

# Caracterizarea unor condensate salicilformaldehidaminice

VIRGINIA CIOBOTARU\*, ANA MARIA SOCOLESCU

Academia de Studii Economice București, Piața Romană, Nr. 6, 010374., București, România

*The characterization study of the molecular structure for some Mannich type condensates, obtained by the replacement of the acid catalysis, is presented. The characterization of the condensation products was conducted by IR and MNR spectroscopy. For the amino-salicylic-formaldehyde condensate, the possibility to be used as an activating agent on a standard structure of butadienstyrenic rubber reticulated by a classic vulcanization system based on sulphur and sulphenamide was demonstrated.*

**Keywords:** Mannich condensates, structural analysis, vulcanization activating agent

După ce a traversat o perioadă de declin, economia românească cunoaște în ultimul timp o redresare, ca urmare a restructurării globale a industriei, în contextul economic european care obligă la o evoluție bazată pe criteriile de competitivitate.

Industria chimică de sinteză a compușilor organici, prin oferta de produse performante, participă la competiția diverselor sectoare productive. Auxiliarii industriali formează o clasă specială de substanțe organice utilizate în scopul îmbunătățirii prelucrărilor tehnologice și al diversificării direcțiilor de utilizare a unor produse industriale.

Prezentul studiu își propune caracterizarea unor noi auxiliarii industriali, condensate aminometilate de tip Mannich, pe bază de formaldehidă, ca precursor specific de liere a unei componente acide cu o componentă aminică. Ca ipoteză de lucru, în reacția de condensare s-a înlocuit cataliza acidă, esențială pentru reacțiile de aminometilare, prin utilizarea unor componente cu rol asemănător.

## Condiții de reacție

Sinteza produselor de condensare s-a realizat într-o instalație de laborator, cu o capacitate de 0,5 litri,

refrigerent, pâlnie de picurare, cot ASTM, termometru, plită electrică.

Componenta acidă a fost aleasă din clasa compușilor salicilici, iar drept componentă aminică s-a utilizat o diolamină. Sinteza produselor trimoleculari s-a desfășurat în cantități stoechiometrice de componentă acidă și componentă aminică, cu formaldehida în exces. S-a păstrat constantă componenta aminică, respectiv dietanolamina (DEA). A fost variată componenta acidă, respectiv acidul salicilic (AS) sau salicilaldehida (SA), precum și mediul de refluxare, benzen sau toluen. Raportul molar de condensare dintre formaldehidă, componenta acidă și componenta aminică a fost de 1:1:1 (tabelul 1).

Reacția s-a realizat prin premixarea componentelor acidă și aminică la care s-a adăugat formaldehida, sub agitare continuă, timp de 30 min, la o temperatură mai mică de 50°C. S-a continuat încălzirea până la temperatura de refluxare a solventului organic utilizat în acest scop. Atingerea echilibrului de reacție a fost urmărită prin cantitatea de apă eliminată la refluxare.

**Tabelul 1**  
CONDIȚII DE DESFĂȘURARE A REACȚIEI DE CONDENSARE

	Produs 1	Produs 2	Produs 3
- Reactanți	AS* + DEA* + CH <sub>2</sub> O	AS + DEA + CH <sub>2</sub> O	SA* + DEA + CH <sub>2</sub> O
- Raport molar	1:1:1	1:1:1	1:1:1
- Mediu de refluxare	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
- Temperatura de reacție, etapa I/II, °C	50/100	50/90	50/100
- Timp de reacție, min	210	210	210
- Conversia, %	83	86	98
<b>Produse de condensare</b>	(OH)(COOH)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	(OH)(COOH)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	(COH)(COOH)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>

Notă: AS – acid salicilic, DEA – dietanolamina, SA - salicilaldehida

**Tabelul 2**  
CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE PRODUSILOR DE REACȚIE

Caracteristici	Produsul 1	Produsul 2	Produsul 3
- Aspect	gel	gel	gel
- Densitate, g/cm <sup>3</sup>	1,1453	1,1964	1,2220
- Indice de refracție, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,5232	1,5500	1,5550
- pH	10	7	10
- Constantă dielectrică	2,3201	2,4025	2,4180
- Solubilitate	- bună în apă, acetonă și CCl <sub>4</sub> - foarte slabă în eter etilic și clorofom		

\* Tel.: 0723010288

Cantitatea de formaldehidă intrată în reacție (1 mol apă/L mol formaldehidă) a permis aprecierea procentuală a conversiei reactanților.

Caracterizarea produșilor de reacție s-a făcut din punct de vedere fizico-chimic (tabelul 2), respectiv structural prin spectroscopie IR (tabelul 3) și RMN (fig. 1), precum și în ceea ce privesc posibilitățile de utilizare.

Din analiza structurală a produșilor de reacție s-au conturat unele aprecieri privind modul de desfășurare a reacțiilor de condensare trimoleculară.

#### Caracterizarea produșilor de condensare

Produșii de condensare rezultați se prezintă sub formă de geluri viscoase de culoare închisă, cu densitatea cuprinsă între 1,044 - 1,220 g/cmc, slab aromate, emulsionabile, solubile în solvenți organici polari, având indici de refracție diferiți și constante dielectrice u<sup>o</sup>r variabile (tabelul 2).

Caracterizarea structurală a produșilor de condensare s-a realizat prin tehnica spectrală IR și RMN (<sup>1</sup>H și <sup>13</sup>C). S-a urmărit identificarea modalității de legare a reactanților în structura produselor de condensare, în special la structura componentelor preponderente.

Analiza spectrală IR s-a făcut în suspensie de nuyol și peliculă de gel pe ferestre de NaCl, la un aparat tip SPECORD 75-IR, cu atribuirea vibrațiilor normale și a simetriilor structurale în acord cu monografiile Hertzberg și Zbinden.

Prin tehnica de spectrografie în infraroșu, s-au pus în evidență benzi de absorbție caracteristice grupelor funcționale COOH, OH, CHO, din structura reactanților, precum și benzi caracteristice modalității de condensare, respectiv poziției de cuplare a componentei aminice la ciclul benzenic al componentei acide, prin intermediul grupei metilenice furnizate de formaldehidă.

Rezultatele analizei spectrale, prezentate în tabelul 3, confirmă realizarea condensării reactanților sub formă de produse salicilformaldehidaminice.

În spectrele IR ale condensatelor salicilformaldehidaminice studiate apar benzi caracteristice vibrațiilor de legătură din nucleul aromatic, în regiunile 3100 - 3000 cm<sup>-1</sup> pentru νCH și

1700 - 1500 cm<sup>-1</sup> pentru ν(CC), precum și informații spectrale care indică existența unor multiple substituții aromatice.

Grupele CH<sub>2</sub> etilenice dau o absorbție spectrală la 770 cm<sup>-1</sup>, specifică vibrației de legănare, γ(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>, cu acțiune în planul structurii moleculare (produsele 1 și 2).

La 1752 cm<sup>-1</sup> se remarcă o bandă caracteristică vibrației de valență ν(CO) pentru formaldehida în exces. Caracterul inductiv al nucleului aromatic influențează comportarea grupării aldehydice din produsul 3, cu deplasarea frecvenței pentru vibrația de legătură νCO, la 1790 cm<sup>-1</sup>.

Absorbțiile specifice cuplării celor trei componente se pot aborda, conform legăturilor formate, prin intermediul vibrațiilor de legătură caracteristice aminelor terțiare, pentru care apar manifestări spectrale în regiunea 1310 - 1000 cm<sup>-1</sup>. Interpretarea benzilor din această regiune presupune împărțirea ei în două intervale cu semnificații distincte. În intervalul 1000 - 1200 cm<sup>-1</sup> apar două benzi atribuite absorbției spectrale pentru vibrația de valență ν(C<sub>alchil</sub>-N), cu C<sub>alchil</sub> din gruparea CH<sub>2</sub> formaldehidică cuplată la nucleul aromatic, cuplare pentru care apare o deformație de inel ce provoacă o absorbție spectrală puternică, Φ(C-C), la 670 - 690 cm<sup>-1</sup>. Există de asemenea alte două benzi spectrale, în intervalul 1350 - 1200 cm<sup>-1</sup>, atribuite vibrațiilor de valență, ν[N<(C<sub>alchil</sub>)<sub>2</sub>], pentru caracterul terțiar al atomul de azot legat la doi atomi C<sub>alchil</sub> aparținând diolaminei.

Absorbțiile spectrale reflectă existența preponderentă a unui produs aromatic aminometilat, la care cuplarea s-a realizat la poziția 3 de la nucleul aromatic, care devine în acest fel derivat-1, 2, 3 substituit.

Pentru o determinare corectă a poziției în care s-a realizat aminometilarea la nucleul aromatic s-a utilizat și tehnica de analiză prin spectroscopie de rezonanță magnetică, în D<sub>2</sub>O (folosind ca solvent CDCl<sub>3</sub>, rezultatele nu au fost concludente), care s-a realizat:

-pentru <sup>1</sup>H -RMN, pe un spectrometru de tip Jeol C 60 HL/Varian 30 MHz, cu sistem de operare Gemini-2000 și referință TMS (tetrametil-silan);

-pentru <sup>13</sup>C -RMN, pe un spectrometru RMN în impulsuri, Bruker SXP 30/Varian 300 MHz, cu operare prin tehnica PTF (Pulse Fourier Transform) la frecvența de 22,63 MHz.

**Tabelul 3**  
ABSORBȚII SPECTRALE PENTRU PRODUSELE SALICILFORMALDEHIDAMINICE 1,2,3

cm <sup>-1</sup>	Produsul 1	Produsul 2	Produsul 3	Vibrații	Atribuiri
3800-3500	3700-3650	3700-3650	3800-3630	νOH (slabe)	grupe OH neasociate
3500-3000	3455-3385	3400-3300	3400-3300	νCH	grupe CH inel aromatic
3100-3000	3100 - 3000	3100 - 3000	3000	νCH <sub>ssim,sim</sub>	grupe CH <sub>2</sub>
2000-1900	1960	1955	1940	ν (CO)	compuși carbonilici aromatici
1900-1700	1817	1810	1790		
1800-1700	1752	1752			
1700-1500	1615 - 1600	1614 - 1600		ν (CC)	schelet aromatic multiplu- substituit
	1515	1525	1560		
1500-1400	1470	1473	1440	δ(CH <sub>2</sub> ) <sub>asim</sub>	grupe CH <sub>2</sub> vecine
1400-1300	1390	1350	1380	δ(CH <sub>2</sub> ) <sub>sim</sub>	grupe CH <sub>2</sub> vecine
1350-1300	1310	1308	1307	νN(C <sub>alchi</sub> ) <sub>2</sub>	amine terțiare
1300-1200	1247	1244	1240		
1200-1100	1190	1190	1190		
1100-1000	1028	1030	1000	ν (C <sub>alchil</sub> -N)	amine terțiare
900-800	853	890 847	835	γCH	substituție multiplă inel
800-700	770	770		γ(CH <sub>2</sub> ) <sub>r</sub>	legănare (rocking) în plan
700-600	670	670	640	Φ (C - C)	deformație de inel

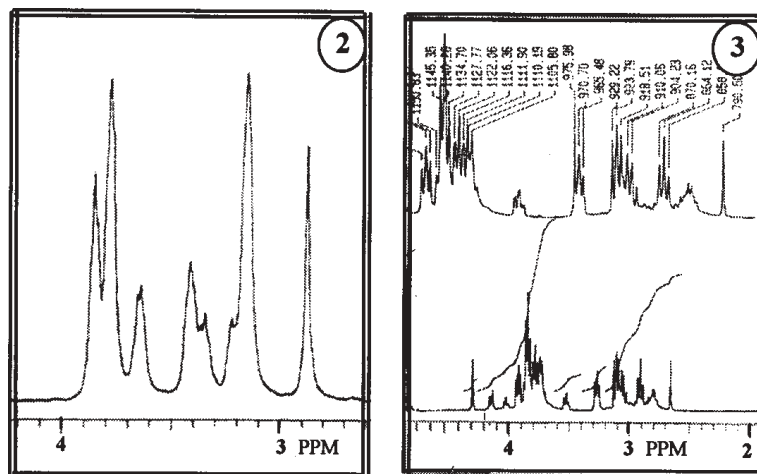


Fig. 1. Spectrele  $^1\text{H}$ -RMN pentru produsul 2 și 3

Deplasările chimice  $\delta(^1\text{H})$  de la 3,8 – 4 ppm și  $\delta(^{13}\text{C})$  de la 46 – 50 ppm obținute, pentru toate produsele de condensare studiate, pledează în favoarea unei  $\alpha$ -aminometilări aromatice a componentei acide, cu formarea unui derivat 1,2,3-substituit (fig. 1, spectre  $^1\text{H}$ -RMN pentru produsele 2 și 3).

În timpul condensărilor se produce o suprasolicitare la nucleul aromatic din structura componentei acide, de către grupări funcționale cu efecte distincte, care modifică reactivitatea  $\alpha$ -hidrogenului din vecinătatea grupării carboxilice. Intervine în mod concurențial efectul puternic inductiv al grupării OH-salicilice, care determină o labilitate-reactivă a  $\alpha$ -hidrogenului aromatic din poziția 3. Confirmă acest lucru și aspectul benzilor din regiunile 1400 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  și 900 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , care indică existența de substituții multiple la nucleul aromatic.

Structura produsului 3, plecând de la precursorul de componentă acidă care are două grupări cu efecte inductive concurențiale, la care se adaugă efectul inductiv al grupării OH din componenta aminică, prezintă legături de hidrogen inter- și intramoleculare, confirmate prin deplasări ale benzilor de absorbție din regiunea 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Existența unei asocieri slabe pentru acest produs este susținută și de absorbțiile din regiunea spectrală 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Concluzia față de cele prezentate susține că, atât acidul salicilic, cât și salicilaldehida prin condensare trimoleculară cu formaldehida și o componentă dietanol-aminică dau produs și de tip Mannich. Gruparea COOH din structura componentei acide fiind un vecin voluminos și incomod, influențează comportamentul reactiv al grupării OH, respectiv COH din poziția  $\alpha$ -nucleu aromatic. Orto-efectul de vecinătate duce la creșterea constantei de aciditate, care substituie necesitatea unei catalize acid, caracteristică condensărilor de tip Mannich.

La produsul 3, apariția unor asocieri slabe, intramoleculare complică condensarea trimoleculară. Asocierile sunt posibile prin intermediul dublei legături aldehidice, care produce în poziția  $\alpha$  o scădere a densității de electroni, însoțită de o creștere a reactivității. Această asociere se accelerează, în tipul condensării, pe seama unei conjugări între structura inițială și cea a unei stări de tranziție. Deplasarea echilibrului de condensare se produce spre starea de tranziție, care necesită o energie de activare mai mică și care ulterior se stabilizează în produsul de condensare, manifestare reflectată practic prin existența unei conversii ridicate a reactanților (tabelul 1).

De precizat că, utilizarea formaldehidei în exces a determinat apariția unor produse de condensare care au în compoziție mai multe componente structurale. În aceste

compoziții predomină compusul salicilformaldehid aminic, un derivat aromatic 1,2,3-substituit.

#### Posibilități de utilizare

Plecând de la precursorii de reacție utilizați pentru sinteza produselor de condensare și ținând cont de informațiile din literatura de specialitate pentru o serie de produse similare, s-a testat utilizarea produsului 3, condensatul salicilformaldehidaminic, ca activator de vulcanizare în amestecuri de cauciuc.

S-a folosit în acest scop o structură standard de amestec de cauciuc, pe bază de elastomer butadien-stiren, ranforsată cu negru de fum și reticulată cu ajutorul unui sistem clasic (cu sulf și o sulfenamidă). Ca activator s-au utilizat 2 părți în greutate condensat aminic (produsul 3) la 100 părți în greutate elastomer.

Caracterizarea gradului de activare s-a determinat reologic, pe amestec crud, și fizico-mecanic, pe amestec vulcanizat. Condițiile optime de activare a condensatului aminic s-au determinat:

- pe amestec crud, la temperatura de 140°, 150° și 160°C
- pentru stabilirea caracteristicilor reologice de prelucrare;
- pe amestec vulcanizat (plăcuțe, 2mm grosime), în condiții de vulcanizare de 25, 35, 50 min la 145°C – pentru stabilirea caracteristicilor fizico-mecanice.

Variațiile caracteristicilor reologice sunt prezentate în tabelul 4. Pentru a stabili rolul de activator de vulcanizare al produsului 3 s-au studiat, în raport cu temperatura, variația momentelor de torsiune, a vitezei, gradului și timpului de reticulare, prezentate în figurile 2, 3 și 4 în care s-au utilizat notațiile: R - amestec de referință fără activator; A - amestec cu activator salicilaminoformaldehidic; ML, MH - moment de torsiune minim, respectiv maxim;  $t_2$ ,  $t_{50}$ ,  $t_{90}$  - timp de reticulare, pentru schorcing (începerea reticulării) și realizarea a 50% și respectiv 90% reticulare.

Momentele de torsiune, minim și maxim, au valori apropiate de cele ale amestecului de referință, momentul minim cu valori mai mici, iar cel maxim cu valori mai mari. Pentru momentul minim apare o variație invers proporțională cu creșterea temperaturii, cu diferența maximă la 140°C. Pentru momentul maxim apare o diferență de + 4 unități lb. in. la de 140°C și alta maximă la temperatura de 150°C.

Timpii de reticulare - scorcingul,  $t_{50}$  și  $t_{90}$  - au valori mai mici pentru amestecul activat, care descresc odată cu creșterea temperaturii pentru ambele amestecuri testate. O diferență notabilă se remarcă pentru scorcing și  $t_{50}$  la temperaturile de 140°C și 150°C, iar pentru  $t_{90}$  numai la 140°C.

**Tabelul 4**  
VARIABILE CARACTERISTICILOR REOLOGICE

$^{\circ}\text{C}$ / amestecuri	Caracteristici reologice					
	ML, lb.in.	MH, lb.in.	$t_2$ , min	$t_{50}$ , min	$t_{90}$ , min	
140	R	19,40	77,43	10,70	22,70	42,00
	A	16,60	83,33	6,00	10,50	26,60
150	R	18,47	77,97	7,10	13,20	26,00
	A	16,27	85,10	3,70	6,30	17,60
160	R	16,50	78,90	4,50	7,90	14,30
	A	15,20	81,00	2,70	4,25	7,60

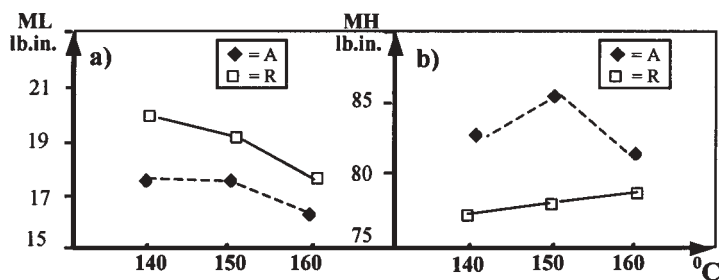


Fig. 2. Moment de torsiune minim (a) și maxim (b) în funcție de temperatură

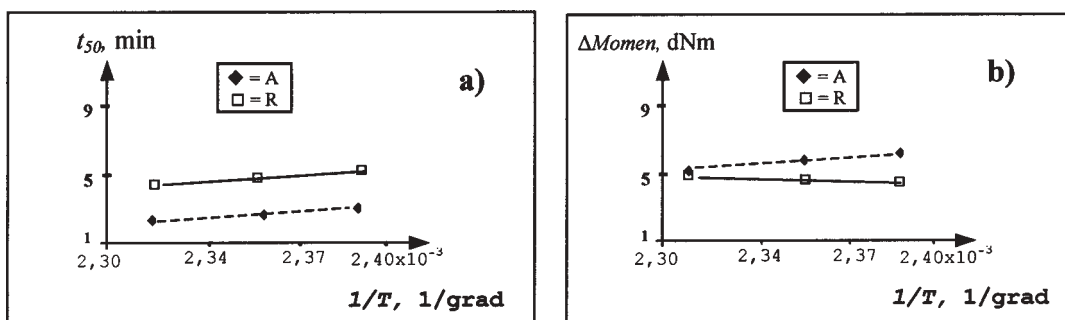


Fig. 3. (a) Variația vitezei de reticulare ( $t_{50}$ ) cu temperatura; (b) Variația gradului de reticulare ( $\Delta Momen$ ) cu temperatura

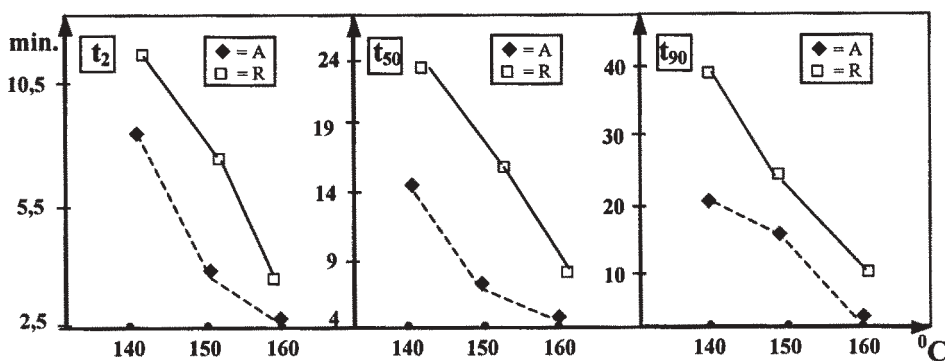


Fig. 4. Variația timpilor de reticulare în funcție de temperatură  
( $t_2$  - scorching,  $t_{50}$  - timp pentru 50% reticulare,  $t_{90}$  - timp pentru 90% reticulare)

Pentru aflarea timpului optim de reticulare s-a determinat energia aparentă de vulcanizare,  $E_a$ , la  $t_{50}$ . Aceasta a avut o valoare mai mică pentru amestecul activat, situație care indică o reticulare mai lentă pentru amestecul de referință (tabelul 5).

La amestecul activat se manifestă caracterul de activator al condensatului aminic, care duce la realizarea unui scorching mai scurt cu o reticulare mai rapidă. Viteza de reticulare, la  $t_{50}$ , în raport cu inversul temperaturii absolute este mai mică pentru amestecul activat comparativ cu amestecul de referință, ceea ce indică un necesar mai mic de energie de activare (în valoare absolută) pentru creșterea gradului de reticulare.

Conform rezultatelor reologice, condensatul aminic studiat (produsul 3) îndeplinește rolul de activator pentru

tipurile de sisteme clasice de reticulare utilizate la structurile de amestecuri pe bază de elastomeri stiren-butadienic. În timpul reticulării, condensatul respectiv facilitează apariția unui intermediar activ, sub forma unui radical sulfuric capabil să atace  $\alpha$ -hidrogenii metilenici sau grupările olefinice ale elastomerului, cu formarea de punți sulfurice și a unui număr semnificativ de punți C - C.

Vulcanizatele de cauciuc studiate prezintă caracteristici fizico-mecanice, în stare normală, comparabile cu cele ale amestecului de referință standard (tabelul 6). Se constată apariția unui fenomen de relaxare pentru condiții moderate de reticulare cu revenirea caracteristicilor fizico-mecanice la valori superioare pentru durate lungi de reticulare. Prin programarea și stăpânirea condițiilor de reticulare se pot obține produse elastomere de grosimi variabile.

**Tabelul 5**  
ENERGIA APARENTĂ DE ACTIVARE A VULCANIZĂRII, E<sub>a</sub>

Amestec	Energie de activare, kJ/mol
Amestec de referință, R	81
Amestec activat, A	70

**Tabelul 6**  
CARACTERISTICI FIZICO-MECANICE COMPARATIVE PNETRU AMESTECURILE A<sup>2</sup>I R ÎN STARE NORMALĂ

Amestec	Condiții de reticulare	Modul, MPa			Rezistență rupere, MPa	Alungire relativă, %	Alungire remanentă, %	Duritate, °ShA
		100%	200%	300%				
R	25 x 145°C	3,7	10,0	18,3	22,1	360	8	70
	35 x 145°C	4,3	11,2	19,7	22,8	330	12	71
	50 x 145°C	4,1	10,5	19,1	21,6	340	11	71
A	25 x 145°C	4,3	11,5	19,3	22,3	350	8	70
	35 x 145°C	3,7	11,1	20,2	21,0	340	8	70
	50 x 145°C	4,2	11,4	20,6	22,8	350	8	70

Optimizarea parametrilor de prelucrare permite creșterea eficienței de producție prin utilizarea unor tehnici specifice de vulcanizare, respectiv prin compresie, transfer sau prin injecție.

La nivelul consumului mondial de elastomeri, cauciucurile sintetice rămân unele dintre cele mai solicitate materii prime, producția fiind integral absorbită de piață, lucru care justifică reverimentul industriei de profil, favorizat și de investițiile destinate diversificării producției pe seama unor produse cu valoare adăugată.

### Concluzii

Această lucrare contribuie la efortul continuu de realizare a unor noi generații de materiale, din categoria aditivilor de prelucrare a polimerilor, utilizate pentru obținerea unor structuri de amestecuri performante care să răspundă necesităților actuale privind calitatea, costurile și flexibilitatea de proiectare a diverselor produse, la nivelul unei piețe aflată într-o ascensiune competitivă. Această tendință se manifestă și în orientarea producției naționale din sectorul industriei de prelucrare a cauciucului și maselor plastice, care prin producătorii semnificativi și o serie de IMM-uri cu specializări diverse pot acoperi mai eficient cererea de produse elastoplastice a consumatorilor industriali, finali sau intermediari, din diferite sectoare economice.

### Bibliografie

1. AVRAM, M., MATEESCU, G.D., Spectroscopia în infrarosu. Aplicatii în chimia organica, Editura Tehnica, Bucuresti, 1966
2. NENIȚESCU, C.D., Chimie organică, I, Ediția a VI-a, Editura Didactică și pedagogică, București, 1966
3. VOLINTIRU, T., IVAN, G., Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor, Editura tehnică, București, 1974
4. BALABAN, A.T., BANCIU, M., POGANY, I., „Aplicatii ale metodelor fizice în chimia organica”, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983
5. BALABAN, A., BANCIU, M., POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1983
6. \*\*\* Enciclopedia de chimie, 6, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1989
7. BANTA<sup>a</sup>, S., Industria de prelucrare a cauciucului și maselor plastice, Editura Mondero, București, 1992
8. DIEDER, J., o.a., J. Polim. Sci., Part A, Polym. Chem., 31, nr. 8, 1993
9. OSBORNE A.G., Spectrochim Acta, Part A, 40, nr. 12, 1993
10. DUFTON, P., “Thermoplastic Elastomers”, RAPRA Technology LTD, Shawdury, 2002
11. CONSTANTINESCU, L.M., BERLIC, C.I., “Introducere în fizica polimerilor”, Editura Universitate, București, 2004

Intrat în redacție: 19.06.2007