

POLIETILENGLICOLESTERI AI UNOR ACIZI PERFLUOROCARBOXILICI

Teodor DEHELEAN

Institutul de Chimie al Academiei Române, Timișoara

This work presents the original contribution obtained as a result of our research concerning the characterization of some binary mixtures of fluorocarbon surfactants and hydrocarbonated cotensides. Derivatives of some perfluoroalkylcarboxylic acids in combination with hydroxyethylcellulose and behaviour in aqueous solution were investigated.

Introducere

Compușii fluorurați superficial activi pot realiza sinergisme între ei sau în amestec cu alți compuși fără activitate superficială (cotenside), rezultând amestecuri cu valoare de întrebuințare superioară, care se abat de la regula aditivității proprietăților tensioactive [1-6].

Cercetări experimentale

Prezentăm în continuare rezultatele cercetărilor privind proprietățile detergente ale unor amestecuri formate din monoesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici cu polietilenglicoli sintetizați conform datelor prezentate și hidroxietilceluloză (HEC).

Proprietățile superficiale și de întrebuințare ale fluorotensidelor pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici s-au determinat prin cercetările proprii. Produsele obținute au fost analizate din punctul de vedere al proprietăților superficiale active și de întrebuințare prin metode specifice. Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase s-au determinat prin metoda inelului de platină. În acest scop s-au preparat soluții de concentrație 1% în apă bidistilată, care s-au diluat progresiv măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială. Toți compușii au solubilitate mai mare de 1%, la 25°C, astfel că soluția 1% este limpede. Tensiunea superficială a apei bidistilate, măsurată în aceste condiții, a fost de 72,8 mN/m. Se remarcă tensiunile superficiale mici, caracteristică importantă a fluorotensidelor. Pentru determinarea concentrațiilor critice micelare și a tensiunilor superficiale corespunzătoare s-a folosit programul TESCRIȘ rulat pe un calculator IBM-PC [6,7].

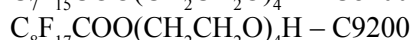
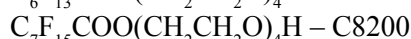
Compușii folosiți au fost caracterizați chimic prin indicele de aciditate – IA, indicele de ester – IE și indicele de hidroxil – IOH. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile chimice ale fluorotensidelor folosite

Esterul	IA (mg KOH/g)	IOH (mgKOH/g)		IE (mg KOH/g)	
		calculat	determinat	calculat	determinat
C 7200	0,5	102,7	105,2	102,7	101,5
C 8200	0,3	94,1	95,6	94,1	92,5
C 9200	0,2	86,8	86,6	86,8	85,5
C 7600	0,4	59,3	60,2	59,3	58,5
C 8600	0,3	56,3	57,5	56,3	55,6
C 9600	0,5	53,6	54,3	53,6	54,6

Produsele obținute au fost simbolizate astfel:



În simbolul esterului C7, C8 și C9 reprezintă catena acidului perfluorurat, iar 200 și 600 – greutatea moleculară ale polietilenglicolilor.

Tabelul 2

**Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare
ale polietilenglicolesterilor acizilor perfluorocarboxilici
determinate cu programul TESCRIIS**

Produsul	Concentrația critică micelară, CCM (%)	Tensiunea superficială la CCM (mN/m)
C 7200	0,0109	14,83
C 8200	0,0126	15,62
C 9200	0,0346	14,86
C 7600	0,0321	20,22
C 8600	0,0170	19,74
C 9600	0,0335	14,69
LSNa	0,1179	38,91

În Tabelul 2 sunt prezentate concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare ale fluorotensidelor folosite în experimentări, comparativ cu laurilsulfatul de sodiu (LSNa), iar în Tabelul 3 – proprietățile fizico-chimice ale hidroxietilcelulozei (HEC) folosite.

Eficacitatea procesului de spălare este definită ca fiind capacitatea unei recepturi detergente de a menține stabilitatea sistemului coloidal flotă detergentă – murdărie.

Tabelul 3

**Proprietățile fizico-chimice ale hidroxietilcelulozei
conform normei de fabricație, valori medii**

Proprietăți	UM	Valori
Aspect la temperatura camerei		lichid vâcos, transparent
Culoare		galben roșcat
Conținut în HEC	%	15
Conținut în grupe esterice din substanța uscată	%	30
Substituție molară în moli oxid de etilenă/ moli anhidroceluloză		2
Grad de polimerizare mediu		250
Viscozitatea soluției 2%	cP	20
pH		10
Viscozitatea produsului tehnic	cP	15 000

Capacitatea unei recepturi detergente de a crea sistemul coloidal flotă detergentă – murdărie este definit drept putere de spălare.

Au fost utilizate mostre de țesături etalon curate, care s-au menținut un timp, la o anumită temperatură, sub agitare continuă cu viteză constantă într-o flotă detergentă, în prezența unui agent artificial de murdărire. Pigmentul folosit a fost negru de fum micronizat, în concentrație de 0,2 g/l.

Apa folosită a avut duritatea de 15°d (1°d = 10 mg CaO/l).

Flotele de lucru s-au preparat în baloane cotate. Temperatura de lucru a fost de 60°C, timpul de preîncălzire – 15 minute, timpul de menținere la temperatura de lucru – 20 de minute. Determinările s-au făcut cu un aparat standardizat SCUOROTESTER. Volumul flotelor a fost de 150 ml. Într-o cuvă s-au introdus 8 mostre de 5x5 = 25 cm².

După expirarea timpului de lucru, mostrele s-au uscat în etuvă până la greutate constantă.

Gradul de alb al mostrelor, comparativ cu cel al mostrelor netratate, s-a determinat cu un leucometru etalonat cu filtru de opal.

Ca rezultat, s-a stabilit media a 16 citiri obținute prin dubla examinare a celor 8 mostre de pânze din aceeași cuvă.

În continuare s-a determinat eficacitatea **E** a procesului de spălare:

$$E = \frac{B}{A} \times 100 (\%) ,$$

unde **A** este gradul de alb inițial, iar **B** gradul de alb după tratarea în flotă. Rapoartele folosite între fluorotenside și HEC au fost de 1:0, 1:10, 1:20. Asocierea în rapoartele 1:10 și 1:20 indică apariția unui sinergism clar.

Hidroxietilceluloza nu are proprietăți detergente.
Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 4

Eficacitatea procesului de spălare pe pânze de bumbac

Fluorotenside folosite	Eficacitatea, E(în %) la rapoarte Tenside:HEC		
	1:0	1:10	1:20
C 8200	27	54	61
C9200	17	36	50
C 7600	23	47	60
C 8600	32	56	67
C 9600	51	77	79
ETALON	31	58	67

Se remarcă faptul că în seria omoloagă eficacitatea procesului de spălare crește odată cu creșterea numărului de atomi de carbon al fluorotensidei. În aceeași serie tensiunea superficială variază în sens invers.

Alte determinări, cu rezultate similare, s-au făcut pe pânze din amestec de celofibră și poliester, pe pânze din celofibră și pânze din fire poliacrilonitrilice (PNA) și la temperaturi mai mici de 60°C.

Efectul sinergetic este pregnant în cazul produselor C 8200 și C 9600.

Rezultatele cercetărilor folosind alte amestecuri, alte rapoarte între componentele receptorilor și alte tipuri de pânze se vor comunica în lucrările viitoare.

Concluzii

Prin lucrările realizate s-au testat, din punctul de vedere al eficacității procesului de spălare, amestecuri de produse pe bază de polietilenglicolesteri ai unor acizi perfluorocarboxilici și hidroxietilceluloză. S-au folosit pânze etalon din bumbac, poliester, celofibră, poliacrilonitrilice și amestecuri ale acestora.

Rezultatele obținute permit a formula concluzia despre un efect sinergetic evident.

Amestecurile sunt eficiente la temperaturi mici, sub 60°C.

Pentru pânze de bumbac, cele mai bune rezultate s-au obținut cu produsele realizate pe baza esterului acidului perfluorooctanoic cu polietilenglicol cu greutatea moleculară 200 g/mol; respectiv, a esterului acidului perfluorononanoic cu polietilenglicol cu greutatea moleculară 600 g/mol.

Referințe:

1. Hudlicky M. Chemistry of Fluorine Compounds. - New York-London-Sydney-Toronto: Ellis Horwood Limited, 1976, p.531-555.
2. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Thrid Edition.- New York-London-Sydney-Toronto: A Willey- Interscience Publication John Wiley&Sons, 1976, p.459-486.
3. Kissa, E., Fluorinated Surfactants.-New York-Basel-Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1994, p.325-352.
4. Dehelean T. Fluorotenside. - Timișoara: Brumar, 2000, p.157-164.
5. Dehelean T., Olariu C., Dehelean A. 5th World Surfactants Congress, 29 Mai-2 Iunie 2000, Florența-Italia, p.989-995.
6. Dehelean T., Vâlceanu N., Miloș T. // Rev. Chim. (București), 2002, 53, 8, 625-629.
7. Dehelean T., Vâlceanu N., Miloș T., Roșu M., Cărăban A. // Rev. Chim. (București), 2002, 53, 9, 627-630.

Prezentat la 22.01.2009