

3 CONTROLUL COMPOZIȚIEI COPOLIMERILOR PRIN CONTROLUL COMPOZIȚIEI SUBSTRATULUI

3.1 Principiul metodei și condiții de realizare

S-a arătat că pentru a menține constantă compoziția de reacție și deci a copolimerilor care se formează și la alte compoziții decât cele azeotrope este necesar să se adauge componenta activă după un program riguros. Acest lucru poate fi realizat în două moduri: fie adăugându-se un amestec de reactanți în care raportul molar al acestora este egal cu cel din produsul de reacție (compozițiile fiind calculate cu ajutorul ecuației diferențiale a copolimerizării) cu o viteză egală cu viteza globală a procesului, fie adăugându-se un amestec de reactanți de compoziție convenabilă cu o viteză astfel variată încât să se realizeze tot timpul reacției o valoare constantă a unuia din parametrii fizici ai sistemului de care compoziția uneia din faze să fie legată univoc. O a treia posibilitate ar fi să se elimine din sistem un amestec de reactanți bogat în componenta mai puțin activă, cu viteze astfel reglate încât să se compenseze tot timpul viteza de dispariție a componentei active. Desigur, posibilitatea aplicării celei de a treia variante este condiționată de volatilitatea componentei mai puțin active.

3.2 Procedul de copolimerizare cu controlul compoziției prin temperatura de reacție

Metoda de sinteză propusă permite automatizarea procesului pe baza temperaturii de fierbere a amestecului de reacție. Avantajul acestei metode, în cazurile în care poate fi aplicată, constă în obținerea unor compoziții omogene la conversii mari și la alte compoziții ale substratului decât cea azeotropă.

În acest mod se pot face determinări mai precise ale constantelor de copolimerizare r_1 și r_2 deoarece conversiile mari permit analize cu cantități mari de substanță, eliminând astfel influența impurităților asupra compoziției copolimerului. Fluctuațiile de compoziție la aplicarea acestei metode sunt mult inferioare fluctuațiilor date de aplicarea metodei uzuale, iar pentru calculul compoziției se va folosi exclusiv ecuația diferențială a copolimerizării.

Modul de conducere a procesului sugerează posibilitatea urmăririi cu mare rigurozitate a variației compozițiilor substratului și deci a copolimerului în timp, prin intermediul dependenței $\Delta T = f(\tau)$ atunci când se efectuează copolimerizarea fără adaos, deci cu variația compoziției.

Metoda propusă [43] se bazează pe ultima variantă, folosind ca parametru de control al compoziției amestecului de reacție temperatura de fierbere a acestuia la o presiune constantă.

Condițiile în care temperatura la echilibru termodinamic reflectă univoc compoziția de reacție se pot stabili pe baza echilibrului lichid vapori și a ecuației diferențiale a copolimerizării. Conform legii fazelor, sistemele de copolimerizare obișnuite sunt polivariante și de cele mai multe ori numărul gradelor de libertate variază în cursul reacției. Astfel, pentru cazul unui sistem de copolimerizare binar care conține cei doi monomeri și solventul (sistem fizic ternar) constituind o soluție în echilibru termodinamic cu vaporii ei (sistem bifazic), legea fazelor arată că după începerea reacției, dacă copolimerul format este solubil în amestecul de monomeri și solvent, sistemul devine din trivariant, tetravariant. Chiar dacă se alege un solvent care să precipite copolimerul pe măsură ce se formează și sistemul rămâne trivariant și în cursul reacției, pentru a-l determina strict, va fi necesar ca pe lângă fixarea valorilor presiunii și temperaturii, să se fixeze și una dintre cele trei concentrații, condiție greu de realizat experimental în prezența unei reacții chimice între componenți.

Cel mai simplu caz este cel al sistemelor binare, fizic și chimic, care rămân bivariante și în timpul reacției. A fost dezvoltat numai cazul copolimerizării sistemelor binare, care formează copolimeri insolubili în amestecul de monomeri, folosind ca diluant chiar componenta mai puțin activă (A). Se ajunge astfel la un sistem de copolimerizare denumit în “bloc – soluție $\rightarrow$ suspensie” (în “bloc” pentru că, în afară de inițiator a cărui concentrație mică poate fi neglijată, în sistem nu se găsesc decât cei doi monomeri, în “soluție” deoarece unul din monomeri servește ca diluant și “suspensie” deoarece copolimerul precipită pe măsură ce se formează – copolimerizare precipitantă).

Astfel, dacă produsul format iese din sistem pe măsură ce apare și bivarianța se păstrează, presiunea și temperatura caracterizează strict sistemul la echilibru termodinamic. Se poate trece de la sistemul bivariant la unul monovariant punând condiția de presiune constantă, pentru ca temperatura de fierbere să depindă univoc de

compoziția sistemului. Pentru a obține o compoziție constantă în cazul copolimerizării unui astfel de sistem, se poate introduce monomerul mai activ B sau elimina monomerul A (de exemplu prin distilare continuă, dacă A este mai volatil decât B) din amestecul de reacție, cu debite astfel reglate încât să se realizeze pe toată durata procesului aceeași temperatură de fierbere, măsurată fie în faza lichidă, fie în faza de vapori.

Prin urmare, procedeul de copolimerizare prin metoda “bloc – soluție → suspensie” poate fi condus riguros cu ajutorul diagramei de fierbere (diagrama $t = f(x)$ la presiune constantă) realizată pentru diferite amestecuri din cei doi monomeri și completată cu diagrama de compoziție calculată sau construită din determinări experimentale pentru copolimerul binar respectiv. Un astfel de grafic a fost denumit “diagrama de operație”. În acest grafic, pentru construirea diagramei de echilibru lichid – vapori s-a considerat, pentru simplitate, că monomerii formează soluții ideale.

Procesul poate fi condus în mod analog și când cei doi monomeri formează azeotropi de distilare. În acest caz însă, precizia reglării compoziției pe baza punctelor de fierbere este mai mică în regiunea punctului azeotrop, în special când curbele sunt puternic aplatizate în această regiune. Sunt preferate cazurile în care monomerul A, mai puțin activ, este mai volatil decât monomerul B, mai activ, iar temperaturile de fierbere la o presiune dată sunt cât mai distanțate. În acest caz, variații mici de compoziție conduc la variații sensibile de temperatură.

Pe diagrama din Fig. 3.1 s-a arătat felul în care, funcție de temperatura t , se pot citi cu ajutorul curbei 1 compoziția de reacție x_a , iar cu ajutorul curbei 3, compoziția copolimerului format y_a . Este preferabil ca temperaturile să se măsoare atât la ridicarea curbei 1 cât și ulterior, la copolimerizare, în faza lichidă în stare de fierbere. Curba compoziției copolimerului din figură este trasată cu valori fictive pentru r_1 și r_2 .

În principiu, conducând reacțiile cu ajutorul diagramelor de echilibru construite pentru sisteme ternare, majoritatea sistemelor de copolimerizare binară pot conduce la copolimeri cu compoziție unitară dacă se alege diluantul corespunzător, nesolvent pentru copolimerul produs.

Procedeul de copolimerizare cu diluant prevede ca adăugarea monomerului mai activ sau eliminarea celui mai puțin activ în amestecul de reacție în stare de fierbere, să se realizeze în mod continuu și automat pe baza a două temperaturi sau a două diferențe de temperatură măsurate în amestecuri de monomeri și diluant, cu

debite care să conducă la obținerea unui copolimer cu compoziție omogenă, constantă în timp.

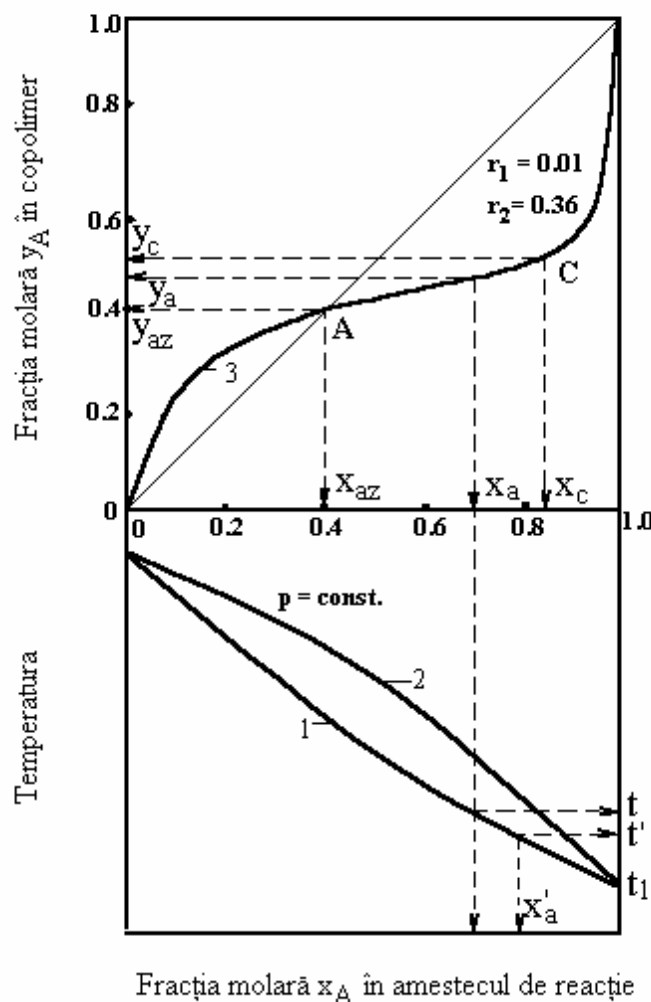


Fig. 3.1 Diagrama de operație la metoda de copolimerizare
“bloc – soluție → suspensie” [43]

Amestecul de reacție este format din doi monomeri, un diluant în care copolimerul format este insolubil și un inițiator radicalic sau un catalizator.

Instalația de copolimerizare pentru realizarea acestui procedeu este alcătuită prin atașarea unui reactor de copolimerizare ca fierbător la o coloană de distilare în care, la reflux total sau parțial, se alimentează monomerii și diluantul, fiecare în parte sau în amestecuri, în puncte care corespund temperaturilor de fierbere ale acestora la

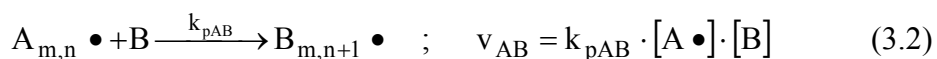
presiunea de lucru și cu debite reglate continuu pe baza temperaturilor sau a diferențelor de temperatură din coloană, măsurate în puncte apropiate de cele de alimentare corespunzătoare. Eficacitatea de separare a coloanei nu este restrictivă pentru un caz dat. Ea trebuie să asigure doar o precizie suficient de mare la măsurarea temperaturilor pe baza cărora se reglează compoziția amestecului de reacție. Prin măsurarea diferențială a acestor temperaturi (se poate lua ca referință temperatura de fierbere la presiunea din instalație a componentei cel mai ușor volatile) se poate elimina influența fluctuațiilor de presiune asupra procesului de reglare. Coloana poate fi operată la reflux total dacă reglarea compoziției se face numai prin adăugare de monomeri și diluant sau la reflux parțial, cu evacuarea excesului de monomer mai puțin activ sub formă de distilat, dacă procesul este discontinuu sau dacă, într-un proces continuu, debitul de monomer mai puțin activ depășește viteza lui de consum în reacție. Aceasta ar presupune ca volatilitatea monomerului mai puțin activ să fie mai mare decât cea a celuilalt monomer și a diluantului.

3.3 Condiții cinetice. Calculul compoziției copolimerilor [43]

Din două motive, monomerul care se folosește ca diluant în reacție, A, trebuie să fie mai puțin activ la copolimerizare în raport cu cel de-al doilea. În primul rând, pentru ca viteza globală a procesului în exces de A și prin urmare și viteza de degajare a căldurii de reacție, să permită un control permanent asupra desfășurării reacției, eventual la fierberea la presiune constantă a amestecului de reacție. În al doilea rând, pentru ca, la compoziții convenabile conducerii procesului, tendința de alternare să fie preponderentă în formarea copolimerului, pentru motive de omogenitate chimică (să nu se formeze simultan și homopolimeri).

Pe baza cineticii copolimerizării radicalice binare, prezentate în primul capitol, se pot dezvolta relații care să permită determinarea, prin calcul, a compozițiilor de reacție la care se respectă condițiile cinetice arătate.

Se pornește de la ecuațiile după care reacționează cei doi monomeri cu radicalii lor în faza de propagare și de la ecuațiile vitezelor de reacție respective [44], [45]:





Notând

$$\frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} = r_1, \quad \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} = r_2, \quad \frac{[A]}{[B]} = X,$$

r_1 și r_2 fiind constantele relative de copolimerizare, iar X , raportul molar al componentei A în amestecul binar, se obține:

$$\alpha = \frac{v_{AB}}{v_{AA}} = \frac{1}{r_1 \cdot X}; \quad (3.5)$$

$$\beta = \frac{v_{BA}}{v_{BB}} = \frac{X}{r_2} \quad (3.6)$$

în care α și β reprezintă vitezele relative de consum (spre deosebire de cele notate cu v_{AA} , v_{AB} , etc. care sunt viteze absolute) ale celor doi monomeri cu catene terminate cu radicali liberi de același tip. Cu ajutorul relațiilor (3.5) și (3.6) se pot stabili intervalele de compoziții X în cadrul cărora vitezele reacțiilor de copolimerizare v_{AB} și v_{BA} sunt mai mari ca cele de homopolimerizare (v_{AA} și v_{BB}). Astfel, punând simultan condițiile $\alpha > 1$, $\beta > 1$, se obține condiția pentru X sub forma dublei inegalități

$$r_2 < X < \frac{1}{r_1} \quad (3.7)$$

condiție care fiind îndeplinită, reacțiile de copolimerizare sunt preponderente celor de homopolimerizare. Acest domeniu de concentrații va fi cu atât mai mare cu cât valorile constantelor r_1 și r_2 vor fi mai apropiate de 0. Inegalitățile (3.7) sunt îndeplinite simultan numai de sistemele pentru care produsul $r_1 \cdot r_2 < 1$.

Din relațiile (3.5) și (3.6) și condiția $v_{AB} = v_{BA}$, valabilă în regim staționar (pentru un radical liber dat, suma vitezelor de apariție este egală cu suma vitezelor de dispariție), se deduc relațiile:

$$\gamma = \frac{v_{AA}}{v_{BB}} = \frac{r_1}{r_2} \cdot X^2 \quad (3.8)$$

$$v_{AB} = v_{BA} = \sqrt{\frac{v_{AA} \cdot v_{BB}}{r_1 \cdot r_2}} \quad (3.9)$$

Relația (3.8) permite o comparație între tendințele de homopolimerizare a celor doi monomeri la diferite concentrații X . Este de așteptat ca pentru o pereche de

monomeri dată să se obțină un copolimer de omogenitate maximă (structură catenară de regularitate maximă) atunci când $v_{AA} = v_{BB}$. Punând această condiție, deci $\gamma = 1$, se poate obține o valoare critică pentru X:

$$X = X_c = \sqrt{\frac{r_2}{r_1}} \quad (3.10)$$

Pentru a se obține copolimeri cu structură ordonată la diluții suficient de mari de B, condiție impusă de metoda de față, trebuie ca $X_c > 1$, adică $r_2 \gg r_1$. Asociind această condiție cu condiția implicită pentru dubla inegalitate, adică $r_1 \cdot r_2 < 1$, obținem o precizare asupra valorilor r_1 și r_2 sub forma:

$$r_1 < r_2 < \frac{1}{r_1} \quad (3.11)$$

Din inegalitatea (3.11) rezultă că, pentru toate cazurile la care metoda de sinteză este aplicabilă, $r_1 < 1$. Relația (3.9) rearanjată sub forma:

$$\frac{v_{AA} \cdot v_{BB}}{v_{AB} \cdot v_{BA}} = \frac{k_{AA} \cdot k_{BB}}{k_{AB} \cdot k_{BA}} = r_1 \cdot r_2 \quad (3.12)$$

permite o apreciere a tendinței de alternare a celor doi monomeri în catena polimeră. S-a arătat că, cu cât este mai mică valoarea acestui produs, cu atât mai mare va fi tendința de alternare. Relația (3.12) este imperfectă deoarece: a) compară produsele vitezelor de reacție și b) nu dă o imagine asupra variației tendinței de alternare cu compoziția X. O altă relație, care să nu prezinte inconvenientele arătate, se poate obține ușor din ecuațiile (3.5) și (3.6) și condiția $v_{AB} = v_{BA}$:

$$\phi = \frac{v_{AA} + v_{BB}}{v_{AB} + v_{BA}} = \frac{r_1 \cdot X^2 + r_2}{2 \cdot X} \quad (3.13)$$

în care ϕ reprezintă tendința de alternare a celor doi monomeri în catena copolimeră. Pentru a scoate în evidență o anumită simetrie a relației (3.13) și pentru a face legătura cu relațiile (3.5) și (3.6), se poate scrie:

$$\phi = \frac{1}{2} \left(r_1 \cdot X + \frac{r_2}{X} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \right) \quad (3.14)$$

Cei doi termeni ai ecuației (3.14) variază în sens invers unul în raport cu celălalt când X variază într-un anumit sens. De la început se observă că dacă α și β au valori foarte mari la o valoare X acceptabilă (deci dacă r_1 și r_2 au valori foarte mici), tendința de alternare va fi foarte ridicată (ϕ mic). Pentru metoda propusă, interesează domeniul valorilor X la care ϕ tinde să devină minim pentru sistemul dat. Acest

minim se găsește anulând prima derivată a ecuației (3.13) când $X = X_c$, valoarea lui fiind dată de:

$$\varphi = \varphi_m = \sqrt{r_1 \cdot r_2} \quad (3.15)$$

Se vede acum că apreciind tendința de alternare după valoarea produsului $r_1 \cdot r_2$ se apreciază de fapt tendința maximă de alternare pentru sistemul dat.

Pentru a scoate mai mult în evidență posibilitățile aduse de relația (3.13) se introduc notațiile:

$Z = \frac{X}{X_c}$ - raport molar redus, reprezintă abaterea compoziției de la valoarea critică;

$\psi = \frac{\varphi}{\varphi_m}$ - tendință de alternare redusă, reprezintă abaterea tendinței de alternare de la valoarea sa maximă.

Folosind aceste notații, relația (3.14) devine:

$$\psi = \frac{1}{2} \left(Z + \frac{1}{Z} \right) \quad (3.16)$$

Relația (3.16) scoate clar în evidență simetria menționată mai sus și faptul că $\psi = 1$, ($\varphi = \varphi_m$) când $Z = 1$, ($X = X_c$).

Se pot considera compoziții acceptabile de reacție, compozițiile X la care dubla inegalitate $\varphi_m \leq \varphi_i \leq 1$ are loc simultan. Condiția $\varphi_i \geq \varphi_m$ este impusă de specificul funcției φ , iar condiția $\varphi_i \leq 1$ se impune pentru obținerea unor copolimeri la formarea cărora reacțiile de alternare rămân preponderente. Se vede că pentru a realiza o oarecare regularitate în structura catenară, condiția $r_1 \cdot r_2 < 1$ revine sub forma $\varphi_m < 1$. Pentru determinarea compozițiilor acceptabile la un sistem dat, necesare pentru realizarea unor copolimeri cu structuri omogene (compoziție și secvențialitate uniformă), se scrie ecuația (3.13) sub forma:

$$\begin{aligned} X < X_c : \quad X_i &= \frac{\varphi_i - \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}}{r_1} = \frac{r_2}{\varphi_i + \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}} \\ X > X_c : \quad X_i' &= \frac{\varphi_i + \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}}{r_1} = \frac{r_2}{\varphi_i - \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Considerând cazurile extreme, vom avea:

$$1) \varphi_i = \varphi_m : X = X_i = X'_i = X_c \quad (3.18)$$

$$2) \varphi_i = 1: X_1 = \frac{r_2}{1 + \sqrt{1 - \varphi_m^2}}; \quad X'_1 = \frac{1 + \sqrt{1 - \varphi_m^2}}{r_1} \quad (3.19)$$

$$a) \varphi_m \cong 0: X_1 \cong \frac{r_2}{2}; \quad X'_1 \cong \frac{2}{r_1} \quad (3.20)$$

$$b) \varphi_m \cong 1: X_1 = X'_1 = r_2 = \frac{1}{r_1} \quad (3.21)$$

Revenind la condițiile date pentru compoziții acceptabile, vom avea șirul de inegalități:

$$\frac{r_2}{2} \leq X_1 < X < X'_1 \leq \frac{2}{r_1} \quad (3.22)$$

în care X_1 și X'_1 au valorile din relațiile (3.17).

Noile relații deduse permit să se aprecieze cantitativ dacă o pereche de monomeri admite, din punct de vedere cinetic, metoda propusă ($\varphi_m < 1$, $X_c > 1$) și în cazul în care o admite, dacă dau copolimeri cu compoziții acceptabile ($X \rightarrow X_c$). O încercare experimentală va indica dacă la aceste compoziții, metoda în “bloc-soluție $\rightarrow$ suspensie” poate fi condusă la temperatura de fierbere a amestecului de monomeri, folosită ca parametru de control al reacției, fără pericol de ambalare.

Deoarece metoda propusă permite menținerea aceleiași compoziții de reacție tot timpul procesului, compoziția copolimerilor formați se calculează exclusiv pe baza ecuației diferențiale a copolimerizării. Considerații asupra acestei ecuații vor permite noi precizări cinetice asupra posibilităților metodei.

Ecuația de compoziție se deduce simplu din ecuațiile (3.1 – 3.4) și condiția $v_{AB} = v_{BA}$ și este dată în literatură, după cum s-a arătat în Capitolul 1, sub forma:

$$\frac{-\frac{d[A]}{dt}}{-\frac{d[B]}{dt}} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1 \cdot [A] + [B]}{[A] + r_2 \cdot [B]} \quad (3.23)$$

Raportul vitezelor de consum al monomerilor $[A]$ și $[B]$ este egal, la un moment dat, cu raportul concentrației merilor în lanțurile de copolimer format în același moment.

Introducând notațiile următoare cu privire la compoziția copolimerului $\frac{d[A]}{d[B]} = Y$, raportul molar al componentei A în copolimerul P la un moment dat când în amestecul de reacție raportul monomerilor este $\frac{[A]}{[B]} = X$, se obține ecuația de compoziție a copolimerizării binare (vezi cap.1) care poate fi scrisă cu notațiile introduse în următoarele forme:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } Y = \frac{r_1 \cdot X + 1}{\frac{r_2}{X} + 1} \\ \text{b) } X = \frac{Y - 1 + \sqrt{(Y - 1)^2 + 4 \cdot \varphi_m^2 \cdot Y}}{2 \cdot r_1} \end{array} \right\} \quad (3.24)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } Y = \frac{\alpha + 1}{\alpha} \cdot \frac{\beta}{\beta + 1} \\ \text{b) } Y = \frac{\varphi_m \cdot Z + 1}{\frac{\varphi_m}{Z} + 1} \end{array} \right\} \quad (3.25)$$

$$\left. \begin{array}{l} X < X_c : \quad Y_i = \frac{1 + \varphi_i - \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}}{1 + \varphi_i + \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}} < 1 \\ X > X_c : \quad Y_i' = \frac{1 + \varphi_i - \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}}{1 + \varphi_i + \sqrt{\varphi_i^2 - \varphi_m^2}} > 1 \end{array} \right\} \quad (3.26)$$

Pe baza ansamblului de forme ale ecuației de compoziție, un studiu complet al tuturor cazurilor de copolimerizare binară este ușor de întreprins.

S-au arătat condițiile cinetice pe care trebuie să le îndeplinească sistemul dat pentru a admite aplicarea metodei de sinteză. Ca intervalul dat de dubla inegalitate (3.7) să fie cât mai larg în condițiile $X_c > 1$, $\varphi_m < 1$, va trebui ca $r_2 < 1$, iar $r_1 \ll 1$. În astfel de cazuri $1 \gg \varphi_m \rightarrow 0$ încât pentru concentrații X extreme (foarte mari și foarte mici) ecuațiile b) se reduc la :

$$\begin{array}{l} 1) Z \gg 1, \quad X \gg X_c, \quad \text{iar } X_c > 1: \\ Y = \varphi_m \cdot Z + 1 = r_1 \cdot X + 1 \end{array} \quad (3.27)$$

$$2) Z \ll 1, \quad X \ll X_c, \quad \text{iar} \quad X_c > 1: \quad (3.28)$$

$$Y = \frac{Z}{\varphi_m + Z} = \frac{X}{r_2 + X}$$

Se poate recunoaște în aceste relații ecuația heteropolimerizării pentru cazul $r_2 = 0$ în relația (3.27), și pentru $r_1 = 0$ în relația (3.28) cazuri care pot fi regăsite în diagrama de compoziție a copolimerului binar descrisă în primul capitol. Putem considera ca domenii de valabilitate practică a acestor relații, intervalele de concentrații X în care erorile introduse de simplificări nu depășesc, pentru calculul raportului Y , erorile introduse de înșăși precizia cu care au fost determinate r_1 și r_2 pentru cazul dat. De obicei, erorile experimentale la determinarea constantelor r_1 și r_2 sunt relativ mari dar, prin utilizarea unor metode experimentale performante cum ar fi cromatografia și a unor metode numerice de determinare a reactivităților relative aceste erori pot fi mult limitate.

Referindu-ne la ecuațiile (3.26) se pot preciza câteva cazuri particulare și semnificative în cadrul condițiilor (3.22):

$$1) \quad X = X_c, \quad \varphi_i = \varphi_m : Y_i = Y'_i = Y_c = 1 \quad (\text{raport echimolar}) \quad (3.29)$$

$$2) \quad \varphi_i = 1 : Y_1 = \frac{2 - \sqrt{1 - \varphi_m^2}}{2 + \sqrt{1 - \varphi_m^2}}; \quad Y'_1 = \frac{2 + \sqrt{1 - \varphi_m^2}}{2 - \sqrt{1 - \varphi_m^2}} = \frac{1}{Y_1}, \quad (3.30)$$

$$a) \quad \varphi_m \cong 0 : Y_1 \cong \frac{1}{3}; \quad Y'_1 = 3 \quad (3.31)$$

$$b) \quad \varphi_m = 1 : Y_1 = Y'_1 = Y_c = 1 \quad (3.32)$$

Acum se pot preciza compozițiile denumite acceptabile, folosind șirul de inegalități:

$$\frac{1}{3} \leq Y_1 < Y < Y'_1 \leq 3 \quad (3.33)$$

Șirul de inegalități transpus din rapoarte molare în procente molare arată că în cel mai bun caz ($\varphi_m \cong 0$), se obțin compoziții și structuri relativ omogene când în copolimer participarea unuia dintre monomeri este cuprinsă între 25 – 75% (procente molare).

În sinteza unor copolimeri industriali se preferă ca unul dintre monomeri să fie introdus în cantități foarte mici (5 – 25%). Astfel de produși au compoziții eterogene și structuri catenare haotice.

Faptul că cea mai omogenă compoziție se obține, într-un caz dat, când $X = X_c$, deci $Y = 1$, $\phi = \phi_m$, se poate demonstra după cum urmează:

$$\phi = \frac{v_{AA} + v_{BB}}{v_{AB} + v_{BA}} = \phi_m, Y = \frac{v_{AA} + v_{BA}}{v_{BB} + v_{AB}} = 1 \text{ și } v_{AB} = v_{BA} \text{ dau succesiv:}$$

$$v_{AA} = \phi_m \cdot v_{AB}, v_{BB} = \phi_m \cdot v_{BA} \text{ și deci } v_{AA} = v_{BB}.$$

Merită atenție cele două cazuri extreme:

- $\phi_m = 0$: $v_{AA} = v_{BB} = 0$, au loc numai reacții de copolimerizare (alternare).
- $\phi_m = 1$: $v_{AA} = v_{AB} = v_{BA} = v_{BB}$, cele patru tipuri de legături sunt probabile în egală măsură.

Revenind asupra curbei 3 din Fig. 3.1 calculată în coordonate y și x (fracții molare) se remarcă următoarele:

- cazul de copolimerizare ales se apropie mult de condițiile cinetice optime pentru metoda descrisă $1 \gg r_1 = 0,01$, $1 > r_2 = 0,36$. În aceste condiții se pot calcula valorile lui $X_c = 6$ și $\phi_m = 0,06$.
- copolimerul admite o compoziție azeotropă calculată cu relația:

$$X = X_{az} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} = 0,646 \text{ deci, } x_{az} = 0,4$$

mult distanțată de compoziția x_c corespunzătoare raportului X_c la care $y = y_c = 0,5$.

- în domeniul compozițiilor cu excese relativ mari de A, curba tinde către un palier, astfel că unor variații mari ale lui x le corespund variații mici pentru y , ceea ce constituie un avantaj serios pentru conducerea procesului în special când temperaturile de fierbere ale celor doi componenți sunt apropiate.

3.4 Exemplu de calcul pentru sistemele binare cu componentă activă practic nevolatilă [43], [47]

Se pot scrie relații destul de exacte care, pentru cazul dat, să permită calculul compozițiilor de reacție în funcție de temperaturile lor de fierbere la presiune constantă. În cazurile simple când componenta activă (B) este practic nevolatilă iar cea mai puțin activă (A) are o temperatură de fierbere situată într-un palier normal, se poate aplica legea ridicării punctului de fierbere la dizolvarea unei substanțe practic nevolatilă într-un solvent volatil, sub forma relației Clausius – Clapeyron:

$$d \ln p = \frac{L_v}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (3.34)$$

Dacă se integrează această relație cu limitele de integrare p_0, p , respectiv T_0, T (p_0 fiind presiunea de vapori a componentei pure înainte de dizolvare la temperatura T_0 , iar p presiunea de vapori după dizolvare, la temperatura T) și se asociază cu legea lui Raoult $p_0 = x \cdot p$, se obține:

$$-\ln x = \frac{L_v}{R} \cdot \frac{T - T_0}{T \cdot T_0} \quad (3.35)$$

Dacă se consideră $T \cdot T_0 \cong T_0^2$, $T - T_0 = \Delta T$ (creșterea punctului de fierbere) și $R \cdot T_0^2 / L_v = K$ relația devine:

$$-\ln x = \frac{\Delta T}{K} \quad \text{sau} \quad x = \exp\left(-\frac{\Delta T}{K}\right) \quad (3.36)$$

Revenind la ecuația diferențială de compoziție în care $\frac{[A]}{[A] + [B]} = x$ iar

$$\frac{[B]}{[A] + [B]} = 1 - x :$$

$$Y = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1 - (1-r_1) \cdot x}{r_2 + (1-r_2) \cdot x} \quad (3.37)$$

după înlocuirea lui x cu expresia (3.36) se obține:

$$Y = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta T}{K}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta T}{K}\right)} \cdot \frac{1 - (1-r_1) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta T}{K}\right)}{r_2 + (1-r_2) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta T}{K}\right)} \quad (3.38)$$

Relația (3.38) poate fi simplificată, dacă pentru rapoarte $\frac{\Delta T}{K} \ll 1$, se neglijează termenii de ordin superior la dezvoltarea în serie a exponențialei:

$$x = 1 - \frac{\Delta T}{K} \quad \text{și} \quad 1 - x = \frac{\Delta T}{K} \quad (3.39)$$

Folosind în ecuația diferențială de compoziție fracții molare în locul rapoartelor, rezultă:

$$y = x \cdot \frac{1 - x \cdot (1-r_1)}{x \cdot [2 \cdot (1-r_2) - 2 \cdot x - (r_1 + r_2) \cdot x] + r_2} \quad (3.40)$$

care, după înlocuirea lui x devine:

$$y = \frac{r_1 \cdot K^2 + (1 - 2 \cdot r_1) \cdot K \cdot \Delta T - (1 - r_1) \cdot (\Delta T)^2}{r_1 \cdot K^2 + 2 \cdot (1 - r_1) \cdot K \cdot \Delta T - [2 - (r_1 + r_2)] \cdot (\Delta T)^2} \quad (3.41)$$

relație care se mai simplifică pentru cazuri particulare ale copolimerizării și pentru valori extreme ale concentrației x .

Devine evident că dacă diferența de temperatură ΔT se menține constantă prin menținerea lui T constant în tot cursul reacției, compoziția copolimerului rezultat va fi unitară. Prin determinări experimentale se poate determina domeniul de valabilitate al relațiilor de mai sus. Pentru stabilirea constantei K se poate proceda fie prin calcul, atunci când se cunoaște L_v , fie determinând valorile ΔT pentru o serie de amestecuri de compoziție cunoscute, reprezentând grafic funcția $\ln x = f(\Delta T)$ și citind din diagramă panta drepte rezultate.