

**UNIVERSITATEA “POLITEHNICA” BUCUREȘTI
FACULTATEA CHIMIE INDUSTRIALĂ**

**PROCEDEE PENTRU OBTINEREA
COPOLIMERILOR
CU COMPOZIȚIE UNIFORMĂ**

Conducător științific

Prof. cons. Emil DANCIU

Doctorand

Anca Mădălina DUMITRESCU

2004

INTRODUCERE

Copolimerizarea este un proces prin care doi sau mai mulți monomeri participă, ca părți integrante, la formarea unui compus macromolecular.

Studii în domeniul copolimerizării au fost inițiate încă din timpul primului război mondial, când în centrul atenției au ajuns compuși sintetizați din monomeri vinilici și divinilici, ca înlocuitori ai cauciucului natural. Se crede că prima lucrare de copolimerizare a fost realizată în laboratoarele IG Farbenindustrie din Ludwigshafen, plecând de la stiren, clorură de vinil și acetat de vinil, componente care, luate în diferite proporții, au condus la obținerea unui număr foarte mare de copolimeri.

Ulterior copolimerizarea a luat un deosebit avânt, mai ales în momentul în care monomerii vinilici și acrilici au devenit disponibili în cantități industriale, permițând lărgirea sintezei prin copolimerizare și punând problema teoretizării acestui domeniu. După deceniile trei și patru, caracterizate printr-o activitate intensă care a condus la progrese foarte mari în teoria copolimerizării, a urmat o perioadă de relativă stagnare, ca urmare a intensificării cercetărilor în domeniul polimerizării stereospecifice. Dezvoltarea rapidă a producției de copolimeri, pe la mijlocul anilor 1940, a condus la noi și importante contribuții la teoria copolimerizării, cu elucidarea unor fenomene incomplet înțelese până atunci. În ultimele decenii copolimerizarea joacă un rol deosebit în industria modernă a materialelor plastice și cauciucurilor sintetice, permițând producerea celor mai variate materiale macromoleculare cu proprietăți superioare homopolimerilor corespunzători.

Produșii macromoleculari rezultați dintr-un anumit sistem de copolimerizare, prin aplicarea metodelor de sinteză obișnuite, prezintă, în majoritatea cazurilor, o heterogenitate multiplă: după gradul de polimerizare (masă moleculară), după aranjarea unităților (ca structură spațială și secvențialitate) în lanțurile de copolimer, după compoziția globală a copolimerului.

O deficiență a copolimerizării discontinue constă în faptul că se obțin compoziții diferite la copolimerii formați în momente diferite. Prin urmare, la un grad de polimerizare dat, pot exista diferite greutate moleculare, ca urmare a diferenței de compoziție de la o macromoleculă la alta, iar la o compoziție dată, pe lângă gradul de polimerizare, poate varia și structura catenară. Este de aceea important să se obțină

metode de lucru care să permită sinteza unor copolimeri având cel puțin o compoziție unitară (aceiași raport molar între componenți în toate moleculele).

Au fost propuse procedee de copolimerizare care să elimine această deficiență: pentru procedeul discontinuu modificarea continuă a valorilor r_1 și r_2 printr-o politică de variere a temperaturii, prin adăugarea treptată a comonomerului reactiv, prin eliminarea excesului de monomer mai puțin reactiv, etc.

Utilizarea reactoarelor R continue poate conduce la copolimeri de compoziție constantă, însă la conversii mici, și prezintă neregularități în proces provocate de eliminarea căldurii de reacție și de alimentarea continuă cu amestec de reacție (inclusiv cu eventuale impurități inhibitoare) și cu soluție de inițiator.

Obiectul major al prezentei lucrări constă în fundamentarea unui procedeu de lucru care, în cazul copolimerizării precipitante, să permită conducerea procesului de copolimerizare folosind date de echilibru lichid – vapori obținute pentru amestecul de reacție, astfel încât să se mențină condiții constante (compoziție - temperatură) și deci produși cu compoziția și structura uniformă, strict reproductibile.

Având în vedere că procedeul propus se realizează într-o coloană de rectificare folosită ca mijloc de conducere a reacției chimice realizată în fierbătorul coloanei, procesul în ansamblu poate fi considerat o rectificare reactivă.

S-a ales ca obiect de cercetare obținerea unui copolimer cu anhidridă maleică și pe considerentul că, în prezent, asemenea copolimeri sunt tot mai mult folosiți la obținerea lacurilor care utilizează apa ca solvent, extrem de necesare în industria actuală a materialelor peliculogene. De asemenea acești copolimeri modificați apar în aplicații medicale, în compoziția detergenților, ca dispersanți sau floculanți.

Din cele arătate rezultă că tema abordată este de actualitate, ea răspunzând obiectivelor pe care și le propune în prezent Știința Materialelor, și anume de a prezenta procedee de sinteză care să furnizeze produși cu proprietăți prestabilite, în special produși macromoleculari. Lucrarea prezentată încearcă să demonstreze că Ingineria Chimică are un rol deosebit în realizarea acestor obiective.

PARTEA I

TEORIA COPOLIMERIZĂRII ȘI PROCEDEE CAPABILE SĂ CONDUCĂ LA COPOLIMERI OMOGENI

1. MODELUL CINETIC TERMINAL ÎN COPOLIMERIZAREA RADICALĂ BINARĂ

1.1 Mecanismul și cinetica reacțiilor elementare

Procesele de copolimerizare radicalică sunt mult mai complexe decât homopolimerizarea radicalică înlănțuită, dar respectă, în esență, legitățile general acceptate ale acesteia.

a. Inițiere

Prima etapă a inițierii constă în crearea unor centrii primari radicalici, notați R_c , dintr-un inițiator. Constanta de disociere a inițiatorului este notată k_d . Numai o fracție f din radicalii R_c vor fi activi ulterior; f reprezentând eficacitatea inițiatorului.



Radicalii R_c inițiază creșterea, prin adădire la moleculele de monomer:



În afară de radicalii obținuți prin disocierea inițiatorului, la aceste reacții pot participa și radicalii rezultați în urma reacțiilor de transfer cu solventul sau agentul de transfer precum și datorită inițierii termice directe.

Există deci în cazul copolimerizării, posibilitatea generării de radicali monomerici terminați cu un monomer A sau B, iar $A_{1,0} \bullet$ este un radical terminat cu monomerul A, conținând o unitate de monomer A și nici o unitate de monomer B. În cazul lui $B_{0,1} \bullet$ se aplică o definiție similară.

b. Propagare

În cea mai simplă copolimerizare radicalică binară, în care reactivitatea radicalilor este determinată de natura chimică a unității structurale terminale, există 4 reacții concurente de creștere a copolimerului:





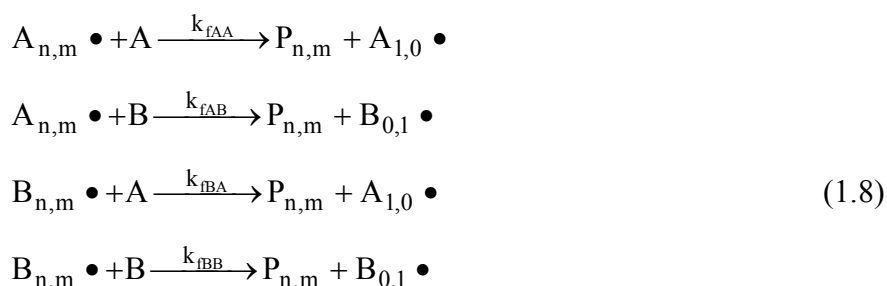
Competiția cinetică a acestor reacții de propagare este determinantă pentru structura lanțului și distribuția lungimii secvențelor de copolimer. Scrierea acestor reacții presupune următoarele ipoteze simplificatoare: reactivitatea radicalilor liberi este independentă de lungimea lor, adică de numărul de unități monomere care îi compun și este dependentă numai de natura unității care poartă centrul activ (unitatea terminală radicalică).

Pentru cazul copolimerizării a N monomeri, sunt necesare N^2 reacții și constante de viteză. În cazul în care monomerii care copolimerizează sunt puternic polari sau împiedicați din punct de vedere steric, cele 4 reacții de mai sus devin insuficiente pentru descrierea dezvoltării microstructurii lanțului în creștere. După unii cercetători viteza de adiție a unui monomer depinde nu numai de unitatea finală a radicalului ci și de tipul unității monomere din poziția penultimă [2], [3], complicație care nu aduce o îmbunătățire substanțială față de modelul terminal.

c. Transferuri

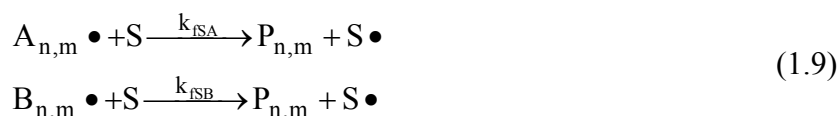
O reacție de transfer reprezintă procesul de trecere a centrului activ de la macroradical la diferite molecule. Se presupune că radicalii $R_c \bullet$ nu participă la aceste procese.

Transfer de lanț la monomer



Rezultă deci un radical propagator de tip $A_{1,0} \bullet$ respectiv $B_{0,1} \bullet$ și o macromoleculă $P_{n,m}$. Constanta de viteză a acestei reacții se poate considera independentă de natura radicalului și a monomerului.

Transfer de lanț la solvent

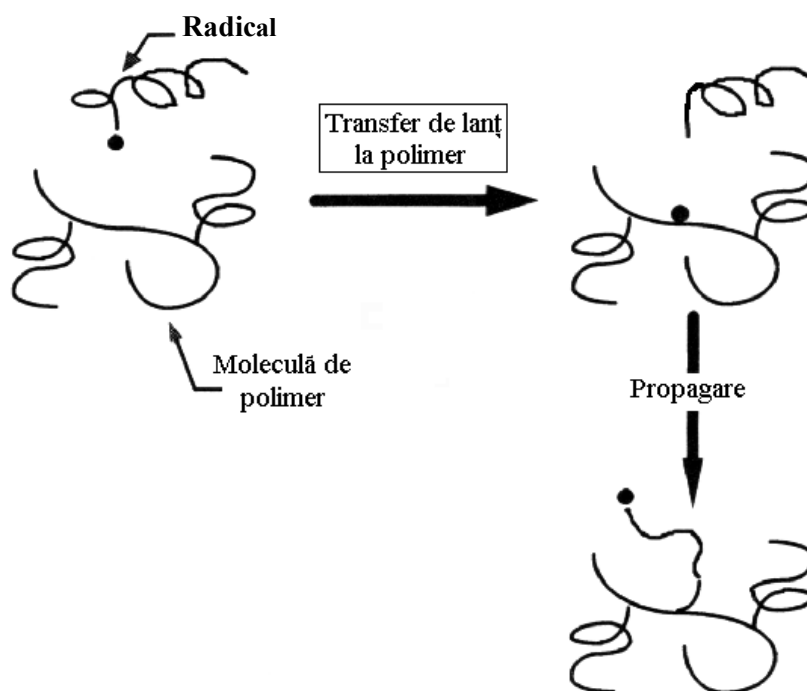


Transfer de lanț la agentul de transfer



Cele trei tipuri de reacții de transfer sunt asemănătoare din punct de vedere al mecanismului, diferind prin frecvența de producere, deci probabilitatea cinetică este strict determinată de structura chimică a agentului de transfer. Constanta de viteză a reacției se consideră a fi independentă de natura radicalului.

Transfer de lanț la o macromoleculă

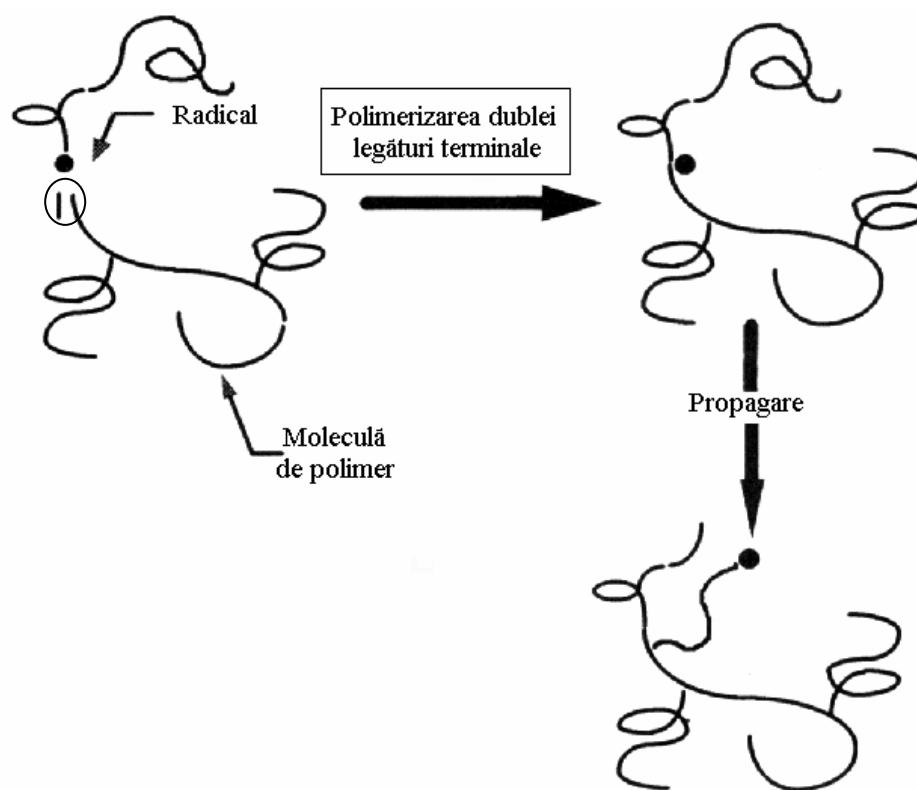


Această reacție de transfer este mai complicată decât cele precedente. Acest tip de transfer stă la baza formării macromoleculelor ramificate. Este vorba de atacarea unui lanț macromolecular de către un radical activ. Elementul atacat este un polimer. Condiția termodinamică de realizare a acestui proces este existența unor atomi sau grupe de atomi labile, la nivelul scheletului primar. Radicalul extrage un atom de hidrogen din catena unei macromolecule inactive (neradicalice) încât produsele acestei reacții sunt o macromoleculă P și un radical secundar al cărui centru

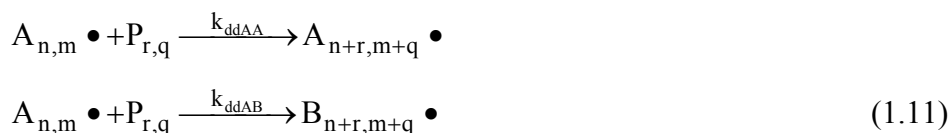
activ este o unitate monomerică (un “mer”) a cărei poziție în lanțul molecular este aleatoare. Macroradicalul secundar poate să reacționeze cu o moleculă de monomer oarecare pentru obținerea unui nou radical al cărui centru activ se găsește la molecula nou adăugată și reprezintă un punct de ramificație. Trebuie remarcat că viteza va fi proporțională cu numărul de unități structurale din lanțurile copolimerice.

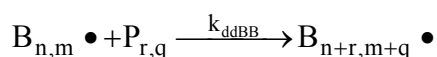
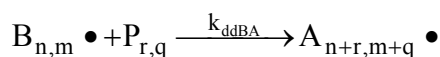
d. Polimerizarea dublei legături terminale

Dublele legături terminale se datorează transferului de lanț cu monomerul și terminării prin reacții de disproporționare. Moleculele de polimer care conțin duble legături terminale pot să reacționeze ulterior cu macroradicali, formând lanțuri polimerice vii cu centrii radicalice activi localizați nu terminal ci pe catena principală. Propagarea acestor radicali laterali cu monomeri conduce de asemenea la apariția ramificațiilor [4].



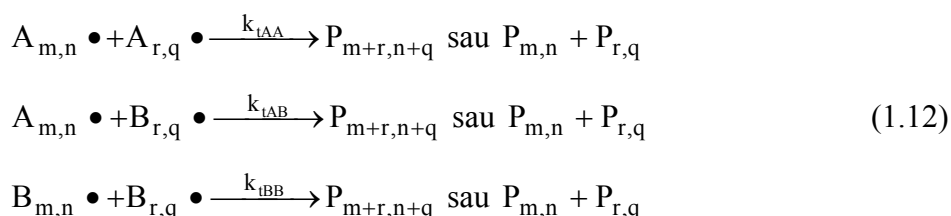
Pentru simplificarea modelului s-a considerat că reactivitatea dublelor legături provenite prin transfer cu monomerul este egală cu cea a dublelor legături obținute la terminarea prin disproporționare:





e. Terminare (prin combinare și disproporționare)

North și colaboratorii [5,6] au arătat că reacția de terminare între două lanțuri vii de polimer este un proces controlat difuzional. Este de aceea posibil să se considere corectă utilizarea unei singure constante, k_t , indiferent dacă terminarea se face prin combinare sau disproporționare. Această constantă depinde de conversie la fel ca și constantele de terminare pentru homopolimerizare, cu excepția unui factor foarte important: valoarea lui k_t depinde puternic de structura lanțului și, dacă în timpul copolimerizării compoziția lanțului și distribuția secvențelor de monomer se schimbă, k_t se schimbă în consecință:



În medii cu vâscozitate mai ridicată reacția de întrerupere este determinată termodinamic de trei factori [6]:

- apropierea prin translație a centrelor de masă a radicalilor ;
- apropierea marginilor radicalice ale lanțurilor de polimeri (difuziune segmentală), deoarece viteza de difuziune a marginilor active ale lanțului depinde de conformația acestor margini și numai puțin de structura restului macromoleculei;
- reacția chimică a întreruperii propriu-zise.

f. Inhibare

În teoria clasică a reacțiilor înlănțuite, un **inhibitor** distruge centrii primari și astfel poate opri complet reacția înlănțuită. Un **întârziator** reacționează cu radicalii propagatori, fără a elimina procesul înlănțuit, dar micșorând viteza de reacție. În sistemele de polimerizare această distincție este dificil de făcut deoarece radicalii primari și cei propagatori au reactivități comparabile.



Mecanismul de copolimerizare binară prezentat include deci una sau mai multe reacții de inițiere, patru reacții de propagare și de transfer cu monomerul, câte

două reacții de transfer la solvent și la agentul de transfer, două reacții de inhibare, câte trei reacții de terminare prin disproporționare și prin combinare, patru polimerizări prin dubla legătură terminală și patru reacții de transfer cu polimerul. Desigur un număr atât de mare de reacții poate conduce la ecuații deosebit de greoaie pentru exprimarea vitezei de copolimerizare. De aceea diferiți autori au încercat să elimine reacțiile pe care le-au considerat a avea pondere redusă în economia fenomenului.

1.2 Viteza copolimerizării binare

1.2.1 Ecuația Hamielec [7]

Considerând schema simplificată de reacție dată de ecuațiile (1.1), (1.2) și (1.3), expresia vitezei de inițiere poate fi:

$$v_{IA} = k_{pA} \cdot [R_c \bullet] \cdot [A] \quad (1.14)$$

$$v_{IB} = k_{pB} \cdot [R_c \bullet] \cdot [B] \quad (1.15)$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dR_c \bullet}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d[I] - k_{pA} \cdot [R_c \bullet] \cdot [A] - k_{pB} \cdot [R_c \bullet] \cdot [B] \quad (1.16)$$

Aplicând ipoteza stării staționare pentru toate speciile de radicali liberi :

$$[R_c \bullet] = \frac{2 \cdot f \cdot k_d[I]}{k_{pA} \cdot [A] + k_{pB} \cdot [B]} \quad (1.17)$$

Înlocuind pe $[R_c \bullet]$ în ecuațiile (1.14) și (1.15):

$$v_{IA} = 2 \cdot f \cdot k_d[I] \frac{k_{pA}[A]}{k_{pA} \cdot [A] + k_{pB} \cdot [B]} \quad (1.18)$$

$$v_{IB} = 2 \cdot f \cdot k_d[I] \frac{k_{pB}[B]}{k_{pA} \cdot [A] + k_{pB} \cdot [B]} \quad (1.19)$$

Considerând cantitatea de monomer consumată în alte reacții decât cele de propagare neglijabilă în raport cu consumul total de monomer, viteza totală de copolimerizare este dată de suma vitezelor de consum pentru cei doi monomeri

$$v_P = v_{pA} + v_{pB} = k_{pAA}[A\bullet] \cdot [A] + k_{pBA}[B\bullet] \cdot [A] + k_{pBB}[B\bullet] \cdot [B] + k_{pAB}[A\bullet] \cdot [B] \quad (1.20)$$

Bilanțul radicalilor într-un proces staționar este descris de :

$$v_{IA} + k_{pBA}[B\bullet] \cdot [A] - k_{pAB}[A\bullet] \cdot [B] - k_t([A\bullet]^2 + [A\bullet] \cdot [B\bullet]) = 0 \quad (1.21)$$

$$v_{IB} + k_{pAB}[A\bullet] \cdot [B] - k_{pBA}[B\bullet] \cdot [A] - k_t([B\bullet]^2 + [A\bullet] \cdot [B\bullet]) = 0 \quad (1.22)$$

în care $[A\bullet]$ și $[B\bullet]$ sunt concentrațiile totale de radicali terminate cu monomer A, respectiv B. Au fost luate în considerație reacțiile de terminare controlate difuzional cu o constantă de terminare unică, k_t . Reacțiile de transfer au fost neglijate deoarece nu afectează semnificativ nici viteza de copolimerizare, nici compoziția copolimerului. Rezultă concentrația totală de radicali, având aceeași expresie ca în cazul homopolimerizării:

$$[A\bullet] + [B\bullet] = \left(\frac{v_I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

Pentru lanțurile polimerice lungi se poate considera că:

$$k_{pBA}[B\bullet] \cdot [A] = k_{pAB}[A\bullet] \cdot [B] \quad (1.24)$$

relație care poate fi folosită pentru eliminarea concentrației de radicali cu monomerul terminal B. Astfel, viteza de polimerizare poate fi exprimată ca:

$$v_P = k_{pAB}[A\bullet] \cdot \left(r_1[A] + 2[B] + r_2 \frac{[B]^2}{[A]} \right) \quad (1.25)$$

în care, din ecuația (1.23), prin eliminarea lui $[B\bullet]$, $[A\bullet]$ poate fi scris:

$$[A\bullet] = \frac{\left(\frac{v_I}{k_t} \right)^{1/2}}{1 + \frac{k_{pAB}[B]}{k_{pBA}[A]}} = \frac{k_{pBA}[A] \cdot \left(\frac{v_I}{k_t} \right)^{1/2}}{k_{pBA}[A] + k_{pAB}[B]}$$

rezultând:

$$v_P = \frac{\left(\frac{v_I}{k_t} \right)^{1/2} \cdot k_{pAA} \cdot k_{pBB} \cdot (r_1[A]^2 + 2[A] \cdot [B] + r_2[B]^2)}{k_{pAA} \cdot r_2[B] + k_{pBB} \cdot r_1[A]} \quad (1.26)$$

1.2.2 Ecuația O'Driscoll

Plecând de la aceeași schemă simplificată, O'Driscoll și colaboratorii [8] au obținut următoarea ecuație pentru copolimerizarea izotermă:

$$\ln\left((m-C)\frac{x_A}{x_{A0}}\right) - m \cdot \ln\left((1-C)\frac{1-x_A}{1-x_{A0}}\right) = (m \cdot k_{pBB} - k_{pBA}) \int_0^t \left(\frac{v_I}{k_t}\right)^{1/2} dt \quad (1.27)$$

în care :

$$C = \frac{[A]_0 + [B]_0 - [A] - [B]}{[A]_0 + [B]_0} \quad (1.28)$$

$$x_A = \frac{[A]}{[A] + [B]} \text{ și } m = \frac{k_{pAA} - k_{pBA}}{k_{pAB} - k_{pBB}}.$$

Legătura dintre conversia totală C, și x_A este redată de relația Meyer-Lowry :

$$C = 1 - \left(\frac{x_A}{x_{A0}}\right)^\alpha \left(\frac{1-x_A}{1-x_{A0}}\right)^\beta \left(\frac{x_{A0}-\delta}{x_A-\delta}\right)^\gamma \quad (1.29)$$

în care: $r_1 = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}}, \quad r_2 = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}},$

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}; \quad \gamma = \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1) \cdot (1-r_2)}; \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}.$$

Substituind ecuația (1.29) în relația (1.27) se obține:

$$\ln\left(\left(\frac{x_A}{x_{A0}}\right)^a \cdot \left(\frac{1-x_A}{1-x_{A0}}\right)^b \cdot \left(\frac{x_{A0}-\delta}{x_A-\delta}\right)^c\right) = (m \cdot k_{pBB} - k_{pBA}) \int_0^t \left(\frac{v_I}{k_t}\right)^{1/2} dt \quad (1.30)$$

în ecuația de mai sus:

$$a = \alpha(1-m) + 1; \quad b = \beta(1-m) - m; \quad c = \gamma(1-m).$$

Integrarea ecuației (1.30) necesită cunoașterea dependenței vitezei de inițiere și a constantei de terminare fie de conversie, fie de timp. Această ecuație este valabilă pentru copolimerizarea izotermă.

1.2.3 Ecuația Melville (1946) [9]

Întrucât pentru viteza copolimerizării nu are importanță dacă întreruperile decurg prin combinare sau disproporționare, iar reactivitatea radicalilor este determinată numai de natura ultimei unități structurale, viteza de întrerupere are expresia:

$$v_t = k_{tAA}[A\bullet]^2 + 2k_{tAB}[A\bullet] \cdot [B\bullet] + k_{tBB}[B\bullet]^2 \quad (1.31)$$

Pe baza condiției de staționaritate a centrilor activi se poate scrie: $v_i = v_t$

Pentru lanțurile lungi se poate considera că:

$$k_{pAB}[A\bullet][B] = k_{pBA}[A][B\bullet] \quad (1.32)$$

Cu aceste substituții, din ecuația vitezei momentane de întrerupere a radicalilor promotori rezultă:

$$[A\bullet] = \frac{v_i^{0,5} k_{pBA}[A]}{\left(k_{tAA} \cdot k_{pBA}^2 [A]^2 + 2k_{tAB} \cdot k_{AB} \cdot k_{pBA}[A][B] + k_{tBB} \cdot k_{pAB}^2 [B]^2 \right)^{0,5}} \quad (1.33)$$

Viteza momentană de copolimerizare este:

$$v_{cop} = k_{pAA}[A\bullet] \cdot [A] + k_{pAB}[A\bullet] \cdot [B] + k_{pBA}[B\bullet] \cdot [A] + k_{pBB}[B\bullet] \cdot [B] \quad (1.34)$$

În baza condiției de staționaritate a fiecărui tip de centri activi, viteza de copolimerizare poate fi scrisă:

$$v_{cop} = \frac{[A\bullet]}{k_{pBA}[A]} \left(k_{pAA} \cdot k_{pBA}[A]^2 + 2k_{pAB} \cdot k_{pBA}[A][B] + k_{pBB} \cdot k_{pAB}[B]^2 \right) \quad (1.35)$$

din care, substituindu-se $[A\bullet]$ se obține:

$$v_{cop} = \frac{\left(r_1[A]^2 + 2[A] \cdot [B] + r_2[B]^2 \right) \cdot v_i^{0,5}}{\left(r_1^2 \cdot \delta_1^2 [A]^2 + 2 \cdot \emptyset \cdot r_1 \cdot \delta_2 \cdot r_2 \cdot \delta_2 [A][B] + r_2^2 \cdot \delta_2^2 [B]^2 \right)^{0,5}} \quad (1.36)$$

unde: $\delta_1 = \frac{k_{tAA}^{0,5}}{k_{pAA}}; \quad \delta_2 = \frac{k_{tBB}^{0,5}}{k_{pBB}}; \quad \text{iar } \emptyset = \frac{k_{tAB}}{(k_{tAA} \cdot k_{tBB})^{0,5}};$

Constantele δ_1 și δ_2 se determină din date de homopolimerizare. Factorul $\emptyset$, care semnifică raportul dintre constanta vitezei de întrerupere mutuală între radicali diferiți ca natură chimică și media geometrică a constantelor de întrerupere între radicali identici, se determină cu ecuația precedentă, dedusă prima oară de Melville și colaboratorii [9, 10]. Se consideră că la copolimerizarea unui monomer donor de electroni cu unul acceptor de electroni viteza de întrerupere a lanțului prin combinarea sau disproporționarea macroradicalilor neidentici este cu mult mai mare decât cea a reacțiilor de întrerupere mutuală prin radicali identici, ca un rezultat favorabil efectelor polare asupra stării de tranziție a întreruperii încrucișate. Dacă cele trei

reacții de întrerupere ar fi la fel de probabile ($k_{tAA} = k_{tBB} = k_{tAB}$), factorul $\emptyset$ ar trebui să fie egal cu 1.

În procesele de copolimerizare radicalică a stirenului cu acrilati [10], metacrilati [11,12] sau dietilfumarat [13,14] a fost observată o modificare a factorului $\emptyset$ cu compoziția substratului, fapt discordant cu ecuația de definire a acestui parametru. Nu este posibilă o interpretare globală a acestui aspect. Efectul observat poate avea diverse cauze: efect penultim în stadiul de întrerupere, control prin difuzie asupra reacțiilor de întrerupere, sau dependența vitezei de inițiere de compoziția sistemului.

Un efect penultim în stadiul de întrerupere a copolimerizării pentru sistemul stiren–acrilat de butil a fost sugerat de Barb [12]. Pe baza unui efect penultim generalizat, s-a evaluat ca semicantitativ variația lui $\emptyset$ cu compoziția amestecului de monomeri, fapt care a fost găsit în concordanță cu rezultatele experimentale.

Reinvestigarea copolimerizării stirenului cu dietilfumarat în absența controlului prin difuzie asupra reacției de întrerupere a evidențiat influența naturii inițiatorului asupra factorului $\emptyset$. Într-un proces inițat cu peroxizi, $\emptyset$ variază mult cu compoziția substratului. Acest efect a fost pus în legătură cu schimbarea vitezei de descompunere a peroxizilor, deci și a vitezei de inițiere cu compoziția substratului. Din analiza datelor experimentale se poate concluziona că la calcularea factorului $\emptyset$ pot fi introduse erori mari datorate folosirii unor tehnici neadecvate pentru aprecierea vitezei de copolimerizare, mai ales atunci când rezultă copolimeri de masă moleculară scăzută.

În cazul în care reacțiile propriu-zise de întrerupere sunt mai rapide decât procesele difuzive care le preced, deci atunci când etapa de întrerupere este controlată prin difuzie ca în cazul sistemului metacrilat de metil–acetat de vinil, factorul $\emptyset$ poate fi total lipsit de semnificație. Având în vedere aceste aspecte, rezultă că explicarea valorilor mari ale factorului $\emptyset$, prin efectele polare favorabile întreruperii mutuale între radicali neidentici, nu poate fi abordată decât după verificarea independenței vitezei de inițiere de compoziția substratului și absenței controlului difuzional al reacției de întrerupere.

1.2.4 Ecuația North – Atherton [5]

Factorul $\emptyset$ devine semnificativ din punct de vedere cantitativ numai dacă viteza stadiului de întrerupere mutuală depinde de natura chimică a unității terminale

a lanțului în creștere. Macroradicalii deși sunt specii moleculare extrem de reactive, sunt însă caracterizați de constante mici ale vitezei de difuzie. Spre deosebire de monomeri, în cazul macroradicalilor poziția reactivă ocupă numai o parte foarte mică din volumul total al macroradicalului iar conformația terminației active nu este fixă în raport cu restul moleculei. Stadiul de întrerupere a lanțului cinetic implică deci o succesiune de trei procese [16,17] din care primele două privesc doar rearanjarea în spațiu a macroradicalilor.



unde: $(\bullet A - -B\bullet)$ și $(-A\bullet B -)$ reprezintă perechi de macroradicali cu centrii activi în poziții nefavorabile și respectiv, favorabile reacției chimice. Schema arată că reacția chimică de întrerupere este posibilă numai dacă pozițiile reactive (centrele de reacție) ale celor doi parteneri de reacție nu sunt separate prin molecule de solvent sau segmente macromoleculare. Ori de câte ori k_c este mai mare decât k_1 sau k_2 , reacția încetează să mai depindă de natura ultimei unități structurale.

R.D. Burkhart [18] a stabilit corelații între constanta vitezei de întrerupere controlate difuziv și diverșii parametri care guvernează mișcarea segmentală tratând procesele (I) și (II) ca fenomene concurente. Într-un proces de întrerupere controlat prin difuzie este destul de dificil de dovedit care dintre procesele fizice (difuzia translațională sau segmentală) este cel mai lent. Acest aspect este, însă, din punct de vedere cinetic mai puțin important. La concentrații scăzute de polimer, încorporarea unității comonomere în lanțul promotor poate afecta aceste procese difuzive prin modificarea flexibilității lanțului și variația dimensiunilor medii ale ghemurilor macromoleculare în soluție.

Procesul de întrerupere mutuală a speciilor active poate fi caracterizat de o singură constantă de viteză $k_{tA,B}$, dependentă de compoziția copolimerului, dar independentă de lungimea promotorului și natura chimică a merului terminal. În condițiile aplicării ipotezei de stare staționară pentru toți centri activi rezultă:

$$k_{tA,B}([A\bullet] + [B\bullet])^2 = v_I \quad (1.37)$$

Înlocuind în această expresie pe $[B\bullet]$ dat de ecuația (1.24) rezultă:

$$[A\bullet] = \frac{v_1^{0,5} \cdot k_{pBA} \cdot [A]}{k_{tA,B}^{0,5} (k_{pBA} \cdot [A] + k_{pAB} [B])} \quad (1.38)$$

Viteza de copolimerizare poate fi scrisă:

$$v_{\text{cop}} = \frac{(r_1 \cdot [A]^2 + 2 \cdot [A][B] + r_2 \cdot [B]^2) \cdot v_1^{0,5}}{k_{tA,B}^{0,5} \left(\frac{r_1}{k_{pAA}} \cdot [A] + \frac{r_2}{k_{pBB}} \cdot [B] \right)^{0,5}} \quad (1.39)$$

Cu ecuația North-Atherton (1.39) se evaluează din date experimentale constanta vitezei de întrerupere pentru un proces de copolimerizare efectuat cu un amestec de reacție cunoscut și stopat la o conversie mică.

Pentru un proces de copolimerizare cu control “ideal” prin difuzie se poate scrie:

$$k_{tAB} = k_{tAA} \cdot y_A + k_{tBB} \cdot y_B \quad (1.40)$$

unde y_A și y_B reprezintă fracțiile molare ale merilor A și B în copolimer. Aceste fracții molare sunt corelate cu compoziția substratului prin ecuațiile:

$$y_A = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} = \frac{[A] \cdot (r_1[A] + [B])}{r_1[A]^2 + 2[A] \cdot [B] + r_2[B]^2} \quad (1.41)$$

$$y_B = 1 - y_A = \frac{[B] \cdot ([A] + r_2[B])}{r_1[A]^2 + 2[A] \cdot [B] + r_2[B]^2} \quad (1.42)$$

Pornind de la ecuația (1.39) și folosind notațiile $\varepsilon_1 = \frac{k_{tA,B}^{0,5}}{k_{pAA}}$ și $\varepsilon_2 = \frac{k_{tA,B}^{0,5}}{k_{pBB}}$,

viteza copolimerizării binare, cu stadiul de întrerupere controlat difuzional, are expresia:

$$v_{\text{cop}} = \frac{v_1^{0,5} \cdot (r_1 \cdot [A]^2 + 2 \cdot [A] \cdot [B] + r_2 \cdot [B]^2)}{\left(r_1^2 \cdot \varepsilon_1^2 \cdot [A]^2 + 2r_1 \cdot \varepsilon_1 \cdot r_2 \cdot \varepsilon_2 [A] \cdot [B] + r_2^2 \cdot \varepsilon_2^2 \cdot [B]^2 \right)^{0,5}} \quad (1.43)$$

North și Benson [17] au arătat că, într-un proces de întrerupere controlat prin difuzie, constanta vitezei acestei reacții este invers proporțională cu viscozitatea mediului, ceea ce este echivalent cu proporționalitatea vitezei de polimerizare cu rădăcina pătrată a viscozității soluției în cazul copolimerizării neprecipitante.

Pentru macroradicali foarte rigizi, $k_{tA,B}$ este aproape independentă de viscozitatea soluției, deși reacția continuă să fie controlată difuziv. În astfel de cazuri, difuzia segmentală (II) este procesul cel mai lent. Principalul factor de restricție a mișcării segmentale, deci și a extremității reactive, este bariera energetică a rotației

libere, care la rândul ei depinde de structura lanțului polimer. În categoria monomerilor pentru care reacția de întrerupere este controlată prin difuzie întră majoritatea compușilor vinilici.

Pentru copolimerizarea binară a unui sistem care conține un monomer nepolimerizabil B ($r_{pBB} = 0$), când întreruperea este controlată prin difuzie, viteza de copolimerizare are expresia:

$$v_{\text{cop}} = \frac{(r_1 \cdot [A]^2 + 2 \cdot [A] \cdot [B]) \cdot v_i^{0,5}}{r_1 \cdot \varepsilon_1 [A] + \varepsilon'_2 [B]^2} \quad (1.44)$$

unde $\varepsilon'_2 = \frac{k_{t,AB}^{0,5}}{k_{pBA}}$

Cu ajutorul acestei ecuații s-a arătat că reacția de întrerupere în sistemul metacrilat de metil-anhidridă maleică este controlat prin difuzie.

1.2.5 Viteza copolimerizării alternante

În condițiile absenței controlului prin difuzie asupra reacției de întrerupere și în absența propagării complexului donor – acceptor, viteza copolimerizării alternante pentru procese cu lanț cinetic lung, are expresia:

$$v_{\text{alt}} = \frac{2 \cdot k_{pAB} \cdot k_{pBA} \cdot [A] \cdot [B] \cdot v_i^{0,5}}{\left(k_{tAA} \cdot k_{pBA}^2 \cdot [A]^2 + 2 \cdot k_{tAB} \cdot k_{pAB} \cdot k_{pBA} \cdot [A] \cdot [B] + k_{tBB} \cdot k_{pAB}^2 \cdot [B]^2 \right)^{0,5}} \quad (1.45)$$

La această expresie se ajunge rapid considerând viteza de copolimerizare alternantă ca pe un caz particular al vitezei de copolimerizare descrisă de ecuația Melville. Cu $k_{pAA} = k_{pBB} = 0$ și condiția de staționaritate a centrilor activi $k_{pAB} \cdot [A \bullet] \cdot [B] = k_{pBA} \cdot [B \bullet] \cdot [A]$ ecuația Melville devine:

$$v_{\text{alt}} = 2 \cdot k_{pAB} \cdot [A \bullet][B] \quad (1.46)$$

Substituind în această ecuație pe $[A \bullet]$ se obține ecuația cinetică dedusă în 1965 de M.G. Baldwin [65]. Această ecuație conține cinci constante de viteză (două de propagare încrucișată și trei de întrerupere mutuală) și nici una cunoscută apriori, fapt pentru care nu poate fi folosită la descrierea cantitativă a rezultatelor experimentale, dar permite concluzii calitative.

Dacă întreruperea încrucișată ar fi singurul mecanism operant, ecuația vitezei de copolimerizare alternantă ar fi simetrică în raport cu [A] și [B], conform expresiei:

$$v_{alt} = \left(\frac{2 \cdot k_{pAB} \cdot k_{pBA}}{k_{tAB}} \right)^{0,5} \cdot v_i^{0,5} \cdot ([A] \cdot [B])^{0,5} \quad (1.47)$$

Pentru o valoare [M] dată, viteza acestei copolimerizări alternante ar trebui să fie maximă pentru un raport echimolecular al monomerilor din substrat. Sistemele binare supuse observației experimentale de către Baldwin, arată o viteză maximă de copolimerizare la un raport molar al monomerilor diferit de unitate. Mai mult chiar, ordinul cinetic aparent al reacției se apropie de zero în [B] când [A] este în mare exces. În acest caz extrem, dacă $k_{pAB} \gg k_{pBA}$ concentrația de radicali $[A\bullet]$ ar fi foarte mică comparativ cu $[B\bullet]$ și s-ar putea neglija primii doi termeni din expresia numitorului ecuației (1.45), rezultând:

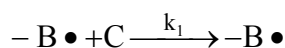
$$v_{alt} = \frac{2 \cdot k_{pBA}}{k_{tBB}^{0,5}} \cdot v_i^{0,5} \cdot [A] \quad (1.48)$$

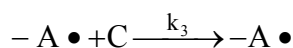
Ecuția aceasta ar putea servi la determinarea raportului $\frac{k_{pBA}}{k_{tBB}^{0,5}}$.

Este cunoscut că perechile de monomeri de tipul celor studiate de Baldwin formează un complex de transfer de sarcina care poate participa în reacția de propagare ca specie moleculară.

Analizând tendințele direcționale ale complexșilor de transfer de sarcină în copolimerizarea anhidridei maleice cu stiren, s-a constatat că viteza maximă de copolimerizare se deplasează spre o concentrație mai mare a acceptorului (anhidridă maleică) în absența unor adaosuri electrono - donoare mai puternice decât stirenul. Pe de altă parte, maximul vitezei copolimerizării alternante a 2 clor – etilvinileterului cu anhidridă maleică apare la o fracție molară a eterului vinilic în substrat mai mare de 0,5. Aceste date experimentale, în absența controlului prin difuzie a procesului de întrerupere, sugerează că atât radicalii donori cât și cei acceptori sunt prezenți în sistem și că, la viteza de inițiere constantă, deplasarea maximului vitezei de copolimerizare alternantă se datorește participării în propagare a complexului de transfer de sarcină și a monomerilor liberi.

Pentru cel de-al doilea sistem s-a sugerat următoarea schemă:





unde : A – 2- clor-etilvinileter

B – anhidridă maleică

C – complexul donor – acceptor corespunzător

Ținând seama de această schemă de propagare rezultă:

$$v_{\text{cop}} = (k_1 \cdot [B\bullet] + k_3 \cdot [A\bullet]) \cdot [C] + k_2 [B\bullet] \cdot [A] \quad (1.50)$$

folosind fracțiile molare ale celor doi monomeri

$$[A] = x_A \cdot [M] ; [B] = (1 - x_A) \cdot [M] \quad (1.51)$$

$$[C] = K \cdot [A] \cdot [B] = K \cdot [M]^2 \cdot x_A \cdot (1 - x_A) \quad (1.52)$$

și notațiile

$$a = (k_1 \cdot [B\bullet] + k_3 [A\bullet]) \cdot K \cdot [M]^2 > 0 \quad (1.53)$$

$$b = k_2 \cdot [B\bullet] \cdot [M] > 0 \quad (1.54)$$

ecuația vitezei de copolimerizare devine:

$$v_{\text{cop}} = a \cdot x_A \cdot (1 - x_A) + b \cdot x_A \quad (1.55)$$

Viteza de copolimerizare prezintă un maxim pentru:

$$x_A = \frac{a+b}{2 \cdot a} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{b}{a}\right) \geq \frac{1}{2} \quad (1.56)$$

Din păcate nu se reușește impunerea unui mecanism unic. Este de așteptat ca prin aplicarea metodelor moderne de investigație să se obțină clarificările dorite. Important este însă faptul că prin copolimerizarea aceasta se pot obține copolimeri alternanți cu proprietăți utile și certe perspective de aplicare în practică.

1.3 Diagrama de compoziție

1.3.1 Ecuația diferențială de compoziție a copolimerilor binari

Prima încercare de a trata sistematic cinetica copolimerizării a fost realizată de către F.T. Wall [19]. El a plecat de la ideea că vitezele relative de adiție ale monomerilor la macroradicalii în creștere sunt determinate exclusiv de natura și proporțiile lor relative, ajungând la expresia:

$$\frac{-\frac{d[A]}{d\tau}}{-\frac{d[B]}{d\tau}} = \frac{d[A]}{d[B]} = r \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad \text{sau } Y_A = r \cdot X_A \quad (1.57)$$

în care $\frac{d[A]}{d[B]} = Y_A$ este raportul molar al monomerului A adăugat în copolimerul ce rezultă la un moment dat, $\frac{[A]}{[B]} = X_A$ reprezintă raportul molar al monomerilor prezenți în amestecul de reacție iar r este viteza relativă de adădire a celor doi monomeri la lanțul în creștere.

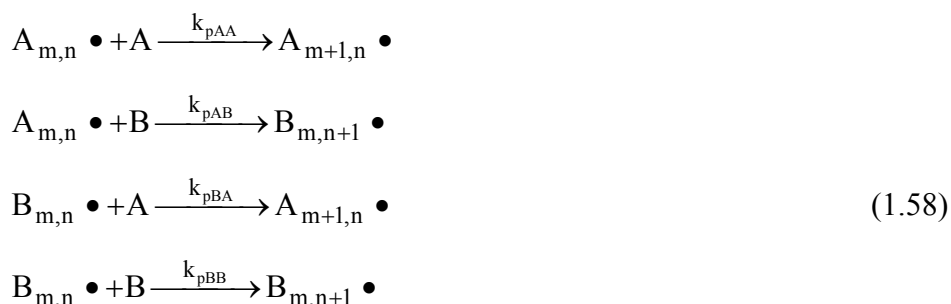
Această ecuație, deosebit de simplă, își mai găsește și azi utilizări în anumite tipuri de copolimerizare radicalică și ionică. Totuși ecuația lui Wall nu cuprinde cazul general al copolimerizării, pe de o parte pentru că nu ia în considerare dependența raportului vitezelor relative de adădire de conținutul procentual în monomeri și, pe de altă parte, pentru că nu poate explica o serie de date experimentale acumulate în ultimii ani și anume: absența tendinței de copolimerizare a unor monomeri activi în homopolimerizare, sau cazul heterocoplimerizării. Un fapt important, consemnat aproape simultan de Mayo și Lewis [20], Alfrey și Goldfinger [21] și Wall [19] a fost acela că reactivitatea monomerului care adădonează este determinată de natura ultimei unități fixate la macroradicalul în creștere. Autorii menționează că deducerea ecuației de compoziție s-a făcut după o serie de presupuneri simplificatoare:

- ambii monomeri reacționează prin același mecanism bimolecular;
- doar o cantitate neglijabilă de monomeri se consumă în reacțiile de inițiere, formare de complecși donor – acceptor sau de alt tip între monomeri sau între monomeri și mediul de reacție;
- constantele de viteză nu sunt afectate de lungimea macroradicalilor și de unități monomere mai îndepărtate de centrul activ;
- ecuația de compoziție rezultată nu poate fi aplicată la procedeul în emulsie și nu poate fi utilizată în cazul când compusul format precipită în timpul reacției; deci caracterul omogen al mediului de reacție prezintă o mare importanță în utilizarea ecuației copolimerizării;
- în propagare intervin cei doi monomeri și numai două tipuri de centrii activi a căror reactivitate depinde de unitatea monomerică adădonată cel mai recent;

- nu au loc depropagări;
- polimerii rezultați sunt de masă moleculară mare.

Literatura de specialitate menționează exemple de sisteme pentru care mediul de reacție alterează mecanismul simplu de propagare. Copolimerizările cu lanț molecular scurt, pentru care inițierea afectează compoziția copolimerului, nu sunt descrise adecvat de această ecuație de compoziție. Acest mecanism simplu poate fi total neoperant pentru sistemele de copolimerizare în care complexii de transfer de sarcină sau de altă natură ai monomerilor pot avea un rol important în propagare. În astfel de cazuri se utilizează scheme mai complexe, iar expresiile matematice deduse pe baza acestora implică mai mulți parametrii pentru caracterizarea reactivității monomerilor și radicalilor [22, 23].

Pornind de la ipotezele simplificatoare mai sus enumerate, se poate considera că în cazul copolimerizării binare, compoziția copolimerului este rezultatul competiției a patru reacții de creștere, conform schemei:



În acest caz, viteza de consum a monomerilor A și B este:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k_{pAA}[A \bullet] \cdot [A] + k_{pBA}[B \bullet] \cdot [A] \tag{1.59}$$

$$-\frac{d[B]}{d\tau} = k_{pAB}[A \bullet] \cdot [B] + k_{pBB}[B \bullet] \cdot [B] \tag{1.60}$$

Întrucât propagarea este mult mai complexă decât în procesul de homopolimerizare, se consideră – în acord cu datele experimentale – aplicabilă condiția de staționaritate a fiecărui tip de radical.

Raportul vitezelor de consum al celor doi monomeri exprimă chiar compoziția copolimerului sub formă de raport molar al merilor în produsul macromolecular format la un moment dat:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{pAA}[A \bullet] \cdot [A] + k_{pBA}[B \bullet] \cdot [A]}{k_{pAB}[A \bullet] \cdot [B] + k_{pBB}[B \bullet] \cdot [B]} \tag{1.61}$$

Cu presupunerea că: $k_{pAB}[A\bullet] \cdot [B] = k_{pBA}[B\bullet] \cdot [A]$, (staționaritatea concentrației radicalilor liberi), se obține:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \cdot [A] + [B]}{[A] + \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \cdot [B]} \quad (1.62)$$

$$\text{notând } r_1 = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}}, \quad r_2 = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}}, \quad Y_A = \frac{d[A]}{d[B]} \text{ și } X_A = \frac{[A]}{[B]}$$

$$Y_A = X_A \cdot \frac{r_1 \cdot X_A + 1}{X_A + r_2} = \frac{r_1 \cdot X_A + 1}{\frac{r_2}{X_A} + 1} \quad (1.63)$$

ecuația de compoziție momentană a copolimerilor binari. În ciuda simplității, așa cum s-a arătat, ecuația aceasta are o importanță deosebită pentru aprecierea teoretică a evoluției unui proces de copolimerizare când constantele de copolimerizare, r_1 și r_2 sunt cunoscute sau pentru estimarea acestor constante din copolimerizări stopate la conversie mică. Conform notației, r_1 și r_2 exprimă vitezele relative cu care radicalii se adăunează la monomerul propriu și la cel străin. Cu alte cuvinte, constantele de copolimerizare sunt o măsură a reactivității relative a monomerilor față de un radical propagator dat. Diferențele dintre stabilitatea radicalilor nu asigură o explicație satisfăcătoare comportării monomerilor în reacția de copolimerizare. Capacitatea de adiție a unui radical propagator la un monomer dat, este definită de energia de activare, prin relația Arrhenius. În concordanță cu această relație, viteza unei reacții de creștere, din succesiunea reacțiilor de propagare, nu depinde de căldura de reacție deci de diferența dintre energia reactanților și cea a produșilor ci de diferența dintre energia stării de tranziție și cea a reactanților. Efectele de stabilizare prin conjugare și efectele polare favorabile adiției scad energia de activare.

Multe procese de copolimerizare decurg cu atât mai ușor cu cât diferența dintre polaritatea radicalului și monomerului implicați în adiție este mai mare. Pe baza absenței efectelor solvenților polari în copolimerizarea radicalică, se consideră că factorii de polaritate trebuie implicați în stabilizarea stării de tranziție a reacției, când distanța dintre un radical donor și un monomer acceptor, sau invers, este foarte mică. Scăderea energiei de activare datorită factorilor polari a fost interpretată ca rezultat al atracției electrostatice dintre radicalii și monomerii polarizați diferit. În cazul în care

afinitatea electronică a unui monomer este mare și potențialul de ionizare al comonomerului este mic, această pereche de monomeri este susceptibilă de a forma un complex de transfer de sarcină, care fie suferă o reacție de polimerizare (conducând la un copolimer alternant), fie poate participa ca un al treilea component în copolimerizare, ca în cazul sistemului acetat de vinil – anhidridă maleică.

1.3.2 Diagrama de compoziție a copolimerului binar

Ecuția de compoziție poate sta la baza trasării diagramelor de compoziție ale copolimerilor binari pentru sistemele ale căror constante de copolimerizare sunt cunoscute. Aceste diagrame exprimă fracția molară a unui mer în copolimerul format la un moment dat funcție de fracția molară a monomerului care-l generează, din substrat. Pentru a adapta ecuația diferențială de compoziție, concentrațiile molare care au fost folosite trebuie transformate în rapoarte molare.

Notând cu y_A fracția molară a merului A în copolimerul obținut la conversie foarte mică ($y_B = 1 - y_A$) și cu x_A fracția molară a monomerului A în substrat ($x_B = 1 - x_A$), ecuația (1.63) poate fi rescrisă făcând înlocuirile necesare:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{x_A}{1 - x_A} \cdot \frac{1 + r_1 \cdot \frac{x_A}{1 - x_A}}{r_2 + \frac{x_A}{1 - x_A}}$$

$$\Rightarrow y_A = \frac{r_1 \cdot x_A^2 + x_A(1 - x_A)}{r_1 \cdot x_A^2 + r_2(1 - x_A)^2 + 2 \cdot x_A \cdot (1 - x_A)} \quad (1.64)$$

Ecuția (1.64) permite trasarea diagramelor de compoziție pentru orice perechi de valori ale rapoartelor de reactivitate r_1 și r_2 . În funcție de valorile constantelor de copolimerizare se deosebesc, în principiu, diferite tipuri de diagrame (Fig. 1.1).

O discuție cazuistică amplă privind influența r_1 , r_2 și $(r_1 \cdot r_2)^{1/2}$ asupra compoziției copolimerului va fi prezentată în Capitolul 3.

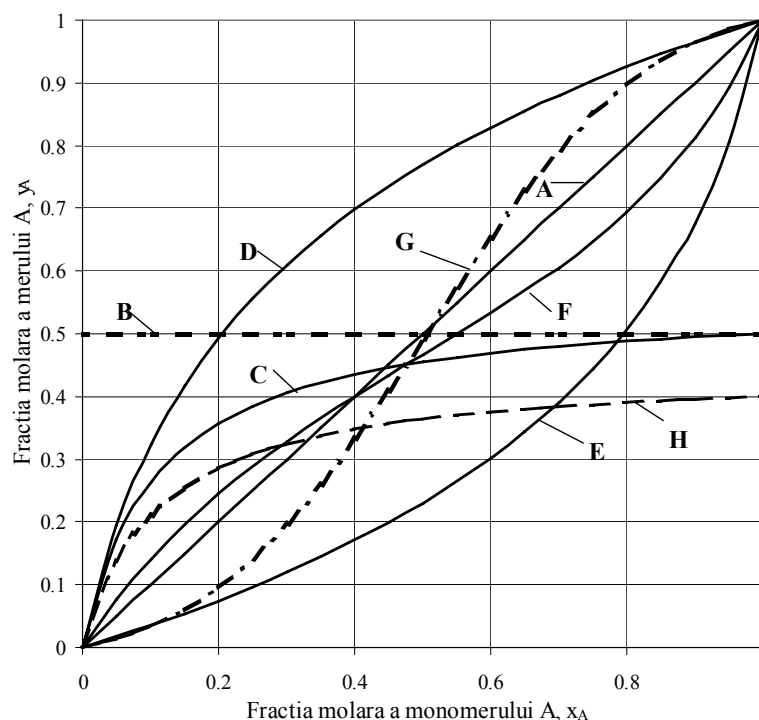


Fig. 1.1 Diagrame tipice de compoziție a copolimerilor binari

A. Cazul particular de copolimerizare cu $r_1 = 1$ și $r_2 = 1$ este exprimat de ecuația:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{A}{B} \quad \text{sau} \quad Y_A = X_A \quad \text{sau} \quad y_A = x_A$$

și este reprezentat în figură de diagonala A a pătratului. În acest caz ambii monomeri sunt la fel de reactivi față de cei doi promotori de lanț din sistem. Compoziția copolimerului, constantă în timpul desfășurării reacției, este egală în orice moment cu cea a substratului inițial. Deoarece copolimerizarea decurge fără modificarea compoziției, procesul este denumit copolimerizare azeotropă. Întrucât este satisfăcută și condiția de copolimerizare ideală $r_1 \cdot r_2 = 1$, diagonala A reprezintă o copolimerizare azeotropă ideală. Distribuția statistică a unităților monomere în catena acestor copolimeri azeotropi rezultă din reactivitatea egală a monomerilor față de oricare centru activ. Diagrame riguroase de compoziție de tip A nu se întâlnesc în practică. Perechile de monomeri care aproximează această comportare în copolimerizare trebuie să prezinte deosebiri structurale minore.

B. Cazul particular cu $r_1 = r_2 = 0$ corespunde unei perechi de monomeri nepolimerizabili, dar care polimerizează între ei. Ecuația diferențială de compoziție devine în acest caz:

$$\frac{dA}{dB} = Y_A = 1 \text{ sau } y_{0A} = 0,5$$

Întrucât ambii copolimeri nu homopolimerizează ($k_{pAA} = k_{pBB} = 0$) dar copolimerizează între ei, copolimerul echimolecular obținut are o microstructură alternantă a unităților monomere în catena macromoleculară. Acest proces de copolimerizare se numește eterocopolimerizare sau copolimerizare alternantă. Dacă substratul inițial al acestui proces nu este echimolecular copolimerizarea va continua până la consumarea integrală a monomerului minoritar. Ca și în cazul copolimerizării azeotrope, compoziția copolimerului rămâne tot timpul constantă dar, spre deosebire de copolimerizarea azeotropă ideală, copolimerizarea alternantă se caracterizează printr-o ordine riguroasă a merilor în catenă. Diagrame de tip B se întâlnesc în practică pentru perechile de monomeri donor – acceptor de electroni, printre care: stilbeni – anhidridă maleică, eteri vinilici – bioxid de sulf, α -olefine – bioxid de sulf, p-dioxenă – anhidridă maleică, eteri vinilici – cianură de viniliden, etc.

C. Un alt caz particular este caracterizat de curba C. Se vede că y_A maxim este egal cu 0,5 pentru $x_A \rightarrow 1$. Această înseamnă că $r_1 = 0$ și deci A nu homopolimerizează ($k_{pAA} = 0$), dar $r_2 < 1$. Cu valoarea $r_1 = 0$, ecuația devine:

$$y_A = \frac{x_A}{r_2(1-x_A) + 2 \cdot x_A} = \frac{1}{2 + (1-x_A) \cdot \frac{r_2}{x_A}} \quad (1.53)$$

Condiția obținerii unui copolimer echimolecular ($y_A = 0,5$) este ca $\frac{1-x_A}{x_A} \cdot r_2$ să tindă către zero. Pentru valori r_2 mult subunitare, această condiție este îndeplinită și la x_A mici, iar pentru $r_2 > 1$ numai la valori mari ale concentrației monomerului nepolimerizabil ($x_A \rightarrow 1$). Pentru sistemele de copolimerizare caracterizate de curba C există o valoare particulară a substratului dată de intersecția lui C cu A, pentru care se formează un copolimer azeotrop. Această compoziție rezultă din rezolvarea ecuației:

$$x_A = \frac{x_A}{r_2 \cdot (1-x_A) + 2 \cdot x_A} \Rightarrow x_A = y_A = \frac{1-r_2}{2-r_2} \quad (1.54)$$

Se observă că această compoziție pentru care se formează copolimer azeotrop va fi cu atât mai apropiată de $x_A = 0,5$ cu cât r_2 este mai mic decât unu ($r_2 \rightarrow 0$).

D. Un alt caz particular este descris de curba D și corespunde situației în care $r_1 > 1$ și $r_2 < 1$ ($k_{pAA} > k_{pAB}$ și $k_{pBB} < k_{pBA}$). În acest caz, indiferent de raportul în care se iau cei doi monomeri în proces, copolimerul format momentan va fi mai bogat decât substratul în monomerul A mai reactiv. Datorită consumării mai rapide a monomerului mai reactiv A, substratul se îmbogățește în celălalt component, fapt ce determină creșterea fracției molare a componentului mai puțin reactiv în copolimer pe măsură ce reacția avansează. Cu cât r_1 și r_2 sunt mai mari, respectiv mai mici decât unu, cu atât curba D se apropie mai mult de axa x_A și paralela la x_A dusă în punctul $y_A = 1$. O curbă de acest tip este prezentată de sistemul stiren (A) – acetat de vinil (B). Alte exemple pot fi sistemele acrilonitril – clorură de vinil și butadiena cu stirenul. Ori de câte ori reactivitățile relative ale monomerilor sunt foarte diferite, copolimerizarea trebuie condusă în prezența unui exces din monomerul mai puțin reactiv cu adăugarea continuă sau în porții a monomerului foarte reactiv. Această tehnică experimentală poate reduce ponderea homopolimerilor în produsul de reacție și micșorează polidispersia după compoziție a copolimerului. Produsul rezultat este însă neomogen.

E. Diagrama de tip E corespunde situației în care monomerul B este mai activ față de ambii macroradicali: $r_1 < 1$ și $r_2 > 1$ ($k_{pAA} < k_{pAB}$ și $k_{pBB} > k_{pBA}$). Numeroase perechi de monomeri se caracterizează prin diagrama de tip B, respectiv C, cu produsul $r_1 \cdot r_2 \leq 1$. Diagrame de tip E întâlnim pentru copolimerii obținuți din acetat de vinil – clorură de vinil, acrilonitril – metacrilat de metil, clorură de vinil – clorură de viniliden și clorură de vinil – metacrilat de metil. Ținând cont că deosebirile de tip de diagramă, D sau E sunt legate de modul arbitrar de notare al monomerilor (A sau B), rezultă că majoritatea proceselor de copolimerizare sunt reprezentate prin diagrame în care unul din monomeri prezintă o reactivitate mai mare decât celălalt în adiția cu ambii promotori de lanț.

Sistemele de copolimerizare caracterizate prin astfel de diagrame prezintă un substrat particular pentru care rezultă un copolimer echimolecular statistic, reprezentat prin intersecția curbei descrise de ecuația de compoziție cu $y_A = 0,5$.

$$\frac{r_1 \cdot x_A^2 + x_A(1-x_A)}{r_1 \cdot x_A^2 + r_2(1-x_A)^2 + 2 \cdot x_A(1-x_A)} = \frac{1}{2} \quad (1.67)$$

După ordonarea termenilor în raport cu puterea fracției molare x_A a substratului ecuația devine:

$$(r_1 - r_2) \cdot x_A^2 + 2 \cdot r_2 \cdot x_A - r_2 = 0 \quad (1.68)$$

Soluțiile acestei ecuații sunt:

$$x_A(D, E) = \frac{-r_2 \pm (r_1 \cdot r_2)^{0,5}}{r_1 - r_2} \quad (1.69)$$

ceea ce înseamnă

$$x_A(D) = \frac{-r_2 + (r_1 \cdot r_2)^{0,5}}{r_1 - r_2} \quad r_1 > 1, \quad r_2 < 1 \text{ și } x_A(D) > 0$$

$$x_A(E) = \frac{r_2 + (r_1 \cdot r_2)^{0,5}}{r_2 - r_1} \quad r_1 < 1, \quad r_2 > 1 \text{ și } x_A(E) > 0$$

F. Tipul de diagramă F cu $r_1 < 1$ și $r_2 < 1$ corespunde situației în care ambii monomeri se adăunează mai rapid la radicalul comonomerului decât la radicalul propriu. Cu alte cuvinte, diagrama de tipul F este caracteristică perechilor de monomeri care prezintă o tendință mai mare de copolimerizare decât de homopolimerizare, fiind favorizată tendința de dispunere alternativă a merilor pentru concentrații apropiate de monomeri. Întrucât vitezele relative de adăie depind și de concentrațiile relative, repartiția merilor în catenă nu mai poate fi statistică; cu cât produsul $r_1 \cdot r_2$ se apropie mai mult de zero cu atât mai mare va fi tendința de copolimerizare alternantă. Odată cu scăderea valorilor r_1 și r_2 deci și a produsului dintre ele, punctele de intersecție ale curbei F cu dreptele A și B se deplasează către valori x_A mai mari, având la limită valorile 0,5 și, respectiv, 1. Asta înseamnă că într-o primă aproximație valoarea produsului $r_1 \cdot r_2$ poate fi considerată drept un criteriu ce caracterizează tendința de alternare a merilor în copolimer. Cu cât produsul $r_1 \cdot r_2$ este mai mic decât unu, cu atât mai mare va fi intervalul de compoziții inițiale ale substratului pentru care la începutul copolimerizării rezultă copolimer alternant.

În principiu, diagramele de tip F permit copolimerizarea azeotropă la o compoziție de substrat dată de intersecția dreptei A cu curba F. Curbe de tipul F sunt caracteristice pentru sistemele de monomeri cu un pronunțat caracter donor – acceptor

de electroni (stiren – acrilonitril, butadienă – acrilonitril, acetat de vinil – anhidridă maleică, etc.) Analitic, această valoare a compoziției substratului pentru care se formează copolimer azeotrop este dată de relația:

$$x_A = \frac{r_1 \cdot x_A^2 + x_A(1-x_A)}{r_1 \cdot x_A^2 + r_2(1-x_A)^2 + 2 \cdot x_A(1-x_A)} \quad (1.70)$$

care, după câteva operații simple, devine:

$$\frac{[A]}{[B]} = X_A = \frac{x_A}{1-x_A} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad (1.71)$$

Practic toate diagramele discutate intersectează dreapta B care corespunde cazului copolimerizării alternante. Compoziția pentru care sistemele reprezentate de aceste diagrame formează copolimer echimolecular, cu o distribuție statistică a merilor în catena copolimeră, este exprimată analitic de ecuația generală:

$$\frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1 \cdot \frac{[A]}{[B]} + 1}{r_2 + \frac{[A]}{[B]}} = 1 \text{ sau } X_A = \frac{r_1 \cdot X_A + 1}{r_2 + X_A} \quad (1.72)$$

Prin rezolvarea ecuației se obține:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{x_A}{1-x_A} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{0,5} = X_A \quad (1.73)$$

G. Diagrama G nu poate fi trasată direct prin introducerea valorilor particulare $r_1 = 0$ și $r_2 < 1$ în ecuația generală de compoziție, întrucât aceasta caracterizează procese particulare de copolimerizare cu efect penultim asupra reactivității radicalilor. De remarcat că, la substraturi foarte bogate în monomerul nehomopolimerizabil, copolimerul are un conținut maxim în merul A de 40% molar, ceea ce corespunde la o alternanță a secvențelor –ABB– cu secvențele –AB–. La concentrații mici ale monomerului nepolimerizabil, fracția secvențelor –ABB– în copolimer întrece pe cea a secvențelor –AB– și deci X_A va scădea de la valoarea maximă 0,4. Ecuația de compoziție care descrie sistemele cu efect penultim asupra reactivității radicalilor va fi prezentată ulterior.

H. Diagrama H din figură prezintă cazul opus procesului reprezentat prin curba F și anume $r_1 > 1$ și $r_2 > 1$ ($k_{pAA} > k_{pAB}$ și $k_{pBB} > k_{pBA}$). Acest caz caracterizează

perechile de monomeri care polimerizează mai ușor decât copolimerizează. Rezultatul unui proces de acest tip poate fi un amestec de homopolimeri sau un bloc copolimer ale cărui secvențe omogene de meri sunt cu atât mai mari cu cât constantele de copolimerizare sunt mai mari. În copolimerizarea radicalică, nu este întâlnit de obicei acest caz pentru care $r_1 \cdot r_2 > 1$; pentru realizarea bloc polimerilor prin mecanism radicalic sunt recomandate tehnici speciale. Diagrame de tipul H pot fi întâlnite la copolimerizarea ionică, unde natura contraionului și mediului de reacție pot modifica drastic compoziția și ordinea de inserare a merilor în copolimer.