

b. Performanțe la temperaturi joase

Sînt de fapt tot încercări mecanice privind rigiditatea, rezistența la șoc, etc efectuate însă imitînd comportarea compoundingurilor în condiții de climă rece.

Rigiditatea la torsiune, după Clash și Berg, constă în examinarea deformației prin torsionare la diverse temperaturi (în mod descrescător) - a unei epruvete de compound într-un vas Dewar. În funcție de dimensiunile probei, a momentului de torsiune aplicat și a unghiului de torsiune măsurat - se calculează un modul de rigiditate. Amănunte sînt redată în ASTM D 1043-69. Asemănător decurge și determinarea rigidității la torsiune după ASTM 1053 - 54 T.

Fragilitatea la frig (cf. STAS 6129-69) constă în determinarea temperaturii la care 50% din epruvetele îndoite ca o buclă, aflate pe o nicovală într-o baie de răcire (la care temperatura se scade treptat), sînt fisurate sau rupte prin acțiunea de lovire cu un ciocan mecanic, declanșată de un arc cu

o forță de 7 kgf.

c. Proprietăți electrice

Proprietățile electrice la amestecuri de PVC plasti -
fiat se caracterizează prin determinări de :

Tensiune de străpungere și rigiditate dielectrică la
frecvențe tehnice (cf. DIN 53481 și STAS 6257-68). Constă în mă-
surarea tensiunii electrice la care are loc străpungerea unei
epruvete sub formă de placă, din materialul de analizat, fixa-
tă între doi electrozi, la care un transformator variabil apli-
că o tensiune crescândă.

Rezistivitatea electrică cf. DIN 53482 resp. STAS 6107-
68, se determină măsurând tensiunea aplicată asupra electrozi-
lor între care se găsesc fețele opuse ale unei epruvete (de di-
mensiuni standard) și curentul care străbate epruveta dintre
acești electrozi. Măsurătorile se fac cu aparate de înaltă sen-
sibilitate (ultramegohmmetre, terraohmmetre, etc).

Constanta dielectrică relativă și tangenta unghiului
de pierderi dielectrice δ cf. DIN 53483 și STAS 2740-60 se de-
termină prin măsurarea comparativă a capacității unui conden-
sator etalon cu un condensator de capacitate necunoscută, care
e constituit tocmai din proba ale cărei valori vrem să le af-
lăm. Măsurătorile se fac obișnuit cu ajutorul unei punți Sche-
ring cu potențiometre sau cu alte punți adecvate.

d. Comportarea la agenți chimici

este caracterizată de o serie de metode de evaluare :

Rezistența față de apă are două aspecte : absorbția
apei în folie și pierderea în greutate a foliei prin trecerea
(extracția) plastifiantului în apă. Determinarea se face prin
suspendarea unor rondelle de \varnothing 6,5 cm și 0,5 mm grosime (după
o condiționare prealabilă de 24 ore în etuvă la 50°C și apoi
cântărite exact), în apă curgătoare de 20°C timp de 7 zile.
Rondellele se usucă cu hîrtie de filtru și se recîntăresc. În
continuare se condiționează la 50°C în etuvă și se recîntăresc
din nou. Din diferențele constatate se obțin absorbțiile de apă
ale foliilor și pierderile prin extracție cu apă.

Conform STAS 5690-57 probele față de apă se fac la
20°C timp de 24 ore. Rondellele au formă de disc cu \varnothing 50 ±1 mm
și grosimea de 1 - 3 mm și trebuie condiționate înainte și du-
pă încercare.

Rezistența la săpun și detergenți este tot un test de
expunere a unei rondelle (\varnothing 6,5 cm și 0,5 ± 0,01 mm grosime), sau
folii de 100x100 mm (condiționate în prealabil) într-o soluție
de 1% săpun sau detergent (1% substanță activă) în apă distila-
tă pentru 24 ore la 60°C într-un termostat. Se scot după aceea,
foliile din soluție, se scutec rapid în apă proaspătă, se
sterg și se condiționează în etuvă timp de 45 min. la 85°C (du-
pă alți autori 6 ore la 80°C) se țin apoi 24 ore la tempera-
tura ambiantă (20°C/65 % umiditate relativă) și se recîntăresc.
Pierderea de plastifiant se exprimă în %.

Proba se execută și în condițiile STAS 6339-61 printr-
o expunere de 7 zile la 20°C.

Rezistența la benzină, uleiuri minerale, uleiuri comes-
tibile, etc. Proba se efectuează tot pe folii, fie pătrate (100
x 100 mm) fie rondelle (\varnothing 6,5 cm, grosime 0,5 mm) care după con-
diționare se imersează în lichidul respectiv la 50°C timp de 24
ore (după ZÖHRER și MERZ : pentru ulei timp de 7 zile la 20°C ,

iar la benzină pentru o oră la 25°C), apoi se scot, se usucă între hîrtie de filtru sau cîrpă moale și se recîntăresc. A - celeași probe se condiționează apoi timp de 24 ore (la benzină se recomandă 45 min. la 85°C) și se recîntărește din nou : din calculul diferențelor se constată absorbția de agent chimic și pierderea de plastifiant prin extracția în agentul chimic.

STAS 6339-61 prevede expunerea la agenți chimici a unor rundele \varnothing 50 mm, 1-3 mm grosime timp de 7 zile la 20°C, condiționînd probele înainte și după expunere. În condiții similare se poate proceda cu oricare mediu lichid.

Migrarea față de alți polimeri (de ex. nitroceluloză, polietilenă, polistiren, cauciuc, etc) se stabilește folosind o rondelă foarte netedă, de 0,5 mm (sau 1 mm) grosime și 10 cm² suprafață (sau diametru \varnothing 50 ± 1 mm), care se interpune între două rundele din polimerul primitor, apoi se pun plăci de sticlă și totul se încarcă cu greutate, totalizînd o presiune de 0,5 kgf/cm², și se introduc într-o etuvă cu circulație de aer la 70 ± 2°C. După 24 ore (apoi eventual după 2, 5, 10 sau 30 de zile) se scoate cîte un astfel de sandwich și se recîntărește rondela de probă cît și cele de polimer primitor. În DIN 53405 sau STAS 6807-63 se redau amănuntele determinării.

Migrarea se exprimă ca procente pierdute din greutatea rundelei de probă după 1, 10 sau 30 zile.

e. Datorită utilizării plastificalor în condiții diferite de temperatură, se fac determinări începînd cu comportarea la frig pînă la comportarea la temperaturi înalte. Examinarea comportării la temperaturi joase s-a tratat la pct.b. Cele mai uzuale încercări sub acțiunea termică sînt:

Pierderile prin volatilitate după o expunere a epruvetelor timp de 24 ore la 105°C (sau 2 ore la 160°C) în aparat Brabender cu talere rotative sau în etuvă, cu sau fără circulație de aer.

O altă metodă pentru volatilitate comportă păstrarea foliilor de probă (rundele de \varnothing 50 ± 1 mm și de 1 mm grosime) între două straturi de cărbune activ într-un vas timp de 24 ore pe baie de apă la 70°C. După scoatere, se răcesc, se perie de cărbune, se condiționează și se recîntăresc. Volatilitatea se exprimă ca % pierdere în greutate față de cea inițială. Amănunte se redau în STAS 6216-60.

Stabilitatea termică a foliilor de PVC compoundat se determină pe epruvete gînjate 50 x 50 mm, fixate cîte 4 pe o ramă într-o etuvă la 180°C, scoțînd la 15, 30, 45 și 60 minute cîte una spre examinare asupra tendinței de închidere la culoare față de etalonul neexpus.

O altă metodă pentru aprecierea stabilității termice este metoda cu roșu de Congo, care constă în determinarea timpului de apariție a virajului hîrtiei de indicator cu roșu de Congo, ca efect al degajării de HCl prin termoliză - în urma încălzirii unor probe de compound în eprubete de sticlă la temperatura de 180°C, într-un termostat cu ulei. Timpul de viraj se exprimă în minute. Proba e descrisă în STAS 6746-63.

f. Comportarea la îmbătrînire a plastificalor, adică ca efect al expunerii la lumină, umiditate și alte intemperii atmosferice, așa cum se întîmplă în exploatarea de zi cu zi - este un indiciu valoros asupra calității plastifiantului, dar e mult influențată și de natura polimerului.

Deja printr-o expunere la lumină sau lampa de ultraviolete pe o perioadă mai îndelungată (ex. 200 ore) se obțin preți-

oase informații, examinând îngălbenirea, fenomene de exudare, dar mai ales scăderea proprietăților mecanice.

Pentru o fidelitate cât mai deplină se pot face expuneri în condiții climaterice naturale. Inșă durata de expunere este îndelungată (minim 1 an). Cu ajutorul unor camere de climatizare de tip xenotest, wheater-O-meter, fadeometer, etc, se pot provoca îmbătrîniri forțate, artificiale, care pot servi ca informare asupra comportării compoandurilor la condițiile naturale.

g. Comportarea în paste, ca plastisoli, sînt importante pentru utilizarea plastifianților în acest domeniu. Se examinează stabilitatea vîscozității pastelor după 2 ore - 1 zi - 4 - 7 și 14 zile la turația de 5 și 27 rot./minut ale rotovîscozimetruului pentru paste cu 60 phr plastifiant. Se determină și cf. ASTM D 2538-69, vîscozitatea la viteze de forfecare de 200, 500, 1000 și 2000 sec^{-1} , etc.

- - - - -

In literatură mai sînt indicate și o serie de alte metode de evaluare a compoandurilor pentru scopuri sau utilizări speciale /3, 4, 8/.

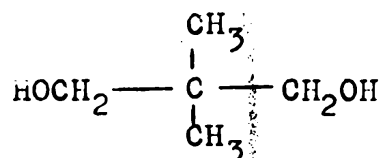
.....

.....

4. CARACTERIZAREA SUBSTANTELOR CU STRUCTURA NEOALCHILICA

4.1. STRUCTURA NEOPENTILICA, REPREZENTANTI SI CARACTERIZARE

Intr-o serie de lucrări din ultimii cincisprezece ani apar compuși și derivați ai diolului denumit "neopentilglicol" care este 2, 2-dimetil - 1, 3 propandiol :



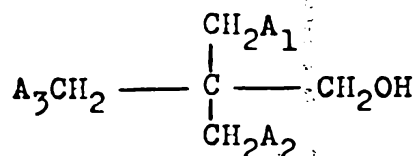
caracterizat prin prezența acestei "crucei alchilice" /199/, avînd un carbon cuaternar în vecinătatea grupei hidroxilice. Dar noțiunea de "neopentilderivați" s-a extins și la o serie de alți compuși avînd într-o moleculă alifatică grupări simetrice alchilice, așa numiți "gem-dialchil" - derivați /68/, compuși cu "nucleu neopentilic" /69/ sau "structură neopentilică" /70/.

O tratare de sinteză asupra compuşilor avînd această structură, nu s-a putut găsi în literatură. Așadar se va încerca mai jos să se tragă cîteva concluzii de ordin general în legătură cu această familie.

Ar fi preferabil ca acești compuși, avînd crucea alchilică în poziția α față de o grupă funcțională, să fie denumiți nealchilderivați /199/, deoarece sînt cuprinse substanțe din cele mai diverse categorii.

Se redau în continuare cîteva exemplificări :

Cei mai importanți reprezentanți ai compuşilor cu structură nealchilică sînt desigur nealchilalcoolii și poliolii. Ei sînt în general reprezentați astfel :



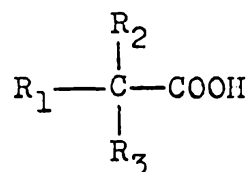
unde A_1 și A_2 pot fi

- H
- grupe alchilice identice sau diferite (cu obișnuit 1 pînă la 4 atomi de C)
- OH sau grupe alcoxi cu 1 pînă la 5 atomi de C
- atomi de halogen ca Cl, Br

iar $A_3 = OH, H$ sau radical alchilic

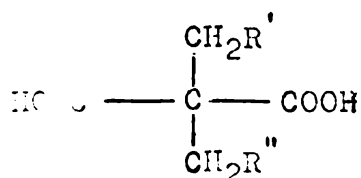
Sînt cunoscuți de exemplu neoalcooli multifuncționali ca 2,2 - dimetil-butanolul, 2,2-dimetil-hexanolul, 2,2-dimetil-octanolul, 2,2-dimetil-decanolul și neoalchildioli sau -polioli ca : 2,2 dimetil-1,3 propandiol (NPG, neopentilglicol), 2-etil-2-but-til-1,3-propandiol, 2-etil-2-propil-1,3-propandiol, 2,2bis(clorometil) - 1,3-propandiol, 2-metil-2-clorometil-1,3-propandiol, 2,2bis(etoximetil)-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentandiol(Texanol) sau 1,1,1-trimetilolalcani ca 1,1,1-trimetiloletan, 1,1,1-trimetilolpropan, apoi pentaeritrită, dipentaeritrită, etc.

Monoacizii neoalchilici denumiți și neoacizi sau acizi neoalcanoici sînt redați de TAI CHAO în brevetul /71/ prin formula generală :



unde R_1, R_2 și R_3 sînt grupe alchilice, R_2 și R_3 fiind obișnuit cu 1 pînă la 4 atomi de carbon, în particular grupe metilice. Se cunosc de ex. acizii : 2,2-dimetil-propanoic, 2,2-dimetil-butanoic, 2,2-dimetil-pentanoic, 2,2-dimetil-hexanoic, 2,2-dimetil octanoic, etc.

O foarte importantă grupă sînt diacizii neoalchilici sau neodiacizii, care pot fi reprezentați astfel /74/ :



unde R' și R'' pot fi H, Cl, Br sau grupe alchilice identice sau diferite, uzual între 1 pînă la 4 atomi de carbon.

Cei mai obișnuiți neodiacizi sînt dialchilderivații acidului malonic, acizii dialchilmalonic, reprezentativ fiind acidul dimetilmalonic (ADM).

CHAO și KJONAAS /71/ indică ca baza obținerii neoacizilor 2-alkil-olefine la care se condensează CO și H₂O.

Se descriu și o serie de diesteri cu neoalcooli monofuncționali amintiți mai sus. Astfel HAGEMAYER și BLOOD /72/ au preparat diesterii acizilor difuncționali C₄ - C₁₀ (ftalați, adipati, sebacați și azelați) cu 2,2-dimetil-butanol până la 2,2-dimetil-decanol, găsindu-le bune proprietăți de plastifiere.

Neodecanolul sub forma de compus organofosforic (dineodecil-H-fosfit) se folosește la stabilizarea cauciucului natural și a altor polimeri /73/.

Structura neoalchilică imprimă compușilor ei o serie de proprietăți deosebite reprezentând în general avantaje practice importante la utilizarea acestora :

- au o stabilitate termică deosebită
- au o mare stabilitate la oxidare
- au o foarte pronunțată stabilitate la hidroliză.

Fenomenul e explicat prin prezența grupelor alchil și absența de atomi de H la atomul de carbon α față de grupele funcționale /69, 70, 71, 76/. VISOTSKII și colab./77/ au efectuat un studiu comparativ al stabilității termice la 210°C al trimetilolpropanului, neopentilglicolului și trimetiletanolului (care conțin și impurități de 0,2 - 1% HCOONa), arătând că neopentilglicolul a fost cel mai rezistent iar trimetilolpropanul cel mai puțin rezistent în aceste condiții.

Alte caracteristici interesante prin care se disting produsele obținute (de ex. esterii și poliesterii) cu compuși neopentilici sînt :

- o variație mică a vîscozității odată cu variația temperaturii,
- o bună comportare la temperaturi joase.

Se relatează și anumite dezavantaje atribuite structurii neoalchilice, anume /71/ :

- împiedicarea sterică exercitată de grupele alchilice la esterificare, duce la necesitatea unor condiții drastice pentru efectuarea acestui proces, legat de creșterea costurilor de industrializare și totodată pot rezulta produse inferioare prin degradări ;
- poliesterii proveniți din neoalchilderivați au puncte de topire mai înalte decît cei din produși neramificați ; aceasta e un dezavantaj la utilizarea ca plastifiant, în schimb e un avantaj la utilizarea ca poliester pentru filme, așa cum se va arăta în continuare.

O examinare a acestei influențe a ramificărilor alchilice asupra punctului de topire a poliesterilor lineari a fost întreprinsă de DOAK și CAMPBELL /75/.

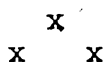
O serie de aspecte legate de deshidratarea sub cataliză acidă a NPG și a altor neoalchildioli /78,79/, cât și a fenomenelor de migrare a unui grup între atomii de carbon viciniali /80/, au fost descrise de YVERNAULT și MAZET.

Deshidratarea termică sub influența H_2SO_4 a dus la formarea de aldehide și cetone. Dacă se notează în general cu $HOCH_2-C(CH_2R')R-CH_2OH$ neoalchildiolul examinat, autorii au constatat o scădere a vitezei deshidratării în ordinea următoare :

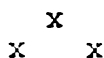


deci cel mai stabil s-a dovedit NPG, instabilitatea crescând apoi cu lungimea ramificării.

La migrarea grupelor între atomii de carbon viciniali, la rearanjările de tipul $HOCH_2-CRR'-CH_2OH$ la $HOCH_2-CR(OH)-CH_2R'$ (unde R și R' au fost Me, Et, Pr, Bu, Bz și Ph) viteza de migrare apare într-o primă aproximație ca fiind produsul a doi factori independenți : puterea migratorie a grupei și un factor de asistență a grupului adiacent.



Grupe alchilice simetrice de tipul punții izopropilidene există și într-o serie de alte substanțe cum ar fi bisfenolul A, etc. Astfel NANU și VIRGINIA BOBOESCU cu colab./286,287, 288/ au studiat derivați ai bisfenolului A, cum ar fi diacizi de tipul pp'-difenilolpropan-diacetic, cu diesterii lor /286, 287/ sau dian-dioli corespunzător : 2,2bis p-(β-hidroxietoxi)fenil-propan. La aceste substanțe carbonul cuaternar este simetric legat de două nuclee aromatice și nu se găsește într-un lanț alchilic, neavând nici grupe funcționale adiacente. În consecință nu se ajunge la manifestarea unui caracter neoalchilic.



Utilizările cunoscute actual pentru cele două tipuri reprezentative care interesează în prezenta lucrare : neoalchilglicolii și acizii dialchilmalonic, sînt în rezumat următoarele :

Ponderea cea mai mare revine neopentilglicolului, (2,2-dimetil-1,3-propandiol) care se produce deja industrial - mii de tone anual. Acidul dimetil- sau dietilmalonic nu se produce la scară industrială.

Domeniul cel mai important în care s-a impus NPG este cel al poliesterilor saturați sau nesaturați, cu diverși parteneri de poliesterificare și cu cele mai variate prelucrări și destinații.

Un prim domeniu în care a pătruns, a fost cel al lacurilor. În lacuri alchidice a înlocuit componente clasice /81,82 83/, conferindu-le mai mare stabilitate la temperaturi ridicate /84/ și chiar proprietăți izolatoare mai bune /85,106/. Și în lacurile poliesterice nesaturate și-a făcut apariția, atât în cele cu uscare la aer /86/ cât și în cele de cuptor /87/. De asemenea sînt descrise utilizări la vopsele poliesterice solubile în apă /88,89/.

O serie de brevete indică utilizarea NPG și a altor neoalchilpolioli (ex. trimetilolpropan) la obținerea poliesterilor pentru lacuri poliuretanic /90,91,92/, dînd filme calitativ superioare și foarte elastice /93/. O altă serie de brevete recomandă utilizarea în domeniul rășinilor și lacurilor epoxidice /94,95,96/.

S-au mai descris utilizări ale NPG și a altor neopolioli în domeniul altor lacuri și vopsele ca de exemplu în obținerea unor aditivi /97,98/, în lacuri de mare durabilitate (în combinație cu polisiloxani) /99/, în lacuri anticorozive conținînd N și P /100/, în lacuri și pulberi poliesterice tratate cu rășini melamino-formaldehidice /101,102/, în lacuri speciale /103,104/ sau cu uscare foarte rapidă /105/.

Tot aici trebuie să amintim utilizările descrise în domeniul rășinilor poliesterice nesaturate - folosite ca mase de întărire sau armate /107,108,109,110,111/, altele cu destinație de cauciucuri vulcanizabile /112/ sau de mase poliesterice ignifugate pe bază de anhidridă tetracloroftalică în moleculă /113/.

În poliesterii poliuretanic destinați și altor domenii decît lacurilor, sînt tot mai frecvent prezenți neoalchil-dioli și -polioli, îndeosebi NPG și TMP /114,115,116,117/, relatîndu-se importante calități la obținerea pielii artificiale și filmelor microporoase /118,119,120,121/, a elastomerilor poli-

uretanici /122,123,124,125/, a filmelor și fibrelor poliamidice /126,127/ sau adezivilor /128/.

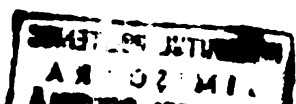
Producătorii din importantul domeniu al plastifianți - lor polimeri au recunoscut repede avantajele ce le conferă produselor lor nealchilderivații. Astfel utilizarea NPG apare recomandată pentru poliesterii plastifianți în multe brevete /129 130,131,132/ scoțându-se în evidență marea lor rezistență la hidroliză /68/, bune proprietăți electrice /68,133/, volatilitate și tendință de migrare reduse /68,133/, rezistență bună la extracția cu solvenți, uleiuri și apă /68,133,134/ și îndeosebi termostabilitate ridicată /135/. Plastifianți polimeri conținând NPG au fost admiși la fabricarea ambalajelor alimentare /136/ și s-au propus și la plastifierea poli(metacrilatului de metil) /137/.

În 1965 CALDWELL a brevetat /203/ plastifianți polimeri derivând din însuși acidul dimetilmalonic și neopentilglicol. El a plecat de la diesterul butilic al ADM pe care l-a transesterificat cu NPG în prezență de NaOBu la 200°C timp de 6-8 ore. Poliesterul devolatilizat este un produs solid cu punct de topire scăzut, volatilitate mică, rezistent la hidroliză și proprietăți electrice bune.

Și la obținerea unor bloc-copolimeri, în speță bloc-copoliesteri se citează utilizarea neopentilglicolului /139,140 141/.

Poliesterii pentru fibre, filme sau obiecte turnate sînt produse în care nealchilderivații îndeosebi NPG s-au afirmat prin proprietăți mecanice bune, rezistență la îmbătrînire, oxidare și la UV./142/. Marile firme de articole foto ca Eastman-Kodak sau Gevaert-Agfa au brevetat o serie de recepturi pentru filme fotografice și de cinema /143,144,145,146,147,148,149 150/, cu conținut de NPG și alți neopolioli.

Tot în acest domeniu al poliesterilor pentru filme și fibre, CALDWELL, HAGEMAYER și alți cercetători de la Eastman-Kodak au brevetat (1962) și pașii poliesteri cu acid dimetilmalonic, obținuți în multe cazuri cu nealchildioli (NPG) prin poliesterificare la temperaturi înalte /151,152/ sau cu bisfenoli /153/. Poliesterii obținuți se caracterizează prin puncte înalte de topire (230-260°C), sînt termostabile, rezistente la hidroliză, oxidare și la UV, iar ca fibre se etircază la rece și au bune proprietăți de vopsire. S-au dovedit a avea și pro-



prietăți dielectrice bune, ceea ce le recomandă pentru filme izolatoare la condensatoare, motoare electrice, transformatoare, etc. Recomandarea pentru filme fotografice rămâne însă cea de bază.

Primul brevet de polieșteri cu acizi dialchilmalonici pare a data din 1949 /154/.

NPG este amintit și în legătură cu alte tehnologii privind obținerea de fibre sintetice, ca de ex. fibre ignifugate cu polimeri conținând P /155/, tratare de fibre tereftalice /156/. Deasemenea se descrie utilizarea la obținerea unui carbonat polimerizabil /157/ sau a unor ortoestere cu rol de stabilizare termică a PVC-ului /158,159/ sau polieșteri destinați copolimerizării cu PVC /160/.

O interesantă aplicație a polieșterilor NPG se relatează în publicațiile de specialitate în analiza gaz-cromatografică, folosindu-se ca suport /161,162,163,164/.

În literatură apar relatări despre utilizarea NPG și pentru obținerea altor produse decât polieșteri, ca de exemplu a unor dibenzensulfonați /165/, esteri ciclici organofosforici /166/, a unor nitrili /167/, derivați organici halogenați /168/ pentru obținerea de dixantat /169/ și chiar în obținerea unor produse farmacologice /170,171/ subliniindu-se efectul antispastic, anestezic și antiinflamator al unor neoalchilderivați /172,173,174,175/. Proprietățile terapeutice par a fi mai generale, deoarece și derivații unor acizi dialchilaminomalonici se recomandă la sinteza unor importante medicamente /176,207/.

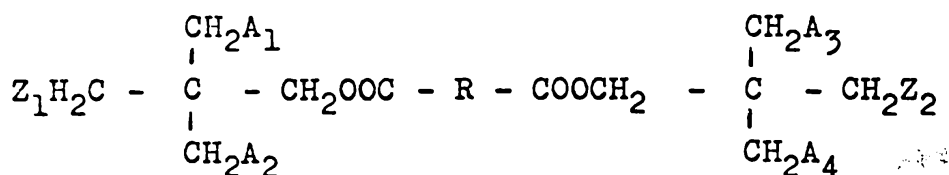
Cel mai reprezentativ domeniu în afară de polieșteri, în care s-au afirmat compuşii neopentilici este însă cel al lubrifianților sintetici /69,71,177,178,179,180,181,182,183/.

Odată cu dezvoltarea mașinilor moderne de zbor care operează în condiții extreme de temperatură, la mii de metri altitudine, cu viteze mari, chiar în domeniul supersonic, a devenit o necesitate elaborarea unor noi fluide lubrifiante și hidraulice, deoarece uleiurile minerale tradiționale - chiar și aditivat - nu mai răspundeau la cerințele impuse. În general uleiurile minerale care aveau o vîscozitate satisfăcătoare la temperaturi joase, aveau un punct de inflamabilitate scăzut iar vîscozitatea la temperaturi mari era cu totul insuficientă pentru a mai face lubrifiere - pe cînd cele care aveau proprie-

tăți satisfăcătoare la temperaturi înalte, erau prea vâscoase la temperaturi joase. Deasemenea uleiurile minerale dau în exploatare depuneri foarte jenante.

Cerințele impuse lubrifianților pentru turbine și aparate moderne de zbor, sînt foarte severe. O serie de esteri cu structură neopentilică îndeplinesc aceste condiții. Unii dintre ei s-au dovedit totodată și buni plastifianți /70,71/.

Produsele în cauză sînt în general esteri de neoalchil dioli sau neoalchilpolioli cu diverși acizi, sau așa numiți "esteri complecși", unde pe lîngă nucleul (sau nucleele) neopentilice provenite de ex. de la NPG, există un radical diacid și două resturi de la acizii monobazici. Se redă un exemplu de formulă structurală a unui astfel de "ester complex" /69/ :



unde A_1 și A_2 sînt identici sau diferiți, reprezentînd :

- H sau
- grupe alchilice cu 1 pînă la 4 atomi de carbon
- Cl, Br
- radical alcoxi cu 1 pînă la 5 atomi de carbon

A_3 și A_4 sînt și ei identici sau diferiți, avînd aceeași semnificație ca și A_1 cu A_2

R este radicalul unui diacid alifatic cu 2 la 36 atomi de carbon sau acid dicarboxilic aromatic

Z_1 și Z_2 sînt identici sau diferiți și reprezintă radicalul unui acid alifatic saturat, conținînd 2 la 22 atomi de carbon, ori un radical aromatic mononuclear.

Reactanții care se propun sau se folosesc la obținerea lubrifianților sintetici de acest tip, pot fi următorii /69,71, 177,178,179,180,181,182/ :

a) Dialchildioli și -polioli :

neopentilglicol, 2-etil-2-butil-1,3-propanđiol, 2,2-bis(chlorometil)-1,3-propanđiol, 2,2-bis(etoximetil)-1,3-propanđiol, 1,1,1-trimetiloletan, 1,1,1-trimetilolpropan, 2,2,4-trimetilol-1,5-pentandiol, pentaeritrită, etc.

b) Diacizii :

- acid oxalic, adipic, suberic, azelaic, sebacic, etc

- acid ftalic, tereftalic, izoftalic, naftalin 1,5-dicarboxilic, etc.

c) Acizi monocarboxilici :

- acid butiric, valerianic, caproic, caprilic, 2-etilhexanoic, pelargonic, lauric, palmitic, stearic, arahidic, behenic, etc
- acid benzoic, toluic, etc.

d) Neoalchilacizii :

- 2,2-dimetilpropanoic, 2,2-dimetilbutanoic, 2,2-dimetilpentanoic, 2,2-dimetilhexanoic, 2,2-dimetiloctanoic, etc.

În lubrifiantii sintetici neopentilici se adaugă de asemenea antioxidanți (ca tiofosfați alifatici, amine secundare : fenilnaftilamina, dialchilfenilamina, fenotiazina, etc), agenți anticorozivi (benzotiazonă, uneori cupru metalic), agenți de îmbunătățirea vîscozității (acrilati, metacrilati, fumarati, etc). Obișnuit aceste adausuri se fac după sinteză.

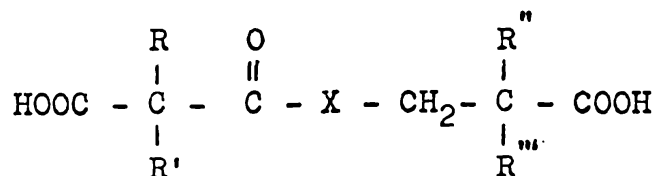
Sinteza are loc în condiții uzuale de esterificare, adăugînd reactanții toți de la început sau pe rînd, obișnuit la temperaturi mai ridicate (130-220°C), în prezența sau absență de catalizatori (acizi sau compuși organo-metalici), cu sau fără participare de antrenant pentru îndepărtarea apei de reacție.

Produsul esterificării poate fi purificat prin procedee convenționale ca : neutralizare alcalină, spălări cu apă, devolatilizare sub vid, decolorare, filtrare, etc.

Produsele obținute au fost supuse unor teste severe, dovedind excelente proprietăți la temperaturi joase cît și la temperaturi ridicate (de ex. test de stabilitate englez D.Eng. RD 2487 la 280°C sau 12 ore la 150°C), proprietăți necorozive (testul "Rolls Royce" de expunere a metalelor 192 ore acțiunii produselor la 150°C) și stabilitate la hidroliză (testul de fier bere 96 ore : sub 0,1% hidroliză).

Chiar și proprietățile lubrifiante a unor uleiuri cu proprietăți superioare, cum sînt cele siliconice, sînt îmbunătățite prin adiția a 5-75% esteri de neoalchilglicoli cu acizi carboxilici liniari /183/.

Au apărut și brevete în care componentul neoalchilic din lubrifiant resp. plastifiant este un diacid, de exemplu de forma /184/ :



unde R, R', R'' și R''' sînt radicali alchilici identici sau diferiți cu 1 pînă la 6 atomi de carbon ;

X este O sau NH.

Autorul descrie esterificarea în cataliză acidă cu 2-etil-hexanol, ciclohexanmetanol, etc, cu antrenant (toluen).

Esterii au rezistență mare termică și la hidroliză, sînt compatibili cu esteri și eteri de celuloză cît și cu polichlorura de vinil. Se recomandă ca plastifianți, lubrifianți și lichide hidraulice.

Derivați ai acidului dimetilmalonic au fost citați și în legătură cu poliamidele. Se indică obținerea unor tipuri de nylon, plecînd de la produse de condensare ai hexametilendiaminei cu ADM /204/, cît și prepararea unor plastice celulare dure prin încălzirea de nylon 66, nylon 6 sau nylon 12 cu diesteri dialchilmalonic de tipul R'R''C(COOR)₂ la 200-240°C /205/.

În polimerizarea la presiune înaltă a stirenului, metacrilatului de metil și acetatului de vinil, a fost studiată și acțiunea derivatului peroxidic ADM - acidul peroxidimetilmalonic /206/.

4.2. TEMA PROGRAM: SERIA DIESTERILOR NEOPENTILICI DIRECTA SI INVERSA

În producția mondială plastifianții diesteri ponderează cu mult față de celelalte categorii de produse care mai prezintă proprietăți de plastifiere.

Iar între diesteri, marea majoritate este formată din compușii di- sau poliacizilor cu alcooli monofuncționali. Astfel esterii acidului ftalic ocupă 60-70% din producția de plastifianți /138/ (la noi pînă la 85%). Se produc de asemenea în cantități mari și alți diesteri ai unor acizi dicarboxilici, ca de ex. adipați, sebacați, azelați, etc, sau esteri ai poliacizilor ca de ex. fosfați, citrați, tartrați, etc.

C pondere cu totul nesemnificativă o au diesterii proveniți din di- sau polioli, esterificați cu acizi monofuncțio-

nali. Intre esterii glicolilor sau polioliilor, mai cunoscuți sînt /3,4,8/ :

- Benzoații, de ex: dibenzoat de dietilenglicol, -de propilenglicol, -de polietilenglicol, etc.
- Acetații-, proprionații- și butiratii de glicerină
- Caprilații-, 2-etil-hexanoați de trietilenglicol sau polietilenglicol
- Oleații de glicerină și dietilenglicol
- Abietații de -etilenglicol, -dietilenglicol, -trietilen-glicol.

Lucrările de specialitate /4,8,278,etc/ subliniază că diesterii glicolilor cu acizi monocarboxilici au proprietăți de plastifiere mai reduse și deci utilizare mai limitată decît diesterii acizilor dicarboxilici cu monoalcooli.

Așadar orientarea grupelor carboxilice joacă un anumit rol în acțiunea de plastifiere exercitată de diester.

În acest context am propus ca terminologie - care să ușureze prezentarea problemelor - denumirea de "serie directă" pentru diesterii care au un diacid central legat de două molecule de monoalcool și de "serie inversă" pentru diesterii avînd un diol central esterificat cu două molecule de monoacid /199/.

Există foarte puține studii sistematice în literatura accesibilă, care se ocupă de compararea efectelor de plastifiere, de gradarea realizării condițiilor impuse plastifianților, pentru diversele serii directe și inverse de diesteri cu structură similară.

Van VEERSEN și MEULENBERG au efectuat studii de acest gen pentru cîțiva diesteri alifatici liniari, direcți și inverși în compounduri de PVC. Ei au ajuns la concluzii interesante în ceea ce privește raportul dintre atomii de carbon alifatici (nepolari) și atomii de carbon din grupele funcționale esterice (polari), definit ca raport A_p/P_o .

În conceptul inițial /65,279/ acest raport a fost considerat ca determinant pentru proprietățile de plastifiere ale substanței, fără a se examina cu amănunțime influențele altor elemente caracteristice ale moleculei (ex.distanța între grupele esterice, poziția acestora, prezența altor grupe, etc).

În scurt timp această ipoteză a trebuit să fie corectată. Chiar autorii ei, au introdus /270/ criterii noi de decelare a influenței altor elemente de structură a moleculei substanței

plastifiante. Astfel au introdus prin coeficientul X, influența distanței dintre grupele esterice polare. Ei au constatat că la mărirea distanței dintre grupele esterice (pentru un raport constant A_p/P_o) are loc o îmbunătățire a proprietăților de solvatare și a compatibilității pentru PVC, cât și o mărire a eficienței de plastifiere.

La inversarea poziției grupelor esterice - deci la seria inversă de plastifianți - pentru același raport A_p/P_o și același coeficient X (distanță egală între grupele polare), au constatat o descreștere a puterii de solvatare pentru PVC, o reducere a compatibilității și eficienței.

I.NANU, VIRGINIA BOBOESCU și colab./286,287,288/ au studiat influența inversării grupelor esterice în diesteri având grupe fenol-eterice cu nucleu de bisfenol (dian) de tipul derivaților acidului pp'-difenilolpropan-diacetic (acid D.D., acid dian-diacetic) pentru seria directă și de tipul diesterilor 2,2bis p-(β -hidroxietoxi)fenil propanului (denumit "dian-diol") pentru seria inversă. Si în lucrările citate se desprinde concluzia că simpla aplicare a raportului A_p/P_o nu reprezintă decât un instrument orientativ cu valoare limitată și probabil pentru o serie dată.

Autorii constată că în seria directă, cu nucleu bisfenolic, diacidul conferă proprietăți de plastifiere mai bune esterilor săi decât le conferă diolul esterilor corespunzători inversi.

Totuși studiile enumerate mai sus nu au epuizat nici pe departe tematica influenței structurii în cazul seriilor directe și inverse, la diversele familii de diesteri.

Atât cerințele practice de diversificare a plastifianților, cât și cele teoretice : de a se pătrunde mai profund în mecanismele intime ale plastifierii, de a decela influența structurilor asupra proprietăților de plastifiere - impun ca o necesitate studierea acestor proprietăți pe bază de modele de substanțe. Inafară de condiția de a putea realiza aceste modele la nivel de laborator, un deziderat important ar fi posibilitatea de a le realiza în viitor în practică, în cazul în care studiile comparative le confirmă utilitatea în exploatare.

Un astfel de câmp pare a-l deschide studiul pe modelul diesterilor neopentilici a proprietăților de plastifiere, compa-

rînd o serie directă cu una inversă, care deși nu au chiar aceeași distanță între grupele esterice, făcînd parte din aceeași familie, pot să dea informații valoroase asupra comportării ca plastifiant.

În capitolul 4.1. s-a făcut o prezentare și caracterizare generală a structurii neopentilice, a reprezentanților mai însemnați cu utilizările lor în diverse domenii, constatîndu-se că principalul domeniu de aplicație este cel al poliesterilor, cu diverse destinații, cît și cel al lubrifianților sintetici.

Surprinzător de puțin s-au studiat diesterii substanțelor de bază cu structură neopentilică, adică diesterii neopentilglicolului și al acidului dimetilmalonic. Numai izolat apare cîte o informație despre utilizarea de ex.a neopentilglicol-dinonanoatului ca adaus la uleiuri siliconice lubrifiante /183/.

Pe baza caracteristicilor generale de plastifiere pe care le conferă grupele esterice, pe baza informațiilor furnizate de datele privind caracteristicile favorabile ale compușilor cu structură neopentilică în domeniul plastifiantilor polimerice este de așteptat ca diesterii neopentilici, atît din seria directă, adică derivații acidului dimetilmalonic, cît și seria inversă, adică derivații neopentilglicolului, să prezinte proprietăți de plastifiere. Care este gradarea acestor proprietăți, este obiectivul fundamental al acestei lucrări.

În scopul atingerii obiectivului de bază, lucrarea și-a propus rezolvarea unor probleme intermediare, fără de care de altfel nu se putea atinge obiectivul final.

O primă problemă se punea de la început, în privința componentului de bază pentru seria directă de diesteri, deoarece acidul dimetilmalonic este un produs încă neuzual, elaborat în laboratoarele a foarte puține firme din lume, cu scopuri de cercetare. Trebuia rezolvată sinteza acestui produs în cantitate suficientă, pentru a asigura obținerea cantităților de diesteri ale seriei directe.

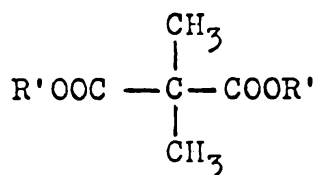
Un alt deziderat al lucrării era elaborarea tehnologiei și condițiilor de sinteză de laborator pentru obținerea diesterilor acidului dimetilmalonic (ADM) cu alcooli alifatici monobazici liniari și ramificați, cu numărul propus de 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă.

Dezideratul următor era stabilirea - ca mai sus - a

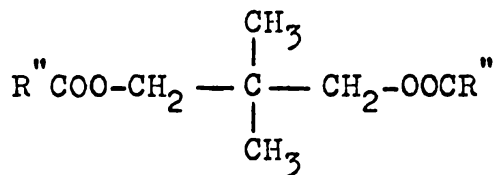
condițiilor de sinteză pentru seria inversă, adică diesterii neopentilglicolului (NPG) cu acizi monocarboxilici alifatici liniari și ramificați, cu numărul propus de 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă.

Adică s-a urmărit obținerea următoarelor modele de bază:

Diesteri ADM



Diesteri NPG



unde R' = radical alchilic liniar sau ramificat cu 4 - 12 atomi de carbon, provenit dintr-un alcool monohidroxilic alifatic corespunzător,

și R''COO= rest acid, provenit dintr-un acid monocarboxilic alifatic, liniar sau ramificat cu 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă.

Așadar în seria directă în centrul moleculei se află un diacid cu structură neopentilică, iar în seria inversă un diol neopentilic. Se observă din formulă că în primul caz carbonul cuaternar, avînd gem-dialchilii, este în poziția α față de grupa funcțională, pe cînd în al doilea, el se află în poziția β față de carboxil.

Diesterii izomeri ai celor două serii au desigur aceeași greutate moleculară.

Un obiectiv în continuare după sinteza diesterilor, era găsirea metodologiei de purificare, pentru obținerea unor produse cît mai pure și unitare.

Caracterizarea fizico-chimică a diesterilor a fost dezi-
deratul care a urmat.

Un obiectiv de bază l-a constituit evaluarea proprietăților tehnologice, deci caracterizarea ca plastifiant pentru PVC a fiecărui diester sintetizat, după metodologia descrisă în cap. 3.2., cuprinzînd teste de compatibilitate, elaborarea recepturilor de laborator, prelucrarea pe valț și presă pentru obținerea de plăci pentru decuparea epruvetelor de compound destinate evaluării proprietăților mecanice, electrice, a performanțelor la temperaturi joase, a rezistenței la agenți chimici și a comportării la diverse temperaturi. O evaluare specială s-a făcut pentru comportarea acestor diesteri în plastisoli.

În final, pe baza datelor culese, s-a căutat a face o comparare a proprietăților de plastifiere în cadrul seriilor și

între seriile de diesteri neopentilici - directă și inversă - cu scopul evidențierii unor relații structură/proprietăți.

În cazul evidențierii unor bune proprietăți de plastifiant, se propune reluarea sintezelor respective la nivel de instalație-pilot, pentru a încerca în practica industrială utilitatea diesterilor neopentilici.

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

5. OBTINEREA PLASTIFICATORILOR DIESTERI. ALEGEREA VARIANTEI DE SINTEZA

5.1. MECANISM DE REACTIE

Cele două serii de esteri cu structură neopentilică pe care am propus să le realizăm în conformitate cu tematica expusă în cap.4, au în constituția lor un nucleu neopentilic provenit fie de la diacidul ADM sau diolul NPG și câte două resturi alchilice liniare sau ramificate identice, legate de nucleu prin două grupe esterice.

Sinteza acestora s-a propus a se realiza prin esterificarea directă a diacidului resp.glicolului cu monoalcooli resp. monoacizi.

În vederea elaborării condițiilor de sinteză, se examinează în continuare câteva aspecte teoretice legate de procesul esterificării /185,186,187,188,189/.

Se știe că esterificările sînt reacții de echilibru

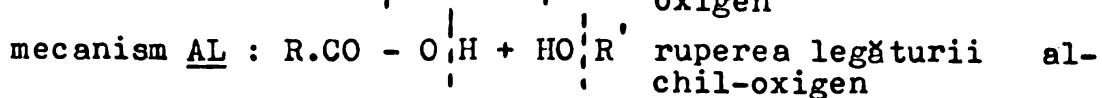
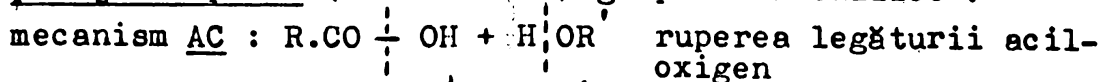


Printr-un exces de acid sau de alcool se poate deplasa echilibrul în favoarea formării esterului. O esterificare completă are loc doar dacă apa de reacție formată sau esterul se îndepărtează continuu din sistem.

DAY și INCOLD au adus în 1941 o primă privire de ansamblu asupra reacțiilor de esterificare și de hidroliză a estereilor. Ei au clasificat reacțiile grupei carboxil după următoarele criterii :

- a) natura reactantului, înțelegînd că pot avea loc asupra acidului resp. derivatului său funcțional (D) sau asupra formelor lor protonate (A). Esterificarea este cunoscută nu numai în cataliză acidă (A), unitatea reactivă fiind grupa carboxilică protonată RCOOH_2^+ .

b) poziția ruperii (heterolizei) grupei carboxilice :



Deci în primul caz se poate vorbi de o substituție nucleofilă (-OH prin -OR') la un atom de carbon carbonilic, iar în al doilea caz de o substituție nucleofilă (R.COO- prin HO-) la un atom de carbon alchilic.

c) cinetica de reacție poate fi bimoleculară (2) sau monomoleculară (1).

Se pot distinge deci teoretic 8 mecanisme de reacție pentru reacții de esterificare (sau hidroliză) B_{AC}^2 , A_{AC}^2 , B_{AC}^1 , A_{AC}^1 , B_{AL}^2 , A_{AL}^2 , B_{AL}^1 , A_{AL}^1 . Dintre acestea, trei mecanisme au fost practic întâlnite la esterificare :

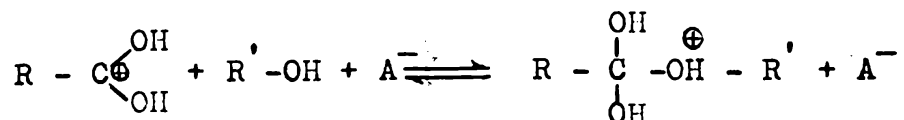
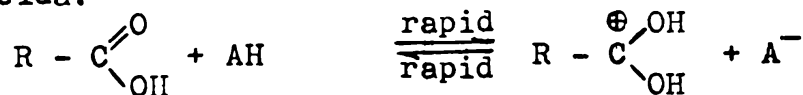
A_{AC}^2 - este mecanismul majorității esterificărilor normale

A_{AC}^1 - este un mecanism rar, al unor esterificări în acizi foarte concentrați

A_{AL}^1 - este mecanismul esterificării unor alcooli terțiari sau chiar secundari, care dau un ion de carboniu stabil.

Deoarece după structura reactanților, mediu și natura catalizatorului, esterificările propuse se încadrează în mecanismul A_{AC}^2 , în continuare se vor prezenta câteva detalii privind acest mecanism :

INGOLD dă următoarea schemă completă pentru reacție în cataliză acidă:



O concepție mai veche privind protonarea alcoolului și reacția acestuia cu acidul /189-193/ este actualmente complet

depășită și infirmată de datele experimentale.

Cum în mod obișnuit atacul nucleofil al alcoolului este etapa lentă, reacția este determinată de efectele electronice și sterice ale radicalului din acidul carboxilic. Radicalii donori de electroni, de tipul radicalilor alchilici defavorizează reacția, mărirind densitatea de electroni la atomul de carbon carboxilic.

Radicalii voluminoși defavorizează de asemenea reacția atât prin apariția unei tensiuni frontale ("frontal strain"), cât și printr-o tensiune de spate ("back strain"). Cea de a doua se datorește micșorării unghiurilor de trecere de la hibridizarea sp^2 a atomului de carbon central din acidul carboxilic în hibridizarea sp^3 a intermediarului tetraedric /186/. Efectul de împiedicare sterică devine și mai pronunțat în cazul existenței unor ramificări în poziția α sau β față de grupa carboxilică (așa cum este cazul în situația noastră).

În general în cazul derivaților acizilor alifatici, pe măsură ce crește volumul substituenților din poziția α , pe aceeași măsură crește energia de activare necesară, efectul global fiind micșorarea vitezei de reacție /194/.

În cazul formării diesterilor, mecanismul va cunoaște mai multe stadii datorită faptului că acidul protonat va da desigur în prima etapă un monoester, care va fi :

- un monoester acid în cazul reacției ADM cu monoalcooli
- un monoester hidroxilic în cazul reacției NPG cu monoacizi

În etapele următoare - trecând probabil prin noi faze de protonare, eliminare de apă, etc - monoesterul va da diesterul într-o reacție catalizată în mediu acid.

Date mai complete privind mecanismul reacțiilor de esterificare a acizilor dicarboxilici cu monoalcooli sau a diolilor cu acizi monocarboxilici, nu au fost găsite în literatura cercetată. Nu sîntem în măsură în consecință de a da detalii despre aceste mecanisme.

Pe baza considerațiilor teoretice expuse mai sus, se adoptă o esterificare prin reacție directă diacid, resp. diol, cu monoalcooli, resp. monoacizi, în cataliză acidă.

5.2. CONSIDERATIUNI ASUPRA CINETICII ESTERIFICARII SI CONSECINTE PENTRU TEMATICA PROPUA

Din punct de vedere istoric esterificarea și hidroliza au fost între primele procese la care s-a studiat cinetica /185 186/.

Încă din 1895 GOLDSCHMIDT stabilește că esterificarea acizilor carboxilici în cataliză acidă cu alcooli are o cinetică de ordinul 2, viteza fiind proporțională cu produsul concentrațiilor /AH/ . /R.COOH/.

Au fost studiate apoi foarte multe reacții de esterificare cât și influența structurii alcoolilor și acizilor asupra vitezei de esterificare. Această e funcție de structură și citeva concluzii de bază ar fi următoarele /187/ :

- alcoolii primari se esterifică mai rapid decât cei secundari, iar aceștia au o viteză de esterificare mai mare decât cei terțiari;
- în cadrul aceleiași serii omoloage de alcooli, viteza poate scădea în general odată cu creșterea masei moleculare. Dar aceasta nu e o regulă certă ;
- la acizi, se esterifică mai rapid cei liniari în comparație cu cei ramificați. Îndeosebi ramificările în poziția α față de grupa carboxilică duc la o scădere a vitezei de reacție ;
- acizii aromatici (ex.acid benzoic) se esterifică mai lent.

Un rol esențial în creșterea vitezei de esterificare o are cataliza. Cea mai studiată cataliză - și totodată cea mai larg aplicată industrial - este cataliza electrophilă prin acizii tari /188/. S-a arătat în capitolul precedent, că aceștia sînt furnizorii de protoni pentru protonarea oxigenului carboxilic, complexul format fiind intermediarul activ care reacționează cu agentul nucleofil. Transferul de proton este practic instantaneu.

Pentru desfășurarea substituțiilor nucleofile, ca și în cazul protonării, BENDER /195/ a arătat că bazicitatea agentului nucleofil are o influență hotărîtoare.

Trebuie menționate aici și lucrările școlii chineze de cinetică în frunte cu AU-CHING-TANG /197,198/ asupra poliesterificării. Diesterificarea putînd fi privită ca un caz particular - extrema de jos a unei poliesterificări - corelația cinetică stabilită de ei, își va păstra neîndoielnic valabilitatea gene-

rală, anume că viteza de reacție e direct proporțională cu concentrația ionilor de hidrogen. Dacă nu e prezent un alt acid străin, concentrația protonilor este :

$$[H^+] = K_e^{0,5} \cdot C^{0,5}$$

unde K_e = constanta de disociere

C = concentrația grupelor -COOH reactante.

Ținând cont că la diazizi, diferențele între constantele de disociere ale celor două grupe carboxilice pot influența esterificarea, au fost făcute determinări ale acestora. Din tabelul de mai jos, care prezintă pK_{a1} și pK_{a2} , rezultă că aceștia pot fi împărțiți în două grupe :

	<u>a c i d u l</u>	pK_{a1}	pK_{a2}
Grupa 1	maleic	1,92	6,23
	ftalic	2,95	5,41
	fumaric	3,02	4,38
	dimetilmalonic	3,01	5,68 /220/
Grupa 2	succinic	4,21	5,64
	adipic	4,41	5,28
	sebacic	4,57	5,52

La prima grupă constantele de disociere ale primei trepte (K_{a1}) sînt mari și diferența dintre constantele de disociere K_{a1} și K_{a2} este considerabilă. Acizii din grupa 2-a au constantele de disociere K_{a1} mai mici și diferența între constantele de disociere treapta 1-a și a 2-a nu e așa de mare ca în cazul acizilor din grupa 1-a.

În prima categorie de acizi, influența uneia dintre grupele carboxilice - datorită efectului ei atrăgător de electroni - asupra celeilalte este considerabilă. Aceasta face să crească aciditatea în prima treaptă de ionizare, după cum se vede mai sus, și în același timp să se mărească reactivitatea în procesele de esterificare.

În grupa a 2-a - a acizilor alifatici saturați neramificați - treptele de disociere sînt mult mai apropiate și totodată constantele sînt mai mici. Va fi utilă folosirea de la început a catalizatorilor acizi.

Interesant că ADM se încadrează în prima grupă, ceea ce duce la presupunerea că gem-dialchilii influențează reactivitatea.

Este important de reținut în urma trecerii în revistă a aspectelor de mecanism și cinetică din capitolele de mai sus

că pentru produsele cu structură neopentilică, care au ramificații alchilice în poziția α resp. β față de grupa funcțională, viteza de reacție va fi influențată defavorabil de această structură, datorită unor împiedicări sterice și efecte electronice.

5.3. CONSIDERATIUNI PRIVIND PROCEDEELE DE SINTEZA A DIESTERILOR PENTRU ALEGEREA VARIANTEI OPTIME

La esterificările executate în cataliză acidă, apa sau esterul se îndepărtează tehnic în mod obișnuit prin distilare din sistemul în echilibru. În general se disting următoarele posibilități /187/, care determină tehnologia și aparatura adecvată :

- Esterul fierbe mai jos decât apa. Deoarece diesterii plastifianți sînt produse mai greu volatile, nu se întîlnesc astfel de situații.
- Esterul distilă împreună cu apa, de regulă ca amestec azeotrop. Nici această situație, practic nu e întîlnită la diesterii plastifianți, mai greu volatili.
- Alcoolul formează cu apa un amestec azeotrop care pleacă din sistem. Acesta după condensare formează două faze, stratul organic putînd fi reintrodus după separare în amestecul de reacție. Această situație se întîlnește frecvent, la majoritatea diesterilor plastifianți.
- La unii alcooli, îndeosebi cu unul pînă la patru atomi de carbon sau la alții care nu dau azeotropi favorabili - se utilizează adausul antrenant ajutător, cu rolul de a îndepărta apa din sistem prin distilare azeotropă. Antrenanți uzuali sînt benzenul, toluenul, xilenul, ciclohexanul, tetraclorura de carbon sau fracțiuni de hidrocarburi aromatice. Dezavantajul procedurii este impurificarea esterului cu acești antrenanți.
- La alcoolii cu puncte de fierbere înalte, apa de esterificare poate fi îndepărtată și prin antrenare cu abur sau cu gaze inerte.
- La produse cu puncte de fierbere înalte, de multe ori se folosește tehnica vidului pentru îndepărtarea apei și apoi a restului de componente mai volatile din sistem.

Procedeele arătate mai înainte se practică în general discontinuu. Există însă procedee continue de obținere a plastifianților diesteri, ca de ex. pentru dioctilftalat /289,290,291/

Deoarece foarte multe din materiile prime pentru obținerea diesterilor plastifianți sînt produse solide, se pot distinge două metode privind conducerea diesterificării :

- a) în topitură, care este procedeul cel mai răspîndit industrial. Faza de reacție omogenă se crează prin aducerea în stare topită a componentilor solizi. Dacă unii din reactanți sînt lichizi, ei constituie un mediu inițial de dispersie, care împreună cu agitarea favorizează topirea mai rapidă a celuilalt/celorlalți reactanți. Diesterificarea în topitură se conduce obișnuit în două faze. Prima - în care se îndepărtează majoritatea apei - se conduce la presiunea atmosferică ; a doua - sub vid. Faza de vid la rîndul ei se poate etapiza în mai multe trepte de vidare, de la vid mai moderat la vid avansat.
- b) în soluție, comportă adăugarea în sistem a unui solvent inert, în care reactanții să fie solubili. Procedeul are o serie de dezavantaje economice, determinînd folosirea lui pe scară restrînsă.

Pe baza analizei de mai sus, pentru diesterificările din program, se va folosi procedeul discontinuu, în topitură, cu îndepărtarea apei de reacție cu sau fără antrenant, resp. prin tehnica vidului.

5.4. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ ESTERIFICAREA, CU IMPLICATII ASUPRA PROCEDEULUI ALES

5.4.1. NATURA REACTANTILOR SI RAPORTUL LOR MOLAR

În cap.5.2. s-a fost evidențiate unele aspecte ale influenței naturii și structurii reactanților asupra vitezei de esterificare. De mai mare interes pentru stabilirea condițiilor proprii de sinteză este raportul molar al reactanților.

În practica industrială se întîlnește atât tehnica utilizării excesului de componentă acidă cît și aceea a utilizării excesului de componentă hidroxilică. De regulă, la plastifianți se preferă esterificarea în exces de componentă alcoolică. Considerentele care pledează pentru această variantă s-ar

putea rezuma astfel :

- excesul de componentă alcoolică deplasează favorabil echilibrul reacției spre formare de esteri,
- în mod obișnuit, alcoolii fiind produse mai volatile decât acizii folosiți, se pot îndepărta mai ușor din sistem la sfârșitul reacției,
- unii compuși hidroxilici formând azeotropi cu apa sînt folosiți în prima fază ca antrenanți pentru îndepărtarea acesteia din sistem,
- un exces de produse hidroxilice este mult mai menajant pentru utilaj decât un exces acid, care ar coroda instalația,
- un exces de componentă alcoolică permite obținerea unor indici de aciditate corespunzători, fără condiții severe de neutralizare (care implică riscul unor saponificări sau/și emulsionări).

Se lucrează cu excese molare de reactanți hidroxilici de pînă la 100-150%, totuși cele mai uzuale sînt excesele de 10-50%. Cu cît excesul alcoolic e mai mare, panta curbei reprezentînd descreșterea indicelui de aciditate a mediului de reacție funcție de timp, este mai abruptă, conversia finală se atinge mai repede. Condiția rămîne desigur îndepărtarea apei din sistem.

La esterificările care se execută cu ajutorul antrenanților, cantitatea adăugată trebuie să fie suficientă pentru ca - compensînd pierderile prin evaporare, acumulările din răcitoare, separatoare, etc - să asigure îndepărtarea practic totală a apei de reacție din sistem.

În cadrul esterificărilor pentru obținerea plastifiantilor nu pot fi stabilite reguli precise, de valabilitate generală, pentru alcătuirea recepturilor, deoarece desfășurarea reacției depinde mult de natura reactanților. Rămîne la îndemîna cercetătorului și a tehnologului să stabilească - după verificări repetate - o compoziție de reacție adecvată.

În final mai trebuie amintit că este esențial pentru obținerea unor esteri cu rol de plastifiant, să se lucreze cu materii prime cît mai pure. Prezența impurităților în materiile prime, determină o desfășurare greoaie a reacției și duce la obținerea de produse de culoare închisă.

5.4.2. CATALIZATORI

Temperatura de reacție poate fi scăzută și viteza de reacție mărită sensibil, dacă se utilizează catalizatori de esterificare.

Un dezavantaj net al sintezei cu catalizatori este de regulă necesitatea neutralizării sau îndepărtării lor din produs, după efectuarea reacției, deoarece prezența lor în continuare e dăunătoare atât la păstrarea cât și la prelucrarea în compoundinguri a plastifiantului. Mai ales în prezența umidității și a oxigenului, urmele de catalizator vor putea stimula reacții de hidroliză sau degradări oxidative. Purificările produsului de urmele de catalizator sînt în general procedee laborioase, legate de pierderi de material și duc la mărirea consumurilor specifice. Totuși aceste dezavantaje sînt în cele mai multe cazuri compensate de avantajele micșorării duratei de esterificare în prezența catalizatorilor.

Cei mai importanți catalizatori de esterificare sînt acizii. În primul rînd se utilizează acid sulfuric. El e un catalizator deosebit de eficient dar are dezavantajul de a provoca (mai ales la condiții severe de esterificare) reacții secundare nedorite, colorări ale produselor, deshidratări cu formare de produse nesaturate, etc. Astfel în ultimele decenii o pondere tot mai mare au primit-o acizii arilsulfonici, cum ar fi acidul p-toluen-sulfonic, acidul benzen-sulfonic, acizii cloruril-sulfonici, inclusiv clorurile lor acide.

Radicalii acizi pot fi fixați și pe suport, cum se întîmplă în cazul schimbătorilor de ioni acizi /200/.

O altă categorie de substanțe a căror utilizare s-a răspîndit mult în cataliza esterificărilor sînt acizii Lewis /201/. Tot aici trebuie amintite metalele și sărurile metalice ca de ex. zinc, staniu, clorura de zinc, clorura stanoasă, alte săruri de staniu (inclusiv ale acizilor organici ex. ftalat de staniu, oxalat de staniu), acetat de zinc, stearat de aluminiu etc.

În ultimii 10 ani au apărut o serie de brevete cu compuși organo-metalici, a căror utilizare s-a răspîndit și în esterificările industriale. Ponderează în deosebi compuși de titan ca tetrabutoxiditan, tetraizopropiltitan, alți alchil-titan, dar și compuși de staniu ca dibutiloxid de staniu, dibu-

tildilaurat de staniu, etc. Avantajul utilizării catalizatorilor organo-metalici este posibilitatea evitării unor operații de purificare ca neutralizarea, spălarea, etc.

Bune rezultate la obținerea plastifianților din seria esterilor ftalici s-au obținut cu hidroxizi amfoteri ai metalelor din grupa I - IV ai sistemului periodic, îndeosebi aluminării, formați dintr-un amestec de hidroxid de aluminiu cu hidroxid de sodiu /202/.

Se mai poate utiliza în esterificare tehnica absorbantilor de apă, care leagă chimic sau adsorbativ apa de reacție formată. Preparativ s-au folosit carbura de calciu, oxidul de calciu, sulfatul de calciu, de magneziu sau cupru, etc. Industrial s-au folosit bauxite activate peste care au fost trecute amestecurile de esterificare în stare gazoasă sau lichidă.

5.4.3. TEMPERATURA

Fiind un proces endoterm, esterificarea necesită deseori un considerabil aport de căldură, viteza de reacție devenind satisfăcătoare doar la temperaturi mai ridicate. Catalizatorii permit o oarecare coborâre a temperaturilor de regim.

Cum diesterii plastifianți au în mod obișnuit unul din reactanți solid - regimul termic se prezintă ca o curbă treptat ascendentă în prima fază, pînă la topirea reactanților și eliminarea majorității apei de reacție - apoi se menține staționar pînă la eliminarea totală a apei, ca în final să se treacă la răcirea produsului, în vederea descărcării lui sau a prelucrării ulterioare.

Se observă în procedeele mai recente, tendința de a lucra la temperaturi mai înalte (chiar pînă la 200 - 230°C), obținînd în timp scurt conversii ridicate.

Fiind nevoie de astfel de temperaturi, trebuie asigurate sisteme de încălzire eficiente, deoarece folosirea aburului de mare presiune, supraîncălzit, devine deja dificilă. Se folosesc sisteme de încălzire cu agent termic sau electrice. La astfel de temperaturi înalte, condițiile de izolare a mediului de reacție față de oxigenul atmosferic trebuie să fie deosebit de sigure, pentru a împiedica reacțiile de degradare termoxidative.

5.4.4. PRESIUNEA

S-a arătat în cap.5.3. că esterificarea în topitură se conduce obișnuit în două faze : la presiune atmosferică (de fapt ușoară suprapresiune) și sub vid.

Trebuie menționat că datorită faptului că atât materiile prime, cât mai ales diesterii plastifianți sînt foarte sensibili față de oxigen la temperaturile de lucru, se lucrează aproape exclusiv în atmosferă de gaz inert (N_2 , CO_2) și anume din prima fază - a topirii reactanților - pînă la aplicarea vidului, cât și la sfîrșitul reacției, cînd se echilibrează presiunea. Perna de gaz inert se menține la o ușoară suprapresiune. În unele procedee se face o antrenare a apei de reacție cu gaz inert.

Faza a doua a reacției - în care se aplică vidul - poate fi uneori subdivizată și ea în două etape : prima constă în crearea treptată a unui vid grosier, ca în a doua să se mențină un vid mai avansat, pentru îndepărtarea totală a apei din sistem. În final se face echilibrarea presiunii cu gaz inert.

La esterificările cu utilizare de antrenanți, procesul decurge la presiunea atmosferică. Dar și aici în final este uzuală utilizarea vidului pentru îndepărtarea antrenantului și a excesului de alcool din sistem.

În general vidul este un parametru esențial în scurtarea timpului de reacție, îndeosebi în faza finală a esterificării, cînd viteza de reacție descrește mult și trebuie realizată îndepărtarea excesului de reactant alcoolic.

Utilizarea unui vid mai avansat duce însă la costuri de producție mărite, prin necesitatea utilizării unor pompe de vid pretențioase, costisitoare ca investiție, exploatare și întreținere.

5.4.5. TIMP DE REACȚIE

Timpii de reacție la sintezele de plastifianți diesteri variază în limite foarte largi.

Durata reacției este condiționată de natura reactanților, proporțiile dintre aceștia, prezența catalizatorilor, agitarea, regimul termic și presiunea. Se cunosc durate de la o oră la 24 ore.

Prelungirea duratei de reacție, mai ales la o temperatură mai ridicată, poate influența negativ asupra calității produsului, putând interveni degradări termoxidative.

În concluzie, trebuie ales un timp de reacție optim. În general procedeele mai noi operînd la temperaturi mai înalte, prezintă durate de esterificare mai scurte.

5.4.6. AGITAREA

Agitarea este prezentă în majoritatea procedeelor descrise, avînd o mare importanță în facilitarea dizolvării sau topirii reactanților, dar mai ales în desfășurarea reacției de esterificare.

Se pot folosi agitatoare tip paletă, turbină, etc cu turații între 100-300 t/minut, funcție de vîscozitatea mediu - lui.

5.4.7. PURIFICAREA

În capitolul 5.4.2. s-a arătat că folosirea catalizatorilor de esterificare conduce la necesitatea unor purificări a produsului finit. Deasemenea oxigenul din aer - în special la temperaturi mai ridicate - are o acțiune distructivă puternică asupra unui plastifiant nepurificat de catalizator.

Procedeele de purificare utilizate sînt diferite. Cele mai multe folosesc substanțe alcaline în cazul utilizării catalizatorilor acizi.

Ca substanțe neutralizante literatura indică hidroxidul de sodiu, soda calcinată, oxidul de calciu, etc, obișnuit în soluții apoase (de ex. NaOH 1-10 %, Na_2CO_3 pînă la 20% etc). Neutralizarea se face uzual la cald (40-80°C), sub agitare.

Neutralizarea este urmată de spălarea produsului cu apă, pentru îndepărtarea sărurilor formate. Ea se face de preferință tot la cald, putînd fi repetată de mai multe ori.

Pentru îndepărtarea apei, purificarea se continuă cu uscarea (la cald, deseori sub vid, mai rar cu săruri higroscopice, ex. Na_2SO_4).

Uscarea se cuplează în mod obișnuit cu devolatizarea - rea, în scopul îndepărtării produselor volatile constituite

din excesul de alcool care a servit la realizarea esterificării. Operația se execută în condiții industriale, fie staționar, în blaze prevăzute cu agitare, încălzire și vidare sau prin tehnica stripării pe coloane cu umplutură, unde produsul supraîncălzit se introduce pe la vîrf, realizînd prin expansiunea lui, îndepărtarea volatilelor, fenomen ce se desăvîrșește pe măsură ce coboară esterul pe coloană.

Purificarea e continuată apoi prin tratarea cu substanțe decolorante sau adsorbante, cum ar fi cărbune activ, pămînturi decolorante, etc, de preferință la cald (40-80°C).

În final se face o filtrare a produsului, de ex. folosind industrial filtre prese, etc.

În cazul utilizării catalizatorilor organo-metalici, procedeul permite evitarea unor laborioase operații de purificare, ajungînd o filtrare - cu sau fără adaus de substanțe adsorbante - a catalizatorilor utilizați.

x
x x

Pe baza considerentelor expuse, a naturii reacțanților și a concluziilor care se pot trage din cap.5.4., pentru diesterificările necesare obținerii compușilor neopentilici propuși, seria directă și inversă, s-au stabilit următoarele condiții de sinteză :

- γ - exces de componentă alcoolică, în cazul ambelor serii
- cataliză acidă cu acid sulfuric sau acid p-toluen-sulfonic
- temperatură mai ridicată
- presiune atmosferică sau utilizarea unui vid treptat
- timp de reacție cît mai scurt
- agitare eficientă
- purificare prin neutralizare, spălare, uscare-devolatilizare, decolorare și filtrare.

5.5. APARATURA DE LABORATOR SI INDUSTRIALA. CONTROLUL SINTEZEI

Aparatura de laborator folosită la sintezele diesterilor neopentilici s-a compus din următoarele părți (fig.5) :

- a) un vas de reacție din sticlă termorezistentă, cu 3 sau 4 gîturi, anume :

**INSTALAȚIE DE LABORATOR
PENTRU SINTEZE DIESTERI.**

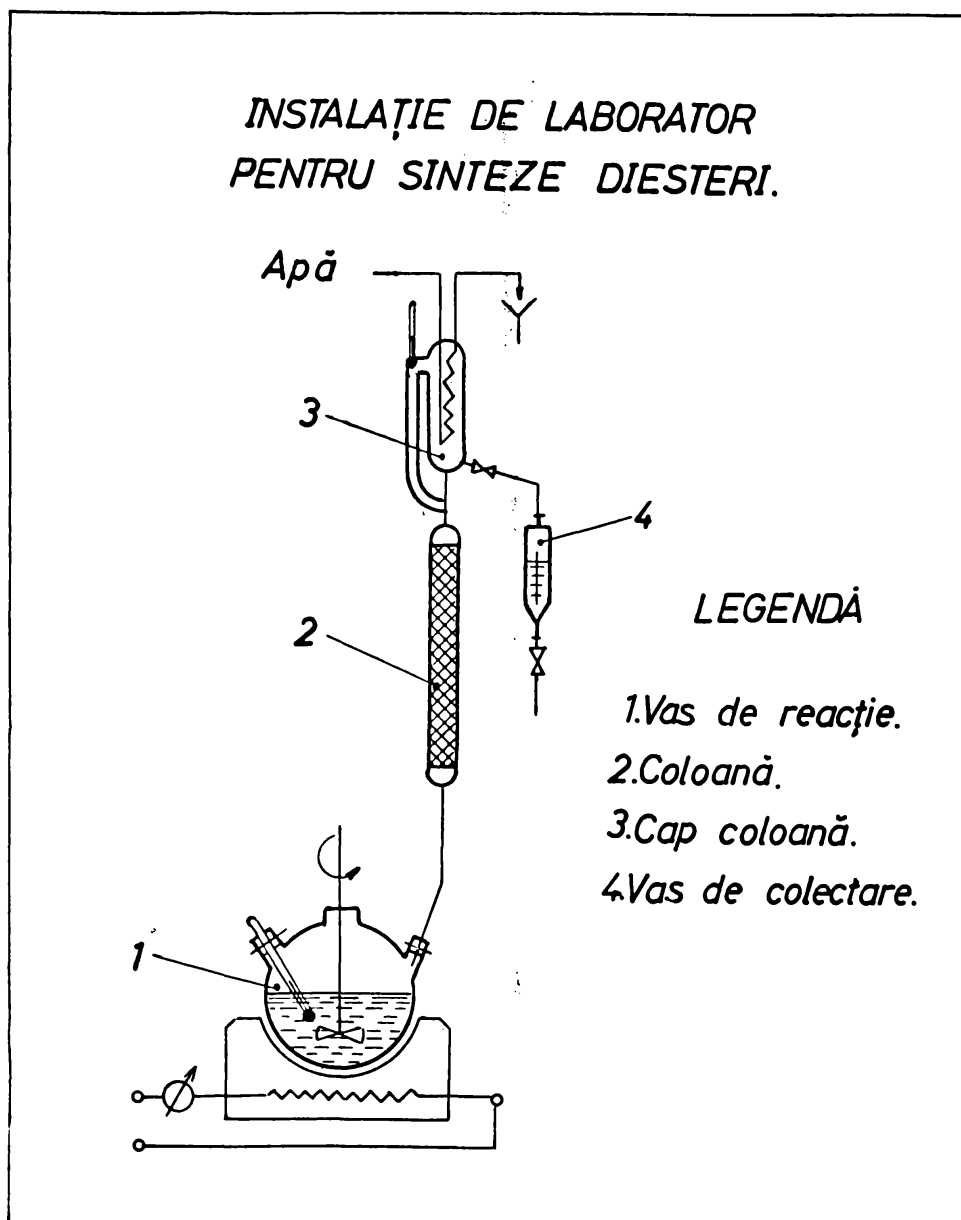


Fig. 5

- un gtuș central pentru introducerea reactanților și fixarea agitatorului
- un gtuș pentru termometru
- un gtuș pentru legătura la sistemul de răcire-separare (sau la coloană)
- un gtuș pentru cvtl. introducere a gazului inert

- b) un agitator cu turație variabilă
- c) un sistem de răcire-separare, astfel conceput încât materialul să poată distila atât la presiune atmosferică, cât și la vid
- d) vas (sau vase) de culegere a produselor secundare de reacție

- e) pompă sau trompă de vid, cu vacuometru de control
- f) baie de încălzire variabilă, cu rezistență electrică
- g) uneori se interpune o coloană de rectificare, de ex. de tip Vigreux.

Aparatura industrială sau pilot se compune din următoarele părți (fig.6) :

1. O blază de sinteză cilindrică, din oțel inoxidabil V₄A, prevăzută cu manta de încălzire cu abur (5-15 at) dar de preferință cu serpentină pentru abur (până la 25 at). Încălzirea poate fi făcută și cu un alt agent termic sau electric.

E prevăzută cu un agitator cu turația 100-250 ture/minut impeler, mai rar ancoră, dispozitiv de luare a probelor și aparatură de control (pentru temperatură, presiune, etc). Are legătură la o sursă de gaz inert. Stuțuri și gură de alimentare.

2. Uneori o coloană de rectificare cu umplutură. Material tot oțel inoxidabil. Se prevede obișnuit o posibilitate de by-passare a coloanei.

3. Un răcitor tubular, oțel inoxidabil, care condensează produsele volatile.

4. Un separator de tip florentin pentru separarea fazei organice de apa de reacție, tot oțel inoxidabil.

5. Vase colectoare pentru produse distilate, oțel inoxidabil.

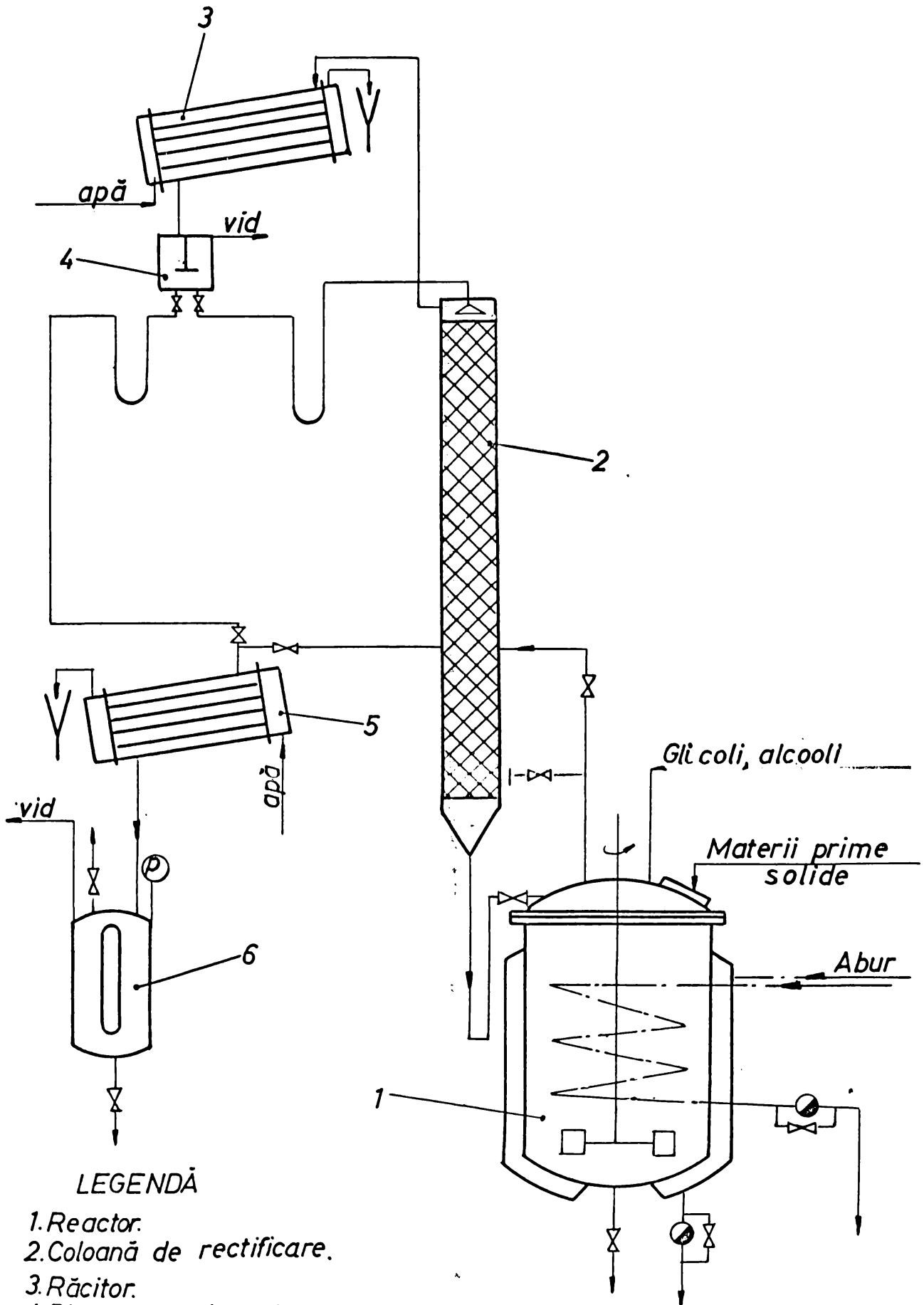
În afara acestor utilaje de bază, mai fac parte din instalație pompele de vid (obișnuit pentru două trepte : vid mai moderat și avansat). Traseul de vid e legat de vasul colector (5), răcitor (3) și blază (1). Deasemenea se mai prevăd rezervoare de materii prime și de produs finit.

Pentru prelucrările ulterioare se adaugă utilajele corespunzătoare : neutralizatoare, separatoare, instalații de devolatilizare (stripare), decoloratoare, filtre, etc.

Pentru pilotările efectuate s-a folosit o instalație de tipul descris mai sus, cu capacitatea de 50 litri.

Controlul sintezei, constă în urmărirea parametrilor procesului și analize fizico-chimice, anume :

- urmărirea temperaturii în reactor (și eventual la vârful



LEGENDĂ

- 1.Reactor.
- 2.Coloană de rectificare.
- 3.Răcitor.
- 4.Distribuitor de reflux.
- 5.Răcitor.
- 6.Vas colector.

coloanei) cu ajutorul termometrului sau termorezistenței ;

- urmărirea presiunii în instalație, îndeosebi a vidului în diferite etape, cu ajutorul manovacuumetrelor și vacuumetrelor;

- urmărirea separării apei ;

- efectuarea analizei indicelui de aciditate pe probe din masa de reacție, pentru urmărirea avansării ei ;

- controlul presiunii gazului inert ;

- controlul altor indicatori fizico-chimici (ex.indice de refracție,etc).

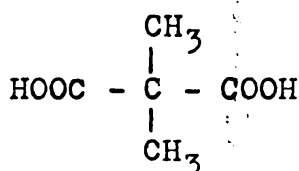
6. DIESTERII ACIDULUI DIMETIL-MALONIC (SERIA DIRECTA)

6.1. REACTANTII FOLOSITI IN OBTINEREA DIESTERILOR ADM

In cap.4.2. a fost arătat că unul din obiectivele de bază ale acestei lucrări este elaborarea unui procedeu de sinteză a diesterilor acidului dimetilmalonic (ADM) cu alcooli alifatici monohidroxilici liniari și ramificați, cu 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă. Mai jos cîteva aspecte privind reactanții.

6.1.1. PREPARAREA ADM

Acidul dimetilmalonic, $C_5H_8O_4$, $M = 132,2$



INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

deși cunoscut din 1896, este încă și azi un diacid puțin studiat și aplicat, fiind abia în ultimul deceniu citat în unele brevete, ca încercări de utilizare. Este încă un produs de laborator - al cîtorva firme mari chimice (Eastman, Wacker-Chemie), folosit în scopuri de cercetare, necomercializat, deci extrem de greu accesibil.

In "Beilstein" prima lui sinteză este descrisă ca o oxidare a neopentilglicolului cu patru moli de $KMnO_4$ în soluție apoasă /208/.

Tot cu permanganat de potasiu, sol.3% în alcool, sub $0^\circ C$, se amintește că se obține ca produs paralel din oxidarea 3,3,6,6-tetrametil-1,3-ciclohexadienei /209/.

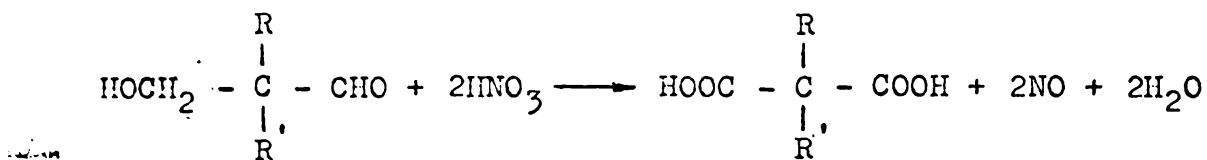
O metodă de laborator folosită frecvent pentru obținerea derivaților ramificați este alchilarea produselor de bază

cu halogenuri de alchil. Metoda este ilustrată pentru esteri dialchilmalonici în "Ullmann" /210/, folosindu-se pentru obținerea esterului dietilic al acidului dietilmalonic, alchilarea în două trepte a esterului malonic corespunzător, cu bromură de etil în absență completă de apă.

Pentru obținerea unui monoalchilderivat, autori japonezi /213/ au folosit alchilarea cu bromura de etil în mediu NH_3 lichid, în prezență de NaOH la -40°C , obținând dietilesterul acidului monoetilmalonic.

BROWER și colab./211/ au obținut dietilesterul acidului dimetilmalonic (pf.102-103^o/1 mm) cu un randament de 61% prin dubla metilare a esterului malonic respectiv cu cantități echimoleculare de etoxid de sodiu și iodură de metil în etanol la temperatura camerei. Din diesterul etilic, ei au preparat prin saponificare cu sol. NaOH 2n sub reflux timp de 4 ore acidul dimetilmalonic, cu un randament de 80%.

HALBIG și KÄUFLER /212/ au folosit pentru obținerea de acizi dialchilmalonici un procedeu de oxidare pornind de la combinații metilolice (obținute din condensarea dialchil-acetaldehidelor cu formaldehidă) :



Astfel pornind de la 2-metil-2-etil-propanol(1)-al(3) au preparat prin oxidare cu HNO_3 D=1,4 la temperatură joasă, acid metil-etil-malonic cu randament de 89% din teoretic, iar din 2,2-dietil-propanol(1)-al(3), au obținut acid dietilmalonic. Datorită limitărilor impuse de materiile prime, aceste procedee nu și-au găsit însă o aplicare industrială.

Intr-un studiu privind mecanismul de oxidare al diolilor cu acid cronic, KWA și colab./214/ au studiat din acest punct de vedere și transformarea neopentilglicolului cu agentul de oxidare amintit, fără a aborda însă o metodă preparativă.

O sinteză plecând de la dimetilacetalul a fost descrisă de JANOVSKAIA și colab./215/. Încălzind $\text{EtOCH} = \text{CMe}_2$ cu $\text{HC}(\text{OEt})_2$ cu SnCl_2 în eter etilic timp de 3 ore la 70°C , au obținut cu randament de 36% dimetil-tetraetilacetalul, forma

$(EtO)_2CH - CMe_2 - CH(OEt)_2$. Oxidând acest acetal, ei au obținut acid dimetilmalonic cu $p_t = 188,5 - 190,5^\circ C$.

În cadrul metodelor de oxidare a alcoolilor cu acid azotic este interesant de relevat și un procedeu de recuperare al diacizilor din apele mume de la oxidare, descris de NEBE și BOEHM /216/, constând în concentrarea acestora sub vid, la temperatura maximă de $70^\circ C$, pînă la evacuarea completă a vaporilor nitroși, apoi încălzirea rezidului la $100^\circ C$, uneori pînă la $200^\circ C$ și în final antrenarea cu vaporii de apă sub vid a diacidului.

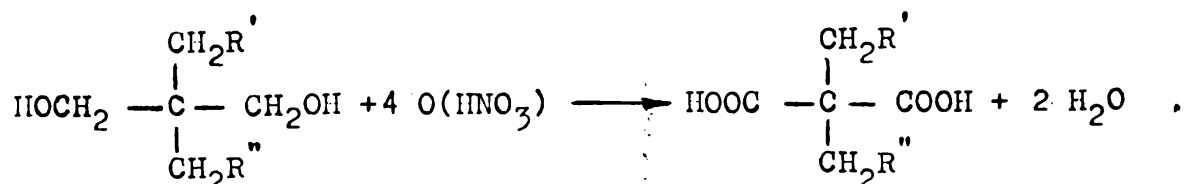
x
x x

Neputîndu-se obține cantități suficiente de acid dimetilmalonic (înafara unei mici cantități furnizate de firma Wacker AG) și negăsindu-se în literatură nici un procedeu eficient de preparare al ADM, a fost nevoie de a-l elabora singur în cadrul lucrărilor pregătitoare ale temei de bază.

În acest sens s-a propus elaborarea unui procedeu de obținere ADM, bazat pe oxidarea unei substanțe accesibile în cantități suficiente în momentul de față : neopentilglicolul. Oxidarea urma să se facă cu acid azotic, fără sau cu catalizatori, la temperatura ambiantă (datorită exotermicității oxidării), fără sau cu oxigen suplimentar, prin insuflare de aer, și prelucrare ulterioară a mediului de reacție.

Pe baza studiilor efectuate am propus spre brevetare /74/ un procedeu de obținere a acizilor dialchilmalonici.

I. Materii prime. S-a lucrat conform ecuației generale propuse :



unde R' și R'' pot fi H, Cl, Br sau o grupă alchilică cu 1 pînă la 4 atomi de carbon. S-a folosit din această serie a 2,2 dialchil-1,3propandiolilor, cel mai uzual, adică 2,2-dimetil-1,3propandiolul, denumit neopentilglicol (NPG) ca substanțe de plecare, oxidînd cu acid azotic.

Neopentilglicolul ($M = 104,2$) folosit a fost un pro -

duș tehnic, de proveniență japoneză (Chari Comp) cu următoarele caracteristici :

- Cristale de culoare alb-pur,
- Topitura - limpede, fără impurități mecanice, de culoare deschisă (max.20 Hz),
- Punct de topire 125-130°C (majoritate 129-130°C),
- Aldehide (ca hidroxipivaldehidă) max. 0,70%
- Aciditate (ca ac.acetic) max. 0,05%
- Indice de saponificare mg.KOH/g max. 0,14%
- Apă max. 1,00%

Acidul azotic folosit a fost un produs p.a., conc.67%, d=1,41.

Catalizatorii încercați au fost produse p.a.

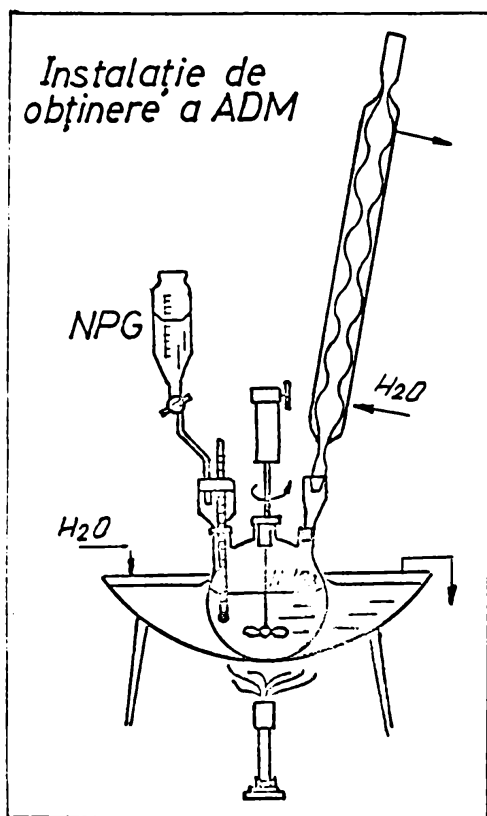


Fig.7

II. Instalația folosită (fig. 7) constă dintr-un balon rotund de 0,5-1 l cu trei resp. patru gțuri și agitator, pe care s-a montat un refrigerent ascendent cu bule, o pîlnie de picurare gradată, un termometru de 100°C și un dispozitiv de insuflare și dispersare aer în lichid. Balonul se imersează într-o baie de apă cu posibilitate de răcire și încălzire.

Filtrarea ADM s-a făcut pe pîlnie Büchner, sub vid.

III. Principiu general de lucru : În balon s-a introdus întâi acidul azotic și catalizatorul conform rețetei. S-a preparat soluția de NPG (cca 70%) prin dizolvare în apă caldă. Această soluție s-a introdus în pîlnia de picurare gradată.

S-a preîncălzit ușor acidul azotic din balon, iar la o temperatură dată s-a început picurarea soluției de NPG sub agitare (resp. și insuflare de aer). La declanșarea reacției s-a început răcirea balonului, iar spre sfîrșitul picurării s-a

revenit la încălzire pentru a ajuta desăvârșirea oxidării.

După introducerea cantității totale de NPG s-a continuat agitarea încă o perioadă pentru perfectarea reacției, menținând o încălzire ușoară.

În final balonul a fost răcit, a staționat pentru cristalizare, apoi ADM s-a filtrat pe pîlnie Büchner la vid, produsul cristalin spălîndu-se cu apă cu gheață. ADM obținut s-a uscat la aer, apoi în etuvă la 105°C. Apele mume de oxidare și apele de spălare se prelucrează prin concentrare, cristalizare, filtrare, etc, similar ca produsul de reacție.

IV. Rezultate. Observații asupra procesului.

IV.a. Într-o serie de experiențe s-a examinat efectul regimului termic asupra procesului de oxidare. S-a păstrat constant raportul NPG/HNO₃ (1:4,5), lucrînd fără catalizator și în suflare de aer, la un timp de picurare constant (2 ore) și timp de agitare ulterior constant (1 oră). Pentru o comparație mai ușoară în tabelul de mai jos (1), s-au indicat doar randamentele în ADM fără a ține cont de ADM recuperabil din apele mume și de spălare.

TABELUL 1

Nr. exp.	Raport molar NPG/HNO ₃	Timp de oxid.		Temperatura		Rand. ADM %	Caract. ADM	
		picu- rare ore	agit. ulter. ore	picu- rare °C	agit. ulter. °C		Pct. top. °C	IA mg. KOH/g
3	1:4,5	2	1	60-70	70-80	5,7	200,0	840
2	1:4,5	2	1	45-50	50-65	24,0	200,0	842
5	1:4,5	2	1	35-40	35	65,0	199,5	845
17	1:4,5	2	1	35-40	35-42	70,3	199,0	849

Cele mai bune rezultate s-au obținut lucrînd în perioada principală de oxidare în intervalul 35-40°C, iar în perioada de desăvârșire a reacției ridicînd ușor temperatura pînă la 42°C.

IV.b. S-a încercat verificarea influenței duratei de agitare ulterioară a mediului de reacție asupra randamentului în ADM, pentru a se stabili un timp optim. Comparația este redată în tabelul 2 :

TABELUL 2

Nr. exp.	Raport molar NPG/HNO ₃	Timp de oxid.		Temperatura		Rand. ADM %	Caract. ADM	
		picu- rare ore	agit. ulter. ore	picu rare °C	agit. ulter. °C		pct. top. °C	IA mg. KOH/g
5	1:4,5	2	1	35-40	35	65,0	199,5	845
6	1:4,5	2	3	35-40	35-40	51,0	200,0	850

Așadar o agitare ulterioară prelungită, nu numai că nu duce la o creștere a randamentului de ADM, ci pare a avea influențe negative asupra acestuia, prin eventuale oxidări destructive.

IV.c. În tabelul 3 se prezintă o serie de probe de oxidare, executate la diferite raporturi molare între reactanți. Acidul azotic de plecare a fost mereu de 67%, s-a variat însă raportul NPG/HNO₃ între 1:3,5-1,45. Într-una din experiențe s-a adăugat și un catalizator de oxidare (vanadat de amoniu în proporție de 0,12% față de acidul azotic). Restul parametrilor s-a menținut constant.

TABELUL 3

Nr. exp.	Rap. molar NPG/HNO ₃	Catalizator	Timp de oxidare		Temperatura		Rand. ADM %	Caract. ADM	
			picu- rare ore	agit. ulter. ore	picu rare °C	agit. ulter. °C		pct. top. °C	IA mg. KOH/g
8	1:3,5	-	2	1	35-40	35-40	30,3	197,0	765
9	1:4,0	-	2	1	35-40	35-40	37,2	198,0	850
10	1:4,0	NH ₄ VO ₃	2	1	35-40	34-39	32,4	194,5	750
5	1:4,5	-	2	1	35-40	35	65,0	199,5	845

Se remarcă o considerabilă micșorare a randamentelor la proporții molare mai mici de acid azotic. Și aspectul produselor obținute la șarja 8 și 10 a fost cu totul diferit de restul șarjelor. Pe când în mod obișnuit se obțin produse cristaline albe sau incolore, la aceste șarje s-au obținut cristale aglomerate galben-verzui, cu un miros dezagreabil. Judecând după indicii de aciditate, se poate suspecta o descompunere parțială la acid izobutiric prin decarboxilare.

IV.d. O serie de încercări au fost făcute și pentru a studia influența unor catalizatori asupra mersului oxidării

cu acid azotic, menținând constant ceilalți parametri de lucru, în limitele regimului optim :

TABELUL 4

Nr. exp.	Rap. molar NPG/HNO ₃	Catalizator		Timp de oxidare		Temperatura		Rand. ADM %	Caract. ADM	
		Tipul	%/HNO ₃	pic. agit. ore	ore	picu- rare ult. °C	agit. ult. °C		pct. top. °C	IA mg KOH/g
5	1:4,5	-	-	2	1	35-40	35	65,0	199,5	845
7	1:4,5	Co(NO ₃) ₂	0,08	2	1	35-40	35-40	54,7	200,0	842
		+ CuCO ₃	0,08	2	1	35-40	35-40	54,7	200,0	842
11	1:4,5	KBr	1,00	2	1	35-40	38-40	49,2	200,0	852
12	1:4,5	NaNO ₂	0,16	2	1	38-43	36-38	39,8	198,0	848
		Cu(NO ₂) ₂	urme	2	1	38-43	36-38	39,8	198,0	848
13	1:4,5	NaNO ₂	0,16	2	1	36-40	37-39	48,6	198,0	850
18	1:4,5	NaNO ₂	urme	2	2	35-41	35-41	63,6	190,0	843

Din examinarea rezultatelor cuprinse în tabelul 4 nu se observă o influență favorabilă a adausurilor de catalizatori de oxidare. Se pare că dimpotrivă ei favorizează o oxidare mai avansată (poate chiar la CO₂) și duc astfel la o micșorare a randamentului. Numai adausul unei cantități simbolice de nitrit de sodiu a permis aproape egalarea randamentului obținut la lucru fără catalizator.

IV.e. Insuflarea de aer care s-a încercat în câteva experimentări, pare a nu avea un aport de oxidare la temperaturile joase la care se lucrează și de aceea practic s-a renunțat la ea în procesul de bază. Aerul poate avea eventual avantajul unei reglări mai ușoare a regimului termic.

IV.f. O importanță destul de mare asupra cantității de acid dimetil-malonic obținută are și prelucrarea ulterioară a produselor de reacție.

Durata menținerii produsului de reacție, după agitare ulterioară în vederea cristalizării ADM, pare a nu avea influență asupra cantității de ADM filtrabile direct.

Este necesar ca după filtrare pe pîlnie Büchner, cristalele de ADM să fie spălate cu apă și bine uscate prin vidare; e important ca apa de spălare să fie cât mai rece (cu gheață),

pentru a evita cît mai mult dizolvarea cristalelor de ADM de pe pîlnia filtrantă.

Pentru a urmări cît mai amănunțit efectul oxidării și repartizarea ADM în fracțiunile rezultate la prelucrarea ulterioară, a fost nevoie să se pună la punct o metodă analitică de decelare a ADM în prezența acidului azotic. S-a elaborat în acest scop o metodă potențiometrică în solvenți neapoi, deoarece metodele de analiză cunoscute pentru astfel de amestecuri sînt de lungă durată, greoaie și duc deseori la rezultate insuficient de exacte.

S-a plecat de la faptul că mulți acizi bibazici, cît și amestecuri de acizi anorganici și organici, care în mediu apos prezintă doar o singură inflexiune, dau mai multe inflexiuni bine pronunțate în cazul titrării în diferiți solvenți neapoi /266,267/. Ca solvenți potriviți se pot folosi alcool metilic, metil-etil-cetonă, clorură de metilen, acetone, alcool izopropilic, etc /268/.

Pentru amestecul de acid azotic/acid dimetilmalonic am găsit adecvat un solvent compus din alcool izopropilic - apă - toluen, iar titrarea s-a făcut cu o soluție alcoolică KOH 0,5 n, folosind un titrator automat tip OP-506 al firmei Radelkis RPU, cu electrod de sticlă combinat cu electrod de referință Ag/AgCl. Ca etalon s-au folosit amestecuri de ADM din sinteze proprii și produse de firma Wacker Chemie, cu acid azotic p.a., în diferite proporții.

S-a măsurat tem în funcție de cantitatea de titrant adăugat și s-au trasat curbele de etalonare. Curbele de titrare ale etalonului prezintă trei inflexiuni bine distincte (așa cum e redat în fig.8):

- a) un salt de potențial între +380 și +170 mV, corespunzînd neutralizării HNO_3 , cu punctul de echivalență la +270 mV
- b) un salt de potențial între +120 și +40 mV, corespunzător primei trepte de neutralizare a acidului dimetilmalonic, cu punctul de echivalență +80 mV
- c) un salt de potențial între -25 și -380 mV, corespunzător celei de a doua trepte de neutralizare a ADM, cu punctul de echivalență -200 mV.

Eroarea relativă a determinării fiecărei componente

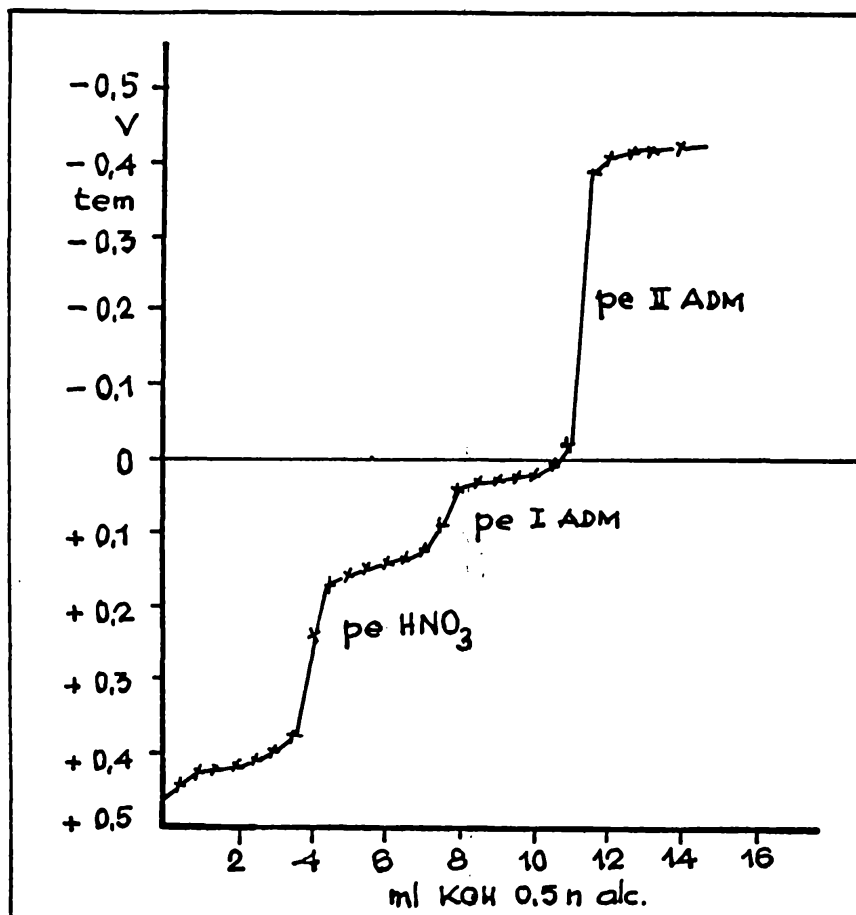


Fig.8

a amestecului a fost de $\pm 0,6\%$.

Modul de lucru pentru amestecuri necunoscute :

a) reactivi :

- solvent de titrare : toluen 500 ml, apă 5 ml, alcool izopropilic 495 ml
- soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,5 n

b) aparatura : pH-metru cu electrod de sticlă și electrod de referință (calomel sau Ag/AgCl) sau electrod combinat

- biuretă de 10 ml
- vas de titrare de 250 ml
- agitator magnetic

c) procedeu : Din substanța de analizat se cântăresc cu precizie 200-600 mg în vasul de titrare. Se adaugă 100 ml solvent de titrare și pornind agitarea se titrează cu soluție KOH alc.0,5 n până la punctele de echivalență.

d) calculul :

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{n \cdot f \cdot 3,15}{G}$$

$$\% \text{ADM} = \frac{(n' - n) \cdot 3,3}{G}$$

în care :

n = ml.KOH etanolic 0,5 n folosiți la titrarea HNO_3

$n' - n$ = ml KOH etanolic 0,5 n folosiți la titrarea ADM pînă la al doilea punct de echivalență

f = factorul soluției 0,5 n de KOH etanolic

G = greutatea probei luată în lucru, g

3,3 = echivalentul pentru ADM

3,15 = echivalentul pentru HNO_3

Metoda de analiză elaborată a fost publicată /269/.

Pe baza acestei metode de analiză au fost determinate caracteristicile apelor mume de reacție, cît și a apelor de spălare. Apele acide mume rezultă într-o proporție de cca 75-85% față de totalul volumului de lichide introduse în reacție și au caracteristicile exemplificate în tabela 5. Sînt lichide de culoare galben-verzui, care uneori mai degajă vapori nitroși (în cazul că reacția nu e complet terminată), au densitatea între 1,10 - 1,16, conținutul de acid azotic nereacționat între 17-27% și de acid dimetilmalonic între 7-10%.

TABELUL 5

Nr. exp.	Ape mume de reacție				Ape de spălare			
	% față de vol. lich. react.	d_{20}^4	conc. HNO_3 %	conc. ADM %	% față de vol. lich. react.	d_{20}^4	conc. HNO_3 %	conc. ADM %
11	85,7	1,154	20,8	7,7	47,7	1,032	3,2	10,0
13	75,0	1,134	18,7	7,9	49,2	1,041	5,2	8,0
14	80,8	1,150	21,4	8,5	63,4	1,026	4,9	5,7
19	75,8	1,141	23,7	7,1	42,5	1,043	3,7	11,7

Apele de spălare au funcție de cantitatea de apă folosită pentru spălarea precipitatului cristalin, un conținut de 2-5% acid azotic și 6-11% ADM, o densitate între 1,03 - 1,04 și aspectul de la incolor pînă la slab-gălbui.

Prin prelucrarea apelor mume de reacție se pot recupera cantități de ADM care măresc randamentul șarjelor la 75-92%, iar prin prelucrarea apelor de spălare se poate recupera marea majoritate a ADM dizolvat, ajungîndu-se împreună cu re-

cuperările din apele de reacție la randamente în ADM de 86-96% în funcție de condițiile inițiale în care s-a condus șarja.

IV.g. Alte observații privind procesul studiat :

- Procedul e caracterizat printr-o perioadă de "latență" a reacției, la începutul picurării. După o perioadă de 10 pînă chiar la 30 minute de stagnare inițială, reacția se declanșează violent cu degajare abundentă de vapori nitroși. Nici adăușul de catalizator nu nivelează prea mult etapele reacției. Doar printr-o conducere foarte abilă a introducerii soluției de glicol, combinat cu încălzire/răcire exterioară, se poate regla optim regimul termic și stăpîni oxidarea.

- În timpul primei perioade de oxidare, reglarea corectă a picurării NPG are un rol hotărîtor. O introducere necontrolată în proporție prea mare, poate avea consecințe explosive prin degajarea instantanee a unui mare volum de vapori nitroși, combinată cu o degajare abundentă a căldurii de reacție. În cazul depășirii regimului termic impus, trebuie acționat rapid, răcind puternic în exterior (eventual cu gheață) și oprind temporar picurarea.

- După cca 45' - 60' de la începutul oxidării, sistemul devine eterogen, separîndu-se un strat cristalin, care e menținut la suprafața lichidului de gazele care se degajă, îngreunînd îndepărtarea acestora. Un sistem eficace de agitare trebuie să asigure dispersarea cristalelor în mediul de reacție.

IV.h. În urma lucrărilor efectuate și a concluziilor trase, s-a propus spre brevetare un procedeu de obținere a acizilor dialchilmalonic prin oxidarea neoalchilglicolilor cu acid azotic, din care se dă mai jos exemplificarea pentru acid dimetilmalonic /74/ :

Intr-un balon rotund de 1 l, prevăzut cu agitator, termometru de 100°C, pîlnie de picurare gradată, refrigerent de reflux cu bule, se introduc 520 ml acid azotic $d=1,41$. Se prepară o soluție de 132 g 2,2-dimetil-1,3-propandiol (neopentilglicol) în 80 ml apă, care se introduce în pîlnia de picurare de pe balon.

Sub agitare se încălzește balonul pînă la 35°C, cînd se începe picurarea neopentilglicolului în masa de acid azotic, îndepărtînd concomitent prin răcire căldura de reacție. În timpul celor două ore de introducere treptată a neopentilglicolului, masa de reacție se menține la 35-40°C, îndepărtîndu-se concomitent vaporii nitroși. Menținînd prin încălzire masa de reacție la 38-42°C, se continuă o oră agitarea, pentru desăvîrșirea oxidării. A-

poi masa de reacție se lasă să se răcească pentru cristalizare, se filtrează acidul dimetilmalonic pe pânză Büchner, se prelucrează apele mume și apele de spălare, obținându-se un randament de 92% acid dimetilmalonic, de mare puritate, cu punctul de topire 197-199 C.

Avantajul procedurii este utilizarea unor materii prime accesibile și folosirea unei variante de oxidare cu acid azotic, sau și cu aer, care se poate realiza și stăpâni relativ ușor, obținând randamente bune.

Un alt avantaj al procedurii este puritatea ridicată a diacizilor obținuți.

6.1.2. METODE DE ANALIZA. PROPRIETATI. DERIVATI ADM

Fiind un acid organic cristalin, acidul dimetilmalonic sintetizat s-a caracterizat în primul rând prin :

Punctul de topire, care s-a determinat printr-o încălzire programată într-un aparat de tip Boëtius, care permite citirea concomitentă a temperaturii de topire cu observarea fenomenului de topire. Pentru un produs pur, topitura a fost incoloră.

Datele de literatură diferă destul de mult în privința punctului de topire :

- în Beilstein /208/ sînt indicate ca punct de topire 186°, 190°, 192-193°C. Se indică la topire o descompunere în CO₂ și acid izobutiric, fenomen ce ar avea loc parțial începînd de la 130°C
- alte valori pentru punctul de topire : 195-196°C /209/ , 188,5 - 190,5°C /215/, 190°C, cu descompunere /211/
- o mostră de ADM primită de la firma Wacker Chemie AG în 1974 a avut pt = 188-189,5°C
- produsele obținute prin procedeul propriu, au prezentat puncte de topire între 190-200°C, cu o grupare pronunțată, între 198-200°C, ceea ce ne conduce la concluzia că punctul de topire al ADM pur se află între 199-200°C.

Indicele de aciditate s-a determinat prin titrarea unei probe de ADM, cîntărită cu precizie la balanța analitică, cu soluție alcoolică de KOH 0,1 n în prezență de fenolftaleină 1% indicator. IA trebuie să fie cît mai apropiat de cel teoretic (248).

Produsele rezultate din procedeul elaborat pentru ob-

ținerea ADM, au avut indici de aciditate în jurul valorii teoretice, dovedind puritatea mare a acestora. Moștra de la firma Wacker Chemie AG a avut $IA=842 \text{ mg KOH/g}$.

Alte proprietăți fizico-chimice :

Solubilități :

- în apă : 1 p la 10 p H_2O la $13^\circ C$
1 p la 3 p H_2O la $100^\circ C$
- ușor solubil în alcooli, eter, acetat de etil
- greu solubil în clorofom, benzen, ligroină.

Se oxidează foarte greu (în acid sulfuric nici la fierbere) /208/.

HAAS și BRENNER au studiat /218/ aspectele de cristalinitate ale ADM, determinând că acesta cristalizează în sistemul tetragonal, cu grupele spațiale $I 4_1/acd$ cu $a 12,644$ și $c 16,233 \text{ \AA}$. Structura cristalină a fost determinată prin așa numita metodă simbolică adițională și calculată prin metoda celor mai mici medii pătrate. Structura constă din spirale de molecule cu câte două legături de hidrogen, care formează un unghi de 163° între planul grupelor carboxil. Distanța legăturii de oxigen măsoară $2,64 \text{ \AA}$. Studii de difracție cu raze X a acizilor n-alkilmalonicici au fost efectuate de cercetători indieni /219/.

BROWER și colab./211/ au examinat reacția unimoleculară de decarboxilare sub diverse presiuni și la temperatură, în tr-un solvent (apa) a acidului dimetilmalonic, în comparație cu alte substanțe. Ei au determinat constantele de viteză de decarboxilare la diverse presiuni la $125^\circ C$ în apă ($k_{p=34 \text{ at}} = 0,362$, $k_{p=270} = 0,353$, $k_{p=545} = 0,335$, $k_{p=815} = 0,327$, $k_{p=1360} = 0,299$) și au măsurat direct volumul de CO_2 degajat din soluție (5 ml/mol, similar cu acidul malonic).

OSTACOLI și colab./220/ au măsurat constantele de disociație ale acidului malonic și acizilor alchilmalonicici, constatându-se că acestea cresc cu numărul grupelor alchilice în moleculă. La $25^\circ C$ valorile pentru acidul malonic și pentru ADM sînt :

	pK_1^H	pK_2^H
Acid malonic	2,70	2,56
Acid dimetilmalonic	3,01	5,68

Privitor la biodegradabilitatea ADM, SORLINI și TRUC-

CANI /292/ au reușit să izoleze microorganisme (din specia A-chromobacter) din apa de râu, care au fost capabile să degradeze biochimic acidul dimetilmalonic.

În literatura din ultimele două decenii au mai apărut unele comunicări asupra altor derivați ai ADM decât cei prezentați în cap.4.1. S-a studiat sinteza lor, plecând de la ADM sau de la produse petrochimice, proprietăți, mai rar utilizări, etc.

Astfel FEIFFERS și colab. au obținut monoesteri ai acizilor dialchilmalonici de tipul $RR'C(COOH)COOR''$, între care și dimetilmalonic $Me_2C(COOH)COOR''$ (unde $R'' = Me, Et, etc$) plecând de la esterii ai acizilor dialchilacetici $RR'CH-COOR$ prin carboxilarea sărurilor lor α -Li cu CO_2 la temperaturi joase /221/.

Tot semiesteri ai ADM au preparat și BOTTACCIO și CHIRIOLI, însă prin carboxilarea unor esteri ai acidului dimetilhalogenacetic, sub presiune cu CO_2 , în prezență de amalgam de zinc. De ex. din $BrCMe_2COOMe$ s-a obținut cu randament de 50% $Me_2C(COOH)COOMe$, lucrând la $80^\circ C$ în THF sau dioxan /222/.

BESTIAN și GUENTHER /223,224/ s-au ocupat de derivații dimetilcetenii $Me_2C = CO$, folosind acidul dimetilmalonic ca intermediar pentru obținerea acestuia.

În literatură se prezintă uneori și căi de obținere și proprietăți ale derivaților acizilor monoalchilmalonici: de ex. derivați de tipul $R-CH(COOMe)COOCMe_3$ s-au preparat din mono-metil-malonați cu dimetilcetenă în H_2SO_4 conc. /225/. Iar GEUSLER și BERMAN /226/ s-au folosit de diesteri monometilmalonic $MeCH(COOEt)_2$, pentru a obține acizi α -alchilcinamici.

S-au preparat reactivi din ADM cu tetracetat de Pb, obținând o sare mixtă care la încălzire dă 0,5 moli CO_2 /mol Pb /227/. Din saponificarea parțială a unui diester dialchilmalonic $R'R''C(COOEt)_2$ și carboxilarea sării semiesterului obținută cu un derivat halogenat α -amilamino-alilic, $Et_2N-CH=CH-Cl$, s-au obținut produse cu acțiune farmacodinamică /228/.

S-a studiat o metodă de analiză a dietil-monoalchilmalonaților în prezența esterilor malonici disubstituiți prin titrare cu metoxid de potasiu, în etilendiamină cu o-nitroanilină drept indicator /229/.

Tot la monoalchilcompuzi (acizi monoalchilmalonic C_1-

C₄), s-au făcut studii de cinetica reacției prin metode conductometrice /230/. Iar KIRKIACHARIAN /231/ s-a ocupat de detectarea radicalilor liberi ai monoalchil- și monoarilmalonatilor obținuți termic (120-160°C).

Un studiu interesant privind transesterificarea esterilor malonici inferiori (metil, etil, propil) cu alcooli superiori în prezența catalizatorilor bazici (NaOH) sau acizi (H₂SO₄, Cl-APTS) l-au întreprins BONDAR și colab. /232/ obținând diesteri C₃-C₁₀. Concluzia lor este că cu cât diferența între punctele de fierbere ale alcoolului dizlocator și cel inițial e mai mare, cu atât excesul e mai mic și de asemenea timpul necesar de reacție e mai mic. Prin similitudine aceste concluzii se pot extinde și la acizi dialchilmalonici.

6.1.3. COMPONENTE ALCOOLICE UTILIZATE IN PROGRAM

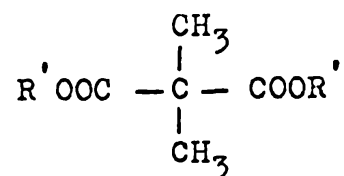
Drept componente alcoolice în sintezele de preparare a diesterilor acidului dimetilmalonic au fost utilizați alcooli monohidroxicili liniari și ramificați, cu 4 până la 12 atomi de carbon în moleculă, în majoritate produse chimice pure sau p.a. Mai rar s-au folosit produse tehnice. În tabelul 6 se redau câteva caracteristici ale acestora :

TABELUL 6

Componenta alcoolică	M	Densitatea	n _D	Proveniență
-n-butilic	74,12	0,810/20°	1,3993/20°	pr.th.CC Craiova
-n-amilic	88,15	0,809/25°	1,4101/20°	pr.th.Fluka Elv.
-n-hexilic	102,17	0,815/20°	1,4179/20°	p.a. Fluka
-n-heptilic	116,20	0,822/20°	1,4241/20°	pur URSS
-n-octilic	130,23	0,820/20°	1,4292/20°	react.Merck RFG
-n-nonilic	144,25	0,828/20°	1,4331/20°	pr.synt.Schuchardt
-n-decilic	158,27	0,830/20°	1,4327/20°	ch.pur "
-n-undecilic	172,31	0,830/20°	1,4392/23°	pr.synt. "
-n-dodecilic	186,34	0,830/24°	-	react.BDH Anglia
-i-butilic	74,12	0,802/20°	1,3960/20°	pur Carlo Erba
-i-amilic	88,15	0,813/15°	1,4085/15°	p.a.UC Belge
-i-hexilic	102,17	0,825/20°	1,4190/20°	pur Fluka
2-et.hexilic	130,20	0,834/20°	1,4328/20°	p.a. Austranal

6.2. PREPARAREA DIESTERILOR ADM

Sinteza diesterilor acidului dimetilmalonic



unde R' este un rest alchilic liniar sau ramificat provenit dintr-un alcool monohidroxic cu 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă - s-a făcut prin esterificarea directă a diacidului cu diverși alcooli (un mol diacid la doi de alcool), în cataliză acidă, bazat pe datele și concluziile prezentate în capitolele 5.1. - 5.4., conform unui procedeu propriu supus spre brevetare /265/.

În conformitate cu observațiile experimentale preliminare, reacțanții se adaugă de la început în proporția stabilită, lucrînd cu exces de componentă alcoolică, între 20-30%. Esterificarea se efectuează cu catalizatori acizi, ca acidul sulfuric, acidul p-toluen-sulfonic sau acidul benzen sulfonic. Îndepărtarea apei de reacție se poate ușura, după caz prin adăugarea unui antrenant cum ar fi benzenul, toluenul, xilenul, etc. Temperatura de esterificare se menține suficient de înaltă pentru a obține o desfășurare rapidă a reacției și eliminarea completă a apei. Fără antrenant se lucrează între 140-170°C. Dacă se utilizează o agitare corespunzătoare, timpul de reacție necesar unor conversii optime se află, după caz, în limitele 1 - 7 ore. S-a folosit o instalație conform descrierii din capitolul 5.5.

Esterul brut este supus prelucrărilor ulterioare, constînd din neutralizarea cu soluții alcaline diluate, spălări repetate cu apă, uscarea și devolatilizare sub vid treptat (fără antrenare cu abur sau gaz inert), tratare cu cărbune activ pentru decolorare și în final filtrare. Randamentele în produs purificat se cifrează la 85-90%.

Neutralizarea se face obișnuit direct în vasul de reacție, după o prealabilă răcire a amestecului de reacție. Separările și spălările se execută în pîlnie de separare. Devolatilizarea într-o instalație clasică formată din balon, cu sau fără coloană, cu capilară, termometre pentru controlul

temperaturii în lichid și la vârful coloanei, refrigerent descendent și vas de culegere sub vid al distilatelor. Tratarea cu cărbune activ se face în vasul de devolatilizare, iar filtrarea pe pîlnie cu hîrtie filtrantă.

Mai jos se descriu în amănunt variante optime pentru două din sintezele de diesteri ADM studiați, iar în tabelele 7 și 8 se redau parametrii tehnologici pentru ceilalți diesteri preparați.

Dimetilmalonatul de di-n-butil. Un amestec de 66 g acid dimetilmalonic, 97 g alcool n-butilic, 0,5 ml acid sulfuric conc. catalizator și 35 ml toluen, se introduc în tr-un vas de reacție, începînd încălzirea sub agitare și recircularea toluenului. Se urmărește separarea apei iar după 3 ore se începe controlul acidității produsului și îndepărtarea toluenului prin încălzire. După cca 4 ore, temperatura atîngînd în vas 150°C și aciditatea fiind corespunzătoare, se oprește procesul și după răcirea la 40°C se neutralizează esterul brut cu soluție de NaOH 1% pînă la reacție alcalină. Urmează două spălări cu cîte 100 ml apă caldută, iar după separarea fazelor se face devolatilizarea produsului fără insuflare de abur, sub vid treptat, precaut pînă la 108°C (în lichid). Produsul se amestecă apoi la 80°C cu 0,5% cărbune activ și se filtrează, obținînd 105 gr dimetilmalonat de dibutil.

Se poate lucra și folosind numai excesul de butanol (pînă la 50%) ca antrenant azeotropic pentru îndepărtarea apei din sistem, deci fără un solvent suplimentar (toluen). Butanolul se recirculă în masa de reacție.

Diesterul butilic fiind destul de volatil, se recomandă utilizarea unei coloane de devolatilizare și o vidare treptată, foarte atentă, pentru a nu se antrena produsul.

Dimetilmalonatul de di-n-octil. Se pornește sub agitare încălzirea unui amestec de 66 gr acid dimetilmalonic, 162,8 gr n-octanol, 0,8 ml acid benzen sulfonic, ridicînd pe măsura separării apei de reacție, treptat temperatura pînă la 180-185°C. În 0,5-1 oră, esterificarea e încheiată, iar produsul brut se neutralizează cu o soluție de 1% NaOH, agitînd masa 30 minute la 40-50°C. După separarea săpunurilor, se spală de două ori cu cîte 100 ml apă caldută, trecînd în final produsul spălat într-o instalație de uscare și devolatilizare, unde în 60-80 minute, prin ridicarea treptată a temperaturii masei la 140-150°C, sub vidare lentă, are loc îndepărtarea impurităților volatile. Urmează adăugarea a 0,5% cărbune activ decolorant la produsul încă cald și filtrarea lui la 80°C, obținînd un ester purificat.

O precauție deosebită se impune la neutralizarea completă a impurităților acide după sinteză. În caz contrar se

formează o emulsie greu separabilă a fazelor. Sinteza în prezența acidului sulfuric catalizator are un decurs mai rapid, dar dă produse mai colorate.

TABELUL 7

	Diester al acidului dimetilmalonic cu alcool n-								
	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
ADM, g	66	66	66	66	66	66	66	39	66
Alcool, g	97	114,6	128	145	162,8	180,2	197,8	125	232
Cataliz.ml	0,5	0,8	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,3	0,5
	AS	APTS	AS	AS	ABS	AS	AS	AS	AS

Esterificare:									
Temp.°C	140- 150	150- 155	130- 150	145- 170	150- 180	160- 185	150- 180	170- 190	180- 190
Timp, ore	4	2	2,5	1,25	1	1	1	1,5	1

Neutralizare:									
% sol. NaOH	1	1,5	1,5	1	1	0,8	0,8	0,5	0,5
Temp.°C	40	40	40	40	45	40	40	35	40
Timp, minute	30	30	30	30	30	30	30	40	30
Spălare :									
Nr. spălări	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temp.°C	40	30-40	30	50	45	40	30	40	40
Separare	bună	bună	bună	bună	bună	bună	mai grea	mai grea	grea

Devolatilizare:									
Temp.°C	108 max	102- 105	95- 100	120- 126	150 max	135 max	140 max	165 max	160 max
Presiune	vid	vid	vid	vid	vid	vid	vid	vid	vid
Timp, ore	1	1	1	1	1,5	3	1	1,5	2

Decolorare-filtrare:									
% cărb. activ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temp.°C	80	80	80	80	80	80	80	80	80

Pred.obtj.ml	110	125	140	149	153	171	210	130	220

La sintezele prezentate în tabelul 7 mai sînt de făcut următoarele mențiuni :

La diesterii ADM cu alcool C₄ - C₇ se recomandă precauții la devolatilizare pentru a nu se antrena produsul. In-

locuirea catalizatorului acid sulfuric cu acizi aril-sulfonici are efecte favorabile asupra culorii, dar lungeste puțin timpul de sinteză. Produsele (mai ales cu alcooli superiori) sînt sensibile la temperaturi mai ridicate, închizîndu-se ușor la culoare.

TABELUL 8

	Diester al ac.dimetilmalonic cu alcool :			
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH
ADM, g	66	66	66	66
Alcool, g	97	114,6	122	162,7
Catalizator, ml	0,5 AS	0,5 AS	0,5 AS	0,5 AS
Esterificare:				
Temp. °C	120-150	140-170	140-170	170-185
Timp, ore	5	1,25	2,5	2
Neutralizare:				
% sol.NaOH	1	1	1	0,75
Temp. °C	40	40	40	40
Timp, minute	30	30	30	30
Spălare:				
Nr.spălări	2	2	2	2
Temp. °C	40	40	40	40
Separare:	bună	bună	bună	suf.bună
Devolatilizare :				
Temp. °C	max.100	100	100	135
Presiune	vid	vid	vid	vid
Timp, ore	2	1,75	0,3	1,75
Decolorare-filtrare :				
% cărbune activ	0,5	0,5	0,5	0,5
Temp. °C	80	80	80	80
Prod.obt. ml	110	126	135	160

La diesterul cu alcool C₁₀ se impune atingerea de la început în faza de neutralizare a unui pH optim, deoarece altfel săpunurile duc la o emulsie foarte persistentă, care nu se separă nici după 16-24 ore. Adausul unei soluții de sare

facilitează mult separarea. În cazul că separarea n-a fost netă, săpunurile care au rămas pot îngreuna spălarea, datorită reemulsionării esterului în apă. La dimetilmalonatul de dilauril, fenomenul e și mai accentuat, spumarea continuând puternic chiar în faza de devolatilizare. Datorită pierderilor prin emulsionare, randamentul final e considerabil inferior celui obținut la faza de esterificare.

Precauțiile la devolatilizarea diesterilor ADM ramificați trebuie să fie chiar mai mari ca la cei cu alcooli liniari, deoarece sînt și mai volatili. În consecință se impune folosirea coloanei.

Sintezele se pot efectua și folosind un antrenant, de ex. toluen sau xilen; deși în acest caz temperaturile sînt mai mici, procedeul nu prezintă alte avantaje.

6.3. PROPRIETATI FIZICO-CHIMICE ALE DIESTERILOR ADM

Metodele de analiză uzuale pentru determinarea proprietăților fizico-chimice ale esterilor utilizați în domeniul plastifianților au fost prezentate în capitolul 3.2. Bazat pe acestea, au fost determinate următoarele date pentru diesterii acidului dimetilmalonic :

Culoarea a fost determinată în scara bicromat (mg bicromat/litru). Ea este mult influențată de puritatea materiilor prime, îndeosebi de impurități ca aldehide sau compuși nesaturați. Mai depinde și de etanșarea vasului de reacție pentru a împiedica termoxidarea cu aer în timpul esterificării. Purificările ulterioare mai pot îmbunătăți puțin culoarea diesterilor.

TABELUL 9

Diester al acidului dimetilmalonic cu alcool :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Culoare mg bicr/ litru	32	32	130	32	64	130	64	130	64
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH				
Culoare mg bicr/ litru	8	130	64	-	32				

In general s-au obținut diesteri ADM cu o bună culoare (tab.9), aproape incolori sau gălbui, cu intensități de 32-130 mg bicr/litru.

Densitatea la 20°C este între 0,955 - 0,893 pentru diesterii ADM cu alcooli liniari C₄-C₁₂ și 0,941 - 0,907 pentru cei ramificați. Densitatea scade odată cu creșterea masei moleculare. La compușii cu alcooli izomeri se observă o densitate mai mică decât la diesterii corespunzători cu alcooli liniari (tab.10).

TABELUL 10

Diester al acidului dimetilmalonic cu alcool :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Masa molec.	244,2	272,2	300,6	328,3	356,4	384,2	412,4	440,6	468,6
Densit (20°C)	0,955	0,939	0,924	0,918	0,912	0,908	0,902	0,897	0,893
Ind. refr. (n _D ²⁰)	1,424	1,428	1,432	1,434	1,436	1,439	1,441	1,442	1,445
Vîscoz. (cP/20°)	3,33	4,28	4,98	6,08	7,68	10,05	13,68	15,15	18,20
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DBP	DOP		
Masa mol.	244,2	272,2	300,6		356,4	278	390		
Densit (20°C)	0,941	0,934	0,921		0,907	1,050	0,986		
Ind. refr. (n _D ²⁰)	1,419	1,428	1,426		1,435	1,492	1,485		
Vîscoz. (cP/20°)	3,70	4,72	5,20		8,00	20,3	76		

Indicele de refracție (n_D²⁰) este în domeniul 1,4240-1,4450 pentru diesterii ADM cu alcooli liniari C₄-C₁₂ și mai scăzut (1,4190 - 1,4360) pentru diesterii cu alcooli ramificați. În ambele cazuri indicele de refracție crește odată cu masa moleculară.

Vîscozitatea exprimată în centipoise, la 20°C, determinată cu reoviscozimetrul Höppler, prezintă o creștere normală odată cu lungirea lanțului alcoolic. Ea este însă în general mică în comparație cu alți plastifianți uzuali.

cP la DOP și 20 cP la DBP), ceea ce constituie un avantaj în tehnica plastisolilor cu PVC (tab.10).

Volatilitatea (2 h/160°C) este destul de ridicată la diesterii ADM. Ea scade odată cu creșterea masei moleculare și este mai pronunțată la esterii alcoolilor ramificați în comparație cu cei liniari (tab.11) :

TABELUL 11

Diester al acidului dimetilmalonic cu alcool:									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Vola- tile%	22,5	11,3	9,6	7,1	6,0	4,9	3,3	2,3	1,7
Rezist. volum (Ω.cm)	3,82 .10 ⁹	3,25 .10 ⁹	2,50 .10 ⁹	1,70 .10 ⁹	3,45 .10 ⁹	2,41 .10 ⁹	1,80 .10 ⁹	2,77 .10 ⁹	4,50 .10 ⁹
Ind.sap. mg KOH/g									
teoret.	459	411	373	342	315	292	272	254	239
determ.	455	409	355	337	305	296	272	245	220
Ind.acid mg KOH/g	0,05	0,12	0,13	0,12	0,20	0,13	0,20	0,25	0,03
T.cong. °C	sub -60	sub -60	sub -50	-45	-41	-33	- 5	+ 5	+15
	ic ₄	ic ₅	ic ₆	-	2EH	DOP			
Vola- tile%	28,2	13,8	11,1		8,7	0,3			
Rezist. volum (Ω.cm)	7,92 .10 ⁹	6,50 .10 ⁹	3,70 .10 ⁹		3,40 .10 ⁹	1 .10 ¹¹			
Ind.sap. mg KOH/g									
teoret.	459	411	373		315	287			
determ.	456	400	358		312	-			
Ind.acid mg KOH/g	0,10	0,12	0,13		0,19	0,2			
T.cong. °C	sub -60	sub -60	sub -60		sub -60	-45			

Relativitatea de volum, reprezentând un indiceu asupra proprietăților dielectrice ale plastifiantilor, are o valoare scăzută în comparație cu dioctilftalatul (tab.10). Ea prezintă în seria normală, inițial o ușoară scădere, ca apoi să crească din nou. În general se menține însă în clasa 10⁹,

încît plastifianții respectivi ar trebui să confere proprietăți de antistatizare.

Indicele de saponificare determinat în comparație cu cel teoretic, arată în general o puritate pronunțată a diesterilor obținuți prin procedeul elaborat. Același indiciu, asupra purificării ulterioare, îl redă și indicele de aciditate, obținându-se produse practic neutre sau cu aciditate redusă, așa cum se impune pentru plastifianți. Valorile respective sînt redată în tabelul 11.

Tot în tabelul 11 sînt redată și temperaturile de congelare ale diesterilor ADM obținuți. Se observă că mai ales primii membri din seria normală, dar îndeosebi cei din seria izomeră, sînt lichide pînă la temperaturi foarte joase.

Efectuîndu-se și analizele gaz-cromatografice s-au putut constata purități destul de bune pentru diesterii obținuți. Eventualele impurități prezente au reprezentat alcoolii în urme, rămase după devolatilizare.

Spectrele de absorbție în infraroșu (IR) ale compușilor studiați, se disting în primul rînd prin vibrațiile caracteristice legăturilor C=O și C-O-R. În general vibrațiile acestor legături depind /280/ atît de restul hidrocarbonat al acidului cît și de restul hidrocarbonat al alcoolului ce ia parte la formarea esterului respectiv, atît prin efectul inductiv cît și de conjugare. De regulă cînd restul hidrocarbonat provenit de la alcool este un alchil, frecvența $\nu_{C=O}$ scade (față de acizi liberi) datorită efectului + I al acestuia. Este de remarcat însă faptul că orice variație de frecvență într-un sens la absorbția grupării C=O este compensată de o variație în sens invers a frecvenței legăturii -C-O-R. În figura 9 se redă un spectru IR pentru un diester ADM (cu heptanol). În tabelul 12 sînt redată absorbțiile caracteristice pentru diesterii ADM studiați.

Absorbțiile înregistrate în cazul diesterilor acidului dimethylmalonic cu alcooli ce conțin 4-12 atomi de carbon în moleculă, se men-

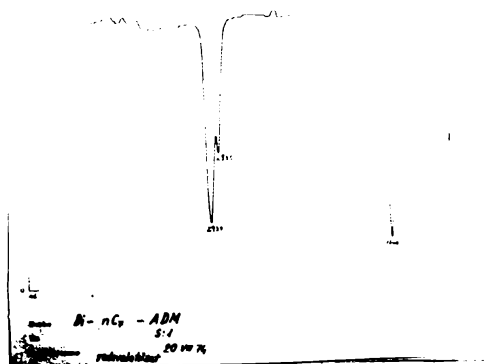


Fig.9

țin practic la valori neschimbate (1740 cm^{-1}) în cazul vibrației de valență a grupării $\text{C}=\text{O}$, așa cum se observă din tabelul 12. Aceasta înseamnă că modificări în resturile saturate

TABELUL 12

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}'-\text{O}-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}' \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ cm^{-1}	ν_{CH_2} cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ cm^{-1}
$\text{R}' =$				
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	1740i	1280i	1390m 1370s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-$	1740i	1280i	1390m 1360s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-$	1740i	1280i	1390m 1360s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-$	1740i	1280i	1390m 1360s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-$	1740i	1280i	1390m 1360s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$	1740i	1280i	1390m 1340s	1170m
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-$	1740i	1280i	1395m 1370s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-$	1740i	1275m	1390ms 1340fs	1170m
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$	1740i	1280i	1390ms	1170i
- - - - -				
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	1740i	1280i	1390m 1370ms	1170i
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	1740i	1280i	1390m 1370s	1170i
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$	1740i	1280i	1390m 1360s	1170i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	1740i	1280i	1395m 1370s	1175i

hidrocarbonate provenite de la lungirea catenei alcoolului nu influențează absorbția acestei grupări. Valorile absorbției carbonilului în aceste combinații, sînt valori similare celor obținute și în cazul altor esteri ai acizilor carboxilici saturați cu alcooli saturați /280-285/.

In general spectrele esterilor acizilor carboxilici

prezintă o bandă intensă /281-285/ între 1150 și 1280 cm^{-1} , însoțită de una sau mai multe benzi, mai mult sau mai puțin intense în acest domeniu de 1000-1300 cm^{-1} . Benzile au fost asociate cu diferite moduri de vibrație cuplate ale legăturilor C-O și O-R din gruparea carboxil /281,284/. Și în cazul esterilor studiați se înregistrează absorbțiile caracteristice vibrațiilor de valență ale grupării $\nu_{\text{C-O}}$ la valori de 1260 \pm 20 cm^{-1} . La unii din acești esteri, această bandă este scindată, explicația fiind dată de posibilitatea existenței unor izomeri conformaționali. Absorbțiile ce se întâlnesc între 1200 și 1000 cm^{-1} păstrează de asemenea cam aceleași valori, fără a se putea stabili o regulă funcție de restul hidrocarbonat.

Absorbția intensă de la 1170 \pm 20 cm^{-1} se atribuie vibrației de alungire antisimetrică a grupării C-O-C, cu atât mai mult cu cât apare la aceleași valori cu cele întâlnite la alți compuși similari /285/.

Toți acești compuși prezintă de asemenea două benzi la 2960 \pm 10 cm^{-1} (fi) și 2870 \pm 10 cm^{-1} (i) ce se atribuie vibrației de alungire $\nu_{\text{C-H}}$ din restul alifatic hidrocarbonat, însoțită de absorbții la 1470 \pm 12 cm^{-1} , caracteristic vibrației de deformare $\nu_{\text{C-H}}$ din CH_2 .

6.4. PROPRIETATI TEHNOLOGICE ALE DIESTERILOR ADM IN COMPOUNDURI DE PVC

6.4.1. DETERMINAREA COMPATIBILITATII SI PUTERII DE SOLVATARE

Evaluarea proprietăților tehnologice ale diesterilor ADM s-a făcut în sensul examinării caracteristicilor lor de plastifiere în conformitate cu metodica de cercetare descrisă în capitolul 3.2.

Determinările pentru temperatura critică de solubilizare (TCS) făcute cu microscopul cu masă încălzitoare Boëtius au dus la valorile prezentate în tabelul 13.

Se constată o creștere treptată a temperaturii critice de solubilizare cu creșterea masei moleculare, iar încă pînă de la dimetilmalonatul de dinonil, valorile ies din domeniul care interesează la prelucrarea PVC, fiind prea ridicate.

TABELUL 13

Diester al acidului dimetilmalonic cu alc:									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Temp.crit.de solubiliz.(°C)	135	140	148	158	177	195	220	225	<240
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DBP	DOP		
Temp.crit.de solubiliz.(°C)	139	148	156		187	93	114		

La seria izomeră cu alcooli ramificați, TCS are valori mai mari în comparație cu diesterii normali, deci puterea lor de gelifiere este mai scăzută.

În comparație cu plastifianții consacrați (ftalat de dibutil și de -di-2-etil-hexil) gelifierea are loc la temperaturi mai ridicate, fapt ilustrat de diferența între TCS-uri.

Puterea de gelifiere cercetată cu ajutorul plastografului Brabender a permis trasarea unor curbe de gelifiere, reprezentând cuplul de forță/timp, la temperatură programată crescândă (2°C/min), 50 rotații/minut turația malaxorului, pentru un amestec standard de :

- PVC suspensie KW 67 100 p.
- plastifiant 50 phr
- stearat de plumb (stabilizator) . . 0,6 phr

Curbele de plastifiere trasate de aparatul Brabender ilustrează caracteristici bune de plastifiere pentru diesterele neoalchilici ai ADM, mai ales la începutul seriei. Odată cu creșterea lanțului de atomi de carbon ai alcoolului, această proprietate se diminuează.

Astfel, primii termeni ai seriei (până la cel cu C₆) prezintă o gelifiere netă, cu un cuplu maxim bine pronunțat,

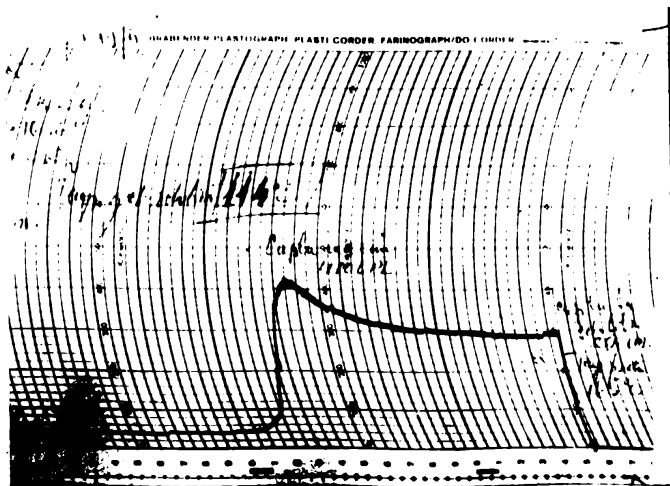


Fig.10

după care acesta se stabilizează la o valoare de echilibru. In fig.10 se ilustrează cu curba de gelifiere Brabender pentru dimetilmalonatul de di-n-hexil, alura fenomenului la această grupă.

In continuarea seriei alura curbei se schimbă, deoarece - înafara faptului că timpul de gelifiere se lungeste și temperatura necesară realizării acesteia se ridică - fenomenul nu mai este net și bine pronunțat. Cuplul maxim nu mai prezintă un pic distinct,

ci este aplatizat, cu o pantă lină ascendentă, extinsă pe o durată de mai multe minute și apoi o foarte lină pantă descendentă spre cuplul de echilibru. In fig.11 s-a exemplificat cu plastograma dimetilmalonatului de di-n-heptil, alura curbelor de gelifiere pentru această categorie de diesteri ADM.

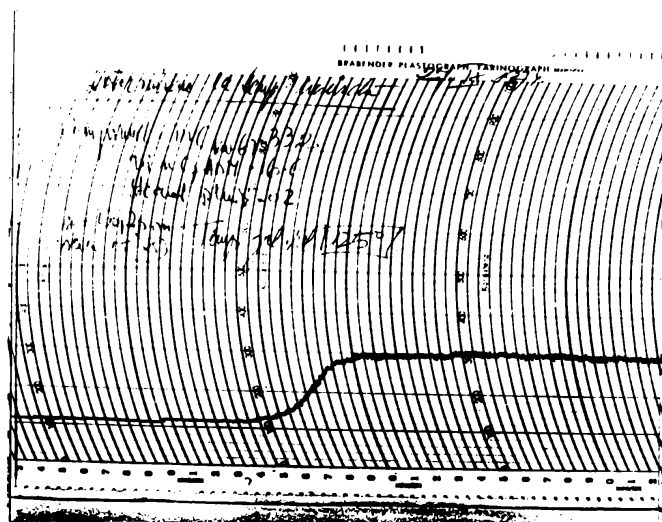


Fig.11

Incepînd cu termenul al 8-lea al seriei (di-nC₁₁-ADM) nici nu mai are loc gelifierea în cuva de amestec al plastografului Brabender, deci nici nu se mai obțin curbe de gelifiere.

In subseria diesterilor ADM cu alcooli ramificați, fenomenul descris la seria normală se regăsește. Termenii di-iC₄ - și di-iC₅-ADM au cuplul pronunțat, pe cînd la cel cu 2-etil hexanol e aplatizat.

In tabelul 14 sînt înscrși parametrii caracteristici ai plastogramelor Brabender la diesterii acidului dimetilmalonic cu monoalcooli liniari și ramificați C₄-C₁₀.

Lungirea lanțului alcoolului partener la diesterii ADM are ca efect scăderea puterii de gelifiere a PVC, exteriorizată prin scăderea valorii cuplului maxim și prin mărirea temperaturii necesare atingerii acestuia. Regula este valabilă atît la diesterii cu alcooli liniari, cît și la cei cu alcooli ramificați. Proprietățile de gelifiere sînt ceva mai puțin pronunțate la subgrupa cu izo-alcooli, față de n-alcooli.

TABELUL 14

	Diester al ac.dimetilmalonic cu alcool:						
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀
- Cuplu maxim (Kpm)	520	470	410	300	250	220	200
- Cuplu după gelifiere (Kpm)	400	360	290	280	210	190	165
- Temperatura la cuplu max. (°C)	94	106	114	125	140	150	166
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DBP	DOP
- Cuplu maxim (Kpm)	510	450	360	-	220	900	700
- Cuplu după gelifiere (Kpm)	370	360	290	-	210	500	480
- Temperatura la cuplu max. (°C)	104	110	120	-	144	66	85

Plastifianții ftalici prezintă proprietăți de gelifiere mult mai accentuate decât diesterii dimetilmalonic, în-deosebi față de cei de la sfîrșitul seriei.

6.4.2. OBTINEREA COMPOUNDURILOR IN LABORATOR

Pentru studiile comparative de evaluare s-au preparat plastificate prin vâlțuire pe un valț de laborator tip Berstorff, folosind o rețetură standardizată de tipul :

- policlorura de vinil, suspensie Kw 67 100 p
- plastifiant 50 p
- stearat de Ba-Cd, stabilizator 2 p

amestecat în prealabil manual într-un mojar de laborator. Amestecul s-a introdus apoi între cei doi cilindri ai valțului care se mișcă cu un coeficient de fricțiune de 1:1,2, fiind încălzit la 160-165°C. Vâlțuirea s-a făcut timp de 5' după prinderea pe valț a foliei care se formează (grosime cca 1,2 mm).

S-a urmărit comportarea amestecului pe valț, modul de formare a foliei, aspectul și tușul acesteia.

Din foliile obținute s-au tăiat plăci 200x200 mm și s-au presat într-o matriță pe o presă hidraulică cu 47-50 Kg/cm², la 165-170°C timp de 3', după ce s-au preîncălzit în pre-

alabil timp de 10' pentru a deveni plastice. Placa netedă de 1 mm grosime, obținută, se răcește după presare timp de 10-20' în matriță pînă la cca 50°C, apoi s-a scos și s-au decupat cu ajutorul unei ștanțe epruvetele pentru diversele încercări.

Datorită volatilității mai ridicate, dimetilmalonatul de di-n- și de di-izo-butil s-au vâlțuit și presat la temperaturi mai scăzute (150-155°C).

În mod special, pentru testarea unor proprietăți electrice ale compoundurilor, receptura folosită a fost :

- PVC suspensie Kw 67	100 p
- plastifiant	50 p
- stearat de Pb	2 p

Vâlțuirea s-a făcut la 160-165°C, 5 minute după prindere ; presarea la 160-165°C, 3 minute (pentru plăcile cu alcooli C₄, temperatura folosită : 150-155°C).

x x x

Pentru diesterii ADM cu alcooli C₄-C₈, comportarea pe valț a fost normală, formîndu-se o placă bine gilefiată și bine plastifiată. Placa cu dimetilmalonatul de di-n-nonil a prezentat însă fenomene pronunțate de exudare deja la scurt timp după vâlțuire, compatibilitatea fiind mai redusă. Începînd cu termenul C₁₀ (dimetilmalonatul de di-n-decil) formarea plăcii pe valț nu a mai avut loc, masa rămînd nelegată, negelifiată.

6.4.3. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE COMPOUNDURILOR CU DIESTERI ADM

Din plăcile obținute după metodologia descrisă în cap.6.4.2. s-au ștanțat epruvete pentru determinarea unor caracteristici fizico-mecanice a plastificalor cu diesteri ADM în conformitate cu STAS 5441-65 (pentru duritate) și STAS 6642-62 (pentru tracțiune).

Testul de duritate este un valoros indiciu pentru eficiența produsului, ilustrînd comparativ gradul de plastifiere la o proporție standard de plastifiant în compound.

Pentru diesterii ADM la care s-au obținut plăci pe valț, valorile durității Shore A sînt redade în tabelul 15 :

TABELUL 15

Compound cu diester al ac.dimetilmalonic cu alc:							
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀
Duritate °Shore A	80,0*	79,0	81,0	84,2	86,5	89,0	-
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DBP	DOP
Duritate °Shore A	88,0*	83,0	84,5	-	87,3	75	83

* Valorile determinate pentru diesterii cu alcooli n- și i-butilic nu sînt semnificative, deoarece datorită volatilității lor ridicate au avut loc însemnate pierderi la prelucrare pe valț, deci compoundul e mai sărac în plastifiant ca la celelalte plastificate.

Se observă o creștere normală a valorii durității Shore, reprezentînd o diminuare treptată a eficienței, care este în concordanță cu concluziile de la determinările de TCS și plastogramele Brabender. Diesterii cu alcooli izomeri dau compounduri mai dure în comparație cu cei liniari.

Față de DOP standard, rezultatele determinărilor de duritate arată că eficiența de plastifiere se apropie de acesta (nu însă de DBP).

Incercările de rezistență la tracțiune a epruvetelor conform STAS 6642-62 pe un dinamometru Schopper tip 2225/1961 constr.VEB Thüringer Industrie-eriewerk, RDG, de 250 kp, au dat seria de rezultate înscrise în tabelul 16.

Comportarea la tracțiune e caracterizată printr-o rezistență la rupere în limite destul de bine îngrădite (140 - 190 Kgf/cm²), asemănătoare cu domeniul de rezistență al plastifianților ftalați.

Modulul trece printr-o minimă, iar alungirea la rupere printr-o maximă în jurul termenilor cu C₆-C₇, putîndu-se trage concluzia că în acest domeniu se plasează eficiența maximă de plastifiere.

Izo-di-esterii au la început caracteristici mecanice ceva mai modeste ca subseria normală, deosebiri se șterg în-

TABELUL 16

	Compound cu diester al acidului dimetilmalonic cu alcool :						
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	
- Modul la 100% alung.kgf/cm ²	118,6	104,1	89,4	106,0	112,0	118,0	
- Rezist.la ru ^z pere, kgf/cm ²	166,6	180,5	170,1	197,0	144,0	158,0	
- Alungire la rupere, %	166,6	223,0	238,0	240,0	171,0	160,0	
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DBP	DOP
- Modul la 100% alung.kgf/cm ²	141,0	113,6	93,5	-	118,0	76	108
- Rezist.la ru ^z pere, kgf/cm ²	144,0	181,0	175,2	-	141,0	140	180
- Alungire la rupere, %	171,0	252,0	260,0	-	173,0	215	220

să aproape complet la termenul cu C₈-alcooli.

La termenii C₆-C₇ se remarcă și cea mai mare apropiere ca comportare față de plastifianții ftalați.

6.4.4. PROPRIETATILE ELECTRICE ALE COMPOUNDURILOR CU DIESTERI ADM.

Diesterii acidului dimetilmalonic au fost examinați în contextul preocupării de a se departaja produsele cu caracter de plastifiant, sub aspectul influenței asupra proprietăților electrice ale policlorurii de vinil plastificate /272/.

Un prim indiciu că proprietățile electrice conferite compoundurilor sînt reduse, au fost determinările rezistivității de volum pe lichid. Totuși după unii autori /273,274/ valorile acesteia nu reflectă în mod corespunzător proprietățile ce se obțin în compoundurile de PVC. Bazat pe faptul că s-au întîmpinat dificultăți la gelifierea diesterilor ADM cu PVC KW 70, utilizat obișnuit în compoundurile pentru uz electrotehnic, s-a utilizat (așa cum s-a arătat în cap.6.4.2.) o receptură cu PVC KW 67, mai ales că caracterul de slab dielectric dirija examinarea spre domeniul unor recepturi cu caracter eventual antistatic.

Folosind metodele de testare descrise în cap.3.2.c. s-au obținut datele înscrise în tabelul 17. Datorită proprietăților dielectrice reduse, determinările pentru ϵ și $\text{tg } \delta$ s-au efectuat la numai 2 KV.

TABELUL 17

	Compound cu diester al acidului dimetil-malonic cu alcool :				
	nC_4	nC_5	nC_6	nC_7	nC_8
Rezistivit.de volum (Ω .cm)	3,36 .10 ¹²	2,82 .10 ¹²	1,85 .10 ¹²	3,63 .10 ¹¹	8,98 .10 ¹⁰
Tg.ungh.pierd. dielectr. δ	0,185	0,245	0,278	0,369	0,438
Const.dielectr. ϵ	6,52	6,60	6,65	6,70	6,78
Tensiune de străpung.(KV/mm)	19,3	19,7	20,1	20,0	19,9

	iC_4	iC_5	iC_6	-	2EH	DOP
	Rezistivit.de volum (Ω .cm)	5,65 .10 ¹²	5,45 .10 ¹²	2,50 .10 ¹²		5,41 .10 ¹²
Tg.ungh.pierd. dielectr. δ	0,120	0,202	0,200		0,160	0,148
Const.dielectr. ϵ	6,24	6,47	6,15		5,20	6,13
Tensiune de străpung.(KV/mm)	19,1	19,5	19,5		19,6	21,3

La compoundurile diesterilor ADM cu alcooli liniari se remarcă o ușoară înrăutățire a calităților dielectrice, odată cu creșterea masei moleculare, manifestată prin scăderea rezistivității de volum, creșterea tangentei unghiului complementar defazajului ($\text{tg } \delta$) și mărirea valorii constantei dielectrice.

La compoundurile diesterilor cu alcooli ramificați, se sesizează întâi o ușoară scădere a calităților dielectrice, ca la dimetilmalonatul de di-2-etil-hexil să se îmbunătățească din nou. Față de cei liniari, performanțele electrice sînt mai bune la cei ramificați.

Proba de străpungere la tensiune crescîndă nu permite o diferențiere a termenilor seriei, valorile fiind grupate între 19-20 KV/mm.

Față de compoundul DOP-PVC obținut în aceleași con-

diții, cele ale diesterilor ADM sînt cu minim două clase inferioare ca rezistivitate de volum, deasemenea și celelalte caracteristici sînt mai slabe.

6.4.5. COMPORTAREA LA DIVERSI AGENTI CHIMICI. MIGRAREA DIN COMPOUND

Aceste testări (prezentate în cap.3.2.d) au o importanță considerabilă pentru alegerea domeniilor de utilizare și pentru recomandări speciale.

În tabelul 18 sînt prezentate cîteva determinări în urma expunerii unor epruvete de compounduri cu diesteri ADM la apă, soluții apoase de detergent (perlan 1%), benzină, ulei mineral și ulei comestibil (de floarea soarelui).

TABELUL 18

	Comp.cu diester al ac.dimetilmalonic cu alcool :						
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	
Extr.apă dist.24h/20°C,%	1,05	1,46	0,52	0,15	0,01	1,5*	
Extr.deterg.7z/20°C,%	4,27	1,72	1,24	0,52	0,71	4,1*	
Extr.ulei min.7z/20°C,%	4,7	4,9	7,3	8,5	11,8	12,5	
Extr.benz.24h/20°C,%	7,9	12,3	17,0	18,9	24,6	26,0	
Extr.ulei com.7z/20°C,%	5,2	6,6	13,1	14,3	17,2	19,5	
Abs.de apă 24h/20°C,%	0,08	0,12	0,19	0,21	0,21	0,05	
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DBP	DOP
Extr.apă dist.24h/20°C,%	1,05	1,33	1,07		0,73	0,80	0,07
Extr.deterg.1%,7z/20°C,%	1,60	2,10	2,90		2,31	0,76	0,15
Extr.ulei min.7z/20°C,%	0,8	4,3	5,3		7,7	1,3	1,04
Extr.benz.24h/20°C,%	5,0	11,3	12,3		24,2	10,0	15,2
Extr.ulei com.7z/20°C,%	1,5	4,5	5,3		13,8	1,2	2,8
Abs.de apă 24h/20°C,%	0,15	0,15	0,24		0,30	0,07	0,16

Extracția cu apă, cît și cea cu apă cu detergent, prezintă în general o tendință de scădere cu mărirea masei moleculare, pe cînd extracția cu ulei mineral, cu benzină și cu ulei comestibil (de floarea soarelui) prezintă o tendință pronunțată de mărire, explicabilă cu prezența catenei mai lungi.

Absorbția de apă în compound este redusă și nu variază semnificativ dealungul celor două subserii.

Față de plastifianții ftalici, termenii superiori

de la diesterii cu n-alcooli, prezintă o extracție cu apă chiar mai redusă, în schimb extracțiile cu benzină, ulei mineral și ulei de floarea soarelui sînt mai intense ca la DBP și la DOP.

Prezența lanțurilor alcoolice ramificate face ca extracția cu benzină, ulei mineral și ulei comestibil - să fie mai mică la diesterii subseriei cu izo-alcooli, ca la cei corespunzători cu alcooli liniari.

* Se observă că termenul nC_9 nu dă valori reprezentative deoarece plastifiantul exudează puternic din compound.

II. Migrarea față de cauciuc a compoundurilor plastifiant-PVC, la o expunere de 24 ore la 70°C (cap.3.2.d.) a relevat o curioasă comportare în seria diesterilor ADM, normală și ramificată. Așa cum se vede în tabelul 19, după o inițială creștere a valorii, se atinge în dreptul termenului cu alcool C_6 un maxim, apoi scade din nou. Migrarea e mai mică la seria izo, în comparație cu cea cu alcooli liniari.

TABELUL 19

	Compound cu diester al acidului dimethylmalonic cu alcool :						
	nC_4	nC_5	nC_6	nC_7	nC_8	nC_9	
Migrare față de cauciuc, %	7,4	10,1	12,8	11,8	11,3	10,7	
	iC_4	iC_5	iC_6	-	2EH	DBP	DOP
Migrare față de cauciuc, %	5,2	8,5	11,3		8,4	11,0	4,5

În comparație cu diesterii ftalici, tendința de migrare e mai mare ca a DOP-ului și similară cu DBP

6.4.6. COMPORTAREA LA DIVERSE TEMPERATURI

La exploatarea în condiții extreme de temperatură, testele privind comportarea la temperaturi joase, cât și cele la temperaturi înalte, sînt foarte importante, iar în aprecierea calității plastifiantilor se ține cont în mare măsură de aceste calități.

Îndeosebi comportarea compoundurilor la temperaturi joase a cărei evaluare a fost prezentată în cap.3.2.b., are

o mare importanță practică. Probele efectuate cu torsione -
trul Clash & Berg au dat valorile înscrise în tabelul 20:

TABELUL 20

		Compound cu diester al acidului dimetilma- lonic cu alcool :									
		nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉				
T _f - pt.modul rigid 9490 kgf/cm ² , °C		+2	-15	-47	-52	-52	-48				
		iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH	DOP	DOA	DBS	DBP	
T _f - pt.modul rigid 9490 kgf/cm ² , °C		+3	-13	-21		-48	-23	-48	-44	-20	

Se distinge o pronunțată cădere a temperaturii T_f obținută prin metoda Clash & Berg spre termenul nC₈, atât în seria normală, cât și în seria ramificată, ceea ce corespunde unei considerabile îmbunătățiri a comportării la temperaturi joase.

În comparație cu plastifiicanții consacrați pentru temperaturi joase, cum sînt dioctiladipatul și dioctilseba -
catul, termenul omolog din seria diesterilor ADM, egalează (respectiv cel cu alcool liniar chiar le depășește) ca per -
formanță.

Se observă că compoundurile cu diesteri ADM avînd alcooli liniari au o flexibilitate ceva mai bună la tempera -
turi joase, decît a celor cu alcooli ramificați.

Proba de fragilitate la frig confirmă prin valorile obținute concluziile stabilite cu metoda Clash & Berg.

În consecință se poate afirma că diesterii ADM prezintă o excepțională comportare la temperaturi joase.

Comportarea la acțiune termică exterioară a fost studiată folosind metoda pentru determinarea volatilității cît și aceea a stabilității termice, cu hîrtie indicatoare cu roșu de Congo, așa cum au fost prezentate în cap.3.2.e.

În tabelul 21 sînt colectate valorile obținute pentru cele două determinări.

Volatilitatea prezintă o tendință normală de scădere odată cu creșterea greutatei moleculare. Volatilitate mai mică se observă la compoundurile cu diesteri ramificați în comparație cu cei având alcooli liniari.

TABELUL 21

Compound cu diester al acidului dimetilmalonic cu alcool :							
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	
Volatilit. la 70°C/24 ore, %	(19,0)	18,8	16,5	15,7	13,1	12,0	
Stabilit. term. RC, minute	58	47	35	28	26	25	
	ic ₄	ic ₅	ic ₆		2EH	DBP	DOP
Volatilit. la 70°C/24 ore, %	(18,6)	16,6	14,0		10,0	10,4	1,4
Stabilit. term. RC, minute	45	31	30		24	46	22

Seria diesterilor ADM prezintă față de ftalatul de dioctil, o volatilitate mai ridicată, iar față de dibutilftalat, ea este de același ordin de mărime.

Ca stabilitate termică cu roșu de Congo, valorile înregistrate de seria diesterilor ADM sînt destul de apreciabile. Ele scad înspre sfîrșitul seriei și sînt ceva mai mari la diesterii liniari față de cei ramificați (tabelul 21).

În comparație cu plastifianții consacrați, valorile sînt ceva mai bune ca ale DOP-ului, iar termenii paraleli cu DBP sînt fie la același nivel, fie la un nivel superior.

6.4.7. COMPORTAREA ÎN PASTE ALE DIESTERILOR ADM

Cum dispersiile de policlorura de vinil în plastifianți, obișnuit denumite plastisoli, au o largă utilizare ca tehnică a pastelor în obținerea diverselor articole din PVC plastifiat - s-a făcut evaluarea diesterilor ADM și în acest domeniu, urmărindu-se în primul rînd influența asupra vîscozității pastelor obținute, cît mai ales stabilitatea în timp a plastisolului preparat. Se știe că pastele cu vîscozitate relativ mică și constantă în timp sînt cele mai avantajoase

în tehnica pastelor /275/.

În acest scop s-au preparat recepturi cu diesterii în cauză, prin amestecare în mojar și s-au făcut determinările vîscozității pastei obținute, cu ajutorul unui vîscozimetru rotațional Cuette-Rotovisco, tip Rheotest 2 fabricație Medingen RDG, la 25°C. Au fost făcute măsurători la turațiile 5 rot/minut și 27 rot/minut ale rotoviscozimetrului, la 2 ore 1 zi, 4 zile, 7 zile și 14 zile de la prepararea plastisolilor. S-a folosit un PVC emulsie tip Vestolit Hüls, cu Kw = 70 în receptura :

PVC	100 p
Plastifiant	60 p
Stearat de Ba-Cd	1 p

Din tabelele 22 și 23 se constată o serie de comportări reprezentative :

TABELUL 22

Diester ADM cu alcool :	Vîscozitatea pastei de PVC(cP/25°C)pt.5 rot/min.				
	2 ore	1 zi	4 zile	7 zile	14 zile
nC ₄	324,1	336,1	580,6	814,9	1589,0
nC ₅	210,3	225,4	335,6	492,8	911,2
nC ₆	163,0	183,3	234,3	346,3	346,3
nC ₇	163,0	163,0	203,7	256,2	324,1
nC ₈	132,4	173,2	213,9	264,8	285,2
nC ₉	250,3	311,7	333,5	341,7	570,4
nC ₁₀	407,4	556,5	560,2	578,7	591,5
nC ₁₁	560,2	529,7	488,9	631,5	641,7

iC ₄	224,1	234,3	376,2	450,2	1313,9
iC ₅	224,1	264,8	295,4	346,3	448,2
iC ₆	183,3	305,6	397,2	528,4	570,4
2EH	163,0	184,2	203,7	214,0	264,8

DOP	2950,0	4951,0	4951,0	6395,7	6602,0
DBP	6602,0	gelifiat			

- plastisolii cu diesteri ADM au vîscozitate foarte mică în comparație cu plastifianții consacrați cum sînt DOP

sau DBP ;

- această vîscozitate scade încă spre mijlocul seriei normale, ca la termenii superiori să crească din nou. Vîscozitatea minimă e la termenul cu alcool nC_8 ;

TABELUL 23

Diester ADM cu alcool:	Vîscozitatea pastei de PVC($cP/25^{\circ}C$) pt.27 rot/min.				
	2 ore	1 zi	4 zile	7 zile	14 zile
nC_4	171,9	267,5	382,1	496,7	1050,7
nC_5	155,3	212,3	293,7	399,8	725,3
nC_6	133,7	142,8	191,6	305,7	305,7
nC_7	112,6	112,6	142,8	156,2	171,7
nC_8	112,6	142,8	142,8	267,5	267,6
nC_9	310,8	371,3	401,5	395,5	630,4
nC_{10}	649,6	745,1	778,8	764,2	787,8
nC_{11}	840,6	801,4	706,0	878,8	917,0

iC_4	171,9	236,1	266,8	371,3	687,8
iC_5	171,9	229,3	245,5	267,5	382,1
iC_6	133,7	229,3	305,7	306,5	420,3
2EH	114,6	135,8	142,8	171,9	191,0

DOP	3400	ieșit din scală			
DBP	4013	gelifiat			

- la diesterii ADM cu alcooli ramificați, vîscozitatea scade deasemenea de la C_4 - la C_8 -alcool;
- stabilitatea în timp a pastelor este foarte bună. Practic la temperatura de păstrare (cca $25^{\circ}C$) - înafara diesterilor butilici - creșterea vîscozității plastisolilor nu are loc decît la dublul (max.triplul) valorii inițiale în cele 14 zile;
- diesterii ramificați dau paste de PVC cu comportare de fluide pseudoplastice ;
- din alte determinări efectuate a rezultat că pastele obținute prezintă fenomene de tixotropie ;

- termenul di- nC_{12} -ADM nu a dat o pastă omogenă.

Făcînd încercări de gelifiere a pastelor după o păstrare de 14 - 16 zile, la temperatura de lucru de 140 - 160°C timp de cca 20 - 30 minute, s-au obținut - chiar după această îndelungată staționare - folii suficient de rezistente. Pasta a fost gelifiată după întinderea ei în strat subțire pe o placă de sticlă.

Foliile obținute cu termeni inferiori, prezentau pe suprafață asperități ca la o contracție, provocată de o evaporare parțială a plastifiantului.

6.5. DOMENII DE UTILIZARE RECOMANDATE PENTRU DIESTERII ADM

Din caracteristicile care au reieșit în capitolele precedente se evidențiază calitățile de plastifiant ale diesterilor acidului dimetilmalonic cu alcooli $C_4 - C_{10}$. Deasemenea se confirmă proprietățile fundamentale caracteristice pentru structura neoalchilică, ca stabilitate termică, buna comportare la temperaturi joase, stabilitate la hidroliză și oxidare. Din toate acestea se conturează domeniile de utilizare posibile pentru diesterii ADM cu rol de plastifiant :

- în recepturi de plastificate PVC destinate utilizării la temperaturi joase. O formulare mai avantajoasă va fi desigur un amestec de plastifiant uzual, ex. dioctilftalat, cu un diester ADM ;
- în domeniul unor articole care trebuie să prezinte proprietăți dielectrice foarte reduse, eventual în recepturi antistatice ;
- o utilizare favorabilă s-ar deschide în domeniul plastisolilor, îndeosebi în tehnica rotațională ;
- ar putea primi utilizări și în recepturi la care se impun stabilități termice bune (dar sînt dezavantajați de faptul că au volatilitate destul de ridicată, iar la termenii superiori caracteristicile de gelifiere sînt destul de modeste).

În concluzie, adausul lor este avantajos îndeosebi în recepturi în care se cer bune proprietăți de frig, stabili-

tate termică și la hidroliză sau în tehnica rotațională a pastelor de PVC.

Din punct de vedere tehnologic - după o prealabilă pilotare - nu se întrevăd dificultăți la obținerea pe scară industrială a diesterilor ADM pe baza procedeului elaborat și înaintat spre brevetare. O limitare momentană pentru utilizarea diesterilor ADM ca plastifianți o constituie lipsa la scară comercială a componentei acide, acidul dimetilmalonic, nefiind încă obținut industrial. El s-ar putea asimila după procedeul propriu, elaborat în cadrul lucrării și supus spre brevetare.

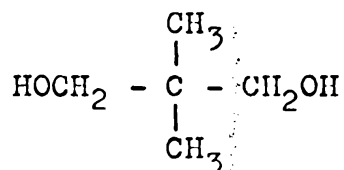
7. DIESTERII NEOPENTILGLICOLULUI (SERIA INVERSA)

7.1. REACTANTII FOLOSITI IN OBTINEREA DIESTERILOR NPG

In capitolul 4.2. a fost expus, ca un alt obiectiv al prezentului studiu, elaborarea unui procedeu de sinteză a diesterilor neopentilglicolului (2,2-dimetil-1,3-propandiolului, NPG) cu acizi monocarboxilici alifatici, liniari și ramificați, avînd între 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă. In continuare se prezintă cîteva aspecte informative privind reacția.

7.1.1. NEOPENTILGLICOLUL (NPG)

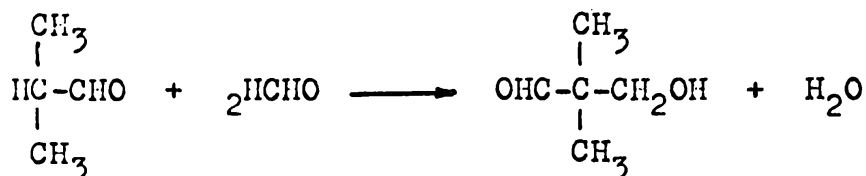
Neopentilglicolul, 2,2-dimetil-1,3-propandiolul,
 $C_5H_{12}O_2$, M = 104,2



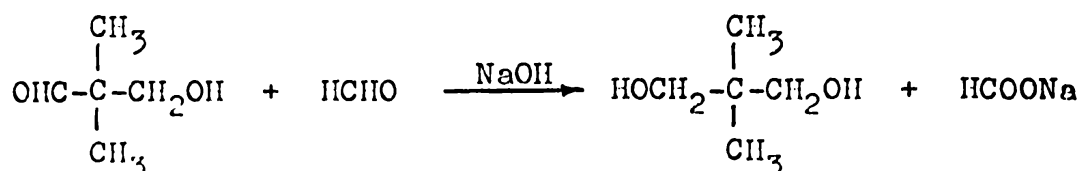
se obține în prezent pe scară industrială, fiind utilizat ca component diolic. Producerea lui pe scară mare a devenit posibilă odată cu dezvoltarea petrochimiei, anume a oxosintezei, la care rezultă cantități considerabile de izo-butiraldehidă. Condensarea alcalină a acesteia cu formaldehidă este calea uzuală de plecare la obținerea NPG. In continuare se vor rezuma cîteva procedee de laborator și industriale. Dezvoltarea începe din 1955, iar cea mai însemnată are loc după anul 1960.

O serie de procedee de laborator, cît și industriale folosesc condensarea aldolică a izobutiraldehidei cu aldehida

formică, dând hidroxipivalinaldehida :



Aceasta se reduce catalitic sau cu exces de formaldehidă și NaOH, la NPG /233/ :



După o serie de studii teoretice și practice privind sinteza /234,235,etc/, apar numeroase brevete /236,237,238, 239,240,etc/ și transpuneri industriale.

Drept catalizatori se recomandă hidroxizi și carbo-nați alcalini (NaOH, KOH, Na₂CO₃) sau alcalino-pământoși / Ca(OH)₂, CaCO₃,etc/ .

La procedeele la care etapa doua se bazează pe dismutația Cannizzaro între hidroxipivalinaldehida și formaldehida, se disting obișnuit două faze tehnologice /234,235,238, 239,244/ :

- Condensarea aldolică se conduce preferențial la temperaturi joase 3 - 30°C (mai rar pînă la 40 - 50°C), cel mai bine la 10 - 12°C, făcînd în prealabil amestecul IBA și HCHO (uneori chiar cu exces inițial de IBA, dar de cele mai multe ori exces de formaldehidă) în care se picură în timp de 0,5 - 1 oră soluția apoasă de catalizator. Se utilizează aldehida formică sol.apoasă 10-37%, de cele mai multe ori 37%.După introducerea catalizatorului, agitarea (sub răcire) se mai continuă încă cca 2 ore. Unele procedee /239,240,244,etc/ introduc toți reactanții de la început.

- In faza a doua se suplimentează cantitatea de formaldehidă și de hidroxid alcalin și temperatura se ridică la 80-95°C. Sub agitare, în timp de 2 - 4 ore are loc reacția Cannizzaro . După studiile lui FURUKAWA /244/, raportul molar 4:1 HCHO/IBA s-a dovedit cel mai favorabil pentru o reacție Cannizzaro netă. Ca mediu de reacție s-a dovedit favorabilă și soluția apoasă 4% de săpun, etanol, etc.

După reacție, unii autori recomandă o acidulare a mediului, de ex. cu H_3PO_4 pînă la pH 5-6 /238/ sau concentra-re în vacuum /244/.

Urmează extracția NPG din mediul de reacție cu aju-torul unor solvenți ca eterul /235,239,244,etc/, benzenul /238/ sau alții. Se filtrează extractul, se concentrează, ro-cuperînd solventul, obținînd cristalele de NPG.

Randamentele se învecină între 47%/234/ pînă la 92% /238/, dar obișnuit 80-85%. Produsele sînt destul de pure. To-ruși există impurități ca $Me_2CHCH(OH)-CMe_2-CHO$ sau $Me_2CHCH(OH)-CMe_2-CH_2OH$, dar mai ales formați /245/.

Procedeele care recomandă o reducere catalitică, au în prima fază un mod de lucru asemănător sau chiar identic cu cel descris mai sus la condensarea aldolică. Ea se face la 10-30°C, sub răcire în timp de 2 - 5 ore, cu agitare, în mediu apos sau în metanol /242/. IBA este obișnuit în exces.

După condensare se îndepărtează prin distilare exce-sul de IBA și metanolul și se trece fie direct la reducere cu H_2 a formilobutiraldehidei dimere pe Ni Raney la 140°, 150 at /237/, sau se face extracția hidroxipivalinaldehidei cu n-di-butileter și se reduce la 210°C, 325 bar cu H_2 pe cromit de cupru activat /242/. Se filtrează produsul hidrogenat, se dis-tilă eterul butilic la 135-137°C, rămînînd un NPG cu pt = 129,7°C.

Un procedeu deosebit de simplu și economic s-a ela-borat și introdus industrial în ultima perioadă /243/. El u-tilizează condensarea în prezența aminelor terțiare în loc de alcalii, ceea ce evită reacții secundare Cannizzaro și permite hidrogenarea directă a produsului de condensare.

În locul catalizatorilor alcalini, au fost studiate și procedee de obținere a NPG folosind schimbători de ioni de tip anion puternic alcalin. RUTKOVSKII /247/ și KEȚLAH / 248 249/ au studiat această alternativă tehnologică. Se descrie folosirea de Amberlite XE-233 /246/ și anionit AV-17-8 /247, 248,249/. S-a lucrat fie într-un vas de reacție conținînd so-luție apoasă de formol (37-40%) și anionit, fie pe coloana de schimbător de ioni. Temperatura de lucru 45-60°C, raport IBA: HCHO:Anionit cca 1:3:1,6 , timp de contact între 20' pînă la 6 ore (în reactorul cu agitare). Se recomandă metanol ca me-diu de lucru.

Mediul de reacție se răcește în final, se filtrează catalizatorul, filtratul se concentrează în vid, se extrage cu acetat de izopropil, se concentrează extractul și se cristalizează NPG. Randamentele indicate ajung pînă la 91% ; produsele au $pt = 127 - 129^{\circ}C$.

KETLAH și colab. au elaborat și un studiu al cineticii sintezei NPG pe anionit /249/, constatînd că ultima treaptă a sintezei, dismutația Cannizzaro, e determinantă de viteză. Deasemenea au stabilit existența unor reacții secundare , cît și constantele de viteză și energiile de activare ale reacțiilor.

În literatura de brevete, dar și în reviste, se găsesc descrise și alte procedee de obținere a NPG, fără a avea însă importanță aplicativă.

La condensarea aldolică se poate utiliza și paraformaldehidă 96%, lucrînd în autoclavă la $130^{\circ}C$ (3 at) timp de o oră. Hidroxipivalinaldehida obținută se reduce apoi cu Ni Raney la $150^{\circ}C$, dînd 82% NPG /251/.

PIHLAJA și KETOLA /252/ au publicat o metodă preparativă plecînd de la derivați ai hidroxipropionatului, prin reacție Grignard prin reducere cu hidrură de litiu-aluminiu.

DUKE și PERRY au elaborat un procedeu /253/ care cuprinde condensarea necatalitică a unei aldehide heterociclice cu o hidroxialdehidă. Monohidroxiesterul obținut se contactează cu un alcool în prezența unui catalizator de alcooliză, obținînd NPG și un alchil ester al acidului organic heterociclic nesaturat. Esterul e pirolizat obținînd un alchil-meta-crilat. Astfel se obține concomitent NPG cu un alchilmetacrilat.

O serie de publicații se ocupă special de prelucrările ulterioare, de purificările NPG după sinteză.

Așa cum s-a arătat și mai sus în cadrul prezentării procedeelor de sinteză, cea mai uzuală metodă de separare a NPG din masa de reacție este extracția lui cu solvenți. RUTKOVSKII și colab./254/ au brevetat o serie de solvenți slab polari și nepolari pentru această fază, cele mai bune rezultate arătînd un amestec de 93-95% dicloretan și 7-5% alcool izopropilic. Cercetătorii japonezi /255/ preferă extracția cu eteri avînd 5-10 atomi de carbon în moleculă (ex. di-izo-propil-e-

ter, diizoamil-eter, etc). Brevete mai vechi /256/ au recomandat acetat de izobutil, butirat de etil, metilizobutilcetonă, etc.

O altă metodă de purificare /257/ este sublimarea NPG brut din masa de reacție cu vapori la 60-150°C (de preferință 70-130°C) și la 2-500 (de preferință 25-250) mm Hg. Distilatul se usucă de apă, iar topitura de NPG obținută se trece la răcire. Un procedeu similar francez /250/ utilizează antrenarea cu vapori supraîncălziți, distilatul apos fiind apoi uscat sub vid, la 100°C.

Procedee bazate pe distilarea azeotropă a apei din soluția de NPG au descris HAGEMEYER și colab./258/ și VISOTSKII cu colab./259/. În primul caz se recomandă hidrocarburi aromatice sau alifatice saturate sau nesaturate cu p_f 150 - 300°C pentru eliminarea azeotropă a apei, iar în al doilea caz esteri acetici ca acetat de butil, de izobutil sau de amil. Se susține și o scădere a conținutului de săruri (formați) în cazul antrenării azeotrope.

O purificare a NPG de mirosurile nocive (datorate acidului butiric, etc) se poate obține prin distilarea lui în prezența unei baze la pH 8,5 /260/.

O purificare de sărurile formate în timpul sintezei (formați), cât și de acizi, se propune cu schimbători de ioni /261/, din soluții apoase. Cel mai eficient la eliminarea formațiilor s-a arătat a fi Amberlite IRC-50 și EDE-10 D, conținutul în săruri scăzând la 0,01 - 0,09% în greutate ; în cazul soluțiilor în acetat de etil ; din soluții apoase cu KU - 2 și AV-17, eliminarea a ajuns până sub 0,002-0,006% formați.

7.1.2. ANALIZE. PROPRIETATI. DERIVATI NPG.

Neopentilglicolul se caracterizează prin :

Punct de topire. Datele privind punctul de topire sînt destul de numeroase, însă în majoritate se încadrează în intervalul 120-131°C, produsele mai pure avînd pt în intervalul 128-131°C.

Indice de oxidril, care se determină prin acetilare, folosind ca reactiv un amestec proaspăt de 10% anhidrida ace-

tică. Se execută în paralel o probă martor. Valoarea teoretică este de 1075 mg KOH/g. Produsele industriale ajung la IOH peste 1060.

Produsele tehnice au în general următoarele caracteristici /262/ :

- aspect		cristale de culoare alb pur
- topitura		limpede, fără impurități mecanice, culoare max.20 Hazen
- punct de topire		120-130°C
- punct de cristalizare		128°C
- interval de distilare		93-94°C/3,35 mm Hg 121-123°C/25 mm Hg 206-210°C/1 at
- greutatea specifică		1,066
- punct de inflamabilitate		151,6°C
- conținut de esteri (ca neopentilhidroxipivalat)		
	max.	1,5%
- aldehide (ca hidroxipivalinaldehidă)		
	max.	0,70%
- aciditate (ca acid acetic)		
	max.	0,05%
- indice saponificare		
	mg KOH/g, max.	0,14%
- apă,		
	max.	0,3 - 1,0%
- cenușă		
	cca	0,01%
- puritate		
	min.	98%

Este solubil în apă (mai ales la cald), în alcooli, în glicoleteri, în esteri, în cetone. Insolubil în benzină și hidrocarburi aromatice. Nu este higroscopic.

În afara esterilor, poliesterilor și celorlalți compuși care s-au tratat în cap.4.1., în literatura consultată mai sînt descriși și alți derivați ai NPG :

SAREL și colab./263/ au obținut carbonați ciclici ai NPG, folosind metoxid de sodiu catalizator, în proporție de 2,5-5% molar și le-au descris proprietățile.

SEDOVNIKOVA și RAPAPORT /76/ au studiat unele proprietăți ale esterilor NPG cu acizi carboxilici liniari și ramificați, determinîndu-le viscozitatea, temperatura de solidificare, stabilitatea la oxidare termică, etc.

Studii de cinetica esterificării catalitice a glico-

lilor - între care și NPG - cu acid oleic, au fost efectuate în 1960 de DUNLOP și HECKLES /264/.

7.1.3. COMPONENTE ACIDE UTILIZATE IN PROGRAM

Drept componente acide în sintezele de preparare a diesterilor 2,2-dimetil-1,3-propandiolului, au fost utilizați acizi monocarboxilici saturați, liniari sau ramificați, cu 4 până la 12 atomi de carbon în moleculă, în majoritate produse chimic pure sau chiar pa. Mai rar au fost folosite produse tehnice. În tabelul 24 se redau câteva caracteristici ale acestora :

TABELUL 24

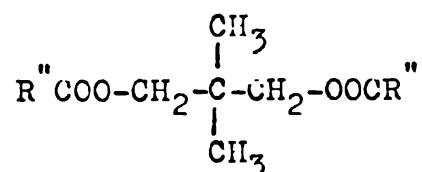
Nr car-bon	A c i d	M	Densit.	n_D	Proveniență
nC ₄	-n-butiric	88,10	0,959	1,3990	react.RDG
nC ₅	-n-valerianic (pentanoic)	102,14	0,937	1,4090	puriss,Fluka Elveția
nC ₆	-caproic (hexanoic)	116,10	0,930	1,4163	pa Riedel RFG
nC ₇	oenantic (heptanoic)	130,19	0,918	1,4216	pro sint. Merck RFG
nC ₈	caprilic (octanoic)	144,22	0,910	1,4282	react.BDH Anglia
nC ₉	pelargonic (nonanoic)	158,24	0,910	1,4325	react.Light Anglia
nC ₁₀	caprinic (decanoic)	172,70	0,886/40°	1,4280/40°	react.RFG Schuchardt
nC ₁₁	undecanoic	186,30	0,822/35°	1,4392/23°	pur,Fluka
nC ₁₂	lauric (dodecanoic)	200,31	0,869/50°	1,4183/82°	puriss, Austral

iC ₄	-i-butiric	88,10	0,950	1,3930/20°	r.crom.RFG
iC ₅	-i-valerianic (i-pentanoic)	102,13	0,942	1,4018/22°	react.SUA Eastman
iC ₆	-2metil-pentanoic	116,1	0,925	1,3967/70°	tehn.BASF RFG
C ₈	-2etil-hexanoic	144,2	0,908	1,4260	react.Anglia

C ₅ C ₉	grași sintetici distilați	cca 141	-	-	tehn.SIN RSR

7.2. PREPARAREA DIESTERILOR NPG

Sinteza diesterilor neopentilglicolului :



unde R''-COO- este un rest acid, provenit dintr-un acid monocarboxilic alifatic, liniar sau ramificat, cu 4 pînă la 12 atomi de carbon în moleculă - s-a făcut prin esterificarea directă între glicol și monoacid (un mol la doi moli acid), în cataliză acidă, în concordanță cu concluziile desprinse din capitolele 5.1.-5.4., după un procedeu propriu, supus spre brevetare /217/.

În principiu, procedeul de lucru folosit a fost următorul : Reactanții se adaugă de la început în proporția stabilită. De preferință se lucrează cu exces de componentă alcoolică între 15-25% molare. Esterificarea este grăbită de prezența catalizatorilor acizi uzuali ca acidul sulfuric, acidul p-toluen sulfonic, acidul benzen sulfonic, în proporție de 1-3% molare/acid. Îndepărtarea apei se poate facilita adăugînd un antrenant ca de ex. benzen, toluen, etc. Temperatura de esterificare se menține suficient de înaltă pentru a grăbi desfășurarea esterificării și eliminarea apei. Fără antrenant se lucrează de preferință între 150-180°C. Folosind vidul pentru evacuarea apei, această temperatură se poate reduce. Utilizînd o agitare corespunzătoare, timpul de reacție necesar obținerii unor conversii optime se poate aduce în unele cazuri la 1,5-2 ore.

Esterificarea se conduce într-o aparatură, cum a fost descrisă în cap.5.5.

Esterul brut se supune purificărilor prin neutralizare cu soluții alcaline, spălări cu apă, devolatilizare și uscare sub vid, iar după o filtrare a produsului cald, în prezență de cărbune activ, se obține diesterul finit cu randamente de 85-92%.

Neutralizarea se execută direct în vasul de reacție, după o prealabilă răcire a produsului, iar separările și spălările se fac în plinii de separare. Devolatilizarea se exe-

cută într-o instalație adecvată, formată din balon rotund, cu sau fără coloană, cu termometru în lichid și la vârful coloanei, refrigerent descendent și vas de culegere a apei și produselor volatile, sub vid. Vidul e reglabil și asigurat de o pompă de vacuum, de laborator.

Tratarea cu cărbune activ se face în vasul de devolatilizare, în proporție de 0,3 - 0,5% față de ester, iar filtrarea se face pe pîlnie cu hîrtie filtrantă.

În continuare se redă modul de lucru amănunțit pentru două din sintezele elaborate, iar în tabelele 25 și 26 parametrii tehnologici și pentru ceilalți diesteri NPG :

Di-n-butiratul de neopentilglicol. Un amestec de 176 g acid n-butiric, 134 g neopentilglicol, 0,94 ml acid sulfuric și 46 ml toluen, se introduc într-un vas de reacție, începînd încălzirea sub agitare. De la 98°C are loc separarea apei. Toluenu se recirculă pînă la îndepărtarea cît mai avansată a apei de reacție, ridicînd în final treptat temperatura din vas pînă la 160-175°C, pentru evacuarea completă a toluenului. Produsul brut obținut, după un timp total de 9 ore, are o aciditate de 7 mg KOH/g și se neutralizează cu soluție 1,5% NaOH pînă la reacție alcalină, apoi se spală de două ori cu cîte 150 ml apă caldă, se separă straturile, îndepărtînd în final produsele volatile, într-o instalație de devolatilizare, fără insuflare de abur, dar sub vid, în 1,5 ore la 115-120°C, măsurate cu termometrul în vasul de devolatilizare. Apoi produsul la 80°C se amestecă cu 0,5% cărbune activ și se filtrează, obținînd 220 g de di-n-butirat de neopentilglicol.

Din cauza volatilității destul de mari a produsului, se recomandă o vidare treptată și cu precauție în faza de devolatilizare. Deasemenea e utilă interpunerea unei coloane de separare. Separările după neutralizare și spălare sînt nete și se execută ușor.

Di-n-octanoat (caprilat) de neopentilglicol. Se pornesc sub agitare încălzirea unui amestec de 144,2 g acid caprilic, 65 g neopentilglicol, 0,7 g acid p-toluen sulfonic, ridicînd treptat - pe măsura separării apei de reacție - temperatura pînă la 180-185°C. În 1,5 ore, esterificarea e încheiată, iar produsul brut se neutralizează cu 100 ml soluție NaOH 1,5%, agitînd masa 30 minute la 40°C. După separarea săpunurilor se spală de două ori cu cîte 100 ml apă caldă, trecînd în final produsul spălat într-o instalație de uscare și devolatilizare, unde în timp de 50-70 minute prin ridicarea treptată a temperaturii masei la 160-170°C, sub vid, are loc îndepărtarea unor impurități volatile. Urmează adăugarea a 0,5% cărbune activ decolorant la produsul încă cald și filtrarea lui la 80°C. Se obțin 156 g diester caprilic al NPG.

Utilizarea a 0,5-0,6 ml H₂SO₄ conc. nu scurtează sinteza, în schimb duce la produse mai colorate. În rest sinteza are un decurs fără complicații.

TABELUL 25

Diester al neopentilglicolului cu acid :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Acid, g	88	102,1	116	130	144,2	158	172,7	186,3	200
NPG, g	67	67,5	65	65	65	65	65	65	65
Catalizator, ml	0,47 AS	0,47 AS	0,5 AS	1,2 APTS	0,7 APTS	0,47 AS	0,47 AS	0,5 AS	0,47 AS
Esterificare:									
Temp. °C	160-175	165-173	170-175	170-180	180-185	180-185	180-190	170-180	170-180
Timp, ore	9	3	1,5	1,25	1,5	1,75	1,75	1	1,5
Neutralizare:									
% sol. NaOH	1,5	1,25	1,75	1	1,5	1	1	1,25	1
Temp. °C	45	50	50	45	30	45	40	50	50
Timp, min.	50	50	45	40	40	20	30	40	60
Spălare :									
Nr. spălări	2	2	2	2	2	2	2	2	3
Temp. °C	35	35	40	40	40	40	40	35	40
Separare	bună	bună	bună	bună	bună	moderat	grea	grea	f.grea
Devolatilizare:									
Temp. °C	120	125	125	125	160	135	120	130	120
Presiune	vid	vid	vid	vid	vid	vid	vid	vid	vid
Timp, ore	1,5	1	1	1	1	1	1	1,25	1,5
Decolorare-filtrare:									
% carb. act.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Temp. °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Prod. obt.									
ml	110	110	147	154	166	1	178	213	233

Diesterii inferiori se sintetizează ceva mai greu, în să prelucrările ulterioare se fac mai net, pe când la cei superiori intervin dificultăți la separarea fazelor după neutralizare și spălare, odată cu lungirea lanțului alchilic la săpunurile formate. La di-dodecanoatul de NPG, masa lăptoacă e stabilă chiar 1-2 zile.

TABELUL 26

	Diester al neopentilglicolului cu acid :			
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH
Acid, g	88,1	102	116,1	144,2
NPG, g	67,5	67,5	65	65
Catalizator, ml	0,7 AS	0,47 AS	0,5 AS	0,5 AS

Esterificare :				
Temp. °C	150-175	160-168	180-185	180-185
Timp, ore	2,75	4	1,25	3

Neutralizare :				
% sol.NaOH	1	1,25	1,25	2
Temp. °C	45	40	45	40
Timp, minute	30	30	40	30
Spălare :				
Nr.spălări	2	2	2	2
Temp. °C	40	40	35	35
Separare	bună	bună	bună	bună

Devolatilizare :				
Temp. °C	108	140	140	155
Presiune	vid	vid	vid	vid
Timp, ore	1	1,25	1,25	1,5

Decolorare-filtrare:				
% cărbune activ	0,5	0,5	0,5	0,5
Temp. °C	80	80	80	80

Produs obținut, ml	117	125	150	159

La sinteza di-izobutirátului de NPG se utilizează ca antrenant toluen, 27% față de acidul izobutiric. In toate cazurile se recomandă la devolatilizare interpunerea unei coloane cu umplutură pentru a reduce antrenările de ester.

Di-(C₅-C₉-oat mixt) de neopentilglicol. Pentru această sinteză s-au folosit numai produse tehnice : ca și componentă acidă, un amestec de acizi grași sintetici distilați, proveniți de la întreprinderea SIN-București, corespunzând NI MICH 1580-60. Frațiunea cuprinde acizi liniari C₅₋₉, cu ponderea pe C₈. E un lichid gălbui cu IA=380-410 mg KOH/g, IS =

387-417 mg KOH/g, substanțe nesaponificabile 0,8% max., indice de iod max. 7 mg I/100 g, apă max. 0,6%, distilare Engler : min.89% volum/184-265°C. Greutatea moleculară medie este cca 141. NPG a fost deasemenea produs tehnic. Mod de lucru :

141 g din fracțiunea C₅₋₉ de acizi grași distilați se introduc în vasul de reacție cu 65 g NPG și 0,5 ml acid sulfuric catalizator. În timp de 30 minute, sub agitare amestecul se aduce la 150-160°C, continuând apoi eliminarea apei de reacție încă cca 1 oră, până ce temperatura a urcat la 180°C. Se răcește produsul la 50°C, făcându-se neutralizarea cu sol.2% NaOH. Urmează două spălări cu câte 110 ml apă la cald, după care se devolatilizează timp de 45-60 minute până la 150-160°C în lichid și 125-130°C la vapori. Filtrarea cu 0,5% cărbune activ dă 140-160 ml ester mixt C₅₋₉ de NPG.

Produsul obținut după modul de lucru de mai sus era de culoare brun-închisă, datorită calității slabe a acizilor grași tehnici. S-a obținut o îmbunătățire a culorii lucrând cu catalizator acid p-toluen sulfonic (1,3-1,5 ml soluție 50%) și mai ales adăugând în faza de sinteză 1% cărbune activ față de masa de reacție. După neutralizare, cărbunele activ a fost filtrat. Adăusul de cărbune activ a avut o influență favorabilă și asupra separării straturilor la neutralizare. Fără adăusul de cărbune, separarea se face foarte greu și după timp îndelungat.

7.3. PROPRIETATI FIZICO-CHIMICE ALE DIESTERILOR NPG

Similar cu modul de lucru de la diesterii seriei neopentilice directe, s-au determinat și caracteristicile fizico-chimice ale seriei inverse, sintetizată și purificată după procedeul brevetat :

Culoarea a fost influențată de impuritățile din materiile prime, în special din monoacizii întrebuițai, iar pe de altă parte s-a avut influența pozitiv prin măsurile tehnologice care s-au luat pentru evitarea termoxidării. S-au obținut în general culori destul de deschise, de la galben pal la gălbui, în domeniul 32-260 mg bicromat/litru /tabelul 27/.

Densitatea la 20°C este între 0,963-0,904 pentru diesterii NPG cu acizi liniari C₄₋₁₂ și 0,958-0,921 pentru cei ramificați C₄₋₈. Densitatea scade cu creșterea masei moleculare, iar la diesterii cu acizi ramificați este mai mică ca la cei cu acizi saturați liniari (tabelul 28).

TABELUL 27

Diester al neopentilglicolului cu acid :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Culoare mg bicr/ litru	64	64	64	64	64	130	130	260	64
Diester al neopentilglicolului cu acid :									
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH-oic				
Culoare mg bicr/ litru	64	64	32		130				

Indicele de refracție prezintă valori crescînde odată cu lungirea catenei acidului, fiind în domeniul 1,4310-1,4500 pentru esterii acizilor saturați C₄-C₁₂ liniari și mai mai coborîte (1,4260-1,4405) pentru cei ramificați C₄-C₈ (tab.28).

TABELUL 28

Diester al neopentilglicolului cu acid :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Masa molec.	244,2	272,2	300,2	328,3	356,4	384,2	412,4	440,6	468,6
Densit. (20°C)	0,963	0,950	0,939	0,931	0,925	0,919	0,912	0,908	0,904
Ind. refr. (n _D ²⁰)	1,431	1,433	1,436	1,439	1,443	1,444	1,445	1,449	1,450
Vîscoz. (cP/20°C)	6,05	7,20	8,81	9,80	14,03	18,30	21,00	25,20	30,00
Diester al neopentilglicolului cu acid :									
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH-oic		DBP	DOP		
Masa molec.	244,2	272,2	300,1	356,4		278	390		
Densit. (20°C)	0,958	0,945	0,935	0,921		1,050	0,986		
Ind. refr. (n _D ²⁰)	1,426	1,431	1,434	1,440		1,492	1,485		
Vîscoz. (cP/20°C)	5,18	6,95	8,15	17,20		20,3	76		

Vîscozitatea este și în cazul seriei neopentilice inverse mult mai mică decît la plastifianții uzuali. Ea crește odată cu creșterea masei moleculare fiind în domeniul 6,05 - 30,00 cP/20°C la diesterii cu acizi liniari și 5,18 - 17,20

cP/20°C la cei cu acizi ramificați C₄-C₈.

Volatilitatea, 2 h/160°C este și la diesterii NPG destul de ridicată. Cu creșterea masei moleculare, ea scade destul de mult, fără a atinge însă la di-octoatul de neopentilglicol, valoarea DOP. Valorile volatilității la diesterii cu acizi ramificați depășesc valorile pentru cei liniari.

TABELUL 29

Diester al neopentilglicolului cu acid :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Vola-tile%	8,34	6,48	5,00	3,30	2,70	1,66	0,88	0,55	0,47
Rezist. volum (Ω.cm)	5,04 ₈ .10 ⁸	7,22 ₈ .10 ⁸	5,80 ₉ .10 ⁹	6,70 ₉ .10 ⁹	1,05 ₁₀ .10 ¹⁰	9,50 ₉ .10 ⁹	1,11 ₁₀ .10 ¹⁰	2,09 ₁₀ .10 ¹⁰	2,31 ₁₀ .10 ¹⁰
Ind.sap. mg KOH/g									
teoret.	459	411	373	342	315	292	272	254	239
determ.	436	401	363	330	315	289	266	250	238
Ind.acid mg KOH/g	0,06	0,17	0,11	0,25	0,31	0,21	0,12	0,25	0,25
T.cong. °C	sub -60	sub -60	sub -60	sub -50	-46	-40	-17	-13	0
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	- 2EH-oic DOP					
Vola-tile%	14,00	7,70	5,50	3,48	0,3				
Rezist. volum (Ω.cm)	1,10 ₉ .10 ⁹	2,10 ₉ .10 ⁹	6,50 ₉ .10 ⁹	1,07 ₁₀ .10 ¹⁰	1,11 ₁₁ .10 ¹¹				
Ind.sap. mg KOH/g									
teoret.	459	411	373	315	287				
determ.	438	396	348	303	-				
Ind.acid mg KOH/g	0,30	0,25	0,25	0,37	0,2				
T.cong. °C	sub -60	sub -60	sub -60	sub -50	-45				

Rezistivitatea de volum este mai mică decât la di-octilstatat. Se observă o anumită creștere a acestei rezistențe specifice, odată cu creșterea masei moleculare (tab.29) atât în subseria liniară cât și în cea ramificată.

Și la diesterii NPG s-au obținut produse cu indici

de saponificare apropiați de cei calculați și cu indici de aciditate favorabili utilizării ca plastifianți. Rezultatele sînt redată în tabelul 29.

Controalele gaz-cromatografice efectuate au confirmat analizele chimice.

În tabelul 29 sînt înscrise temperaturile de congelare ale diesterilor NPG studiați, observîndu-se că acestea au valori foarte joase pînă la mijlocul seriei normale ca și la subseria ramificată.

TABELUL 30

$R''-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-R''$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ cm^{-1}	ν_{CH_3} cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ cm^{-1}
$R'' =$				
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-$	1735i	1270m	1390m	1190i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	1735i	1270m	1385m	1180i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-$	1735i	1260mi	1390m	1180i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-$	1735i	1260m	1380m	1160i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-$	1735i	1240m	1370m	1150i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-$	1735i	1270m	1390m	1175i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-$	1738i	1250m	1380m	1160i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-$	1736i	1260m	1380m	1160i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-$	1735i	1260m	1385m	1160i

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	1735i	1260m	1385m	1195i
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	1735i	1260m	1385m	1200i
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	1735i	1260m	1385m	1190m
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	1735i	1260m	1385m	1170m

S-a făcut caracterizarea spectrală în infraroșu a diesterilor NPG. Absorbțiile caracteristice în IR ale acestora sînt redată în tab.30.



Fig.12

In fig.12 se redă imaginea unui spectru IR pentru un diester NPG (cu acid decanoic)

Concluziile des - prinse la analiza spectrogramelor IR de la diesterii ADM în cap. 6.3. își mențin valabilitatea și pentru diesterii NPG, cu deosebirea neesențială că vi-

brația de valență a grupării C=O este concentrată la 1735 cm^{-1} . Insemnează că aici, modificările din resturile hidrocarbonate ale acizilor parteneri, nu influențează absorbția acestei grupări.

19811

7.4. PROPRIETATI TEHNOLOGICE ALE DIESTERILOR NPG IN COMPOUNDURI CU PVC

7.4.1. DETERMINAREA COMPATIBILITATII SI PUTERII DE SOLVATARE

Similar cu diesterii seriei neoalchilice directe, s-au testat asupra proprietăților de plastifiere și diesterii având neopentilglicolul așezat central, conform cu metodica din cap.3.2.

Temperatura critică de solubilizare (TCS) are valori crescînde în funcție de lungimea catenei acidului partener, așa cum rezultă din tabelul 31, iar diesterii cu acizi rami-

TABELUL 31

	Diester al neopentilglicolului cu acid:								
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Temp.crit.de solubiliz.(°C)	116	135	145	146	148	151	161	184	205
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EHoic			DBP	DOP	
Temp.crit.de solubiliz.(°C)	140	145	157	160			93	114	

ficați solubilizează și în cazul seriei inverse, PVC-ul la temperaturi mai ridicate în comparație cu izomerii liniari.

Di-undecanoatul de neopentilglicol prezintă o TCS, care depășește posibilitățile uzuale de prelucrare ca plastifiant cu PVC.

În comparație cu ftalații uzuali (DBP și DOP), TCS este ridicat, însă față de DOA (137°C) este comparabil.

Curbele de gelifiere Brabender executate identic ca receptură și mod de lucru cu cele arătate în cap.6.4.1., au demonstrat la diesterii NPG bune proprietăți de plastifiere.

Alura curbelor și elementele caracteristice ale plastogramelor reflectă modificările ce intervin în comportarea față de polimer dealungul seriei neopentilice inverse.

Astfel la membrii inferiori ai seriei, gelifierea intervine la temperatură mai joasă, după un timp de încălzire mai scurt iar curba prezintă o maximă bine pronunțată, sub forma unui pic reprezentând cuplul maxim, după care are loc o scădere a cuplului, care se stabilizează apoi la o valoare de echilibru. În fig.13 se ilustrează cu plastograma di-n-pentanoatului de neopentilglicol o alură tipică din această categorie de diester NPG, care se încheie cu di-heptanoatul.

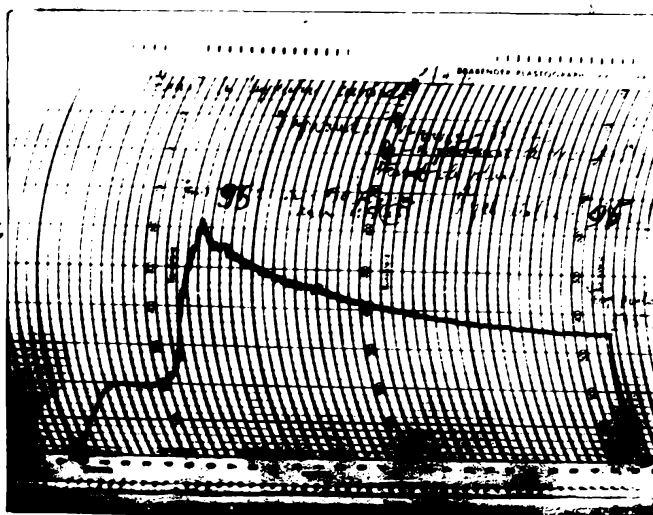


Fig.13

Plastograma Brabender pt. di-nC₅NPG

Urmează termenii din mijlocul seriei, care nu mai prezintă maxima pronunțată, totuși mai au o inflexiune a curbei în preajma cuplului maxim, iar după atingerea maximei, stabilizarea la cuplul de echilibru e mult mai lentă și diferența mai mică între valori. Se ilustrează cu curba de gelifiere a di-nonoatului de neopentilglicol (fig.14) această grupă, care are pe lângă o temperatură ceva mai ridicată pentru cuplul maxim și un timp mai îndelungat necesar pentru începerea gelifierii.

Ultimii termeni ai seriei au foarte slabe proprietăți de gelifiere, redat și de faptul că curba Brabender

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

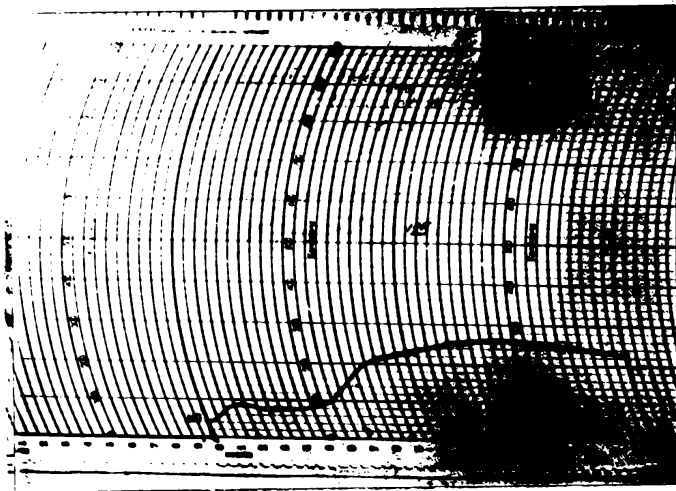


Fig.14

Plastograma Brabender pt.di-nC₉-NPG

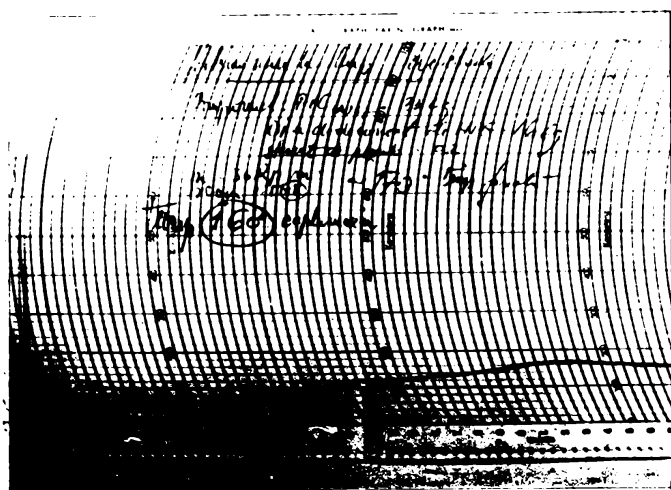


Fig.15

Plastograma Brabender pt.di-nC₁₂-NPG

de scăderea puterii de gelifiere a diesterilor, ilustrată de scăderea valorii cuplului maxim și de mărirea temperaturii necesare atingerii acestuia. Regula este valabilă atât la seria cu normal-acizi cât și la cea cu izo-acizi. Proprietățile de gelifiere sînt ceva mai slabe la subgrupa cu acizi ramificați decît la cei liniari.

In comparație cu plastifianții ftalici, termenii de la începutul seriei se apropie ca intensitate a fenomenului de gelifiere de dioctilftalat, dibutilftalatul rămînînd superior.

te foarte întinsă, gelifierea are loc după un timp îndelungat, la o temperatură ridicată și cuplul maxim are valoare scăzută. In fig. 15 se exemplifică această comportare cu curba de gelifiere a di-dodecanoatului de neopentilglicol.

In subseria diesterilor neopentilici cu acizi ramificați clasificarea de mai sus se reproduce în mod similar.

In tabelul 32 sînt redați parametrii caracteristici pentru plastogramele Brabender ale diesterilor neopentilglicolului cu monoacizi liniari și ramificați.

Creșterea masei moleculare este însoțită

	Diester al neopentilglicolului cu acid:								
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
Cuplu maxim (Kpm)	650	600	550	440	370	260	205	200	165
Cuplu după gelificare (Kpm)	440	350	350	320	290	220	180	180	155
Temp. la cuplu maxim (°C)	90	95	105	111	115	118	125	145	160

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	- 2EH-oic DBP DOP		
	Cuplu maxim (Kpm)	540	490	440	280	900
Cuplu după gelificare (Kpm)	350	390	330	200	500	480
Temp. la cuplu maxim (°C)	103	105	110	120	66	85

7.4.2. OBTINEREA COMPOUNDURILOR IN LABORATOR

Compoundurile PVC cu diesterii neopentilglicolului s-au obținut prin vâlțuire și presare după modul de lucru descris în cap.6.4.2. , folosind și în acest caz pentru diesterii cu parteneri C₄ o temperatură de prelucrare mai scăzută (150-155°C).

Termenii subseriei cu acizi liniari saturați C₄-C₁₀ s-au prelucrat bine pe valț, obținându-se plăci bune și stabile, fără semne de degradare sau exudare. Di-n-undecanoatul de neopentilglicol - deși a format placă pe valț - aceasta a avut un aspect destul de rigid și a prezentat puternice fenomene de exudare. Iar di-n-dodecanoatul de neopentilglicol nici nu a mai format compound pe valț, ci s-a desprins ca niște granule, cu aspect de macaroane, neavând loc gelifierea.

La prelucrarea pe valț pentru obținerea compoundurilor destinate testărilor electro, în prezența stabilizatorului de plumb, gelifierea s-a obținut doar pînă la termenul di-nC₉-NPG, deoarece începînd cu di-n-decanoatul de neopentilglicol nu s-au mai format plăci.

7.4.3. PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE COMPOUNDURILOR CU DIESTERI NPG

Determinările s-au efectuat identic cu modul de procedură de la diesteri ADM (cap.6.4.3.).

Rezultatele pentru duritatea Shore A sînt cuprinse în tabelul 33 pentru diesterii care au format placă. Si în această serie, valorile (*) pentru esterii cu acizi C₄ sînt

TABELUL 33

Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid :								
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁
Duritate °Shore A	79,5*	76,5	79,0	82,0	83,0	86,5	88,5	91,7
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH-oic	DBP	DOP	
Duritate °Shore A	81,5*	77,5	79,8		83,0	75	83	

nesemnificative datorită sărăcirii amestecului în plastifiant în timpul prelucrării pe valț. În continuare se observă creșterea durității plăcii, marcînd o micșorare a eficienței produselor. Și aici, diesterii ramificați sînt mai puțin eficienți, însă spre sfîrșitul subseriei, egalează performanța subseriei liniare.

În comparație cu plastifianții ftalici, rezultatele sînt foarte bune, egalîndu-se plastifierea atinsă de aceștia (înafară de DBP).

Probele de tracțiune cu dinamometrul Schopper cf. STAS 6642-62, au demonstrat calitățile foarte bune de plastifiere a diesterilor NPG, chiar în comparație cu plastifianți consacrați, cum sînt cei ftalici (tab.34).

Compoundurile cu diesteri NPG au o rezistență la rupere între 170-190 kgf/cm² (afară de termenul nC₁₁), deci superioară compoundurilor cu plastifianți ftalici.

Proprietățile de plastifiere sînt bine exteriorizate prin module scîzute și alungiri la rupere considerabile. Maxima se plasează în jurul termenului nC₇.

Subseria de esteri cu acizi ramificați prezintă com-

Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid:								
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁
Modul la 100% alungire kgf/cm ²	112,0	85,0	77,7	74,8	90,0	102,1	115,6	119,0
Rezist.la rupere kgf/cm ²	171,0	170,6	187,1	175,0	183,8	187,0	169,5	140,0
Alungire la rupere %	215,0	256,0	300,0	320,0	275,0	250,0	208,0	140,0

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH-oic	DBP	DOP	
Modul la 100% alungire kgf/cm ²	123,6	100,3	85,2		108,0	76	108
Rezist.la rupere kgf/cm ²	181,1	190,8	188,4		190,0	140	180
Alungire la rupere %	206,0	245,0	293,0		256,0	215	220

pounduri cu caracteristici mecanice ceva mai slabe ca la cei liniari.

7.4.4. PROPRIETATI ELECTRICE ALE COMPOUNDURILOR CU DIESTERI NPG

In paralel și similar cu măsurătorile efectuate pe compoundurile cu diester ADM, s-au efectuat determinările și pe compounduri cu diesteri NPG. Și aici măsurătorile pe puntea Schering s-au efectuat cu 2 KV, în unele cazuri 5 KV. Rezultatele determinărilor sînt înscrise în tabelul 35.

La compoundurile diesterilor NPG cu acizi liniari se sesizează tot o tendință de înrăutățire a proprietăților dielectrice odată cu creșterea lanțului carbocatenar al acidului partener : rezistivitatea de volum scade, tgδ și ε cresc.

Aproape constantă e comportarea la compoundurile diesterilor ramificați.

Ei nu au o comportare superioară față de cei liniari

Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid :						
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉
Rezistivit. de volum (Ω.cm)	2,86 :10 ¹²	2,50 .10 ¹²	1,20 .10 ¹²	3,52 .10 ¹¹	2,80 .10 ¹¹	2,58 .10 ¹¹
Tg.unghiului de pierderi dielectr. δ	0,429	0,620	0,810	0,955	1,111	1,111
Constanta dielectr. ε	8,48	10,2	12,6	14,2	15,0	15,6
Tensiune de străpungere (KV/mm)	18,6	20,5	20,0	20,1	20,3	20,9

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH-oic	DOP
Rezistivit. de volum (Ω.cm)	8,33 .10 ¹¹	7,30 .10 ¹¹	7,83 .10 ¹¹	4,34 .10 ¹¹	1,73 .10 ¹⁴
Tg.unghiului de pierderi dielectr. δ	1,002	0,994	1,006	1,007	0,148
Constanta dielectr. ε	14,3	14,5	14,8	15,7	6,13
Tensiune de străpungere (KV/mm)	17,9	18,7	18,3	20,0	21,3

Nici la această familie, tensiunea de străpungere nu diferențiază termenii individuali, fiind ca ordin de mărime între 18-20 KV/mm.

În comparație cu compoundurile obținute în aceleași condiții de receptură și prelucrare cu DOP, cele cu diesteri NPC sînt cu două pînă la trei clase inferioare ca rezistivitate de volum și deasemenea inferioare ca valori ale lui ε și tg δ .

7.4.5. COMPORTAREA LA DIVERSI AGENTI CHIMICI. MIGRAREA DIN COMPOUND.

I. Rezultatele pentru seria neopentilică inversă la testările cu diverși agenți chimici sînt redată în tabelul 36.

Extracția cu apă a compoundurilor preparate cu PVC are în general o tendință de scădere, pe cînd cea cu soluții

TABELUL 36

	Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid :							
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁
Extr.cu apă 24h/20°, %	1,20	1,77	1,71	0,92	0,32	0,22	0,33	1,10*
Extr.cu de- terg.1%, 7 zile/20°, %	5,0	5,0	5,0	4,3	3,8	4,6	4,6	8,6*
Extr.cu ulei mineral, 7 zile/20°, %	5,0	6,8	7,3	7,8	8,0	11,5	13,3	14,5
Extr.cu ben- zină 24h/20°, %	10,3	13,0	13,6	16,3	17,4	18,9	22,6	27,5
Extr.cu ulei comestibil 7 zile/20°, %	5,3	6,9	8,6	9,8	10,5	-	-	-
Abs.de apă 24h/20°, %	0,33	0,38	0,58	0,21	0,18	0,17	0,16	0,35*
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH-oic DBP			DOP	
Extr.cu apă 24h/20°, %	1,10	0,75	0,36	0,47	0,80	0,07		
Extr.cu de- terg.1%, 7 zile/20°, %	2,4	2,3	2,2	3,3	0,75	0,15		
Extr.cu ulei mineral, 7 zile/20°, %	2,2	2,5	3,4	5,0	1,30	1,04		
Extr.cu ben- zină 24h/20°, %	5,6	6,5	13,0	16,8	10,0	15,2		
Extr.cu ulei comestibil, 7 zile/20°, %	2,5	3,5	5,7	7,8	1,2	2,8		
Abs.de apă 24h/20°, %	0,41	0,22	0,20	0,17	0,07	0,16		

de detergenți e aproape staționară dealungul subseriei, însă mai mică în cazul izo-acizilor.

Se repetă deasemenea fenomenul - observat deja la diesterii ADM - că odată cu lungirea catenei de carbon a partenerului acid, extracția cu ulei mineral, benzină și ulei comestibil crește considerabil, valorile fiind însă mai mici în cazul subseriei cu acizi ramificați.

În comparație cu ftalații de reper, se observă că

stabilitatea față de agenți chimici este în general mai redusă, mai ales în comparație cu DOP.

*Se observă că termenul cu alcool nC_{11} nu dă valori care se încadrează în tendința generală, deoarece determinările sînt perturbate de exudarea pronunțată a plastifiantului.

II. Migrarea plastifianților din compound, față de cauciuc, la contact intim, a dat seria de valori înscrisă în tabelul 37:

TABELUL 37

	Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid :						
	nC_4	nC_5	nC_6	nC_7	nC_8	nC_9	nC_{10}
Migrare față de cauciuc, %	5,8	9,9	11,5	10,7	9,5	9,2	8,1
	iC_4	iC_5	iC_6	2EH-oic DBP			DOP
Migrare față de cauciuc, %	4,7	6,0	10,5	8,1	11,0	4,5	

Se regăsește comportarea înflnită la diesterii ADM. Are loc o creștere a valorilor migrării spre o maximă în dreptul termenului cu 6 atomi de carbon la acidul partener, după care urmează o descreștere mai lentă. Fenomenul are loc în ambele subserii.

Si aici tendința de migrare e mai mică la subseria cu acizi ramificați în comparație cu cei liniari.

Față de plastifianții ftalici, s-a constatat o tendință de migrare mai mare ca la DOP și una similară cu DBP.

7.4.6. COMPORTAREA LA DIVERSE TEMPERATURI

În paralel cu diesterii ADM, testările în diverse condiții de temperatură - atît la frig, cît și la temperaturi mai ridicate - au fost efectuate și asupra compoundurilor cu diesterii neopentilglicolului, folosind metodele prezentate în capitolul 3.2.b. și 3.2.e.

Comportarea diesterilor NPG la temperaturi joase se arată în tabelul 38 :

Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid :								
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁
T _f -pt.modul ri- gid, 9490 kgf/cm ² , °C	-20	-42	-43	-45	-50	-47	-45	-27
	iC ₄	iC ₅	iC ₆	- 2EH-oic DOP		DOA	DBS	DBP
T _f -pt.modul ri- gid, 9490 kgf/cm ² , °C	- 8	-20	-34		-35	-23	-48	-44 -20

Se observă o minimă a temperaturilor T_f Clash-Berg - spre termenul cu 8 atomi de carbon în molecula partenerului acid, atât în seria normală, cât și în cea ramificată.

Performanțele de temperatură joasă sînt foarte bune - cel mai pronunțat se manifestă această calitate în subseria cu monoacizi liniari.

În comparație cu dioctilftalatul, flexibilitatea compoundurilor este net superioară la temperaturi joase. Față de plastifianții uzual utilizați pentru frig, se remarcă în seria normală calități superioare la o serie de termeni.

Concluzia care se impune este că diesterii neopentilglicolului imprimă proprietăți deosebit de bune compoundurilor cu PVC, pentru temperaturi coborîte, fapt confirmat și de proba de casanță cf.STAS 6129-69.

Expunînd compoundurile obținute la acțiunea temperaturii mai ridicate, s-au determinat două mărimi caracteristice :

Volatilitatea (tab.39), reprezentînd tendința plastifianților neopentilici de a părăsi sistemul compoundat la ridicarea temperaturii, este destul de pronunțată în comparație cu dioctilftalatul, dar comparabilă cu dibutilftalatul.

La examinarea stabilității termice la 180°C, față de rogu de Congo (tab.39), se observă o foarte bună comportare, mai ales în subseria diesterilor liniari, care este net superioară față de dioctilftalat și este chiar la termenii superiori comparabilă cu DBP.

Stabilitatea termică la compoundurile cu diesteri liniari este mai bună ca la cele cu diesteri ramificați.

TABELUL 39

	Compound cu diester al neopentilglicolului cu acid:							
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁
Volatilit. la 70°/24h, %	-	18,0	15,0	10,0	7,1	6,0	5,1	-
Stabilit. term.RC,min.	68	58	57	45	43	41	38	30

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH-oic	DBP	DOP
	Volatilit. la 70°/24h, %	12,9	11,6	10,3		10,1	10,4
Stabilit. term.RC,min.	65	55	40		30	46	22

7.4.7. COMPORTAREA IN PASTE ALE DIESTERILOR NPG

Similar cu testările în paste de PVC întreprinse cu

TABELUL 40

Diester NPG cu acid	Vîscozitatea pastei de PVC (cP/25°C) pt. 5 rot/min.				
	2 ore	1 zi	4 zile	7 zile	14 zile
nC ₄	448,2	gelifiat			
nC ₅	357,1	630,0	774,1	1140,8	2269,4
nC ₆	193,5	224,1	244,5	305,6	366,7
nC ₇	326,0	366,7	366,7	427,2	716,7
nC ₈	390,8	397,3	407,4	427,8	448,2
nC ₉	465,2	468,8	570,4	570,4	590,3
nC ₁₀	671,1	611,2	611,2	611,2	611,2
nC ₁₁	998,2	1018,6	1018,6	1018,6	1059,3

iC ₄	407,4	1856,8	4720,0	gelifiat	
iC ₅	336,1	346,3	438,0	448,2	478,7
iC ₆	300,8	326,0	342,3	326,0	305,6
2EH-oic	224,1	529,7	1120,5	1313,9	2062,0

DOP	2250,0	4951,0	4951,0	6395,7	6602,0
DBP	6602,0	gelifiat			

diesterii acidului dimetilmalonic, s-au făcut și cele cu di-

esterii neopentilglicolului. Rezultatele sînt cuprinse în tabelele 40 și 41. Comportarea în plastisoli a diesterilor NPG reeditează pe cea a diesterilor ADM :

- pastele au vîscozitate foarte mică în comparație cu plastifianții obișnuiți ;

TABELUL 41

Diester NPG cu acid:	Vîscozitatea pastei de PVC/cP/25 ⁰)pt.27 2 ore	1 zi	4 zile	7 zile	14 zile
nC ₄	382,1	gelifiat			
nC ₅	306,5	496,7	649,6	786,0	1795,7
nC ₆	152,8	174,9	195,6	236,1	305,7
nC ₇	343,9	363,0	363,0	439,4	439,4
nC ₈	420,3	420,3	420,3	439,4	458,5
nC ₉	560,2	533,3	533,3	587,7	601,3
nC ₁₀	764,2	764,2	764,2	802,4	802,4
nC ₁₁	1604,8	1679,4	1679,4	1679,4	1757,7

iC ₄	363,0	1490,2	5983,1	gelifiat	
iC ₅	322,5	328,5	439,4	458,5	496,7
iC ₆	267,5	267,5	345,1	305,7	267,5
2EH-oic	158,5	363,0	387,8	897,9	1375,5

DOP	3400	ieșit din scală			
DBP	4013	gelifiat			

- vîscozitatea scade de la începutul seriei cu acizi neramificați, atingînd minima în dreptul termenului cu nC₆-acid, ca apoi să crească din nou ;
- la diesterii cu partener ramificat, vîscozitatea pastelor scade de la C₄ la C₈ ;
- înafara termenului nC₄ care gelificază în prima zi, iC₄ care gelificază în intervalul de 7 zile și nC₅ la care vîscozitatea crește considerabil - ceilalți diesteri dau paste foarte stabile la păstrare în timp ;
- pastele cu diesteri ramificați au o comportare pseudo-plastică -
- o comportare mai deosebită o prezintă di-(2-etil-hexanonatul)-de NPG, la care vîscozitatea pastei crește mai mult în intervalul examinat în comparație cu ceilalți

- membrii ai familiei;
- termenul di-nC₁₂-NPG nu a dat o pastă omogenă.

Si la diesterii NPG, încercările de gelifiere au dus la concluzii similare cu cele din cap.6.4.7.

7.5. DOMENII DE UTILIZARE RECOMANDATE PENTRU DIESTERII NPG

Calitățile de plastifiere pentru PVC sînt și mai accentuate în seria diesterilor NPG în comparație cu seria ADM manifestîndu-se totodată proprietățile structurii neocalchilice.

Proprietățile tehnologice reieșite la evaluare, conduc la recomandări de direcții de utilizare similare cu diesterii ADM, cum ar fi :

- recepturi de PVC pentru temperaturi joase, de preferință împreună cu DOP ;
- recepturi unde proprietățile dielectrice pronunțate nu sînt în mod special solicitate (eventual în recepturi antistatice) ;
- în domeniul pastelor, îndeosebi în tehnica rotațională, utilizarea este foarte favorabilă, stabilitatea pastelor fiind asigurată pentru mult timp, iar vîscozitatea redusă.

Un avantaj considerabil este stabilitatea termică bună a compoundurilor, iar rezistența mecanică este la nivelul plastifianților ftalați.

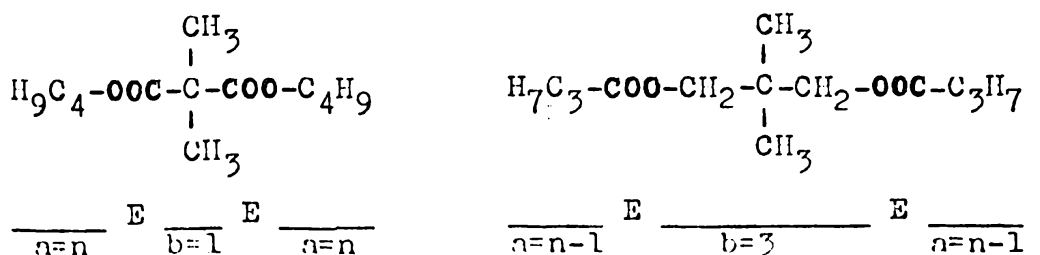
Din punct de vedere tehnologic - după o prealabilă pilotare - nu vor fi dificultăți la obținerea pe scară industrială a diesterilor NPG pe baza procedurii elaborat și înaintat spre brevetare. Din punct de vedere al materiilor prime seria inversă are avantajul față de seria directă că în viitorul apropiat se vor produce la scară industrială și în țara noastră neopentilglicolul și cîțiva componenți acizi.

8. COMPARAREA PROPRIETATILOR DIESTERILOR SERIEI
NEOPENTILICE DIRECTE SI INVERSE.
RELATII STRUCTURA/PROPRIETATI

Aşa cum s-a enunţat în cap.4.2., un obiectiv de bază al lucrării de faţă a fost compararea proprietăţilor diesterilor ADM şi NPG sintetizaţi şi evaluaţi, în scopul studierii unor relaţii structură/prorietăţi, din care să se desprindă concluzii asupra utilităţii pentru practică a membrilor seriilor elaborate.

Termenii celor două serii de bază au aceeaşi masă moleculară - seria directă pornind de la acidul dimetilmalonic şi seria inversă de la neopentilglicol. Totuşi termenii cu aceeaşi masă moleculară nu reprezintă de fapt obiectul şi imaginea sa în oglindă.

Simetria structurii neopentilice fiind păstrată, diferenţa intervine în distanţa dintre grupele esterice, care este de un atom de carbon la seria directă, provenită de la ADM şi de trei atomi de carbon la seria inversă, provenită de la NPG. Cu alte cuvinte carbonul cuaternar, conţinând formaţia gem-dialchilică, este în primul caz în poziţia α faţă de carboxil, iar în al doilea caz în poziţia β , aşa cum se evidenţiază în exemplul de mai jos, cu primii termeni liniari ai celor două serii :



Notînd - după simbolizarea introdusă de van VEER - SEN şi MEULENBERG /270/ :

a = numărul de atomi de C alifatici înafara grupelor esterice (excluzînd ramificările) ;

b = numărul de atomi de C alifatici între grupele esterice (excluzînd ramificările) ;

X = (2a + b)/b, raport ilustrînd distanța între grupele esterice (cu cît e mai mare, cu atît ele sînt mai apropiate) ;

Ap/Po=(2a + b)/2, raportul între grupe nepolare și grupele polare (grupele esterice)

se obțin tabelele de mai jos (42, 43) :

Seria diesterilor ADM

TABELUL 42

Diester ADM cu alcool :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
2a	8	10	12	14	16	18	20	22	24
b	1	1	1	1	1	1	1	1	1
X	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Ap/Po	4 ^{1/2}	5 ^{1/2}	6 ^{1/2}	7 ^{1/2}	8 ^{1/2}	9 ^{1/2}	10 ^{1/2}	11 ^{1/2}	12 ^{1/2}

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EH
2a	6	8	10		12
b	1	1	1		1
X	7	9	11		13
Ap/Po	3 ^{1/2}	4 ^{1/2}	5 ^{1/2}		6 ^{1/2}

Seria diesterilor NPG

TABELUL 43

Diester NPG cu acid :									
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	nC ₁₂
2a	6	8	10	12	14	16	18	20	22
b	3	3	3	3		3	3	3	3
X	3	3 ^{2/3}	4 ^{1/3}	5	5	6 ^{1/3}	7	7 ^{2/3}	8 ^{1/3}
Ap/Po	4 ^{1/2}	5 ^{1/2}	6 ^{1/2}	7 ^{1/2}	8	9 ^{1/2}	10 ^{1/2}	11 ^{1/2}	12 ^{1/2}

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	2EH-oic
2a	4	6	8	10
b	3	3	3	3
X	2 ^{1/3}	3	3 ^{2/3}	4 ^{1/3}
Ap/Po	3 ^{1/2}	4 ^{1/2}	5 ^{1/2}	6 ^{1/2}

Reprezentat grafic, relația între X și Ap/Po dă graficul din fig 16, din care se evidențiază o pantă mult mai accentuată pentru X la seria directă față de seria inversă, pentru același raport între partea nepolară și polară.

În cazul încadrării celor două serii examinate în tendința generală a plastifianților alifatici /270/, ar fi de așteptat ca :

- seria inversă - avînd X mai mic, deci distanța între grupele esterice mai mare - să prezinte proprietăți de plastifiere mai bune decît seria directă, deși are în centru un diol iar cealaltă are un diacid ;
- calitățile de bună plastifiere să scadă mai accentuat în seria directă față de cea inversă, dealungul membrilor seriei.

Se va face în continuare o examinare comparativă în tre cele două serii, pe subserii (cu parteneri liniari și ramificați) :

8.1. PROPRIETATI FIZICO-CHEMICE

Comparînd cîteva caracteristici fizico-chimice, legate îndeosebi de structura și masa moleculară, se conturează unele concluzii demne de reținut :

Densitatea lichidelor obținute are în ambele serii

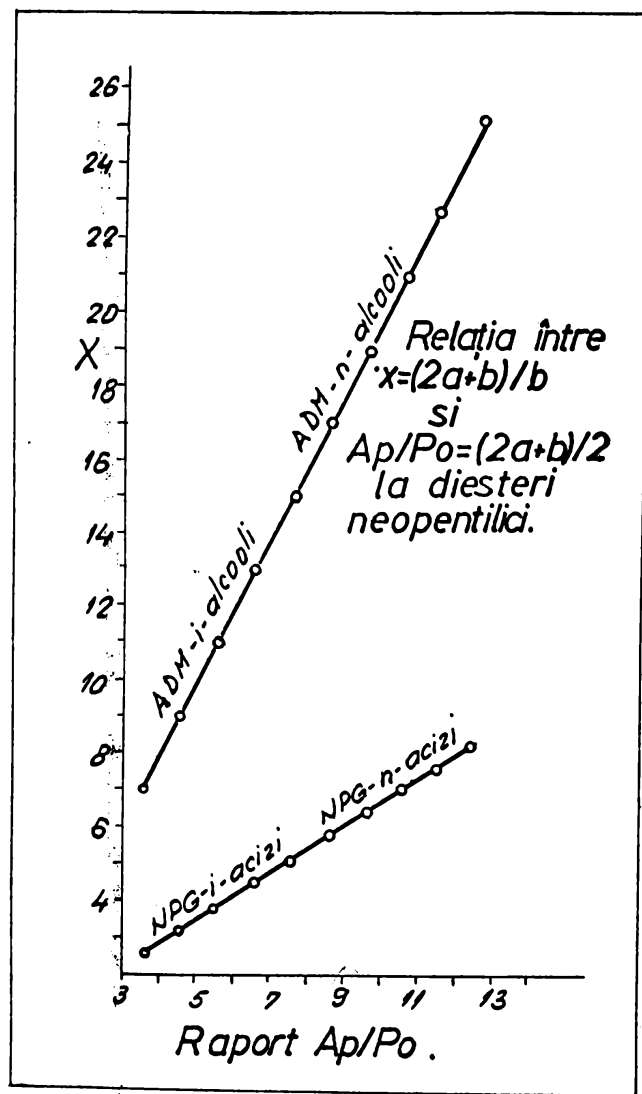


Fig.16

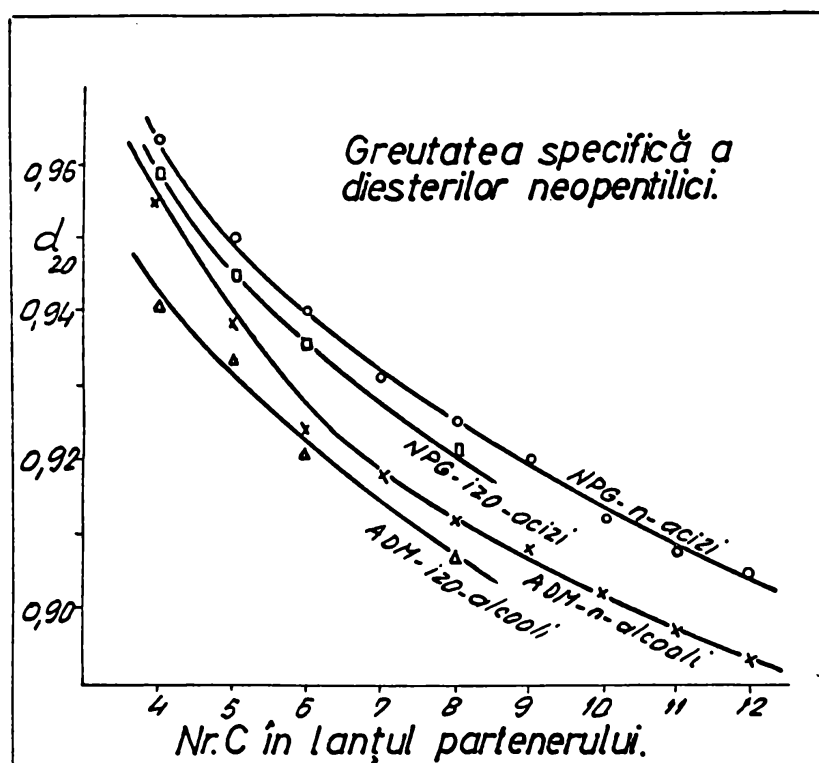


Fig.17

o tendință de descreștere odată cu creșterea masei moleculare (fig.17). In ambele cazuri subseria ramificată prezintă densități mai mici ca subseriile normale.

Densitatea mai mică o are seria diesterilor ADM în comparație cu seria diesterilor NPG. Intervalul în care variază densitatea celor două serii este destul de restrâns - între 0,890 - 0,960.

Indicele de refracție la 20°C prezintă pentru toate subseriile examinate o creștere aproape liniară, odată cu lungirea lanțului de carbon al partenerului de reacție. Seria diesterilor diolici (cu NPG) are suita de indici de refracție relativ mai mare ca cea a diesterilor ADM (fig.18).

Deasemenea se remarcă că subseriile ramificate au indici de refracție mai mici decât subseria principală cu parteneri de reacție liniari.

O comportare mai aparte o are viscozitatea esterilor sintetizați (fig.19).

Deși întreaga serie a diesterilor NPG are o viscozitate mai ridicată față de diesterii ADM, valorile rămân

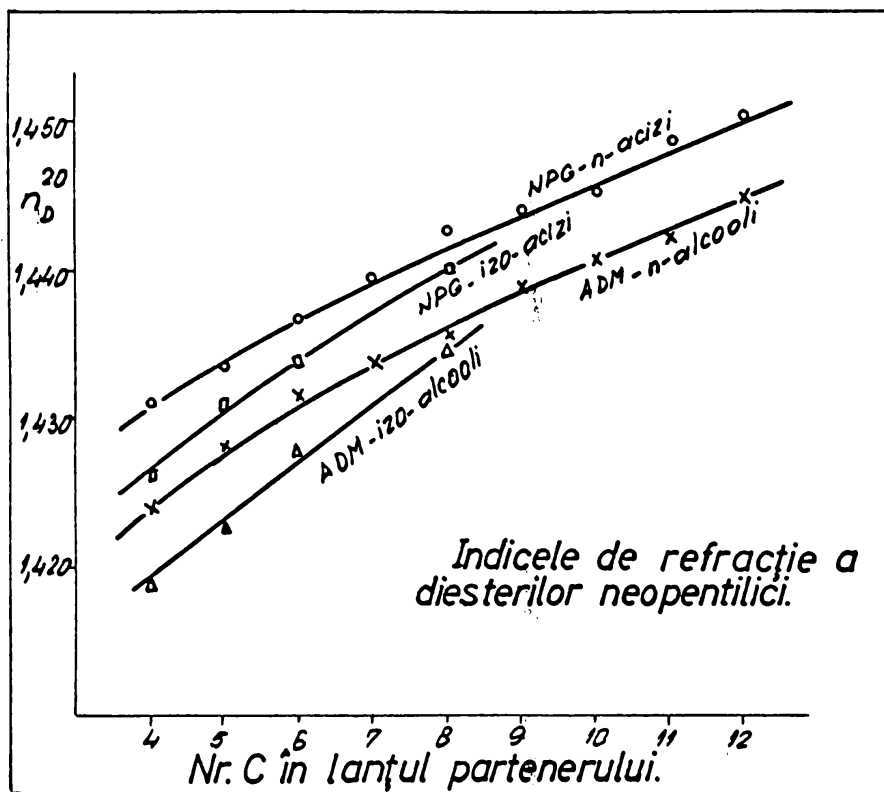


Fig.18

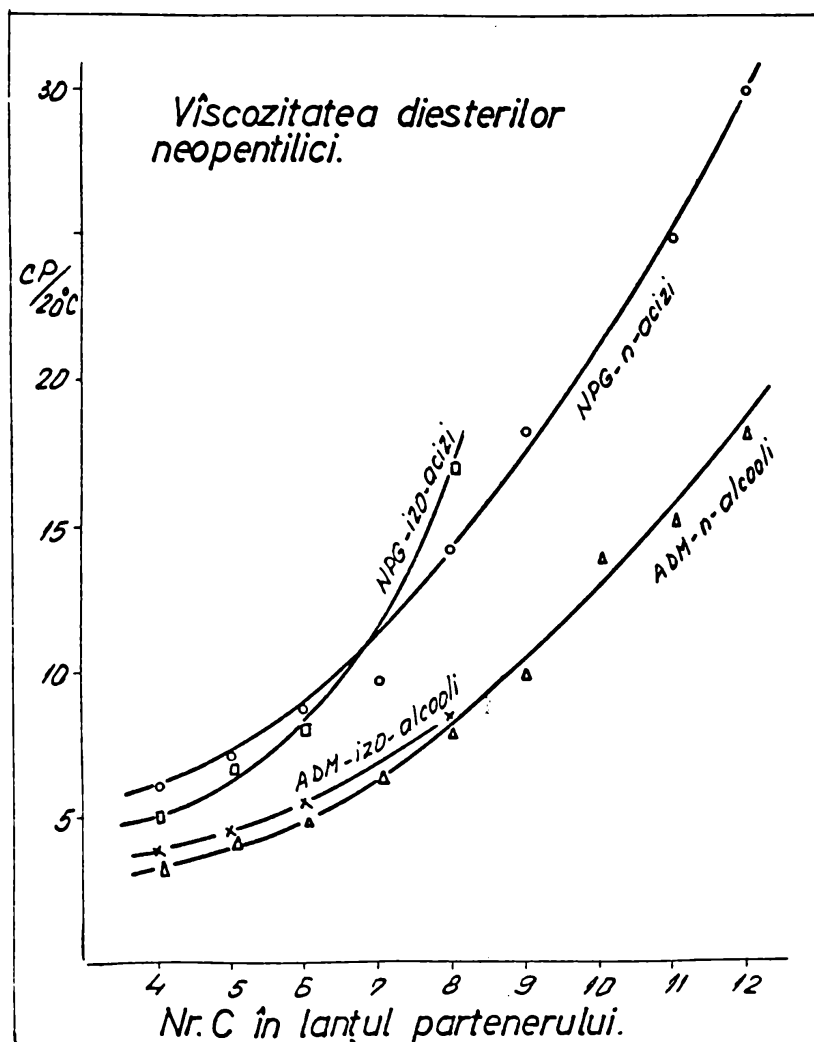


Fig.19

totuși mici față de alți plastifianți (sub 30 cP/20°C).

Subseriile ramificate nu respectă o regulă precisă, fiind când mai vâscoase, când mai puțin vâscoase ca seria de bază.

Apare totuși interesant, că pentru aceeași masă moleculară și la structură nealchilică identică, inversarea grupelor esterice și distanța mai mare între acestea, duc la o vâscozitate mai mare.

Volatilitatea, destul de mare a diesterilor neopentilici (măsurate 2 ore la 160°C), este mai pronunțată la se-

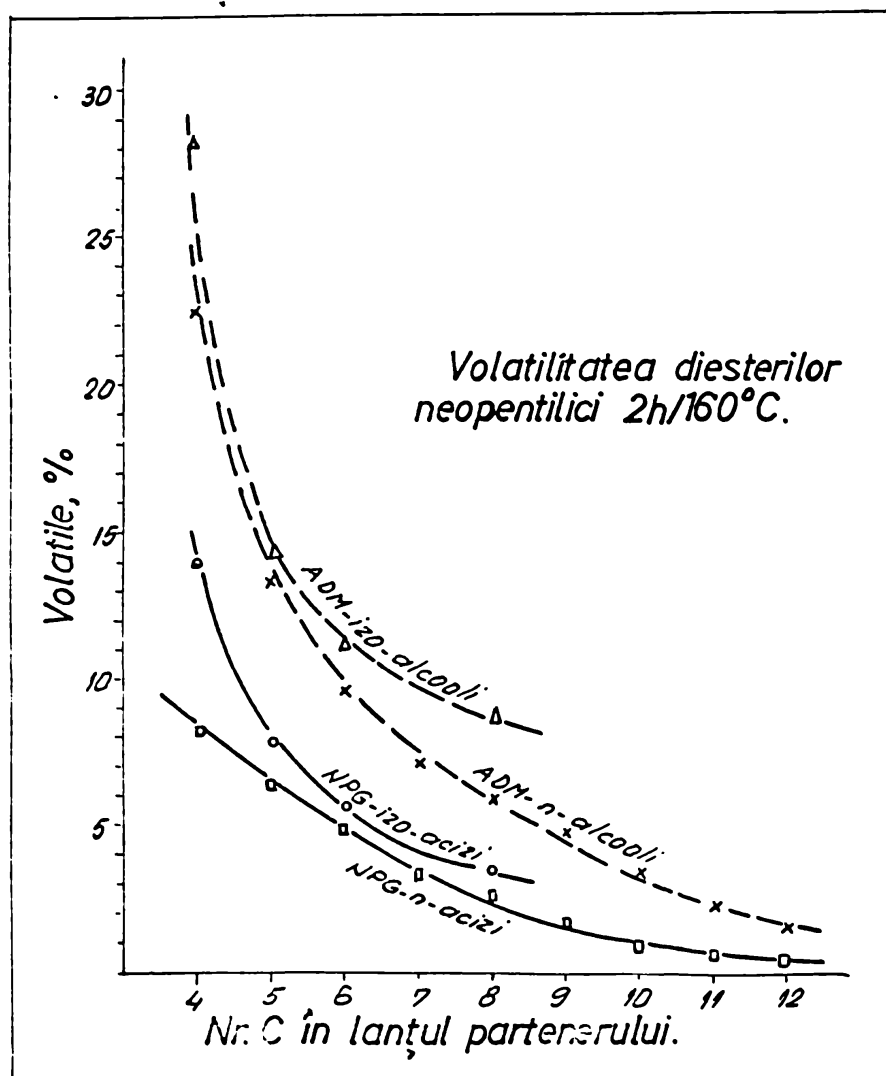


Fig.20

ria ADM (fig.20). Deosebirile se micșorează odată cu creșterea masei moleculare.

În ambele serii, diesterii izo-, cu parteneri de reacție ramificați, sînt mai volatili ca cei cu parteneri li-

niari. In toate cazurile volatilitatea scade odată cu creșterea catenei de carbon a partenerului de reacție. Volatilitatea destul de pronunțată a esterilor este deja un indiciu că și în compoundurile cu PVC volatilitatea mai mare se va manifesta substanțial.

Rezistivitatea de volum este scăzută în ambele serii de diesteri neopentilici. Variația valorilor termenilor din seria ADM este destul de diferită de cea din seria NPG.

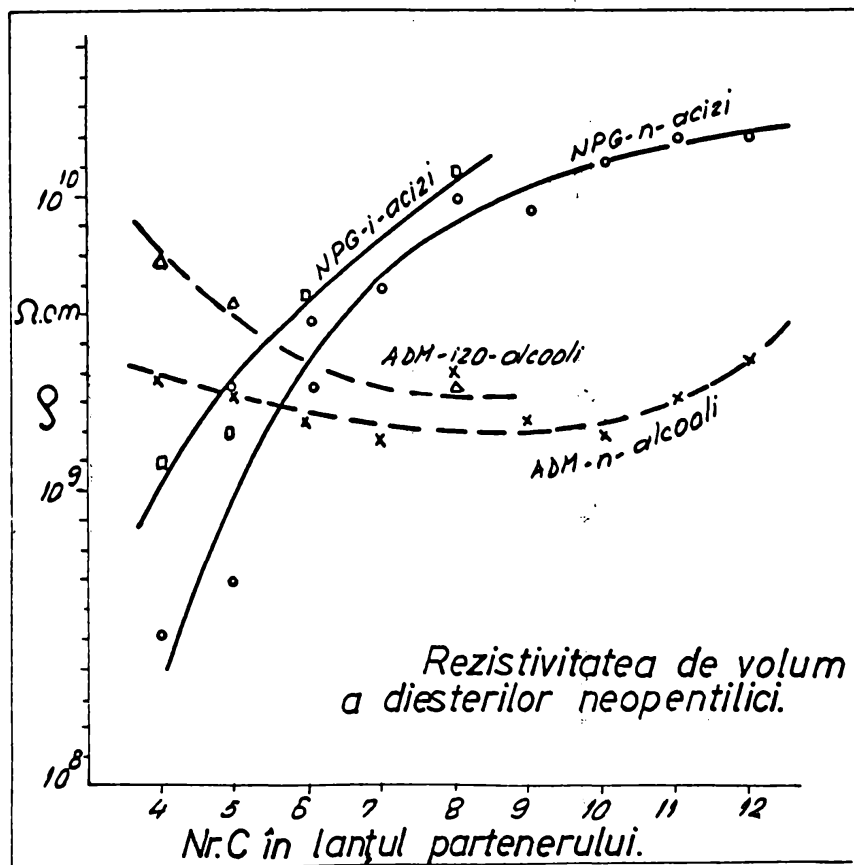


Fig.21

Diesterii acidului dimetilmalonic au o rezistivitate de volum destul de apropiată ca valoare, cu o ușoară creștere la capătul seriei normale și cu valori mai ridicate la începutul subseriei ramificate, izomere (fig.21)

Diesterii NPG au în schimb o cur-

bă de creștere mai accentuată de la termenii inferiori la cei superiori, atât la subseria normală cât și la cea ramificată.

In ambele cazuri, diesterii cu partener ramificat au rezistivitatea de volum ceva mai mare decât cei cu partener liniar.

8.2. PROPRIETATI TEHNOLOGICE COMPARATIVE LA SERIILE DIRECTE/INVERSE IN COMPOUNDURI CU PVC

8.2.1. PROPRIETATI DE COMPATIBILITATE SI GELIFIERE

Din compararea datelor culese în capitolul 6.4.1. și 7.4.1. privind proprietățile diesterilor de a forma sisteme omogene cu PVC se disting câteva concluzii interesante :

Curbele de temperatură critică de solubilizare (fig. 22) arată că solubilizarea PVC în plastifiant este mai facilă în diesterii NPG, proprietățile apropiindu-se destul de mult la termenii inferiori.

La ambele serii se obțin mai ușor sisteme omogene PVC - plastifiant, la subseriile cu partener liniar, în sub-

seriile ramificate, solubilizarea având loc la temperaturi mai ridicate.

În toate cazurile se constată creșterea TCS odată cu lungirea lanțului alcanic al partenerului de reacție, deci cu creșterea masei moleculare.

În seria ADM deja la diesterul cu alcool C₉, iar în seria NPG la diesterul cu acid C₁₁

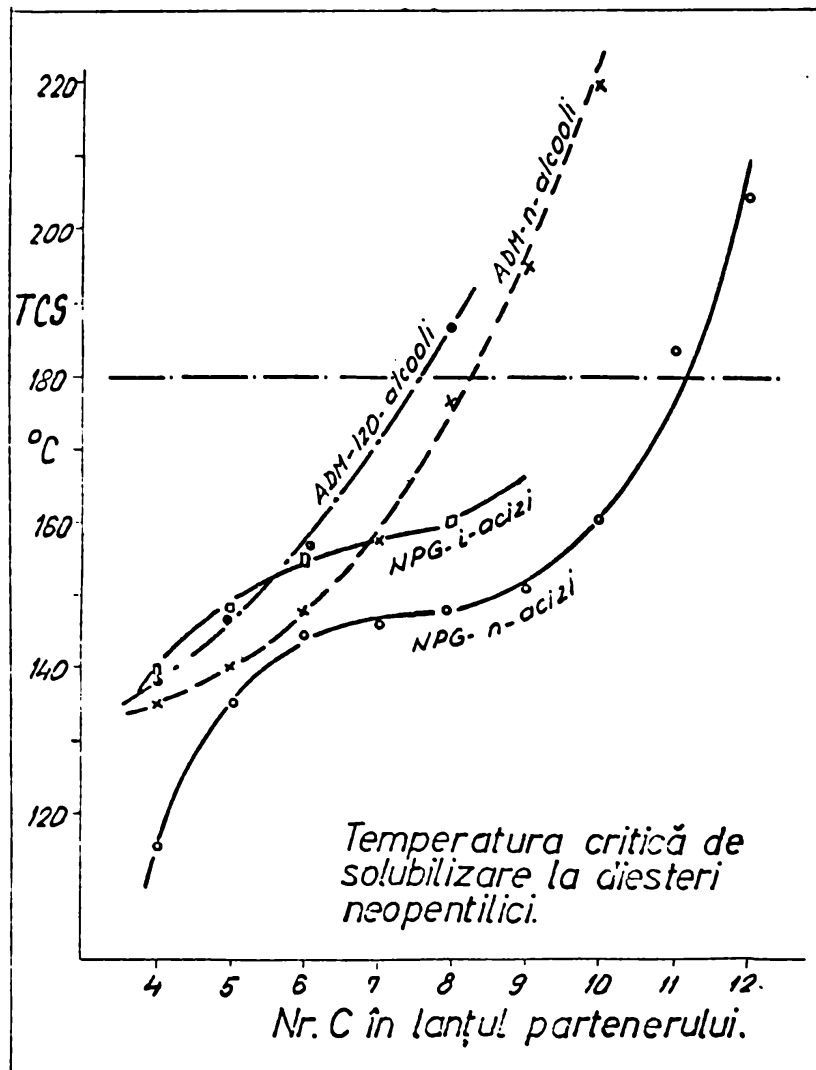


Fig.22

valorile TCS ies din domeniul uzual al prelucrării policlorurii de vinil.

O bună corelare cu datele privind TCS o prezintă și curbele de gelifiere Brabender, pentru a căror comparație s-au compus graficele din fig.23 și fig.24, privind doi din parametrii reprezentativi ai curbelor de gelifiere cu plastrograful Brabender.

Cuplul maxim al curbelor de gelifiere (fig.23) la seria diesterilor NPG este superior termenilor paraleli din

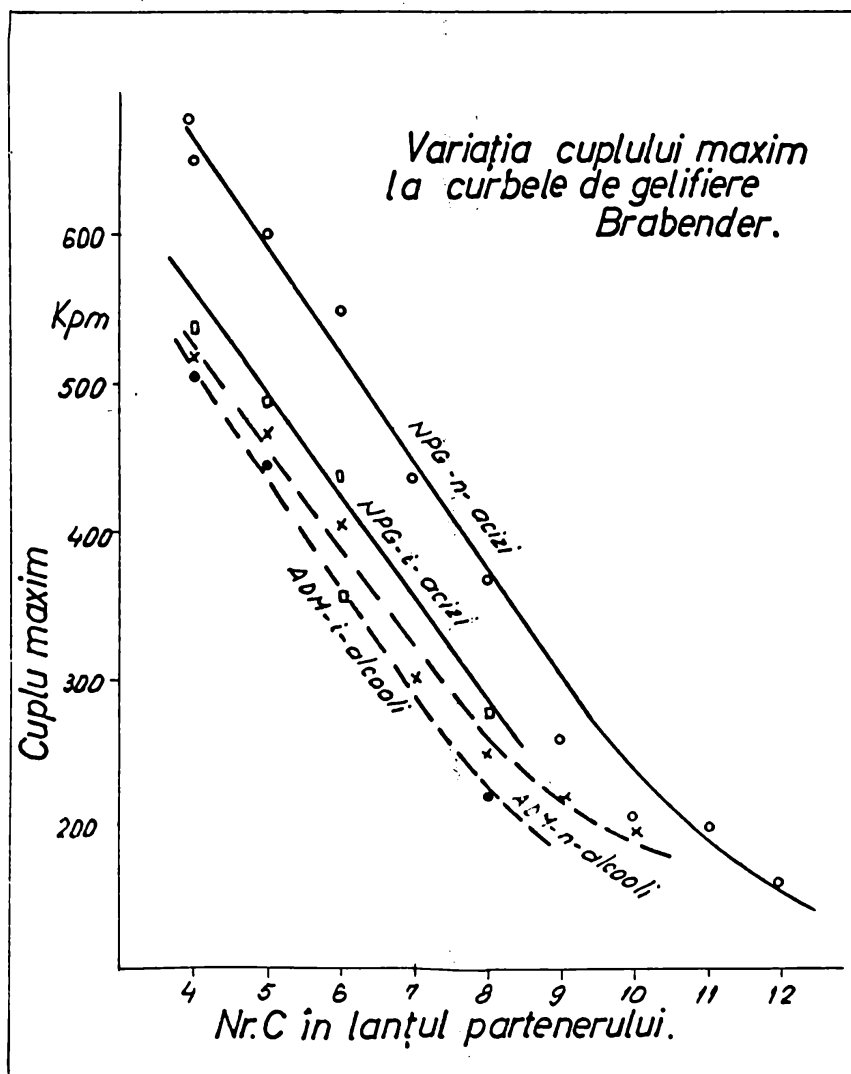


Fig.23

seria ADM, exteriorizînd calități de plastifiere mai bune. Cuplul scade prin lungirea lanțului alcanic.

În cadrul aceleiași serii, diesterii izomeri au cuplul maxim, inferior termenilor echivalenți din subseria neramificată.

Un bun paralelism față de curbele TCS se constată și la curbele temperaturii înregistrate la atingerea cuplului maxim, în cadrul plastogramelor Brabender (fig.24).

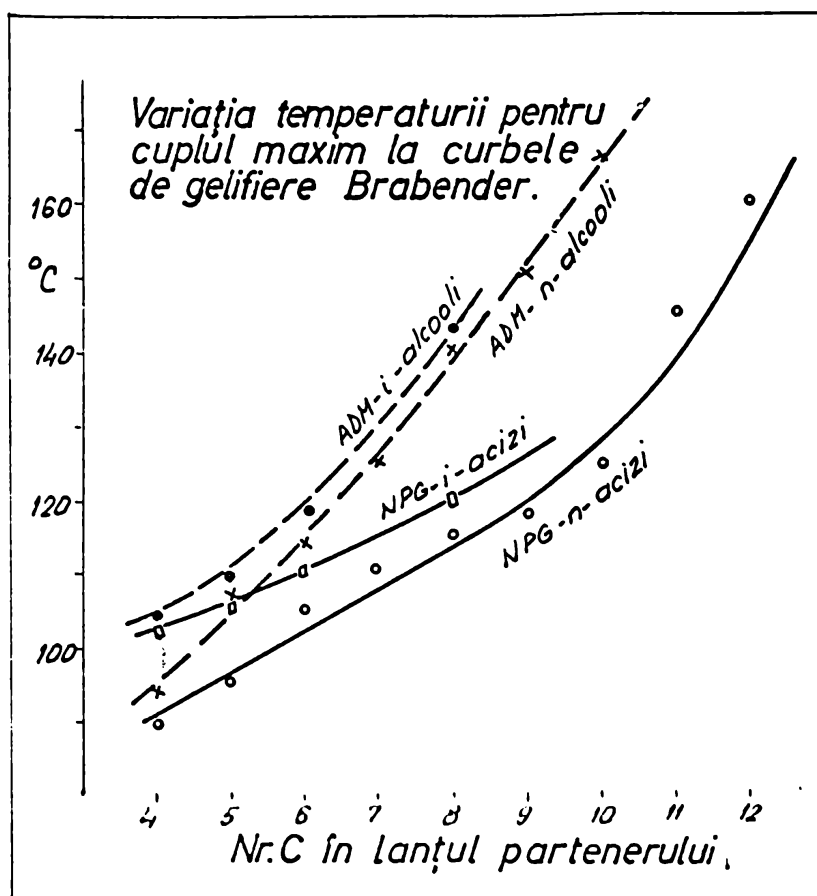


Fig.24

TCS - diesterii inferiori din subseria NPG izomeră, necesită o temperatură mai mare pentru a gelifia, chiar și decât diesterii ADM liniari.

Descrescerea mai accentuată a proprietăților de gelifiere în seria ADM e ilustrată și de faptul că acest fenomen nu mai are loc în plastograf începând de la termenul cu alcool C_{11} .

Tot aici trebuie comparată și comportarea diferențiată a celor două serii de diesteri neopentilici la obținerea plăcilor de compound pe valțul de laborator.

Dacă la seria inversă s-au putut obține plăci - în condițiile descrise la capitolul 6.4.2. - până la termenul cu acid C_{10} , la seria directă, posibilitățile de obținerea plăcii s-au oprit la termenul cu alcool C_9 . Atât în primul caz cât și în al doilea, ultimii termeni care au format pla-

Temperaturile cele mai mari se înregistrează la seria ADM, pe când seria NPG dă cuplul maxim deja la temperaturi mai scăzute.

Esterii ramificați prezintă cuplul maxim la temperatură mai ridicată decât cei din subseria corespunzătoare liniară.

Si aici -ca și la curbele

că au prezentat însă o pronunțată exudare.

Concluziile care se pot trage din analiza fenomenelor de gelifiere sînt așadar :

- proprietățile de gelifiere la diesterii neopentilici, atît în seria directă cît și inversă, scad odată cu creșterea masei moleculare, respectiv cu creșterea proporției de atomi de carbon nepolari ;
- seria inversă, cea a diesterilor NPG, are proprietăți de gelifiere mai pronunțate decît seria directă ;
- subseriile cu parteneri de reacție ramificați gelifiază mai greu PVC-ul decît subseriile normale.

Concluziile de mai sus confirmă afirmațiile făcute la începutul acestui capitol - pe baza raporturilor X și Ap/Po a lui van Veersen-Meulenberg - privind influența structurală a distanței dintre grupele esterice asupra proprietăților de plastifiere și a gradientului de scădere a acestora dealungul seriei.

8.2.2. PROPRIETATI MECANICE COMPARATIVE ALE COMPOUNDURILOR CU SERIILE DIRECTE/INVERSE

Duritatea, exprimată în $^{\circ}$ Shore, reflectă și eficien-

ța plastifiantilor. Valorile obținute la ambele serii sînt în bună corelație cu cele determinate la TCS și plastogramele Brabender. Din fig. 25 se evidențiază o creștere practic liniară a durității dealungul seriilor principale neramificate, cît și a subseriilor izomere. Dea-

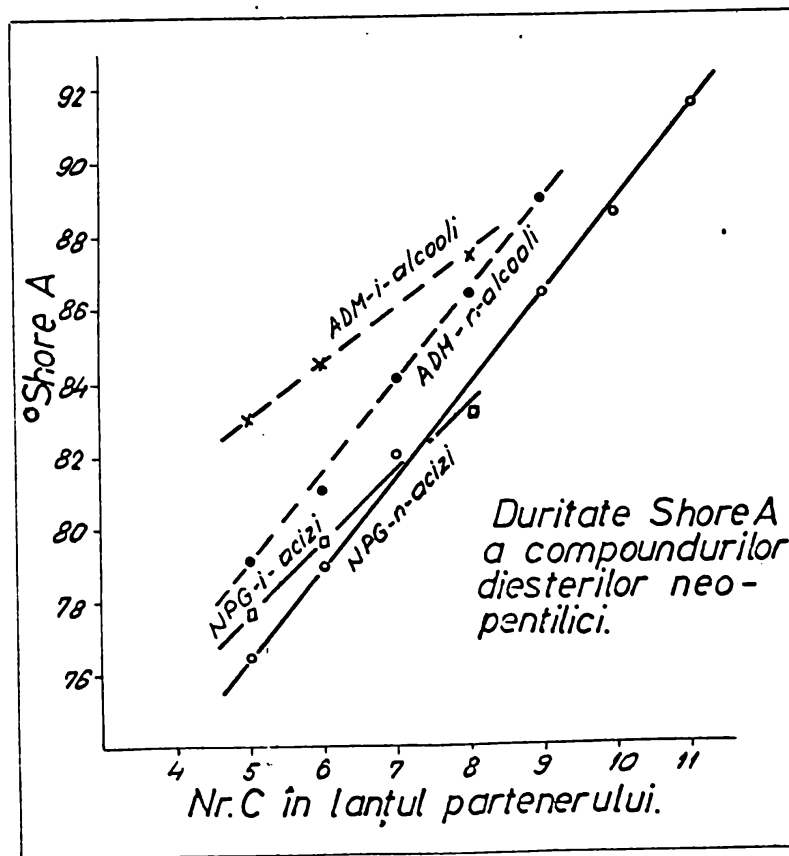
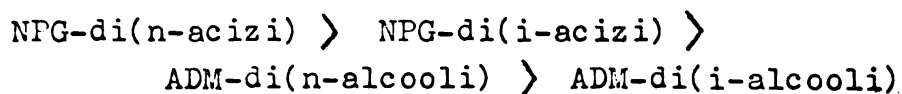


Fig.25

semenea se remarcă în concordanță cu capitolul 8.2.1. că :

- diesterii seriei inverse, derivând de la NPG, conferă o duritate mai mică în comparație cu cei provenind din ADM ;
- compoundurile având derivați cu parteneri de reacție ramificați sînt mai dure ca cele provenind de la cei cu parteneri cu structură liniară. Deosebirile se atenuează spre sfîrșitul seriei.

Așadar structura neopentilică prezentă, odată ca diacid și odată ca diol, în diesterii studiați, conferă o bună eficiență de plastifiere, duritatea compoundurilor variind între 76-91°Sh. Eficiența este descrescătoare în următoarea egalizare - în funcție de structura nucleului și a partenerului de reacție (pentru același termen) :



Variația durității dealungul termenilor seriilor se poate exprima ca o funcție liniară.

Folosind metoda grafică pentru determinarea coeficienților dreptelor reprezentative, prin rezolvarea sistemelor de ecuații ajutătoare, se obțin următoarele ecuații ale durității compoundurilor, funcție de numărul de atomi de carbon din lanțul partenerului, x :

- pentru diesterii NPG cu n -acizi :

$$y = 63,4 + 2,56 x \quad (1)$$

- pentru diesterii NPG cu i -acizi :

$$y = 68,2 + 1,93 x \quad (2)$$

- pentru diesterii ADM cu n -alcooli :

$$y = 66,0 + 2,60 x \quad (3)$$

- pentru diesterii ADM cu i -alcooli :

$$y = 75,8 + 1,43 x \quad (4)$$

Atît din ecuația (1) și (3) cît și din examinarea dreptelor corespunzătoare, reprezentată în fig.25 se observă că diesterii ADM și NPG cu partener liniar, au practic un efect paralel de creștere a durității odată cu lungirea lan-

țului carbocatenar. Pentru fiecare grupă metilenică în plus în partenerul de reacție, duritatea Shore A crește cu circa 2,6°Sh.

O comportare mai deosebită apare la probele de re-

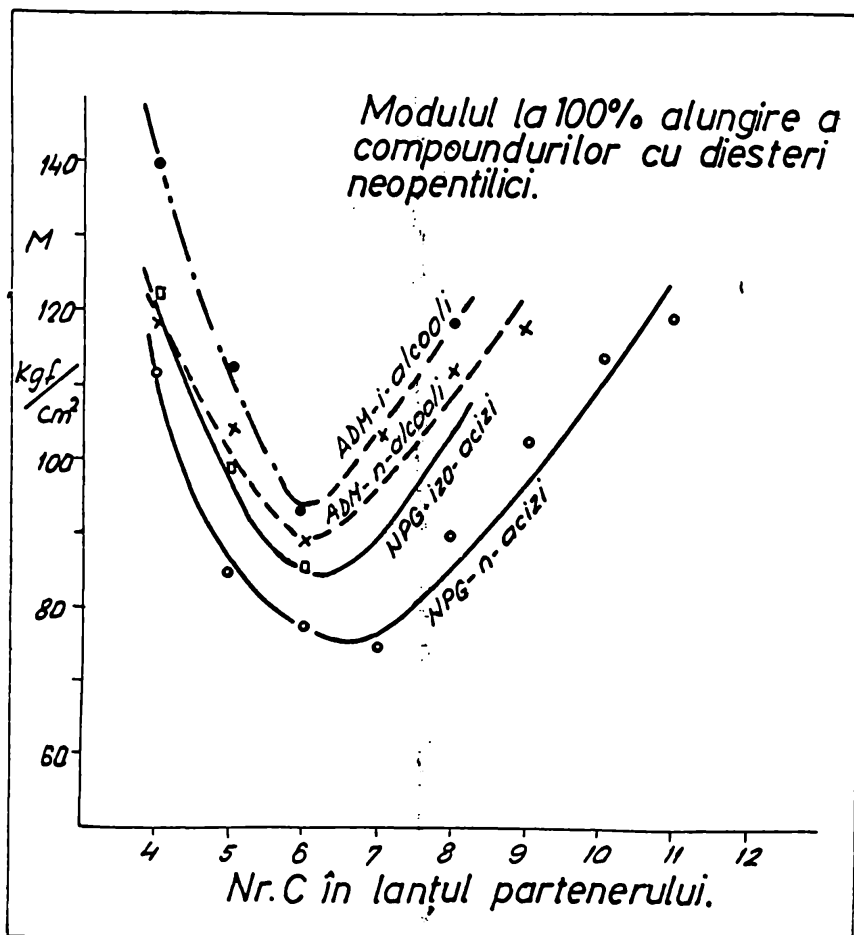


Fig. 26

zistență la tracțiune. Paralelismul în comportare se menține destul de bine între serii și subserii, în sensul că :

- modulul pentru 100% alungire descrește în funcție de structură, de la diesterii ADM cu i-alcooli la cei cu n-alcooli, spre cei cu NPG-i-acizi, iar cea mai eficientă plastifiere o demonstrează diesterii NPG-n-acizi (fig.26) ;
- alungirea la rupere, păstrează această relație, cu excepția unei parțiale inversări între seriile ADM normale și ramificate (fig.27) ;
- modulele trec printr-un minim în jurul termenilor C₆-C₇ iar alungirile printr-un maxim în dreptul acestor termeni, la toate subseriile cu structură neopentilică. Înseamnă că la această structură, la lungimea lanțului partener între 6-7 atomi de carbon se realizează o in-

tercalare optimă între lanțurile macromoleculare ale policlорurii de vinil, cît și acțiunea forțelor care de-

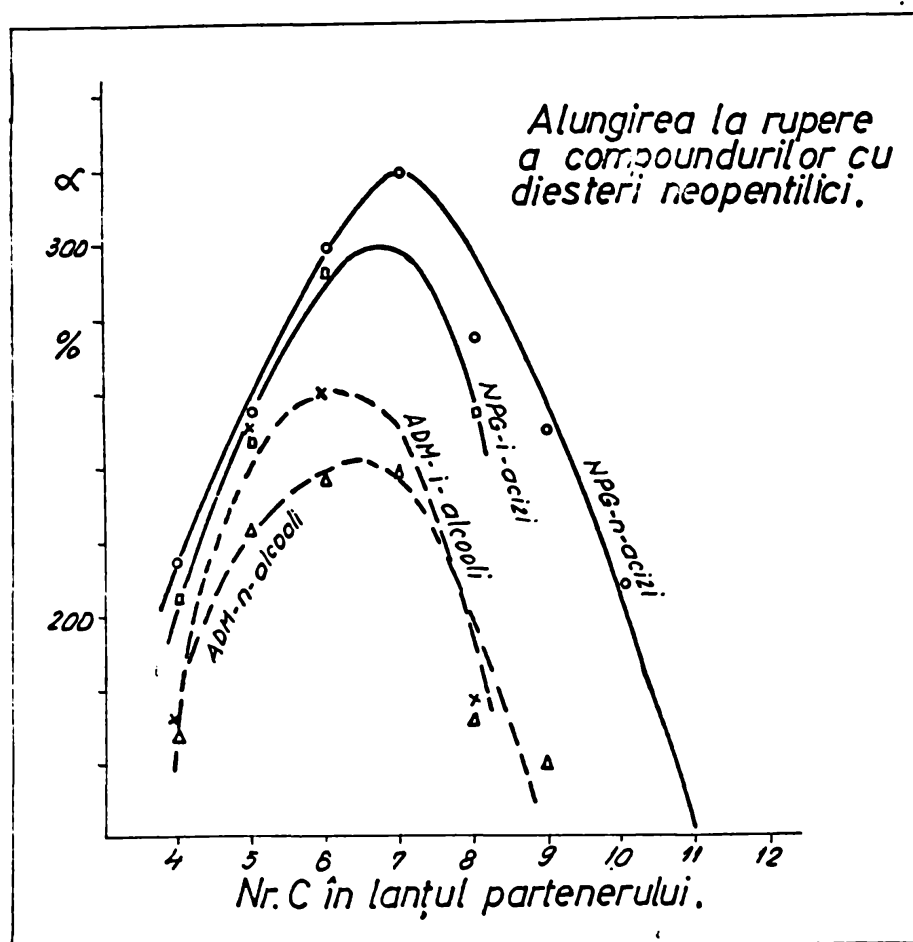


Fig.27

termină efectul de plastifiere, este cea mai favorabilă.

La ambele serii, efectul de plastifiere la termenii din domeniul optim se apropie de cel al plastifiantilor ftalici.

8.2.3. PROPRIETATI ELECTRICE COMPARATIVE ALE COM- POUNDURILOR CU SERIILE DIRECTE/INVERSE

O primă concluzie care se impune la ambele serii este că structura neopentilică conferă compoundurilor proprietăți dielectrice reduse, micșorînd destul de mult calitățile electrice ale PVC-ului plastifiat.

Acest efect negativ pare a fi mai mare la diesterii neopentilglicolului față de cei ai acidului dimetilmalonic. Concluzia se desprinde atât din comparația valorilor rezistivității de volum cît mai ales din comparația valorilor constantei dielectrice ϵ și a tangentei unghiului de pierderi

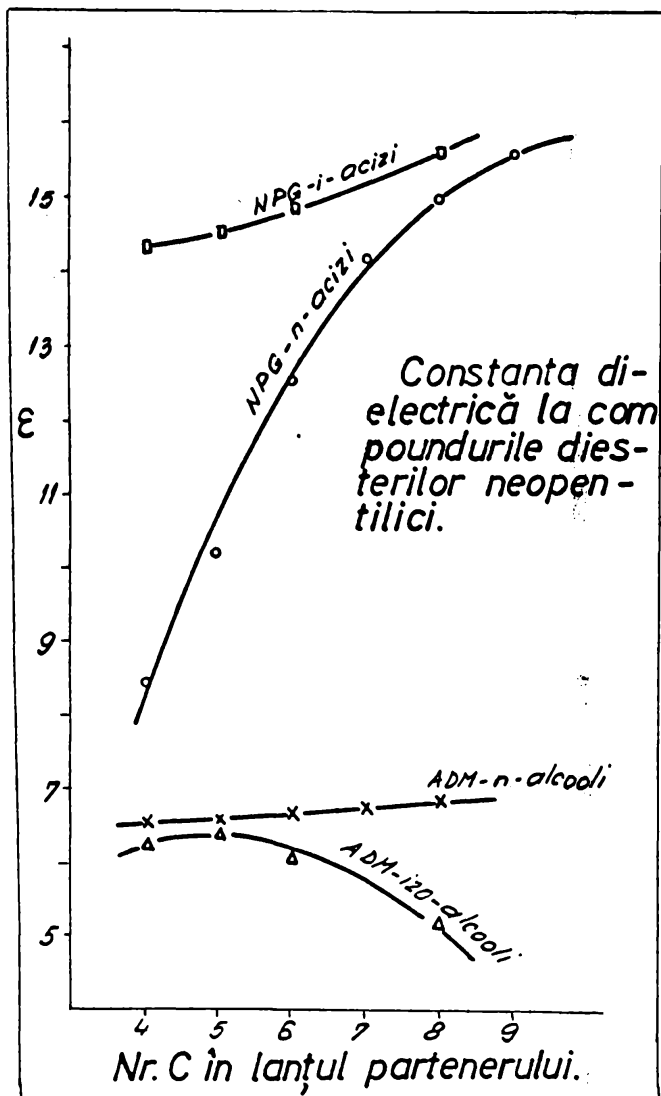


Fig. 28

dielectrice δ .

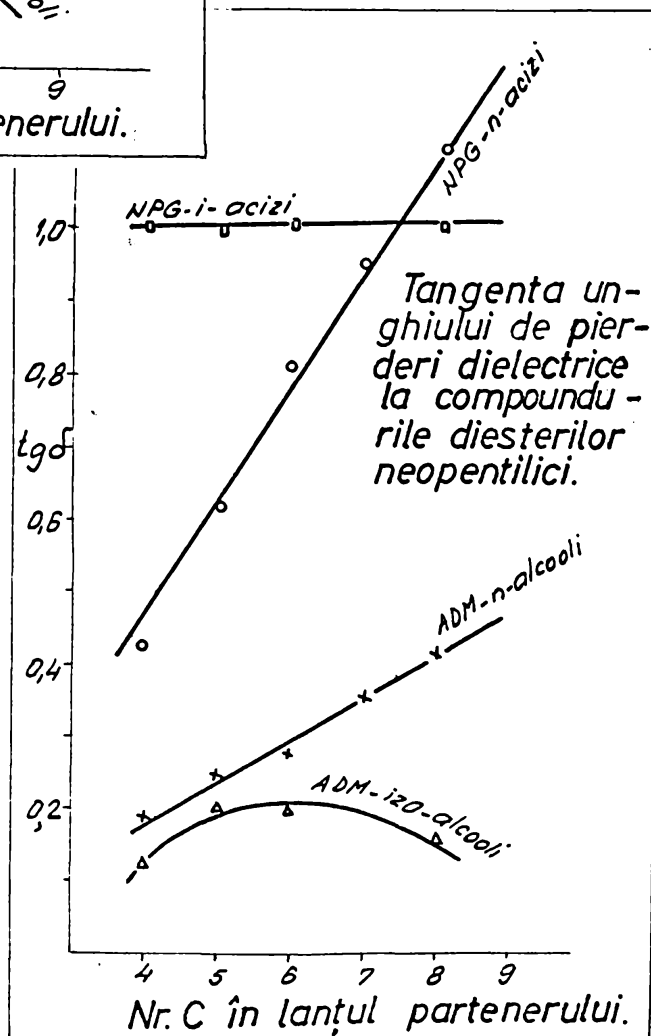
În fig.28 s-au înscris diagramele variației lui ϵ dealungul termenilor subseriilor principale și ramificate, din care rezultă o superioritate netă a diesterilor ADM, în cadrul cărora subseria ramificată se comportă cel mai favorabil dielectric.

Fenomenul se reproduce destul de bine la examinarea di-

agramelor pentru $\text{tg } \delta$ în care diesterii ADM apar cu valori considerabil mai mici față de diesterii NPG, comportarea cea mai bună avînd tot cei din subseria ramificată (fig 29).

Interesant de remarcat, că la aceiași structură neoalchilică, dar la X diferit, distanța mai mare între grupele esterice (diesterii NPG) duce la manifestări destul

Fig. 29



de diferite în comportarea electrică, comparativ cu diesterii cu distanță mai mică (diesterii ADM). Deosebirea merge pînă într-acolo că partenerii ramificați - în primul caz înrăutățesc și mai mult performanțele - pe cînd în al doilea caz le îmbunătățesc destul de mult.

8.2.4. COMPORTAREA LA DIVERSI AGENTI CHIMICI. MIGRAREA DIN COMPOUND.

I. Atît în seria inversă, dar mai ales în seria directă, extracția cu apa prezintă în general o tendință de descreștere cu greutatea moleculară, atingînd valori scăzute. La acțiunea detergenților diesterii ADM rezistă mai bine decît cei cu NPG.

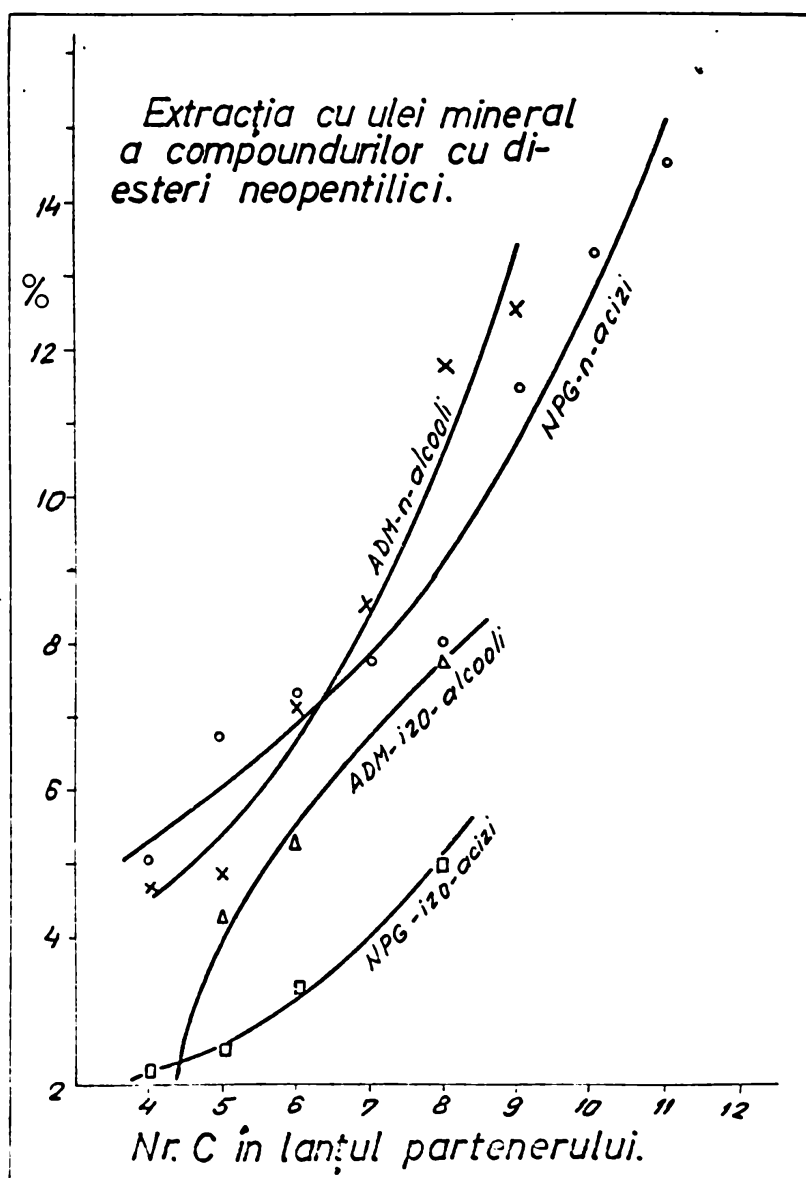


Fig.30

C₆ situația să se inverseze. Fenomenul e asemănător la subse-

Destul de vulnerabile sînt sistemele conținînd diesteri neopentilici la acțiunea hidrocarburilor, mai ales în comparație cu plastifiantele ftalici.

La extracția cu ulei mineral la toate seriile se remarcă o tendință de creștere odată cu lungirea catenei de carbon (fig.30).

La începutul seriei normale, valorile la diesterii ADM depășesc pe cele ale seriei NPG, ca după termenul cu

riile izo. Inșă ambele subserii ramificate au extracțiunile cu ulei mineral mai mici decât seriile principale normale.

Expuse la acțiunea benzinei, fenomenele sînt similare (fig.31) :

- diesterii liniari ADM au inițial o extracție mai mică, apoi de la termenul C₅ mai pronunțată decât diesterii liniari NPG ;
- diesterii cu parteneri ramificați rezistă mai bine la extracția cu benzină decât cei cu parteneri liniari din cadrul aceleiași serii ;
- și la subseriile izo, de la un termen în sus, diesterii ADM sînt mai extractibili cu benzina decât cei cu NPG.

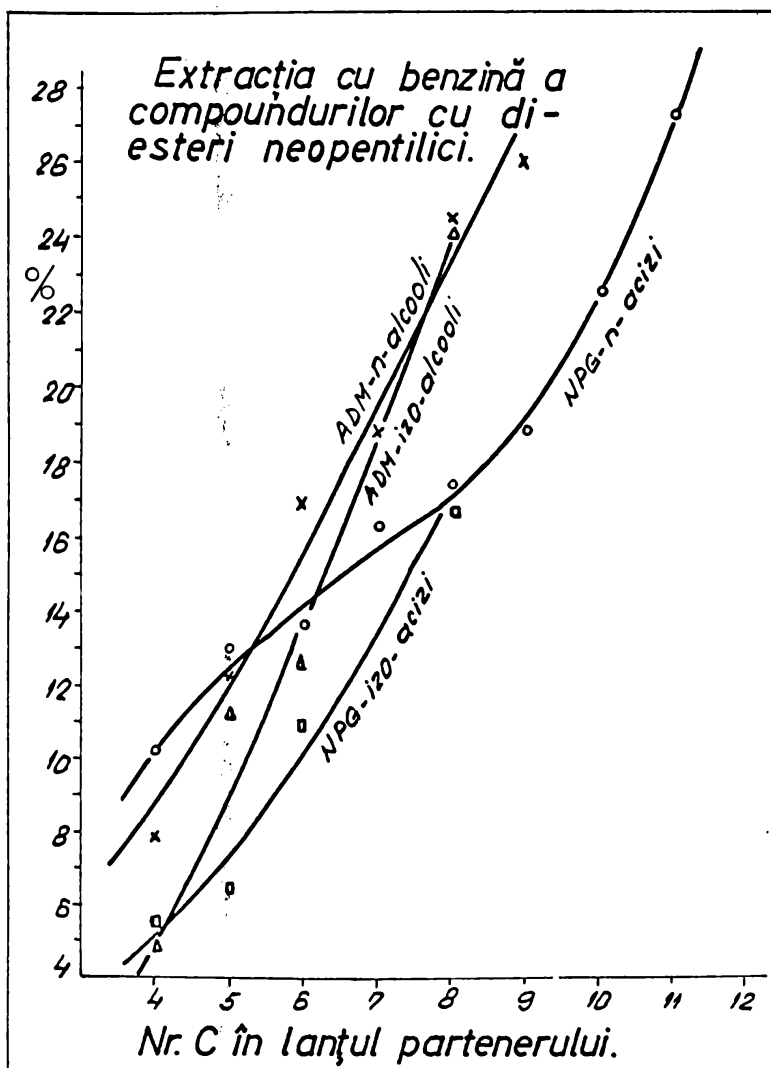


Fig.31

La extracția cu ulei comestibil (de floarea soarelui), diesterii ADM sînt mai sensibili ca cei cu NPG.

In ceea ce privește absorbția de apă, aceasta e în general redusă.

II. Migrarea față de cauciuc are în ambele cazuri comportarea curioasă a unei tendințe inițiale de creștere, cu atingerea unei maxime în dreptul termenului cu partener C₆, ca apoi cu creșterea masei moleculare, mobilitatea la

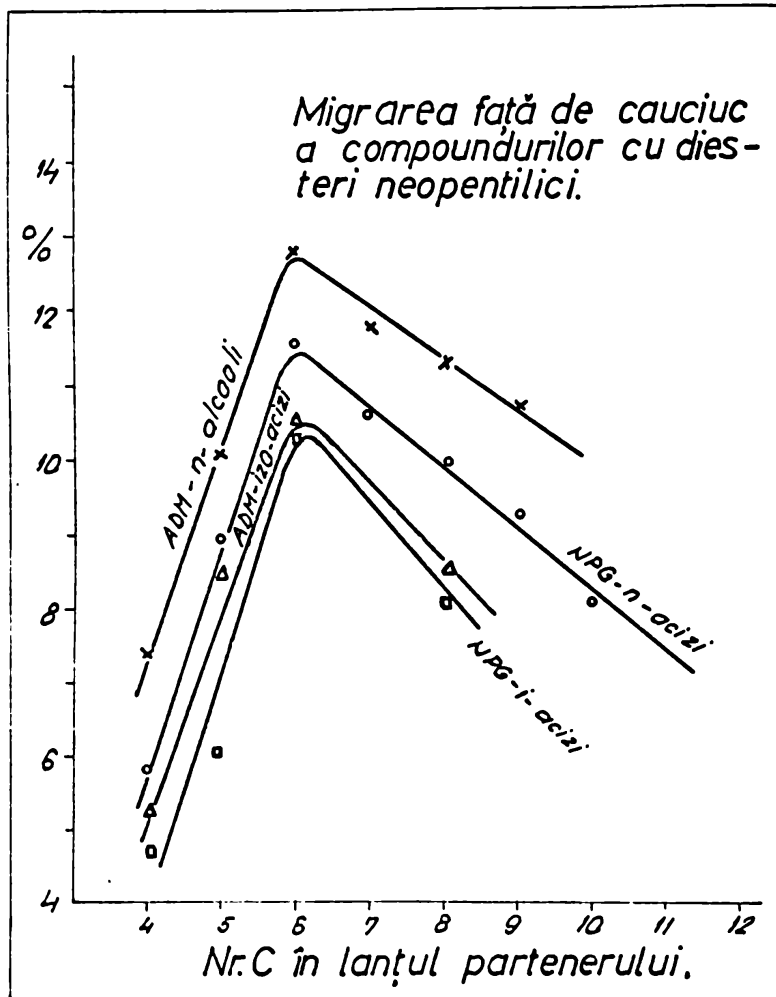


Fig.32

Valorile de migrare în ambele serii sînt mai mari ca la DOP și similare cu DBP.

8.2.5. COMPORTAREA LA DIVERSE TEMPERATURI

S-a relatat în cap.6.4.6. și 7.4.6. că termenii din mijloc ai ambelor serii neopentilice au o excepțională comportare la temperaturi joase, păstrînd flexibilitatea bună a compoundingurilor, pînă aproape de -50°C .

În fig.33 s-au trasat curbele caracteristice pentru T_f Clash-Berg la subseriile normale și ramificate ale celor două familii de diesteri.

Se observă cîteva comportări caracteristice :

- în toate cazurile performanțele cele mai bune se ating de termenii C_7-C_8 ai seriei, curbele descriind un minim în această regiune ;

migrare să descrească din nou (fig.32).

Similar cu comportările la extracție, și aici :

- diesterii seriilor normale părăsesc mai ușor compoundingul ca cei ramificați, izomeri ;
- diesterii ADM au tendințe de migrare mai pronunțate decît cei cu NPG.

Valorile de migrare în am-

- în ambele serii, subseria cu structură ramificată la partener, are o comportare mai slabă la temperaturi scăzute, decât cea normală ;
- la începutul intervalului, performanțele diesterilor NPG depășesc net pe cele ale diesterilor ADM, ca apoi T_f -urile minime atinse de cei din urmă să fie mai joase ca ale primilor, compărând atât subseriile liniare, cât și cele ramificate.

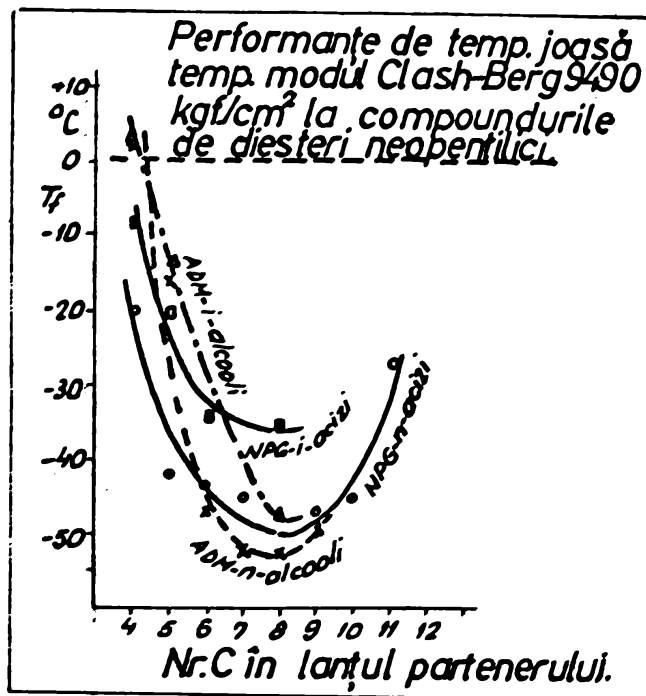


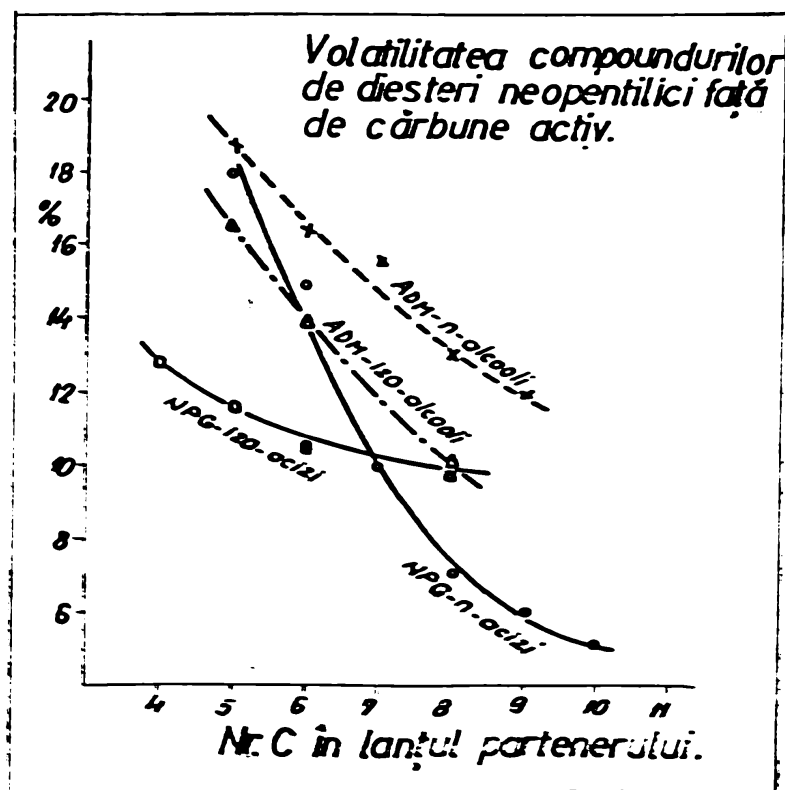
Fig.33

În concluzie la lungimea moleculelor termenilor cu partener C_8 , diesterii ADM permit sistemului o flexibilitate mai mare la temperaturi coborâte decât diesterii cu NPG.

Volatilitatea relativ ridicată la diesterii neopentilici, are totuși în ambele serii o tendință normală de scădere, odată cu creșterea greutatei moleculare.

Din comparația făcută în fig.34 se pot aduce noi argumente premizelor teoretice de la începutul acestui capitol :

Deși structu-
Fig.34



ra neopentilică este prezentă în ambele serii, distanța mai mare între grupele esterice în cazul diesterilor NPG (care au X mai mic), conferă structural o stabilitate mai mare sistemelor formate cu macromoleculele policlorurii de vinil - deci sub influența temperaturii vor părăsi mai greu compo- undul. În consecință, volatilitatea va fi mai mică. Acest fapt

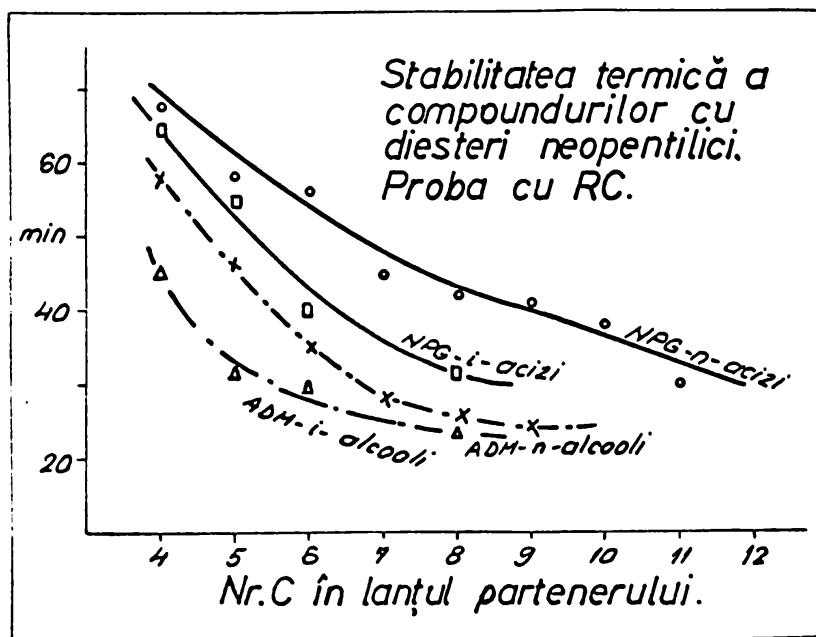


Fig.35

Stabilitate termică cu metoda roșu de Congo, este în ambele se- rii foarte bună.

În fig.35 sînt redată variațiile acestei stabili- tăți dealungul subseriilor, concluziile care se desprind fi- înd următoarele :

- diesterii NPG conferă o stabilitate termică mai bună compundurilor cu PVC față de diesterii ADM ;
- subseriile liniare sînt ceva mai stabile ca cele ramifi- cate ;
- cu creșterea masei moleculare, în toate subseriile exa- minate, are loc o diminuare a stabilității termice RC.

8.2.6. COMPORTAREA ÎN PASTE

În capitolele 6.4.7. și 7.4.7. s-au demonstrat cali- tățile deosebite ale diesterilor neopentilici la formarea plastisolilor de PVC.

este mai pronun- țat la termenii mai lungi ai se- riei.

Cu o excep- ție la seria i- zomeră NPG, sub- seriile ramifi- cate au o vola- tilitate mai mi- că față de cele liniare.

Comportarea compundurilor la termoliză, ex- primată ca sta-

Structura neopentilică care asigură o vâscozitate mică diesterilor în sine, transferă și pastelor acestora o vâscozitate avantajoasă.

În fig.36 s-au comparat proprietățile pastelor celor 4 subserii, după două ore de la preparare la o viteză de 5 rot/minut ale cilindrului, iar în fig.37 fenomenul e analizat la 27 rot/minut.

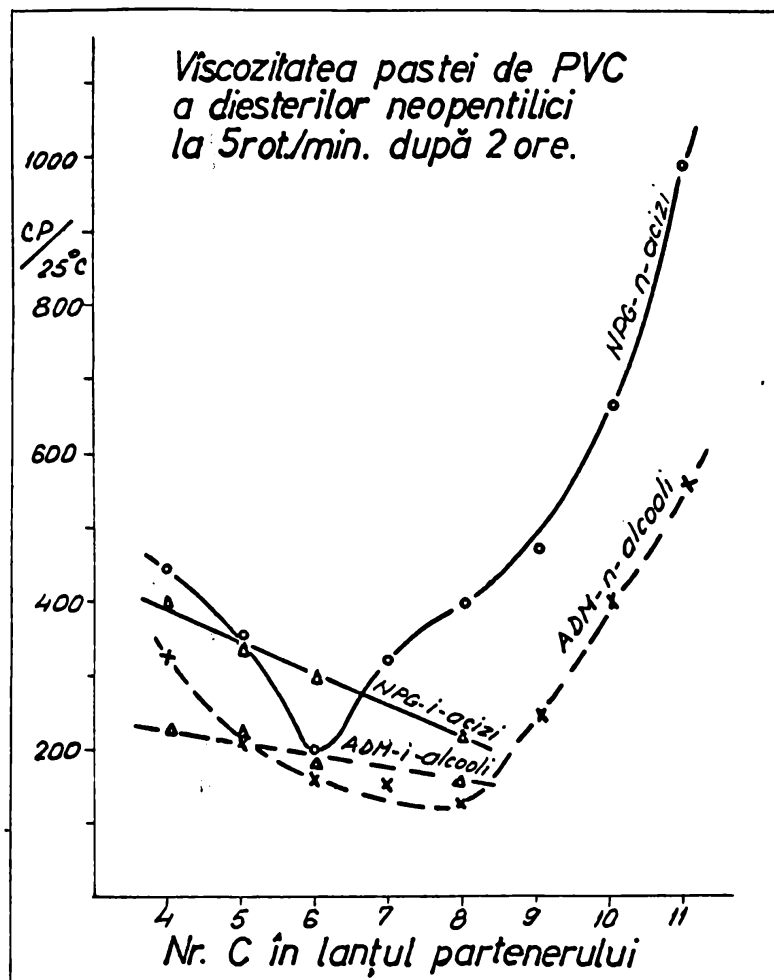
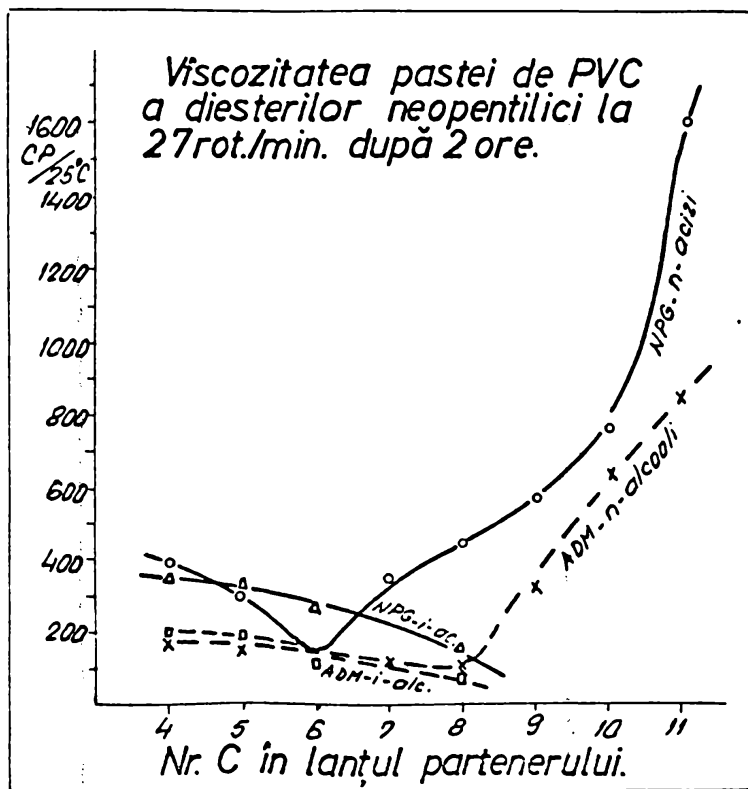


Fig.36



Rezultă că diesterii liniari NPG dau plastisolilor o vâscozitate aparentă mai mare decât cei cu diesteri ADM.

Deasemenea diesterii NPG ramificați dau plastisoli mai vâscoși ca cei cu diesteri ADM ramificați.

Ambele serii au asemănări mari, atât în privința

Fig.37

**INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
INDUSTRIA GUMELOR**

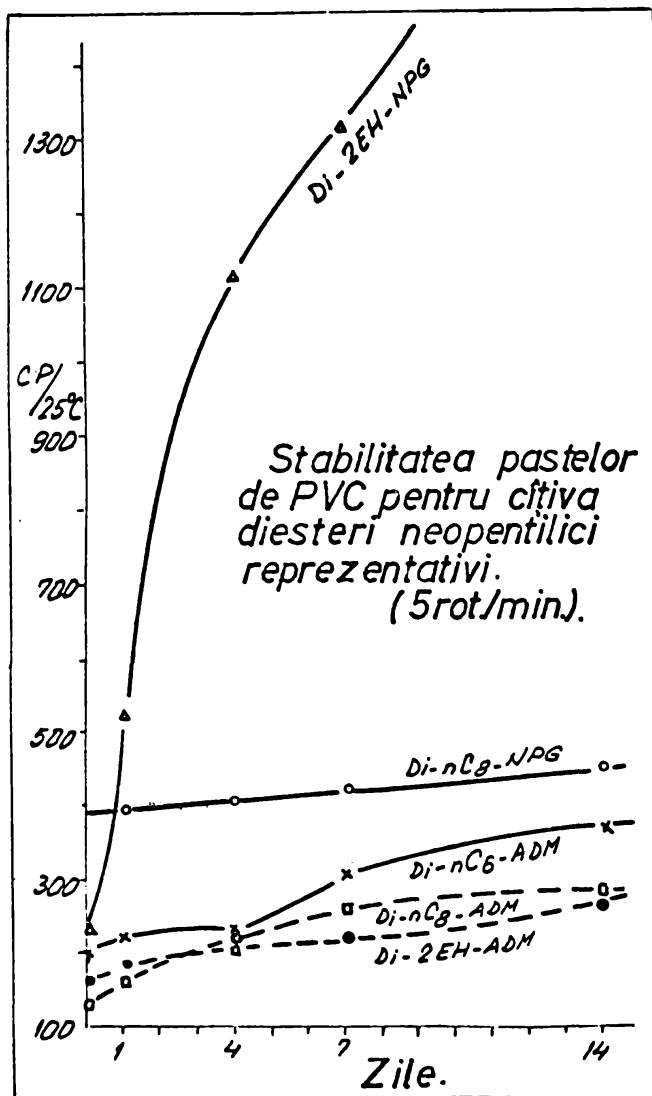


Fig.38

sînt în general doar calitative, , fără să se fi ajuns la o exprimare cantitativă a gradării proprietăților tehnologice pe care le conferă compoundurilor cu policlorura de vinil. Un început promițător s-a făcut folosind la interpretarea calității de plastifiant " curbele de dezirabilitate " elaborate de HARRINGTON /271/, în care valorile unor proprietăți se compară cu valori dorite.

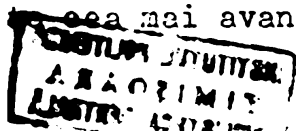
În spiritul condițiilor principale impuse plastifiantilor, așa cum au fost prezentate în cap.2.4, s-a definit în prezenta lucrare, ca PARAMETRU DE CALITATE PLASTIFIANT , Q_p , un criteriu cumulativ, care reprezintă comportarea tehnologică a unui plastifiant, atribuind diverselor caracteristici (definiți ca parametrii parțiali) un punctaj între limitea cea mai avantajoasă și cea considerată a fi cea mai defa-

comportării reologice inițiale cît și după păstrarea în timp a plastisolilor. Diesterii ADM - care au o vîscozitate mai mică în sine - dau și paste mai fluide.

În fig.38 se arată stabilitatea mare în timp a cîtorva paste cu par-tener C_8 și C_6 (ai acidului dimetilmalonic și neopentilglicolului) cît și comportarea mai aparte a di(2-etilhexanoatului) de NPG.

8.3. " Q_p ", PARAMETRUL DE CALITATE PLASTIFIANT

În caracterizarea produselor chimice utilizate ca plastifianți, comparațiile de performanță



vorabilă. Punctajul atribuit variază de la 0 la 100 :

$$Q_p = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7$$

unde termenii componenți reprezintă :

1. Parametrul de prelucrabilitate $P_1 = \frac{1}{2}(f_{TCS} + f_{Br})$

f_{TCS} = factor de solubilizare, atribuindu-se
 pentru TCS = 90°C 100 puncte
 = 180°C 0 "
 peste 180°C negativ

f_{Br} = factor de gelifiere Brabender, acordînd pentru un
 cuplu maxim de gelifiere de :

900 kgf.m 100 puncte
 200 kgf.m 0 "
 sub 200 kgf.m negativ

2. Parametrul de eficiență și comportare mecanică

$$P_2 = f_d + \frac{1}{2} f_m + \frac{1}{2} f_{al}$$

f_d = factor de plastifiere (duritate Shore A) :
 pentru 70°Sh 100 puncte
 100°Sh 0 "

f_m = factor de modul, la proba de tracțiune

70 kgf/cm² 100 puncte
 120 kgf/cm² 0 "

f_{al} = factor de alungire la rupere, din proba de tracțiune

alungire 400% 100 puncte
 100% 0 "

3. Parametrul de performanță la temperaturi joase, P_3 , rezultat din compararea T_f de 9490 kgf/cm² la torsionometrul Clash-Berg, atribuind

pentru T_f -55°C 100 puncte
 + 5°C 0 "

4. Parametrul de volatilitate, $P_4 = 2 f_v$

f_v = factor de volatilitate, din comparația volatilității compoundingurilor față de cărbune activ, acordîndu-se pentru volatilitatea de

0% 100 puncte
 20% 0 "
 peste 20% negativ

5. Parametrul de stabilitate la extracție cu agenți chimici

$$P_5 = f_{H_2O} + \frac{1}{2} f_{ul} + \frac{1}{2} f_b$$

f_{H_2O} = factor de stabilitate la extracția cu apă, defini-
tând pentru extracția

0% 100 puncte
2% 0 "

f_{ul} = factor de stabilitate la extracția cu ulei mineral
acordând pentru o extracție

0% 100 puncte
15% 0 "

f_b = factor de stabilitate la extracția cu benzină, acord-
dând pentru extracția

0% 100 puncte
25% 0 "

În toate cazurile la depășirea limitei superioare,
punctajul devine negativ.

6. Parametrul de stabilitate termică, P_6 , derivat din com-
parația stabilității prin proba cu roșu de Congo, atribuind
pentru o stabilitate de

100, 100 puncte
0 0 "

7. Parametrul de stabilitate la migrare, P_7 , definit din com-
pararea migrării față de cauciuc, atribuind unei migrări
de

0% 100 puncte
15% 0 "

Așadar parametrul de calitate plastifiant, Q_p , devi-
ne :

$$Q_p = \frac{1}{2}(f_{TCS} + f_{Br}) + (f_d + \frac{1}{2}f_m + \frac{1}{2}f_{al}) + P_3 + 2f_v + (f_{H_2O} + \frac{1}{2}f_{ul} + \frac{1}{2}f_b) + P_6 + P_7$$

Înlocuind în această formulă performanțele maxime
pe care le poate atinge un plastifiant, punctajul maxim to-
talizabil este 1000.

În stabilirea ponderii diverselor proprietăți pen-
tru aprecierea calității de plastifiant, s-a luat în consi-
derare importanța lor în practica de exploatare, la care
sînt expuse compozițiile PVC-plastifiant. Desigur Q_p poate
fi lărgit și cu alte criterii, în funcție de domeniul de des-
tinație al compozițiilor (exemplu în funcție de proprietăți-
le electrice, de comportare în plastisoli, etc).

Pentru formula propusă s-au calculat în tabelele 44
45, 46 și 47, parametrii parțiali și totali pentru fiecare
subserie din diesterii neopentilici examinați în prezenta
lucrare.

Parametrii de calit.plastifiant pt.seria diesterilor ADM

1. Subseria cu partener liniar

TABELUL 44

	Diester al acidului dimetilmalonic cu alcool:							Punct. maxim	
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	DBP		DOP
1/2 ^f TCS	25,0	22,2	17,8	12,2	1,7	-8,4	48,3	36,6	
1/2 ^f Br	22,8	19,3	15,0	7,1	3,5	1,4	50,0	35,7	
P ₁ (prelucn)	47,8	41,5	32,8	19,3	5,2	-7,0	98,3	72,3	100
f _d	(66,6)	70,0	63,3	52,7	45,0	36,7	83,3	56,6	
1/2 ^f m	1,4	15,9	30,6	14,0	8,0	2,0	44,0	12,0	
1/2 ^f al	11,1	20,5	23,0	23,3	11,8	10,0	19,2	20,0	
P ₂ (efic.)	79,1	106,4	116,9	90,0	64,8	48,7	146,5	88,6	200
P ₃ (t ^o jos)	5,0	33,3	86,6	95,0	95,0	88,3	41,6	46,6	100
P ₄ (volat)	-10,0	12,0	35,0	43,0	69,0	80,0	96,0	186,0	200
f _{H₂O}									
1/2 ^f ul	47,5	27,0	74,0	92,5	99,5	25,0	60,0	96,5	
1/2 ^f b	34,3	33,6	25,7	21,7	10,7	8,3	45,7	46,5	
P ₅ (chim)	34,2	25,4	16,0	12,2	0,8	-2,0	30,0	19,6	
P ₅ (chim)	116,0	86,0	115,7	126,4	111,0	31,3	135,7	162,6	200
P ₆ (term)	58,0	47,0	35,0	28,0	26,0	25,0	46,0	22,0	100
P ₇ (migr)	50,7	32,6	14,7	21,4	24,6	28,6	26,6	70,0	100
Q _p	346,6	358,8	436,7	423,1	395,6	294,9	590,7	648,1	1000

2. Subseria cu partener ramificat

TABELUL 45

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	-	2EM	Pct.max.
1/2 ^f TCS	22,8	17,8	13,3		-3,9	
1/2 ^f Br	22,1	17,8	11,4		1,4	
P ₁ (prelucn)	44,9	35,6	24,7		-2,5	100
f _d	(40,0)	56,6	51,7		42,3	
1/2 ^f m	-21,0	6,4	26,5		2,0	
1/2 ^f al	11,8	25,3	26,7		12,2	
P ₂ (efic.)	30,8	88,3	104,9		56,5	200
P ₃ (t ^o jos)	5,0	30,0	43,3		88,3	100
P ₄ (volat)	14,0	34,0	60,0		100,0	200
f _{H₂O}						
1/2 ^f ul	47,5	33,5	46,5		63,5	
1/2 ^f b	47,3	35,6	32,3		24,3	
P ₅ (chim)	40,0	27,4	25,4		1,6	
P ₅ (chim)	134,8	96,5	104,2		89,4	200
P ₆ (term)	45,0	31,0	30,0		24,0	100
P ₇ (migr)	65,3	43,3	24,7		44,0	100
Q _p	339,8	358,7	391,8		399,7	1000

Parametrii de calit.plastifiant pt.seria diesterilor NPG

1. Subseria cu partener liniar

TABELUL 46

Diester al neopentilglicolului cu acid :										
	nC ₄	nC ₅	nC ₆	nC ₇	nC ₈	nC ₉	nC ₁₀	nC ₁₁	DBP	DOP
1/2 ^f TCS	35,6	25,0	19,4	18,9	17,8	16,1	10,6	-2,2	48,3	36,7
1/2 ^f Br	32,1	28,6	25,0	17,2	12,2	4,3	0,4	0,0	50,0	35,7
P ₁ (prel)	67,7	53,6	44,4	36,1	30,0	20,4	11,0	-2,2	98,3	72,4
f _d	(68,3)	78,3	70,0	60,0	56,6	45,0	38,3	27,6	83,3	56,6
1/2 ^f m	8,0	35,0	42,3	45,2	30,0	17,9	4,4	1,0	44,0	12,0
1/2 ^f al	19,2	26,0	33,3	36,6	29,1	25,0	18,0	6,6	19,2	20,0
P ₂ (efic)	95,5	139,3	145,6	141,8	115,7	87,9	60,7	35,2	146,5	88,6
P ₃ (t ^o jos)	41,6	78,3	80,0	86,6	91,7	86,6	83,3	53,3	41,6	46,6
P ₄ (volat)	-20,0	20,0	50,0	100,0	129,0	140,0	149,0	139,0	96,0	186,0
f _d H ₂ O	40,0	11,5	14,5	54,0	84,0	89,0	83,5	45,0	60,0	96,5
1/2 ^f ul	33,3	27,3	25,6	24,0	23,3	12,3	5,7	1,7	45,7	46,5
1/2 ^f b	29,4	24,0	22,8	17,4	15,2	12,2	4,8	-5,0	30,0	19,6
P ₅ (chim)	102,7	62,8	62,9	95,4	122,5	113,5	94,0	41,7	135,7	162,6
P ₆ (term)	68,0	58,0	57,0	45,0	43,0	41,0	38,0	30,0	46,0	22,0
P ₇ (migr)	61,3	34,0	23,4	28,6	36,6	38,6	46,0	53,2	26,6	70,0
Q ₂	416,8	446,0	463,3	533,5	568,5	528,0	482,0	350,2	590,7	648,2

2. Subseria cu partener ramificat

TABELUL 47

	iC ₄	iC ₅	iC ₆	- 2EH-oic
1/2 ^f TCS	22,2	19,4	12,8	11,1
1/2 ^f Br	24,3	20,7	17,1	5,7
P ₁ (prel)	46,5	40,1	29,9	16,8
f _d	61,7	75,0	67,3	56,7
1/2 ^f m	-3,6	19,7	34,8	12,0
1/2 ^f al	17,7	24,2	32,2	26,0
P ₂ (efic)	75,8	118,9	134,3	94,7
P ₃ (t ^o jos)	21,7	41,7	65,0	66,6
P ₄ (volat)	71,0	84,0	96,0	99,0
f _d H ₂ O	45,0	62,5	82,0	76,5
1/2 ^f ul	42,7	41,7	38,7	33,3
1/2 ^f b	38,8	37,0	24,0	16,4
P ₅ (chim)	126,5	141,2	144,7	126,2
P ₆ (term)	65,0	55,0	40,0	30,0
P ₇ (migr)	68,6	60,0	30,0	46,0
Q ₂	475,1	540,9	540,9	479,3

În fig.39 e reprezentată variația parametrului de calitate plastifiant Q_p dealungul celor patru subserii, iar în fig.40 și fig. 41 s-a reprezentat variația unor parametri parțiali, ce pot fi considerați importanți și reprezentativi pentru calitatea de plastifiant: cel de prelucrabilitate P_1 , de comportare la temperatură joasă P_3 , de eficiență P_2 și de volatilitate P_4 .

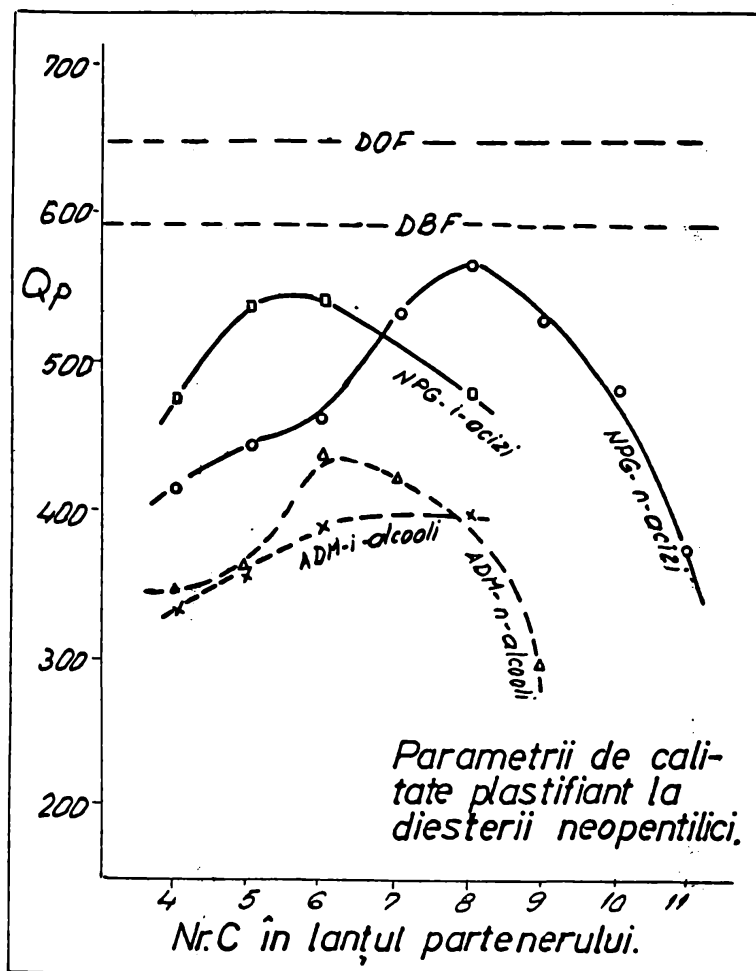


Fig.39

Atît din tabelele enumerate cît și din diagramele prezentate se disting o serie de concluzii, ca de ex:

- la formula Q_p propusă, seria principală și ramificată a neopentilglicolului are calități de plastifiant mai bune ca cele două subserii ale acidului dimetilmalonic;
- Q_p maxim e atins de di-n-octoatul de NPG, cu o valoare care se apropie de calitățile de plastifiant ale dibutilftalatului;
- în seria diesterilor ADM liniară, calitățile maxime de plastifiant le întruțește dimetilmalonatul de di-n-hexil;
- termenii din mijloc ai seriilor intrunesc cele mai multe calități de plastifiant;
- parametrii parțiali au tendințe contradictorii dealungul seriilor, de ex. P_1 , P_6 scad, P_4 crește. Alții ating maxime, apoi scad din nou (P_2 , P_3 , P_5). Jocul lor

aritmetic, al cărui rezultat este parametrul total de calitate plastifiant Q_p , permite o comparare destul de interesantă a membrilor seriilor studiate cît și compararea cu plastifianți consacrați.

Q_p poate avea și o importanță practică în alegerea unui plastifiant pentru un anumit domeniu de utilizare, în funcție de cerințe-

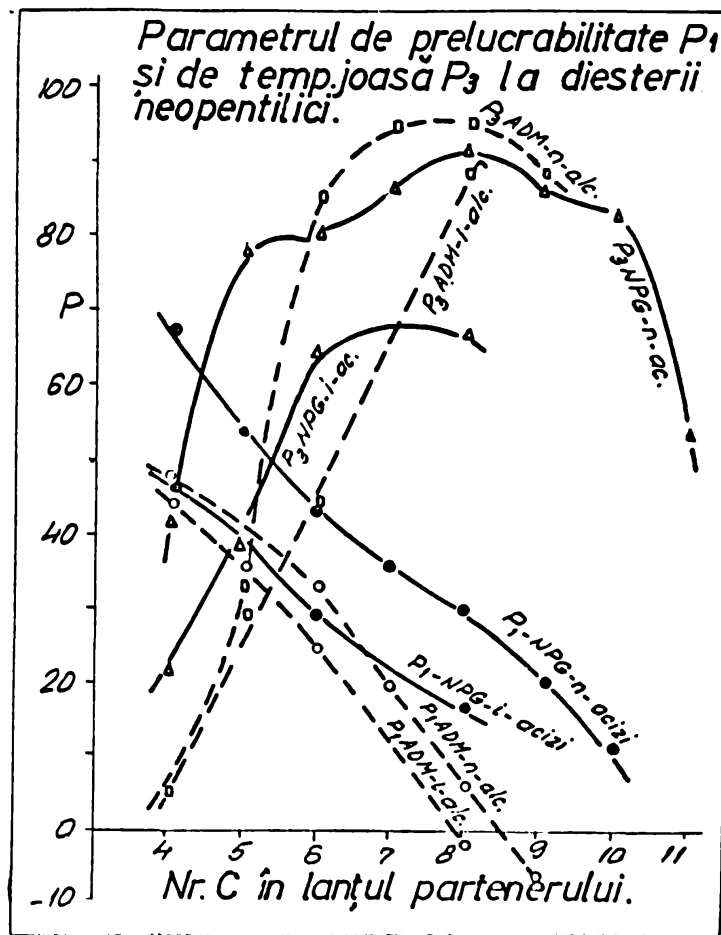
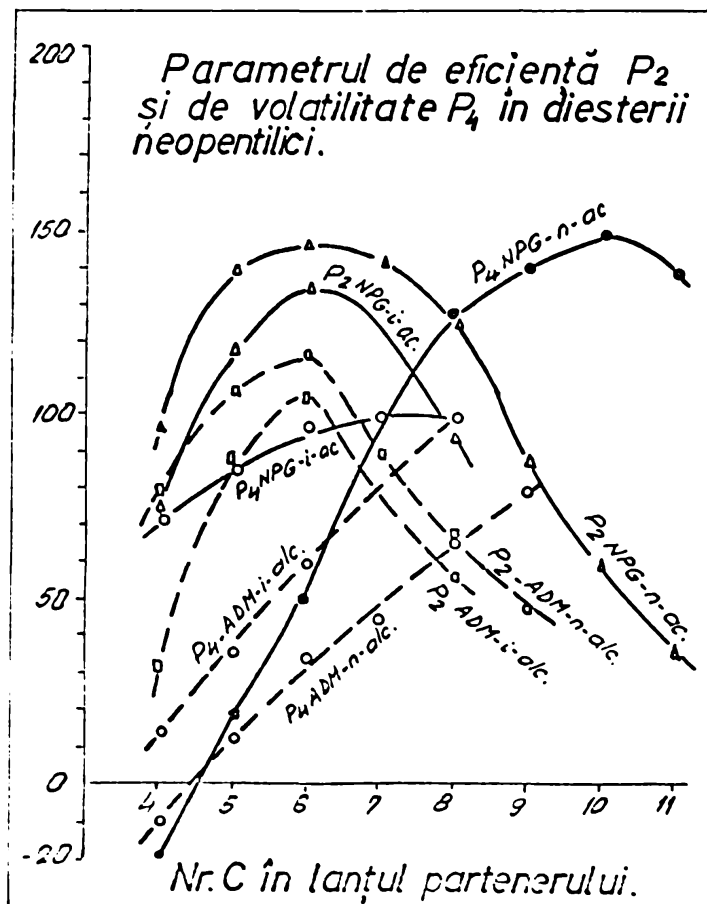


Fig. 40



le principale care se impun.

Fig. 41

8.4. PLASTIFIEREA IN SISTEMUL PVC-DIESTERI NEO-PENTILICI

Bazat pe cele expuse în cap.2.2., pe determinările efectuate și pe concluziile din cap.8.2. și 8.3., se va încerca mai jos să se propună o explicație pentru modul de acțiune al plastifianților neoalchilici și pentru diferențele de comportare între seria directă (diesteri ADM) și cea inversă (diesteri NPG).

Modul de interpunere a plastifiantului între lanțurile macromoleculare ale PVC-ului, acțiunea grupelor polare esterice și a legăturilor polare C-Cl - în cazul diesterilor ADM - e figurat în desenul nr.42. Distanțarea catenelor macromoleculare, legat și de efectul steric al grupării gem-dialchilice, duce la o mobilitate mai mare a unui lanț macromolecular de policlorură de vinil față de cel următor.

Prin intermediul grupelor esterice polare și a grupelor polare C-Cl, cât și a acțiunii forțelor van der Waals, plastifiantul se leagă de PVC, producând efectul de solvire. Cum la diesterii ADM distanța dintre grupele polare esterice este mică (X mare), aceasta duce la un efect de rigidizare mai mare a sistemului plastifiant-polimer, deoarece "cadența de fixare polară" e mai scurtă, mai strânsă, așa cum se evidențiază în fig.42.

La seria inversă, a diesterilor NPG, asistăm de asemenea la o distanțare a macromolecularelor, legat și de efectul steric al grupării gem-dialchilice, care mărește mobilitatea sistemului.

Faptul însă că grupele esterice sînt mai distanțate

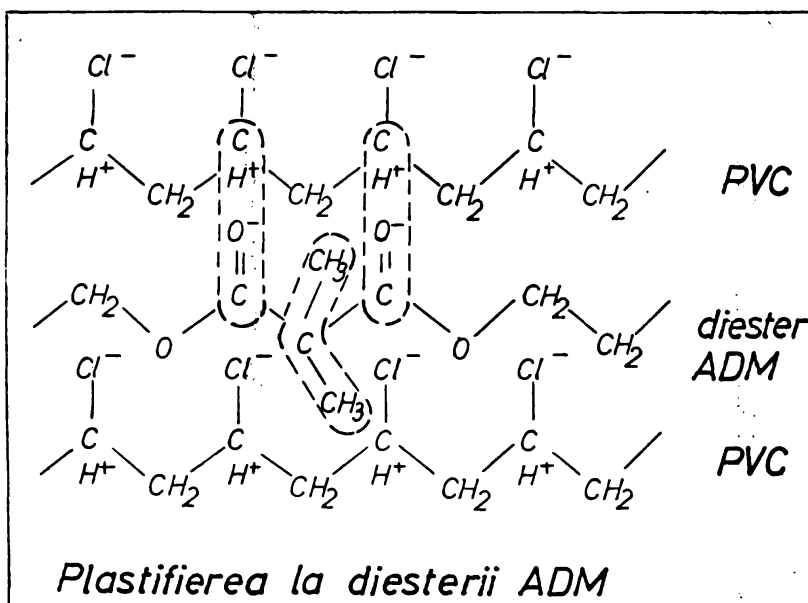
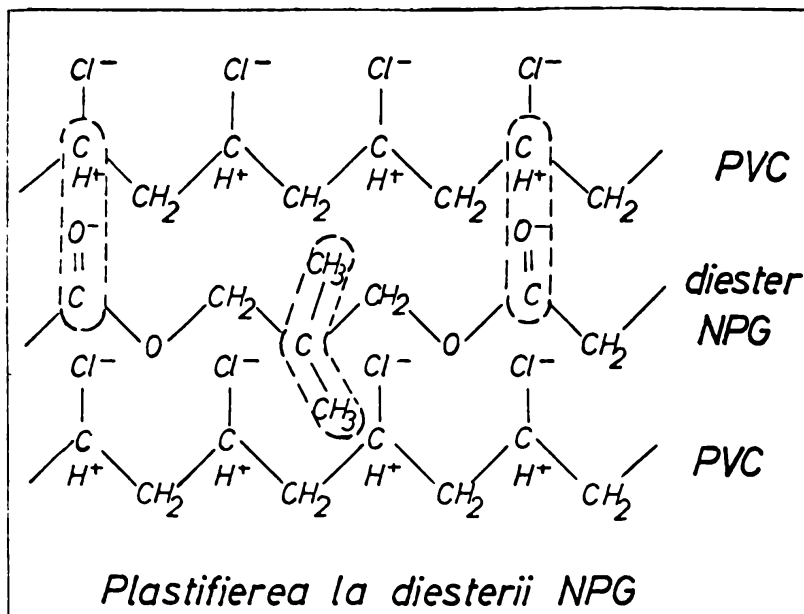


Fig.42



între ele, creiază un sistem mai "lejer", cu grad de mobilitate mai mare, deoarece "cadența de fixare polară" e mai largă, sistemul primește o flexibilitate mai mare.

Fig.43

9. DIESTERI DE NPG CU MATERII PRIME INDIGENE.
SINTEZE IN PILOT. CARACTERIZARE SI UTILIZARI POSIBILE.

Deoarece într-un viitor apropiat în țară vor exista la nivel de cantități industriale, resurse de materii prime pentru obținerea diesterilor neoalchilici, prin intrarea în funcțiune a instalației de neopentilglicol la Combinatul Chimic Râmnicu-Vâlcea (1977), a instalației de acid 2-etil-hexanoic tot de la Râmnicu-Vâlcea, a instalației de acizi grași sintetici distilați, fracțiunea C₅-C₉ de la Intreprinderea chimică Mărășești - ne-am propus sintetizarea la nivel de instalație pilot a unor diesteri cu amestecul de acizi C₅ - C₉ de proveniență I.Ch.Mărășești, folosind deocamdată încă NPG de import (identic cu cel folosit la sintezele de laborator-vezi cap.7.2.) cît și de di-2-etil-hexanoat de NPG.

a) Acizii grași distilați C₅-C₉ Mărășești, se prezintă ca un produs cu aspect calitativ inferior (culoarea e brun-roșcată), cu IA = 337 mg KOH/g, IS = 377 mg KOH/g, IIod = 6,5; sînt limpezi dar au conținut apreciabil de nesaponificabile. Ponderele acizilor înclină spre C₈-C₉.

Sinteza și prelucrările ulterioare s-au efectuat într-o instalație pilot, așa cum s-a descris la cap.5.5.

În cele șase șarje pilot efectuate, s-a verificat atît procedeul elaborat la nivel de laborator, conducînd sinteza la temperaturi mai ridicate (150-170°C) pentru evacuarea apei de reacție din sistem și pentru scurtarea duratei de reacție - cît și procedeul de vidare treptată în a doua fază a esterificării (pînă în final la un vid de 0,8 at), în cît temperatura finală de esterificare a putut fi coborîtă pînă la 138°C. Durata de sinteză în această ultimă variantă, s-a putut reduce de la 5 la 2 ore.

În toate cazurile s-a lucrat în exces de glicol (25%) și în cataliză acidă (acid benzen sulfonic sau acid

sulfuric).

Neutralizarea - dar mai ales separarea și spălarea - s-au făcut dificil din cauza caracterului parțial tensid al săpunurilor rezultate, care au îngreunat separarea fazelor. A fost uneori nevoie de un adaus ajutător de sare.

Devolatilizarea s-a condus cel mai bine fără insuf-lare de abur, la un vid moderat (0,7 at), la temperaturi pînă la 120°C, timp de 1-2 ore. Final s-a făcut o filtrare cu 0,5% cărbune activ. Cu toate pierderile datorate dificultă-ților de la faza de separare-spălare, randamentele în produs finit au atins 84-86%.

Caracteristicile garjelor pilot au fost următoarele (tab.48) :

TABELUL 48

Caracte- ristici	Produs de lab. cu ac. SIN	Produse din garje pilot cu acizi C ₅ -C ₉ Mă- răgești:					
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
Culoare	>510 bicr.	galb.- brun	brun	brun	roșu- brun	roșu- brun	roșu- brun
Densitate (20°C)	0,930	0,927	0,926	0,924	0,924	0,925	0,928
Indice de refracție	1,444	1,447	1,446	1,445	1,446	1,446	1,445
Vîscozît. (cP/20°C)	6,2	20,2	18,1	19,6	19,6	18,6	18,1
Ind.acid. (mgKOH/g)	0,2-0,6	0,60	0,12	0,72	0,24	0,18	0,17
Ind.sapon. (mgKOH/g)	270-315	300	270	287	247	291	298
Volatile (%, 2h/160)	2-3	4,2	4,5	2,5	3,1	2,4	3,3
Rezist.vol. (Ω .cm)	2,0 .10 ⁹	2,3 .10 ⁸	2,5 .10 ⁸	2,7 .10 ⁸	3,2 .10 ⁸	1,9 .10 ⁹	3,4 .10 ⁸

b) Datorită faptului că acid 2-etil-hexanoic de producție indigenă va apare abia în 1977-78, s-a lucrat la pilotările pentru obținerea di-(2-etil-hexanoatului)de NPG cu un produs tehnic de import, limpede, slab-gălbui, densitate la 20°C, 0,906, indice de refracție la 20°C:1,4250, indice de acidi-tate 380 mgKOH/g, puritate CC 98-99%.

Cele 4 garje pilot au fost efectuate ținînd cont de procesul tehnologic de laborator anunțat pentru brevetare ,

folosind însă în toate cazurile vidarea pentru reducerea duratei de reacție, prin îndepărtarea apei. S-a lucrat cu excese de NPG de 25-54%, catalizator acid sulfuric resp. acid benzensulfonic, temperatura de esterificare între 130-150°C și un vid aplicat treptat pînă la 0,8 at.

Duratele de sinteză au fost între 3,5 - 8 ore, optim 4 ore. Neutralizarea și spălarea au decurs normal, fără dificultăți, cu o soluție NaOH diluată, iar devolatilizarea s-a efectuat sub vidare treptată (pînă la 0,8 at) timp de 2-3 ore la 145 - 150°C, în prezență de cărbune activ. După o filtrare la 80°C s-au obținut șarjele ale căror caracteristici sînt înscrise în tabelul 49. Randamentele în produs finit au variat între 87-92%.

TABELUL 49

Caracteristici	Produs de laborator	Produse din șarje pilot cu acid 2-etil-hexanoic			
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
Culoare, mgbicn/litru	130	64	32	64-130	32
Densitate, 20°C	0,921	0,915	0,920	0,921	0,922
Ind.refr., 20°C	1,440	1,441	1,440	1,440	1,440
Viscoz., cP/20°C	17,20	17,14	18,14	18,64	18,64
Ind.acid, mgKOH/g	0,37	0,31	0,24	0,95	0,48
Ind.sap., mgKOH/g	303	264	265	268	262
Volatile, %2h/160°	3,48	9,2	3,5	3,4	6,5
Rezist.vol., Ω .cm1,07.10 ¹⁰	5,08.10 ⁹	1,8.10 ⁹	1,04.10 ⁹	1,09.10 ⁹	

Se observă la ambele pilotări o reproductibilitate destul de bună a calității plastifianților obținuți.

Din șarjele obținute pe pilot, din ambele produse - au fost predate mostre reprezentative întreprinderii " Arădeanca " Arad, spre a fi testate tehnologic în comparație cu un produs străin, la obținerea plastisolilor cu PVC, folosiți în tehnica rotațională.

Au fost preparate paste după recepturile uzuale ale întreprinderii, iar lucrările au fost efectuate în condiții industriale normale. Experimentarea industrială a avut drept scop :

- examinarea comportării în paste a :

1. diesterului cu acizi distilați C₅-C₁₀ NPG a

- fost denumit comercial NEOMOL 59,
- . di-2-etil-hexanoatului de NPG, denumit comercial NEOMOL EH,
 - . în comparație cu produsul american Kodaflex TXIB al firmei Eastman-Kodak ;
- examinarea comportării la gelifiere prin turnare rotațională a plastisolilor preparați , în comparație cu plastifiantul american ;
 - examinarea și testarea compoundingurilor obținute.

Plastisoliile preparați au arătat proprietăți foarte bune în comparație cu cei obținuți din produsul american : o vâscozitate mică și o mare stabilitate în timp (chiar și după 10 zile), așa cum rezultă și din tabelul 50. Gelifierea în condiții industriale a decurs normal, fără dificultăți.

TABELUL 50

Vâscozitatea (cP/20°C) a plastisolilor de PVC cu Kodaflex TXIB, Neomol 59 și Neomol EH în recepturi industriale:									
	Pastă pt.com- pounduri moi			Pastă pt.com- pounduri semi- rigide			Pastă pt.com- pounduri rigide		
	TXIB	59	EH	TXIB	59	EH	TXIB	59	EH
d u p ă :									
1 oră	498	516	589	661	733	763	1303	1649	1848
48 ore	535	600	616	787	820	855	1430	1994	2285
240 ore	536	610	631	1000	1100	1188	1704	2969	3100

În urma încercărilor tehnologice efectuate la intr. "Arădeanca" concluziile au fost comunicate cu adresa 7565 / 27 mai 1976, arătându-se că :

- la produsul Neomol 59 deranjează mirosul pronunțat și o culoare prea închisă față de cerințele calitative impuse (aceasta se datorește culorii închise a acizilor grași sintetici) ;
- " Ambii plastifianți conferă pastelor caracteristici bune de prelucrare în recepturile moi și semirigide. Pastele au vâscozitate mică și sînt stabile în timp";
- la compoundingurile obținute : "suprafețele obținute sînt calitativ corespunzătoare, netede, fără fisuri sau asperități";

- " din punct de vedere al migrării, testele efectuate timp de zece zile pe compound, nu au arătat deosebiri față de produsul de referință ". Valorile sînt de același ordin de mărime pentru cele trei compounduri :

	<u>TXIB</u>	<u>Neomol 59</u>	<u>Neomol EH</u>
- la placa moale,%	2,77	3,45	3,14
- la placa semi-rigidă, %	2,53	1,88	2,67

Scrisoarea concluzionează : "Produsele prezintă interes pentru întreprindere, îndeosebi Neomol EH, putînd după îmbunătățirile necesare...să înlocuiască eventual produse similare din import."

Aceste testări tehnologice la scară mare și concluziile rezultate, deschid perspectiva unor utilizări industriale concrete a dieterilor neopentilici elaborați în cadrul programului tezei de doctorat. Ele ar putea chiar înlocui produse străine, importate actualmente pe valută vest.

10. CONCLUZII SI DISCUTII

Pornind de la cerințele de diversificare a substanțelor cu rol de plastifiant, lucrarea de față a abordat examinarea proprietăților de plastifiere la produse cu structură neopentilică, folosind studiul pe modele într-o serie diesterică directă - avînd un diacid central esterificat cu două molecule de monoalcooli saturați - și una inversă - avînd un glicol central, esterificat cu două molecule de monoacizi saturați.

Prin această tematică, ea se aliniază la preocupările privind elucidarea unor relații între structura substanței și proprietățile de plastifiere, privite sub mai multe aspecte :

- al influenței structurii neoalchilice ;
- al influenței poziției grupelor esterice, care diferențiază tocmai seriile directe și inverse ;
- al influenței distanței între grupele esterice.

Seria directă a fost constituită din diesterii acidului dimetilmalonic, esterificat cu monoalcooli alifatici saturați, iar seria inversă din diesterii neopentilglicolului, esterificat cu monoacizi alifatici saturați. S-a pornit deci de la substanțe accesibile sau care au șanse de a fi obținute la scară mare în viitor, chiar și la noi în țară.

1. Pentru explicitarea unor aspecte privind interpretarea fenomenelor de plastifiere - cu referire îndeosebi la policlorura de vinil - a fost făcută o trecere în revistă a datelor de literatură privind problematica generală a plastifierii, a teoriei plastifierii externe, a unor studii privind corelarea structurii chimice cu influențele asupra interacțiunii plastifiant/polimer, etc.

Deasemenea a fost parcursă literatura privind substanțele cu structură neopentilică, făcându-se o prezentare și caracterizare a principalilor reprezentanți și a utilizărilor lor.

2. Din studiul de literatură s-au putut desprinde câteva concluzii interesante privind acești compuși cu "cruce alchilică" în moleculă, în vecinătatea grupei funcționale /199/, definiți obișnuit ca compuși cu "nucleu neopentilic" /69/ sau cu "structură neopentilică" /70/, care s-au propus a fi denumiți în general "neoalchilderivați" /199/. Structura neoalchilică conferă substanțelor o serie de proprietăți avantajoase, cum ar fi :

- stabilitate termică bună,
- stabilitate bună la oxidare,
- stabilitate pronunțată la hidroliză,
- variație mică a vîscozității cu variația temperaturii,
- bună comportare la temperaturi joase, etc.

O primă comunicare privind neoalchilderivații cu referire îndeosebi la diesterii neoalchilici plastifianți, a fost făcută la Primul Microsimpozion de Chimie Macromoleculară de la Iași 1975 /199/.

Regăsirea unor caracteristici generale desprinse din cercetarea literaturii privind diverși neoalchilderivați a fost urmărită și în studiul diesterilor neopentilici.

3. În secțiunea pregătitoare a părții experimentale s-au expus succint câteva considerațiuni privind mecanismul și cinetica diesterificării, care au slujit la alegerea procesului tehnologic de laborator, împreună cu compararea factorilor care influențează esterificarea.

4. Deoarece acidul dimetilmalonic este încă un produs neuzual, neobtenabil în cantități suficiente, s-a rezolvat sinteza acestuia, pe baza unui procedeu original, brevetat în țară /74/, prin oxidarea neopentilglicolului cu acid azotic la temperatură ambiantă.

S-a făcut deasemenea un studiu al condițiilor optime de oxidare, cu și fără catalizatori.

5. Pentru controlul analitic al oxidării s-a elaborat o metodă originală de dozare potențiometrică în solvenți

neapoși a acidului dimetilmalonic în prezența acidului azotic, care s-a publicat /269/.

6. S-a elaborat procedeul și condițiile de sinteză a diesterilor acidului dimetilmalonic cu alcooli alifatici monobazici saturați liniari și ramificați, cu 4 pînă la 12 atomi de carbon, prin esterificare în cataliză acidă, procedeul care a fost brevetat /265/. După acest procedeu au fost obținuți 13 diesteri noi ai acidului dimetilmalonic, nedescrși în literatură.

7. Au fost determinate caracteristicile fizico-chimice ale noilor diesteri dimetilmalonici, incluzînd și caracterizarea lor spectrală în domeniul IR.

8. Teza cuprinde o reprezentativă evaluare a proprietăților tehnologice de plastifiant a diesterilor dimetilmalonici în compounduri standard cu policlorură de vinil. Determinările cuprind probe de compatibilitate și putere de solvatare, testarea proprietăților mecanice, electrice, chimice, de migrare, termice și la frig a compoundurilor și o examinare a comportării lor în plastisoli de PVC.

Diesterii dimetilmalonici sînt mai puțin compatibili și au putere de solvire mai mică în comparație cu diesterii ftalici. Totuși proprietățile mecanice ale compoundurilor sînt apropiate de ale acestora, îndeosebi la termenii cu alcool C₆-C₇. Proprietățile electrice conferite compoundurilor sînt reduse. Rezistența la apă e bună, cea față de ulei mineral și benzină inferioară compoundurilor cu plastifianti ftalici. Comportarea la temperaturi joase e foarte bună, îndeosebi la termenii cu alcool C₇-C₈. Deasemenea rezistența termică o depășește pe cea a compoundurilor cu plastifianti ftalici consacrați. O deosebit de bună comportare o prezintă în paste de PVC, atît ca vîscozitate obținută, cît și ca stabilitate în timp a pastelor.

S-au făcut recomandări de domenii de utilizare a diesterilor ADM.

9. S-a elaborat procedeul și condițiile de sinteză a diesterilor neopentilglicolului, cu acizi monocarboxilici alifatici saturați, liniari și ramificați cu 4-12 atomi de carbon în moleculă, prin esterificare în cataliză acidă, pro-

cedeu care a fost brevetat /217/. După acest procedeu au fost obținuți 14 diesteri ai neopentilglicolului nedescrși în literatură.

10. Au fost determinate caracteristicile fizico-chimice ale noilor diesteri neopentilici, incluzînd și caracterizarea lor spectrală în domeniul IR.

11. S-a făcut evaluarea ca plastifianți a diesterilor neopentilici în compounduri standard cu policlorură de vinil similar cu testele efectuate pentru diesterii ADM.

Deși au o putere de solubilizare și compatibilitate față de PVC mai modestă în comparație cu plastifianții ftalici, compoundurile lor prezintă o eficiență și proprietăți mecanice foarte bune, egalîndu-le pe ale acestora. Proprietățile dielectrice sînt reduse. Stabilitatea la extracția cu apă e bună, nu însă și față de benzină și ulei mineral. Prezintă o foarte bună comportare la temperaturi joase și de asemenea o stabilitate termică superioară compoundurilor cu plastifianți ftalici. Comportarea în plastisoli de PVC prezintă avantajele unei vîscozități reduse a pastelor și o mare stabilitate în timp a acestora.

S-au elaborat recomandări de domenii de utilizare a diesterilor NPG.

12. Teza cuprinde un amănunțit studiu comparativ al proprietăților de plastifiere a diesterilor ADM și NPG, sintetizați și evaluați, pentru a putea trage concluzii asupra influențelor structurii neoalchilice, a poziției grupelor esterice și a distanței dintre acestea, asupra comportării lor în sistemul PVC/diester neoalchilic.

a) Ca o concluzie generală privind influența structurii neopentilice, se poate arăta că s-a regăsit la ambele serii de diesteri studiați :

- o pronunțată stabilitate termică,
 - o bună stabilitate față de apă,
 - o variație mică a vîscozității cu temperatura, inclusiv în sistemele de plastisoli PVC/diesteri neopentilici,
 - o foarte bună comportare la temperaturi joase,
- cece confirmă generalizarea făcută în studiul de literatură, privind influența structurii neoalchilice.

b) Privitor la influența poziției grupelor esterice asupra proprietăților de plastifiere, așa cum e cauzată de prezența diacidului neoalchilic central la seria directă în comparație cu glicolul neoalchilic central la seria inversă, s-a putut constata - ca o concluzie generală - că diesterii glicolici - datorită distanței mai mari între grupele polare - au proprietăți de plastifiere mai bune ca cei dimetilmalonici. Această concluzie generală este justificată de următoarele paralele :

- solubilizarea PVC în plastifiant e mai ușoară la seria inversă față de cea directă ;
- puterea de gelifiere pentru PVC a termenilor seriei inverse este superioară termenilor paraleli din seria directă ;
- eficiența plastifierii, reflectată prin duritatea Shore A a compoundurilor cu PVC e mai mare la seria inversă ;
- testele mecanice efectuate prin tracțiune asupra compoundurilor, demonstrează influența mai favorabilă a diesterilor neopentilici față de cei dimetilmalonici ;
- diesterii seriei inverse conferă o mai bună stabilitate termică compoundurilor lor cu PVC-ul, decât cei din seria directă.

c) Din datele relatate în teză, se desprinde și influența lungirii lanțului alchilic al partenerului de reacție. Atât în cazul seriei directe, cât și în cadrul seriei inverse, înmulțirea numărului de grupe metilenice în lanțul monoalcoolilor respectiv în lanțul monoacizilor, are efecte similare, cum ar fi :

- scăderea puterii de solubilizare a PVC-ului ;
- scăderea puterii de gelifiere ;
- scăderea eficienței de plastifiere ;
- creșterea stabilității compoundurilor la extracție cu apă ;
- scăderea stabilității compoundurilor la extracția cu benzină și ulei mineral ;
- scăderea volatilității ;
- scăderea stabilității termice.

Pentru scăderea eficienței odată cu lungirea lanțului alchilic, s-au putut stabili relațiile matematice între duritatea Shore A/nr.atomi de carbon din lanțul partenerului, și rata de creștere pentru o grupă metilenică la partenerii liniari (2,6⁰Sh).

d) Deasemenea din studiul comparativ efectuat, se

pot trage unele concluzii asupra influenței ramificării alchilice în molecula partenerului de reacție. Atât în cazul seriei directe cât și în cazul seriei inverse, apariția unor ramificări (grupe metil, eventual etil) implantate pe lanțul alchilic al monoalcoolilor respectiv al monoacizilor, are efecte similare, din care se pot reține următoarele :

- putere de solubilizare pentru PVC mai mică la izomerii ramificați la partener față de cei liniari ;
- putere de gelifiere mai redusă ;
- eficiență mai mică, deci compounduri mai dure ;
- stabilitate mai mare la extracția cu benzină, uleiuri minerale, uleiuri comestibile, etc ;
- migrare față de cauciuc mai redusă ;
- comportare mai slabă la temperatură scăzută decât seriile normale ;
- volatilitate mai scăzută ;
- stabilitate termică mai redusă.

13. Pentru a putea face o comparație cantitativă a proprietăților de plastifiant la diesterii studiați, în teză a fost definit un criteriu cumulativ al caracteristicilor tehnologice, denumit parametru de calitate plastifiant, Q_p . Au fost calculate valorile Q_p pentru toți diesterii sintetizați iar compararea lor a dus la următoarele concluzii :

- pentru formula Q_p propusă, seria inversă normală și ramificată, are calități de plastifiant mai bune decât seria directă normală sau ramificată ;
- calitățile maxime Q_p sînt atinse de di-n-octoatul de neopentilglicol, care se apropie de valorile Q_p ale dibutilftalatului ;
- termenii din mijloc ai ambelor serii intrunesc cele mai multe calități de plastifiant.

14. Pe baza datelor de evaluare și a concluziilor desprinse, în teză s-a propus o explicație pentru modul de acțiune al plastifianților neopentilici în sistemele de compundare cu PVC, relevîndu-se diferențierile de comportare între seria directă și inversă.

15. Bazat pe materii prime care într-un viitor apropiat vor fi obținabile în țară (neopentilglicol, acid 2-etil-hexanoic, amestec de acizi C_5-C_9 Mărăgești), s-au făcut încercări la nivel de instalații pilot pentru a stabili procese tehnologice optime industriale, obținînd di-(2-etil-hexanoat)

de neopentilglicol (NEOMOL EH) și di-(C₅-C₉-alcanoat)de neopentilglicol (NEOMOL 59) cu caracteristici destul de omogene reproductibile și cu randamente bune.

16. Cu produsele fabricate pe scară pilot au fost efectuate testări tehnologice la scară industrială la întreprinderea "Arădeanca" Arad, privind obținerea unor plastisoli de PVC folosiți în tehnica rotațională.

Lucrările au arătat că atât Neomol 59 cât și Neomol EH dau în comparație cu produsul străin Kodaflex TXIB, paste de vâscozitate mică și stabile în timp, o prelucrabilitate bună și compoundinguri de calitate. Mai deranjează culoarea și mirosul produsului Neomol 58, din cauza calității inferioare a acizilor grași distilați.

17. În funcție de asimilarea în țară a materiilor prime bazat pe testele tehnologice industriale, a concluziilor și aprecierii transmise de întreprinderea "Arădeanca", se pot prevedea perspective de utilizări industriale apropiate pentru diesterii neoalchilici din seria inversă, ducând chiar la înlocuiri de produse din import, achiziționate în prezent pe devize libere.

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

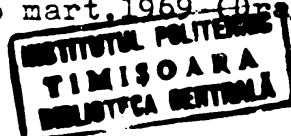
1. Platzer N A Plasticization and Plasticizer Processes, Adv.in Chem.Series 48 Am.Chem.Soc.1965
2. Immergut E H Principles of Plasticization, Com.la Sim-
Mark H F pozionul Soc.Am.Chimie,Philadelphia 1964
3. Doolittle A K The Technology of Solvents and Plastici-
zers, ed.J.Wiley & Sons.New York,1954
4. Thinius K Chemie,Physik und Technologie der Weich-
macher, VEB Verlag Technik,Berlin 1960
5. Ceauşescu N Raportul Comitetului Central la Congr.XI
al P.C.R. nov.1974
6. Huggins M L J.Polym.Sci.8 (1952) p.257
7. Buttrey D N Plasticizers, ed.Cleaver Hume Press.Ltd.
London 1950
8. Gnamm H Lösungsmittel und Weichmachungsmittel,
Sommer W Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft
Stuttgart 1958
9. Stafford T G RAPRA Bulletin, martie 1972 Part.1 p.66-74
10. Stafford T G RAPRA Bulletin, apr.1972 Part.2 p.102- 112
11. Natta G J.Poly.Sci.20 (1956) p.251
Corradini P
12. Bruins P F Plasticizer Technology, vol.I.Reinhold
Publ.Corp. New York 1965
13. Leuchs O Kunststoffe 46 (1956) p.547
14. Wurstlin F Kunststoffe 42 (1952) p.445
Klein H
15. Stein R S Text.Res.J. 18 (1948) p.302 cit.in /9/
Tobolsky A V
16. Alfrey T Ind.Engng.Chem. 41 (1949) p.701
Wiederhorn N
Stein R
Tobolsky A
17. Alfrey T J.Colloid Sci. 4 (1949) p.211
Wiederhorn N
Stein R
Tobolsky A
18. Walter A T J.Polym. Sci.13 (1954) p.207
19. Ignatieva A P Polym. Sci.5 (1964) p.982
Kozlov P V
Razinskaia I
Starkman B P
20. Suvorova A I Polym. Sci. 8 (1966) p.1873
Tager A A
21. Berens A R Polym Engng. Sci. 8 (1968) p.5
Folt V L

22. Buhman G Kunststoffe 51 (1961) p.35
Grill K
23. Zak I Polymery 7 (1962) p.276
24. Balakirskaia V Plast.massf 3 (1966) p.11
25. Tvetkov V N Plast.massf 10 (1970) p.50
Gorskov V S
Voronina M P
Popov K N
Mihailovici N
Kudriaşova A I
26. Flory P J Principles of Polymer Chemistry, ed. Cornell
Univ.Press., 1953
27. Doty H S J.Polym. Sci. 1 (1946) p.90 cit.in /9/
Zable J
28. Anagnostopoulos C E J.Appl.Polym. Sci. 4 (1960) p.181
Coran A Y
Gamrath H
29. Anagnostopoulos C E J.Polym.Sci. 57 (1962) p.1
Coran A Y
30. Fox T G J.Appl.Phys. 21 (1950) p.581
Flory P I
31. Kelly F N J.Polym.Sci. 50 (1961) p.549
Beuche F
32. Gibbs J H J.Chem.Phys. 28 (1958) p.373
Marzio E A
33. Gibbs J H J.Polym.Sci./A/ 1 (1963) p.1417
Di Marzio E A
34. Gezovich D M Int. J.Polym.Mater. 1 (1971) p.3
35. Shen M C Adv. in Chem. Ser.48, Am.Chem.Soc.1966,
Tobolsky A V cap.2
36. Pacter A Koll Z & Z Polym.229 (1969) p.7
Nerurkar M S
37. Ghersa P Modern Plastics 36 (1958) p.135
38. Fuchs O Kunststoffe 49 (1959) p.213
Frey H H
39. Grünwald G Kunststoffe 50 (1960) p.381
40. Jacobson U Brit.Plastics 32 (1956) p.152
41. Natov M A Plast.u.Kautschuk 6 (1972) p.417
Ganceva T S
42. Lebedev V P Visok.Soedin. 2 (1965) p.333
Derliukova L E
Razinskaia I N
43. Razinskaia I N Visok.Soed. 6 (1964) p.427
Starkman B P
Kozlov P V
44. Jasse B RGCP (Plastics) 5 (1968) p.393 cit.in/10/
45. Glöckner G Kolloid.Z.u.Z.Polymere 251 (1973) p.6
Siegel G

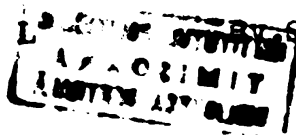
46. Alter H J.Appl.Polymer. Sci. 2 (1959) p.312
47. Roszkowski Z Tworzywa Guma-Lackery 5 (1960) p.175
Zielinska D
48. Schubert W Plaste u.Kautschuk 50 (1960) p.227
49. Grohn H Plaste u.Kautschuk 11 (1964) p.706
Krause F
Kaltwasser H
50. Schröder E Plaste u.Kautschuk 15 (1968) p.2
51. Rysavy D Kunststoffe 47 (1957) p.683
52. Böhme F Plaste u.Kautschuk 5 (1958) p.93
Müller K
53. Reicherdt W Teza de doctorat Univ.K.Marx Leipzig
(1961) cit./45/
54. Leuchs O Kunststoffe 50 (1960) p.227
55. Graham P R S.P.E.Journal 17 (1961) p.91
Darby J R
56. Darby J R S.P.E.Preprint Silver Anniv.Conf.Detroit,
Touchette N W 15-19 mai 1967 p.405
Sears J K
57. Suvorova A I Vis.Soedin. 8 (1966) p.1692
Tager A A
58. Tager A A Vis.Soedin. 8 (1966) p.1698
Suvorova A I
59. Muravlianska- Plast.massfi 10 (1970) p.18
ia T B
Ustenko L N
Ignatova G N
Maszkova V V
Grisko N I
60. Koichi Minai Kogyo Kagachu Zasshi 62, 1094 Ch.Abs.57,
Güchi Abasoma 13981 C
61. van Veersen G Soc.Plust.Eng.Tech.Pap.1972 CA77-102.582J
Meulenberg A J
62. Fritz F Die wichtigsten Lösungs-und Weichmachungs-
mittel, VEB Vrlg.Technik,Berlin 1957
63. Merz A Prospekt Oel-Chemie AG, Hausen/Brugg,
Elveția
64. x x x British Plastics Vol.32, 2 (1959) p.74
65. van Veersen G British Plastics 7 (1965) p.442
66. Barstein R S Plast.massfi 10 (1970) p.47
Ermolaev G S
67. Zöhrer K Kunststoffe 3 (1957) p.102
Merz A
68. Caldwell J R Bv.SUA 3194776/13 iul.1965(Eastman)
69. Girard Th A Bv.SUA 3048608/ 7 aug.1962(Heyden)
Slaght E C
70. x x x Eastman Technical Data TDS No-L119 Koda-
flex TXIB
71. Chao T S Bv.SUA 3562300/ 9 feb.1971(Sinclair Res)
Kjonaas M

72. Hagemeyer H J Bv.SUA 3329643/13 nov.1962(Eastman)
Blood A E
73. x x x Bv.brit.1037371/11 iun.1962 (Pure Chem)
74. Pape R F Cerere bv.RSR 80301/24 oct.1974
Nanu I
75. Doak K W J.Polym.Sci. 18 (1955) p.215
Campbell H N
76. Sedovnikova L A Tr.vses.Naucin.Issled.Inst.Pererab.Nefti
Rapaport I B 12 (1970) p.328 CA 74 124730 k
77. visotskii M P Karbonilirovannfie Nenasfiscennih Uglevo-
ketlah M M dorodov (1968) p.270 CA 70 114518 a
78. Yvernault T Bull.Soc.Chim.Fr. 8 (1968) p.3352
Mazet M
79. Yvernault T Bull.Soc.Chim.Fr. 2 (1969) p. 638
Mazet M
80. Yvernault T C.R.Acad.Sci.Paris Ser.C 19 (1969) p.
Mazet M 1707 C.A.71 - 69892 a
81. Edwards D L Paint Mfr. 2 (1967) p.35 CA 71-4556 z
Finney D C
82. Charles J P Bv.fr. 1566298/9 mai 1969 (Péchiney)
Miston M
83. Gay P I J.Oil and Colour Chem. 40 (1957) p.809
CA 21.158 c
84. Asvertis St Chim.Chronika 23 (1958) p.290 CA 52
3731 d
85. Laganis D Bv.SUA 3471307/18 nov.1969 CA 72-22657 h
86. Pacher E E Bv.SUA 3448066/ 3 iun.1969 (PPG Ind.)
87. Nischk G Bv.germ.1029147/30 apr.1958 (Bayer AG)
Andres K
88. Grimmer J Bv.RSC 122633/15 apr.1967 CA 68 P41063 v
89. Roper R Bv.SUA 3499855/10 mart.1970 (Esso)
90. Keberle W Bv.germ.1955479/19 mai 1971 (Bayer)
Zankl E
91. Clements D H Bv.SUA 3476697/4 nov.1969 (Rohm)
92. Hudak St. Bv.germ. 1915800/16 oct.1969 (Ashland)
93. x x x Bv.oland.6515558/9 iun.1966 (Bayer)
94. Witzner M Bv.SUA 3408215/29 oct.1968 (PPG Ind.)
Peffer J
95. Schmidt R Bv.germ.1931292/29 ian.1970 (CIBA)
Lohse F
Fisch W
96. Schmidt R Bv.Afr.Sud 6802221/5 sept.1968 (CIBA)
Batzer H CA 70 P 78791 y
Fisch W
97. Jackson W Adv.Chem.Ser.99 (1971) p.562 CA 75-
Caldwell J R 119247 z
98. x x x Bv.fr. 1510477/19 ian.1968 (Ford)
99. Smith A Bv.fr. 1544894/ 8 nov.1968 (Ford)
Allen T

100. Dwors Ch Bv.SUA 3574566/13 apr.1971 (Lubrisol)
101. Riemhofer F Bv.germ.1805190/6 mai 1970 (Huels)
Ditmann W
Brothan U
102. van Dorp C Bv.germ.2003733/30 iul.1970 (Unilever)
Visser F
Wantko K
103. Teague G Afinidad 27 (1970) p.367 CA 73 132022 a
104. Nieuwenhuis W Bv.germ.1939616/12 febr.1970 (Shell)
105. Nögata N Bv.germ.2044286/8 apr.1971 CA 75 P 7549
106. Laganis D Bv.SUA 3338743/29 aug.1967 (Schenectady
Chem.)
107. Schmidt R Bv.germ.1942653/19 mart.1970 (CIBA)
Lohse F
Fisch W
108. Hagemeyer H Publ.Off.Pat.SUA 870014/13 ian.1970 CA 72
Glesson W P 56261 q
Robinson A
109. Zalmanski A Rev.Gen.Coutch.Plust.7-8 (1970) p.901
110. Dow R A Bv.SUA 3342763/29 sept.1967 (Westing-
house)
Frost L W
111. Katsumi M CA 68 - 115259 u
112. Wendell E Bv.germ.1957939/18 iun.1970 (Armstrong)
113. Chae Y C CA 67 - 54673 y
114. x x x Bv.brit. 1143561/26 febr.1969 (Henkel)
115. x x x Bv.franc. 1533082/12 iul.1968 (Bayer)
116. Schack P Bv.RDG (Agfa) Ch. Zbl.1956 - 13287
117. Dyer E J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) p.591, Ch.Zbl.
Barteles G jr. 1954 - 8126
118. Reischl A Bv.brit. 1123292/14 aug.1968 (Bayer)
Traubel I
Zorn B
119. x x x Bv.franc. 1530730/18 iun.1968 (Bayer)
120. x x x Bv.franc. 1567428/16 mai 1969 (Bayer)
121. Brasen W R Bv.S.Afric. 6905222/11 mart.1970
(Du Pont)
122. Rausch K W Bv.fr. 1470842/24 febr.1967 (Upjohn)
123. x x x Bv.oland. 6511946/15 mart.1966(Merck)
124. x x x Bv.oland. 6501927/23 aug.1965 (ICI)
125. Wirth W Bv.germ. 1955902/13 mai 1971 (Bayer)
Koenig K
Müller E
126. Brewster J H Ch.Zbl. 1952 - 536
127. Thoma W Bv.belg. 650935/13 nov.1964 (Bayer)
128. Evans K A Bv.brit.1146361/26 mart.1969 (Grayton)



129. Aylesworth R D Bv.brit. 1087674/18 oct.1967 (Unilever)
Huber C F
Fouller H C
130. x x x Bv.oland. 6712488/13 mart.1968 (Unilever)
131. Carter Th R Bv.germ. 2006779/10 sept.1970 (Avery Prod.)
132. x x x Bv.fr. 1574407/11 iul.1969 (Bayer)
133. Aylesworth R D Bv.SUA 3330789/11 iul.1967 (Emery Ind.)
134. x x x Bv.brit. 833867/4 mai 1960 (Argus)
135. Holub F Bv.SUA 3392135/9 iul.1968 (Gen.Electric)
Safford M
136. x x x Bv.fr. 1506879/22 dec.1967 (Kureha Chem)
137. Coffery D.M Bv.SUA 2898318/4 aug.1959 (ICI)
Guest D J
138. x x x Plastics Additives 3 (1970) p.43
139. Goldberg E P Bv.fr. 1419852/3 dec.1965 (Borg.Warner)
Scardiglia F
140. x x x Bv.brit.1034194/29 iun.1966 (Borg.Warner)
141. Coover H W Prop.fr. 85137/18 iun.1965 (Eastman)
CA 65 - PC 7312 g
142. Bolton B A Bv.SUA 3223666/14 dec.1965 (Standard Oil)
143. Caldwell J R Bv.brit.982575/10 febr.1965 (Eastman)
Gilbey R
144. Caldwell J R Bv.SUA 3194794/13 iul.1965 (Eastman)
145. Caldwell J R Bv.SUA 3502620/24 mart.1970 (Eastman)
146. Williams J L Bv.SUA 2839508/17 iun.1958 (Eastman)
147. Caldwell J R Bv.SUA 2921052/12 ian.1960 (Eastman)
148. Caldwell J R Bv.SUA 2945007/12 iul.1960 (Eastman)
149. Caldwell J R Bv.SUA 2891930/23 iun.1959 (Eastman)
150. Verhille K Bv.brit.1125579/28 aug.1968 (Gevaert-Agfa)
151. Caldwell J R Bv.SUA 3043806/10 iul.1962 (Eastman)
152. Hagemayer H J Bv.SUA 3043808/10 iul.1962 (Eastman)
153. Thiebaut R P Bv.SUA 3043799/10 iul.1962 (Eastman)
Etienne Y P
154. Floyd D E Bv.SUA 2483726/4 oct.1949 (General Mills)
155. Beaman R G Bv.SUA 2854434/30 sept.1958 (Du Pont)
156. Ford A R Bv.brit. 828922/24 feb.1960 (ICI)
Kennedy R A
Munro N
157. Hall H R J.Am.Chem.Soc. 80 (1958) p.6409 CA 53-
Schneider A K 14119 i
158. Wood L Bv.SUA 3518226/30 iun.1970 (Grace W)
159. Wood L Bv.SUA 3515694/ 2 iun.1970 (Grace W)



160. Penneck R J Bv.fr. 1429042/18 febr.1966(Bakelite)
161. Lipsky S L Biochem.et Biophys.Acta 31 (1959) p.
Landowne R A 336 CA53 - 10899 h
Godet M R
162. Janak J Chem.Prum. 6 (1968) p.308 CA69 -28238g
Haniova O
163. Prohorenko N A Gaz-Hromatografia 5 (1967) p.100 CA69-
Maltinskaia N A 41053 n
Dementieva M I
164. Rohrschneider L J.Chromatogr. 4 (1969) p.383 CA70-
91083
165. Skinner G S Ch. Zbl. 1953 - 3565
Wunz P R
166. McConnell R J. Org. Chem. 24 (1959) p.630 CA54 -
Coover H W 20862 i
167. Nelson E R J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) p.3467 CA
Maienthal M 51 - 16311 c
Laue L A
168. Landauer St Bv. germ. 892595/22 aug.1951 Ch.Zbl,
Rydon H N 1955 - 1836
169. Shasha B S Nature 211 (1966) p.965 CA 19965 g
Drane W M
Russel C R
170. Major R T J. Org. Chem. 24 (1959) p.431 CA 54 -
Dürsch F 9756 a
Hess H J
171. Rabjohn N J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) p.3215 Ch.
Hopkins T R Zbl. 1953 - 3551
172. Berger F M J. Pharmacol.exp.Therap. 104 (1952) p.
229 Ch. Zbl. 1952 - 6400
173. Brettle G A J. Pharm. and Pharmacol. 10 (1958) p.
Bower J D 447 CA53 - 215 a
174. Büsch O Arch.exp.Pathol.Pharmakol. 238 (1960)
p.92 CA54 - 11281 e
175. Pesta E J.Org.Chem. 24 (1959) p.1928 CA54 -
Fontanella L 11030 b
Cristiani G
176. Haack E Bv. RDG 10375/30 aug.1955 (Heyden)
Heerdt R
177. Fowler B T Bv.brit. 990097/15 nov.1963 (Esso)
Rost R R
178. Barnes R S Lubrication Eng.13 (1957) p.454 Ca71-
18568 d
179. Young D W Bv.SUA 3202701/24 aug.1965 (Sinclair)
Pare E M
180. Fowler B T Bv.brit. 1222466/7 aug.1968 (Esso)
Scott M D
Lewis E J
181. Malec R G Bv.germ. 1955473/6 mai 1970 (Ethyl
Corp)

182. Leutner R Erdöl, Erdgas Z. 12 (1969) p.527 CA72-113433y
183. Faiman M Z Bv.SUA 2950250/23 aug.1960 (Standard Oil)
184. Caldwell J R Bv.SUA 3072712/8 ian.1963 (Eastman)
185. Ingold C K Structure and mechanism in Organic Chemistry ed.II, Cornell Univ.Press 1969 pag. 1128 - 1191
186. Gould E S Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, ed.II, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1971 pag.372 - 432
187. Weber H Ullmann's Enc. vol.18 pag.65-73 ed.III
188. Bacaloglu R Studii și cercet.de Chimie Tom 14 nr.4 (1966) p.239
189. van der Zeeuw A J Chemistry and ind. iul.(1969) p.978
190. Goldschmidt H Z.physik.Chem. 143 (1929) p.139
Melbye R S
191. Goldschmidt H Z.physik.Chem. 143 (1929) p.278
192. Leyes C E Ind.Chem. 37 (1945) p.968
Othmer D F
193. Berman S Ind.Eng.Chem. 40 (1948) p.1312
Othmer D F
194. Loening K L J. Am.Chem.Soc. 74 (1952) p.3929
195. Bender M L Chem.Rev. 60 (1960) p.53
196. Smith H A J. Am.Chem.Soc. 61 (1939) p.254
197. Auching-Tang Sci.Record 1 (1957) p.243
198. Auching-Tang Sci.Record 3 (1959) p. 16
199. Nanu I Proprietăți de plastifiere la diesterei cu
Pape R F structură neopentilică. Comunic.la Primul
Microsimpozion de Chimie Macromoleculară
Iași, nov.1975
200. Schröter E Plaste u.Kautschuk 12 (1965) p.367
201. Hallas G J.Chem.Soc. (London), 1965 p.5770
202. x x x Bv.germ. 914006/1951,(Chem.W Hüls)
203. Caldwell J R Bv.SUA 3194776/13 iul.1965 (Eastman)
204. Hibberd G E Conf.Internaț.pt.agenți activi de supra-
Alexander A E față 2 (1960) p.144, CA57 - 10550 i
205. McGarth H Bv.germ. 1808708/15 nov.1967 (ICI)
Mooze R
Smith E
206. Guillet J E Bv.germ. 1183684/17 dec.1964 (Eastman)
207. Büchi J Helv.Chim.Acta (1953) p.75, Ch.Zbl.
Ammann J 8402/1953
Lieberherr R
208. Just M Monatshefte für Chemie, 1896 pag.86 cit.
in Beilstein 2 (1920) p.647
209. Hirsjarvi V P Suomen Kemistilehti B 36 (1963) p.51
CA59 - 5035 c

210. x x x Ullmanns Enc. der techn. Chem. Vol. 12 pag. 190 ed. Urban u. Schwarzenberg, München 1960 ed. III
211. Brower K R J. Am. Chem. Soc. 88(8), (1966) p. 1681
Gray B
Konkol T L
212. Halbig P DRP 579308/1932 (Wacker AG)
Kaufler F
213. Asami R Bv. jap. 6119(157), CA52 P 11929 i
Shieno M
214. Kwast H J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) p. 1252
Ford J A
Corey G C
215. Ianovskaia L A Izv. Akad. Nauk URSS, Otdel. Him. Nauk, 1960
Iufit S S pag. 1246, CA54 - 24453 a
Kucerov V T
Zelinski I D
216. Nebe E Bv. SUA 2719172/30 aug. 1952 (BASF)
Boehm O
217. Nanu I Cerere bv. RSR 75884/25 aug. 1973
Pape R F
218. Haas D Acta Cryst 20(6), (1966) p. 709 CA
Brenner S A 654760 h
219. Shanna B D Anal. Chem. 30 (1958) p. 1356 CA53 -
Biswas A B 16125 b
220. Ostacoli G La Ricerca Scientifica 38(4), (1968)
Vanni A p. 318
Roletto E
221. Feiffers S Tetrahedron Lett. 32 (1971) p. 30001
Wynberg H
Stratnig J
222. Bottaccio G Chem. Ind. 34 (1966) p. 1457
Chuisoli G P
223. Bestian H Angew. Chem. 75(18), (1963) p. 841
Guenther D
224. Bestian H Bv. germ. 1199259/26 aug. 1965 (Hoechst)
Guenther D
225. x x x Chem. Techn. 9 (1957) p. 477 CA52 - 3688i
226. Geusler W J J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) p. 4949
Berman E
227. Walsh Th D J. Org. Chem. 33(3), (1968) p. 1276
Bradley H
228. Gerosa P G Farmaco (Pavia) 13 (1958) p. 21 CA52-
Preziosi P 136746
229. Zangg H E Anal. Chem. 30 (1958) p. 1444 CA53 -
Garren F C 19715 h
230. Bhale V M Z. physik. Chem. 12 (1957) p. 298 CA51-
Bafna S H 17366 a
231. Kirkiacharian Bull. Soc. Chim. Fr. 5 (1971) p. 1800
B S

232. Bondar L S Izv.Akad.Nauk SSSR ser.Him. 4 (1968)
Radionov P P p.892
Okuner R A
233. x x x Ullmanns Encykl. der techn.Chemie vol.7
pag.228, ed.Chemie, Weinheim 1973 ed.IV.
234. Brown R F J.Am.Chem.Soc.5/3 (1955) p.1089 Ch.Zbl.
1955/6499
235. Slobodnii I M Journ.Obse.Himii 23(85), (1953) p,1480
Grigorieva V I
Sumliakovski I
236. Müller H Bv.germ. 1020614/12 dec.1957 (Riedel)
237. Nienburg H Bv.germ. 1014089/22 aug.1957 (BASF)
Böhm H
Elschigg G
238. Meinhofer F L Bv.SUA 2778858/22 ian.1957 (Trojan Po)
239. Wyler J A Bv.SUA 2786083/19 mart.1957 (Trojan Po)
240. Danzinger H Bv.germ.1041027/16 oct.1958 (Bayer AG)
Haescher K
Schulze G
241. Hagemayer H J Bv.SUA 2895996/1956 (Tennessy)
242. Hagemayer H J Bv.germ.1804984/22 mai 1969 (Eastman)
Johnson S
243. x x x Bv.franc. 7040625/1971 (BASF)
244. Furukawa Sh Ch.Daigaku Kagakubu 17 (1966) p.23 CA65
13529 e
245. x x x Bv.franc. 1413645/8 oct.1965 (Gas.Chem.)
246. Kerun Ko Bv.jap. 8769(66)/10 mai 1966 (Gas.Chem.)
Kunimoto Sh CA65 - 12109 a
247. Rutkovskii D M Bv.URSS 180175/21 mart.1966 CA65-13543 a
Ratanova A J
VISOJKI M P
248. Keçlah M M Karbonilirovannije Nenasiscenih Uglevodo-
Ratanova A I rodov 1968 CA70 - 114521 w
Rudkovski D M
249. Keçlah M M Neftehimia 8(5), (1968) p.756 CA70 -
Ratanova A I 37087 e
Rudkovski D M
250. Delarue H Bv.franc. 1184125/17 iul.1959 (Comp.
Colorants)
251. x x x Bv.oland. 6405068/9 nov.1964 (SNAM)
252. Pihlaja K Acta Chem.Scand. 23(3), (1969) p.715
Ketola M CA71 - 38244 m
253. Duke R B jr. Inreg.bv.SUA 628785/1 apr.1969 (Eastman)
Perry M A CA71 - 110112 u
254. Rudkovski D M Bv.URSS 127648/12 apr.1960
Keçlah M M
255. Shimono Y Bv.jap. 6910767/19 mai 1969 CA71-30054d
Tomotaka O
Hideyuki M
256. x x x Bv.franc.1063665/26 sept.1952 Ch.Zbl.
11288/1955

257. Wright H N Hagemayer H Bv.SUA 2895996/21 iul.1959 (Eastman)
258. Hagemayer H Bv.SUA 2865818/23 dec.1958 (Eastman)
259. Vişotskii M P Karbonilirovannîe Nenasîscenîh Uglevo-
Keţlah M M dorodov 1968 p.258 CA71- 29992 b
Rudkovski D M
260. x x x Bv.franc. 1382557/18 dec.1964 (Esso)
261. Vişotskii M P Karbonilirovannîe Nenasîscenîh Uglevo-
Keţlah M M dorodov 1968 p.263 CA70 - 114517 z
Rudkovski D M
262. x x x Prospecte tehn.neopentilglicol BASF,Hûls
Chari Comp.Eastman - Kodak
263. Sarel Sh J.Org.Chem. 24 (1959) p.1873 CA54-14112g
Pohoriles L A
264. Dunlop L H J.Am.Oil Chemists Soc. 37 (1960) p.281
Heckles J S CA54 - 15965 f
265. Nanu I Cerere bv.BSR 81964/11 apr.1975
Pape R F
266. Weiss F T Determination of Organic Compound, ed.
Wiley Intersc., New York 1970 p.71
267. Kreskov A P Titrarea în mediu neapos, ed.Tehn.Buc.
1969 p.133, 147
268. Tiwari R D Z.anal.Chem. 195 (1963) p.267
Sharma I P
269. Pape R F Revista de Chimie 4 (1976) p.344
Proşteanu N
270. van Veersen G Kunststoffe 7 (1967) p.561
Meulenberg A J
271. Harrington E C Ind.Quality Control 21 (1965) p.494
272. Pape R F Materiale Plastice 5 (1974) p.241
Liebermann G
Coşeriu C
Dan L
273. Deanin R D Plasticization and Plasticizer Processes
Adv. In Chem.Ser.Am.Chem.Soc.1965 p.140
274. Chilton J J.Materie Plast.Elastomeri 7 (1969) p.
973
275. Coşeriu C Materiale Plastice 8 (1972) p.440
Liebermann G
Dan L
Pape R F
276. Huggins M L J.Chem.Phys. 44 (1947) p.9
277. Tewes G Kunststoff Rundschau 5 (1955) p.163
278. Penn W S PVC Technology, Appl.Science Publ. Ed.
London 1971, cap.V
279. van Veersen G Kunststoffe 1 (1966) p.23
Meulenberg A J
280. Avram M Spectre în infraroşu ale compuşilor or-
Mateescu G D ganici, Ed.tehn.Buc.1966 p.478

281. Thompson H W J.Chem.Soc.1945 p.640
Torkington P
282. Jones R N J.Org.Chem. 19 (1954) p.1252
Herling F
283. Jones R N The Application of Infrared and Raman
Sandorfy C Spectr.of Org.Chem. Vol.IX Interscience
Publ., New York 1956 p.503
284. Russel R A J.Chem.Soc. 1955 p.479
Thompson H W
285. Koji Nakanishi Infrared Absorbtion Spectroscopy, Holden
Day, Inc.San Francisco, 1964 p.36,44
286. Nanu I Bul.St.și Tehn.al IPT Ser.Nouă, Tom.8
Boboescu V (22),fasc.1 (1963) p.51
287. Nanu I Bul.St.și Tehn.al IPT Ser.Nouă, Tom.11
Boboescu V (25), (1966) p.91
Rus Rozalia
Simon G
288. Boboescu V Bul.St.și Tehn.al IPT Ser.Nouă, Tom.14
Rus Rozalia (28), (1969) p.487
Nanu I
289. x x x Bv.germ. 1258868/18 ian.1968 (BASF)
290. x x x Bv.germ. 1273521/28 iul.1968 (Polycarbo-
na)
291. x x x Bv.franc. 1528507/23 iun.1967 (Wacker)
292. Sorlini C Experientia 25(10), (1969) p.1032 CA71-
Treccani V 110112