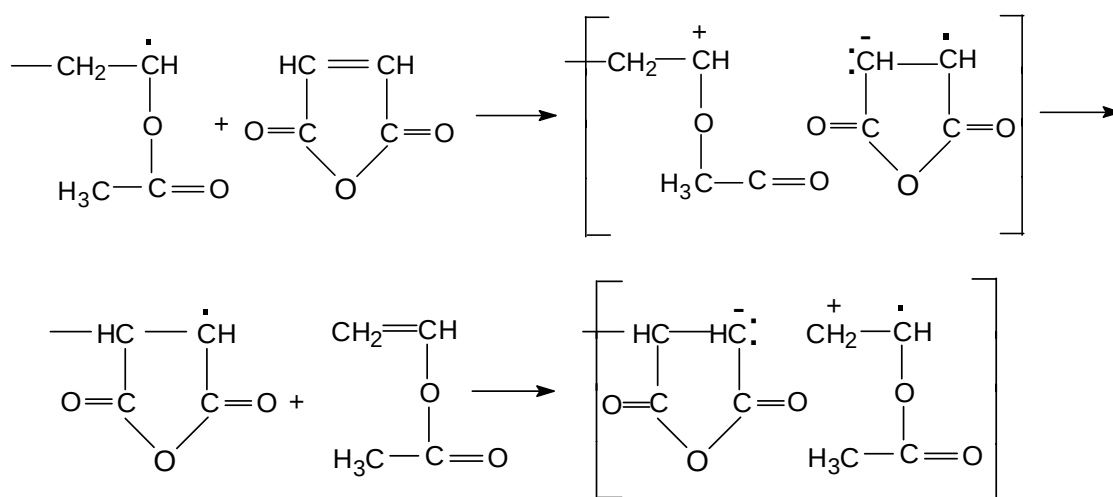


4. SISTEMUL ACETAT DE VINIL – ANHIDRIDĂ MALEICĂ [40 – 45]

Se cunoaște că prin copolimerizarea acetatului de vinil cu anhidrida maleică rezultă copolimeri alternanți 1:1, pe un domeniu larg de compoziții ale amestecului de alimentare. Au fost propuse numeroase mecanisme de reacție pentru interpretarea rezultatelor experimentale.

În cazul sistemului acetat de vinil – anhidridă maleică se poate afirma cu certitudine că legătura dublă carbon – carbon din anhidrida maleică fiind puternic conjugată cu grupele carbonil, care exercită în plus și un efect (-I), este puternic polarizată pozitiv dar, în același timp se pare că într-un radical liber maleic electronul nepereche are mai puține posibilități de conjugare cu sistemul carbonilic decât aveau electronii π din dubla legătură [41].



Stabilizarea mai puțin avansată a radicalului o dată dovedită ar putea duce la explicarea apariției la copolimerizarea cu acetatul de vinil a secvențelor conținând mai multe inele maleice. În acetatul de vinil nu se poate aprecia cu certitudine semnul polarizării deoarece, efectele electromere ale atomului de oxigen sunt opuse ca sens și, în plus, sunt însoțite de efecte inductive de sensuri contrare.

Pentru creșterea catenei copolimerului se poate imagina o schemă de tipul celei propuse de P.D. Bartlett și K. Nozaki [42], adoptate și de alți cercetători pentru sisteme cu selectivitate accentuată.

Părerea generală este că acest tip de polimerizare presupune participarea unui complex de transfer de sarcină între comonomeri. Se acceptă formarea unor complecși

de transfer de sarcină între monomeri cu polarități opuse, ca rezultat al transferului unui electron. Astfel de complecși au o compoziție de 1: 1 în raport cu monomerii. Pornind de la această presupunere, în literatura de specialitate au fost descrise două tipuri de mecanism de reacție:

- homopolimerizarea complexului de transfer de sarcină (schema explică mulțumitor tendința de alternare ridicată dar nu poate explica înlănțuirile de același tip de monomeri)
- un mecanism care presupune participarea simultană a ambilor monomeri liberi și a complexului de transfer de sarcină

Existența unui complex de transfer de sarcină între comonomeri a fost confirmată de analizele RMN



constanta de echilibru fiind definită :

$$K_C = \frac{[C]}{[AM] \cdot [AV]} \quad (4.1)$$

Se constată o variație a vitezei de copolimerizare în funcție de solventul folosit. Solvenții donori de electroni, în special benzenul și acetona, crează un complex de transfer de sarcină cu anhidrida maleică iar copolimerizarea alternantă este controlată de cantitatea de complecși formați. În benzen, interacțiunea cu monomerii acceptori este relativ slabă și prin urmare concentrația complecșilor de monomeri este destul de mare.

Copolimerizarea alternantă poate fi considerată ca având loc datorită complecșilor (de fapt homopolimerizarea complecșilor) în cazul concentrațiilor de complecși relativ înalte [44]. În cazul concentrațiilor relativ scăzute ale complecșilor are loc mecanismul de propagare liberă, fapt sugerat de valoarea redusă a vitezei de copolimerizare, deoarece monomerii complexați sunt mult mai activi decât cei liberi.

Figura următoare ilustrează variația concentrației complecșilor AM / AV în diferiți solvenți, funcție de concentrația anhidridei maleice, exprimată în fracții molare. Se poate observa că, în aceleași condiții, în acetonă concentrația complecșilor este mult mai mică decât în sistemul AM / AV / benzen.

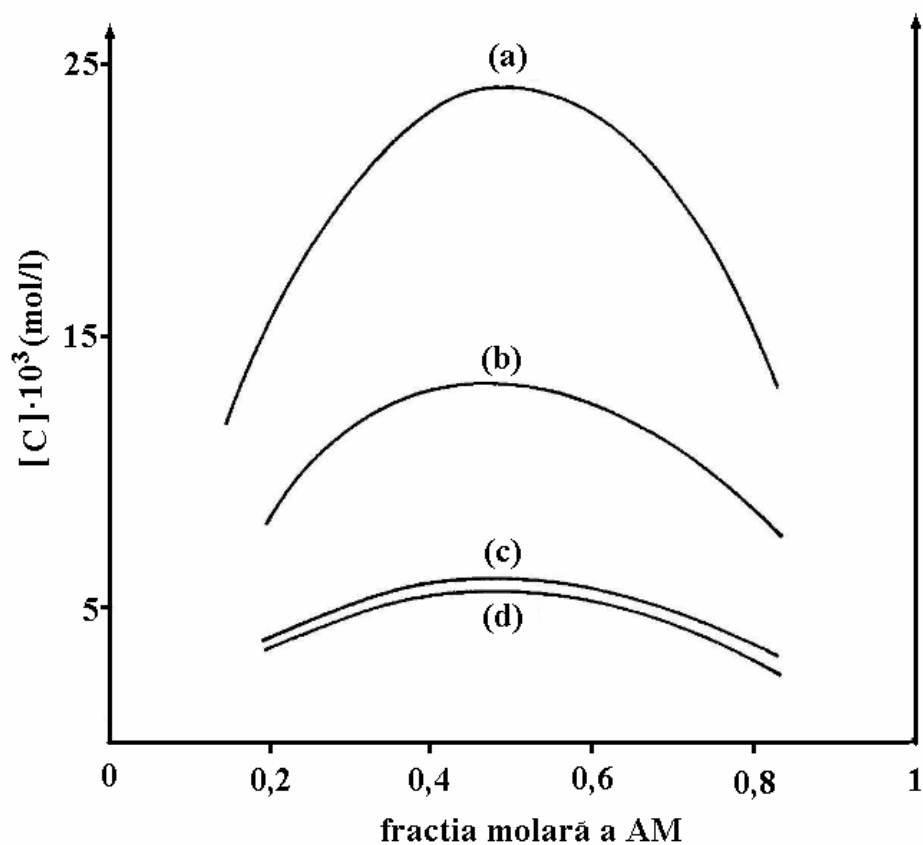


Fig.4.1 Concentrația complexului AM / AV la temperatura de 25°C ; solvent benzen (a) 2 moli/l, (b) 1,5 moli/l, (c) 1 mol/l, solvent acetonă (d) 2 moli/l [40]

Shantarovich și colab. [43] au propus un mecanism în care copolimerul alternant este obținut prin homopolimerizarea complexului de transfer de sarcină. Conform acestui mecanism viteza de copolimerizare ar trebui să prezinte un maxim la un raport molar de 1:1 al monomerilor în amestecul de alimentare, lucru care nu a fost confirmat de rezultatele experimentale.

S-a observat experimental că viteza inițială de copolimerizare este mai mare în cazul unei concentrații mai ridicate a acetatului de vinil în amestecul inițial de monomeri. Acest maxim depinde de concentrația totală de comonomeri. În cazul copolimerizărilor efectuate la temperaturi mai mari (70°C) viteza de copolimerizare nu mai prezintă un maxim ci crește aproximativ liniar cu creșterea conținutului de acetat de vinil din amestecul de monomeri. Viteza de copolimerizare variază în funcție de solventul utilizat, fiind mai mare în solvenți în care interacțiunea cu monomerii acceptori este relativ slabă (benzen).

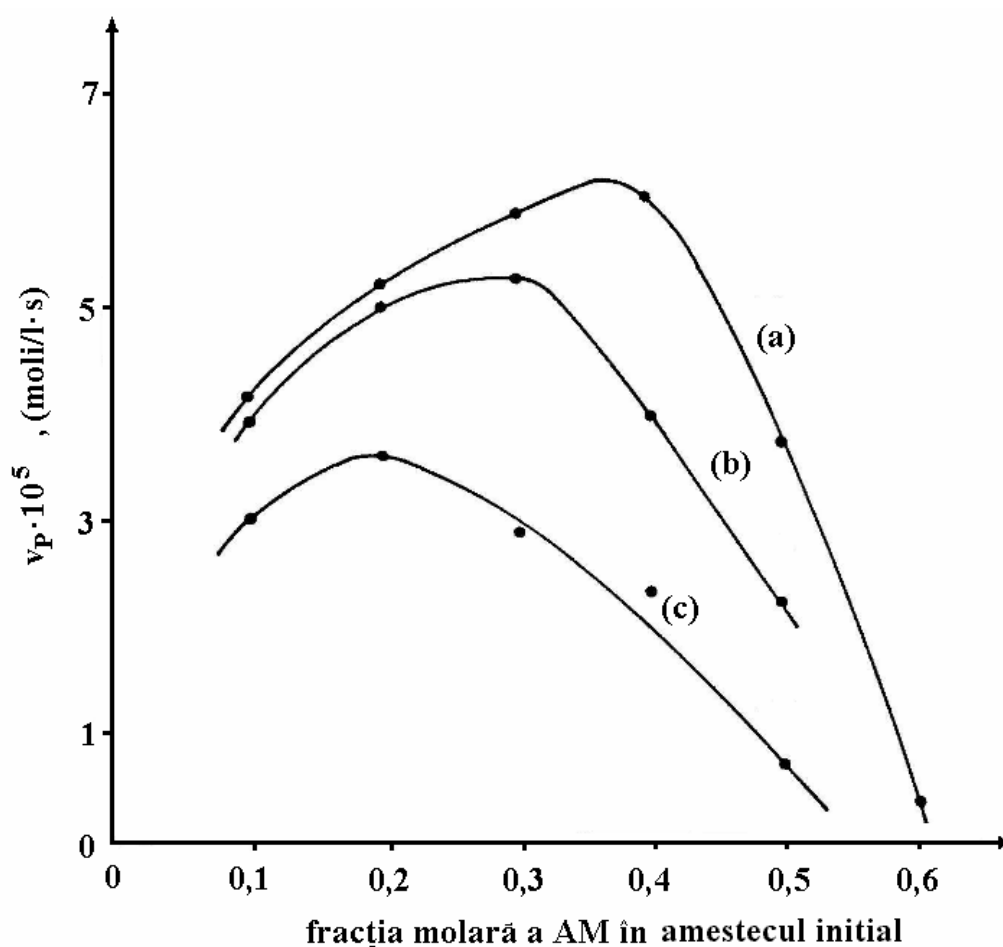


Fig. 4.2 Viteza de polimerizare ca funcție de concentrația anhidridei maleice în amestecul de reacție inițial. Concentrația de inițiator (AIBN) 0,005 mol/l, temperatura 60°C, solvent benzen, (a) [AV] + [AM] = 2 mol/l, (b), [AV] + [AM] = 1,5 mol/l, (c) [AV] + [AM] = 1 mol/l [40]

Faptul că viteza copolimerizării radicalice alternante nu prezintă un maxim la raporturi molare 1:1 a fost semnalat și pentru alți copolimeri ai anhidridei maleice de către Tsuchida și colab. [44] (stiren – anhidridă maleică) și Shirota și colab. [45] pentru sistemele n-vinil carbazol – fumaronitril și n-vinil carbazol – dietilfumarat.

Aceste două grupuri de cercetători au propus fiecare câte un mecanism care să ilustreze acest tip de copolimerizare:

	Tsuchida și colab.[44]	Shirota și colab.[45]
Inițiere	$I \xrightarrow{k_d} 2R \bullet$ $R \bullet + C \xrightarrow{k_i} M_2 \bullet$	$I \xrightarrow{k_d} 2R \bullet$ $R \bullet + M_1 \xrightarrow{k_i} M_1 \bullet$ $R \bullet + M_2 \xrightarrow{k_{i2}} M_2 \bullet$ $R \bullet + C \xrightarrow{k_{iC1}} M_1 \bullet$ $R \bullet + C \xrightarrow{k_{iC2}} M_2 \bullet$
Propagare	$M_2 \bullet + C \xrightarrow{k_{2C}} M_2 \bullet$ $M_2 \bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1 \bullet$ $M_1 \bullet + C \xrightarrow{k_{1C2}} M_2 \bullet + M_1$	$M_1 \bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2 \bullet$ $M_2 \bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1 \bullet$ $M_1 \bullet + C \xrightarrow{k_{1C}} M_1 \bullet$ $M_2 \bullet + C \xrightarrow{k_{2C}} M_2 \bullet$
Terminare	$M_1 \bullet + M_1 \bullet \xrightarrow{k_{t11}} P$ $M_1 \bullet + M_2 \bullet \xrightarrow{k_{t12}} P$ $M_2 \bullet + M_2 \bullet \xrightarrow{k_{t22}} P$	$M_1 \bullet + M_1 \bullet \xrightarrow{k_{t11}} P$ $M_1 \bullet + M_2 \bullet \xrightarrow{k_{t12}} P$ $M_2 \bullet + M_2 \bullet \xrightarrow{k_{t22}} P$

În cazul sistemului acetat de vinil – anhidridă maleică M_1 și M_2 reprezintă monomerii iar C complexul de transfer de sarcină între cei doi monomeri, $M_1 \bullet$ și $M_2 \bullet$ sunt lanțurile radicalice terminate cu acetat de vinil, respectiv anhidridă maleică. Se cunoaște că anhidrida maleică poate să homopolimerizeze printr-un proces radicalic dar, în condițiile clasice de copolimerizare nu s-a obținut nici un homopolimer de AM. Se pare că radicalul de AM este mult mai stabil decât cel al AV. Astfel concentrația de radicali de AV ar trebui să fie mai mică decât concentrația radicalilor AM și reacția de terminare ar trebui să apară în special între doi radicali AM, deci pot apare și secvențe AM - AM.

Viteza globală de copolimerizare este :

$$v_P = -\frac{1}{2} \frac{d ([M_1] + [M_2])}{d t} \quad (4.2)$$

Luând în considerare mecanismul propus de Shirota și colab. se pot defini două cazuri extreme:

- Primul, când concentrația complexului de transfer de sarcină, este foarte scăzută și, prin urmare reacțiile sale pot fi neglijate.
- Pe de altă parte, când concentrația complexului de transfer de sarcină este relativ mare și reactivitatea lui ridicată, atunci contribuția monomerilor liberi poate fi neglijată.

Aplicând ipoteza stării staționare în aceste două cazuri se obține:

$$v_P = \frac{k_{21} \cdot v_i^{1/2}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [M_1] \quad (4.3)$$

pentru concentrații reduse ale complexelor

$$v_P = \frac{k_{2C} \cdot v_i^{1/2} \cdot K_C}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [M_1] \cdot [M_2] \quad (4.4)$$

pentru concentrații mari de complexe.

În relațiile de mai sus v_i este viteza de inițiere.

În cazul intermediar, când monomerii și complexul de tranfer de sarcină sunt în competiție în diferite trepte ale copolimerizării, viteza de copolimerizare poate fi considerată ca o sumă a acestor contribuții:

$$v_P = \frac{k_{21} \cdot v_i^{1/2}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [M_1] + \frac{k_{2C} \cdot v_i^{1/2} \cdot K_C}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [M_1] \cdot [M_2] \quad (4.5)$$

Dacă considerăm $[M_1] + [M_2] = M$ și x_2 fracția molară a lui M_2 se poate scrie:

$$[M_1] = (1 - x_2) \cdot [M]$$

și

$$[M_2] = x_2 \cdot [M].$$

În acest fel viteza de copolimerizare devine:

$$v_P = (1 - x_2) \cdot [M] \cdot \left(\frac{k_{21} \cdot v_i^{1/2}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} + \frac{k_{2C} \cdot v_i^{1/2} \cdot K_C}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot x_2 \cdot [M] \right) \quad (4.6)$$

Maximul vitezei de copolimerizare poate fi obținut pentru

$$x_{2\max} = \frac{1}{2} - \frac{\frac{k_{21} \cdot v_i^{1/2}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}}}{2 \cdot \frac{k_{2C} \cdot v_i^{1/2} \cdot K_C}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}}} \cdot \frac{1}{[M]} = \frac{1}{2} - \frac{k_{21}}{2 \cdot k_{2C} \cdot K_C} \cdot \frac{1}{[M]} \quad (4.7)$$

Ar trebui să existe o relație liniară între fracția molară a monomerului M_2 în amestecul de reacție inițial și inversul concentrației totale de monomeri. În cazul

copolimerizării în benzen, concentrația complexului de transfer de sarcină este relativ mare și se poate utiliza relația propusă pentru acest caz (4.4).

Pornind de la aceste ipoteze, poate fi explicată ambalarea procesului de copolimerizare la apariția zonelor stagnante, în cazul unei amestecări necorespunzătoare, prin prezența, în aceste zone, a unei concentrații mai mari de complecși sau de monomeri.

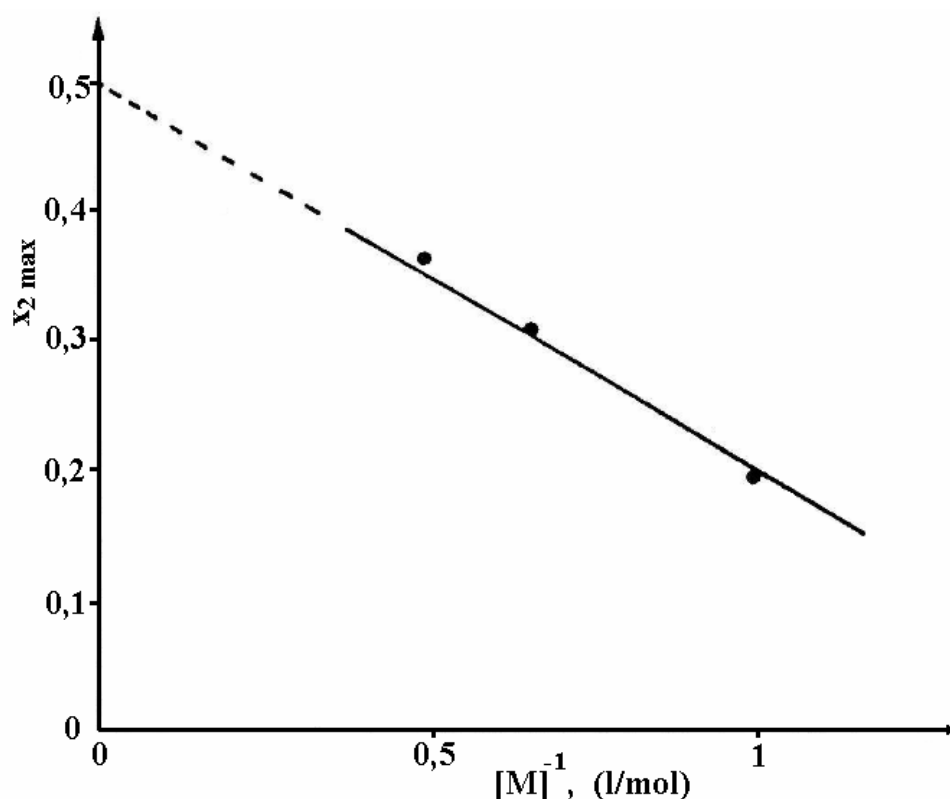


Fig 4.3 Relația dintre fracția molară a monomerului M_2 în amestecul inițial și inversul concentrației totale de comonomeri; solvent benzen, inițiator [AIBN] $5 \cdot 10^{-3}$ moli/l, temperatura 60 °C [40]

Pentru cazul mecanismului propus de Tsuchida, făcând aceleași notații ca mai sus, se obține pentru viteza de copolimerizare:

$$v_P = (1 - x_2) \cdot [M] \cdot \left(\frac{v_i^{1/2} \cdot k_{21}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} + \frac{v_i^{1/2} \cdot k_{2C \cdot k}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot x_2 \cdot [M] \right) \quad (4.8)$$

Având în vedere că forma matematică a relației rezultate este aceeași ca a ecuației lui Shirota, se pot trage aceleași concluzii ca și în cazul modelului anterior.

Din punct de vedere cinetic este greu de ales între aceste două mecanisme care conduc la aceeași ecuație pentru viteza de copolimerizare, dar diferă esențial prin rolul pe care îl atribuie complexului de transfer de sarcină în reacțiile de propagare. Pentru Shirota complexul se comportă ca un monomer care homopolimerizează. Pentru Tsuchida, atunci când adiția complexului se face la un radical terminat cu acetat de vinil, o moleculă de monomer acetat de vinil este eliberată.

Cunoașterea certă a structurii complexului de transfer între monomeri ar fi deosebit de interesantă pentru a putea prevedea gradul său de reactivitate dar, din cauza imposibilității izolării sale, acest lucru este destul de dificil.