

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

Munteanu Dan

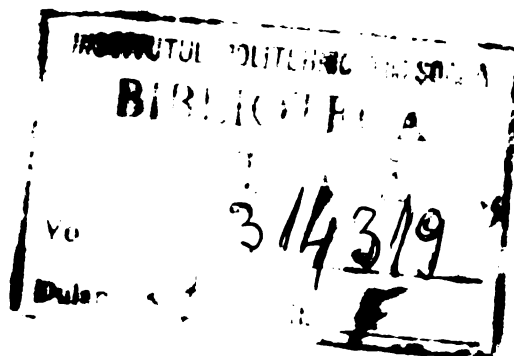
"COPOLIMERI GREFATI AI POLI(ETILENEI) CU
ACETAT DE VINIL

Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific
Prof.Dr.doc.Nanu Ioan

Timișoara
1976



C U P R I N S

1. INTRODUCERE	1
2. METODE DE SINTEZA A COPOLIMERILOR GREFATI AI POLI(OLEFINELOR)	2
2.1. Atacul radicalic al macromoleculei	3
2.2. Hidroperoxidarea	5
2.3. Grefarea prin iradiere	6
2.4. Grefarea fotochimică	17
2.5. Grefarea în topitură	18
2.6. Alte metode de grefare	24
3. STADIUL ACTUAL IN DOMENIUL COPOLIMERILOR GREFATI AI POLI(OLEFINELOR)	26
4. SCOPUL LUCRARIII SI PROGRAMUL DE CERCETARE	29

P A R T E A E X P E R I M E N T A L A =====

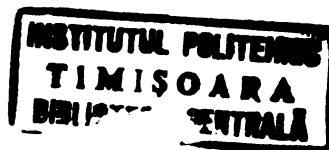
A. SINTEZA COPOLIMERILOR GREFATI.

5. APARATURA SI MOD DE LUCRU	31
5.1. Extruderul cu două șnecuri și linia de granulare	31
5.1.1. Cilindrul și șnecurile extruderului ca reactor de grefare	33
5.1.2. Dispozitivul de dozare cu două șnecuri	37
5.1.3. Pompa dozatoare de injecție	38
5.1.4. Linia de granulare	39
5.2. Modul de lucru	39
5.5. Reglarea, măsurarea și calcularea parametrilor ce determină reacția de grefare	40
6. MATERII PRIME	43
6.1. Poli(etilena) de înaltă presiune	43
6.2. Acetatul de vinil	44
6.3. Inițiatorii	44
7. STUDIUL FACTORILOR CE INFLUENȚEAZA GREFAREA ACETATULUI DE VINIL PE POLI(ETILENA)	46
7.1. Temperatura de reacție	46
7.2. Timpul de înjumătățire a inițiatorului	52
7.3. Timpul de reacție	56
7.4. Tipul și concentrația inițiatorului	61

7.5. Concentrația acetatului de vinil în amestecul de reacție	70
7.6. Tipul și concentrația inhibitorului	74
7.7. Tipul poli(etilenei) de înaltă presiune	78
7.8. Modul de introducere a inițiatorului	81
7.9. Corelarea factorilor ce influențează grefarea acetatului de vinil pe poli(etilenă)	85
7.10. Propunerea unui mecanism de reacție	88

B. CARACTERIZAREA PRODUSELOR SINTETIZATE

8. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ	93
8.1. Determinarea compoziției	94
8.1.1. Separarea copolimerului grefat de homopolimer	95
8.1.2. Analiza chimică	98
8.1.3. Spectroscopia în infraroșu	102
8.2. Studiul structurii prin spectroscopie în infraroșu	105
8.3. Determinarea structurii morfologice și supramoleculare	117
8.3.1. Difracția razelor X la unghiuri mari	117
8.3.2. Analiza termică diferențială	124
8.4. Determinarea distribuției maselor moleculare	127
8.5. Determinarea stabilității termice	134
8.5.1. Analiza termogravimetrică	134
8.5.2. Piroliza cromatografică	146
9. CORELAȚIA STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI	148
9.1. Proprietăți fundamentale	148
9.2. Proprietăți de utilizare	156
9.3. Proprietăți reologice	160
9.4. Compatibilitate	163



C. DETERMINAREA DOMENIILOR DE UTILIZARE INDUSTRIALE A PRODUSELOR SINTETIZATE

10. TIPURI DE SISTEME GREFATE SI DOMENIILE LOR DE UTILIZARE	166
10.1. Adezivi "hot-melt"	167
10.2. Materiale hidroizolante bituminoase	169
10.3. Injecție	173
10.4. Extrudere tuburi	178
10.5. Suflare corpuri cave	180
11. PROCEDEE INDUSTRIALE DE SINTEZA A SISTEMELOR GREFATE	181
12. CONCLUZII	183
13. BIBLIOGRAFIE	186

1. I N T R O D U C E R E

În dezvoltarea chimiei macromoleculare, o descoperire inițială, realizată fie în urma unor cercetări sistematice fie uneori în mod întâmplător, a fost foarte rapid exploatată și finalizată printr-o utilizare industrială a produsului respectiv. Principalul motiv este faptul că proprietățile unui homopolimer sau ale unui copolimer statistic sînt de cele mai multe ori unice și din această cauză utilizarea lor industrială este evidentă încă de la început.

Exact fenomenul invers s-a întîmplat în cazul bloccopolimerilor și copolimerilor grefați, cu toate că metodele de sinteză a ambelor tipuri de macromolecule au fost cunoscute de mai mulți ani. Este decepționant faptul că, în ciuda eforturilor considerabile depuse pentru descoperirea aplicațiilor practice ale bloccopolimerilor și copolimerilor grefați, doar cîteva materiale au fost dezvoltate pînă la stadiul unei producții de masă. Dintre acestea, pe primul loc se situează bloccopolimerii, în timp ce ponderea copolimerilor grefați este mult mai redusă.

Dacă totuși în domeniul general al copolimerilor grefați cîteva clase au reușit să ajungă la nivelul unei producții industriale : terpolimerii ABS ; unele tipuri de poli(stiren) antișoc ; copolimeri grefați ai cauciucului natural și celulozei, în domeniul particular al copolimerilor grefați ai poli(olefinelor), pînă în prezent se cunoaște un singur exemplu: greșirea clorurii de vinil pe copolimerii etilenei cu acetat de vinil.

De aceea, prin tratarea cazului particular al greșirii acetatului de vinil pe poli(etilena) de înaltă presiune, prezenta lucrare își propune elaborarea unei metode de sinteză a copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) capabilă, să asigure o dezvoltare industrială a acestora, precum și o caracterizare cît mai completă a produselor sintetizate, în vederea stabilirii domeniilor de utilizare.

.//.

2. METODE DE SINTEZA A COPOLIMERILOR GREFAȚI AI POLI(OLEFINELOR).

Ampluarea cercetărilor efectuate asupra copolimerilor grefați, este dezvăluită de existența citorva monografii consacrate acestui domeniu /1-5/. Un volum informațional mai redus este oferit de alte monografii în care prezentarea copolimerilor grefați este cuprinsă doar în cadrul unui capitol /6-9/, sau de unele lucrări de recenzie a literaturii /10-13/. Toate acestea nu oferă însă o sistematizare a literaturii referitoare la copolimerii grefați ai poli(olefinelor). În majoritatea cazurilor ele tratează copolimerii grefați împreună cu bloccopolimerii, astfel că ponderea lucrărilor recenzate din domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) este redusă.

Studiul efectuat asupra literaturii existente pentru copolimerii grefați ai poli(olefinelor) a relevat existența unui mare număr de publicații : pînă la începutul anului 1976 s-au recenzat circa 700 lucrări și 800 patente.

Majoritatea acestora se referă la metodele de sinteză. Deoarece o prezentare exhaustivă ar avea proporțiile unei monografii, a fost necesară o sistematizare riguroasă a materialului existent. În acest scop se vor prezenta doar principalele metode de sinteză, menționîndu-se că în cadrul fiecărei metode există un mare număr de variante, cuprinse în special în literatura de patente. De aceea accentul va fi pus pe prezentarea lucrărilor, acestea avînd și avantajul de a conține mult mai multe date teoretice. Au fost selectate lucrările cele mai reprezentative, insistîndu-se asupra celor ce aparțin unor autori ce au elaborat sau au utilizat preferențial anumite tehnici de lucru. Deoarece ponderea cea mai mare o constituie lucrările ce tratează grefarea poli(olefinelor) de bază : poli(etilena) și poli(propilena), ele au fost prezentate preferențial.

Criteriul de sistematizare a metodelor de sinteză a copolimerilor grefați ai poli(olefinelor), lă constituit modul de inițiere a reacției de grefare.

2.1. Atacul radicalic al macromoleculii.

Intr-un sistem ce conține poli(olefina), monomerul și un inițiator radicalic, sub acțiunea temperaturii se observă formarea unui copolimer grefat. Descompunerea termică a inițiatorului generează radicali liberi care, extrag atomi de H din catena poli(olefinei), creînd astfel pozițiile active pe care se grefează monomerul. Aceiași radicali inițiază și homopolimerizarea monomerului, astfel că formarea copolimerului grefat este însoțită întotdeauna de apariția homopolimerului. Pe de altă parte, catenele în creștere ale monomerului, participă la o reacție de transfer de lanț, extrăgînd de asemenea atomi de H din catena poli(olefinei) și formînd pozițiile active pe care se grefează ulterior monomerul.

Rezultă că inițierea grefării se realizează prin macro-radicalii poli(olefinici) formați atît prin atacul radicalilor liberi rezultați din descompunerea inițiatorului, cît și prin reacțiile de transfer de lanț. Competiția dintre cele două tipuri de reacții depinde atît de sistemul, cît și de condițiile de grefare.

Monografia lui Burlant și Hoffman /1/ și a lui Ceresa /2/ alocă un spațiu important recenziei lucrărilor ce utilizează această metodă, precizînd că în foarte puține cazuri se prezintă mecanisme de reacție complet elucidate. Metoda de grefare este simplă și a fost aplicată sub forma mai multor tehnici : grefarea în soluție, suspensie, emulsie și pe filme.

Grefarea în soluție presupune efectuarea reacției în mediu omogen, într-un solvent în care se dizolvă la o anumită temperatură poli(olefina), monomerul și inițiatorul radicalic. Pentru evitarea reacțiilor de reticulare, concentrația poli(olefinei) în solvent este mică (1-5%). S-a grefat astfel anhidridă maleică pe poli(etilenă) /14,15/ și poli(etilenă-co-acetat de vinil) /16/; acid acrilic /17/ și acrilat de metil /18/ pe poli(propilenă) ; N-vinilcarbazol /19/ și acrilonitril /20/ pe poli(etilenă) .

In aceste lucrări se studiază factorii care influențează reacția de grefare : temperatura și timpul de grefare, concentrația monomerului și poli(olefinei) în solvent, tipul solventului, tipul și concentrația inițiatorului, raportul polimer : monomer . Dintre acești factori se remarcă în special temperatura de grefare, mărirea acesteia ducînd la creșterea rolului transferului de lanț, deoarece energia de activare a reacției de transfer este mai mare ca cea a reacției de propagare. Se subliniază rolul

important al reacțiilor de transfer de lanț /14,16,18/, precum și cel al reacțiilor de terminare /15,18/. Randamente de grefare mărite se obțin la poli(olefinele) ce posedă în catenă atomi de C terțiar, la care se produce în mod preferențial atacul radicalic /16,18/. Formarea homopolimerului este mult mai redusă în cazul grefării anhidridei maleice /14-16/ și N-vinilcarbazolului /19/, monomeri ce homopolimerizează foarte greu prin inițiere radicalică.

Grefarea în suspensie sau emulsie apoasă a fost utilizată în special pentru poli(etilenă-co-propilenă) /21-27/. Natta, Severini și Pogoraro, grefează clorura de vinil în suspensia /21-23/, și acidul acrilic în emulsia /24-25/ copolimerului C_2C_3 . Inițierea se realizează cu peroxid de benzoil la 70-80°C. Factorii care influențează reacția de grefare, sînt studiați în mod analog cu cei studiați la grefarea în soluție. Grefarea stirenului pe poli(etilenă) sau poli(etilenă-co-acetat de vinil), în dispersie apoasă la 80-90°C, se produce în grenulele polimerului gonflat de către monomer /28/.

Grefarea pe filme se produce în mediu heterogen. Filmul se imersează în monomerul sau într-o soluție a acestuia, ce conține dizolvat un inițiator peroxidic. În acest mod s-a grefat anhidridă maleică /29-31/ și metacrilat de metil /32/ pe filme de poli(etilenă) și stiren pe filme de poli(propilenă) /33/.

Literatura de patente ce revendică obținerea diferitelor tipuri de copolimeri grefați prin grefarea în soluție, emulsie sau suspensie este extrem de bogată, prezentarea ei depășind cadrul acestei expuneri. Se menționează însă, existența unei serii de patente japoneze ce revendică diferite procedee de grefare în emulsie sau suspensie a clorurii de vinil pe poli(etilenă-co-acetat de vinil), precum și utilizările copolimerilor grefați respectivi. Datorită numărului mare de patente (circa 150), se citează doar cele mai reprezentative pentru grefarea în emulsie /34-40/ și suspensie /41-48/. Pe baza proprietăților pe care le posedă, acești copolimeri grefați au găsit utilizări în diferite domenii (îmbunătățirea rezistenței la impact a PVC, compoziții expandabile și ignifuge, înlocuitor de piele, ajungînd chiar la o dezvoltare comercială /49/.

.../

2.2. Hidroperoxidarea.

Metoda presupune introducerea în poziții statistice, dealungul catenei poli(olefinei), a grupărilor hidroperoxidice, obținându-se astfel un inițiator macromolecular multifuncțional. Prin activarea termică sau redox a grupelor hidroperoxidice, se creează pozițiile active la care se poate greșa un monomer adecvat.

Cea mai simplă metodă de hidroperoxidare o constituie oxidarea directă a poli(olefinei). Deoarece abilitatea de a forma peroxizi macromoleculari depinde în mare măsură de structura macromoleculi, câte de înțeles de ce majoritatea lucrărilor ce utilizează această metodă se referă la greșarea poli(propilenei). Existența atomilor labili de H legați de atomii de C terțiari, favorizează formarea grupelor hidroperoxidice.

Natta și colaboratorii /50,51/ expun poli(α -olefine) într-un curent de aer sau oxigen, la 70-80°C. În aceste condiții, hidroperoxidarea polimerilor izotactici se produce doar la suprafața cristalitelor sau în regiunile amorfe, fără a se înregistra o degradare substanțială a suportului de greșare. Greșarea stirenului, acrilatului sau metacrilatului de metil și a clorurii de vinil este inițiată de radicalii formați prin descompunerea termică a grupelor hidroperoxidice. Același mecanism de inițiere se întâlnește și la greșarea acetatului de vinil și 2-vinil-piridinei /52,53/, stirenului și metacrilatului de metil /54,55/ pe poli(propilena) peroxidată într-un curent de aer.

Mecanismul redox de creare a pozițiilor active, este utilizat pentru greșarea stirenului și acrilonitrilului /56-58/, acidului acrilic /59/ pe poli(propilena) oxidată. Se utilizează diferite sisteme redox, în general pe bază de ioni ferosi /57-59/. Principalul avantaj al metodei redox îl constituie eliminarea practic totală a formării homopolimerului /58/. Poli(propilena) supusă curentului de aer sau oxigen poate fi în stare solidă, sub formă de pulbere /56/ sau filme /59/. Pentru a se obține o hidroperoxidare mai omogenă filmele se gonflează într-un solvent ce conține un inițiator radicalic /50,54,55/. Peroxidarea poli(propilenei) poate fi efectuată și cu apă oxigenată, greșarea diferiților monomeri efectuându-se fie în fază lichidă, fie în fază de vapori (sub presiune) /60/.

Pentru formarea grupelor hidroperoxidice, poli(olefine) poate fi supusă și acțiunii ozonului. De această dată, se obțin rezultate și în cazul poli(etilenei), care a fost astfel greșată

cu acid acrilic /61/ sau acrilonitril /62/. Literatura de patente descrie grefarea diferiților monomeri pe poli(etilena) activată prin ozonizare : clorură de vinil /63,64/, acrilonitril /64-67/, acrilamidă /68/, metacrilat de metil /69/.

2.3. Grefarea prin iradiere.

Majoritatea lucrărilor de sinteză a copolimerilor grefați utilizează grefarea inițiată prin iradiere. Prin iradierea unui polimer cu o radiație electromagnetică (de exemplu radiațiile γ produse de ^{60}Co), datorită efectului de difuzie Compton iau naștere radicali liberi care pot fi utilizați pentru inițierea grefării. Dacă iradierea polimerului se realizează în aer, în polimerul iradiat se formează peroxizi și hidroperoxizi. Dacă polimerul este cristalin, iar iradierea este efectuată la temperatură joasă, în absența aerului, radicalii liberi formați sînt "înghețați" și "captați" în polimer ("trapped radicals") rămînd activi un timp considerabil. În ambele cazuri radicalii (mai corect macroradicalii) pot fi utilizați pentru inițierea grefării, existînd mai multe variante ce vor fi expuse ulterior.

În domeniul sintezelor inițiate prin iradiere, principalul aport a fost adus de Chapiro, monografia sa /6/ ocupîndu-se în special de grefarea pe poli(etilenă) și poli(propilenă).

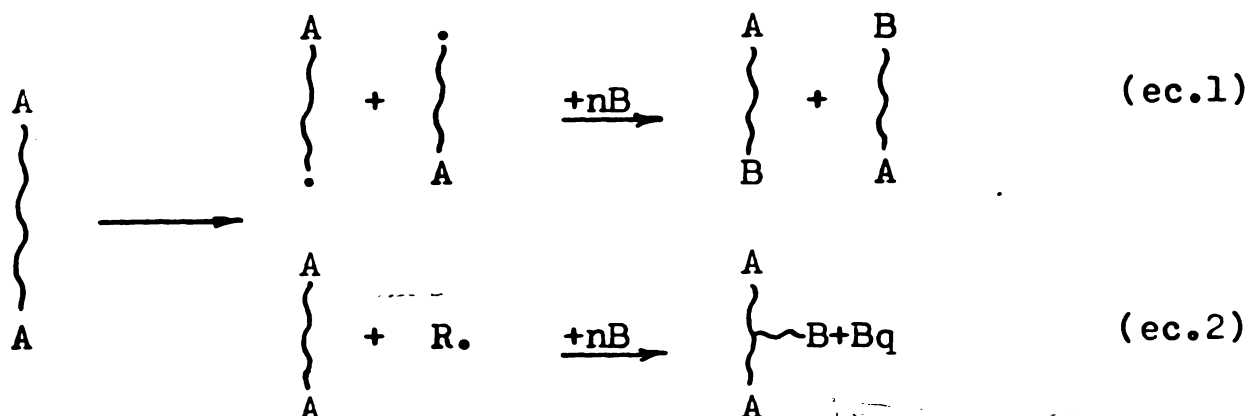
În tehnicile de grefare prin iradiere, în majoritatea cazurilor poli(olefina) se găsește în stare solidă și de cele mai multe ori sub formă de filme sau fibre.

2.3.1. Grefarea prin iradiere directă.

În forma sa cea mai simplă, metoda grefării directe presupune iradierea simultană a poli(olefinei) și monomerului, în absența oxigenului. În majoritatea cazurilor poli(olefina) se găsește sub formă de filme sau fibre, imersate într-un monomer lichid.

Deoarece radiațiile ionizante sînt neselective, trebuie ținut cont nu numai de efectul lor asupra poli(olefinei), ci și de cel asupra monomerului, solventului sau a oricărei substanțe prezente în sistem. Sensibilitatea la radiații a unui substrat este măsurată prin valoarea G : numărul de radicali liberi formați per 100 eV energie absorbită de un gram substrat iradiat. Cu cît diferența dintre G polimer și G monomer este mai mare randamentul de grefare va crește /70/.

Funcție de tipul polimerului, prin iradiere, catena acestuia se poate scinda sau reticula. În prezența unui monomer, în primul caz macroradicalii rezultați formează cu predilecție un bloc copolimer, iar în al doilea caz un copolimer grefat.



Deoarece în catena poli(olefinelor) fiecare atom de C poartă cel puțin un atom de H, ele aparțin cazului secund, astfel că prin iradierea în prezența unui monomer formează structuri grefate /6,71/. Numărul de catene laterale grefate formate per 100 eV energie absorbită de un gram polimer iradiat, coincide satisfăcător cu valoarea G a formării radicalilor în polimerul iradiat, ceea ce demonstrează că grefarea monomerilor este inițiată de macroradicalii formați în polimer prin iradiere /72/.

În metoda iradierii directe se formează întotdeauna o anumită cantitate de homopolimer, atât din cauza efectului iradierii asupra monomerului, cât și datorită mecanismului după care decurge reacția de grefare (ec.2). Această metodă este cea mai eficientă tehnică de grefare prin iradiere, deoarece ea presupune utilizarea rapidă a macroradicalilor suport de grefare, care sînt accesibili monomerului (aflat în contact direct cu polimerul) de îndată ce s-au format.

Deoarece inițierea reacției de grefare este efectuată prin iradiere, doza de iradiere și intensitatea radiației sînt factori importanți, influența lor asupra cineticii reacției de grefare fiind studiată detaliat într-o serie de lucrări /73-75/. În general randamentul de grefare crește cu creșterea dozei de iradiere. Doza de iradiere determină frecvența de grefare iar intensitatea radiației determină lungimea catenelor grefate.

Deoarece monomerul trebuie să ajungă la pozițiile active create în poli(olefină) prin iradiere, difuzia sa constituie de asemenea un factor important. Deși viteza de grefare este direct proporțională cu intensitatea radiației, în unele cazuri di-

fuzia monomerului este prea lentă și nu poate satisface viteza creșterii de inițiere din poli(olefină). Efectul difuziei monomerului poate fi observat prin determinarea influenței pe care o are grosimea filmului de poli(olefină), sistemul cel mai studiat fiind cel al grefării stirenului pe poli(etilenă). Ballantine și colaboratorii /76-78/ constată că la temperatura camerei, viteza de grefare este mult mai mare la filmele groase decât la cele subțiri. Hoffman /73/ constată un efect similar pentru temperaturi de grefare mai mari (40°C), o tendință opusă la temperaturi mai mici (10°C) și nici un efect al grosimii filmului la temperatura de 70°C . Aparentele contradicții pot fi explicate luând în considerare deosebirile existente între gradul de cristalinitate al filmelor de poli(etilenă) utilizate de diferiți autori. Aceasta constituie o bună dovadă că stirenul se dizolvă și reacționează primar în regiunile amorfe ale poli(etilenei), astfel că probe având grade de cristalinitate diferite vor da în aceleași condiții, viteze de grefare diferite /74,79,80/.

Silverman /79/ precizează că anomaliile semnalate provin și din faptul că, mulți autori calculează viteza de grefare pe baza creșterii în greutate a filmelor, iar cea mai mare parte din această creștere este cauzată de poli(stirenul) homopolimer înglobat, care nu poate fi extras chiar în cazul unei extracții prelungite. Același aspect este tratat și în lucrările lui Machi /81,82/. Efectul difuziei monomerului este tratat și la alte sisteme de grefare : poli(etilenă-g-acid acrilic) /83/, poli(etilenă-g-esteri metacrilici) /84/.

La unele sisteme de grefare s-a observat un efect autocatalitic. Sistemul cel mai studiat este tot cel al grefării stirenului pe poli(etilenă) /73,85-92/, majoritatea lucrărilor aparținând lui Odian /85-89/. Utilizând în locul stirenului o soluție a acestuia în metanol, se constată un efect de accelerare a reacției de grefare. Principala explicație poate fi furnizată de efectul de gel (efectul Trommsdorff). Deoarece metanolul este un precipitant al poli(stirenului), în prezența sa, datorită lipsei de mobilitate a catenelor grefate în creștere, viteza reacțiilor de terminare scade, astfel că viteza globală a reacției de grefare crește, deoarece viteza reacției de inițiere nu este afectată. De asemenea, prin efectul de gonflare pe care metanolul îl exercită asupra poli(etilenei), se activează îndreptarea preferențială a stirenului spre pozițiile active create prin iradiere în filmul de poli(etilenă) /90/.

Aceleași date sînt constatate de Odian /87,89/ și în

cazul altor sisteme de grefare. Kabanov le semnaleză la grefa - rea metacrilatului de glicidil, dizolvat în diferiți solvenți, pe filme de poli(etilenă) /93-96/.

Efectul temperaturii asupra cineticii de grefare este complex, fiind studiat de o serie de autori pentru diferite sisteme de grefare /73,75/. Prin creșterea temperaturii, se mărește viteza de difuzie a monomerului, dar cresc și vitezele reacțiilor de transfer și terminare a catenelor grefate în creștere, ceea ce micșorează influența efectului de gel. Modificarea temperaturii poate avea ca urmare schimbarea solubilității și mobilității macro-radicalilor.

În unele cazuri grefarea continuă și după ce s-a oprit iradierea sistemului. Acest postefect de grefare este cauzat probabil de catenele în creștere "închise" ("occludet") în matricea poli(olefinei), care sînt prezente și după oprirea iradierii astfel că permit grefarea unor noi cantități de monomer /74,97/.

Deoarece în metoda grefării prin iradiere directă se formează întotdeauna o anumită cantitate de homopolimer, contaminarea copolimerului grefat cu homopolimerul poate fi destul de inconvenabilă, fiindcă foarte mulți polimeri sînt incompatibili și datorită unor tendințe segregative de separare a fazelor, produsul reacției de grefare poate să aibă proprietăți fizice, optice, electrice scăzute. De aceea a apărut tendința de reducere a cantității de homopolimer format în cursul reacției de grefare. În acest scop, problema de bază este asigurarea unui adevărat contact molecular între monomer și poli(olefină). Chiar dacă acesta este inițial stabilit, el trebuie menținut și în cursul iradierii, în timpul conversiei monomerului /97/. O altă cale o constituie menținerea în timpul iradierii, a unei temperaturi suficient de reduse pentru ca monomerul de grefat să nu poată homopolimeriza /98/.

Tehnica cea mai eficientă o constituie însă grefarea în fază de vapori. Poli(olefina) sub formă de filme sau fibre, este suspendată într-o fiolă la baza căreia se află monomerul lichid. În acest mod, ea este în contact doar cu vaporii de monomer, concentrația acestuia putînd fi controlată prin variația presiunii de vapori, ceea ce se realizează prin modificarea temperaturii.

Această tehnică a fost aplicată de Vlasov și Tsetlin /99-106/ pentru grefarea diferiților monomeri : clorură de viniliden /100,102/, acid acrilic /101,103/, acrilonitril, stiren, metacrilat de metil /99,106/ sau a perechilor acestor monomeri /104, /.

././.

Ca suport de grefare s-au utilizat filme /102, 103,105/ sau fibre /101,104,105/ din poli(etilenă) sau poli(propilenă). Autorii subliniază importanța fenomenelor de orientare a catenelor laterale grefate formate /99-101, 102,103,105/. La grefarea acrilonitrilului și clorurii de viniliden pe filme de poli(etilenă), Kurilenko și Krul studiază rolul pe care-l are orientarea suportului de grefare și semnalează de asemenea apariția fenomenelor de orientare a catenelor laterale /107-113/.

Alte lucrări se referă la grefarea prin aceeași tehnică a clorurii de vinil /114,115/ metacrilatului de metil /116,117/ și stirenului /118-121/.

Un aport însemnat la tehnica grefării în fază de vapori îl aduc și lucrările lui Hayakawa și colaboratorii /122-129/. Autorii studiază grefarea clorurii de vinil și viniliden /122,123/ și a metacrilatului de metil /123/ pe fibre de poli(propilenă), precum și grefarea metacrilatului de metil, vinilpirolidonei și acetatului de vinil pe filme de poli(etilenă) /125/, dar aduc un element nou prin utilizarea unor monomeri solizi : maleimidă, acrilamidă, acenaftilenă, care sublimează formând vaporii necesari grefării pe filme de poli(etilenă) sau fibre de poli(propilenă) /126-129/.

În privința factorilor ce influențează cinetica reacției de grefare în fază de vapori, se menționează rolul predominant al absorbției vaporilor de monomeri în poli(olefină), presiunea de vapori jucând de asemenea un rol important deoarece determină concentrația monomerului în sistem /130/. Ceilalți factori influențează cinetica reacției într-un mod similar cu cel relatat la grefarea în fază lichidă.

Un caz aparte al metodei de grefare prin iradiere directă, îl constituie grefarea unei poli(olefine) cu un amestec de doi sau mai mulți monomeri. Această variantă a fost studiată în special de Odian, Chandler și Kruse /75,131-135/. Prin iradierea unui film de poli(etilenă) imersat într-un amestec de stiren și acrilonitril având o anumită compoziție, cei doi monomeri vor copolimeriza sub forma catenelor laterale grefate. În principiu, compoziția copolimerului grefat poate fi calculată funcție de concentrațiile și reactivitățile relative ale celor doi monomeri /131/. La grefarea pe poli(etilenă) a amestecurilor stirenului cu acrilonitrilul, acrilatul de metil sau 4-vinilpiridina, se constată că în copolimerii grefați obținuți, cel mai polar dintre monomeri este prezent într-o

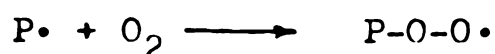
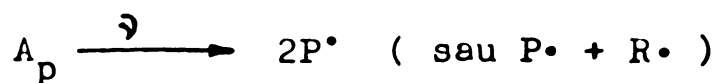
cantitate mai mare decât cea prevăzută de teorie. Aparent, reactivitatea monomerului mai polar din amestecul de monomeri este mai mare în reacția de grefare decât în cea de homopolimerizare. Comportarea este explicată prin efectul de gel care modifică constanta vitezei de propagare și terminare a reacției de grefare /75,132, 133/. O puternică influență o are și procesul de difuzie a monomerilor / 134,135 /.

Toate lucrările citate anterior menționau că mecanismul reacției de inițiere a grefării prin iradiere este radicalic. Kabanov arată că la grefarea pe poli(etilenă) a vinilpiridinei /136-140/ mecanismul de reacție este ionic, monomerii trebuind să fie uscați cu atenție. Randamentele de grefare sînt mai mari decât cele obținute la inițierea radicalică /139/, iar cantitatea de homopolimer format este foarte mică, chiar în cazul efectuării grefării în fază lichidă /136/.

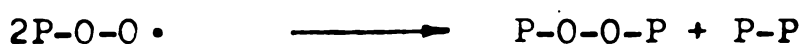
2.3.2. Grefarea prin preiradiere în aer.

La această metodă, poli(olefina) este iradiată în prezența aerului sau oxigenului și în absența monomerului. Se formează grupe peroxidice care sînt destul de stabile astfel că poli(olefina) peroxidată poate fi depozitată la temperaturi scăzute, fără ca grupele peroxidice să-și piardă activitatea. Incălzind-o ulterior la temperaturi mai mari (pînă la cca 150°C), în absența aerului, și în prezența unui monomer (lichid sau vapori), grupele peroxidice se descompun formînd macroradicali liberi care inițiază reacția de grefare.

Metoda, denumită și tehnica peroxidării, a fost dezvoltată extensiv de Chapiro /6/ care arată că prin reacția cu O₂ a macroradicalilor liberi obținuți prin preiradierea poli(olefinei), se formează macroradicali peroxidici.



Prin reacțiile ulterioare se formează peroxizi sau hidroperoxizi macromoleculari.



Studiind în special grefarea acrilonitrilului pe filme

de poli(etilenă) /141-148/, poli(propilenă) /144,146,149,150/ și poli(etilenă-co-propilenă) /145/ Chapiro constată deosebiri esențiale în privința mecanismului de reacție. Prin iradierea în prezența O_2 , la poli(etilenă) se formează în mod preferențial biperoxidii (POOP) iar la poli(propilenă) hidroperoxidii (POOH). Formarea hidroperoxidilor macromoleculari este caracteristică poli(olefinelor) ce conțin atomi labili de H : poli(propilenă) sau poli(etilenă-co-propilenă) /145,146/. Cu toate acestea ea a fost semnalată și în unele cazuri la poli(etilenă) /151-154/. Chapiro arată că formarea hidroperoxidilor se produce la temperaturi de preiradiere mai mari decât temperatura de tranziție sticloasă (T_g) a poli(olefinei), iar formarea peroxidilor la temperaturi mai mici decât T_g /145,146/.

În principiu, la metoda preiradierii în aer nu se formează homopolimeri deoarece monomerul nu este expus iradierii. În cazurile în care prin iradierea poli(olefinei) se formează hidroperoxizi macromoleculari, la încălzirea lor în vederea grefării monomerului, ei se descompun generând radicali hidroxi care inițiază homopolimerizarea monomerului, astfel că se obțin copolimeri grefați cu un conținut mai mare de homopolimer /144,146/. În orice caz, la metoda preiradierii în aer se formează mult mai puțin homopolimer decât la metoda iradierii simultane /155/.

Studiul cinetic al acestei metode de grefare trebuie să țină cont de cele două etape : peroxidarea și grefarea. De aceea eficiența reacției de grefare va depinde direct de cinetica procesului de peroxidare prin preiradiere în prezența O_2 . Randamentul de formare a peroxidilor macromoleculari depinde atât de valoarea G a poli(olefinei) iradiată, cât și de stabilitatea lor la temperatura la care s-a efectuat iradierea.

Doza de iradiere este un factor important, în special pentru cazurile în care viteza de difuzie a O_2 în poli(olefina) iradiată este prea mică pentru a asigura transformarea integrală a macroradicalilor formați prin iradiere, în peroxizi macromoleculari /144/. Pentru difuzia O_2 , determinantă este forma și dimensiunile poli(olefinei) preiradiată, de exemplu grosimea filmelor /156-157/. Pentru doze de iradiere mici, concentrația peroxidilor macromoleculari crește liniar în timp, iar pentru doze mari concentrația lor crește inițial foarte rapid pînă la o anumită limită, după care se înregistrează o scădere bruscă /144/. De aceea viteza de grefare este direct proporțională cu doza de preiradiere, dar numai pînă la o anumită limită, după care apare un efect de saturare /80,149/.

Pentru a doua etapă, reacția de grefare, factorul cel

important îl constituie temperatura de grefare. Temperatura trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura descompunerea peroxizilor macromoleculari /153/. Temperatura de grefare împreună cu concentrația monomerului determină lungimea catenelor grefate, iar concentrația peroxizilor macromoleculari din poli(olefina) preiradiată, determină frecvența de grefare.

Deși în majoritatea cazurilor poli(olefina) suport de grefare este sub formă de filme sau fibre, Rieke grefează acid acrilic pe poli(etilena) pulbere /158-160/.

Cu toate că metoda preiradierii în aer are o eficiență mai mică decât metoda iradierii simultane, ea posedă avantajul important de a evita homopolimerizarea monomerului prin iradiere directă.

2.3.3. Grefarea inițiată cu radicali "înghețați".

În principiu, metoda este similară cu tehnica preiradierii în aer. Poli(olefina) sub formă de filme, fibre sau pulbere, este preiradiată în absența monomerului și O_2 (în majoritatea cazurilor în vid), la temperaturi scăzute, după care se pune în contact cu monomerul (lichid sau vapori) la o anumită temperatură, pentru efectuarea reacției de grefare.

Cu toate că macroradicalii formați prin preiradierea poli(olefinei) sînt foarte reactivi, la temperaturi scăzute ei își pot păstra activitatea un timp destul de îndelungat, rămînînd "captați" în matricea vîscoasă a poli(olefinei) iradiată ("trapped radicals") astfel că pot fi considerați ca radicali "înghețați". Pentru efectuarea reacției de grefare, poli(olefina) preiradiată este pusă în contact, tot în absența O_2 , la o anumită temperatură, cu monomerul lichid sau vapori. Datorită mării lor reactivități, macroradicalii inițiază reacția de grefare a monomerului ce a difuzat prin poli(olefină), pentru a atinge pozițiile active create prin preiradiere. O excelentă exemplificare a acestei metode o constituie o amplă lucrare ce tratează grefarea stirenului pe poli(etilenă) /153/.

Studiul formării acestor radicali și al dispariției lor prin consumarea pentru inițierea reacției de grefare, a fost facilitat de metoda rezonanței electronice de spin (RES). O serie de autori, demonstrează prin RES că la preiradierea în vid a poli(etilenei) se formează radicali "înghețați" de tip alchil și alil. Grefarea tetrafluoretilenei este inițiată de radicalii alchil/161, 162/ iar grefarea monoclortrifluoretilenei /163/, stirenului /164, 165/ și metacrilatului de metil /166/ sau a altor monomeri /167/,

este inițiată de radicalii alil.

Randamentul de grefare depinde direct de eficiența formării și "înghețării" radicalilor, fiind determinat de factorii care influențează cele două procese.

Concentrația radicalilor "înghețați" formați în poli(olefine) preiradiată, crește liniar cu mărirea dozei de iradiere /162,163, 168,169/, dar ulterior tinde să atingă o valoare limită. Mărimea dozei de iradiere la care se atinge această valoare limită depinde de tipul poli(olefinei) și trebuie determinată experimental /6/. Uneori, valoarea limită obținută pentru randamentul de grefare, este produsă și de scăderea difuziei monomerului cauzată de procesele de reticulare ce apar la depășirea unei anumite doze de iradiere /163/.

Deoarece poli(olefinele) sînt polimeri parțial cristalini, radicalii liberi formați în regiunile cristaline în timpul iradierii sînt mai "înghețați" decît cei din regiunile amorfе, deoarece mobilitatea lor este mult mai scăzută într-o structură organizată. De aceea concentrația radicalilor liberi și implicit randamentul de grefare cresc cu creșterea gradului de cristalinitate, după cum s-a arătat într-o serie de lucrări ce tratează grefarea stirenului pe poli(etilenă) /168,170,171/.

Randamentul de grefare crește la scăderea temperaturii de preiradiere, datorită micșorării mobilității radicalilor care sînt astfel mai puternic "înghețați", păstrîndu-și mai bine activitatea /161,168,172/. Se utilizează în general temperaturi de preiradiere avînd valori apropiate de T_g a poli(olefinei). Astfel, la grefarea poli(propilenei) randamente maxime de grefare se obțin la T_g , deoarece sub această valoare radicalii "înghețați" formați prin preiradiere nu pot reacționa datorită difuziei scăzute a monomerului, iar peste această valoare numărul lor scade prin recombinație /173,174/. Dacă temperatura crește peste o anumită valoare, datorită mobilității crescînde a radicalilor "înghețați" formați prin preiradiere, aceștia reacționează între ei producînd o reticulare a poli(olefinei) astfel că eficiența grefării scade /170,171/. La aceasta contribuie și scăderea capacității de difuzie a monomerului, datorită reticulării /163/.

Pentru efectuarea grefării, monomerul trebuie să difuzeze prin poli(olefine) preiradiată, pînă la atingerea pozițiilor active, adică a radicalilor "înghețați". De aceea difuzia monomerului va influența procesul de grefare. Deoarece difuzia se produce mult mai ușor în regiunile amorfе ale poli(olefinei), grefarea are loc preferențial în aceste regiuni sau la suprafața cristalitelor /163,

168,175,176/. Radicalii formați inițial în regiunile cristaline migrează în cele amorse, unde este prezent monomerul, inițiind grefarea acestuia /175/.

Ca și la metoda preiradierii în aer, la grefarea inițiată cu radicali "înghețați", în principiu nu se formează homopolimer, deoarece monomerul nu este expus iradierii. Eficiența metodei nu este așa de mare ca cea a metodei preiradierii în aer, deoarece concentrația de radicali "înghețați" ce poate fi atinsă este foarte mică. Datorită timpului de viață limitat al acestor radicali, reacția de grefare trebuie efectuată de preferință aproape imediat după iradiere.

Unii autori arată că inițierea grefării prin macroradicali liberi este posibilă și în cazul preiradierii în aer a poli(olefinei). Astfel, Shinohara /153/ demonstrează că la preiradierea în aer a poli(etilenei) de înaltă densitate se formează radicali liberi care inițiază grefarea stirenului, acrilonitrilului sau N-vinilpirolidonei. Rezultatele sînt în aparență contradicție cu cele obținute de Chapiro, care a arătat că inițierea grefării se produce datorită radicalilor liberi rezultați din descompunerea peroxizilor sau hidroperoxizilor macromoleculari formați la preiradierea în aer a poli(olefinei) /141-150/. Explicația constă în condițiile diferite de preiradiere pe care le utilizează cei doi autori. Chapiro utilizează doze mici și timpi mari de preiradiere, astfel că orice radical liber produs, dispăre practic complet în timpul iradierii, reacționînd cu O_2 pentru a forma peroxizii și hidroperoxizii macromoleculari.

Prin tehnica RES, Shinohara examinează efectul depozitării poli(etilenei) preiradiată în aer la diferite temperaturi și arată că randamentul de grefare scade treptat cu timpul de depozitare, viteza de dispariție a radicalilor liberi (datorită recombinațiilor lor) fiind cu atît mai mare cu cît temperatura de depozitare este mai mare.

Faptul că grefarea poate fi inițiată și la preiradierea în aer, prin radicali liberi, este arătat și în alte lucrări, pentru diferite sisteme de grefare : grefarea stirenului pe poli(etilenă) /157/ sau poli(propilenă) /177/ ; grefarea metacrilatului de metil /166/ sau a butadienei /169/ pe poli(etilenă).

În majoritatea cazurilor, la cele trei tehnici de grefare prin iradiere, pentru inițierea reacției se utilizează radiațiile γ produse de o sursă ^{60}Co . Deoarece și alte tipuri de radiații (α, β, X) produc prin iradierea poli(olefinei) radicali liberi,

ele au fost utilizate de asemenea pentru inițierea reacției de grefare a unui monomer. Astfel o serie de lucrări utilizează electronii accelerați într-un accelerator liniar (van de Graaf) /118,121,156,160,166/. Se obțin valori mult mai mari ale intensității radiației decât în cazul razelor γ (cu un accelerator de 2MeV se ating ușor valori de 2Mrad /min).

Razele X de înaltă energie au o intensitate intermediară între cea a razelor γ și a electronilor accelerați, fiind de asemenea utilizate pentru grefare /97,102,105,178/.

Umezawa /179-183/ utilizează pentru grefarea pe filme și fibre de poli(propilenă) și poli(etilenă), raze secundare provenite din reacția $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. Deoarece penetrația razelor α este foarte redusă (de ordinul 10^{-3} cm) se realizează doar o grefare la suprafața poli(olefinei).

Comparând cele trei metode de grefare prin iradiere, se constată că la cele două tehnici de preiradiere (metoda peroxidării și metoda radicalilor "înghețați") doza de iradiere necesară pentru atingerea unui anumit grad de grefare este de ordinul câtorva Mrad, față de tehnica iradierii directe unde sînt necesari cîțiva zeci de Mrad.

Eficiența metodei de grefare depinde de modul de formare și utilizare a radicalilor ce inițiază reacția de grefare. Ea este maximă în cazul iradierii directe, mai mică la preiradierea în aer și minimă la preiradierea în vid. În aceeași ordine scade însă și cantitatea de homopolimer format în cursul grefării, ceea ce are ca urmare creșterea omogenității copolimerilor grefați obținuți.

Pentru anumite sisteme de grefare, o serie de lucrări studiază comparativ diferitele tehnici de grefare prin iradiere /118,125,129,143,144,153,168-170/.

În final trebuie subliniat faptul că metodele de grefare prin iradiere permit în anumite condiții doar o grefare a suprafeței poli(olefinei). Această grefare superficială este foarte importantă în cazul fibrelor. Prin grefarea lor cu monomeri adecvați se poate conferi suprafeței fibrelor anumite proprietăți dorite (în special pentru îmbunătățirea colorabilității) proprietățile fizico-mecanice de bază nefiind afectate, deoarece interiorul fibrei rămîne nemodificat. În mod similar se realizează și grefarea pe repere finite /184/.

Literatura de patente este extrem de bogată și revendică grefarea prin iradiere a celor mai diferiți monomeri pe o gamă variată de poli(olefine). Deși se utilizează foarte multe procedee

În marea majoritate a cazurilor ele pot fi încadrate în cele trei metode de grefare prin iradiere, sau constituie variante ale acestora.

2.4. Grefarea fotochimică.

În principiu sintezele fotochimice pot fi considerate ca o variantă a sintezelor inițiate prin iradiere, cu deosebirea că radiația electromagnetică absorbită de macromoleculă se află în regiunea ultravioletă (UV) a spectrului. Procesul anterior are ca rezultat formarea macroradicalilor, astfel că un monomer existent în sistem se poate grefa la pozițiile active create.

Avînd o energie mult mai mică decît cea a radiațiilor ionizante, razele UV nu reușesc întotdeauna să formeze macroradicali, astfel că grefarea prin fotoinițiere directă nu este posibilă decît în unele cazuri particulare. De aceea, de cele mai multe ori se utilizează fotoinițierea indirectă. În poli(olefina) ce urmează a fi iradiată se înglobează un fotosensibilizator. Sub acțiunea razelor UV acesta se descompune ușor în radicali liberi care-și transferă energia poli(olefinei), formînd macroradicali care în prezența unui monomer inițiază reacția de grefare a acestuia

Ca fotoinițiator se utilizează de cele mai multe ori cetone. Într-un studiu asupra grefării inițiate prin iradierea UV a poli(etilenei) de înaltă și joasă densitate, Oster arată că benzofenona, clorobenzofenona, dioxibenzoina și 4,4'-dimetilbenzofenona acționează ca fotosensibilizatori eficienți și compară activitatea acestora /185/. Majoritatea lucrărilor utilizează însă ca fotosensibilizatori benzofenona, cantitatea necesară fiind mică (cca 0,1%). În aceste condiții Kostyleva și colaboratorii grefează acid acrilic /186-188/, acrilonitril /189/ și vinilizocianat /190/ pe filme de poli(etilenă). Randamentele de grefare obținute în prezența benzofenonei sînt mult mai mari decît cele realizate în absența ei /191-194/.

Alte lucrări tratează grefarea pe filme de poli(etilenă) a acidului metacrilic /195/, stirenului /196,197/, maleinimidei /126/, precum și grefarea pe filme și fibre de poli(propilenă) a metacrilatului de metil /198/, acrilamidei, acenaftilenei și maleinimidei /127/. Grefarea metacrilatului de metil, acetatului de vinil, stirenului și acrilamidei pe poli(propilenă) clorurată este inițiată atât de macroradicali produși prin scindarea legăturilor C-Cl, cît și de hidroperoxizii macromoleculari formați la atomii de C terțiar din regiunile amorfe /199/.

Tehnicile de grefare fotochimică sînt similare cu cele

utilizate la grefarea prin iradiere : iradierea directă în fază lichidă /196/ sau gazoasă /186,187/, preiradierea în aer /190,198/ sau în vid /127,188,197/.

Rendamentul de grefare depinde atât de lungimea de undă /187,188/ cât și de intensitatea /186,190/ luminii UV, dar este în general mult mai mic decât în cazul grefării prin iradiere /127/. Influența temperaturii de grefare trebuie studiată pentru fiecare sistem individual în parte /188,189/.

2.5. Grefarea în topitură.

În metodele prezentate anterior, grefarea se efectua pe poli(olefina) solidă (filme, fibre, pulbere) sau aflată în soluție, suspensie, emulsie. Grefarea monomerului poate fi efectuată și prin introducerea sa, împreună cu un inițiator radicalic, în poli(olefina) topită, amestecul de reacție astfel realizat fiind menținut un anumit timp la temperatura de reacție. Copolimerul grefat obținut în stare topită se granulează.

Deși inițierea reacției de grefare se realizează prin atacul radicalic al macromoleculei, metodei i s-a consacrat un capitol separat, datorită specificului aparaturii în care se efectuează grefarea : reactoare de polimerizare și utilaje de prelucrare.

2.5.1. Grefarea în topitură, în reactoare de polimerizare.

În această variantă monomerul se introduce în topitura de poli(olefină) aflată fie într-un reactor de polimerizare la presiune înaltă, fie într-unul din utilajele care urmează în fluxul tehnologic după reactor.

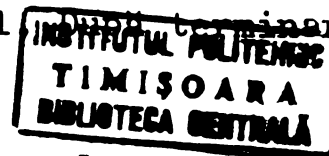
Procedeele au fost revendicate de Raetzsch pentru a grefa diferiți monomeri (stiren, acrilonitril, acid acrilic, metacrilic și esterii lor, anhidridă maleică) pe poli(etilena) de înaltă presiune sau copolimerii etilenei cu acetatul de vinil, acrilatul de etil, metacrilatul de metil /200-202/.

Un reactor tubular de polimerizare la înaltă presiune a etilenei ($L = 300$ m; $D = 20$ mm) este alimentat cu etilenă (1500-2000 atm) și cu peroxidul necesar inițierii reacției. După un anumit timp (cca 100 sec) când s-a atins conversia necesară (aprox. la jumătatea lungimii reactorului, când nu se mai constată degajare de căldură datorită polimerizării etilenei), cu ajutorul unei pompe dozatoare, se injectează sub presiune monomerul de grefat, într-o proporție de sub 10% față de poli(etilena) formată. Inițierea reacției de grefare se face pe contul radicalilor liberi exis-

tenți în sistem , ca urmare a introducerii inițiale a peroxidului necesar polimerizării etilenei. Amestecul parcurge în continuare restul lungimii reactorului tubular și este destinat la 250 atm într-un vas de detentă (unde etilena nereacționată se separă și se recirculă în reactorul de polimerizare). În final copolimerul grefat sintetizat se granulează. În condițiile utilizate, practic tot monomerul introdus polimerizează, dar nu se specifică raportul dintre monomerul homopolimerizat, grefat sau copolimerizat liniar cu etilena / 200,201 /.

Pentru grefarea monomerilor pe copolimeri ai etilenei, modul de lucru este analog, dar injecția monomerului de grefat se face în vasul de detentă, (separatorul de 250 atm) în care sosește copolimerul format în reactorul de presiune înaltă /202/.

O variantă a acestei metode este revendicată tot de către Raetzsch care grefează acetatul de vinil, clorura de vinil, stirenul, acrilonitrilul, acidul acrilic și metacrilatul de etil pe poli(etilenă-co-acetat de vinil) reticulată imediat după terminarea copolimerizării /203,204/. Copolimerizarea etilenei cu acetatul de vinil se realizează într-un reactor de presiune înaltă urmat de un vas de detentă (separatorul de 250 atm) din care se alimentează un vas de joasă presiune (1-50 atm) prevăzut cu agitare. În acest vas, în prima etapă se realizează reticularea copolimerului (pe contul radicalilor liberi existenți încă din faza de copolimerizare, sau dacă este necesar prin adaosul unor noi cantități de inițiatori peroxidici) iar în a doua etapă, după terminarea reacției de reticulare, în vas se injectează monomerul de grefat și eventual un inițiator dizolvat în el. După terminarea reacției de grefare produsul este granulat.



5.2. Grefarea în topitură în utilaje de prelucrare.

În această variantă grefarea se realizează prin introducerea monomerului într-un utilaj de prelucrare în care poli(olefină) se află topită (plasticizată). Reacția de grefare este inițiată prin introducerea în sistem a unui inițiator. Amestecul poli(olefină)-monomer-inițiator rămâne un anumit timp în condițiile de temperatură din interiorul utilajului de prelucrare, fiind agitat de elementele mobile ale acestuia (șnecuri, rotoare, cilindrii).

În aceste condiții o parte din monomer reacționează iar o parte rămâne nereacționat. De cele mai multe ori copolimerul grefat se obține sub formă de granule.

meri ai olefinelor cu un alt monomer aflat într-o proporție minoritară, precum și amestecurile lor. În privința monomerilor, gama este foarte largă, o scurtă trecere în revistă demonstrând aceasta. Se pot greșa monomeri gazoși, lichizi și solizi precum și amestecuri de doi sau mai mulți monomeri.

Astfel homopolimeriși copolimeri ai olefinelor C_2-C_4 (precum și copolimeri ale acestora cu un procent minoritar de stiren, acetat de vinil, metacrilat de metil.) se greșează cu acid acrilic, metacrilic sau amestecul lor în orice proporție /205/. Pe aceeași polimeri se greșează un monomer monovinil-aromatic (stiren, vinil-toluen, etilvinilbenzen) sau un amestec compus dintr-unul din acești monomeri (în proporție majoritară) și un monomer acrilic (acid acrilic, metacrilic, esterii lor) /206/.

Acidul acrilic se greșează pe copolimeri ai etilenei cu acetatul de vinil sau acrilatul de butil /207/.

O gamă largă de monomeri (acid acrilic, metacrilic și derivații lor, compuși vinilici ai hidrocarburilor policiclice și heterociclice, monomeri mono-și polivinilaromatici), precum și amestecuri de doi sau mai mulți monomeri, sînt greșați pe homopolimeri și copolimeri ai olefinelor, precum și pe amestecuri ale acestora /208/.

Diesteri maleici (4-18 atomi de C pentru fiecare rest alcoolic) au fost greșați pe poli(etilenă) de înaltă densitate sau pe copolimeri de înaltă densitate ai etilenei cu o altă olefină superioară (aflată într-o proporție minoritară de maximum 10%) /209-211/. Pe aceeași polimeri se greșează și diesteri fumarici (4-18 atomi de C pentru fiecare rest alcoolic) /212/.

Poli(etilena), poli(propilena) și poli(etilena-co-propilena) sînt greșate cu acid acrilic, metacrilic sau amestecul lor în orice proporție /213/.

Acidul acrilic, acrilatul de glicidil, anhidrida maleică sînt greșate pe poli(etilenă), poli(propilenă) sau amestecuri de poli(olefine) (3-8 atomi de C în molecula olefinei) /214/. Anhidrida maleică este greșată și pe poli(etilenă-co-acetat de vinil) /215/.

Amestecuri dintr-un ester acrilic, vinilic sau alilic și acid acrilic sau metacrilic, sînt greșate pe poli(olefine) cristaline: poli(etilenă) de înaltă densitate și poli(propilenă) /216/. Tot pe poli(olefine) cristaline sînt greșați acizi carboxilici α - β nesaturați: acrilic, metacrilic și maleic /217/.

Stirenul sau un amestec de stiren și acrilonitril se gre-

fează pe copolimeri ai etilenei cu acetatul de vinil sau acrilatul de etil, ce conțin în macromoleculă mai mult de 60% etilenă copolimerizată /218/.

Poli(olefine) cristaline au fost grefate cu un amestec compus din acid acrilic, acrilat sau metacrilat de sodiu și un ester acrilic /219/. Un domeniu mai larg îl constituie grefarea sărurilor acidului acrilic sau metacrilic (eventual în amestec cu acid acrilic, metacrilic sau derivații lor : esteri , nitrili) pe polimerii olefinelor C_2-C_6 (homopolimeri, copolimeri ai două olefine, sau ai unei olefine cu un alt monomer) /220/. Pe aceleași poli(olefine) suport se grefează N-vinilcarbazol /221/, esteri vinilici (precum și amestecuri de doi sau mai mulți esteri vinilici) /222/, precum și monomeri absorberi UV : 2-hidroxi-4-(2'-hidroxi-3'-acriloxi)propoxibenzofenonă /223/.

Pe poli(olefine) au fost grefați și derivați ai butadienei. Astfel 1-(2-oxopirolidono)- și 1-piperidino-1,3-butadienă au fost grefate pe poli(propilenă) și poli(etilenă-co-propilenă) /224/, iar 1-ftalimido-1,3-butadienă pe poli(propilenă) /225/. Pe poli(etilenă) a fost grefată și acenaftilena /226/.

Dintre utilajele de prelucrare cel mai des sînt utilizate extruderele cu un șneac /205,206,208-211,213,214,216-223/. Ele au dimensiuni relativ mici, cu un diametru al șneacului cuprins între 25-60 mm /205,206,208,210,213/ și cu un raport $L : D$ între 20 : 1 - 25 : 1 (pentru a asigura o amestecare suficientă a componentelor de reacție). Mai rar sînt utilizate malaxoarele / 205,208,209, 215,220-223/ tot de dimensiuni mici (cca 40 cc capacitatea cuvei). Pentru monomerii solizi se pot folosi și valțuri / 224-226 /.

În unele lucrări se specifică faptul că reacția este de preferat să se producă în absența O_2 (pentru a preveni degradarea polimerului sau apariția unor eventuale reacții de reticulare) ceea ce în cazul extruderelor se realizează fără utilizarea vreunui echipament auxiliar (cilindrul este etanș) /208-210/, iar în cazul malaxoarelor se purjează azot /205/.

Inițierea reacției de grefare se realizează în majoritatea cazurilor în sistem radicalic cu ajutorul unor inițiatori capabili să formeze radicali liberi în condițiile de temperatură în care se lucrează. Sînt utilizați în general peroxizi și hidroperoxizi organici, cu un timp de înjumătățire de cel puțin 15 min. la $100^\circ C$ /205,206/ , hidroperoxizi cu timp de înjumătățire de cel puțin 1 min. la $145^\circ C$ /210/ sau derivați azoici /208,211, 214, 226/. Uneori pot fi utilizați și amestecuri de doi sau mai mulți

inițiatori /205, 206, 220-223/. Reacția de grefare poate fi inițiată tot radicalic, dar nu cu ajutorul unui inițiator, ci prin iradierea poli(olefinei) (aflată sub formă de pulbere fin divizată) înainte de introducerea sa în extruder /213/. Uneori inițierea se realizează și în sistem ionic, cu compuși organici de staniu /219/, clorura de zinc sau aluminiu /215/. Inițiatorii sînt adăugați într-o proporție cuprinsă în general între 0,01-5% /205,206,208,210,211/, iar monomerii într-o proporție cuprinsă între 0,1 % și maximum 30 % /209,210,212,213/, sau maximum 50 % /205,206,208,220-223/ față de amestecul de reacție.

În privința modului în care este realizată introducerea componentelor de reacție (polimer-monomer-inițiator) în interiorul utilajului de prelucrare există mai multe variante. Deoarece majoritatea monomerilor utilizați sînt lichizi, se utilizează o pompă dozatoare care injectează sub presiune în cilindrul extruderului, punctul de injecție fiind situat aproximativ la mijlocul cilindrului extruderului, unde poli(olefina) este deja topită. Inițiatorul poate fi amestecat cu poli(olefina) înainte de alimentarea extruderului /208,220,222,223/, sau dizolvat în monomerul ce se injectează /205, 206,208,214,220-223/. Amestecarea tuturor componentelor de reacție înainte de alimentarea extruderului /208-213,216,217,220,221,223/ este utilizată doar pentru monomerii solizi, sau pentru monomerii lichizi cu vîscozitate mare și volatilitate scăzută. În cazul utilizării malaxoarelor, se malaxează un anumit timp poli(olefina) și apoi se adaugă monomerul împreună cu inițiatorul /205,215,220-223/, sau se malaxează întîi poli(olefina) împreună cu inițiatorul și se adaugă ulterior monomerul /208,220-223/. În mod identic se procedează și în cazul valțurilor / 224-226 /.

Temperatura de reacție trebuie să asigure menținerea în stare topită a poli(olefinei), deci limita inferioară va fi temperatura ei de topire, iar limita superioară va fi dată de temperatura de descompunere. Funcție de tipul utilajului de prelucrare, de tipul poli(olefinei) și de natura monomerilor , se lucrează între 100°C și 320°C.

Timpu de reacție, respectiv timpul în care se află în contact poli(olefina), monomerul și inițiatorul, variază între cîteva zeci de secunde și zeci de minute, funcție de tipul utilajului de prelucrare utilizat. La extrudare el este cuprins în general între 1 și 5 minute /205,206,208,210-213,220-223/, la malaxare fiind mult mai mare : 10-60 minute /208,215,220-223/ sau chiar 120 minute /205/. Pentru valțuri el este cuprins între 10-20 minute

/224-226/.

În unele cazuri reacția de grefare se efectuează pe poli(olefină) în prezența unor aditivi organici sau anorganici, care nu influențează reacția de grefare (umpluturi anorganice, coloranți), dar se specifică preferința de adăugare a acestora după terminarea reacției de grefare /208-210,217,219/.

În condițiile menționate anterior, grefarea monomerului este acompaniată și de homopolimerizarea sa, ceea ce este însă rareori specificat /205,206,208,213/. De asemenea nu se indică în nici o lucrare modul în care condițiile de reacție influențează raportul între monomerul grefat și cel homopolimerizat și dependența proprietăților produselor obținute, de acest raport.

În concluzie, examinând literatura existentă pentru grefarea în topitură, se constată că ea este alcătuită în exclusivitate din patente. De aceea, deși sînt revendicate o serie mare de sisteme de grefare (monomeri și polimeri utilizați), ele trebuie privite cu discernămint datorită caracterului acoperitor al patențelor. De altfel, exemplele din fiecare brevet prezintă o gamă mult mai restrînsă de sisteme și condiții de grefare. Din punct de vedere teoretic metoda grefării în topitură nu este studiată, brevetele neconținînd nici cele mai elementare date, ca de exemplu influența condițiilor de grefare asupra randamentului de formare și a proprietăților produselor sintetizate. Deși pentru grefare a fost folosită o aparatură care se pretează la o utilizare industrială, nu se cunosc pînă în prezent copolimeri grefați obținuți la scară industrială prin această metodă.

Datorită perspectivelor pe care le are această metodă, ea a fost utilizată într-o serie de cercetări personale care s-au concretizat în obținerea la scară semiindustrială sau industrială a unor copolimeri grefați ai poli(etilenei) de înaltă presiune, care și-au găsit aplicare în diferite domenii de utilizare.

Astfel prin grefarea acrilatului de zinc, se obțin copolimeri grefați cu caracter ionomer, care se utilizează pentru cașerarea celofanului /220/.

Grefarea N-vinilcarbazolului, conferă poli(etilenei) o valoare mărită a rigidității dielectrice, ceea ce permite utilizarea copolimerilor grefați la izolarea cablurilor de înaltă tensiune /221/.

Grefarea unui monomer ce conține o grupare absorbantă razelor UV : 2-hidroxi-4-(2'-hidroxi-3'-acriloxi)propoxibenzenă, permite obținerea unei poli(etilene) stabilizate UV.

pentru agricultură obținute din poli(etilena) stabilizată, au un ciclu de utilizare dublu față de cel al foliilor din poli(etilenă) nestabilizată. Legăturile chimice create prin grefare, înlătură principalele dezavantaje ale stabilizării uzuale (aditivarea cu absorberi UV cu masă moleculară mică) : compatibilitatea scăzută și migrarea stabilizatorului la suprafața foliei /223/.

În fine, grefarea acetatului de vinil /222/ constituie subiectul prezentei lucrări.

2.6. Alte metode de grefare.

În final se expun câteva metode care însă nu sînt caracteristice grefării poli(olefinelor), numărul lucrărilor ce le utilizează fiind destul de mic.

Inițierea reacției de grefare poate fi și de natură ionică. Simionescu și Feldman recenzează lucrările ce tratează metodele de sinteză ionică a copolimerilor grefați, oferind o sistematizare și clasificare a acestora : grefarea prin mecanisme cationice, anionice și cu sisteme catalitice tip Ziegler-Natta /9/.

Gobara și Porejko grefează în sistem heterogen, anhidridă maleică pe filme de poli(etilenă), prin inițiere cu SnCl_4 /227,228/. Același inițiator cationic este utilizat și în alte lucrări /229, 230/.

Grefarea poate fi însă inițiată și prin carbanioni, deci în sistem anionic. Dondos și Rempp /231,232/ arată că prin acțiunea naftenatului de Na în tetrahidrofuran, asupra poli(3,3-difenilpropilenei), atomii de C adiacenți celor două grupe fenil din polimer se "metalizează", formîndu-se astfel centrele active pe care se grefează metacrilatul de metil și stirenul.

Greber /233-236/ sintetizează compuși macromoleculari organo-metalici, prin reacția $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ cu polimeri ce conțin duble legături C=C. Acești compuși reacționează cu clorurile metalelor tranziționale ($\text{TiCl}_3, \text{TiCl}_4$), formînd catalizatori macromoleculari de tip Ziegler-Natta, care pot iniția în continuare grefarea α -olefinelor. Utilizînd ca suport un copolimer al stirenului cu butadiena, se grefează prin această tehnică etilena și propilena. Prin folosirea catalizatorilor Ziegler-Natta, Agouri obține poli(etilenă-g-metacrilat de metil) /237,238/, iar Kennedy grefează stiren pe elastomerul C_2C_3 /239/.

Pentru domeniul general al copolimerilor grefați, o sistematizare a lucrărilor ce utilizează inițierea anionică este cuprinsă în recenziile lui Simionescu /240/ și Greber /12/.

O altă metodă, aplicată în special în cazul elastomerilor, o constituie grefarea mecanochimică. Simionescu /241/ și Baramboin /242/ o prezintă în monografiile ce tratează mecanochimia compușilor macromoleculari. Ea este de asemenea tratată și în monografiile lui Ceresa /2,4/ și într-o recentă lucrare, ce recenzează sinteza mecanochimică a bloccopolimerilor și copolimerilor grefați /243/.

Metoda se bazează pe supunerea unui polimer la o forfecare sau la un șoc, suficient de puternice care să producă scindarea macromoleculei, formînd astfel la capetele rupte radicali liberi. În unele cazuri, datorită transferului de catenă, pozițiile active nu sînt localizate la capătul catenei ci dealungul ei. Deoarece reacția de terminare cea mai probabilă este cea de disproporționare, prin recombinarea a doi macroradicali, se formează o catenă cu o dublă legătură terminală. În ambele cazuri, prezența în sistem a unui monomer conduce la grefarea sa.

Pentru grefarea mecanochimică a poli(olefinelor), cea mai utilizată metodă de formare a macroradicalilor o constituie forfecarea ei într-un utilaj de prelucrare, la o temperatură suficient de scăzută pentru a se realiza forțe de forfecare mari. Protasov și Baramboin /244/ studiază modificarea mecanochimică în fază solidă a poli(etilenei) cu acid acrilic, acrilonitril, metacrilamidă, acenaftilenă și anhidridă maleică, arătînd că reactivitatea monomerilor scade în ordinea prezentată. Aceeași autori grefează metacrilamidă pe poli(etilenă) /245/ și anhidridă maleică pe poli(propilenă) /246/ și poli(etilenă) /247/.

Obținerea mecanochimică a copolimerilor grefați este posibilă și în sistem polimer-polimer. Se utilizează extruderea la 2-300°C a unui amestec al poli(etilenei) cu poli(izobutilena) /248/, cauciuc butadien-stirenice sau izopren-stirenice /249/, sau malaxarea la 165°C a poli(etilenei) cu 10% etilceluloză /250/.

În majoritatea cazurilor metodele mecanochimice furnizează un amestec de copolimeri grefați și bloccopolimeri.

3. STADIUL ACTUAL ÎN DOMENIUL COPOLIMERILOR GREFAȚI AI POLI(OLEFINELOR).

Cu toate eforturile intense desfășurate în domeniul copolimerilor grefați, dealungul unei perioade de timp destul de lungi (cca 30 ani) și concretizate printr-un număr foarte mare de lucrări publicate pînă în prezent (cîteva mii), o dezvoltare industrială și ca urmare apariția pe piața comercială au cunoscut-o doar foarte puține tipuri, mult prea puține față de volumul de muncă depus în acest domeniu.

Dintre acestea, cele mai importante sînt : unele tipuri de poli(stiren) antișoc și terpolimeri ABS ; copolimerii grefați ai cauciucului natural ; copolimeri grefați pe bază de amidon, celuloză, mătase, bumbac, lînă. Monografiile lui Battaerd și Traeger /3/ și Ceresa /4/ cuprind informații asupra sintezei, proprietăților, utilizărilor și denumirilor sub care se comercializează aceste produse.

Dacă în domeniul general al copolimerilor grefați, clasele menționate anterior au reușit să ajungă la nivelul unei producții industriale, pentru cazul particular al copolimerilor grefați ai poli(olefinelor), singurul exemplu cunoscut pînă în prezent este cel al grefării clorurii de vinil pe copolimerii etilenei cu acetatul de vinil. Copolimerii grefați respectivi au fost obținuți în Japonia fiind comercializați pentru prima dată de firma Japanese Geon sub denumirea de Graftmer E și R. Un articol de prezentare a acestor produse /49/ arată că se obțin prin grefarea în soluție a clorurii de vinil pe copolimerii EVA (30-45% AV), fără a furniza informații asupra instalației, procesului tehnologic și condițiilor de sinteză. Se prezintă însă proprietățile și utilizările. Pentru un conținut de 80% monomer grafat produsele sînt rigide (seria R), iar pentru un conținut de 50-70% sînt elastice (seria E). Principala lor caracteristică o constituie excelenta rezistență la impact și intemperii, astfel că ele sînt utilizate pentru îmbunătățirea rezistenței la impact a PVC, dînd rezultate mult mai bune decît modificatorii uzuali : poli(etilena) clorurată, ABS.

Cu toate acestea, prețul ridicat constituie un obstacol serios pentru realizarea unei producții de masă. Totuși o serie de alte companii japoneze produc acești copolimeri grefați: Mitsubishi Monsanto Chemical (Hi-Vinica), Sumitomo Chemical (Sumi-Graft), Shinetsu Chemical Industry (Grafrene), dar nu se

cunosc capacitățile de producție.

In continuare, pe baza studiului de literatură efectuat, se va încerca o prezentare sistematică a principalelor cauze și aspecte, care după o opinie personală sînt răspunzătoare pentru situația existentă în prezent în domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor).

1. Se poate exclude de la început acuzația unei lipse de interes a cercetătorilor față de domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor). Poli(olefinele) reprezintă în prezent cea mai importantă clasă de polimeri, fiind produse în cantități impresionante, (cca 15 milioane tone în 1975) și într-o gamă foarte variată de tipuri care permit utilizarea lor în cele mai diferite domenii. Este evident că ele au trezit interesul cercetătorilor, astfel că pînă în prezent este cunoscut un număr foarte mare de lucrări care se referă la grefarea celor mai diferiți monomeri pe diferitele tipuri de poli(olefine).

2. Examinînd aceste lucrări se observă că majoritatea lor (atît lucrări de factură academică cît și patente) tratează diferitele metode de obținere a copolimerilor grefați. Deși sînt cunoscute foarte multe metode de sinteză (cu o serie întreagă de variante în cadrul fiecărei metode), marea majoritate sînt practic excluse de la o aplicare industrială. Metodele de grefare descrise în literatură utilizează cantități mici iar tehnicile de grefare sînt greoaie, ambii factori constituind astfel o frînă în dezvoltarea unui proces industrial. O șansă mai mare ar avea poate metodele de grefare prin iradiere, care constituie procentul cel mai ridicat din totalul metodelor de grefare descrise în literatură, dar costul mare al instalațiilor necesare reprezintă un impediment esențial în calea transpunerii lor în fază industrială. Metodele de grefare în topitură (în reactoare sau în utilaje de prelucrare) sînt mult mai promițătoare, dar în acest caz literatura este foarte redusă (cca 25 indicații) și este constituită în exclusivitate din patente, astfel că (poate și datorită caracterului acestor publicații), nu sînt prezentate nici cele mai elementare date teoretice : dependența reacției de grefare și a proprietăților produselor sintetizate funcție de condițiile de grefare, mecanism de reacție. Este evident că în aceste condiții nu se poate ajunge la dezvoltarea unui proces industrial.

3. Se constată că marea majoritate a metodelor de sinteză obțin copolimerul grefat în amestec cu homopolimerul monomerului

lui de grefat, aceasta constituind o complicație suplimentară, în special pentru caracterizarea lor. Există metode de grefare, ca preiradierea în vid, care conduc la obținerea unor copolimeri grefați "puri" (fără homopolimer inclus), precum și posibilități de separare a homopolimerului (pe baza diferențelor de solubilitate), dar aceste două variante prin care s-ar putea ajunge la un copolimer grefat "pur" presupun tehnologii greoaie, scumpe și ne-economice, ceea ce le exclude de la o aplicare industrială. De aceea, din punct de vedere al prezenței homopolimerului în produsul reacției de grefare, se pare că pînă la descoperirea unor metode economice, fie de sinteză a copolimerilor grefați "puri", fie de separare a homopolimerilor formați în cursul reacției de grefare, dezvoltarea copolimerilor grefați va fi limitată doar la acele sisteme în care prezența homopolimerului nu este deranjantă pentru proprietățile și domeniile de utilizare urmărite.

4. Se remarcă discrepanța dintre volumul mare de lucrări ce tratează sinteza și numărul mic de lucrări ce se referă la caracterizarea copolimerilor grefați. Este adevărat că datorită complexității lor, caracterizarea copolimerilor grefați este mult mai dificil de realizat decît cea a homopolimerilor sau copolimerilor liniari (putînd fi efectuată doar pentru fiecare sistem individual în parte), ceea ce poate constitui o scuză pentru volumul redus de informații. Dacă în cadrul lucrărilor ce se referă la caracterizarea copolimerilor grefați, se pot întîlni relativ deseori caracterizări structurale ale acestora, informațiile privind proprietățile lor (fizico-mecanice, reologice) și dependența acestora de structură, precum și corelarea cu condițiile de sinteză sînt practic inexistente. Este evident că în această situație este foarte greu să se ajungă la un proces industrial, acesta necesitînd o cunoaștere deplină a modului în care condițiile de reacție determină structura și implicit proprietățile produselor sintetizate, precum și existența unor metode bine puse la punct pentru caracterizarea și controlul produselor fabricate.

5. Un alt aspect se referă la însăși oportunitatea existenței copolimerilor grefați. Tinînd cont de gama extrem de variată a homopolimerilor și copolimerilor liniari cunoscuți, precum și a posibilității de compoundare a acestora între ei, se poate naște întrebarea legitimă: ce proprietăți deosebite de cele ce pot fi obținute cu speciile macromoleculare menționate anterior, pot fi realizate de către copolimerii grefați? În răspunsul la această întrebare părerile sînt împărțite, o parte din autori considerîndu-i

ca pe niște polimeri special concepuți ("tailor-made polymers") în sensul că sinteza lor permite obținerea dirijată a unei anumite structuri care determină apariția proprietăților dorite, alții susținând identitatea dintre proprietățile acestora și cele ale compozițiilor homopolimerilor corespunzători. Un mare rol în răspunsul la precedentă întrebare îl au și problemele de compatibilitate care se pun în cazul copolimerilor grefați și care au fost pînă în prezent insuficient studiate și aprofundate.

4. SCOPUL LUCRĂRII ȘI PROGRAMUL DE CERCETARE.

Copolimerii liniari ai etilenei cu acetatul de vinil, deși au apărut relativ recent pe piața comercială (1960) s-au dezvoltat rapid datorită proprietăților pe care le posedă, ajungînd să fie utilizați în cele mai diferite domenii. Funcție de conținutul în acetat de vinil, ei sînt obținuți prin copolimerizarea radicalică la înaltă presiune (cel mai des utilizat procedeu), sau în emulsie și prin copolimerizare cationică în soluție.

Procedeul de copolimerizare la înaltă presiune a etilenei cu acetatul de vinil se realizează pe instalații similare cu cele utilizate pentru polimerizarea la înaltă presiune a etilenei dar implică o serie de dificultăți tehnologice suplimentare:

- productivitatea unei linii de sinteză a copolimerilor EVA este doar de 20% din cea realizată pe aceeași linie în cazul fabricării poli(etilenei) de înaltă presiune ;

- sînt necesare presiuni mult mai mari (peste 1900 atm) decît în cazul poli(etilenei) (cca 1300 atm), ceea ce îngreunează procesul tehnologic ;

- opririle dese ale compresorului de etilenă pentru curățarea acestuia datorită poli(acetatului de vinil) format prin homopolimerizarea acetatului de vinil existent în gazul retur ce se introduce în compresorul secundar, micșorează durata efectivă de funcționare a instalației și implicit productivitatea ei ;

- dificultatea producerii (pe aceeași linie de fabricație) a mai multor tipuri diferite de copolimeri EVA, datorită perioadei mari de timp necesare pentru trecerea instalației de la un tip la altul.

Datorită acestor dificultăți tehnologice pînă în prezent în țară nu se produc copolimeri EVA, deși există cerințe mari din care doar o parte pot fi acoperite prin import. De aceea lucrăm și propune, ca prin grefarea acetatului de vinil pe poli(etilenă) de înaltă presiune, să realizeze o serie de produse, care datorită

proprietăților similare să poată fi utilizate în aceleași domenii ca și copolimerii liniari EVA, dar care să posede și alte proprietăți specifice, care să le deschidă calea spre alte domenii de utilizare. De asemenea metoda de obținere a acestor produse, va trebui să înlăture toate dezavantajele specifice procedurii de copolimerizare la înaltă presiune a etilenei cu acetatul de vinil. Alegerea cazului particular al grefării acetatului de vinil pe poli(etilena) de înaltă presiune, din întregul domeniu al copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) este justificată în primă instanță de o serie de factori tehnico-economici.

Odată acest caz particular ales, lucrarea urmărește concretizarea unei linii de gândire care să parcurgă întreaga cale, de la alegerea tipului de copolimer grefat până la utilizarea sa în practică, constituind astfel un model și pentru alte sisteme de copolimeri grefați.

Pentru aceasta prima etapă a constat în alegerea metodei de sinteză a copolimerilor grefați. În capitolul 2.5. s-au arătat perspectivele grefării în topitură în utilaje de prelucrare, de a deveni o metodă industrială. Alegând această metodă lucrarea își propune studiul ei sistematic, atât din punct de vedere teoretic (influența parametrilor asupra reacției de grefare), cât și din punct de vedere tehnologic (punerea la punct a unei metode industriale de grefare).

A doua etapă constă într-o caracterizare structurală cât mai completă a produselor sintetizate și într-o încercare de elucidare a dependenței existente între structura astfel determinată și condițiile de reacție utilizate.

În continuare se urmărește determinarea unui tablou cât mai complet asupra proprietăților produselor sintetizate și corelarea lor cu structura anterior determinată, cunoașterea acestora fiind determinantă pentru alegerea domeniilor posibile de utilizare.

Partea finală va descrie modul în care s-au stabilit domeniile pentru care anumite tipuri din produsele sintetizate au putut fi utilizate pe scară industrială, precum și unele elemente privind obținerea lor printr-un proces industrial.

În final se remarcă că se va insista asupra acelor elemente care au fost scoase în evidență în urma studiului literaturii și care după o opinie personală sînt considerate răspunzătoare pentru inexistența unei dezvoltări industriale a copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) (Cap.3).

P A R T E A E X P E R I M E N T A L A .

=====

A. S I N T E Z A C O P O L I M E R I L O R G R E F A T I .

5. A P A R A T U R A S I M O D D E L U C R U .

Din studiul literaturii ce se referă la obținerea copolimerilor grefați în utilaje de prelucrare, se observă că cele mai utilizate pentru grefarea monomerilor lichizi sînt extruderele cu un șnec și mai rar malaxoarele. În alegerea utilajului de prelucrare folosit pentru grefarea AV pe PE, s-a ținut cont de cîteva criterii esențiale pentru asigurarea unei bune desfășurări a procesului de grefare :

- existența unei posibilități facile de injecție a monomerului și de eliminare a monomerului nereacționat ;

- asigurarea unei reglări și măsurări cît mai precise a tuturor parametrilor ce influențează procesul de grefare ;

- necesitatea obținerii copolimerilor grefați sub formă de granule, acestea permițînd fără dificultăți utilizarea lor ulterioară în diferite procedee de prelucrare ;

- capacitatea și tipul utilajului să fie de asemenea natură, încît să permită obținerea copolimerilor grefați în cantități suficient de mari pentru asigurarea unei testări complete a acestora ;

- necesitatea menținerii amestecului de reacție (monomer + polimer+inițiator) pe o anumită perioadă de timp în condiții care să asigure o amestecare și omogenizare cît mai perfectă a componentelor de reacție.

5.1. Extruderul cu două șnecuri și linia de granulare.

Tinînd cont de criteriile anterioare, spre deosebire de indicațiile de literatură, s-a ales un extruder cu două șnecuri (Werner-Pfleiderer tip ZSK-53L/v) și linia de granulare atașată acestuia, injecția monomerului realizîndu-se cu o pompă dozatoare cu piston. Intreaga instalație a fost adaptată în mod special pentru efectuarea reacției de grefare și poate fi urmărită în Fig. 1-3.



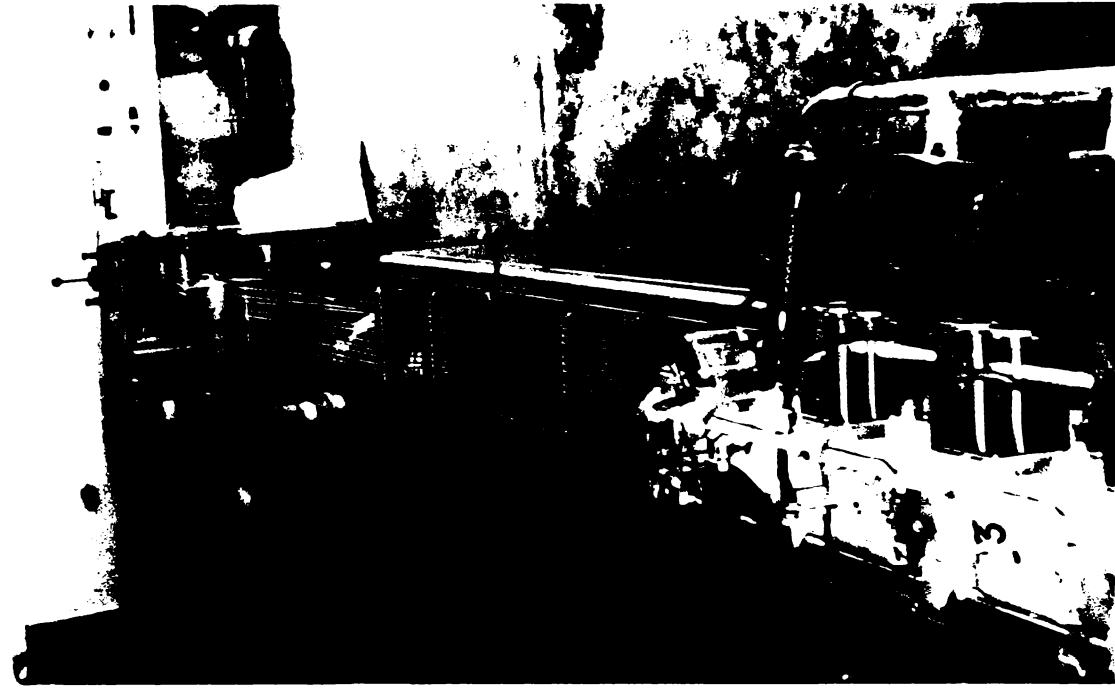


Fig.2. Linia de granulare.

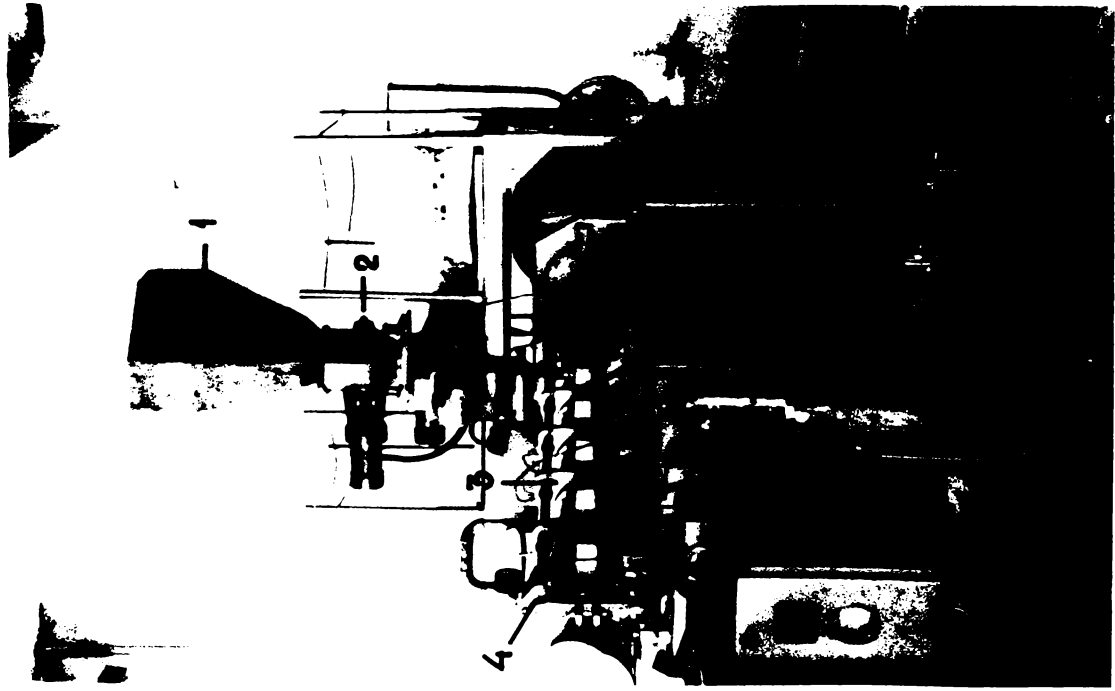


Fig. 1. Extruderul cu două șnecuri W.P.ZSK-53L/v.

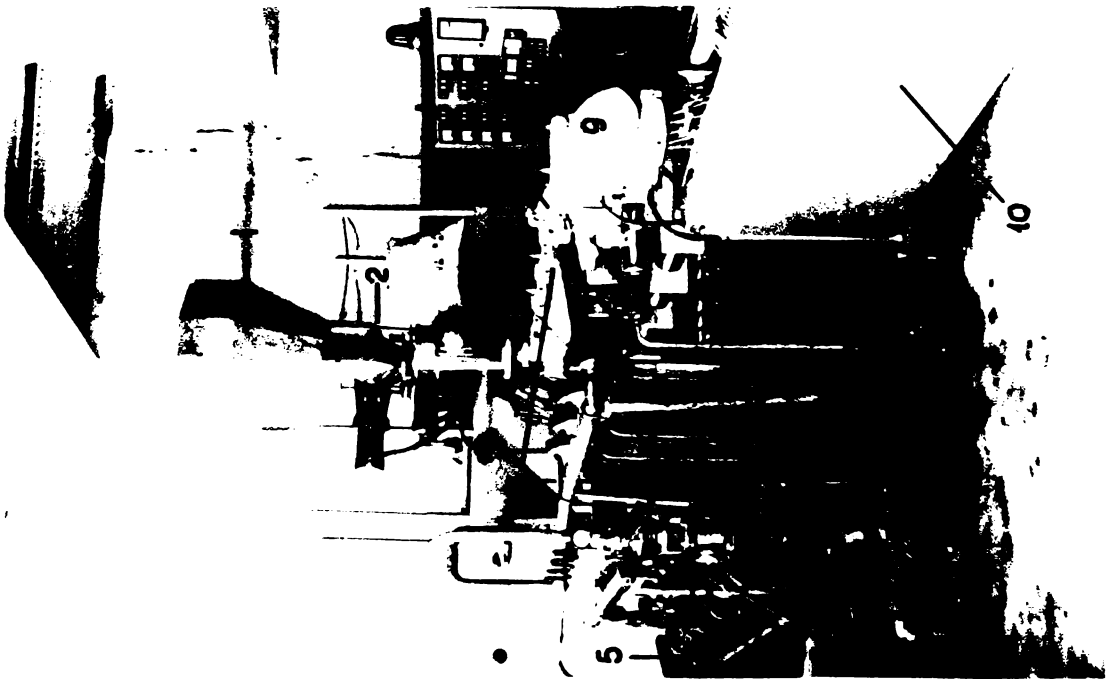


Fig. 1-2. Extruderul cu două șnecuri W.P. și linia de granulare:

- 1 - pîlnie de alimentare cu PE
- 2 - dispozitiv de dozare cu două șnecuri ZDS-D35/120
- 3 - cilindrul extruderului
- 4 - ștuțul de degazare
- 5 - pompă de vid cu inel cu apă
- 6 - agregat de termostatare a zonelor extruderului
- 7 - pompă de injecție a AV
- 8 - vas etalonat pentru dozarea AV
- 9 - cap de extrudare la 90°
- 10 - baie de răcire
- 11 - dispozitiv de uscare cu ventilator
- 12 - granulator
- 13 - fire de polimer

5.1.1. Cilindrul și șnecurile extruderului ca reactor de grefare.

Partea principală a extruderului o constituie cilindrul cu cele două șnecuri (Fig.1.). Cilindrul extruderului este alcătuit prin asamblarea a cinci zone identice, fiecare din acestea putînd fi menținută (cu o precizie de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) prin intermediul unui circuit de termoreglare la o temperatură constantă între $50^{\circ}\text{-}450^{\circ}\text{C}$. Incălzirea zonelor se realizează cu rezistențe electrice iar răcirea lor cu ajutorul unui agregat de termostatare, cu un agent de transfer de căldură menținut la o temperatură constantă (Fig.1.).

În fiecare din cele cinci zone se află cîte un orificiu în care este montat un termocuplu care măsoară temperatura masei (t_M) din interiorul cilindrului. Temperatura prescrisă la fiecare zonă se măsoară cu un alt termocuplu (t) și se reglează astfel încît pe toate cele cinci zone temperatura masei (amestecului de reacție) să fie aceeași și anume temperatura reacției de grefare (Fig.3.).

Fiecare zonă este prevăzută cu un orificiu îngust și cu un ștuț larg care permite cuplarea la o pompă de vid. Datorită acestei construcții injecția AV poate fi efectuată la sfîrșitul primei zone, iar AV nereacționat se elimină prin cuplarea ștuțului zonei 5 la o pompă de vid cu inel cu apă (ștuțurile celorlalte zone sînt astupate). În acest mod se obține distanța maximă posibilă (deci și timpul de retenție maxim) între injecția și degazarea monomerului (Fig.1.).

În interiorul cilindrului se rotesc în același sens două șnecuri orizontale (53 mm diametru) acționate de un motor cu curent continuu care permite reglarea continuă a turației șnecurilor într-un domeniu larg (50-350 RPM). Șnecurile nu sînt formate dintr-un singur corp (ca în cazul extruderelor convenționale) ci din mai multe tipuri de elemente de șnec care se assemblează pe o tijă, fiecare element exercitînd o anumită acțiune specifică : transport, sigilare, amestecare, compoundare, forfecare. Funcție de modul în care se aranjează elementele în compoziția unui șnec, pot fi obținute șnecuri pentru cele mai diferite genuri de prelucrare : omogenizări, rafinări, compoundări.

Datorită acestei maleabilități a fost posibilă elaborarea compoziției unui șnec special, care să îndeplinească toate condițiile necesare realizării procesului de grefare (Fig.3.).

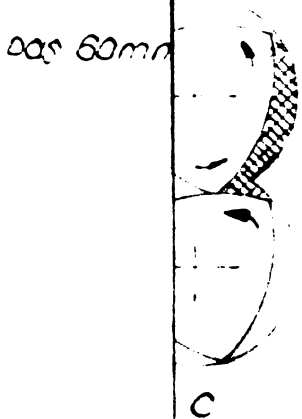
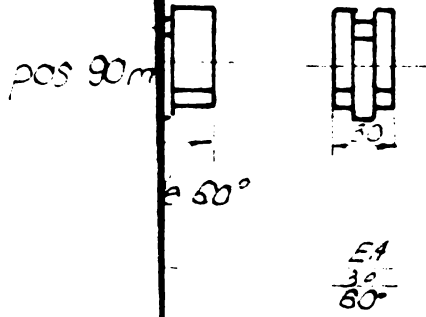
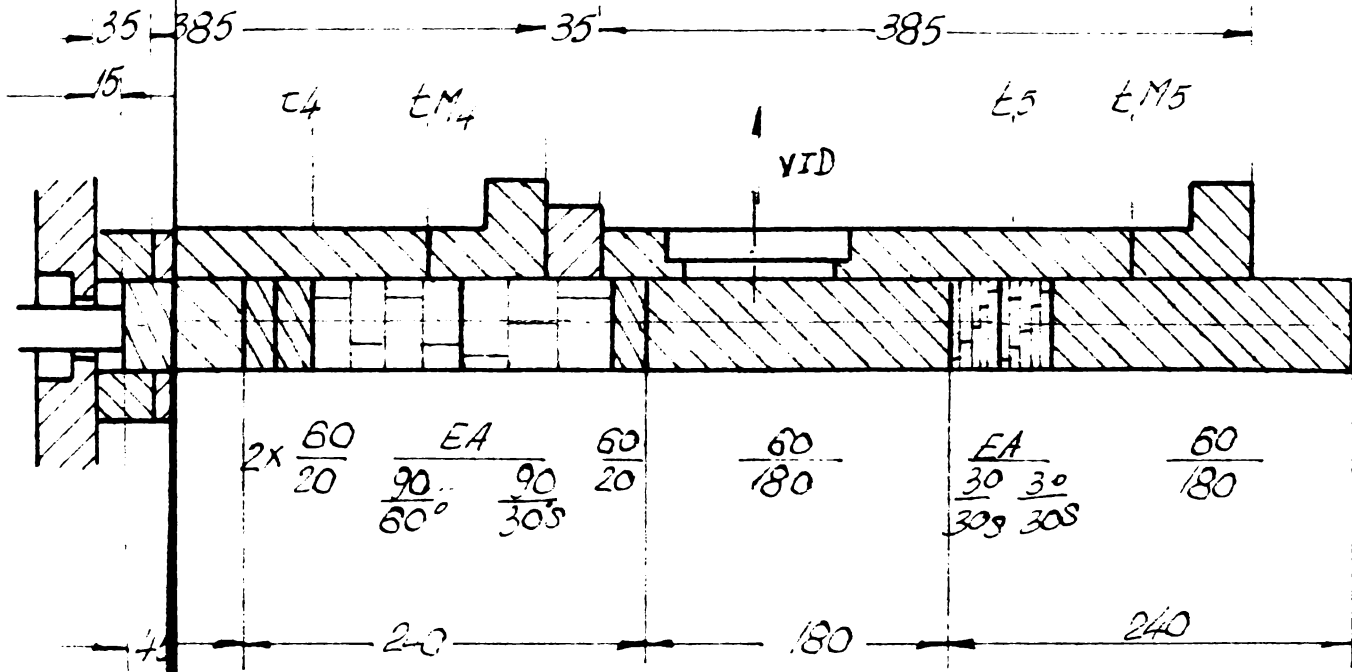
Datorită celor două șnecuri orizontale care se întrepătrund în secțiune, interiorul cilindrului are o formă de ∞ putîndu-se deosebi cele două jumătăți ale carcusei, în fiecare din acestea rotindu-se în același sens cîte un șnec. În compoziția șnecurilor intră două tipuri diferite de elemente, pentru fiecare din acestea existînd mai multe forme constructive.

Elementele de transport : ET (Schneckenbüchsen-screw bushings) au forma unei porțiuni de șnec obișnuit, cu pasul și adîncimea flancului constante, și sînt caracterizate printr-un raport în care numărătorul reprezintă pasul iar numitorul lungimea elementului (mm). Flancul filetului fiind înclinat spre dreapta, prin rotația șnecului, aceste elemente asigură transportul dealungul cilindrului, dinspre partea de alimentare spre capul de extrudare.

Pentru înțelegerea modului de acțiune, atît a ET cît și a EA, se menționează că pe arborii celor două șnecuri se montează perechi identice de elemente (pe arborele stîng și pe arborele drept) ale căror flancuri se întrepătrund, astfel că între cele două șnecuri și între șnecuri și carcasă există un spațiu foarte îngust. Deoarece adîncimea flancului (constantă pe toată lungimea ET) este mică, se obține un strat subțire de topitură de polimer, care execută o mișcare tridimensională rezultată prin compunerea a două mișcări (Fig.3.) :

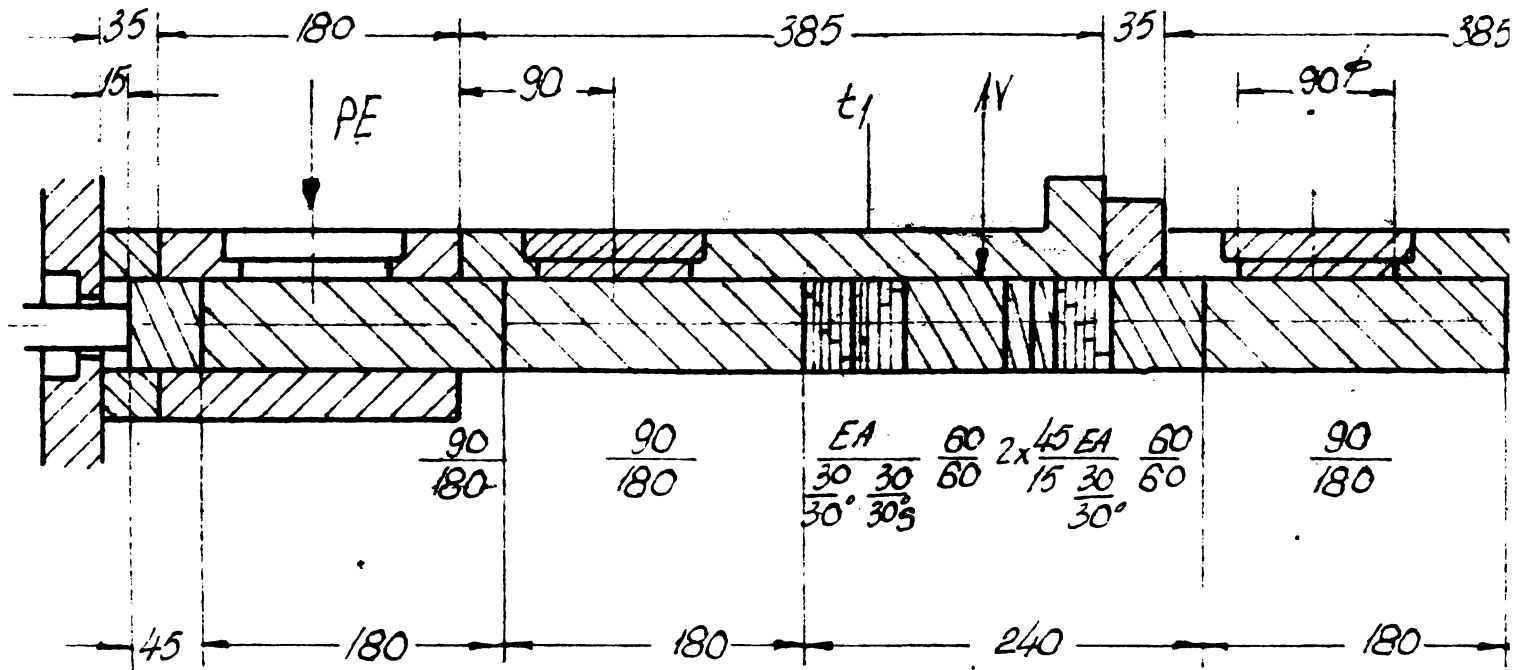
- o mișcare în formă de ∞ : materialul este preluat de șnecul stîng (care se rotește spre dreapta) și transportat la punctul superior de întrepătrundere a acestuia cu șnecul drept, care-l preia și-l transportă în punctul inferior de întrepătrundere al celor două șnecuri, de unde este preluat din nou de șnecul

Fig 2

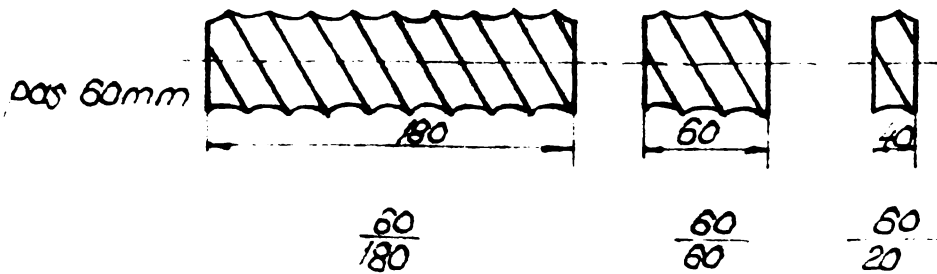
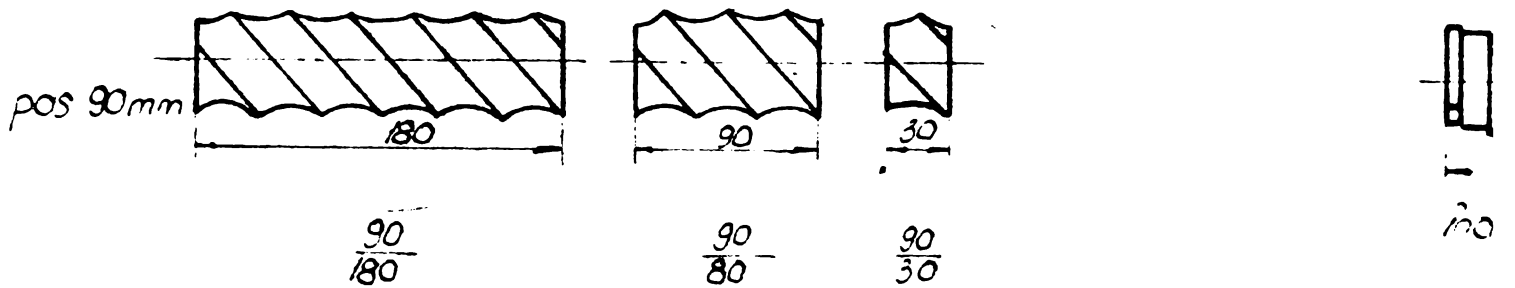


signature

Fig. 3. Compoziția șnecului proiectat pentru reacția de grefare

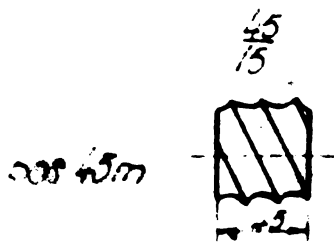


ET: Elementele de transport

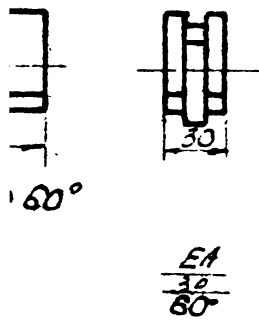
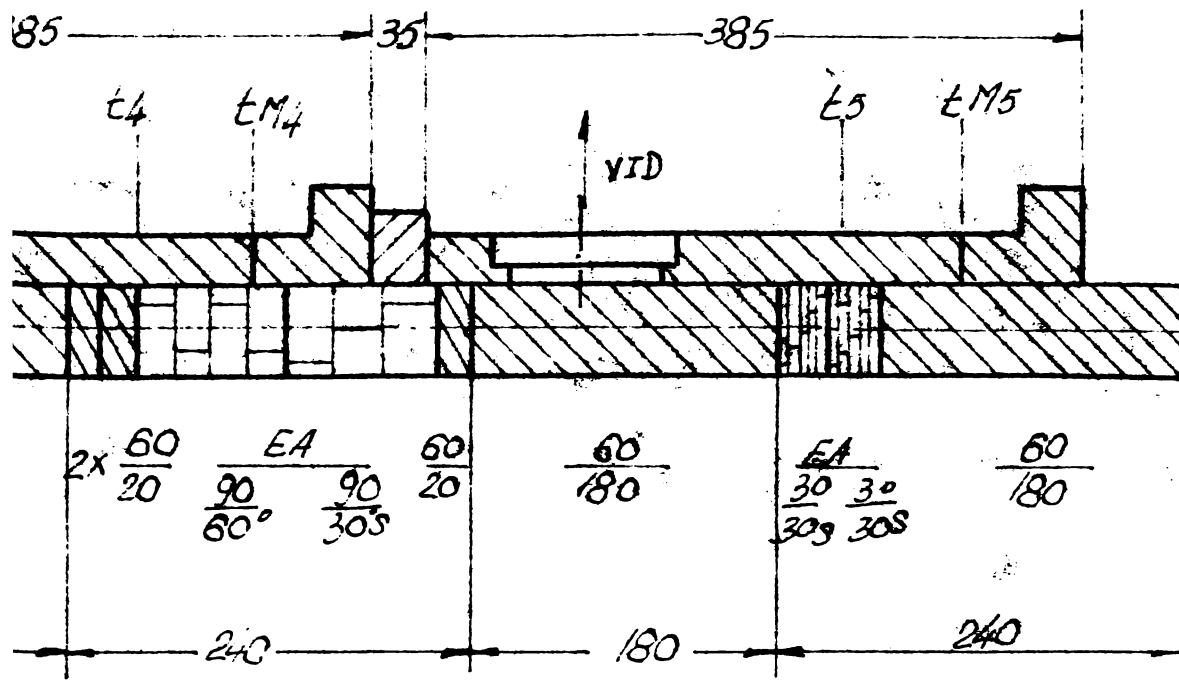


Șneac drept

Șneac stînga



Fluxul



C

octune

stîng și readus în partea superioară;

- o mișcare axială de avans (datorită acțiunii de pompare a șnecurilor), dinspre partea de alimentare spre capul de extrudare.

În punctele de întrepătrundere (superior și inferior) ale celor două șnecuri și în porțiunile dintre șnecuri și peretele interior al cilindrului (datorită distanței reduse), se produce forfecarea materialului, fără apariția unei creșteri de presiune. Datorită acestui mod de acțiune, dealungul întregului parcurs al cilindrului nu există spații "moarte", șnecurile autocurățindu-se, astfel că întreg materialul avansează uniform de la partea de alimentare spre capul de extrudare.

Elementele de acțiune : EA (Dreieckscheibenblöcken-kneading blocks) au un profil special fiind compuse fiecare din 3 sau 5 șaibe solidare (avînd în secțiune forma unui triunghi echilateral cu laturi curbe), decalate între ele fie cu un unghi de 30° (spre dreapta sau stînga), fie cu un unghi de 60° . Fiecare element, funcție de forma sa, determină tipul acțiunii pe care o exercită (forfecare, compoundare, amestecare) și se caracterizează printr-un raport în care numărătorul reprezintă lungimea elementului (mm), iar numitorul unghiul de decalare existent între șaibele elementului (în cazul în care decalarea șaibelor este spre stînga se notează suplimentar cu s).

Pentru a putea urmări modul de acțiune al EA, în Fig.3 au fost reprezentate trei poziții succesive ale unei șaibe a EA în cursul rotației șnecurilor. În poziția inițială (a), materialul este cuprins între șaiba EA de pe șnecul stîng și peretele interior al jumătății stîngi a carcusei cilindrului, volumul de material cuprins între acestea fiind maxim, iar volumul de material cuprins între șaiba EA de pe șnecul drept și peretele interior al jumătății drepte a carcusei cilindrului fiind nul. Prin rotirea în același sens a celor două șnecuri, volumul de material din jumătatea stîngă de carcasă se micșorează, iar volumul din jumătatea dreaptă se mărește (b), ajungîndu-se astfel la cea de-a doua situație limită cînd volumul este nul în jumătatea stîngă și maxim în cea dreaptă (c). Pentru fiecare șaibă (din cele 3 sau 5 ale EA) și la fiecare rotație completă (360°) a șnecurilor, materialul trece de trei ori dintr-o jumătate a carcusei în cealaltă. Materialul nu trece însă complet de pe o șaibă a EA stînga pe șaiba corespunzătoare a EA dreapta, deoarece o parte se deplasează axial față de șnecuri, ajungînd în domeniul de acțiune al următoarei perechi de șne-

be din același EA sau dintr-un EA ulterior. Datorită gradientilor de viteză apar forțe de forfecare ce sînt determinante în efectuarea proceselor de amestecare, malaxare, omogenizare, dispersare .

Prin alegerea și alternarea diferitelor forme constructive ale celor două tipuri de elemente ce intră în compoziția șnecului (ET și EA), s-a proiectat un șneac (Fig.3.) a cărui compoziție să corespundă cît mai bine scopului urmărit, grefarea unui mono - mer lichid pe un polimer topit. În continuare sînt descrise criteriile după care s-a realizat proiectarea compoziției șnecului precum și diferitele funcțiuni pe care acesta trebuie să le îndeplinească :

1. În prima zonă a cilindrului trebuie realizată topirea PE și injecția AV. La început au fost amplasate două ET ($\frac{90}{180}$), acestea asigurînd preluarea și transportul granulelor de PE, care spre sfîrșitul celor două elemente sînt parțial topite. Urmează două EA ($\frac{30}{30^\circ}$, $\frac{30}{30^\circ_s}$) care avînd înclinații de sens contrar creează o zonă de puternică forfecare, astfel încît în acest punct se produce o plasticizare completă a PE, datorită temperaturii și presiunii mari dezvoltate. În continuare topitura se doborînd și ajunge la un nou ET ($\frac{60}{60}$) în dreptul căruia se află ștuțul de injecție a AV. Deoarece în dreptul oricărui ET nu se dezvoltă presiune (canalul șnecului nu este umplut complet cu polimer topit), injecția AV se realizează fără nici o dificultate. AV injectat se deplasează doar în sensul de extrudere, neputîndu-se întoarce spre partea de alimentare a cilindrului, datorită celor două EA anterioare, care realizează o "sigilare", deoarece între ele și peretele cilindrului spațiul este umplut complet cu topitura sub presiune.

2. În zonele ce urmează (2-4) șneacul este compus din ET (asigură transportul amestecului de reacție spre capul de extrudere) care alternează cu EA, alese astfel încît să producă o bună acțiune de amestecare și compoundare, condiție absolut necesară realizării unui contact intim între PE și AV.

3. În ultima zonă (5) se realizează eliminarea AV nereacționat. În dreptul ștuțului care se cuplează la pompa de vid se află un ET ($\frac{60}{180}$) care permite eliminarea vaporilor de AV fără antrenarea topiturii de polimer. Înaintea acestui ET, la sfîrșitul zonei 4 se află două EA ($\frac{90}{60^\circ}$ $\frac{90}{30^\circ_s}$) cu înclinații de sens contrar, realizîndu-se o "sigilare" a sfîrșitului zonei 4 față de începutul zonei 5, astfel că vidul aplicat în zona 5 poate acționa doar în această zonă, evitîndu-se degazarea AV din zonele anterioare, deci sustragerea lui din mediul de reacție.

Ultimele două EA ($2 \times \frac{30}{300s}$) asigură o omogenizare finală a produsului de reacție, care este apoi debitat în mod constant de către ultimul ET ($\frac{60}{180}$), pe care se montează vârful șnecului, în capul de extrudare la 90° .

5.1.2. Dispozitivul de dozare cu două șnecuri.

Spre deosebire de extruderele convenționale cu un șnec, unde polimerul este preluat direct de către șnec (alimentare directă din pîlnie), iar debitul de extrudare este proporțional cu turația șnecurilor, extruderul cu două șnecuri utilizează un sistem de alimentare special : dispozitivul de dozare cu două șnecuri tip ZDS-D35/120 (Fig.1.).

Din pîlnia de alimentare granulele de PE cad într-un cilindru în care se învîrt în sens contrar două șnecuri verticale ($D=35$ mm, $L=120$ mm, adîncimea flancului = 7 mm și pasul = 20 mm fiind constante pe toată lungimea). Șnecurile sînt acționate de către un motor prin intermediul unui reductor care permite variarea continuă a turației lor și menținerea unei anumite turații constante. Debitul volumetric dozat crește liniar cu creșterea turației șnecurilor. Pentru tipul de PE cu care s-a lucrat (17M08) s-a determinat o curbă de etalonare care reprezintă variația debitului gravimetric de alimentare, funcție de turația șnecurilor de alimentare (Fig.4a).

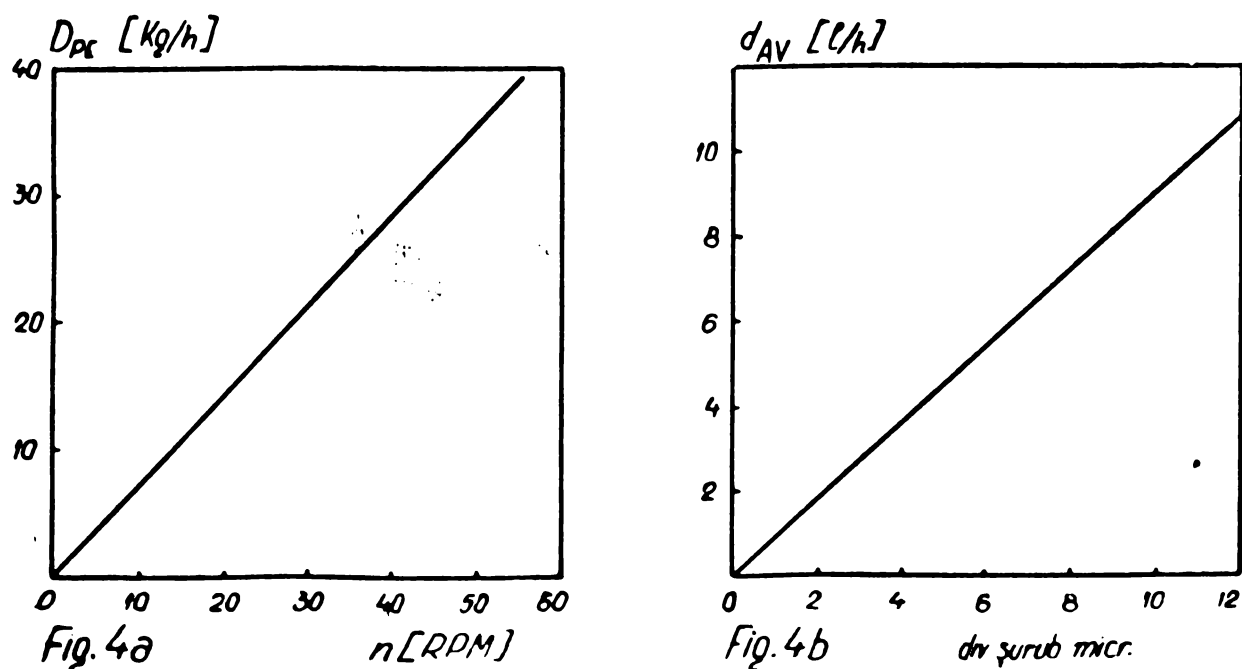


Fig.4. Diagrama de dozare a PE (Fig.4a) și a AV (Fig.4b).

La capătul celor două șnecuri granulele de PE sînt debitate uniform și cînd cilindrul extruderului fiind preluate de cele două șnecuri principale.

Acest sistem prezintă o serie de avantaje (față de ...)

rele convenționale cu un șnec) care-l recomandă pentru utilizarea sa în procesul de grefare. Debitul de alimentare cu PE poate fi menținut constant (la o anumită turație a șnecurilor de alimentare) cu o precizie de $\pm 2\%$ și poate fi variat continuu în domeniul 2-150 kg/h, prin modificarea turației șnecurilor, astfel că se pot alege și menține constante diferite rapoarte între PE și AV introduse în cilindrul extruderului, realizându-se astfel controlul concentrației AV în amestecul de reacție. Menținând constant debitul de alimentare cu PE, prin modificarea turației șnecurilor principale se realizează modificarea timpului de retenție a amestecului de reacție și a efectelor de omogenizare exercitate asupra acestuia.

5.1.3. Pompa dozatoare de injecție.

Pompa de injecție trebuie să asigure injecția sub presiune a AV, la un debit constant, dar care să poată fi variat continuu între limita minimă și maximă. S-a utilizat o pompă dozatoare de injecție (F.A.Hughes) compusă din două corpuri identice care cuprind fiecare un cilindru în care se mișcă axial un piston a cărui cursă se reglează continuu printr-un șurub micrometric (Fig.1.). În acest mod debitul fiecărui corp poate fi reglat între 0-4,75 l/h, presiunea maximă de refulare fiind 28 atm.

La capătul fiecărui corp se află blocul supapelor prevăzut cu ștuțul de alimentare și cel de refulare. Deoarece cele două pistoane funcționează alternativ, ștuțul de alimentare de la fiecare corp se leagă împreună, astfel că alimentarea lor este comună de la vasul de alimentare gradat în care se află AV (cu inițiatorul dizolvat). În mod similar se procedează și pentru partea de refulare, astfel că AV debitat de cele două corpuri ale pompei trece într-o singură conductă, a cărei extremitate se leagă la ștuțul de injecție de la sfârșitul zonei 1 a cilindrului extruderului. Prin unirea celor două corpuri ale pompei în partea de alimentare respectiv refulare, se micșorează erorile de măsurare a debitului de AV injectat, realizându-se concomitent o injecție mai uniformă datorită funcționării alternativ compensatorii a celor două pistoane.

Pentru reglarea unui anumit debit de injecție, se fixează la ambele corpuri ale pompei aceeași diviziune a șurubului micrometric, determinată din diagrama de etalonare a pompei (Fig.4b.). Pentru o precizie mai mare însă, debitul de injecție se determină chiar în timpul executării probelor, măsurând cu ajutorul vasului etalonat din care este alimentată pompa, volumul injectat într-o perioadă de timp.

5.1.4. Linia de granulare.

La capătul cilindrului, după degazare, topitura de poli-mer intră într-un cap de extrudare la 90° prevăzut cu o placă de granulare (10 găuri cu 4 mm diametru dispuse pe circumferința unui cerc). Firele topite care ies din capul de extrudare trec printr-o baie de răcire cu două corpuri, în care se află apă a cărei temperatură se menține constantă (50°C) prin intermediul cîte unui circuit de termostatare pentru fiecare corp al băii. După ieșirea din baie firele răcite trec printr-un dispozitiv de uscare cu ventilator și apoi într-un granulator cu cuțite, a cărui turație se reglează funcție de debitul de extrudare, astfel că în final se obțin granulele de copolimer grefat (formă cilindrică 3 x 3 mm). Debitul de copolimer grefat poate fi măsurat la gtuțul de evacuare a granulelor, care se ambalează ulterior în saci.

În Fig. 2 se redă linia de granulare și utilajele componente ale acesteia.

5.2. Modul de lucru.

Pentru efectuarea unei anumite probe, se stabilesc întîi condițiile în care se va efectua reacția de grefare (tip și concentrație inițiator, concentrația AV în amestecul de reacție, temperatură și timp de reacție). Din aceste condiții se determină parametrii tehnologici care trebuie respectați : debitul de alimentare cu PE, debitul de injecție a AV, turația șnecurilor, temperaturile zonelor.

Temperatura zonelor se reglează astfel încît temperatura masei (temperatura din interiorul cilindrului extruderului) să fie aceeași pentru toate zonele și anume temperatura la care se dorește efectuarea reacției de grefare.

Inițiatorul peroxidic se dizolvă în AV pentru a obține concentrația dorită, pregătirea soluției efectuîndu-se chiar înainte de utilizarea ei (excepție de la acest mod de lucru fac probele descrise în Cap.7.8.).

După ce au fost atinse temperaturile fixate, se pornește motorul principal al extruderului, reglîndu-se turația celor două șnecuri la 100 RPM, valoare cu care s-a lucrat la toate probele (în afara celor descrise în Cap.7.3.).

Se pornește pompa de vid cuplată la gtuțul de degazare de la zona 5 a cilindrului extruderului. Se pornește dispozitivul de dozare cu două șnecuri, reglîndu-le turația la valoarea care

corespundă debitului dorit de alimentare cu PE. Se pornește pompa dozatoare de injecție, care se alimentează cu AV (în care este dizolvat inițiatorul) din vasul gradat. La ambele corpuri ale pompei se reglează șurubul micrometric astfel încât să se obțină debitul de injecție necesar.

PE cade în prima zonă a cilindrului, la sfârșitul căreia, datorită acțiunii combinate a temperaturii și a forțelor de forfecare exercitate de elementele șnecurilor, ajunge în stare topită. În acest punct se injectează AV care conține dizolvat inițiatorul. Amestecul de reacție (polimer + monomer + inițiator) este transportat de către cele două șnecuri prin cilindrul de extrudare, parcurgând zonele 2-4 la temperatură constantă (temperatura de reacție). Datorită radicalilor liberi formați prin descompunerea inițiatorului, o parte din AV homopolimerizează și o parte se grefează, astfel că se obține un "sistem grefat" compus din copolimer grefat al poli(etilenei) cu acetat de vinil și homopolimer poli(acetat de vinil), care împreună cu AV nereacționat (neconsumat în reacția de homopolimerizare și grefare), trece în zona 5 a cilindrului, unde AV se elimină prin degazare. Timpul reacției de grefare se consideră cel în care toți componenții reacției (AV, PE, inițiator) se află în contact, deci timpul în care amestecul de reacție parcurge distanța dintre ștuțul de injecție și cel de degazare.

După degazare, produsul de reacție trece prin capul de granulare, baie de răcire, dispozitivul de uscare cu ventilator și granulator, obținându-se în final granulele de sistem grefat. Produsul nu conține AV monomer înglobat, aceasta dovedind eficiența sistemului de degazare utilizat (analiza conținutului în materii volatile indică o valoare sub 0,1%).

Se precizează că în cursul lucrării produsele reacției de grefare a AV pe PE sînt denumite "sisteme grefate". În cazul în care PAV homopolimer este îndepărtat din sistemele grefate se păstrează denumirea de "copolimeri grefați".

5.3. Reglarea, măsurarea și calcularea parametrilor ce determină reacția de grefare.

Deși parțial s-a menționat anterior, se va indica sistematic modul în care se reglează, măsoară și calculează parametrii ce influențează reacția de grefare, precizîndu-se totodată și prescurtările utilizate pentru simplificare în cursul lucrării.

1. Temperatura de reacție : t ($^{\circ}\text{C}$)

Temperatura tuturor zonelor cilindrului este astfel alea-

să încît temperatura masei din fiecare zonă (măsurată de termocuplele masei) să fie aceeași, amestecul de reacție parcurgînd interiorul cilindrului la temperatură constantă - temperatura de reacție.

2. Timpul de reacție : T (sec).

Este timpul în care toți componenții reacției (PE, AV, inițiator) se află în contact, deci timpul în care amestecul de reacție parcurge distanța dintre ștuțul de injecție a AV și cel de degazare a acestuia. Depinde de debitul de extrudare și turația șnecurilor și se măsoară conform metodei indicate în Cap.7.3.

3. Concentrația inițiatorului : c.

Inițiatorul este dizolvat în AV care se injectează cu un anumit debit în cilindrul extruderului, în topitura de PE, care îl parcurge cu un anumit debit. De aceea concentrația inițiatorului se exprimă în trei moduri diferite :

3a. Concentrația față de monomer : $c_{AV}(p/100pAV)$ se exprimă în părți greutate inițiator la 100 părți greutate AV 100% și se calculează ținînd cont de puritatea și densitatea AV tehnic și a inițiatorului respectiv.

3b. Concentrația față de polimer : $c_{PE}(p/100pPE)$ este determinantă în procesul de grefare și se calculează funcție de concentrația față de monomer, debitul de alimentare cu PE și debitul volumetric de injecție a AV, exprimîndu-se în părți greutate inițiator la 100 părți greutate PE.

$$c_{PE} = c_{AV} \frac{D_{AV}}{D_{PE}}$$

3c. Concentrația molară : $c_{mol}(10^{-3} \text{ moli}/100\text{gPE})$ este utilizată în cazul în care se dorește compararea acțiunii exercitate de inițiatori diferiți. Pentru simplificare se exprimă în 10^{-3} moli la 100 g PE și se calculează din concentrația față de polimer și masa moleculară a respectivului inițiator.

$$c_{mol} = \frac{c_{PE}}{M}$$

4. Timpul de înjumătățire a inițiatorului : $T_{\frac{1}{2}}$ (sec).

Reprezintă timpul în care, la o anumită temperatură, se descompune în radicali liberi 50% din inițiator. Pentru fiecare din inițiatorii peroxidici utilizați, dependența sa față de temperatură este prezentată în Cap.7.2.

5. Debitul volumetric de AV : d_{AV} (l/h)

Se reglează modificînd cursa pistonului de injecție

(Fig. 4b) și se măsoară precis determinând volumul scurs din vasul etalonat (din care se alimentează pompa de injecție) într-un interval de timp cronometrat.

6. Debitul gravimetric de AV : D_{AV} (kg/h)

Se exprimă în kg AV 100% /h și se calculează din debitul volumetric ținând cont de puritatea AV și concentrația soluției realizate.

7. Debitul de alimentare cu PE : D_{PE} (kg/h)

Se reglează variind turația celor două șnecuri ale dispozitivului de dozare și se determină din curba de etalonare trasată (Fig.4a).

8. Debitul de copolimer grefat : D_{GR} (kg/h)

Se determină la ștuțul de ieșire din granulator măsurând cantitatea de sistem grefat granulată într-un interval de timp cronometrat.

9. Concentrația AV în amestecul de reacție : X (%AV)

Se exprimă în procente gravimetrice de AV 100% existent în amestecul de reacție (PE + AV) și se calculează din debitul gravimetric de injecție a AV și debitul de alimentare cu PE.

$$X = \frac{D_{AV}}{D_{PE} + D_{AV}}$$

10. Conținutul în AV total polimerizat : %AVpol.(%AV)

Produsul reacției este un "sistem grefat" în care o parte din AV se află sub formă de catene laterale grefate iar cealaltă sub formă de PAV homopolimer. Deoarece sistemele grefate obținute sub formă de granule se utilizează ca atare în diferitele tehnologii de prelucrare (malaxare, injecție, extrudere) ele sînt caracterizate prin conținutul în AV total polimerizat care se exprimă în procente gravimetrice de AV grefat + homopolimerizat existent în sistemul grefat.

11. Conținutul în AV grefat : %AVgr.(%)

Se exprimă în procente gravimetrice de AV grefat pe catena PE existent în sistemul grefat. Ambele valori se determină conform metodei descrise în Cap. 8.1.

12. Randamentul de polimerizare : Rpol.(%)

Reprezintă raportul dintre cantitatea totală de AV consumată în reacția de homopolimerizare și grefare și cantitatea de AV introdusă în sistem. Se exprimă în procente și se calculează pe baza bilanțului de materiale al AV.

$$R_{pol.} = \frac{\%AV_{pol.} \times D_{GR}}{D_{AV}}$$

13. Randamentul de grefare : Rgr.(%)

Reprezintă raportul dintre cantitatea de AV consumată doar în reacția de grefare și cantitatea de AV introdusă în sistem. Se exprimă în procente și se calculează pe baza bilanțului de materiale a AV.

$$Rgr. = \frac{\%AV_{gr.} \times D_{GR}}{D_{AV}}$$

Pentru simplificare, în afară de prescurtările utilizate anterior pentru parametrii de reacție, în cursul lucrării se mai folosesc o serie de prescurtări :

PE : poli(etilenă) ; AV : acetat de vinil ; PAV : poli(acetat de vinil) ; PE-PAV : compounduri ale PE cu PAV ; EVA : copolimeri liniari ai etilenei cu acetatul de vinil ; PO : inițiator peroxidic ; PO:A-peroxid A (diterțbutilperoxid) ; PO:B-peroxid B (peroxid de lauroil) ; PO:C-peroxid C (terțbutilperbenzoat).

6. MATERII PRIME.

Materiile prime utilizate (PE, AV, inițiatorii) sînt produse tehnice, această alegere fiind determinată de următoarele considerente :

- se urmărește elaborarea unei metode de sinteză care să poată fi aplicată industrial ;
- datorită caracteristicilor ei, în operațiunea utilizată se consumă cantități mari de materii prime, față de încercările de laborator clasice ;
- pentru fiecare probă sintetizată se impune obținerea unei cantități suficiente de produs, necesare testării acestuia (determinarea proprietăților și a domeniilor de utilizare) : în medie pentru fiecare probă s-a obținut o cantitate de 25 kg.

6.1. Poli(etilenă) de înaltă presiune.

Deoarece majoritatea tipurilor de sisteme grefate sintetizate s-au obținut în vederea utilizării lor în tehnologiile de prelucrare prin injecție și compoundare, s-a ales un tip de PE cu o bună capacitate de curgere. S-a utilizat PE de joasă

densitate obținută la Combinatul Petrochimic Pitești prin procedeul autoclav de polimerizare la înaltă presiune, tip 17MO8 (WRM cod.I.C.I) care este sortul uzual pentru injecție.

În afara cazurilor menționate în mod excepțional, toate probele de grefare au fost efectuate cu acest sort de PE, care este caracterizat conform STAS 8179/1975:

- indicele de curgere a topiturii (ICT) : 20 ± 4 g/10 min.
- densitate : 0,916-0,920 g/cm³.
- rezistența la rupere : 550%.
- modul de elasticitate : 1400 kgf/cm².
- formă de prezentare : granule, nu conține aditivi.

Pentru a urmări modul în care tipul PE influențează reacția de grefare, au mai fost utilizate încă 18 sorturi de PE de înaltă presiune, caracteristicile acestora fiind cuprinse în Cap.7.7.

6.2. Acetatul de vinil.

A fost utilizat AV tehnic "polimerisation grade" produs de Combinatul Chimic Craiova și caracterizat conform STAS 9087/71:

- aspect : lichid limpede incolor, cu miros caracteristic.
- densitate (20°C) : 0,931 g/cm³.
- interval de distilare : 72-73°C pentru 98% din volum.
- conținut în apă : max. 0,05%.
- conținut în aldehide : max. 0,027%.
- aciditate : max. 0,0071%.
- reziduu la evaporare : max. 0,015%.
- stabilizare : 12-24 ppm hidrochinonă.

Stabilizarea AV cu 12-24 ppm inhibitor permite depozitarea acestuia (în cameră termostată la +5°C) timp de cca 6 luni înainte de utilizarea sa. AV inhibat poate fi folosit ca atare fără efectuarea unor operații suplimentare de îndepărtare a inhibitorului (spălare, distilare), astfel că toate probele de grefare (în afara cazurilor menționate în Cap. 7.6.) au fost efectuate cu acest tip de monomer.

6.3. Inițiatorii.

Pentru inițierea reacției de grefare a AV pe PE au fost aleși trei inițiatori peroxidici dintre cei utilizați la inițierea polimerizării etilenei la presiune înaltă, ținându-se cont de următoarele condiții :

- să fie solubili în AV pentru a putea fi introduși în amestecul de reacție, ca soluție în AV .

- să fie inițiatori specifici pentru polimerizarea AV.
- să posede o activitate suficient de mare care să permită formarea radicalilor liberi în domeniul temperaturilor de reacție utilizate.

6.3.1. Diterțbutilperoxid (PO:A)

- formulă : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- masă moleculară : 146,2
- lichid nemiscibil cu apa , miscibil cu solvenți, inflamabil.
- densitate : $0,8 \text{ g/cm}^3$.
- punct de topire : -40°C .
- punct de fierbere : 109°C (cu descompunere).

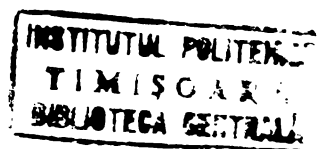
6.3.2. Peroxid de lauroil (PO:B)

- formulă : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
- masă moleculară : 398,6
- solid, insolubil în apă, solubil în hidrocarburi aromatice, esteri, inflamabil.
- punct de topire : $54-55^\circ\text{C}$.

6.3.3. Tertbutilperbenzoat (PO:C)

- formulă : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- masă moleculară : 194
- lichid incolor, insolubil în apă, solubil în solvenți organici.
- densitate : $1,04 \text{ g/cm}^3$
- punct de topire : $+8^\circ\text{C}$.
- punct de fierbere : $113-116^\circ\text{C}$ (cu descompunere).

Toți inițiatorii au fost păstrați în frigider, dizolvarea lor în AV efectuându-se chiar înainte de utilizare.



7. STUDIUL FACTORILOR CE INFLUENȚEAZĂ GREFAREA ACETATULUI DE VINIL PE POLI(ETILENA).

Utilizând aparatura și modul de lucru stabilit, s-a trecut la efectuarea unui studiu sistematic asupra factorilor ce influențează grefarea AV pe PE. În acest studiu este necesar ca pentru fiecare probă de sistem grefat sintetizat, să se cunoască compoziția sa (conținutul în AV homopolimerizat și în AV grefat), ceea ce se realizează prin determinarea valorilor %AVpol. și %AVgr. Deoarece se intenționează transpunerea pe scară industrială a metodei de sinteză elaborate, este necesară și determinarea randamentului de polimerizare, care permite stabilirea proporției de AV nereacționat. De aceea pentru toți parametrii studiați, au fost efectuate serii de probe în care s-a urmărit influența unui anumit parametru (ceilalți fiind menținuți constanți) asupra :

- conținutului în AV total polimerizat (%AVpol.) și în AV grefat (%AVg)
- randamentului de polimerizare (Rpol.) și de grefare (Rgr.).

Pentru fiecare din acești parametri, rezultatele experimentale sînt prezentate într-un tabel în care sînt cuprinse toate condițiile de reacție și valorile mărimilor menționate anterior (reglate, măsurate și calculate conform celor prezentate în Cap.5.3.) Pentru claritate, s-a reprezentat grafic variația %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr., funcție de parametrul de reacție studiat. În aceste figuri, în paranteză sînt indicate numerele probelor sintetizate, astfel că din tabelul corespunzător se pot citi valorile parametrilor de reacție care au fost menținuți constanți pentru respectiva serie de probe.

7.1. Temperatura de reacție.

Pentru studiul influenței temperaturii, aceasta a fost variată între 130°C (limita inferioară dată de temperatura minimă la care poate fi prelucrat tipul de PE utilizat) și 270°C (limita superioară impusă de termostabilitatea produselor sintetizate). În cadrul fiecărei serii de probe efectuate, temperatura de reacție a fost variată între aceste limite, menținîndu-se constanți ceilalți parametri de reacție. Condițiile de lucru și rezultatele experimentale sînt cuprinse în Tab.1.

Utilizînd acest mod de lucru au fost efectuate în primă instanță trei serii de probe (15-18, 25-27, 28-30), pentru care influența temperaturii poate fi urmărită în Fig.5 și Fig.6. Din Tab.1 se observă că parametrii de reacție utilizați pentru fieca-

TABEL 1

Influența temperaturii și a timpului de înjumătățire a inițiatorului.

Pr. nr.	d _{AV} l/h		D _{AV} kg/h	D _{PE} kg/h	D _{GR} kg/h	Tip PO	C _{AV}	C _{PE}	C _{mol}	t °C	T sec	T _{1/2} sec	X %AV	%AV pol	%AV gr	R _{pol} %	R _{gr} %
	1	2															
15	4,20	3,82	10,97	12,38	B	2,0	0,69	1,73	160	100	2,00	25,5	11,30	2,57	37,2	8,5	
16	4,20	3,82	10,97	11,89	B	2,0	0,69	1,73	190	100	0,20	25,5	7,80	1,95	22,8	5,7	
17	4,20	3,82	10,97	11,76	B	2,0	0,69	1,73	220	100	0,05	25,5	6,70	1,37	19,4	4,0	
25	2,00	1,82	11,10	11,10	A	2,0	0,16	1,09	250	100	0,60	14,1	5,40	2,65	34,0	16,7	
26	2,00	1,82	11,10	12,34	A	2,0	0,16	1,09	220	100	5,00	14,1	9,79	6,20	67,0	42,0	
27	2,00	1,82	11,10	12,77	A	2,0	0,16	1,09	190	100	65,00	14,1	13,85	9,75	91,7	68,3	
28	2,00	1,82	11,10	12,58	C	2,0	0,16	0,83	190	100	6,5	14,1	11,75	7,20	81,0	19,7	
29	2,00	1,82	11,10	11,98	C	2,0	0,16	0,83	220	100	0,65	14,1	7,72	4,28	50,7	28,1	
30	2,00	1,82	11,10	11,23	C	2,0	0,16	0,83	250	100	6,10	14,1	4,20	1,95	25,9	12,0	
51	4,37	3,91	13,95	15,06	C	2,0	0,56	2,88	260	85	0,05	21,8	7,36	2,93	28,4	11,2	
52	4,37	3,91	13,95	15,90	C	2,0	0,56	2,88	240	85	0,20	21,8	12,30	5,60	50,0	22,8	
53	4,37	3,91	13,95	16,62	C	2,0	0,56	2,88	220	85	0,65	21,8	16,05	6,52	68,2	27,7	
54	4,37	3,91	13,95	16,87	C	2,0	0,56	2,88	200	85	3,00	21,8	17,30	8,48	74,7	36,6	
55	4,37	3,91	13,95	17,70	C	2,0	0,56	2,88	180	85	15,00	21,8	21,20	10,50	96,0	47,5	
56	4,37	3,91	13,95	17,80	C	2,0	0,56	2,88	160	85	90,00	21,8	21,60	12,16	98,5	55,7	
103	3,65	3,30	12,43	12,94	C	0,49	0,132	0,65	260	95	0,05	21,0	3,94	2,50	15,5	9,8	
104	3,65	3,30	12,43	13,43	C	0,49	0,132	0,65	240	95	0,20	21,0	8,05	4,42	33,0	18,0	
105	3,65	3,30	12,43	14,25	C	0,49	0,132	0,65	220	95	0,65	21,0	12,76	6,53	55,2	28,2	
106	3,65	3,30	12,43	14,53	C	0,49	0,132	0,65	200	95	3,00	21,0	14,45	8,18	63,6	36,0	
107	3,65	3,30	12,43	15,12	C	0,49	0,132	0,65	180	95	15,00	21,0	17,75	9,70	81,5	44,5	
108	3,65	3,30	12,43	15,42	C	0,49	0,132	0,65	160	95	90,00	21,0	19,37	9,80	90,5	45,8	
109	3,61	3,27	12,17	12,49	A	0,37	0,089	0,65	270	95	0,16	21,0	2,56	0,58	7,4	1,7	
110	3,61	3,27	12,17	12,52	A	0,37	0,089	0,65	250	95	0,60	21,0	2,79	1,64	10,7	6,3	
111	3,61	3,27	12,17	13,73	A	0,37	0,089	0,65	230	95	2,40	21,0	11,35	7,75	47,7	32,6	
112	3,61	3,27	12,17	14,75	A	0,37	0,089	0,65	210	95	12,00	21,0	17,45	10,13	78,9	45,7	
113	3,61	3,27	12,17	14,96	A	0,37	0,089	0,65	190	95	65,00	21,0	18,64	9,87	85,3	45,2	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
114	3,61	3,26	12,21	14,41	B	1,0	0,257	0,65	130	35	20,00	21,0	15,28	6,49	67,5	28,7
115	3,61	3,26	12,21	13,97	B	1,0	0,257	0,65	150	35	4,00	21,0	12,60	6,20	54,0	26,6
116	3,61	3,26	12,21	13,78	B	1,0	0,257	0,65	170	35	0,90	21,0	11,40	3,50	48,2	14,8
117	3,61	3,26	12,21	13,57	B	1,0	0,257	0,65	190	35	0,20	21,0	10,00	2,70	41,7	11,2
118	3,61	3,26	12,21	13,11	B	1,0	0,257	0,65	210	35	0,05	21,0	6,86	2,17	27,6	8,7
119	3,61	3,26	12,21	12,70	B	1,0	0,257	0,65	230	35	0,02	21,0	3,86	1,33	15,0	5,2
120	3,61	3,26	12,21	12,51	B	1,0	0,257	0,65	260	35	0,01	21,0	2,40	0,68	9,2	2,6

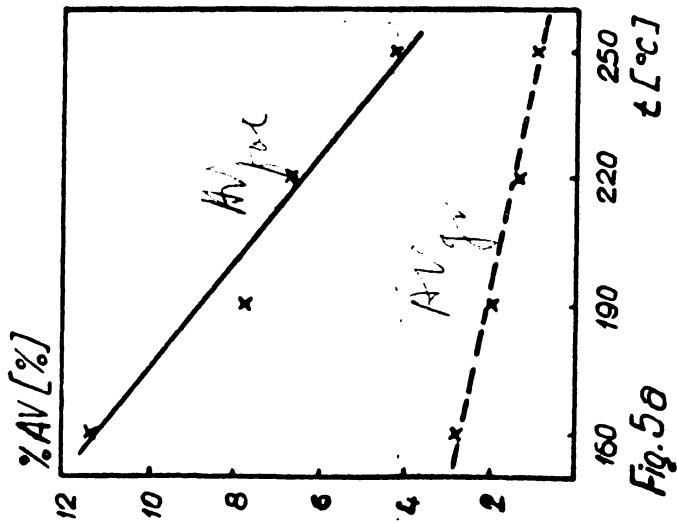


Fig. 5a

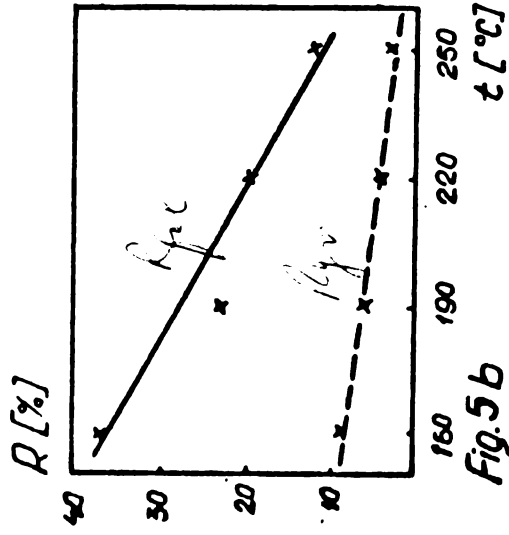


Fig. 5b

Fig. 5.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig. 5a) și a Rpol., Rgr. (Fig. 5b) funcție de temperatură (pr. 15-18).
 (—) AVpol., (---) AVgr.

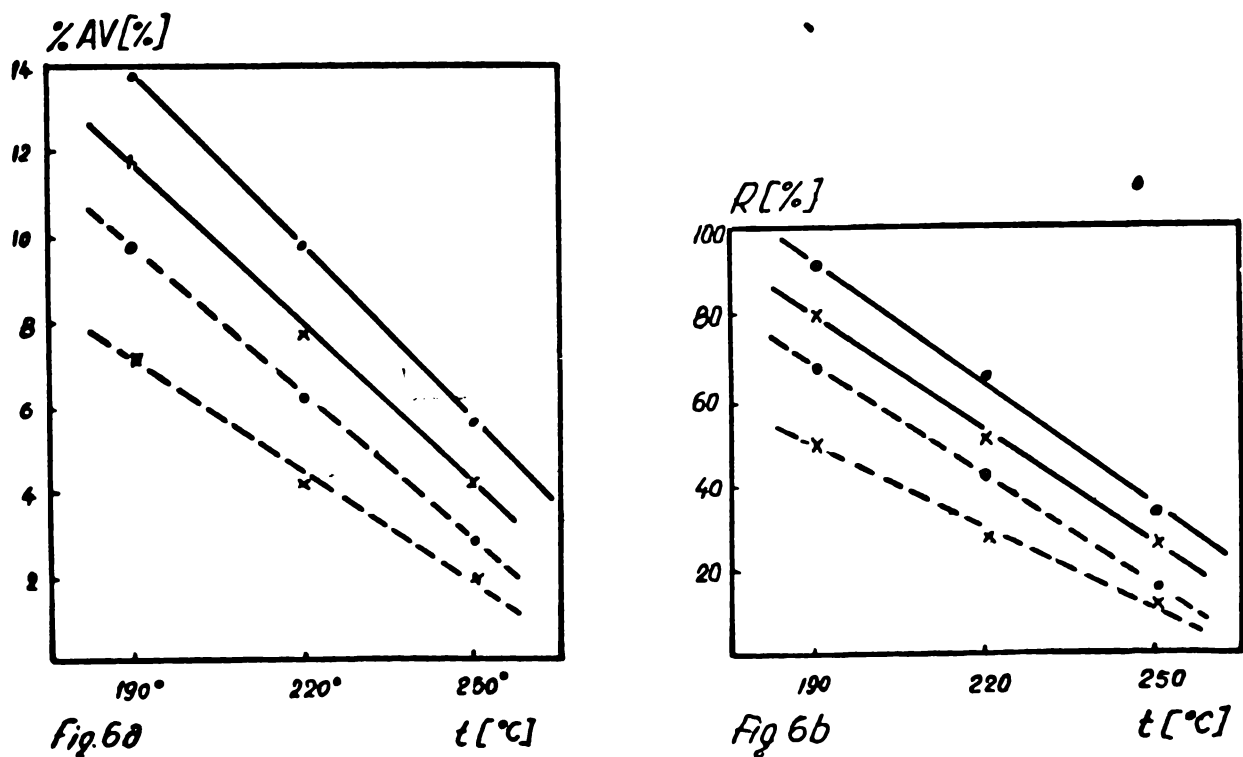


Fig.6.- Variația %AVpol., %AVgr.(Fig.6a) și a Rpol., Rgr. (Fig.6b) funcție de temperatură (pr.25-30).
 (—)AVpol., (- - -)AVgr., (•)PO:A, (×)PO:C.

re serie de probe diferă :

- tipul inițiatorului : A,B,C.
- concentrația AV în amestecul de reacție : 25,5% și 14,1%.
- concentrația inițiatorilor c_{PE} : 0,69 și 0,16p/100pPE.

Cu toată deosebirea existentă între condițiile de reacție utilizate în cadrul fiecărei serii de probe, concluziile sînt comune și anume, la scăderea temperaturii de reacție %AVpol., Rpol. și %AVgr., Rgr. cresc linear, iar randamente mari de polimerizare și grefare pot fi obținute doar cu inițiatorii A și C.

Din punct de vedere practic (determinant pentru un proces tehnologic industrial) este necesar ca în sinteza sistemelor grefate Rpol. să fie cît mai mare (pentru reducerea cantității de AV nereacționat) și să fie posibilă obținerea unei game largi de valori ale %AVpol. și %AVgr. Conform concluziilor desprinse din examinarea rezultatelor anterioare, dezideratele precedente pot fi îndeplinite alegînd un inițiator adecvat și conducînd procesul de grefare la temperaturi mai mici. Pentru verificare s-a efectuat o nouă serie de probe (51-56) alegînd pentru inițierea reacției PO:A și urmărind influența temperaturii prin scăderea ei de la 260°C la 160°C.

Din rezultatele prezentate în Fig.7 se confirmă că 1 -

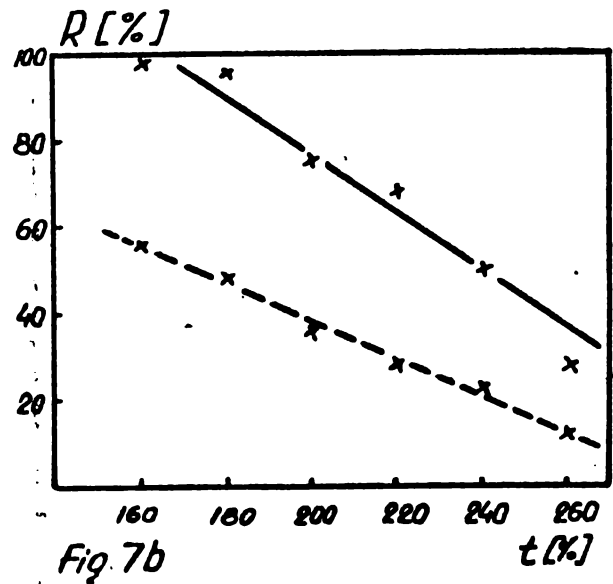
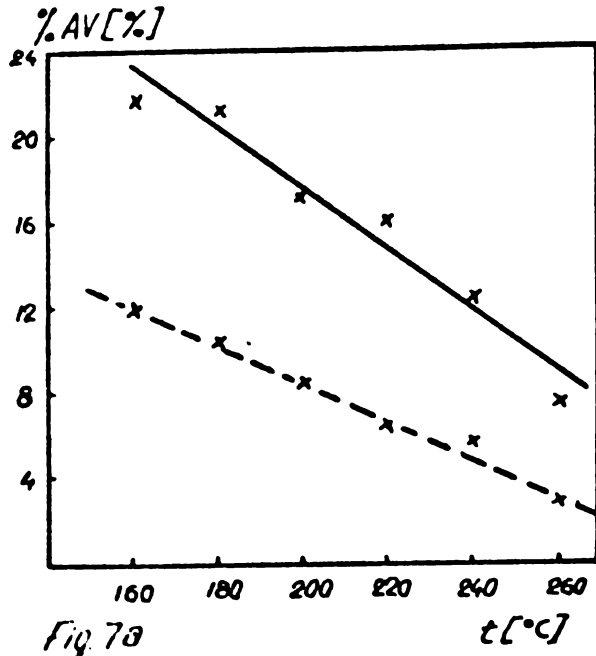


Fig. 7.- Variația $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ (Fig. 7a) și a $R_{pol.}$, $R_{gr.}$ (Fig. 7b) funcție de temperatură (pr. 51-56).
(—) $\%AV_{pol.}$, (---) $\%AV_{gr.}$.

ziile anterioare : $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ și randamentele respective variază linear crescător funcție de scăderea temperaturii. Pentru concentrația utilizată a AV în amestecul de reacție ($X = 21,8\%AV$), la $160^{\circ}C$ se obțin sisteme grefate cu $\%AV_{pol.} = 21,6\%$ și $\%AV_{gr.} = 12,2\%$, ceea ce corespunde unor valori mari ale $R_{pol.}$ (98,5%) și $R_{gr.}$ (55,7%).

Se observă deci că indiferent de tipul și concentrația inițiatorului și AV, scăderea temperaturii are ca urmare mărirea randamentelor, această mărime fiind funcție de tipul inițiatorului utilizat. Pentru a putea urmări comparativ creșterea randamentelor funcție de tipul inițiatorului utilizat, au fost efectuate trei serii de probe (103-120), păstrând constante condițiile de reacție pentru cei trei inițiatori utilizați (A, B, C) : concentrația AV în amestecul de reacție ($X = 21\%AV$); timpul de retenție ($T = 95$ sec) ; concentrația inițiatorilor ($c_{mol} = 0,65 \cdot 10^{-3}$ moli/100gPE). Utilizând trei inițiatori diferiți, pentru a avea aceeași concentrație este necesară utilizarea concentrației molare deoarece la aceeași concentrație molară numărul de radicali liberi (determinanți pentru inițierea reacției de homopolimerizare și grefare) formați prin descompunere este același. Variind temperatura în limitele $130-270^{\circ}C$, în Fig. 8 se redă influența temperaturii și a tipului de inițiator asupra $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$, $R_{pol.}$, $R_{gr.}$.

Din examinarea rezultatelor experimentale se pot efectua următoarele observații :

- se confirmă dependența stabilită anterior : indiferent

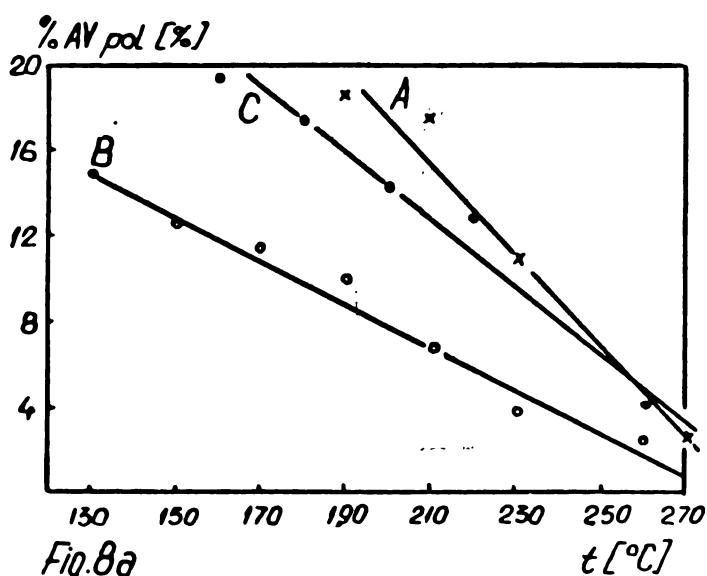


Fig. 8a

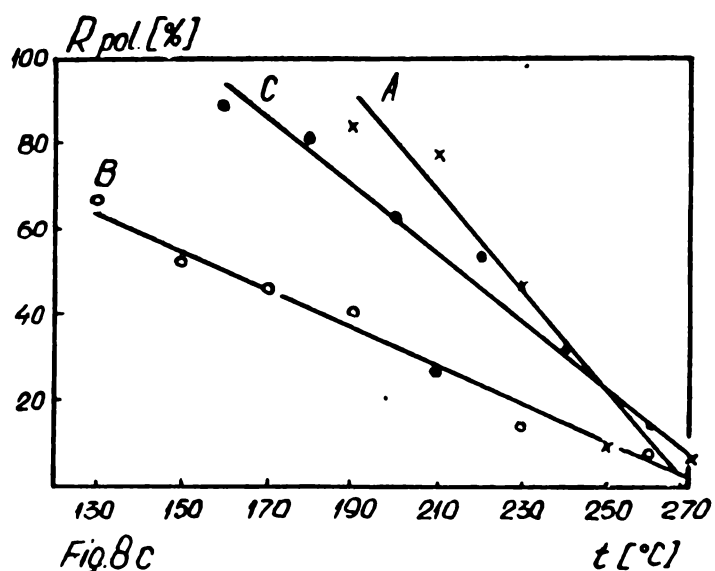


Fig. 8c

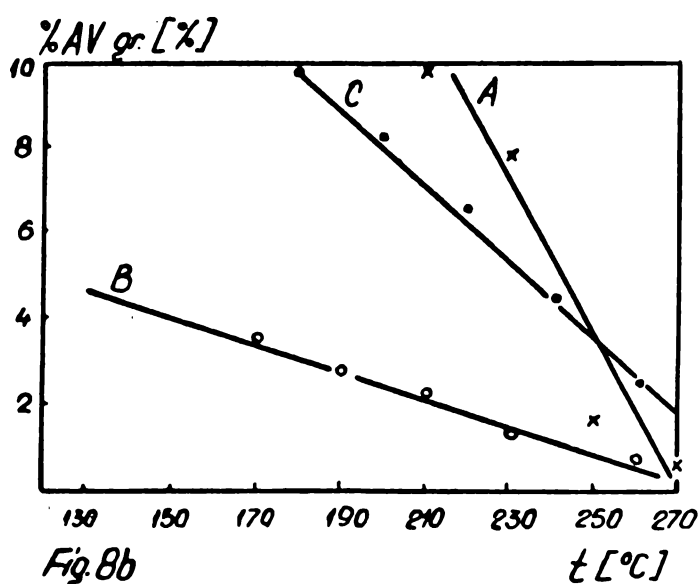


Fig. 8b

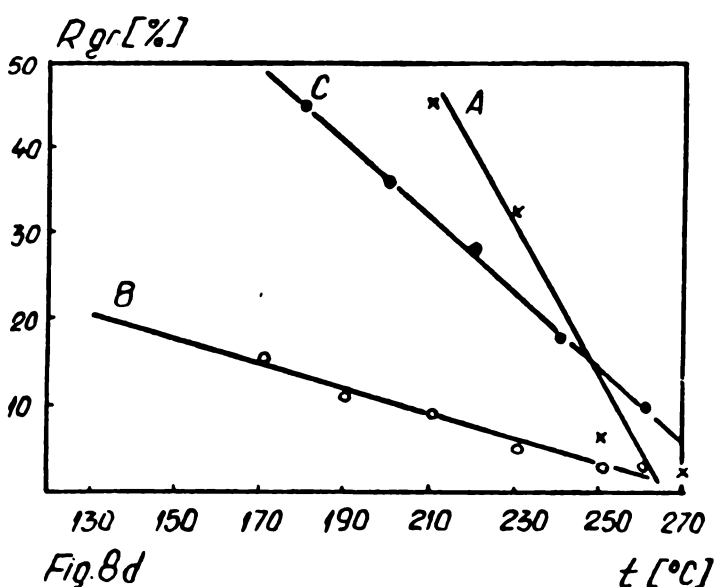


Fig. 8d

Fig. 8.- Variația %AVpol.(Fig.8a), %AVgr.(Fig.8b), Rpol.(Fig.8c), Rgr.(Fig.8d) funcție de temperatură (pr.103-120).
(X)PO:A, (•)PO:C, (◦)PO:B.

de tipul inițiatorului, la scăderea temperaturii valorile %AVpol., %AVgr. și randamentelor respective variază liniar descrescător;

- această scădere liniară nu este uniformă, ci depinde de tipul inițiatorului utilizat, panta dreptelor din Fig.8 crescând în ordinea B-C-A, scăderea fiind cu atât mai accentuată cu cât inițiatorul este mai stabil;

- pentru aceeași temperatură (în intervalul 190-230°C în care există valori pentru cei trei inițiatori utilizați), %AVpol., %AVgr. și randamentele respective scad, funcție de tipul inițiatorului, în ordinea A-C-B, deci în ordinea crescătoare a activității celor trei inițiatori;

- randamente maxime sînt obținute la temperatura minimă a intervalului de temperatură corespunzător fiecărui inițiator: 130°C (B)-160°C (C)-190°C (A), aceasta fiind și ordinea descrescătoare

toare a activității celor trei inițiatori ;

- cu inițiatorii A și C pot fi obținute valori mult mai mari ale Rpol. (peste 90%) și ale Rgr. (45%) decât în cazul inițiatorului B (67% respectiv 28%).

7.2. Timpul de înjumătățire a inițiatorului.

Concluzia principală din capitolul precedent (scăderea $\Delta V_{pol.}$, $\Delta V_{gr.}$, Rpol., Rgr., la creșterea temperaturii) poate fi explicată având în vedere faptul, că atât reacția de homopolimerizare, cât și cea de grefare a AV, sînt inițiate prin intermediul radicalilor liberi formați prin descompunerea la temperatura de reacție a inițiatorului peroxidic utilizat.

La o anumită temperatură, peroxidul se descompune cu o anumită viteză, caracterizată prin timpul său de înjumătățire ($T_{\frac{1}{2}}$). Descompunerea peroxidului în radicali liberi poate fi considerată practic totală (98,5%) într-un timp de cca 6 ori mai mare ca $T_{\frac{1}{2}}$ (Tab.2). La creșterea temperaturii, crește viteza de descompunere a peroxidului în radicali liberi și scade $T_{\frac{1}{2}}$ respectiv timpul de descompunere totală (T_t) (Tab.3).

TABELA 2. Gradul de descompunere a inițiatorului funcție de $T_{\frac{1}{2}}$.

Timp	$1T_{\frac{1}{2}}$	$2T_{\frac{1}{2}}$	$3T_{\frac{1}{2}}$	$4T_{\frac{1}{2}}$	$5T_{\frac{1}{2}}$	$6T_{\frac{1}{2}}$
%PO descompus	50,00	75,00	87,50	93,75	96,90	98,46

TABEL 3. Variația funcție de temperatură a timpului de înjumătățire ($T_{\frac{1}{2}}$) și a timpului de descompunere (T_t) pentru inițiatorii utilizați.

$t^{\circ}C$	PO : A		PO : C		PO : B	
	$T_{\frac{1}{2}}$	T_t	$T_{\frac{1}{2}}$	T_t	$T_{\frac{1}{2}}$	T_t
130	-	-	-	-	20	120
140	-	-	-	-	10	60
150	-	-	200	1200	4	24
160	-	-	90	540	2	12
170	-	-	40	240	0,9	5,4
180	180	1080	15	90	0,45	2,7
190	65	390	6,5	39	0,20	1,2
200	30	180	3,0	18	0,10	0,6
210	12	72	1,5	9	0,05	0,3
220	5	30	0,65	3,9	0,03	0,18
230	2,4	13,4	0,35	2,1	0,02	0,12
240	1,0	6,0	0,20	1,2	0,01	0,06
250	0,6	3,6	0,10	0,6	-	-
260	0,3	1,8	0,05	0,3	-	-
270	0,16	0,96	0,03	0,18	-	-

Temperatura de reacție determină viteza de descompunere a inițiatorului (măsurată prin $T_{\frac{1}{2}}$ a acestuia), deci determină viteza de formare a radicalilor liberi responsabili pentru inițierea reacției de homopolimerizare și grefare. De aceea s-a urmărit variația $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$, $R_{pol.}$, $R_{gr.}$, funcție de $T_{\frac{1}{2}}$ a peroxidului, pentru fiecare serie de probe în care s-a studiat influența temperaturii, condițiile de lucru și rezultatele experimentale fiind tot cele cuprinse în Tab.1.

Pentru fiecare inițiator, la fiecare temperatură, corespunde un anumit $T_{\frac{1}{2}}$ astfel că s-au reprezentat diagramele din Fig.9-1. Deoarece pentru inițiatorii utilizați (A,B,C), în intervalul de temperatură studiat ($130-270^{\circ}C$) $T_{\frac{1}{2}}$ variază în limite foarte largi (0,01-100 sec), s-au utilizat diagrame semilogaritmice.

La absolut toate diagramele se observă o dependență liniară crescătoare a $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$, $R_{pol.}$, $R_{gr.}$, funcție de creșterea logaritmului $T_{\frac{1}{2}}$, variația fiind inversă față de cea constatăată la creșterea temperaturii.

Influența temperaturii asupra procesului de grefare poate fi ușor explicată corelând-o cu $T_{\frac{1}{2}}$ a inițiatorului utilizat. La o temperatură mare, peroxidul dizolvat în AV injectat în cilindrul extruderului se descompune complet în radicali liberi cu o viteză mare ($T_{\frac{1}{2}}$ este mic), deci amestecul de reacție se află în

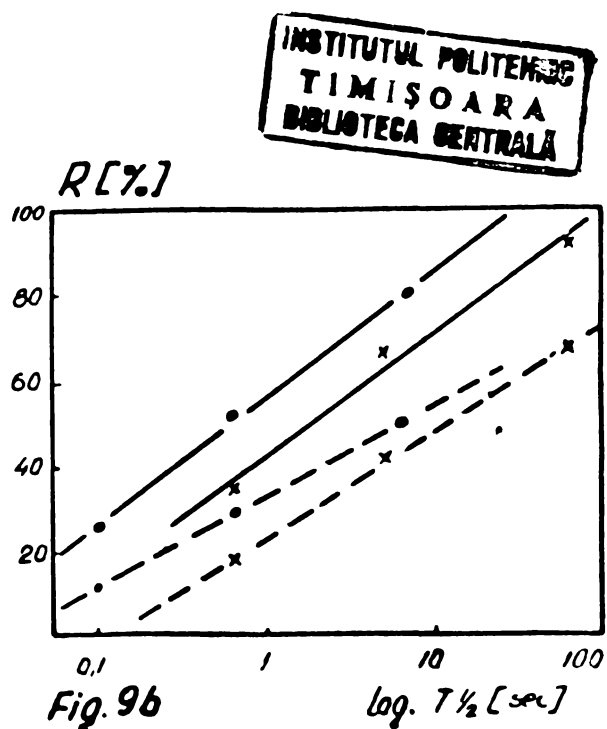
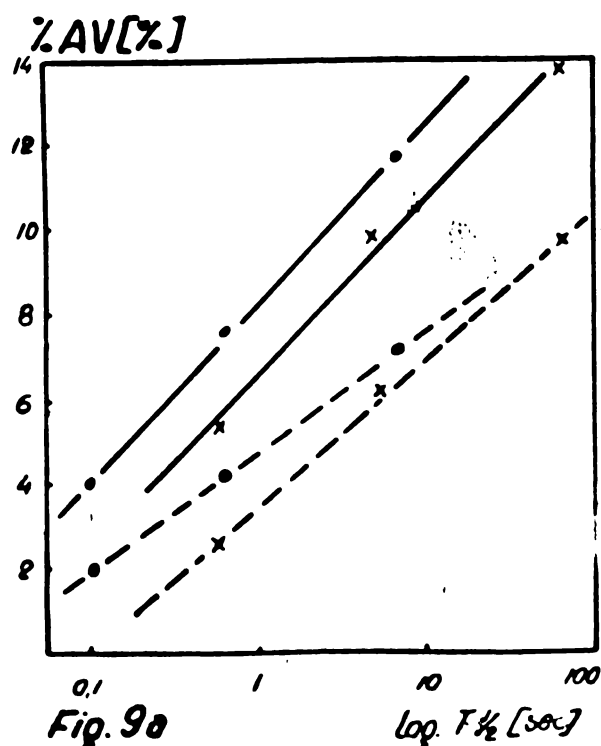


Fig.9.- Variația $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ (Fig.9a) și a $R_{pol.}$, $R_{gr.}$ (Fig.9b) funcție de logaritmul $T_{\frac{1}{2}}$ (pr.25-30).
 (—) $\%AV_{pol.}$, (---) $\%AV_{gr.}$, (•) PO:A, (x) PO:C.

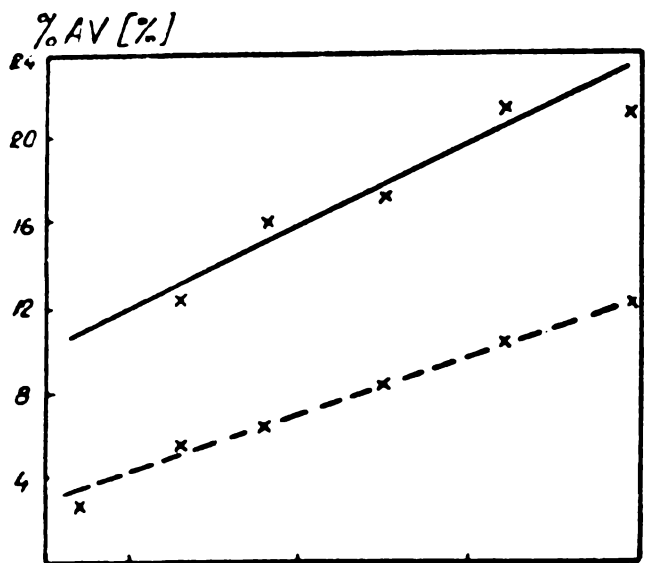


Fig. 10a

log. $T_{1/2}$ [sec.]

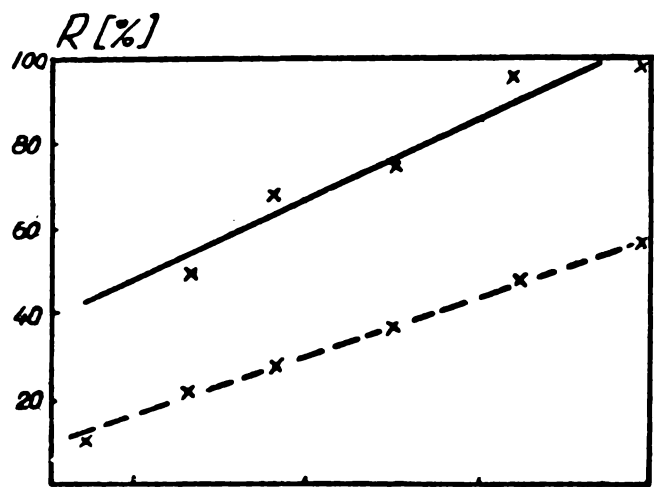


Fig. 10b

log. $T_{1/2}$ [sec.]

Fig. 10.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig. 10a) și a Rpol., Rgr. (Fig. 10b) funcție de logaritmul $T_{1/2}$ a inițiatorului (pr. 51-56).
(—) AVpol., (---) AVgr.

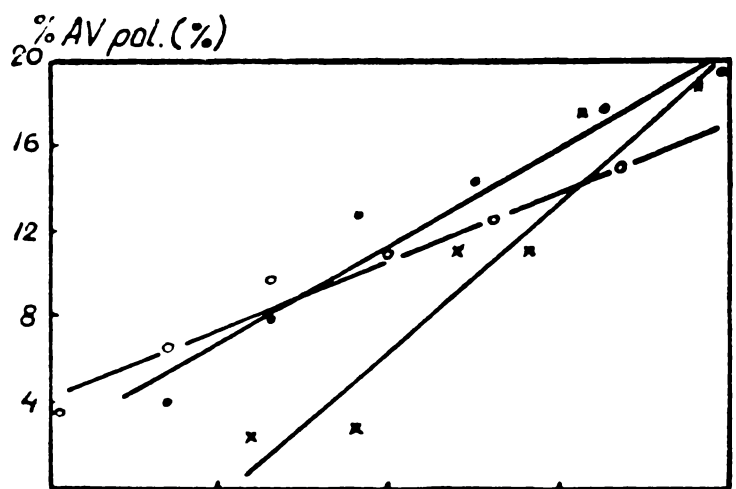


Fig. 11a

log. $T_{1/2}$ [sec.]

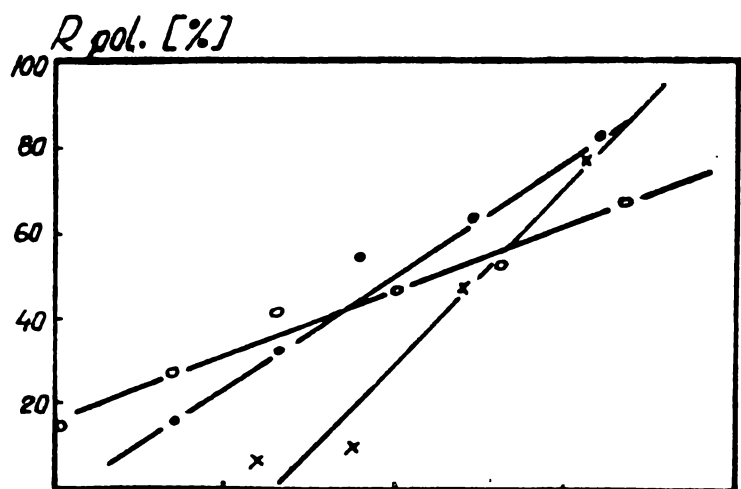


Fig. 11c

log. $T_{1/2}$ [sec.]

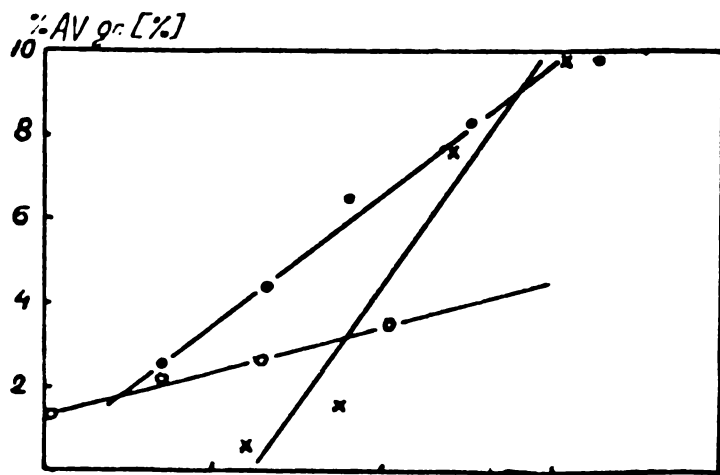


Fig. 11b

log. $T_{1/2}$ [sec.]

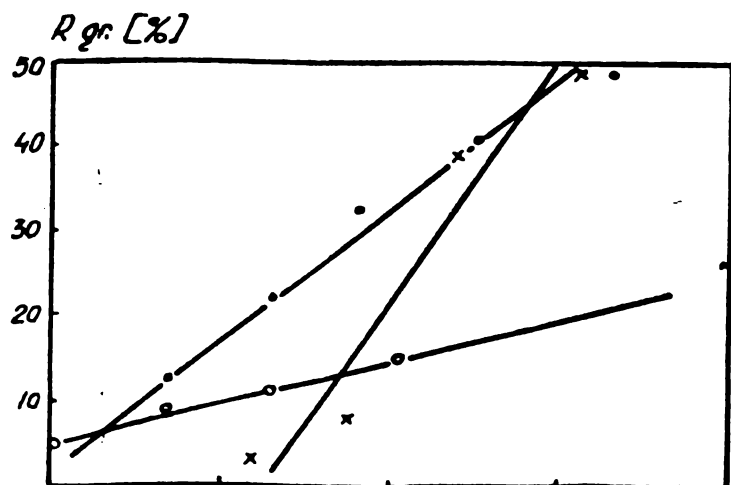


Fig. 11d

log. $T_{1/2}$ [sec.]

Fig. 11.- Variația %AVpol. (Fig. 11a), %AVgr. (Fig. 11b), Rpol. (Fig. 11c), Rgr. (Fig. 11d) funcție de logaritmul $T_{1/2}$ a inițiatorului (pr. 103-120).
(x) PO:A, (•) PO:C, (◦) PO:B.

prezența lor, doar pentru o mică perioadă de timp (din momentul injecției), în restul timpului amestecul parcurgînd cilindrul extruderului, fără a mai avea la dispoziție noi cantități de radical liberi, proaspăt formați prin descompunerea inițiatorului (consumat practic total în primele momente ale reacției).

La o temperatură mică, viteza de descompunere a inițiatorului este mică, $T_{\frac{1}{2}}$ a acestuia este mare, deci timpul în care se produce descompunerea totală a inițiatorului este mare. Amestecul de reacție, dispune dealungul unei porțiuni mai mari din cilindru, de noi și noi cantități de radicali liberi, care pot iniția homopolimerizarea și grefarea unor noi cantități de AV.

Ipotezele enunțate anterior sînt sprijinite și de unele concluzii ce se desprind la examinarea diagramei din Fig.12, trasată pentru aceleași serii de probe (103-120), la care s-a reprezentat variația %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr., funcție de temperatură (Fig.8), sau funcție de $\log.T_{\frac{1}{2}}$ (Fig.11).

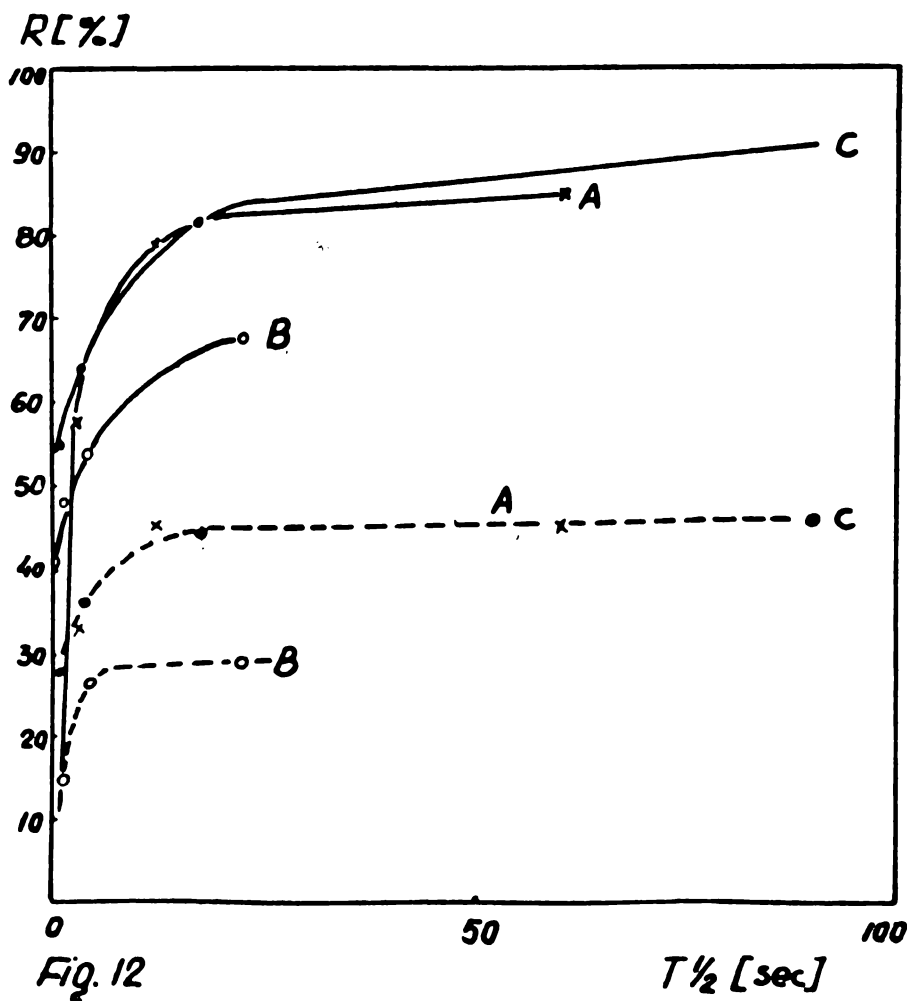


Fig.12.- Variația Rpol. și Rgr. funcție de $T_{\frac{1}{2}}$ a inițiatorului. (pr.103-120).
 (—)Rpol., (- - -)Rgr., (x)PO:A, (•)PO:C, (◦)PO:B.

Urmărind variația randamentelor funcție de $T_{\frac{1}{2}}$, se constată că acestea cresc brusc pentru a atinge o valoare limită constantă, care pentru toate probele corespunde aproximativ la $T_{\frac{1}{2}} = 15$ sec, respectiv la timpul total de descompunere a inițiatorului ($6T_{\frac{1}{2}}$) de cca. 90 sec., această valoare coincidând practic cu valoarea timpului de retenție pentru probele efectuate (85-100 sec).

La o anumită temperatură, în amestecul de reacție se formează radicali liberi doar într-un interval de timp de 6 ori $T_{\frac{1}{2}}$ a inițiatorului la acea temperatură. Dacă temperatura de reacție este astfel aleasă încît timpul de descompunere totală a inițiatorului să coincidă aproximativ cu timpul de retenție, în amestecul de reacție se formează continuu noi cantități de radicali liberi, astfel că randamentele cresc. O scădere sub această valoare a temperaturii, cauzează o creștere prea mare a $T_{\frac{1}{2}}$, astfel că timpul total de descompunere a inițiatorului devine mai mare ca timpul de retenție. În acest caz, nu se obține o creștere suplimentară a randamentelor, dar în produsul reacției de grefare rămîne o anumită cantitate de peroxid nedescompus, care poate eventual să-l reticuleze în cursul prelucrării sale ulterioare. Printr-o alegere adecvată a tipului de peroxid și a temperaturii de reacție, se poate realiza egalitatea dintre timpul de retenție și timpul de descompunere totală a inițiatorului, obținîndu-se randamente maxime și evitîndu-se pericolul reticulării.

Pentru o valoare a timpului de retenție de 90 sec. (valoarea medie pentru majoritatea probelor efectuate), condițiile anterioare sînt îndeplinite la $T_{\frac{1}{2}} = 15$ sec., ceea ce se realizează alegînd pentru fiecare inițiator temperatura corespunzătoare (Tab.3) : B-140°C, C-180°C, A-210°C.

În concluzie:

- Valorile $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$, $R_{pol.}$, $R_{gr.}$, prezintă o dependență liniară descrescătoare față de creșterea temperaturii și liniară crescătoare față de creșterea $\log.T_{\frac{1}{2}}$.

- Valori maxime se obțin cînd timpul total de descompunere a inițiatorului este aproximativ egal cu timpul de retenție.

7.3. Timpul de reacție.

Timpul în care se produce reacția de grefare, este timpul în care toți componenții amestecului de reacție se află în contact, adică timpul în care acest amestec parcurge prin interiorul cilindrului porțiunea dintre ștuțul de injecție (prin care se injec -

tează în PE topită AV ce conține dizolvat inițiatorul) și ștuțul de degazare a AV nereacționat (timpul de retenție).

Pentru modificarea timpului de retenție s-au utilizat două variante care se bazează pe particularitățile constructive ale extruderului cu două șnecuri (Cap.5.1.2.). Alimentarea cu PE se realizează cu ajutorul unui dispozitiv de dozare cu două șnecuri auxiliare (amplasat sub pîlnia de alimentare), care preiau granulele de PE din pîlnie și le introduc prin cădere liberă în cilindrul extruderului (cu un debit constant determinat de turația șnecurilor dispozitivului de dozare) peste șnecurile principale care se rotesc cu o anumită turație reglabilă. În acest mod, debitul de alimentare cu PE nu este determinat de turația șnecurilor extruderului (ca în cazul extruderelor cu un șnec), ambii parametri putînd fi reglați separat.

Prin cele două variante, modificarea timpului de retenție (micșorarea sa) se poate realiza :

- menținînd constant D_{PE} și măriind turația șnecurilor (Fig.13a) ;
- menținînd constantă turația șnecurilor și măriind D_{PE} (Fig.13b).

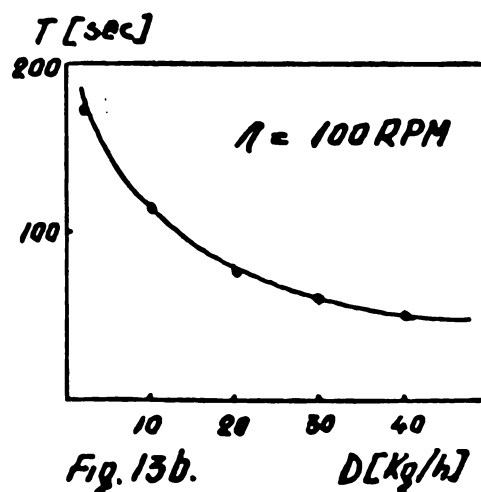
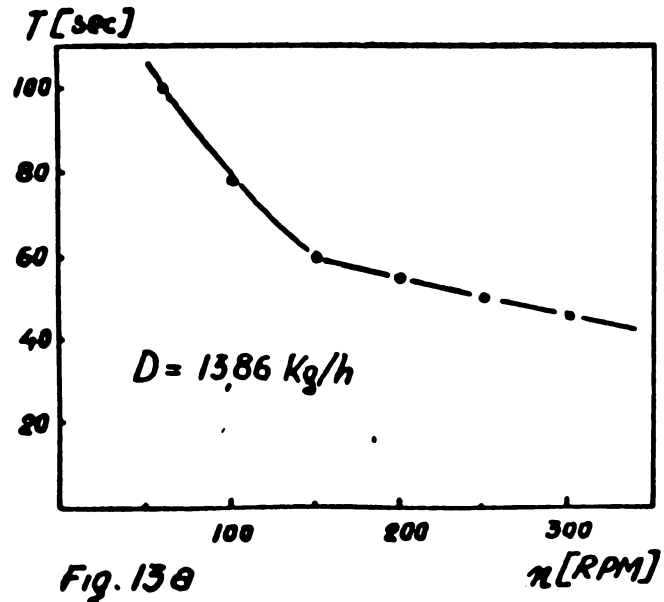


Fig.13.- Variația timpului de retenție funcție de turația șnecurilor (Fig.13a) și funcție de debitul de alimentare cu PE (Fig.13b).

Pentru măsurarea timpului de retenție s-a cronometrat timpul de parcurgere a distanței dintre ștuțul de injecție și cel de degazare a AV. În acest scop, cu extruderul funcționînd la parametrii constanți (D_{PE} , n), se introduc în zona de alimentare a cilindrilor câteva granule de PE neagră și se cronometrează timpul după care, la vizorul ștuțului de degazare apare prima modificare de culoare. În acest mod au fost trasate diagramele

din Fig.13, din care se pot obține valorile timpului de retenție pentru toate probele efectuate în prezenta lucrare.

Modificând timpul de retenție conform celor expuse anterior și păstrând constanți ceilalți parametri de reacție, s-a urmărit influența timpului de reacție, condițiile de lucru și rezultatele experimentale fiind cuprinse în Tab.4.

În prima variantă, s-a menținut constant debitul de alimentare cu PE (13,86 kg/h) și s-a mărit turația șnecurilor (58 - 300 RPM), astfel că amestecul de reacție parcurge cilindrul cu o viteză din ce în ce mai mare, ceea ce duce la scăderea timpului de retenție (100-47 sec.) - Fig.13a. Din Fig.14 (pr.81-85) se constată că modificarea timpului de reacție nu are practic nici o influență asupra procesului de grefare. Se observă doar o ușoară creștere a %AVpol., respectiv a Rpol., în timp ce %AVgr. respectiv Rgr., rămân constante.

%AV[%]

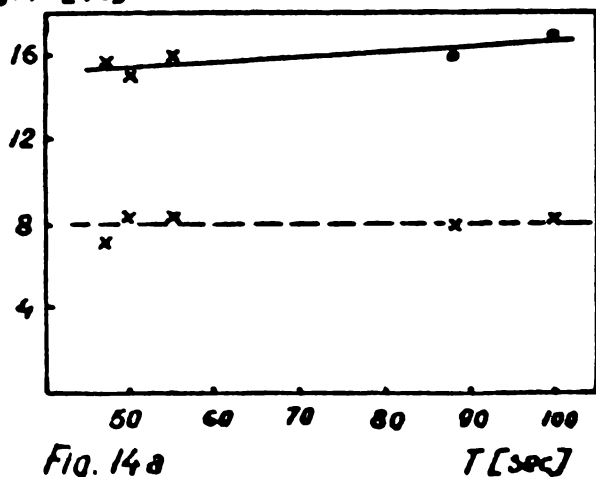


Fig. 14a

R[%]

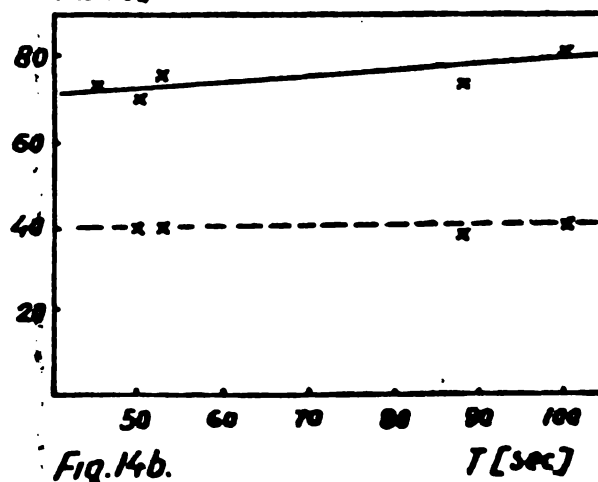


Fig. 14b.

Fig.14.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.14a) și a Rpol., Rgr. (Fig.14b) funcție de timpul de reacție (pr.81-85).
(—)AVpol., (- - -)AVgr.

În a doua variantă, s-a menținut constantă turația șnecurilor (100 RPM) și s-a mărit debitul de alimentare cu PE (2,6-33,9 kg/h), ceea ce a avut ca urmare scăderea timpului de retenție (165-55 sec.) - Fig.13b.

În acest mod au fost efectuate două serii de probe (96 - 102) și (142-147), păstrându-se constantă concentrația AV în amestecul de reacție (20%), prin mărirea proporțională a debitului de alimentare cu PE și AV (păstrarea unui raport constant între aceste debite). Au fost utilizate două tipuri de inițiatori (B și C), iar temperatura de lucru în cazul fiecărui inițiator (140°C respectiv 200°C) a fost astfel aleasă, încât timpul total de descom-

TABEL 4

Influența timpului de reacție.

Pr. nr.	d _{AV} l/h	D _{AV} kg/h	D _{PE} kg/h	D _{GR} kg/h	Tip PO	C _{AV}	C _{PE}	C _{mol}	t °C	T sec	T _{1/2} sec	X _{AV} %	%AV pol	%AV gr	R _{pol} %	R _{gr} %	n RPM
81	3,90	3,53	13,86	16,71	C	1,0	0,244	1,260	200	100	3,0	20,3	17,05	8,13	80,5	40,0	58
82	3,90	3,53	13,86	16,47	C	1,0	0,244	1,260	200	80	3,0	20,3	15,83	8,03	73,9	37,5	100
83	3,90	3,53	13,86	16,50	C	1,0	0,244	1,260	200	55	3,0	20,3	16,00	8,47	75,8	40,2	150
84	3,90	3,53	13,86	16,31	C	1,0	0,244	1,260	200	50	3,0	20,3	15,05	8,58	70,2	40,2	200
95	3,90	3,53	13,86	16,44	C	1,0	0,244	1,260	200	47	3,0	20,3	15,65	7,19	73,0	33,5	300
96	0,78	0,71	2,60	3,32	C	0,5	0,130	0,670	200	165	3,0	20,5	6,75	4,49	28,7	21,1	100
97	1,66	1,50	5,80	7,05	C	0,5	0,130	0,670	200	140	3,0	20,5	9,22	7,10	43,2	33,3	100
98	2,53	2,29	9,00	11,26	C	0,5	0,130	0,670	200	115	3,0	20,5	9,00	6,93	44,3	34,1	100
99	3,38	3,06	12,20	14,57	C	0,5	0,130	0,670	200	95	3,0	20,5	8,66	7,95	41,3	37,9	100
102	9,25	8,37	31,40	40,32	C	0,5	0,130	0,670	200	60	3,0	20,5	9,22	8,57	44,2	41,3	100
142	0,94	0,85	3,14	3,61	B	0,5	0,125	0,314	140	160	10,0	20,0	13,00	4,44	55,2	18,8	100
143	2,10	1,90	7,62	8,81	B	0,5	0,125	0,314	140	125	10,0	20,0	13,50	5,24	62,6	24,2	100
144	3,30	2,98	12,19	14,06	B	0,5	0,125	0,314	140	95	10,0	20,0	13,30	4,88	62,7	23,0	100
145	5,04	4,55	18,00	20,22	B	0,5	0,125	0,314	140	75	10,0	20,0	13,50	4,36	62,0	20,0	100
146	8,00	7,24	28,20	33,37	B	0,5	0,125	0,314	140	65	10,0	20,0	15,50	5,55	74,3	20,2	100
147	9,35	8,47	33,90	40,38	B	0,5	0,125	0,314	140	55	10,0	20,0	16,00	8,40	76,5	40,0	100

-punere a acestora (determinat de $T\frac{1}{2}$ la acea temperatură : 10 sec., respectiv 3 sec.), să nu depășească valoarea minimă a timpului de retenție (55 sec.).

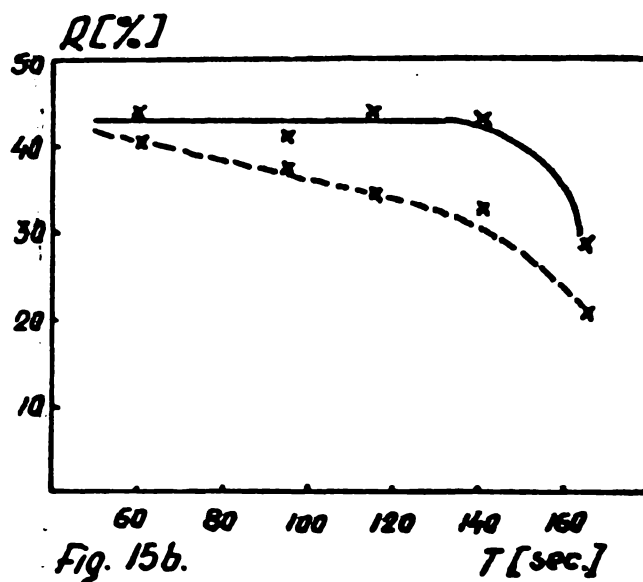
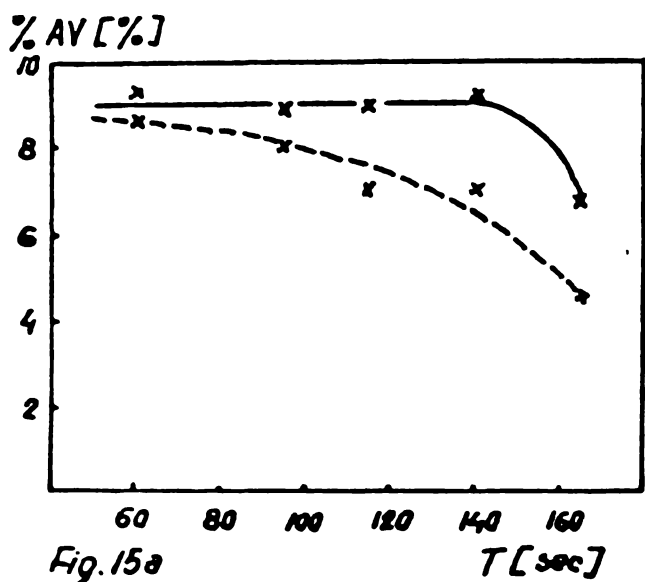


Fig.15.- Variația %AVpol.,%AVgr.(Fig.15a) și a Rpol.,Rgr.(Fig.15b) funcție de timpul de reacție (pr.96-102).
(—)AVpol., (- - -)AVgr.,

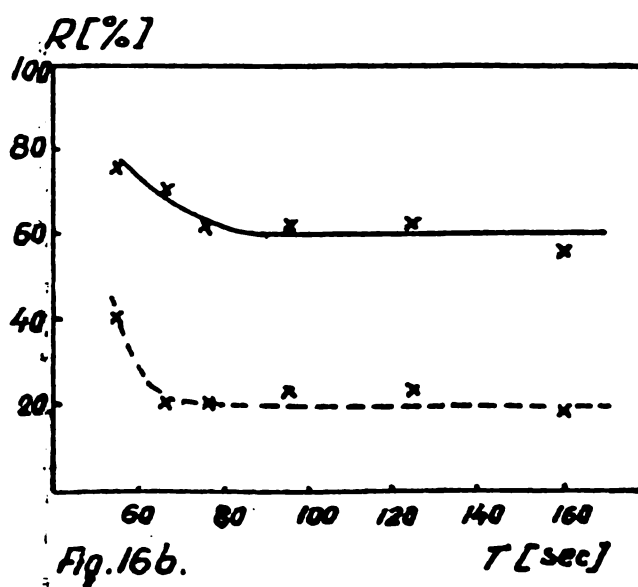
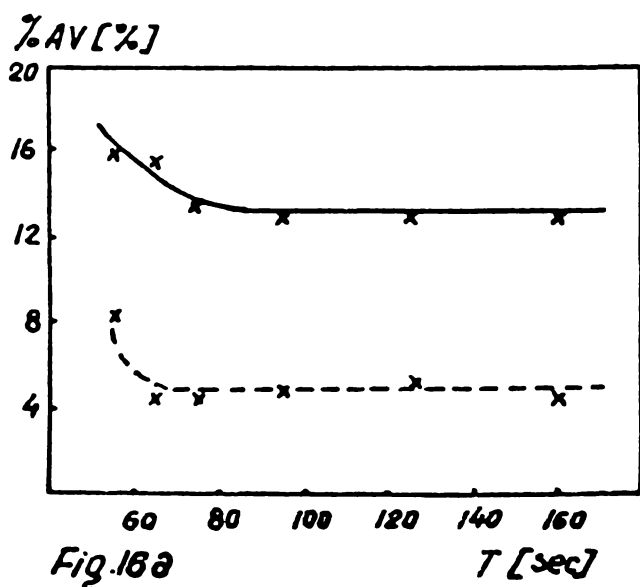


Fig.16.- Variația %AVpol.,%AVgr.(Fig.16a) și a Rpol.,Rgr.(Fig.16b) funcție de timpul de reacție (pr.142-147).
(—)AVpol., (- - -)AVgr.

Din Fig.15-16 se observă că modificarea timpului de reacție între limitele menționate, nu are practic nici o influență asupra procesului de grefare, deoarece %AVpol.,%AVgr.,Rpol.,Rgr., rămân aproximativ constante.

Totuși, spre deosebire de prima variantă, la extremitățile intervalului valorilor timpului de retenție se constată o abatere de la comportarea menționată anterior : %AVpol.,%AVgr. și ran-

dămentele respective sînt mai mari la începutul intervalului (timp de retenție mici, sub 60 sec. - Fig.16) și mai mici la sfîrșitul intervalului (timp de reacție mari, peste 140 sec. - Fig.15). Această anomalie aparentă se explică avîndu-se în vedere faptul că micșorarea timpului de retenție se realizează prin mărirea debitului, astfel că cilindrul extruderului este umplut cu material într-o proporție din ce în ce mai mare, ceea ce face ca acțiunea de amestecare exercitată de cele două șnecuri asupra amestecului de reacție, să fie mai puternică și să favorizeze obținerea unor randamente mărite. Se poate observa însă că variațiile de la limitele intervalului sînt destul de mici.

Din examinarea rezultatelor obținute în cadrul ambelor variante de modificare a timpului de retenție, se desprind următoarele concluzii:

1. $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ și randamentele respective sînt practic constante pentru orice valoare a timpului de reacție, din intervalul studiat (55-165 sec.).

2. Procesul de grefare poate fi efectuat la valori mici ale timpului de reacție, deci la debite și turații mari, fără o scădere a randamentelor, ceea ce permite obținerea unei productivități mari, asigurînd posibilitatea de dezvoltare a unui proces industrial.

3. Se remarcă viteza mare de desfășurare a procesului de grefare. Chiar la valoarea minimă a timpului de reacție (55 sec.) randamentele nu au scăzut. Deoarece în general extruderele industriale funcționează cu timp de retenție mai mari de 60 sec., se asigură posibilitatea transpunerii procedurii și pe alte tipuri de extrudere.

4. Scăderea timpului de retenție (pentru a mări cît mai mult turația șnecurilor și debitul de extrudere, deci productivitatea instalației), nu poate fi efectuată sub limita valorii timpului total de descompunere a inițiatorului, determinat de $T_{\frac{1}{2}}$, deci de tipul inițiatorului și temperatura de reacție.

7.4. Tipul și concentrația inițiatorului.

Deoarece atît reacția de homopolimerizare cît și cea de grefare a AV, sînt inițiate prin intermediul radicalilor liberi formați prin descompunerea inițiatorului utilizat, ele sînt determinate de tipul și concentrația acestuia.

Pentru a studia influența concentrației inițiatorului ,

Tabl. 5.- Influența tipului și concentrației inițiatorului

Pr. nr.	\bar{d}_{AV} l/h	D_{AV} kg/h	D_{PE} kg/h	D_{GR} kg/h	Tip PO	C_{AV}	C_{PE}	C_{mol}	t °C	T sec	$T\frac{1}{2}$ sec	X \bar{d}_{AV}	\bar{d}_{AV} pol	\bar{d}_{AV} gr	R_{pol} %	R_{GR}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
20	4,00	3,64	10,66	11,49	B	0,5	0,165	0,41	160	105	2,0	25,4	7,20	1,00	22,8	3,2
21	4,00	3,64	10,66	12,11	B	1,0	0,331	0,83	160	105	2,0	25,4	12,00	2,92	39,9	9,7
22	4,00	3,64	10,66	12,13	B	2,0	0,662	1,66	160	105	2,0	25,4	13,92	2,74	46,5	9,1
23	4,00	3,64	10,66	12,35	B	4,0	1,324	3,33	160	105	2,0	25,4	13,70	2,80	46,5	9,5
57	4,50	4,05	13,95	14,79	A	0,5	0,146	1,00	240	85	1,0	22,4	5,67	5,38	20,6	19,6
58	4,50	4,05	13,95	16,80	A	1,0	0,290	1,98	240	85	1,0	22,4	16,90	7,56	70,3	31,4
59	4,50	4,05	13,95	17,17	A	2,0	0,571	3,91	240	85	1,0	22,4	18,80	8,20	80,7	35,2
60	4,50	4,05	13,95	17,12	A	3,0	1,116	7,62	240	85	1,0	22,4	18,40	7,80	80,1	33,8
61	4,50	4,05	13,95	15,98	C	0,5	0,145	0,75	215	85	1,0	22,4	8,80	6,05	50,0	29,0
62	4,50	4,05	13,95	16,52	C	1,0	0,280	1,44	215	85	1,0	22,4	15,50	6,84	63,2	31,4
63	4,50	4,05	13,95	16,50	C	2,0	0,577	2,97	215	85	1,0	22,4	15,50	7,70	63,2	28,0
64	4,50	4,05	13,95	16,59	C	4,0	1,113	5,75	215	85	1,0	22,4	15,90	7,38	66,6	25,4
65	4,50	4,05	13,95	15,63	B	1,0	0,280	0,70	170	85	1,0	22,4	10,70	2,33	41,2	9,0
66	4,50	4,05	13,95	16,05	B	2,0	0,577	1,45	170	85	1,0	22,4	13,10	2,28	52,1	9,1
67	4,50	4,05	13,95	16,11	B	4,0	1,113	2,84	170	85	1,0	22,4	13,40	3,22	54,6	13,1
68	4,50	4,05	13,95	16,17	B	8,0	2,180	5,48	170	85	1,0	22,4	13,80	4,06	58,5	17,3
69	2,07	1,86	14,18	14,90	A	1,0	0,132	0,90	240	85	1,0	11,6	4,83	2,22	38,6	17,8
70	3,89	3,50	14,18	16,48	A	1,0	0,247	1,69	240	85	1,0	19,8	14,00	6,36	65,7	30,0
71	6,15	5,53	14,18	17,64	A	1,0	0,390	2,67	240	85	1,0	28,1	19,60	8,87	62,6	28,3
72	8,15	7,34	14,18	18,37	A	1,0	0,517	3,54	240	85	1,0	34,2	22,80	10,73	57,2	27,4
73	2,07	1,87	14,18	14,88	C	1,0	0,127	0,66	215	85	1,0	11,6	4,70	2,25	37,4	18,0
74	3,89	3,51	14,18	16,09	C	1,0	0,239	1,23	215	85	1,0	19,8	11,90	5,49	54,4	25,2
75	6,15	5,51	14,18	17,47	C	1,0	0,378	1,95	215	85	1,0	28,1	18,80	8,06	59,3	25,4
76	8,15	7,37	14,18	17,99	C	1,0	0,500	2,58	215	85	1,0	34,2	21,20	10,00	51,7	24,5
77	2,07	1,86	14,18	14,87	B	2,0	0,257	0,65	170	85	1,0	11,6	4,65	1,48	37,1	11,3
78	3,89	3,49	14,18	15,77	B	2,0	0,483	1,22	170	85	1,0	19,8	10,10	2,81	45,5	12,7
79	6,15	5,51	14,18	16,95	B	2,0	0,765	1,93	170	85	1,0	28,1	17,50	2,72	50,2	8,4
80	8,15	7,30	14,18	17,65	B	2,0	1,014	2,53	170	85	1,0	34,2	19,70	5,55	47,5	13,4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
148	3,55	3,20	14,50	14,72	B	0,1	0,024	C,060	200	85	0,1	18,1	1,43	0,65	6,6	3,0
149	3,53	3,20	14,50	14,78	B	0,3	0,067	C,168	200	85	0,1	18,1	1,89	1,80	9,1	8,3
150	3,53	3,20	14,50	15,01	B	0,6	0,128	C,321	200	85	0,1	18,1	3,38	2,90	16,5	13,7
151	3,53	3,20	14,50	15,14	B	1,0	0,211	C,530	200	85	0,1	18,1	4,22	3,45	20,2	16,4
152	3,53	3,20	14,50	15,55	B	3,0	0,631	E,585	200	85	0,1	18,1	6,75	4,00	33,6	19,9
153	3,53	3,20	14,50	15,65	C	0,1	0,021	C,110	200	85	3,0	18,1	6,70	6,45	32,6	31,4
154	3,53	3,20	14,50	16,01	C	0,2	0,043	C,219	200	85	3,0	18,1	9,43	8,02	47,0	40,0
155	3,53	3,20	14,50	16,19	C	0,4	0,085	C,437	200	85	3,0	18,1	10,42	8,65	54,4	43,6
156	3,53	3,20	14,50	16,67	C	0,8	0,170	C,875	200	85	3,0	18,1	13,0	8,96	67,8	46,7
157	3,53	3,20	14,50	16,81	C	1,4	0,296	E,526	200	85	3,0	18,1	13,75	9,59	72,6	50,6
158	3,53	3,20	14,50	16,16	A	0,1	0,022	C,145	200	85	30,0	18,1	10,28	8,65	53,2	43,5
159	3,53	3,20	14,50	16,73	A	0,2	0,046	C,304	200	85	30,0	18,1	13,30	9,80	69,3	50,9
160	3,53	3,20	14,50	16,99	A	0,4	0,088	C,605	200	85	30,0	18,1	14,65	10,43	77,5	55,3
161	3,53	3,20	14,50	17,14	A	0,8	0,176	E,200	200	85	30,0	18,1	15,40	10,06	82,5	54,0
162	3,53	3,20	14,50	17,16	A	1,2	0,264	E,300	200	85	30,0	18,1	15,50	10,10	83,7	54,5
163	3,53	3,20	14,50	15,95	A	0,1	0,025	C,165	225	85	3,0	18,1	9,10	4,90	45,1	24,3
164	3,53	3,20	14,50	16,56	A	0,2	0,047	C,311	225	85	3,0	18,1	12,45	6,47	64,5	33,3
165	3,53	3,20	14,50	16,56	A	0,4	0,090	C,620	225	85	3,0	18,1	12,45	7,58	64,5	39,0
166	3,53	3,20	14,50	16,56	A	0,8	0,180	E,230	225	85	3,0	18,1	12,45	8,66	64,5	44,8
167	3,53	3,20	14,50	16,72	A	1,2	0,258	E,755	225	85	3,0	18,1	12,45	8,93	64,5	47,0
168	3,53	3,20	14,50	15,15	B	0,1	0,026	C,065	155	85	3,0	18,1	4,30	2,30	20,4	10,9
169	3,53	3,20	14,50	15,20	B	0,3	0,066	C,164	155	85	3,0	18,1	6,14	3,22	29,2	15,4
170	3,53	3,20	14,50	15,55	B	0,6	0,125	C,314	155	85	3,0	18,1	7,53	5,06	36,8	24,7
171	3,53	3,20	14,50	15,53	B	1,0	0,216	C,543	155	85	3,0	18,1	7,78	6,28	38,0	30,6
172	3,53	3,20	14,50	15,60	B	3,0	0,631	E,585	155	85	3,0	18,1	8,30	6,30	40,5	31,0

s-au menținut constanți ceilalți parametri de reacție și s-a modificat doar concentrația peroxidului (față de PE : c_{PE}). În acest scop, păstrând constant debitul de alimentare cu PE și AV (se realizează astfel menținerea constantă a concentrației AV în amestecul de reacție și a timpului de retenție), se mărește progresiv concentrația peroxidului în AV (c_{AV}), injectat cu debit constant. Pentru toate probele efectuate în cadrul acestui capitol, condițiile de lucru și rezultatele experimentale sînt cuprinse în Tab.5.

Utilizînd modul de lucru anterior descris s-a efectuat o primă serie de probe (20-23) cu inițiator B. Din Fig.17 se observă că la creșterea concentrației inițiatorului, $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ și randamentele respective, cresc rapid în prima parte a intervalului, după care ating o valoare limită care rămîne constantă, la creșterea ulterioară a concentrației.

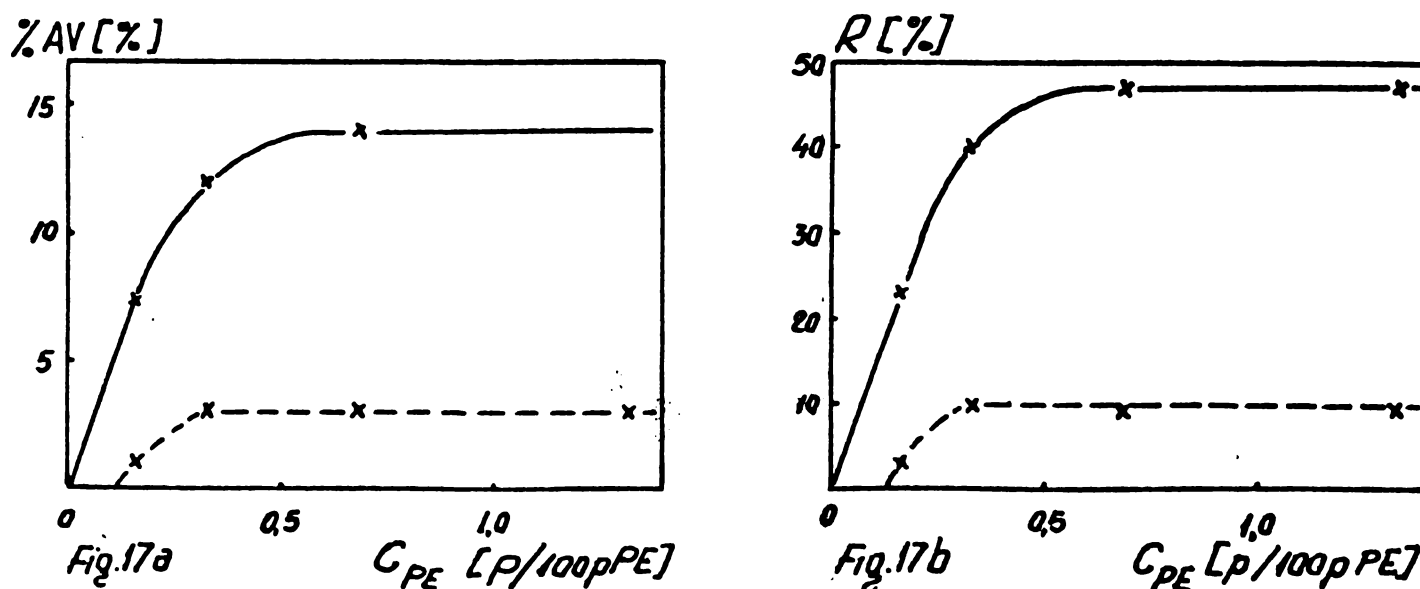


Fig.17.- Variația $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ (Fig.17a) și a $R_{pol.}$, $R_{gr.}$ (Fig.17b) funcție de concentrația inițiatorului (pr.20-23).
(—) $AV_{pol.}$, (---) $AV_{gr.}$.

În următoarele trei serii de probe (57-68), în afară de influența concentrației, s-a urmărit și determinarea eficacității celor trei inițiatori (A,B,C) utilizați în prezenta lucrare. În acest scop a fost necesară asigurarea unor condiții de reacție identice. Creșterea concentrației inițiatorului a fost realizată conform modului descris anterior. Pentru compararea eficacității celor trei inițiatori, este necesar ca în amestecul de reacție să se găsească același număr de radicali liberi, condiția fiind îndeplinită pentru aceeași concentrație molară (c_{mol}) și pentru aceeași viteză de descompunere. Aceasta se realizează lucrînd la temperaturi diferite (B-170°C, C-215°C, A-240°C), astfel alese

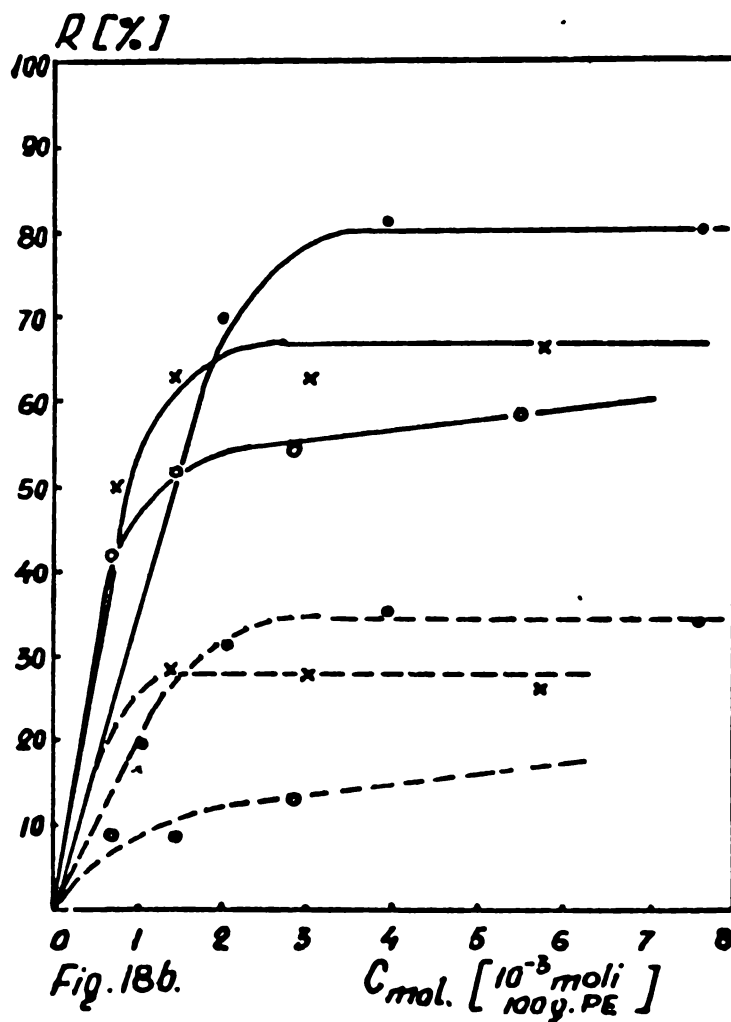
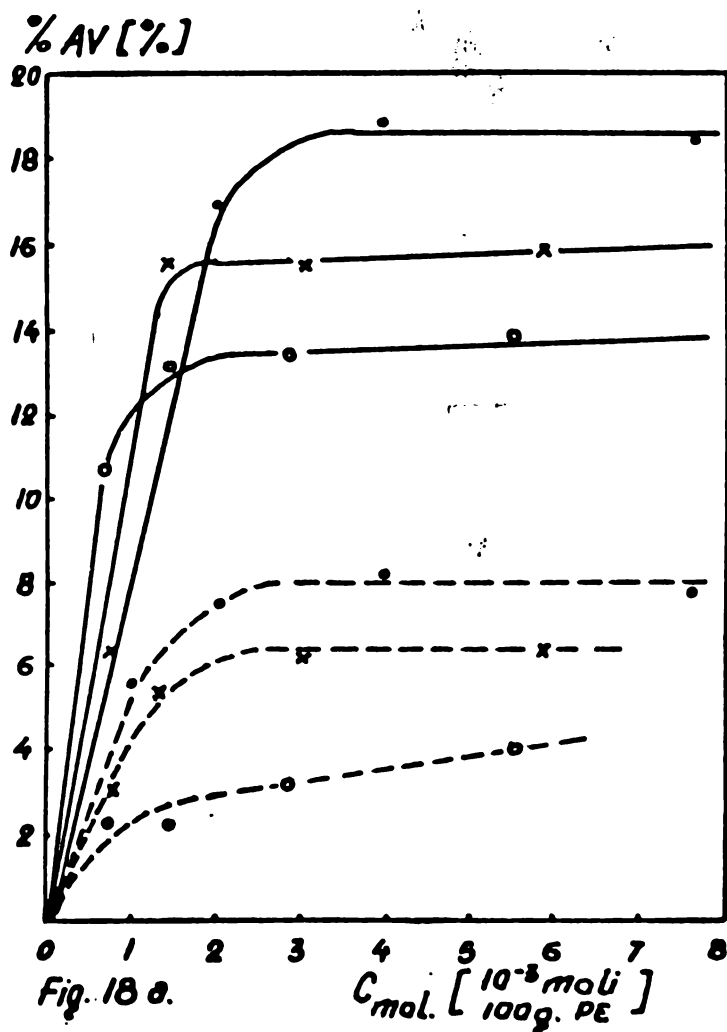


Fig.18.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.18a) și a Rpol., Rgr. (Fig.18b) funcție de tipul și concentrația inițiatorului (pr.57-68).

(—) AVpol., (---) AVgr., (•) PO:A t=240°C
 (x) PO:C t=215°C, (o) PO:B t=170°C.

INSTITUTUL POLITEROS
 YIMISOARA
 BIBLIOTECA CENTRALA

incît pentru toți inițiatorii $T_{\frac{1}{2}}$ respectiv, să aibă aceeași valoare (1 sec.). Din rezultatele prezentate în Fig.18 se observă:

- indiferent de temperatura de reacție și de tipul inițiatorului, la creșterea concentrației acestuia, %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. cresc inițial brusc, pînă la stingerea unei valori limită maxime;

- la aceeași concentrație, %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. sînt cu atît mai mari cu cît inițiatorul este mai stabil (cresc în seria B-C-A).

O parte din radicalii liberi formați prin descompunerea peroxidului inițiază reacția de homopolimerizare a AV, iar cealaltă prin atacul direct asupra catenei PE, formează macroradicali poli(etilenici) pe care se grefează AV. La creșterea concentrației inițiatorului, se mărește numărul radicalilor liberi și în consecință și cel al macroradicalilor PE, astfel că %AVpol., %AVgr. și

rendementele respective cresc. De la un nivel de concentrații, viteza de inițiere a reacției de homopolimerizare și grefare nu mai este determinantă pentru viteza globală de reacție, astfel că se atinge o valoare limită (Fig.17-18).

Pentru a susține ipoteza anterior formulată, au fost efectuate trei serii de probe (69-80), utilizând aceleași condiții ca și pentru probele anterioare (57-68, Fig.18). Singura deosebire constă în faptul, că mărirea concentrației inițiatorului s-a realizat prin menținerea constantă a concentrației în AV (c_{AV}) și mărirea debitului de injecție a AV. Procedând în acest mod se modifică simultan doi parametri (concentrația inițiatorului și concentrația AV în amestecul de reacție) a căror influență se suprapune, dar scopul propus este elucidarea modului de desfășurare a reacției de grefare și nu cel al influenței unui singur parametru (concentrația inițiatorului), prin menținerea constantă a celorlalți.

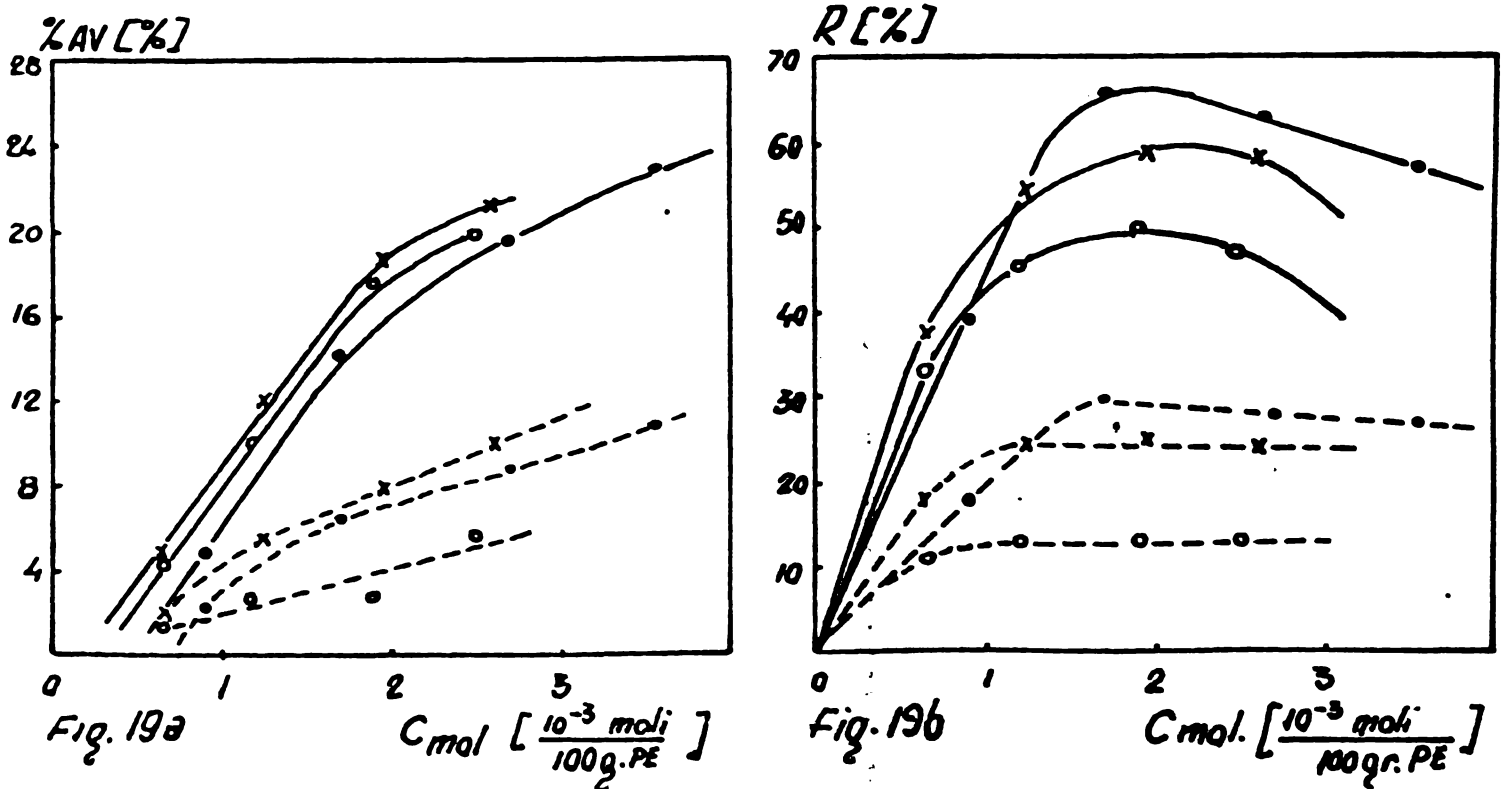


Fig.19.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.19a) și a Rpol., Rgr. (Fig.19b) funcție de tipul și concentrația inițiatorului (pr.69-80).
 (—) AVpol., (---) AVgr., (•) PO:A t=240°C,
 (x) PO:C t=215°C, (○) PO:B t=170°C.

Din rezultatele prezentate în Fig.19 se constată că indiferent de temperatura de reacție și de tipul inițiatorului aluna curbelor este similară.

La creșterea concentrației inițiatorului, %AVpol. și %AVgr. cresc aproape liniar (Fig.19a), spre deosebire de cazul anterior (Fig.18a), unde se atinge o valoare limită. La creș-

terea concentrației inițiatorului (realizată prin mărirea debitului de injecție a AV, în care concentrația inițiatorului c_{AV} este constantă și menținerea constantă a debitului de alimentare cu PE) se mărește nu numai concentrația radicalilor liberi și a macroradicalilor PE formați, ci și concentrația AV în amestecul de reacție, astfel că la dispoziția celor două tipuri de radicali există o cantitate din ce în ce mai mare de AV, ceea ce determină creșterea %AVpol. și %AVgr.

Din Fig.19b se constată că randamentul de polimerizare și de grefare cresc inițial, ating un maxim și apoi scad. La o anumită concentrație a AV în amestecul de reacție, inițierea reacției este determinată de concentrația inițiatorului corespunzătoare acelei concentrații a AV, iar propagarea reacției este determinată de concentrația AV. Depășind o anumită concentrație a inițiatorului, limitativă pentru reacția globală, nu mai este reacția de inițiere ci cea de propagare.

Din seriile de probe efectuate anterior, se constată că influența concentrației unui anumit inițiator este relativ redusă, în sensul că pentru niște condiții constante de reacție, la depășirea unei anumite concentrații, valorile %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. ating o limită maximă, rămânând constante. Schimbând condițiile de reacție este evident că aceste valori se vor modifica.

Pentru a demonstra aceasta, au fost efectuate cinci serii de probe (148-172), condițiile de lucru și rezultatele experimentale fiind cuprinse în Fig.20, modul de lucru fiind similar cu cel utilizat anterior (pr.57-68, Fig.18).

În primele trei serii de probe (148-162), s-a menținut constantă temperatura de reacție (200°C), astfel că $T_{\frac{1}{2}}$ al celor trei inițiatori utilizați diferă: A-30 sec., C-3 sec., B-0,1 sec. Următoarele două serii de probe (163-172) au fost efectuate menținând constant $T_{\frac{1}{2}}$ a inițiatorilor (3 sec.), ceea ce s-a realizat alegându-se pentru fiecare inițiator o altă temperatură de reacție: A- 225°C , C- 200°C , B- 155°C .

Urmărind valorile %AVpol.(Fig.20a), %AVgr.(Fig.20b), Rpol.(Fig.20c), Rgr.(Fig.20d) funcție de creșterea concentrației inițiatorului se constată:

1. Pentru orice condiții de reacție și la toți inițiatorii, valorile cresc inițial atingând ulterior o limită maximă constantă - aceeași dependență cu cea determinată anterior (Fig. 17-18).

2. La aceeași concentrație molară, pentru probele nec-

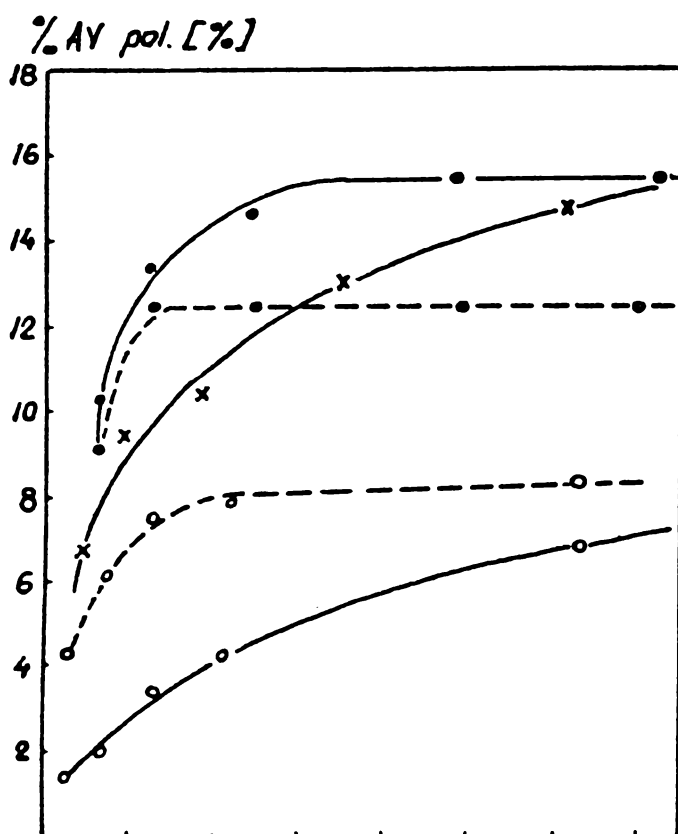


Fig. 20a. $C_{mol.} \left[\frac{10^{-3} \text{ moli}}{100 \text{ g. PE}} \right]$

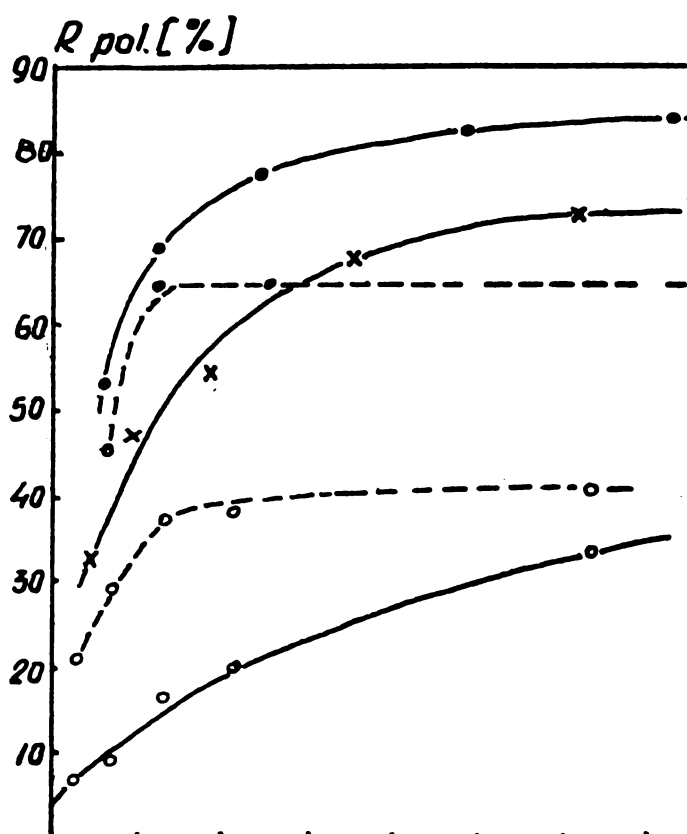


Fig. 20c $C_{mol} \left[\frac{10^{-3} \text{ moli}}{100 \text{ g. PE}} \right]$

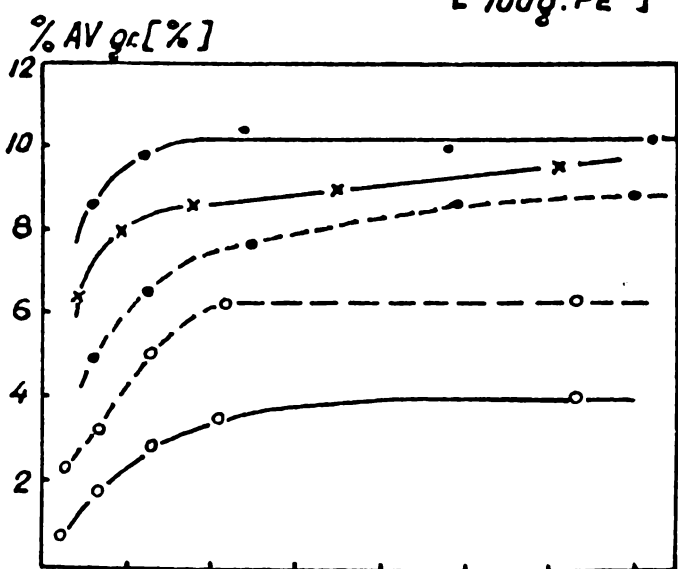


Fig. 20b $C_{mol.} \left[\frac{10^{-3} \text{ moli}}{100 \text{ g. PE}} \right]$

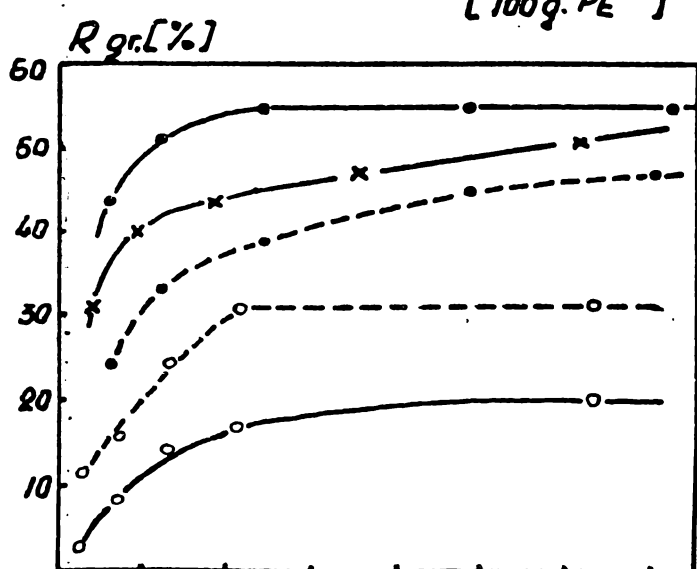


Fig. 20d $C_{mol} \left[\frac{10^{-3} \text{ moli}}{100 \text{ g. PE}} \right]$

Fig. 20.- Variația %AVpol. (Fig. 20a), %AVgr. (Fig. 20b), Rpol. (Fig. 20c), Rgr. (Fig. 20d) funcție de tipul și concentrația inițiatorului (pr. 148-172).
 (—) $t = \text{const. } 200^{\circ}\text{C}$: (•) PO:A $T_{1/2} = 30 \text{ sec.}$, (x) PO:C $T_{1/2} = 3 \text{ sec.}$
 (○) PO:B $T_{1/2} = 0,1 \text{ sec.}$
 (- - -) $T_{1/2} = \text{const. } 3 \text{ sec.}$: (•) PO:A $t = 225^{\circ}\text{C}$, (○) PO:B $t = 155^{\circ}\text{C}$

tuate la temperatură constantă și la diferiți $T_{1/2}$, diferența dintre valorile obținute cu cele trei tipuri de inițiatori este mult mai mare decât în cazul probelor efectuate la un $T_{1/2}$ constant și la diferite temperaturi. Aceasta confirmă rezultatele anterior obținute

(Cap. 7.1. și 7.2.), care demonstau că esențială pentru procesul de grefare este viteza de descompunere a inițiatorului utilizat, aceasta fiind dată de $T_{1/2}$ al acestuia la temperatura de lucru respectivă.

3. Valorile limită maxime, sînt cu atît mai mari cu cît inițiatorul este mai stabil, deci cresc în seria B-C-A. Se confirmă astfel rezultatele obținute anterior (Fig.18), referitoare la eficacitatea celor trei inițiatori utilizați.

În prezentul capitol și în cele anterioare (7.1.,7.2.), s-a arătat că indiferent de parametrul urmărit, cu inițiatorii A și C se obțin randamente de polimerizare și grefare mai mari decît cele corespunzătoare utilizării inițiatorului B.

După cum s-a arătat în Cap.7.2., o primă explicație o constituie activitatea diferită a inițiatorilor, funcție de temperatură (exprimată prin variația $T_{1/2}$). Diferențele se păstrează însă chiar dacă se asigură aceleași condiții de reacție ($T_{1/2}$, concentrație molară, timp de retenție, concentrație AV) care furnizează amestecului de reacție același număr de radicali liberi pentru cei trei inițiatori studiați (Fig.18, 20).

De aceea este necesară examinarea specificității inițiatorilor (mai corect a radicalilor liberi corespunzători, formați prin descompunerea lor), care determină procesul de grefare: reacția de homopolimerizare a AV și reacția de formare a macroradicalilor PE.

Spre deosebire de inițiatorul B, inițiatorii A și C sînt tipici atît pentru polimerizarea AV, cît și pentru reticularea PE (capacitate mare de extragere a atomilor de H din catena saturată a PE), fiind utilizați industrial pentru aceste scopuri. Fiind specifici reacției de homopolimerizare a AV și reacției de formare a macroradicalilor PE (determinantă pentru reacția de grefare a AV), este evident că cu inițiatorii A și C se obțin R_{pol} . și R_{gr} . mai mari decît cele corespunzătoare inițiatorului B.

Din concluziile menționate în prezentul capitol reiese că pentru un proces industrial (unde sînt necesare valori cît mai mari ale randamentelor), se va prefera utilizarea inițiatorilor A și C. Concentrația inițiatorului va fi aceea la care, pentru condițiile de lucru utilizate, se atinge valoarea limită maximă a randamentelor (o mărire a acestei concentrații este inutilă, deoarece nu produce o creștere a randamentelor dar mărește consumul specific de inițiator).

7.5. Concentrația acetatului de vinil în amestecul de reacție.

Pentru studiul influenței concentrației AV în amestecul de reacție, modificarea sa poate fi realizată prin două variante:
 - menținerea constantă a debitului de alimentare cu PE și modificarea debitului de AV injectat;
 - menținerea constantă a debitului de AV injectat și modificarea debitului de alimentare cu PE.

S-a optat pentru prima variantă, deoarece aceasta permite menținerea constantă a timpului de retenție (datorită debitului constant de alimentare cu PE) și o reglare ușoară și precisă a concentrației AV (prin mărirea treptată a debitului de injecție cu AV). Dizolvînd inițiatorul în AV, în concentrații (c_{AV}) descrescînde, invers proporționale cu debitele crescînde de injecție a AV, în amestecul de reacție, în care concentrația AV crește treptat, se introduce aceeași cantitate de inițiator. Deoarece debitul de alimentare cu PE nu variază, se obține pentru toate probele aceeași concentrație de inițiator (c_{PE}).

Asigurînd în acest mod menținerea constantă a celorlalți parametri de reacție, s-a variat concentrația AV în amestecul de reacție, în limitele 5-35%, condițiile de lucru și rezultatele experimentale fiind cuprinse în Tab.6.

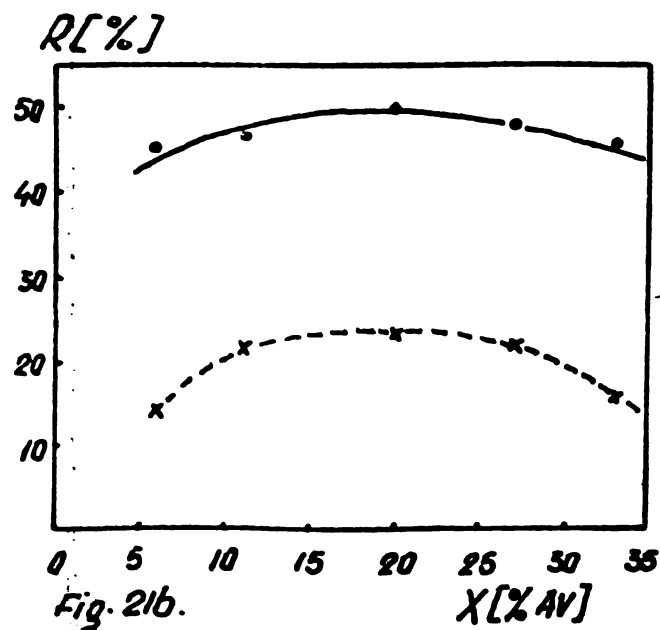
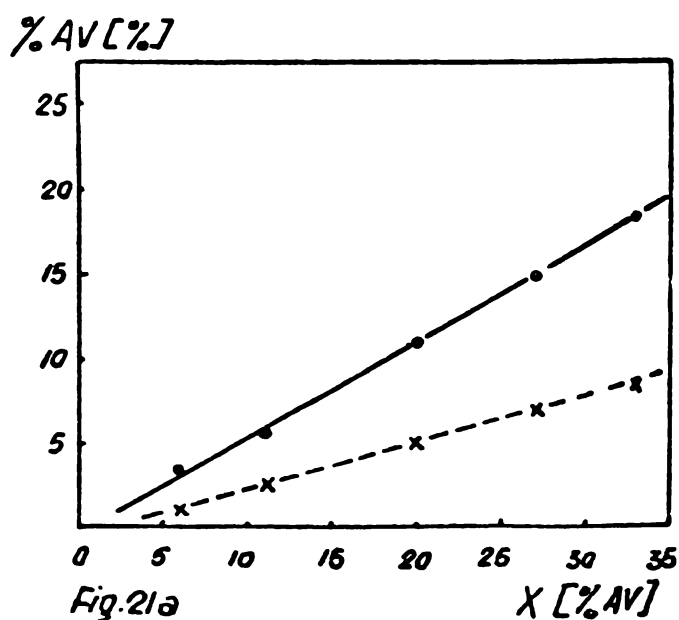


Fig.21.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.21a) și a Rpol., Rgr. (Fig.21b) funcție de concentrația AV în amestecul de reacție (pr.137-141).
 (—)AVpol., (---)AVgr.

TABEL 6

Influența concentrației AV în amestecul de reacție.

Pr. nr.	d _{AV} l/h	D _{AV} kg/h	D _{PE} kg/h	D _{GR} kg/h	Tip PO	C _{AV}	C _{PE}	C _{PE+AV}	t °C	T sec.	T _{1/2} sec	X %AV	%AV pol	%AV gr	R pol %	R gr %
137	1,0	0,89	14,55	14,95	B	3,30	0,196		170	85	0,9	5,8	2,68	0,85	45,0	14,3
138	2,0	1,80	14,55	15,39	B	1,65	0,196		170	85	0,9	11,0	5,46	2,55	46,7	21,8
139	4,0	3,62	14,55	16,36	B	0,82	0,196		170	85	0,9	19,9	11,05	5,18	50,1	23,4
140	6,0	5,44	14,55	17,15	B	0,55	0,196		170	85	0,9	27,2	15,15	7,05	47,8	22,3
141	8,0	7,26	14,55	17,88	B	0,41	0,196		170	85	0,9	33,3	18,50	8,50	45,8	16,2
86	1,0	0,87	13,90	14,53	C	3,00	0,190	0,168	200	85	3,0	5,9	4,33	2,13	72,4	35,8
88	2,0	1,79	13,90	15,41	C	1,60	0,190	0,171	200	85	3,0	11,4	9,80	4,97	84,2	42,7
90	4,0	3,62	13,90	16,90	C	0,75	0,190	0,148	200	85	3,0	20,6	17,75	8,24	82,9	38,5
92	6,0	5,42	13,90	18,05	C	0,50	0,190	0,140	200	85	3,0	28,0	23,00	11,66	76,6	40,0
94	8,0	8,07	13,90	19,82	C	0,33	0,190	0,122	200	85	3,0	36,8	29,80	15,00	73,2	36,8
87	1,0	0,87	13,90	14,71	C	3,14	0,196	0,190	200	85	3,0	5,9	5,51	3,28	93,2	48,2
89	2,0	1,79	13,90	15,71	C	1,67	0,222	0,190	200	85	3,0	11,4	11,50	5,13	99,9	44,9
91	4,0	3,62	13,90	17,17	C	0,93	0,234	0,190	200	85	3,0	20,6	19,00	10,23	90,5	48,7
93	6,0	5,30	13,90	18,24	C	0,63	0,268	0,190	200	85	3,0	28,2	23,75	13,00	81,8	43,3
95	8,0	8,06	13,90	20,36	C	0,47	0,301	0,190	200	85	3,0	36,7	31,80	16,80	80,2	42,5
176	1,0	0,91	13,90	11,19	C	0,19	0,012		200	85	3,0	6,1	2,04	1,24	31,3	20,4
177	2,0	1,86	13,90	14,41	C	0,19	0,025		200	85	3,0	11,8	7,50	3,55	42,7	27,5
178	4,0	3,64	13,90	16,23	C	0,19	0,050		200	85	3,0	20,7	14,25	7,80	64,1	34,8
179	5,0	5,32	13,90	18,02	C	0,19	0,073		200	85	3,0	27,6	22,90	8,89	77,5	20,5
180	8,0	8,02	13,90	20,10	C	0,19	0,110		200	85	3,0	36,7	30,80	12,13	77,2	30,4

Intr-o primă serie de probe (137-141) lucrându-se cu inițiator B la 170°C și reprezentând în Fig.21 rezultatele obținute, se constată următoarele dependențe:

- la creșterea concentrației AV în amestecul de reacție, %AVpol. și %AVgr. cresc liniar atingând valoarea maximă de 20% respectiv 10% (Fig.21a);
- Rpol. și Rgr. variază sub forma unei curbe ce prezintă un maxim în jurul valorii de 20%AV în amestecul de reacție (Fig.21b) ;
- deoarece maximul curbei este foarte aplatizat, randamentele rămân practic constante și își păstrează valoarea maximă (50%-Rpol. și 24%-Rgr.) în intervalul 15-25% AV în amestecul de reacție ;
- diferența între valoarea maximă și minimă a Rpol. (50%-45%) și a Rgr.(24%-14%) este foarte mică.

In seria următoare de probe (86-96) lucrându-se cu inițiator C la 200°C și reprezentând în Fig.22 rezultatele obținute, se constată dependențe similare cu cele semnalate anterior (Fig.21) dar apar și unele deosebiri.

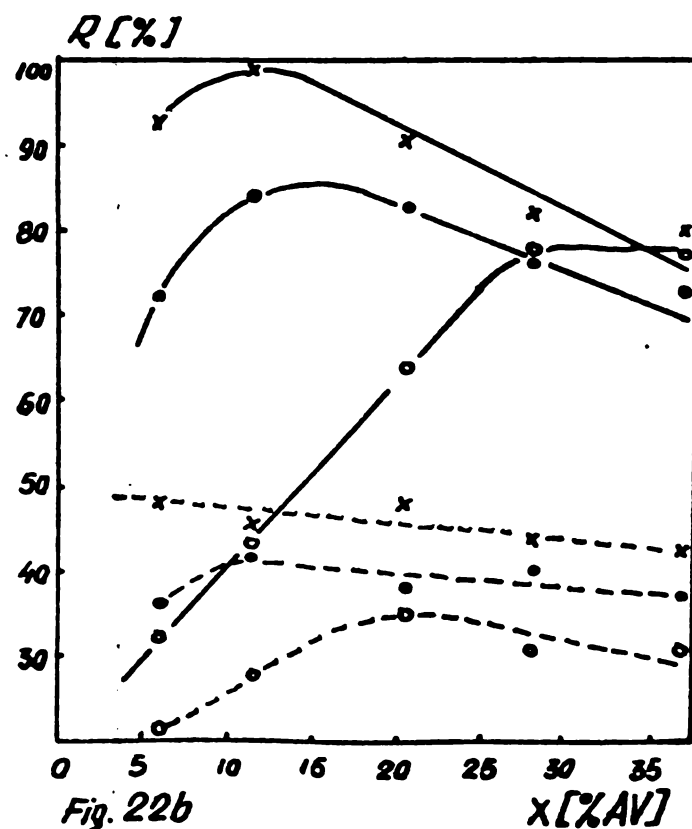
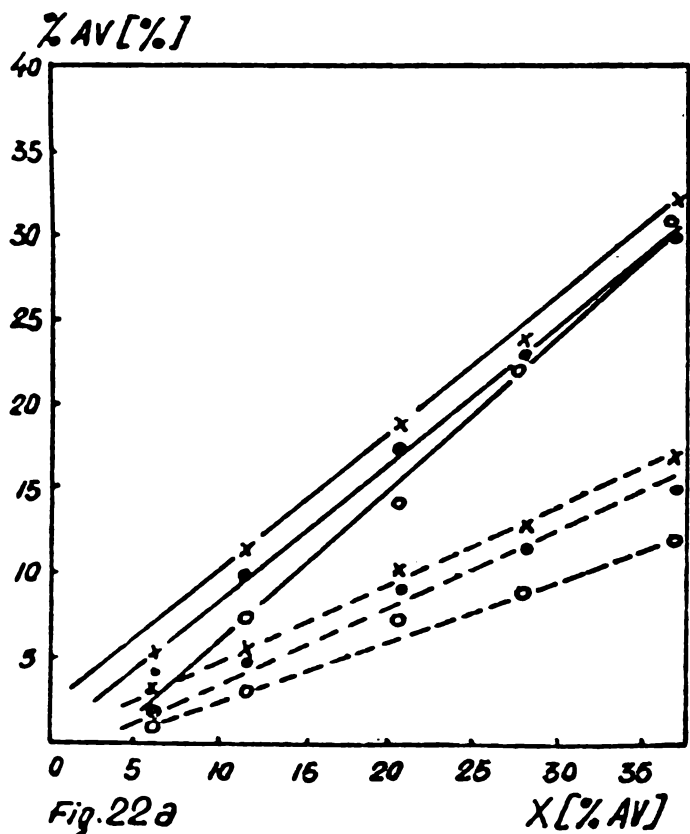


Fig.22.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.22a) și a Rpol., Rgr. (Fig.22b) funcție de concentrația AV în amestecul de reacție (pr.86-96 și 176-180).
 (—)AVpol., (---)AVgr., (x)pPO/100pPE,
 (o)pPO/100pAV.

Creșterea liniară a %AVpol. și %AVgr. este mult mai rapidă, astfel că se ating valori maxime mai mari : 35% AVpol. și

17% AVgr.(Fig.22a). Maximul curbei este mai puțin aplatizat (Fig.22b), totuși în intervalul 10-20% AV în amestecul de reacție valorile Rpol. și Rgr. sînt practic identice cu valoarea maximă (84% respectiv 41%) și mult mai mari decît valorile maxime obținute cu inițiatorul B (50% respectiv 24%). Deși diferențele între valoarea maximă și minimă a Rpol. și Rgr. sînt mai mari, se constată că se pot obține cu randament maxim sisteme grefate avînd pînă la 20% AVpol. și cu randamente doar puțin mai mici, sisteme grefate avînd pînă la 40% AVpol.

Din examinarea rezultatelor obținute se desprind următoarele concluzii:

1. %AVpol. și %AVgr. prezintă o dependență liniară crescătoare funcție de creșterea concentrației acetatului de vinil în amestecul de reacție, panta dreptei și valorile maxime fiind determinate de condițiile de reacție (tip și concentrație inițiator, temperatură de reacție).

2. Rpol. și Rgr. cresc inițial, ating un maxim și apoi descresc, alura curbelor fiind de asemenea determinată de condițiile de reacție.

3. Prin alegerea adecvată a condițiilor de reacție, se pot obține cu randamente bune sisteme grefate în care %AVpol. și %AVgr. variază în limite largi. De aceea sistemele grefate obținute în prezentul capitol au fost deseori utilizate pentru determinarea modului în care structura și proprietățile lor depind de %AVpol. și %AVgr. (Cap.8-9).

Studiul influenței concentrației AV în amestecul de reacție permite și obținerea unor informații asupra mecanismului reacției de grefare. În acest scop s-a urmărit variația %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. funcție de concentrația AV în amestecul de reacție și de modul de calcul al concentrației inițiatorului. Au fost efectuate trei serii de probe, în cadrul fiecărei serii concentrația inițiatorului fiind menținută constantă, dar calculată în mod diferit și anume 0,19p inițiator C față de 100p :

- varianta I : $PE-c_{PE}$ (pr.86-90) ;
- varianta II : amestec de reacție $(PE + AV)-c_{PE+AV}$ (pr.90-95) ;
- varianta III : $AV-c_{AV}$ (pr.176-180).

Menținerea constantă a parametrilor de reacție și modificarea concentrației AV în amestecul de reacție s-a efectuat conform modului de lucru descris anterior. În același mod s-a procedat și pentru menținerea constantă a concentrației inițiatorului

față de PE (varianta I) și față de amestecul de reacție (varianta II). Pentru varianta III, la toate probele efectuate s-a lucrat la aceeași concentrație a inițiatorului în AV ($c_{AV} = 0,19$).

Examinând rezultatele reprezentate în Fig.22 se constată că pentru toate cele trei variante se respectă dependențele constatate anterior : creșterea liniară a %AVpol., %AVgr. și variația Rpol., Rgr. sub forma unor curbe ce prezintă un maxim. Se observă însă că pe întreg domeniul de concentrații a AV în amestecul de reacție, la aceeași concentrație, valorile obținute scad în următoarea ordine : varianta II, I, III. Examinând datele cuprinse în Tab.6 se constată că exprimând concentrația inițiatorului față de PE se obține aceeași ordine descrescătoare. Pentru toate probele efectuate prin varianta II c_{PE} este mai mare, iar pentru toate probele efectuate prin varianta III c_{PE} este mai mică, decât valoarea c_{PE} corespunzătoare probelor efectuate prin varianta I ($0,19p/100pPE$). Rezultă că, cu cât c_{PE} este mai mare se obțin valori mai mari pentru %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr.

Datele prezentate anterior demonstrează faptul că reacția de grefare se produce prin intermediul macroradicalilor PE formați prin acțiunea radicalilor liberi (generați de descompunerea inițiatorului) asupra catenei PE. De aceea, modul de exprimare a concentrației inițiatorului, care redă cel mai fidel fenomenele ce se produc, îl constituie acela în care concentrația inițiatorului se calculează față de PE (c_{PE}), motiv pentru care a fost utilizat în prezenta lucrare.

7.6. Tipul și concentrația inhibitorului.

Pentru toate probele efectuate în prezenta lucrare s-a utilizat AV tehnic "polimerisation grade", inhibat cu 12-24ppm hidrochinonă (Cap.6.2.). Cîteva patente/205,206,213/ referitoare la grefarea monomerilor pe poli(olefine) în utilaje de prelucrare, menționează că în monomer se poate dizolva (dar nu neapărat necesar) un inhibitor de polimerizare (hidrochinonă, monoetil eterul hidrochinonei, terțbutilcatechol) pînă la o concentrație de 200ppm. Utilizarea inhibitorului se justifică prin acțiunea de evitare a formării homopolimerului, dar nu sînt furnizate nici un fel de date din care să reiasă aceasta.

În legătură cu cele menționate anterior s-a urmărit elucidarea a două aspecte :

TABEL 7

Influența tipului și concentrației inhibitorului.

Pr. nr.	Tip inh	Conc. ppm	d _{AV} l/h	D _{AV} kg/h	D _{PFE} kg/h	D _{GR} kg/h	Tip PO	C _{AV}	C _{FE}	t °C	T sec	T _{1/2} sec	X %AV	%AV pol	%AV gr	pol %	gr %
34	H	0	4,05	3,63	13,49	15,00	B	2,0	0,540	160	90	2	21,2	9,60	3,69	39,7	15,2
35	H	24	4,05	3,63	13,49	15,00	B	2,0	0,540	160	90	2	21,2	8,98	3,57	37,2	14,8
36	H	50	4,05	3,63	13,49	15,00	B	2,0	0,540	160	90	2	21,2	8,59	3,65	35,5	15,1
37	H	200	4,05	3,63	13,49	14,92	B	2,0	0,540	160	90	2	21,2	8,10	2,52	33,3	10,4
38	H	500	4,05	3,63	13,49	14,71	B	2,0	0,540	160	90	2	21,2	6,81	2,54	27,6	10,3
39	H	1000	4,05	3,63	13,49	14,39	B	2,0	0,540	160	90	2	21,2	6,40	1,35	25,4	5,4
182	e-H	0	3,89	3,52	13,20	15,85	C	0,5	0,133	200	85	3	21,0	12,70	9,30	57,2	41,9
183	e-H	24	3,89	3,52	13,20	15,72	C	0,5	0,133	200	85	3	21,0	11,70	9,25	52,4	41,1
184	e-H	200	3,89	3,52	13,20	15,51	C	0,5	0,133	200	85	3	21,0	11,05	8,05	48,6	35,4
185	e-H	500	3,89	3,52	13,20	15,72	C	0,5	0,133	200	85	3	21,0	9,75	7,19	43,6	32,1
186	e-H	1000	3,89	3,52	13,20	15,25	C	0,5	0,133	200	85	3	21,0	9,50	7,10	41,2	30,7

- în ce mod influențează tipul și concentrația inhibitorului reacția de homopolimerizare și grefare a AV ?
- utilizarea unui AV neinhibat ar aduce vreun avantaj în sensul măririi randamentelor ?

În acest scop au fost efectuate două serii de probe, utilizând ca inhibitor hidrochinona (H) și monoetileterul hidrochinonei (e-H). AV tehnic a fost distilat în vid adăugându-se apoi cantitățile necesare de inhibitor, pentru a se realiza o variație a concentrației acestuia pînă la 1000ppm (față de AV pur). În cadrul fiecărei serii de probe s-au menținut constanți ceilalți parametri de reacție. Condițiile de lucru și rezultatele experimentale sînt cuprinse în Tab.7.

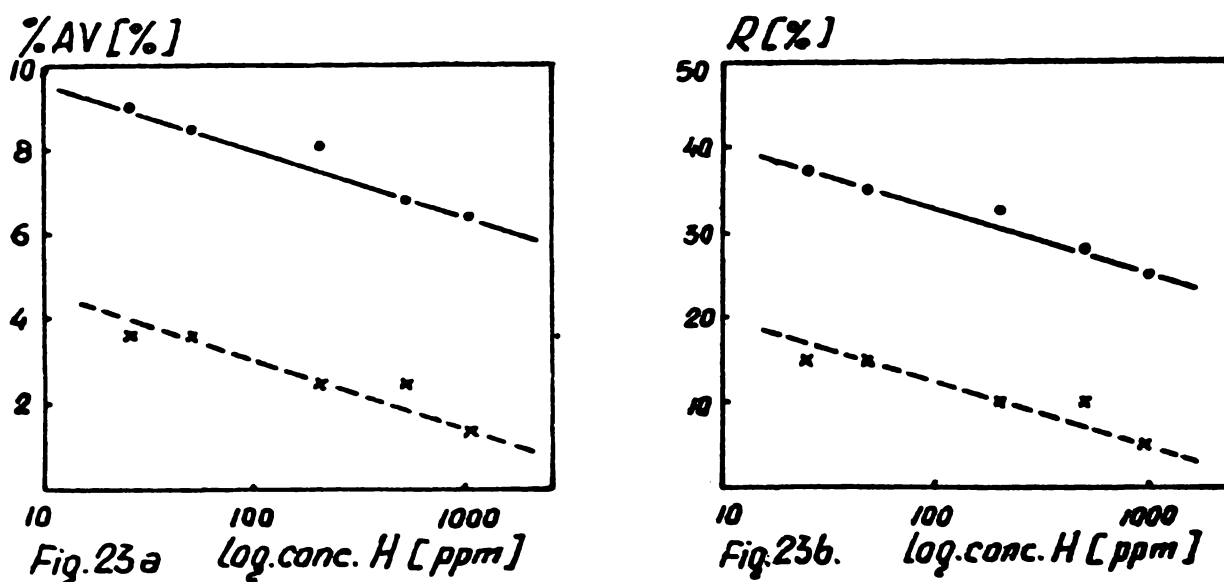


Fig.23.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.23a) și a Rpol., Rgr. (Fig.23b) funcție de concentrația hidrochinonei (pr.34-39).
(—)AVpol., (- - -)AVgr.

Examinînd rezultatele prezentate în Fig.23 pentru probele (34-39) la care ca inhibitor s-a utilizat hidrochinona, se constată că %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. variază liniar descrescător la creșterea logaritmului concentrației inhibitorului. Cele două drepte au aceeași pantă, fiind paralele.

Aceleași constatări pot fi făcute examinînd rezultatele obținute în cadrul unei noi serii de probe (182-186), pentru sinteza cărora s-au utilizat alte condiții de reacție și alți tipuri de inhibitori : monoetileterul hidrochinonei.

Reprezentînd în Fig.24 variația %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. funcție de concentrația inhibitorului se constată :
- la creșterea concentrației inhibitorului valorile scad, cele două curbe fiind paralele ;

- scăderea este mai accentuată pînă la o concentrație de 500ppm inhibitor, după care devine mult mai lentă astfel că în intervalul 500-1000ppm valorile sînt practic constante.

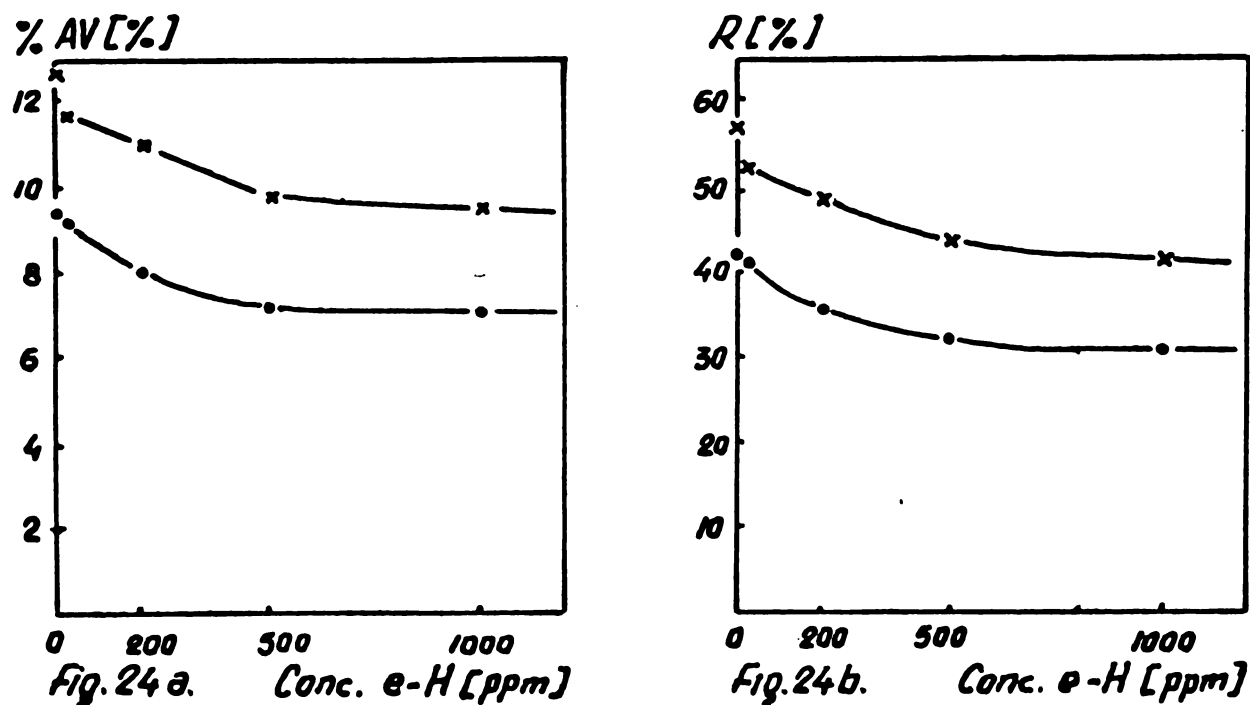


Fig.24.- Variația %AVpol., %AVgr. (Fig.24a) și a Rpol., Rgr. (Fig.24b) funcție de concentrația monoetileterului hidrocchinonei (pr.182-186). (—)AVpol., (- - -)AVgr.

Din datele prezentate anterior se desprind următoarele concluzii :

1. Indiferent de condițiile de reacție și de tipul inhibitorului, acesta acționează nepreferențial, inhibînd în aceeași măsură atât reacția de homopolimerizare cît și cea de grefare a AV. Aceasta demonstrează că ambele reacții sînt inițiate de radicalii liberi formați prin descompunerea inițiatorului (cea de homopolimerizare direct, iar cea de grefare indirect, prin intermediul macroradicalilor PE). La creșterea concentrației inhibitorului, datorită acțiunii de stabilizare exercitate asupra radicalilor liberi, concentrația lor scade, scăzînd implicit și concentrația macroradicalilor PE (formați prin acțiunea radicalilor liberi asupra PE).

2. Diferența între valorile Rpol. obținute cu AV neinhibat și cele obținute cu AV inhibat cu 24ppm hidrocchinonă este foarte mică (sub 5%- Tab.7). Rezultă că procesul de grefare poate fi efectuat utilizînd AV tehnic ("polimerisation grade" : 12-24ppm hidrocchinonă), obținîndu-se practic aceleași randamente ca și în cazul utilizării AV neinhibat. Pentru un proces tehnologic industrial, avantajele sînt majore deoarece se facilitează transportul și de-

pozitarea (chiar îndelungată) a AV, eliminându-se necesitatea unei operații suplimentare (costisitoare) de îndepărtare a inhibitorului, aceasta presupunând și utilizarea imediată a AV purificat.

7.7. Tipul poli(etilenei) de înaltă presiune.

Sistemele grefate sintetizate în prezenta lucrare, au fost obținute prin grefarea AV pe PE de înaltă presiune sort 17M08 (Cap. 6.1.). Pentru a urmări modul în care tipul PE influențează reacția de grefare a AV, s-au ales 19 sorturi care acoperă practic întreaga paletă de fabricație. Pentru aceste sorturi au fost determinate următoarele caracteristici (Tab.8) care permit formarea unei imagini practic complete, asupra fiecărui tip de PE :

- indicele de curgere a topiturii (ICT) și rația de umflare(RU);
- densitatea ;
- cristalinitatea : prin difracția razelor X ;
- masa moleculară vîscozimetrică (M_v) : la 130°C în tetralină ;
- din curba de distribuție a maselor moleculare obținută la cromatograful de gel (GPC) la 135°C în triclorbenzen s-au determinat: masa moleculară medie numerică (M_n), masa moleculară medie gravimetrică (M_w), raportul $n=M_w/M_n$ care caracterizează polidispersia polimerului și masa moleculară vîscozimetrică (M_v^*);
- s-a precizat care din tipuri conțin înglobați aditivi : antioxidanți, agenți de alunecare, antiblocare, antistatizare;
- s-a indicat și domeniul principal de utilizare al fiecărui sort.

Pentru grefarea AV pe cele 19 sorturi de PE s-au utilizat aceleași condiții de reacție. Din rezultatele prezentate în Tab.9 se constată că tipul PE suport de grefare a AV nu are practic nici o influență asupra procesului de grefare.

Deși caracteristicile fundamentale ale celor 19 sorturi de PE variază în limite foarte largi, valorile %AVpol.,%AVgr., $k_{pol.}$, $k_{gr.}$ sînt practic aceleași, diferența dintre valorile maxime și cele minime (cca 5%) încadrîndu-se în limita erorilor experimentale.

Cîteva tipuri de PE conțin (în concentrații mici) diferenți aditivi : antioxidanți, agenți de alunecare, antistatizare, antiblocare. De exemplu sortul XJF46 (23F203) conține 300ppm antioxidant (Topanol OC), 1000ppm agent de alunecare (Armid) și 2000ppm antiblocant (Siloid). Rezultă că nici acești aditivi nu au vreo influență asupra reacției de grefare. Rezultatele concordă cu indicațiile de literatură, care arată că grefarea mono-

TABEL 8

Caracterizarea tipurilor de PEIP utilizate ca suport pentru grefarea AV.

Tip PEIP Cod ICT	Cod CPP	ICT g/10 ³	Crist. g/cm ³	M _v %	Determinări GPC			RU	Aditi- vare	Utiliză- ri	
					M _n	M _w	n				
XDK69	-	0,2	0,920	55,82	31.600	11.200	63.700	5,76	52.200	1,51	izolare cabl.
XDK62	-	0,2	0,922	53,78	38.000	11.300	127.500	11,23	82.400	1,46	"-
XDG33	21G13	0,3	0,922	54,83	29.600	14.700	89.300	6,07	69.800	1,39	sufl.folie
XHB48	22B19	0,7	0,922	53,97	28.700	11.600	53.500	4,60	45.500	1,30	sufl.corp.cave
VJG12	13G02	2,0	0,918	57,01	36.500	17.700	348.300	19,68	176.400	1,45	utiliz.gener.
VJF42	23F17	2,0	0,921	54,90	18.600	16.200	65.800	4,05	56.300	1,15	sufl.folie
VJG47	13G18	2,0	0,918	54,75	35.800	13.600	244.100	17,90	129.000	1,68	sufl.corp.cave
XJK25	23K11	2,0	0,920	55,82	21.000	11.600	46.700	4,04	40.000	1,35	izol.cabluri
XJF46	23F203	2,0	0,921	59,85	23.700	18.800	59.500	3,16	51.500	1,24	sufl.folie
XJF50/ 52	23F205	2,0	0,921	58,73	26.000	13.300	55.800	4,20	43.300	1,43	"-
XJF65/ 50	23F210	2,0	0,921	57,38	29.400	15.100	77.200	5,10	56.600	1,39	"-
XLF28	24F12	4,0	0,923	58,47	25.500	12.700	131.000	10,30	78.000	1,42	"-
XLF54/ 50	24F218	5,0	0,920	59,20	18.700	12.700	40.000	3,14	35.000	1,20	"-
WNG14	15G04	7,0	0,917	52,00	25.100	12.200	244.300	20,44	131.000	1,63	injecție
WNF15	15F05	7,0	0,917	51,75	23.000	12.100	236.000	19,50	117.000	1,68	folie sufl.
WNG17	15G07	7,0	0,917	52,37	25.400	13.900	258.400	18,63	135.800	1,68	sufl.corp.cave
WNC71	15C31	7,0	0,917	54,83	25.300	13.400	214.200	15,98	112.500	1,59	cașerare
XNI:68	25N29	8,0	0,925	56,54	16.000	13.200	56.900	4,30	47.500	1,19	injecție
WRM19	17M08	20,0	0,916	49,52	24.700	17.000	47.000	2,76	39.400	1,63	injecție

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

TABEL 9

Influența tipului poli(etilenei) de înaltă presiune.

Pr. nr.	Tip PE	D _{GR} kg/h	% AV pol.	% AV gr.	R _{pol.} %	R _{gr.} %
200	XDK69	8,81	13,50	5,24	62,6	24,20
201	XDK62	8,80	13,40	5,20	62,0	24,05
202	XDG33	8,82	13,60	5,28	63,2	24,35
203	XHB48	8,79	13,30	5,16	61,5	23,90
204	WJG12	8,82	13,70	5,32	63,8	24,50
205	XJF42	8,78	13,20	5,12	61,0	23,75
206	WJG47	8,84	13,80	5,36	64,3	24,65
207	XJK25	8,81	13,50	5,24	62,6	24,20
208	XJF46	8,83	13,70	5,32	63,8	24,50
209	XJF50/52	8,84	13,80	5,36	64,3	24,65
210	XJF65/50	8,78	13,20	5,12	64,0	23,75
211	XLF28	8,80	13,40	5,20	62,0	24,05
212	XLF54/50	8,82	13,60	5,28	63,2	24,35
213	WNG14	8,79	13,30	5,16	61,5	29,30
214	WNF15	8,81	13,50	5,24	62,6	24,20
215	WNG17	8,80	13,40	5,20	62,0	24,05
216	WNC71	8,84	13,80	5,36	64,3	24,65
217	XMK68	8,78	13,20	5,12	61,0	23,75
218	WRM19	8,81	13,50	5,24	62,6	24,20

Pentru toate probele din Tab.9 s-au utilizat aceleași condiții de lucru : $d_{AV}=2,1$ l/h ; $D_{AV}=1,9$ kg/h ; $D_{PE}=7,62$ kg/h ; PO : B ; $c_{AV}=0,5$; $c_{PE}=0,124$; $t = 140^{\circ}\text{C}$; $T = 125$ sec ; $T_{\frac{1}{2}} = 10$ sec ; $X = 20\%$ AV.

merilor poate fi efectuată pe poli(olefine) ce conțin diferiți aditivi, cu toate că se preferă înglobarea acestora după efectuarea reacției de grefare, dar nu precizează prin exemple concrete /208,213,217,219/.

Deoarece la utilizarea sistemelor grefate (prin procedee convenționale de prelucrare) datorită solicitărilor termo-oxidative, este uneori necesară prezența unui antioxidant, s-a încercat înglobarea acestuia chiar în faza de sinteză. Pentru aceasta a fost necesară studierea influenței tipului și concentrației antioxidantului asupra reacției de grefare.

În acest scop PE sort 17M08 a fost amestecată ("dry mixing") cu cantități crescînde de antioxidant (100,200,400,700, 1000ppm-față de PE), concentrația maximă fiind mult mai mare decît concentrația uzuală utilizată la PE sau copolimerii EVA (2-300ppm). Au fost utilizați 2 antioxidanți comerciali :
 - Topanol OC (ICI) : 2,6 di-terț-butil-4-metil-fenol ;

- Irganox 1010 (Ciba-Geigy) : tetrakis metilen 3-(3',5'-di-terț-butil-4'-hidroxifenil)-propionat.

Pentru toate probele grefarea AV a-a efectuat în aceleași condiții cu cele din Tab.9. Nu s-a observat nici o variație funcție de tipul și concentrația antioxidantului, valorile %AVpol.,%AVgr., Rpol.,Rgr. menținându-se practic constante, în limita erorilor experimentale, ca și în cazul precedent (Tab.9).

Deoarece rezultatele prezentate anterior demonstrează că tipul PE de înaltă presiune, tipul și concentrația antioxidantului nu influențează reacția de grefare, se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Pentru tipurile de sisteme grefate care datorită domeniilor de utilizare trebuie să conțină un antioxidant, acesta poate fi înglobat chiar în procesul de grefare, amestecat cu PE sau dizolvat în AV. Se evită astfel operația suplimentară de înglobare a antioxidantului în sistemul grefat sintetizat.

2. Rezultatele obținute în studiul influenței diferiților parametrii (Cap.7.1-7.6) asupra reacției de grefare a AV pe PE sort 17M08 (variația %AVpol.,%AVgr.,Rpol.,Rgr.) pot fi extinse și pentru alte tipuri de PE de înaltă presiune. Proprietățile sistemelor grefate obținute din aceste tipuri vor fi diferite de cele ale sistemelor grefate sintetizate în prezenta lucrare (pe sortul 17M08), deoarece PE suport de grefare a AV au alte caracteristici (Tab.8), dar randamentele vor fi aceleași cu cele obținute pe sortul 17M08 (Tab.9).

7.8. Modul de introducere a inițiatorului.

Pentru toate probele sintetizate, inițiatorul se dizolvă în AV care este injectat în cilindrul extruderului în topitura de PE (Cap.5). În afara acestei variante (I) pentru introducerea inițiatorului, teoretic mai există încă două posibilități :

Varianta II : amestecarea prealabilă a celor trei componente de reacție (PE,AV,inițiator) și alimentarea extruderului cu acest amestec. Ea nu este aplicabilă în cazul AV, deoarece acesta este un lichid volatil, ce trebuie introdus în cantități mari (20-40% în amestecul de reacție), ceea ce nu permite amestecarea sa cu grănulele de PE și dozarea amestecului.

Varianta III : amestecarea prealabilă a PE și inițiatorului, alimentarea extruderului cu acest amestec și injecția AV în cilindrul extruderului. Această variantă este aplicabilă doar

la un extruder alimentat cu granule (care pot fi amestecate cu inițiatorii) și nu este aplicabilă la un extruder alimentat cu topitură.

Deși în literatură (Cap.2.5), pentru diferite sisteme de grefare, sînt citate toate cele trei variante, autorii nu prezintă nici un fel de date experimentale care să permită compararea lor. Pentru a determina influența modului de introducere a inițiatorului asupra reacției de grefare, în afara variantei I (conform căreia au fost obținute toate probele din lucrare) s-a utilizat și varianta III (pentru grefarea AV varianta II nu este posibilă).

Probele efectuate conform variantei III s-au limitat la utilizarea inițiatorului B, deoarece acesta este solid și permite amestecarea sa cu PE (prin tehnologia "dry mixing"). Inițiatorii A și C sînt lichide volatile, toxice, aderă pe pereții pîlniei de alimentare, toți acești factori împiedicînd o dozare exactă.

Pentru a compara cele două variante (I și III) au fost efectuate serii paralele de probe, utilizînd aceleași condiții de reacție, cu excepția modului de introducere a inițiatorului. Din studiul parametrilor de reacție s-a constatat că influența cea mai accentuată asupra reacției de grefare o exercită temperatura (Cap. 7.1) și concentrația inițiatorului (Cap.7.4). De aceea, influența modului de introducere a inițiatorului a fost studiată doar pentru acești parametri, condițiile de lucru și rezultatele experimentale fiind cuprinse în Tab.10.

Urmărind în Fig.25a variația $R_{pol.}$, $R_{gr.}$ funcție de temperatură, pentru ambele variante de introducere a inițiatorului, se constată aceeași dependență liniară descrescătoare. Pînă la o anumită temperatură, randamentele sînt mai mari în cazul variantei III, la depășirea acestei temperaturi devenind mai mici decît valorile obținute conform variantei I. Diferențele sînt mici pentru $R_{pol.}$, mult mai mari pentru $R_{gr.}$ și se accentuează la creșterea temperaturii.

Această comportare se explică ținînd cont că în varianta III amestecul PE - inițiator parcurge pînă în punctul de injecție a AV, prima zonă a cilindrului (Fig.3) aflată la temperatura de reacție, astfel că inițiatorul se descompune. Spre deosebire de varianta I (inițiatorul dizolvat în AV), în punctul de injecție a AV există deja radicali liberi (formați prin descompunerea inițiatorului) și macroradicali PE (formați prin atacul radicalilor liberi asupra PE), care inițiază reacțiile de homopolimerizare și grefare, astfel că randamentele respective sînt mai mari decît în

TABEL 10

Influența modului de introducere a inițiatorului.

Pr. nr.	d _{AV} l/h	D _{AV} kg/h	D _{PE} kg/h	D _{GR} kg/h	Tip PO	C _{AV}	C _{PE}	Ver. PO	t °C	T sec	T $\frac{1}{2}$ sec	X %AV	%AV pol	%AV gr	R _{pol} %	R _{gr} %
114	3,61	3,26	12,21	14,41	B	1,0	0,257	I	130	95	20,0	21,0	15,28	6,48	67,5	28,7
115	3,61	3,26	12,21	13,97	B	1,0	0,257	I	150	95	4,0	21,0	12,60	6,20	54,0	26,6
116	3,61	3,26	12,21	13,78	B	1,0	0,257	I	170	95	0,9	21,0	12,40	3,50	48,2	14,8
117	3,61	3,26	12,21	13,57	B	1,0	0,257	I	190	95	0,2	21,0	10,00	2,70	41,7	11,2
118	3,61	3,26	12,21	13,11	B	1,0	0,257	I	210	95	0,05	21,0	6,86	2,17	27,6	8,7
119	3,61	3,26	12,21	12,70	B	1,0	0,257	I	230	95	0,02	21,0	3,86	1,33	15,0	5,2
120	3,61	3,26	12,21	12,51	B	1,0	0,257	I	260	95	6,01	21,0	2,40	0,62	9,2	2,6
129	3,36	3,06	12,40	12,84	B	0	0,257	III	250	95	0,01	19,7	1,43	0,33	5,9	1,4
130	3,36	3,06	12,40	12,58	B	0	0,257	III	220	95	0,03	19,7	3,43	0,50	14,4	2,0
131	3,36	3,06	12,40	13,00	B	0	0,257	III	190	95	0,20	19,7	4,61	1,57	19,6	6,7
132	3,36	3,06	12,40	14,05	B	0	0,257	III	160	95	2,00	19,7	11,75	6,78	54,0	31,1
133	3,36	3,06	12,40	14,59	B	0	0,257	III	130	95	20,00	19,7	15,00	8,44	71,7	40,3
65	4,50	4,05	13,95	15,63	B	1,0	0,280	I	170	85	1,00	22,4	10,70	2,33	41,2	9,0
66	4,50	4,05	13,95	16,05	B	2,0	0,577	I	170	85	1,00	22,4	13,10	2,28	52,1	9,1
67	4,50	4,05	13,95	16,11	B	4,0	1,113	I	170	85	1,00	22,4	13,40	3,22	50,6	13,1
68	4,50	4,05	13,95	16,17	B	8,0	2,180	I	170	85	1,00	22,4	13,80	4,06	58,5	17,3
125	4,06	3,70	18,60	20,35	B	0	0,286	III	170	75	1,00	17,0	5,24	4,18	28,8	20,6
126	4,06	3,70	18,60	20,84	B	0	0,572	III	170	75	1,00	17,0	8,10	5,61	46,5	31,6
127	4,06	3,70	18,60	21,25	B	0	1,115	III	170	75	1,00	17,0	10,18	6,70	58,4	32,5
128	4,06	3,70	18,60	21,40	B	0	2,180	III	170	75	1,00	17,0	10,40	6,74	50,5	32,7

cezul variantei I, unde inițierea se produce doar după un anumit timp de la injecția AV.

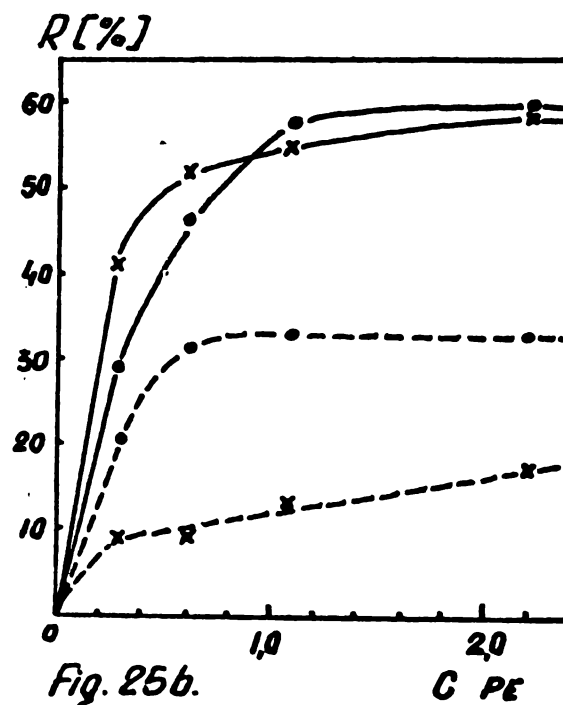
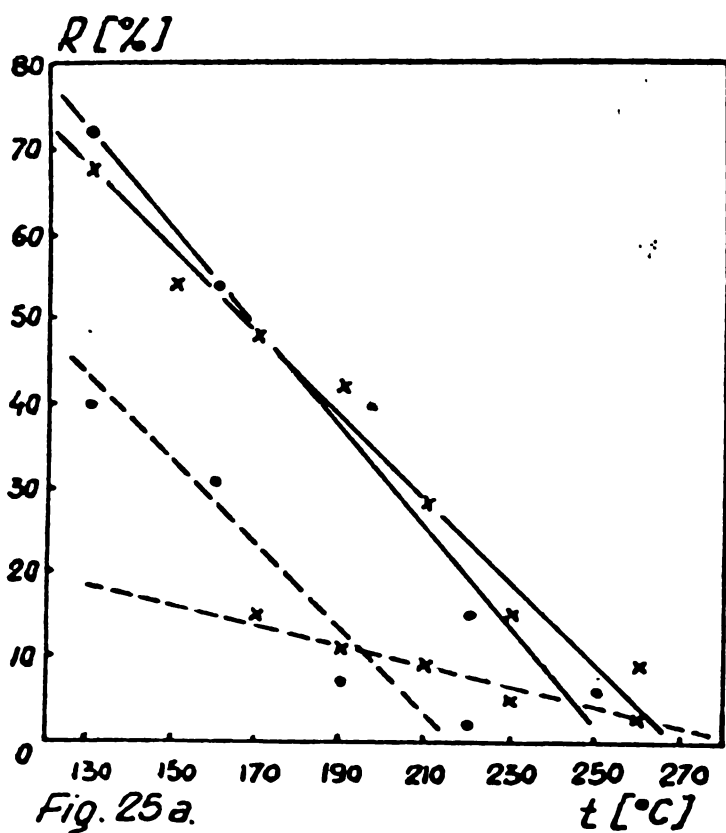


Fig. 25.- Influența modului de introducere a inițiatorului asupra dependenței $R_{pol.}$ și $R_{gr.}$ funcție de variația temperaturii (Fig.25a - pr.114-120 și 129-133) și concentrației inițiatorului (Fig.25b-pr. 65-68 și 125-128).
(—) $R_{pol.}$, (---) $R_{gr.}$, (X) PO:B dizolvat în AV-varianta I, (•) PO:B adăugat la PE -varianta III.

Dacă temperatura crește peste o anumită valoare, inițiatorul se descompune complet într-un timp mai scurt decât cel necesar parcurgerii primei zone, astfel că în momentul injecției AV, o bună parte din radicalii formați sînt consumați în reacții secundare, ceea ce are ca urmare scăderea randamentelor.

Urmărind în Fig.25b variația $k_{pol.}$, $R_{gr.}$ funcție de concentrația inițiatorului B, pentru ambele variante de introducere a acestuia, se constată aceeași dependență : ambele randamente cresc pînă la atingerea unei valori maxime limită. Ca și în cazul precedent se remarcă diferența relativ mare existentă între valorile $R_{gr.}$ obținute prin cele două variante , pe întreg domeniul de concentrații valorile obținute prin varianta III fiind mai mari decât cele corespunzătoare variantei I. Explicația o constituie de asemenea existența macroradicalilor PE la punctul de injecție a AV.

Din rezultatele prezentate anterior se desprind următoarele concluzii :

1. Pentru aceleași condiții de reacție, în varianta III (amestecarea inițiatorului cu PE) se obțin aproximativ aceleași valori ale $R_{pol.}$, și valori mai mari ale $R_{gr.}$, decât valorile corespunzătoare obținute prin varianta I (dizolvarea inițiatorului în AV).

2. Concluzia precedentă demonstrează că inițierea reacției de grefare este cauzată de macroradicalii PE.

3. Varianta I (aleasă pentru obținerea probelor din lucrare) prezintă următoarele avantaje față de varianta III :

- este universal aplicabilă, atât la extruderele alimentate cu granule, cât și la cele alimentate cu topitură ;
- poate fi utilizată atât pentru inițiatori solizi, cât și pentru cei lichizi;
- dizolvarea inițiatorului în AV constituie o operație mult mai simplă decât amestecarea sa cu PE;
- datorită dizolvării în AV, inițiatorul este perfect dispersat în amestecul de reacție ;
- se realizează o dozare precisă a inițiatorului, ușor de modificat ;
- obținerea unor $R_{gr.}$ mai mici, nu constituie un dezavantaj, deoarece prin utilizarea unor condiții de reacție adecvate se pot obține $R_{gr.}$ mari.

4. Datorită avantajelor pe care le prezintă varianta I, s-a renunțat la efectuarea unui studiu sistematic al variantei III (determinarea influenței parametrilor studiați în Cap.7.1-7.7.).

7.9. Corelarea factorilor ce influențează grefarea acetatului de vinil pe poli(etilenă).

În capitolele precedente (7.1.-7.8.), s-a încercat efectuarea unui studiu sistematic asupra factorilor ce influențează grefarea AV pe PE. În acest scop, menținând constante celelalte condiții de reacție, s-a modificat parametrul studiat, în intervalul maxim permis de aparatura și tehnica de lucru, și s-a determinat influența sa asupra $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$, $k_{pol.}$, $R_{gr.}$.

În cele ce urmează, pe baza concluziilor obținute din studiul influenței individuale a fiecărui parametru, se încearcă asamblarea lor într-un tablou unitar care să permită cunoașterea

completă, controlul și dirijarea procesului de grefare. În acest mod există toate elementele necesare utilizării industriale a procesului elaborat.

Dintre toți factorii studiați temperatura de reacție are cea mai mare importanță, mărirea ei producând scăderea atât a $k_{pol.}$ cât și a $k_{gr.}$, comportarea fiind explicată prin neasigurarea radicalilor liberi de-a lungul întregului cilindru de reacție, datorită micșorării $T_{1/2}$ a inițiatorului. De aceea este necesară o bună corelare a următorilor parametri: temperatură-tip inițiator - timp retenție. În principiu, la o anumită temperatură, lucrând cu un anumit tip de inițiator, timpul total de descompunere a acestuia (determinat de $T_{1/2}$ la temperatura respectivă) trebuie să fie aproximativ egal cu timpul de retenție (determinat de debitul de extrudare și de turația șnecurilor). Utilizând valori mai reduse ale temperaturii și respectând corelația anterioară, se obțin randamente mari și se evită posibilitatea apariției reticulării.

Tipul inițiatorului este de asemenea un factor important deoarece el determină în corelația anterioară variația $T_{1/2}$ în funcție de temperatură. Randamente mari se obțin prin utilizarea inițiatorilor A și C, specifici reacției de homopolimerizare a AV și reacției de formare a macroradicalilor PE.

O altă serie de factori studiați, influențează procesul de grefare într-o măsură mai redusă. Astfel, indiferent de tipul inițiatorului, la creșterea concentrației acestuia, randamentele cresc inițial până la atingerea unei valori maxime limitate. De aceea se va utiliza concentrația corespunzătoare acestei valori, o mărire a concentrației inițiatorului fiind neeconomică și inutilă, deoarece nu produce o mărire a randamentelor.

În privința concentrației AV în amestecul de reacție, la creșterea acesteia randamentele cresc inițial, ating un maxim și apoi scad, alura curbei fiind determinată de ceilalți parametri de reacție. Deoarece diferențele între valorile maxime și minime ale randamentelor sînt relativ reduse, prin alegerea adecvată a condițiilor de reacție, se pot obține cu randamente bune sisteme grefate în care %AV_{pol.} și %AV_{gr.} să varieze în limite largi.

Ultima categorie de factori sînt cei care practic nu influențează procesul de grefare dar care tocmai din această cauză îi conferă o serie de avantaje, în special pentru utilizarea industrială a procedurii.

Timpul de retenție: permite obținerea unor randamente

mari, chiar la debite mari de extrudare (valori mici ale timpului de retenție) asigurând o productivitate mare.

Tipul și concentrația inhibitorului din AV : permite utilizarea AV tehnic inhibat cu 12-24ppm hidrochinonă (randamentele nu diferă esențial față de cele obținute prin utilizarea AV neinhibat) ceea ce facilitează transportul și depozitarea AV, eliminând necesitatea unei operații suplimentare de purificare.

Tipul și concentrația antioxidantului : permite obținerea unor tipuri de sisteme grefate care să conțină un antioxidant înglobat direct în faza de sinteză, eliminând necesitatea unei operații suplimentare de introducere a antioxidantului în sistemul grefat sintetizat.

Tipul PE : permite extinderea rezultatelor obținute, la alte sorturi de PE de înaltă presiune.

În final se consideră necesară prezentarea unor concluzii generale asupra fazei de sinteză :

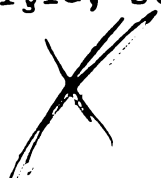
1. S-au studiat factorii care determină procesul de grefare, stabilindu-se influența lor asupra %AVpol., %AVgr. din sistemele grefate și asupra Rpol., Rgr.

2. În cadrul acestui studiu s-au obținut sisteme grefate a căror compoziție variază în limite largi : pînă la 20% AVgr. și pînă la 35% AVpol.

3. Datorită acestei game largi de sisteme grefate sintetizate, este posibilă determinarea ulterioară a structurii, proprietăților și domeniilor de utilizare precum și a interdependenței existente între acestea.

4. În sinteza sistemelor grefate s-a reușit obținerea unor Rpol. mari (peste 90%), ceea ce permite transpunerea industrială a procesului elaborat (este necesară reducerea maximă a cantității de AV nereacționat).

5. Pe baza studiului influenței individuale a parametrilor ce determină procesul de grefare, s-a obținut un tablou de ansamblu, care corelează cu rezultatele obținute la caracterizarea și utilizarea produselor de reacție, permite sinteza dirijată a sistemelor grefate avînd compoziția, structura, proprietățile și domeniile de utilizare dorite.



7.10. Propunerea unui mecanism de reacție.

În prezentarea literaturii referitoare la această metodă de grefare (Cap.2.5.) se menționa lipsa oricăror informații asupra mecanismului de reacție. Datorită caracterului preponderent tehnologic al prezentei lucrări, scopul ei principal nu a fost realizarea unui studiu cinetic de o mare acuratețe, care să permită strângerea tuturor dovezilor capabile să argumenteze pînă în cele mai mici amănunte un mecanism de reacție elaborat. Totuși din studiul influenței diferiților factori studiați, asupra reacției de grefare, au rezultat o serie de concluzii, parțial enunțate anterior (Cap.7.1.-7.9.). Scopul prezentului capitol este de a le sumariza și sistematiza, astfel încît împreună cu o serie de argumente suplimentare să permită propunerea unui mecanism de reacție.

Prin efectuarea reacției de grefare în cilindrul extruderului, PE este supusă acțiunii termice precum și forțelor de forfecare exercitate de cele două șnecuri. De aceea se poate pune următoarea întrebare : datorită solicitării termo-mecanice este oare posibilă scindarea catenei PE, ceea ce ar conduce la formarea macroradicalilor care ar iniția reacția de grefare, ca și la grefarea mecano-chimică (Cap.2.6.) ? Cîteva lucrări/205, 206,213/ menționează că parametrii de prelucrare utilizați la grefare trebuie astfel aleși încît să se evite o degradare apreciabilă a macromoleculei, dar nu prezintă nici un fel de date experimentale care să susțină această afirmație.

Pentru a determina modul în care catena PE răspunde solicitărilor termo-mecanice la care este supusă, într-o primă serie de probe (40-44) s-a efectuat grefarea AV fără a se utiliza inițiator. Menținînd constante celelalte condiții de reacție s-a variat temperatura în intervalul maxim posibil : 130-270°C (Cap.7.1.) :

- la temperatura minimă (130°C) datorită vîscozității mari a topiturii de PE, forțele de forfecare sînt maxime;
- la temperatura maximă (270°C) ponderea efectului mecanic este mult mai redusă (vîscozitatea topiturii este mică), dar solicitarea termică este maximă.

Din rezultatele prezentate în Tab. 11 se observă că în produsele de reacție practic nu există AV homopolimerizat sau grefat.

Intr-o nouă serie de probe (220-223) s-a lucrat în aceleași condiții și în același interval de temperatură ca și în cazul anterior, dar fără a se mai injecta AV, astfel că s-a efectu-

TABEL 11.

Date privind mecanismul de reacție.

Pr. nr.	d _{AV} l/h	D _{AV} kg/h	D _{PE} kg/h	Tip PO	C _{AV}	C _{PE}	t _{OC}	T sec	T _{1/2} sec	X %AV	%AV pol	%AV gr	M _n	M _w	n
40	4,4	4,00	14,00	-	0	0	130	85	-	22,3	0,18	0	-	-	-
41	4,4	4,00	-	-	-	-	160	85	-	22,3	0,02	0	-	-	-
42	4,4	4,00	14,00	-	-	-	200	85	-	22,3	0,00	0	-	-	-
43	4,4	4,00	14,00	-	0	0	240	85	-	22,3	0,11	0	-	-	-
44	4,4	4,00	14,00	-	0	0	270	85	-	22,3	0,18	0	-	-	-
PE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.300	102.700	7,8
220	-	-	14,00	-	-	-	130	85	-	-	-	-	13.400	89.600	6,7
221	-	-	14,00	-	-	-	170	85	-	-	-	-	13.800	103.700	7,5
222	-	-	14,00	-	-	-	220	85	-	-	-	-	13.900	103.000	7,4
223	-	-	14,00	-	-	-	270	85	-	-	-	-	14.600	101.700	7,0
224	-	-	14,00	C	-	0,1	200	85	3,0	-	-	-	14.400	111.200	7,6
225	-	-	14,00	C	-	0,3	200	85	3,0	-	-	-	17.200	313.000	18,1
226	-	-	14,00	C	-	0,5	200	85	3,0	-	-	-	15.300	293.600	25,7
227	-	-	14,00	B	-	0,5	170	85	15,0	-	-	-	16.200	114.000	7,0
228	-	-	14,00	C	-	0,3	200	85	0,1	-	-	-	15.600	153.000	9,8

at o simplă prelucrare a PE. Prin cromatografie de gel s-au determinat : masa moleculară medie numerică (M_n), gravimetrică (M_w) și raportul de polidispersie (n), atât pentru PE inițială cât și pentru PE prelucrată (granulată) la diferite temperaturi. Deoarece M_n este determinată de fracțiile mici iar M_w de fracțiile mari ale PE, rezultă că dacă după prelucrare valorile M_n și M_w s-ar modifica, catena PE ar suferi următoarele schimbări:

- scăderea catenei PE este indicată de scăderea M_w (reducerea ponderii macromoleculelelor lungi) și de mărirea M_n (creșterea ponderii macromoleculelelor scurte) ;
- creșterea M_w indică ramificarea, reticularea sau lungirea catenei ;
- creșterea concomitentă a M_n și M_w indică scindarea asociată cu ramificarea catenei.

Din rezultatele prezentate în Tab.11 se observă că pentru domeniul de temperatură studiat, valorile M_n și M_w rămân în limita erorilor experimentale, aceleași cu cele ale PE inițiale (neprelucrate).

Rezultatele obținute în cele două serii de probe demonstrează că în condițiile de prelucrare utilizate pentru grefarea AV, catena PE rămâne nemodificată, neproducându-se scindarea ei și formarea macroradicalilor respectivi care să inițieze reacția de grefare. Situația este diferită de grefarea mecanochimică, unde deși se utilizează uneori o aparatură similară (utilaje de prelucrare), nu se folosesc inițiatori, dar se lucrează la temperaturi scăzute, datorită cărora forțele de forfecare ce apar sînt foarte mari și sînt capabile să scindeze catena polimerului, formînd macroradicali care inițiază grefarea monomerului.

Din cele expuse anterior, rezultă că inițierea atât a reacției de homopolimerizare cât și a celei de grefare a AV, este efectuată prin intermediul radicalilor liberi formați prin descompunerea la temperatura de reacție, a inițiatorului peroxidic utilizat. O parte din acești radicali se consumă pentru inițierea reacției de homopolimerizare a AV. Radicalii liberi, prin atacul asupra catenei PE extrag mai mulți atomi de H dealungul macromoleculii și se stabilizează, formînd astfel o serie de poziții active care inițiază grefarea AV și formarea catenelor laterale grefate.

Pentru argumentarea acestei ipoteze s-a efectuat o nouă serie de probe (224-228), în care PE amestecată cu inițiatorul a fost granulată la o anumită temperatură determinîndu-se ulterior

M_n , M_w și n . Din rezultatele prezentate în Tab.11 se constată la toate probele o creștere concomitentă a valorilor M_n și M_w , față de cele corespunzătoare PE inițiale. Aceasta se explică prin formarea macroradicalilor PE, datorită atacului radicalilor liberi rezultați din descompunerea inițiatorului, asupra catenei PE. Macroradicalii se stabilizează formând ramificații lungi sau chiar o rețiculare ușoară (crește M_w). În cazul grefării nu se mai produce rețicularea, deoarece datorită concentrației mari a AV în amestecul de reacție (10-40%), probabilitatea consumării macroradicalilor în reacția de grefare, este mult mai mare decât cea a stabilizării lor prin ramificare sau rețiculare. Deoarece creșterea M_w poate fi considerată ca o măsură a formării macroradicalilor PE se constată :

1. La probele 204-206, efectuând granulara la temperatura constantă de 200°C și utilizând concentrații crescînde de inițiator C ($c_{PE} = 0,1-0,5$), se observă o creștere treptată a M_w deci o mărire a concentrației macroradicalilor PE. În cazul grefării, aceasta ar avea ca urmare creșterea %AVgr. și Rgr. ceea ce s-a și constatat, valorile respective crescînd la mărirea concentrației de inițiator (Cap.7.4.).

2. Utilizînd inițiator B (pr.207) creșterea M_w este mult mai mică decât cea produsă la utilizarea în aceeași concentrație ($c_{PE}=0,5$) a inițiatorului C (pr.206), ceea ce demonstrează capacitatea mărită a acestuia de a forma macroradicalii PE (inițiatorii A și C sînt specifiți rețiculării PE) și deci de a obține în cazul grefării, valori mai mari ale %AVgr. și Rgr. (Cap.7.4.).

3. Utilizînd același tip (C) și concentrație ($c_{PE}=0,3$) de inițiator, dar la temperaturi diferite (pr.205,208), M_w crește puțin la o temperatură mai mare (250°C) și foarte mult la o temperatură mai mică (150°C), datorită variației $T_{1/2}$ funcție de temperatură (Cap.7.1;7.2).

Ipoteza anterior formulată asupra modului de inițiere a reacției de homopolimerizare și grefare a AV este verificată și de o serie de rezultate experimentale :

- creșterea pînă la o valoare limită a %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. funcție de creșterea concentrației inițiatorului (Cap.7.4.);
- valorile %AVpol., %AVgr., Rpol., Rgr. obținute la diferite temperaturi, cu diferiți inițiatori, sînt determinate de capacitatea diferită a acestora de a forma radicali liberi și macroradicali PE, în condițiile respective de temperatură (Cap.7.1.,7.2.,7.4.);
- aceeași dependență liniară descrescătoare a Rpol. și Rgr., funcție

de creșterea concentrației inhibitorului din AV, datorită micșorării concentrației radicalilor liberi și macroradicalilor PE, prin stabilizarea acestora de către inhibitor (Cap.7.6.);

- obținerea kgr. mărite, la varianta de introducere a inițiatorului amestecat cu PE, datorită preformării macroradicalilor PE (Cap. 7.8.).

În privința treptei de propagare a reacției de homopolimerizare și grefare, este necesară examinarea rezultatelor experimentale, obținute în condiții de lucru care nu influențează treapta de inițiere : utilizând același tip și aceeași concentrație de inițiator, precum și aceeași temperatură, concentrația radicalilor liberi și macroradicalilor formați rămâne constantă:

- timpul de reacție în intervalul studiat (55-165 sec) nu are practic nici o influență asupra Rpol. și Rgr.(Cap.7.3.);

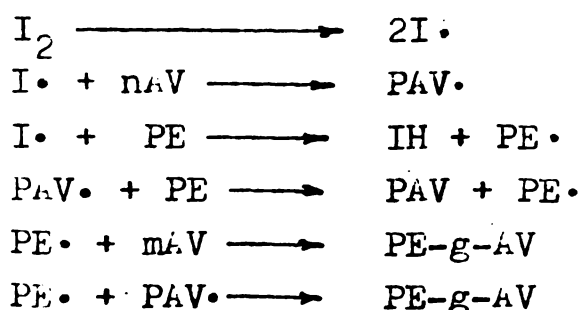
- concentrația AV în amestecul de reacție, în intervalul studiat (până la 40%) determină o modificare neesențială a Rpol. și Rgr. (Cap.7.5.).

Se constată astfel viteza mare a treptei de propagare a reacției de homopolimerizare și grefare a AV.

Dintre reacțiile posibile de transfer de lanț, cea mai probabilă este reacția dintre macromolecula în creștere a PAV și catena PE. Se formează o macromoleculă de PAV și un macroradical PE, care poate iniția o nouă reacție de grefare a AV.

În privința reacțiilor de terminare, posibilitățile sînt multiple și complicate, cea mai probabilă fiind reacția dintre macromolecula în creștere a PAV și macroradicalii PE.

Ținînd cont de cele expuse anterior, mecanismul procesului de grefare poate fi reprezentat prin următoarea schemă simplificată :



B. C A R A C T E R I Z A R E A P R O D U S E L O R S I N T E T I Z A T E

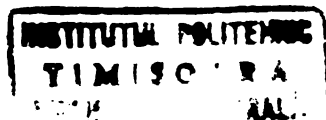
În prezentarea stadiului actual în domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) (Cap.3.), s-a arătat că o cauză pentru lipsa unei dezvoltări industriale a acestora, o constituie și ponderea redusă pe care o au lucrările care se ocupă de caracterizare, față de cele care tratează sinteza. La această situație a contribuit probabil atât complexitatea mărită a acestor tipuri de copolimeri, cât și faptul că marea majoritate a metodelor de sinteză fi obțin în amestec cu homopolimerul monomerului de grefat.

În cadrul lucrărilor ce se ocupă de caracterizarea diferiților copolimeri grefați, cea mai mare parte se referă la caracterizarea structurală a acestora și doar o parte neînsemnată tratează proprietățile lor fizico-mecanice și reologice, deci acele caracteristici care sînt determinante pentru utilizarea lor. Lipsesc de asemenea informațiile care să permită o corelare a structurii și proprietăților copolimerilor grefați, cu condițiile de sinteză a acestora.

Prezentul capitol își propune ca pentru cazul particular al grefării AV pe PE să efectueze o caracterizare cât mai completă a produselor sintetizate, încercînd și elucidarea dependenței acestora de condițiile de obținere. În acest scop prima etapă constă în caracterizarea structurală, în timp ce într-o etapă ulterioară se urmărește determinarea proprietăților produselor sintetizate și corelarea lor cu structura anterior determinată, pe baza datelor astfel obținute urmînd a fi stabilite domeniile lor de utilizare.

8. C A R A C T E R I Z A R E A S T R U C T U R A L A .

Intr-un studiu de literatură efectuat asupra metodelor de caracterizare a copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) /251/, se arăta că pentru domeniul general al copolimerilor grefați, lipsește o tratare unitară și sistematică a metodelor de caracterizare. Monografiile și articolele de sinteză existente se referă mai ales la metodele ce utilizează soluțiile copolimerilor grefați. Aceste metode nu pot însă furniza indicații asupra unor proprietăți legate de utilizarea în stare solidă a copolimerilor grefați (omogenitate, cristalinitate, termostabilitate, proprietăți fizico-mecanice și reologice).



Sistematizînd literatura existentă în domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) asupra metodelor de caracterizare structurală (spectroscopia IR, difracția razelor X, microscopia electronică, analiza termică diferențială și termogravimetrică, piroliza cromatografică) utilizate pentru determinarea proprietăților enunțate anterior, în studiul de literatură efectuat se trag următoarele concluzii:

- metodele de caracterizare structurală se aplică copolimerilor grefați "puri", liberi de homopolimerul monomerului de grefat ;
- în principiu metodele de caracterizare aplicate homopolimerilor și copolimerilor statistici, sînt utilizabile și la copolimerii grefați, însă cu multă prudență, datorită complexității mult mai mari a acestora, în general recomandîndu-se tratarea izolată a fiecărui caz particular ;
- nu se întîlnesc lucrări, care prin utilizarea unui număr cît mai mare de metode, să asigure o caracterizare cît mai completă a unui anumit copolimer grefat, majoritatea lor folosind doar una sau maximum două metode de caracterizare.

Ținînd cont și de situația prezentată anterior, această parte a lucrării își propune să efectueze o caracterizare structurală cît mai completă a produselor sintetizate, prin utilizarea tuturor metodelor avute la dispoziție, precum și o încercare de corelare a structurii astfel determinate, cu condițiile de sinteză utilizate pentru obținerea acestor structuri. Urmărindu-se o caracterizare structurală, vor fi analizați în primul rînd copolimerii grefați "puri" care se separă din sistemele grefate (produsele reacției de grefare), prin îndepărtarea PAV homopolimer. Deoarece o serie de metode de caracterizare, furnizează indicații prețioase asupra unor proprietăți determinante pentru domeniile de utilizare, în care sînt folosite doar sistemele grefate, unele vor fi analizate și acestea. Pentru a evidenția particularitățile structurii copolimerilor grefați, deseori se va apela la compararea acestora cu copolimeri liniari EVA și compoundinguri PE-PAV, care vor fi caracterizați prin aceleași metode.

8.1. Determinarea compoziției.

Produsele reacției de grefare a AV pe PE sînt sisteme grefate constituite din copolimer grefat "pur" poli(etilenă-g-AV) și PAV homopolimer. Atît pentru urmărirea reacției de grefare cît și pentru studiul proprietăților produselor sintetizate este necesară în primă instanță determinarea compoziției lor, adică a

conținutului în AV grefat și AV homopolimerizat. Deoarece sistemele grefate sintetizate (obținute sub formă de granule) se folosesc ca atare în diferite tehnologii de prelucrare (malaxare, injecție, extrudare), cel mai logic și eficient din punct de vedere al sintezei și utilizării este ca precizarea compoziției lor să se indice prin conținutul în AV total polimerizat (grefat + homopolimerizat) și prin conținutul în AV grefat (ambele valori fiind exprimate în % gravimetrice de AV).

În acest scop au fost puse la punct două metode (analiză chimică și spectroscopie IR), pentru determinarea conținutului în AV total polimerizat (%AVpol.) fiind bineînțeles analizate sistemele grefate, iar pentru determinarea conținutului în AV grefat (%AVgr.) fiind analizați copolimerii grefați "puri", obținuți conform metodei de separare descrise în Cap.8.1.1.

%AVpol. mai poate fi calculat din valorile debitului de sistem grefat rezultat (D_{GR}) și debitului de alimentare cu PE (D_{PE}), măsurate conform celor indicate în Cap. 5.3., după formula

$$\%AV = (D_{GR} - D_{PE})/D_{GR}$$

Măsurarea debitelor poate fi realizată foarte ușor și cu o precizie bună, astfel că erorile pentru valoarea %AVpol. sînt mici. De altfel valorile obținute cu ajutorul acestui mod de calcul concordă cu cele determinate prin alte metode. Prin această metodă %AVpol. poate fi determinat rapid, chiar în cursul procesului de grefare (prin măsurarea debitelor), permițînd astfel atât controlul procesului cît și modificarea rapidă a parametrilor, pentru obținerea sistemelor grefate cu un anumit %AVpol.

Se menționează că metoda a fost utilizată doar pentru scopul prezentat anterior. Ea nu poate servi beneficiarului acestor produse, astfel că toate valorile %AVpol. prezentate în lucrare au fost obținute prin metoda descrisă în Cap. 8.1.2.

8.1. Separarea copolimerului grefat de homopolimer.

Deoarece marea majoritate a metodelor de sinteză, obțin copolimerul grefat în amestec cu homopolimerul monomerului de grefat, pentru a putea efectua caracterizarea structurală a copolimerilor grefați este necesară îndepărtarea homopolimerului. Metodele utilizate în acest scop au fost sistematizate în câteva recenzii de literatură [1,2,8], majoritatea acestora bazîndu-se pe solubilitățile diferite (în solvenți selectivi sau în amestecuri de solvenți) a speciilor macromoleculare existente în sistemul grefat

"brut". Studiul literaturii demonstrează că nu există sisteme și tehnici universale de separare, dar există procedee generale care pot fi particularizate pentru fiecare sistem grefat în parte.

Dintre metodele de separare cunoscute (precipitare și eluție selectivă, precipitare și eluție fracțională), pentru îndepărtarea din sistemele grefate a PAV homopolimer și obținerea copolimerului grefat "pur", s-a utilizat o variantă a precipitării selective. PE este solubilă în solvenți aromatici (benzen, toluen, xileni) la temperaturi de peste 60°C. Prin răcirea soluției astfel obținute și prin adăugarea unui precipitant polar (alcooli, acetonă), PE precipită putând fi ușor separată prin filtrare. PAV este solubil la cald și la rece atât în solvenții aromatici cât și în precipitanții polari. Metoda de separare a copolimerului grefat se bazează pe diferențele de solubilitate menționate anterior.

Intr-un balon cu trei gâturi de 500 cc prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent și amplasat într-o baie termostatăă cu ulei se introduc cca 100 cc toluen. În momentul atingerii temperaturii de 80°C, se introduc în balon cca 5 g granule sistem grefat, continuându-se încălzirea sub agitare la reflux. În aceste condiții în toluen se solvă atât copolimerul grefat cât și PAV. După dizolvarea completă, soluția se răcește pînă la 50°C cînd în balon se introduce cca 200 cc acetonă (raport precipitant : solvent = 2:1), menținîndu-se în continuare agitarea pînă la atingerea temperaturii camerei. În aceste condiții copolimerul grefat precipită în timp ce PAV rămîne în soluție. Precipitatul se separă prin filtrare și se spală pe filtru cu acetonă (pentru îndepărtarea urmelor de PAV reținut), apoi se usucă pînă la greutate constantă, la 50°C într-otuvă cu vid .

Metoda de separare elaborată a fost verificată pentru a se demonstra eficacitatea separării, deoarece se pot pune două întrebări :

1. Extracția homopolimerului este completă, iar în copolimerul grefat "pur" nu mai rămîne PAV ?

În acest scop au fost efectuate extracții repetate, supunîndu-se de fiecare dată precipitatul separat, unei noi extracții (conform procedurii descrise) și determinîndu-se de fiecare dată %AVgr. din produsul extras (copolimerul grefat "pur"). Valorile obținute se situează în limita erorilor experimentale, ceea ce demonstrează că eliminarea PAV homopolimer din sistemul grefat este practic totală. Pentru exemplificare se prezintă rezultatele obținute la două probe:

Pr. nr.	Sistem grefat "brut" %AVpol.	Copolimer grefat "pur" determinat după extracția nr:				
		I	II	III	IV	V
27.	13,85	9,53	9,75	9,55	9,70	9,60
19.	14,10	3,92	3,70	3,85	3,75	3,80

2: Copolimerul grefat "pur" rămâne doar în precipitatul separat, sau o parte nu este precipitat și rămâne dizolvat în filtrat împreună cu PAV homopolimer?

În acest scop filtratul a fost concentrat prin fierbere, soluția concentrată fiind depusă pe o lamelă de sticlă și evaporată în vid. Spectrul IR al probei astfel obținute prezintă toate benzile de absorbție caracteristice PAV, dar nici o bandă specifică PE, ceea ce înseamnă că în precipitat rămâne doar copolimerul grefat, verificându-se astfel eficiența sistemului de separare.

Deoarece în cursul capitolelor ulterioare metodele de caracterizare vor fi aplicate atât sistemelor grefate (produsele de reacție), cât și copolimerilor grefați "puri" (extrași) și pentru a putea efectua corelațiile dintre rezultatele metodelor de caracterizare și condițiile de sinteză, s-a adoptat următorul sistem de notare. Fiecare probă analizată este indicată prin același număr sub care este redată în tabelele ce conțin condițiile de reacție prin care a fost obținută. Acest număr este utilizat pentru sistemele grefate iar în cazul copolimerilor grefați (separați prin metoda anterioară) numărul este precedat de litera E. De exemplu : pr.87 reprezintă sistemul grefat iar pr.E87 reprezintă copolimerul grefat obținut din sistemul grefat (sintetizat conform condițiilor prezentate în Tab.6).

După cum s-a arătat anterior, pentru a obține un tablou cât mai complet asupra structurii și proprietăților produselor sintetizate, acestea se compară cu homopolimerii corespunzători precum și cu copolimerii liniari EVA și compounduri PE-PAV. Pentru a evita repetarea în cadrul fiecărei metode de caracterizare utilizate, a descrierii seriilor și tipurilor de probe analizate, aceasta este efectuată în cele ce urmează:

1. Homopolimerii:

- PE : poli(etilena) de înaltă presiune tip 17M08 utilizată ca suport pentru grefarea AV (Cap.6.1.);
- PAV : s-a utilizat o mostră a firmei BDH Chemicals Ltd.(Anglia).

2. Compounduri PE-PAV : au fost obținute prin compoundarea celor

doi homopolimeri, într-un malaxor Banbury (250 cc) timp de 20 min. la 130°C. Prin modificarea raportului dintre homopolimeri s-a obținut o serie cu un conținut de 5-25% PAV (notat prin %AVhom).

3. Copolimeri liniari EVA : s-a utilizat o serie de tipuri comerciale (Evaflex) ale firmei Mitsui Polychemical (Japonia) obținute prin procedeul de copolimerizare radicalică la înaltă presiune a etilenei cu AV, având un conținut de 14-40%AV copolimerizat (notat prin %AVcopol.).

4. Sisteme grefate : produsele reacției de grefare a AV pe PE, caracterizate prin conținutul în AV total polimerizat : grefat + homopolimerizat (notat prin %AVpol.).

5. Copolimerii grefați : obținuți din sistemele grefate, prin îndepărtarea PAV homopolimer și caracterizați prin conținutul în AV grefat (notat prin %AVgr.).

8.1.2. Analiza chimică.

Prin analiză chimică, s-a urmărit elaborarea unei metode universale de determinare a conținutului în AV din copolimerii grefați, sistemele grefate, copolimerii liniari EVA și compoundurile PE-PAV /252/.

Metoda se bazează pe faptul că, indiferent de modul în care AV se află legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat sau grefat), grupele acetoxi pot fi saponificate total permițând determinarea cantitativă a conținutului în AV. În acest scop proba se dizolvă la cald în toluen, adăugându-se apoi pentru saponificare o soluție etanolică de KOH. După desăvârșirea saponificării, excesul de KOH nereacționat se titrează cu HCl în prezența unui indicator, determinându-se astfel cantitatea de hidroxid consumată în procesul de saponificare a grupelor acetoxi, ceea ce permite calcularea conținutului în AV (%AV) al probei.

Pe baza experiențelor efectuate în vederea stabilirii metodei finale de lucru, s-a constatat că trebuie îndeplinite următoarele condiții:

1. Cantitatea de polimer supusă saponificării trebuie să fie suficient de mare pentru a elimina erorile cauzate de o eventuală neomogenitate a produsului, această condiție fiind îndeplinită pentru o cantitate de cca 2 g.

2. Timpul de reacție trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura o saponificare practic totală a grupelor acetoxi. Pentru o valoare de 3 ore, saponificarea este completă indiferent

de %AV al probei analizate (chiar și la PAV).

3. Randamentul de saponificare este proporțional cu concentrația soluției etanolice de KOH. Deoarece cu cât această concentrație este mai mare, eroarea apărută la titrarea excesului nereacționat de KOH se mărește, s-a adoptat o soluție de compromis utilizându-se o concentrație de 1 N cu care s-a obținut rezultate optime.

4. Volumul soluției etanolice de KOH care se adaugă pentru saponificare trebuie să asigure cantitatea suficientă de KOH necesară saponificării. Lucrându-se cu 20 ml soluție 1 N este posibilă determinarea oricărui conținut de AV (0-100%).

5. Pentru a determina doar cantitatea de KOH care participă la reacția de saponificare a fost necesară luarea unor măsuri de precauție:

- eliminarea posibilității de pătrundere în sistem a aerului atmosferic, CO₂ conținut în acesta putând carbonata KOH;
- efectuarea unei probe martor pentru determinarea cantității de KOH consumată de impuritățile din solvent.

Pentru exemplificare, condițiile menționate anterior și influența lor asupra reacției de saponificare pot fi urmărite în Tab.12 care conține rezultatele experimentale pentru o serie de copolimeri liniari EVA cu 14-40%AV copolimerizat (determinat prin spectroscopie IR).

Tab.12.- Determinarea %AVcop. din copolimerii liniari EVA.

Nr. crt.	Tip EVA	Condiții reacție				%AV determinat prin:		
		ml.sol. KOH	Conc. sol. KOH	ml.HCl 1 N	timp h	IR	Sap.	Abatere
1.	Evaflex 550	30	1,0 N	3,60	3	14	14,5	+0,5
2.	" 550	30	1,0 N	3,50	3	14	14,1	+0,1
3.	" 310	75	0,2 N	5,55	1	25	23,9	-1,9
4.	" 310	100	0,2 N	5,95	3	25	24,7	-0,3
5.	" 220	10	2,0 N	7,00	1	28	29,0	+1,0
6.	" 40	75	0,2 N	9,45	1	30	39,3	-0,7
7.	" 40	75	0,2 N	9,80	3	40	40,8	+0,8
8.	PAV	10	2,0 N	22,45	1	100	93,1	-6,9
9.	PAV	30	1,0 N	25,20	3	100	101,5	+1,5

Conducând reacția în condițiile menționate anterior, saponificarea grupelor acetoxi este practic completă, ceea ce permite calcularea %AV indiferent de concentrația și modul în care acesta se află legat în macromoleculă.

Pentru a se dovedi acest lucru s-au înregistrat spectrele

IR ale mai multor probe obținute prin saponificarea PAV, copolimerilor EVA, copolimerilor grefați și sistemelor grefate (având diferite %AV). Comparându-le cu spectrele probelor inițiale, s-a constatat în toate cazurile dispariția benzilor de absorbție caracteristice grupelor acetoxi ($3455, 1739, 1022, 794 \text{ cm}^{-1}$) și apariția benzii late de la $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrației de valență ν_{OH} asociat. Pentru exemplificare, în Fig.26 se prezintă spectrul unui copolimer grefat (14%AVgr.) înainte și după saponificare.

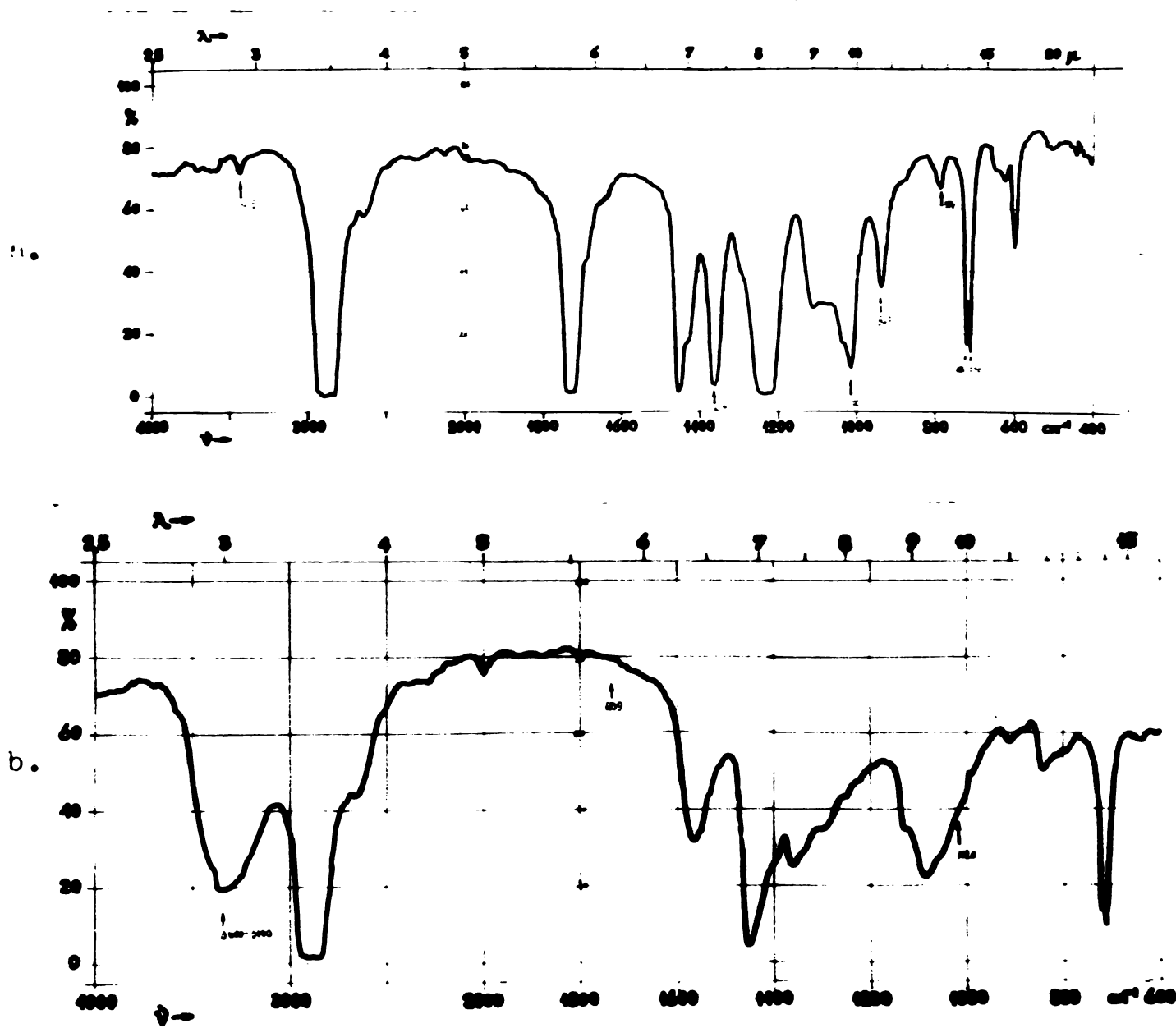
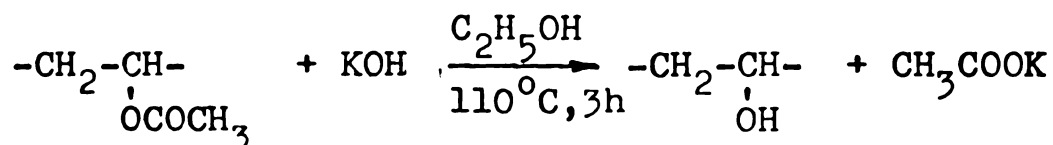


Fig.26.- spectrul IR al unui copolimer grefat (14%AVgr.), înainte (a) și după saponificare (b).

Ținând cont de cele expuse anterior s-a stabilit aparatura și modul de lucru. Instalația este compusă dintr-un balon cu un șit (250 cc) amplasat într-o baie de ulei termostată și prevăzut cu refrigerent ascendent la capătul căruia se află un tubor umplut cu NaOH , eliminându-se astfel posibilitatea de pătrundere în instalație a CO_2 din aer. În balon se introduc 75 cc toluen

și 2 g de probă (cântărite la balanța analitică) dizolvarea realizându-se la reflux. După dizolvarea completă a polimerului, soluția astfel obținută se lasă să se răcească pînă la cca 80°C, moment în care se adaugă 20 cc soluție etanolică de KOH 1 N. Saponificarea se realizează la reflux timp de 3 ore, după care amestecul se lasă să se răcească pînă la cca 60°C, moment în care se introduc 50 cc apă distilată (pentru a putea urmări virajul indicatorului de titrare). După răcire la temperatura camerei, se titrează întreaga probă cu o soluție apoasă de HCl 1 N, în prezența fenolftaleinei ca indicator, pînă la completa dispariție a colorației roz. Utilizînd același mod de lucru se efectuează în paralel o probă martor (fără polimerul de analizat), pentru determinarea cantității de KOH consumată de impuritățile din toluen.

Deoarece după cum s-a demonstrat anterior, saponificarea grupelor acetoxi (efectuată în condițiile stabilite) este practic totală, pe baza ecuației stoechiometrice de saponificare:



se poate calcula conținutul în grupe acetoxi din polimerul analizat, exprimîndu-se în procente gravimetrice de AV:

$$\%AV = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 8,606/G$$

%AV : conținutul în AV al probei analizate (% grav.)

V₁ : volumul soluției de HCl 1 N cu care a fost titrată proba martor (cc).

V₂ : volumul soluției de HCl 1 N cu care a fost titrată proba de analizat (cc).

f : factorul soluției de HCl 1 N.

G : greutatea exactă a probei luată în lucru (g).

Utilizînd modul de lucru și calcul stabilite și descrise anterior, s-a determinat conținutul în AV a unor serii de compounduri PE-PAV, copolimeri grefați și sisteme grefate. Pentru toate probele analizate, condițiile de lucru au fost identice : 2 g probă, 75 cc toluen, 20 cc soluție etanolică KOH 1 N, 3 ore timp de saponificare. Rezultatele obținute au fost comparate cu valorile %AV determinate prin alte metode (gravimetrice, spectroscopie IR). Din Tab.13 se poate observa buna concordanță existentă între cele două serii de valori. Rezultatele prezentate sînt determinate pe probe selecționate din

probele sintetizate, astfel încât să prezinte o variație cât mai mare a conținutului în AV.

Tab.13.- Determinarea %AV din compoundurile PE-PAV, copolimerii grefați și sistemele grefate.

Nr. crt.	Compounduri PE-PAV %AVhom. determinat:			Copolimeri grefați %AVgr.determinat :			Sisteme grefate %AVpol.determinat:		
	anal. grav.	anal. sapon.	abate-re	spect. IR	anal. sapon.	abate-re	anal. grav.	anal. sapon.	abate-re
1.	1,95	1,84	-0,11	3,28	3,70	+0,42	2,3	2,7	+0,4
2.	3,71	3,69	-0,02	4,97	4,75	-0,22	3,5	3,3	-0,2
3.	4,93	4,72	-0,21	5,13	6,80	+1,67	4,9	5,1	+0,2
4.	6,93	6,15	-0,78	8,24	8,30	+0,06	6,3	5,9	-0,4
5.	8,01	8,20	+0,19	10,23	10,20	-0,03	8,1	9,3	+1,2
6.	10,00	10,25	+0,25	11,67	12,30	+0,63	14,4	13,9	-0,5
7.	40,00	41,40	+1,40	13,00	13,02	+0,02	22,9	22,5	-0,4
8.	45,00	44,30	-0,70	15,00	14,20	-0,80	30,8	30,8	0,0
9.	50,00	50,40	+0,40	16,80	17,60	+0,80	31,8	31,9	+0,1

În concluzie, metoda chimică de determinare a conținutului în AV, bazată pe saponificarea grupelor acetoxi, este universal aplicabilă indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă și poate fi utilizată pentru orice domeniu de %AV (eroarea medie fiind de $\pm 0,44\%$), în scopul determinării:

- %AVcopol. din copolimerii liniari EVA;
- %AVhom.din compoundurile PE-PAV;
- %AVgr. din copolimerii grefați ;
- %AVpol. din sistemele grefate.

8.1.3. Spectroscopia în infraroșu.

Determinarea compoziției copolimerilor reprezintă una din cele mai utile dar și mai dificile măsurători în IR, fiind deseori preferată altor metode, datorită rapidității cu care se obțin rezultatele. În principiu ea se bazează pe variația intensității unor benzi caracteristice (benzi analitice) unuia din monomerii copolimerizați, funcție de concentrația acestuia în copolimer. Pentru determinarea compoziției unui copolimer este necesară construirea unei curbe de etalonare, ceea ce este uneori foarte dificil.

Intr-un studiu de literatură asupra metodelor de caracterizare a copolimerilor grefați și poli(olefinelor) /251/, s-a constatat că foarte mulți autori utilizează pentru trasarea curbei de etalonare o serie de compounduri omogene, obținute din poli(ole-

fina) suport și homopolimerul monomerului grefat, concentrația acestuia în compound fiind cunoscută și variabilă. Metoda se bazează pe ipoteza conform căreia, benzile IR caracteristice unei grupări din catenele laterale grefate, sînt identice cu benzile caracteristice aceluiași grupări, aflate însă în catena homopolimerului respectiv, astfel că spectrul IR al copolimerului grefat este o suprapunere a spectrelor celor doi homopolimeri, intensitatea benzii urmărind creșterea conținutului în monomer grefat.

Ca benzi analitice adecvate pentru dozarea grupelor acetoxi din copolimerii liniari EVA, în literatură sînt indicate cel mai frecvent : banda de la 1736 cm^{-1} atribuită vibrației de valență $\nu_{\text{C=O}}$, sau banda de la 1241 cm^{-1} atribuită vibrației de valență $\nu_{\text{C-O}}$ /253/. Acestea sînt însă benzi foarte intense, astfel că pentru un copolimer cu un conținut mai mare în AV, chiar pe filme foarte subțiri (cca $0,01\text{ mm}$) intensitatea lor este prea mare pentru a servi unei determinări cantitative. Alți autori utilizează ca bandă analitică, banda de la 1020 cm^{-1} atribuită vibrației de valență (întindere) $\nu_{\text{(C-C-O)}}$ /254/. Spectrele se înregistrează pe filme de $0,1\text{ mm}$ grosime iar pentru copolimerii cu un conținut mare în AV, aceștia se compoundează cu PE pentru a-i dilua pînă la un %AV care să permită determinarea.

O metodă spectrofotometrică a firmei ICI indică pentru copolimerii EVA (pînă la 30%AVcop.) drept bandă analitică, banda armonică $2\nu_{\text{C=O}}$ de la 3455 cm^{-1} . Aceeași bandă este utilizată și de alți autori /255/. Avînd o intensitate mai mică decît benzile de la 1736 , 1241 și 1020 cm^{-1} , pot fi utilizate filme cu grosimi mai mari (cca $0,5\text{ mm}$) chiar în cazul copolimerilor cu %AV mare.

De aceea, pentru determinarea conținutului în AV din produsele rezultate de grefare, s-a optat pentru utilizarea benzii de la 3455 cm^{-1} ca bandă analitică, o justificare mai detaliată asupra motivelor care au determinat această alegere fiind cuprinsă în Cap.8. Pe baza metodei utilizate pentru determinarea %AVcopol. din copolimerii liniari EVA, s-a încercat aplicarea ei pentru determinarea : %AVgr. din copolimerii grefați, %AVpol. din sistemele grefate și %AVhom. din compoundurile PE-PAV. În acest scop s-au analizat următoarele serii de probe avînd diferite %AV:

- Copolimeri liniari EVA (7-40%AVcop) : mostre etalon ICI (7-9%AV) și mostre etalon Evaflex (14-40%AV).
- Compounduri PE-PAV (5-25%AVhom).
- Copolimeri grefați (2,1-17,8%AVgr.)
- Sisteme grefate (4,3-31,8%AVpol.)

Pentru toate aceste probe, %AV s-a determinat pe filme de 0,4-0,5 mm grosime obținute prin presare (130°C, 200 atm, 2min.). S-a utilizat un spectrofotometru Perkin-Elmer 325 înregistrându-se spectrul IR al probei între 3600-3200 cm⁻¹. După trasarea liniei de bază, se măsoară intensitatea benzii 2 ν C=O de la 3455 cm⁻¹, din care se scade intensitatea benzii de la 3420 cm⁻¹ (corecție necesară datorită densității diferite a probelor analizate). Conținutul în AV se calculează conform formulei:

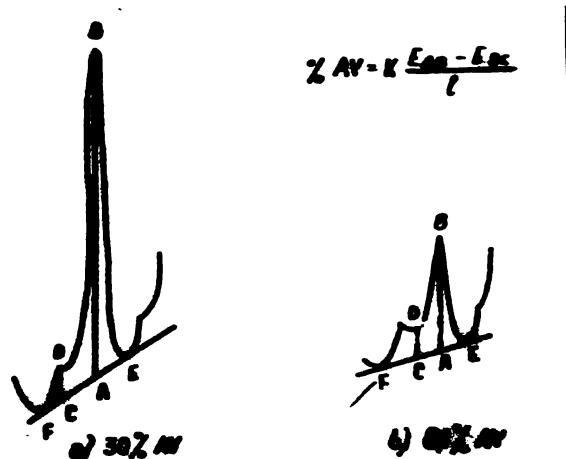
$$\%AV = (E_{3455} - E_{3420}) \cdot K/l$$

- %AV : conținutul în AV al probei analizate (%grav.)
- E₃₄₅₅ : înălțimea benzii de la 3455 cm⁻¹ (mm)
- E₃₄₂₀ : înălțimea benzii de la 3420 cm⁻¹ (mm)
- l : grosimea exactă a probei analizate (mm)
- K : factor de corecție

Pentru calibrare au fost utilizate probe standard de copolimeri liniari EVA (mostre etalon) având %AV cunoscut (7,3 - 8,7-25%). În acest mod a fost posibilă calcularea lui K conform următoarei formule, în care mărimile au aceeași semnificație ca în formula precedentă, cu singura deosebire că se referă la proba standard (s) :

$$K = \%AV_s \cdot l_s / (E_{3455}(s) - E_{3420}(s))$$

Fig.27.- Determinarea %AV al unui copolimer liniar (a) și al unui copolimer grefat (b).



În Fig.27 sînt prezentate spectrele IR și modul de calcul utilizat pentru determinarea %AV al unui copolimer liniar EVA și al unui copolimer grefat.

Utilizînd tehnica și modul de lucru anterior descrise, s-a constatat că ele pot fi aplicate cu succes doar copolimerilor liniari și copolimerilor grefați, rezultatele obținute la determinarea %AV coincidînd cu cele obținute prin metoda saponificării, pe întreg domeniul de concentrații studiat: pînă la 40% pentru

copolimerii EVA și pînă la 17,6% pentru copolimerii grefați. În cazul compoundurilor PE-PAV și a sistemelor grefate, metoda nu a dat rezultate neputîndu-se realiza corelarea intensității benzii de la 3455 cm^{-1} cu %AV al probei, deoarece maximul de absorbție se aplatizează astfel că intensitatea sa scade. Aceste comportări vor fi explicate în cadrul studiului prin spectroscopie IR, a structurii probelor analizate (Cap.8.2.).

În concluzie, prin metoda elaborată /256/ s-a putut determina doar %AVgr. din copolimerii grefați. Determinarea %AVpol. din sistemele grefate și a %AVhom. din compoundurile PE-PAV (deci și verificarea printr-o curbă de etalonare) nu a fost posibilă.

8.2. Studiul structurii prin spectroscopie în infraroșu.

Una din cele mai răspîndite metode de analiză și caracterizare a polimerilor, spectroscopia IR reprezintă probabil metoda cea mai frecvent utilizată pentru caracterizarea copolimerilor, grefați ai poli(olefinelor), putînd fi aplicată pentru elucidarea diverselor aspecte structurale /251/. Aplicînd-o în cadrul prezentei lucrări s-a urmărit ca prin intermediul ei să se obțină o serie de informații care să contribuie la o caracterizare structurală cît mai completă a produselor sintetizate.

În acest scop au fost analizați homopolimerii PE și PAV, compoundurile PE-PAV, copolimerii liniari EVA, copolimerii grefați și sistemele grefate. Înregistrarea spectrelor acestor probe (cu excepția PAV) s-a efectuat pe filme de 0,05-0,07 mm grosime, obținute prin presare (130°C , 200 atm, 2 min.). La PAV, spectrul s-a înregistrat pe un film obținut direct pe fereastră de KBr și pe o pastilă de KBr, realizate prin evaporarea unei soluții de PAV în acetonă. Înregistrarea spectrelor s-a efectuat pe un spectrofotometru IR Perkin-Elmer 325, spectrele totale astfel obținute fiind prezentate în Fig.28-33.

Este evident că în primă instanță este necesară discutarea spectrelor homopolimerilor PE și PAV.

Spectrul IR al PAV a fost studiat de Elliot /257/ încă din 1948, iar Stockr și Schneider /258/ au indicat atribuirile vibrațiilor corespunzătoare. În Fig.28 este prezentat spectrul IR al PAV analizat, atribuirile benzilor caracteristice fiind cuprinse în Tab.14.

PE a fost studiat foarte intens prin spectroscopie IR de către o serie de autori /258-262/. În Fig.29 este prezentat

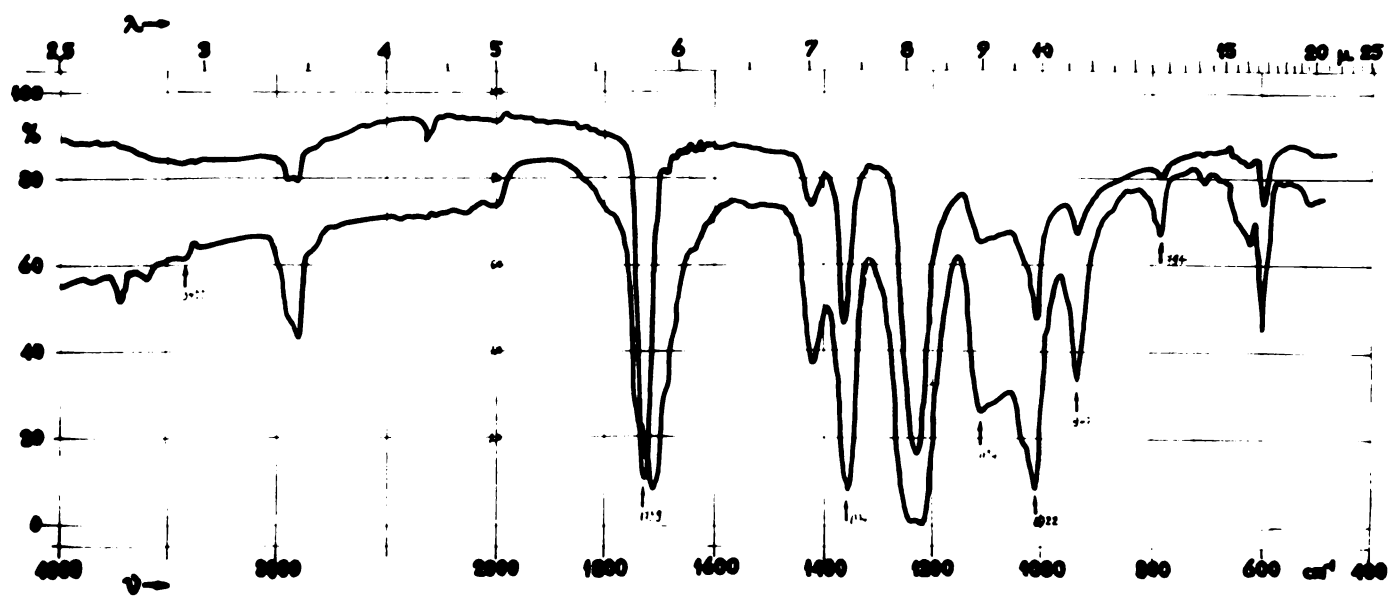


Fig.28.- Spectrul IR al PAV: a-PAV depus pe pastilă de KBr din soluție de acetonă ; b-film depus pe fereastră de KBr din soluție de acetonă (0,01 mm).

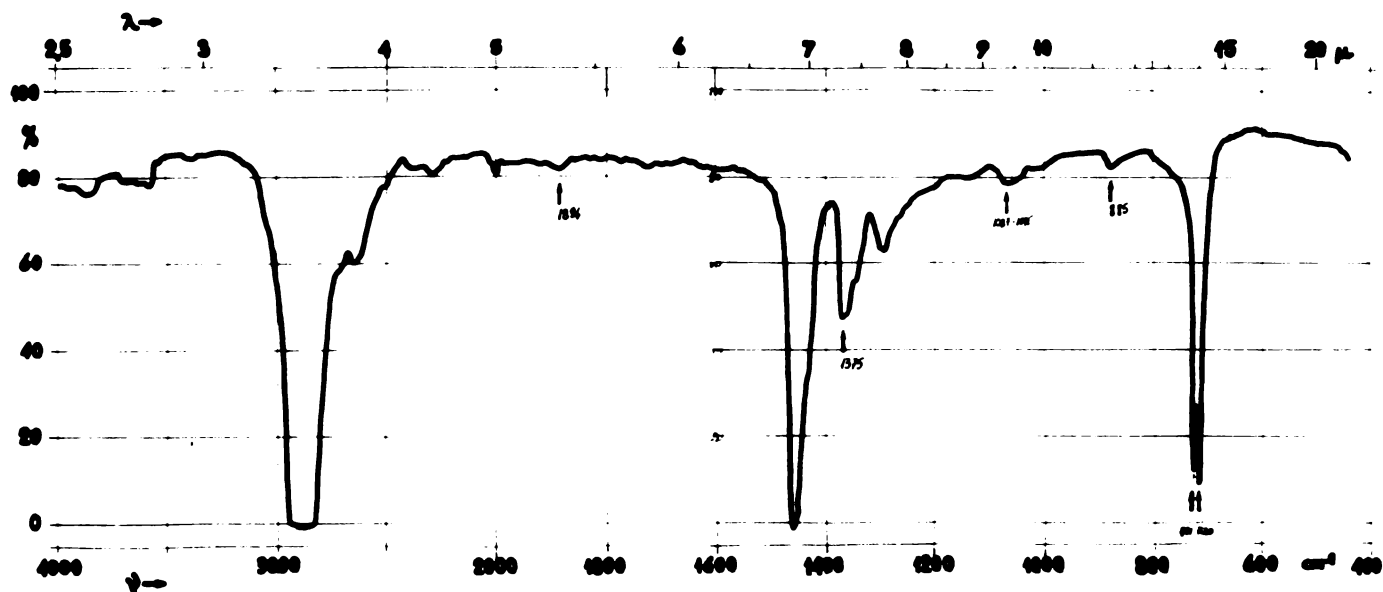


Fig.29.- Spectrul IR al PE.

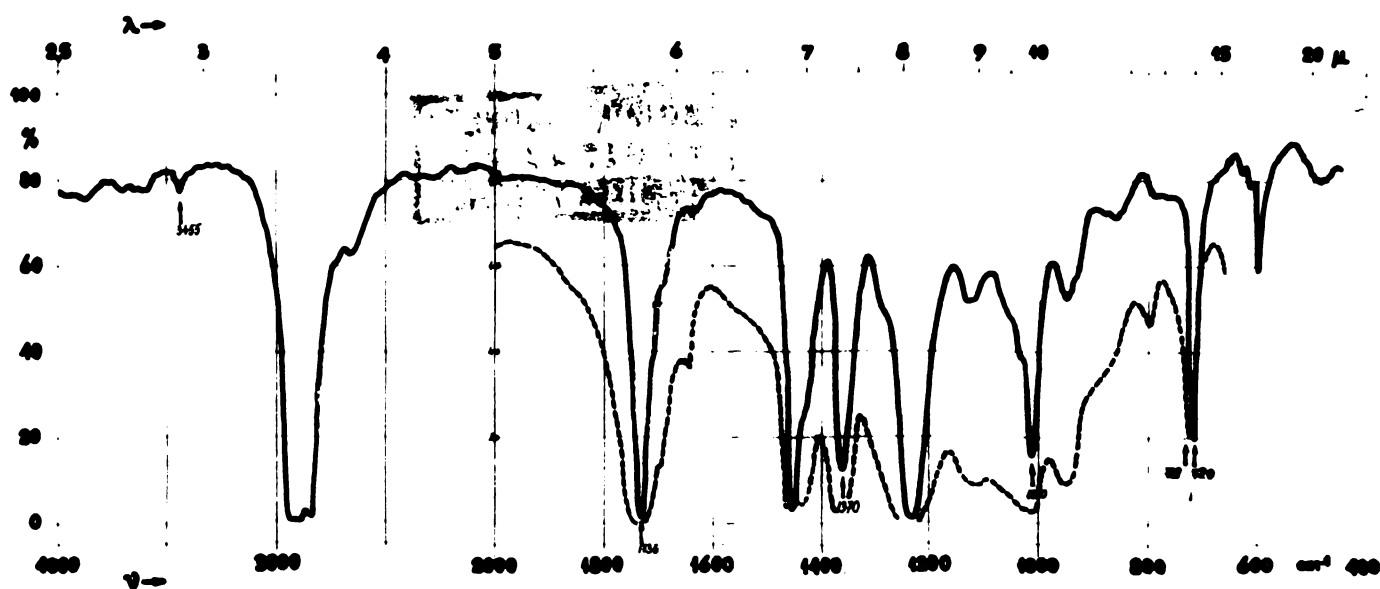


Fig.30.- Spectrul IR al copolimerilor liniari EVA: a-15%AVcop. b-40%AVcop.

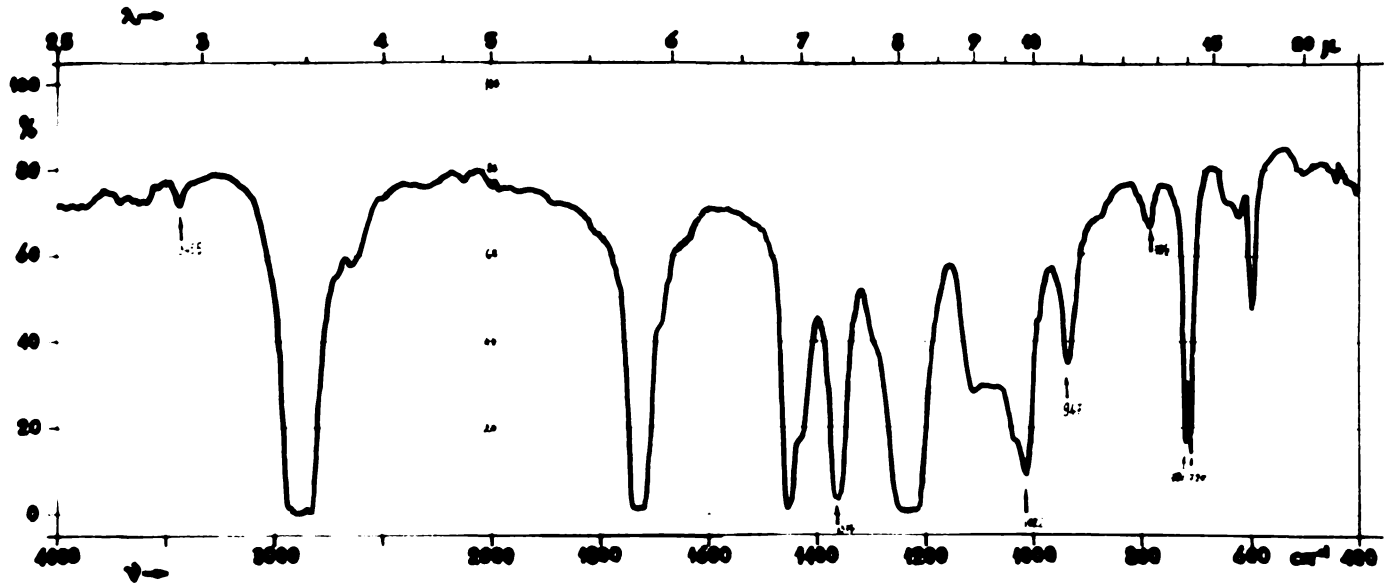


Fig.31.- Spectrul IR al unui copolimer grefat (15%AVgr.)

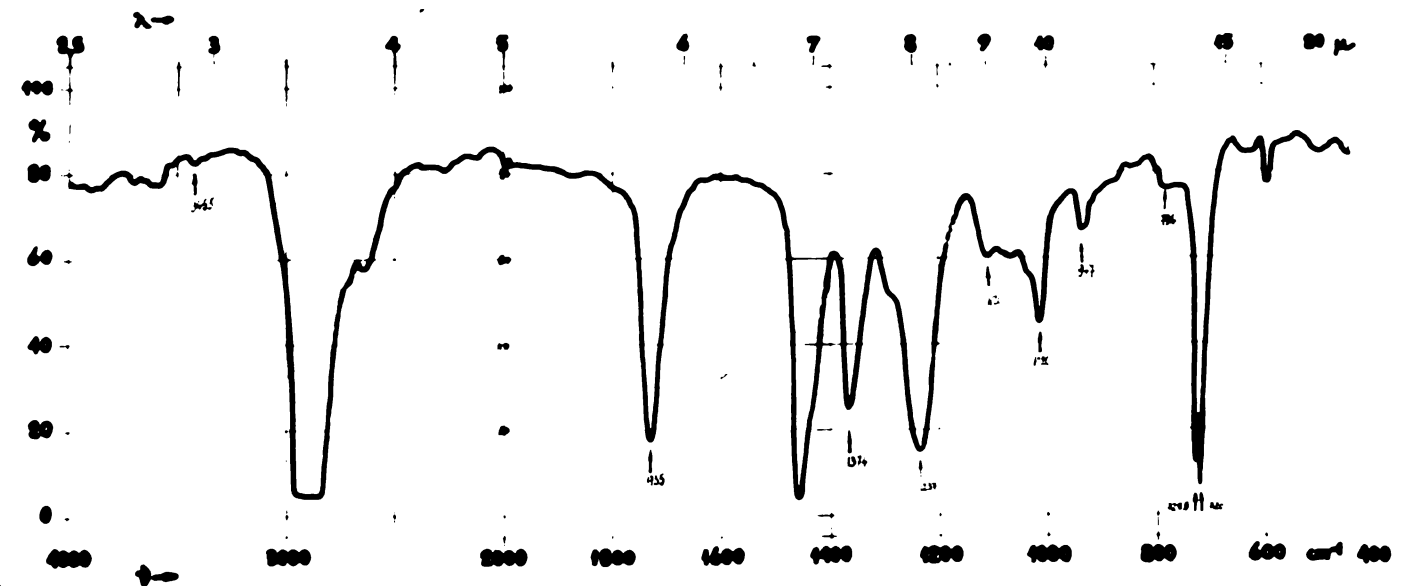


Fig.32.- Spectrul IR al unui compound PE-PAV (15%AVhom.)

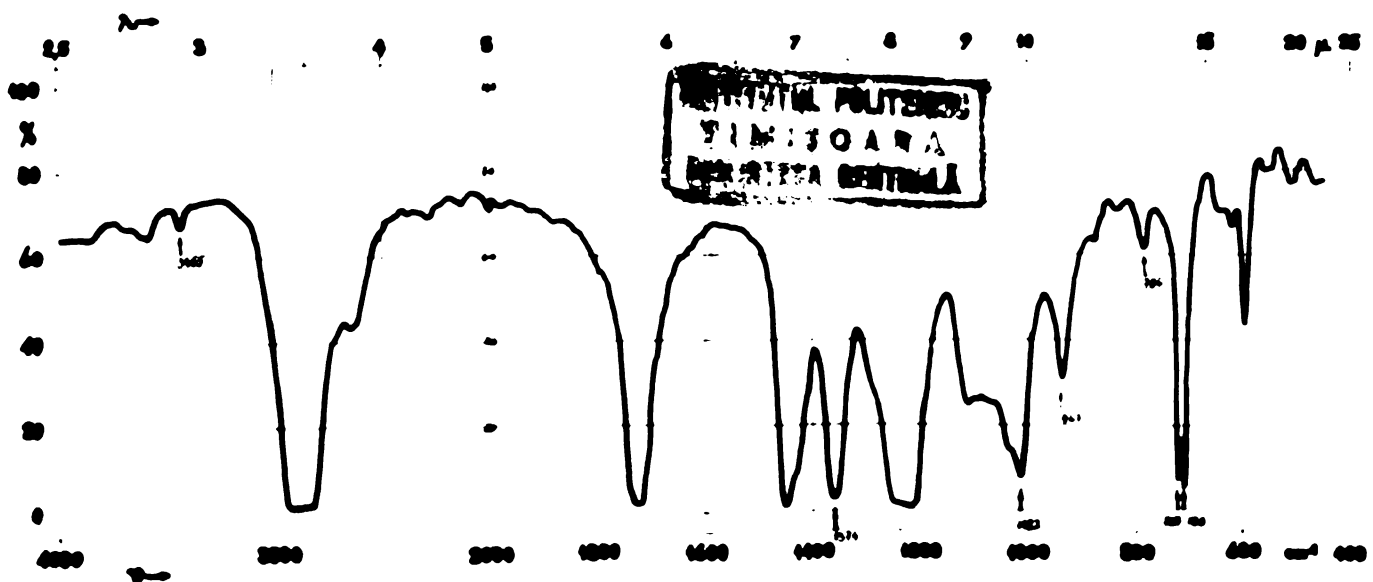


Fig.33.- Spectrul IR al unui sistem grefat (15%AVpol.)

spectrul IR al PE comerciale de înaltă presiune (sort 17M08) care a fost utilizată ca suport pentru efectuarea reacției de grefare. De aceea în Tab.15, alături de indicarea atribuirilor vibrațiilor fundamentale din IR sînt prezentate și vibrațiile grupelor terminale, ramificărilor, nesaturărilor și oxidărilor din catena PE.

Tab. 14. Atribuirile benzilor caracteristice din spectrul IR al PAV (15%)

Poziția benzii IR		Intens. rel.	Atribuire
cm ⁻¹	μ		
3455	289	w	2ν(C=O)
3021	331	w, sh	ν(C-H)
2985	335	m	
2933	341	m	ν(C-H)
2857	350	w	
1739	575	v, sf	ν(C=O)
1724	580	sf, sh	ν(C=O)
1695	590	w, sh	1241 + 425
1647	607	w, sh	ν(C=C)
1433	698	m	δ(CH ₂)δ(CH ₃)
1374	728	sf	δ _s (CH ₃)
1241	806	v, sf	ν(C-O)
1124	890	m	
1047	955	m	ν(C-C-O)
1022	978	sf	ν(C-C-O)
947	1056	m	r(CH ₃)
796	1257	w...m	ν(CO-CH ₃)
654	1530	w	
630	1588	w	
624	1654	m	δ(C-CO-O)
513	1950	w	
425	2350	w	
400	2500	w	w(C-CO-O)

Legendă:

Atribuirea benzii
 w - slabă
 m - medie
 sf - intensă
 v(sf) - foarte (intensă)
 vv(sf) - extrem de (intensă)
 sh - bandă îngustă
 Tipul vibrației
 ν - vibrație de valență (stretching)
 r - vibrație de legătură în plan (rocking)
 δ - vibrație de deformare (bending)
 w - vibrație de legătură în afara planului (wagging)
 t - vibrație de torsionare (twisting)
 s - vibrație simetrică
 a - vibrație asimetrică

Tab. 15. Atribuirile benzilor caracteristice din spectrul IR al PE (15%)

Poziția benzii cm ⁻¹	Intensitatea benzii	Atribuire		Grupe terminate impurități
		crystalin	amorf	
720	v sf	r(CH ₂)B ₂ a	r(CH ₂)	
731	v sf	r(CH ₂)B ₂ a		
800	v w			RC' C=CH ₂
890	vv w			r(CH ₂)
908	v w			R CH=CH ₂
964	vv w		r(CH ₂)	↳ RCH=CH ₂
990	w			R CH=CH ₂
1050	v w	t(CH ₂)B ₂ a		
1060	v w		ν(C-C)	
1078	v w		ν(C-C)	
1110	vv w			
1131	vv w		ν(C-C)	
1150	v w			
1170	vv w		r(CH ₂)	
1176	v w	w(CH ₂)		
1185	vv w			
1303	m		t(CH ₂)	
1353	m		w(CH ₂)	
1369	m		w(CH ₂)	
1375	v m			δ _s (CH ₃)
1436	v w		δ(CH ₂)	
1457	vv w			δ _a (CH ₂)
1463	v sf	δ(CH ₂)B ₂ a	δ(CH ₂)	
1473	v sf	δ(CH ₂)B ₂ a		
1640	v w			ν(C=C)
1722	v w			ν(C=O)
1737	vv w			ν(C=O)
1894	w	1164 + 731		
2850	vv sf	ν ₂ (CH ₂)B ₂ a		
2857	vv sf	ν ₂ (CH ₂)B ₂ a		
2874	w			ν ₂ (CH ₂)
2899	vv sf	ν ₂ (CH ₂)B ₂ a		
2924	vv sf	ν ₂ (CH ₂)B ₁ a	ν ₂ (CH ₂)	
2960	w			ν ₂ (CH ₂)

Pentru a putea evidenția diferențele existente între structura probelor analizate (copolimeri EVA, compounduri PE-PAV, copolimeri grefați, sisteme grefate) funcție de modul în care AV este legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat), în toate aceste probe conținutul în AV este practic același (15%), iar spectrele prezentate în Fig.29-33 au fost înregistrate din filme avînd aceeași grosime (0,05 mm). În Fig.30 pe lângă spectrul copolimerului EVA cu 15% AV s-a reprezentat, doar pentru benzile caracteristice, și spectrul unui copolimer EVA cu 40% AVcop.

Din examinarea acestor spectre (împreună cu cel al PAV) se constată că benzile de absorbție caracteristice grupei acetoxi (3455, 1739, 1241, 1022, 794 cm⁻¹), sînt prezente în toate spectrele indiferent de modul în care este legat AV în macromoleculă, dar funcție de aceasta se observă o deplasare a poziției și uneori a

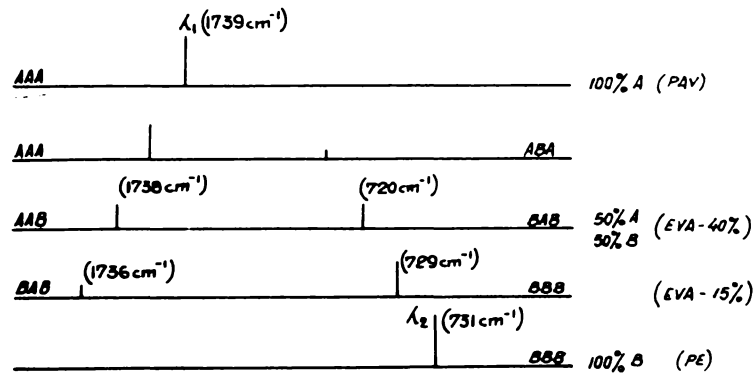
intensității lor.

Datorită numărului mare de probe analizate, nu a fost posibil (din punct de vedere grafic) să se suprapună toate spectrele pe aceeași figură. De aceea, benzile caracteristice sînt indicate prin săgeți (cu precizarea poziției lor) pe spectrele prezentate individual. Pentru ușurarea și sistematizarea studiului, în Tab.16 sînt cuprinse pozițiile benzilor de absorbție IR a probelor analizate, determinate din spectrele reprezentate în Fig.28-33.

Tab.16. Benzile de absorbție în IR caracteristice probelor studiate

Tip probă	Poziția benzilor de absorbție IR (cm ⁻¹)											
	2012	1894	1736	1575	1374	1241	1087 - 1075	1022	956...935	947	794	731 - 720
PE												
EVA 14%AV	3455		1736	1570	1238			1020	956...935	792	794	729 - 720
EVA 40%AV	3455		1736	1574	1240			1022	960	794		725
PAV	3455		1739	1574	1241			1022	947	794		
Cop. gr.	3455		1739	1574	1241			1022	947	794		731 - 720
Sist. gr.	3455		1739	1574	1241			1022	947	794		727 - 720
PE - PAV	3455		1736	1574	1237			1020	947	794		729,8 - 720

Fig.34. Modificarea frecvenței și intensității benzilor caracteristice.



În studiul spectrelor IR ale copolimerilor liniari, se presupune că vibrațiile caracteristice unităților structurale izolate din homopolimerii corespunzători, sînt identice cu cele ale aceluiași unități aflate însă în cadrul copolimerului respectiv. Aceasta ar însemna că spectrul unui copolimer liniar avînd o anumită compoziție, să se suprapună peste spectrul unui compound al homopolimerilor corespunzători, avînd aceeași compoziție. De cele mai multe ori și spectrele blocopolimerilor, ale copolimerilor grefați și ale copolimerilor statistici avînd o concentrație redusă în comonomer, sînt identice cu cele ale compoundurilor homopolimerilor corespunzători, de aceeași compoziție.

Intr-un studiu de literatură [251], s-a arătat că în general este acceptată ipoteza conform căreia spectrul IR al unui copolimer grefat este de fapt o suprapunere a spectrelor poli(olefinei) suport de grefare și a homopolimerului monomerului de grefat, aceasta deoarece banda sau benzile de absorbție IR caracte-

ristice catenelor laterale grefate sînt identice cu cele caracteristice homopolimerului. Această aditivitate este valabilă doar pentru benzi de absorbție destul de intense și pentru catene grefate cu o lungime suficient de mare. Pe această ipoteză se bazează și metoda de determinare a conținutului în monomer grefat, din curbele de etalonare trasate cu ajutorul compundurilor de compoziție cunoscute.

În cazul unui copolimer statistic binar AB, dacă se notează cu λ_1 o bandă analitică caracteristică comonomerului A și cu λ_2 o bandă analitică caracteristică comonomerului B, se observă că vibrația de cuplare a unităților monomerice vecine va produce atât o deplasare a frecvenței cît și o modificare a intensității benzii de absorbție IR. O reprezentare grafică a fenomenului general menționat anterior este redată în Fig.34. Pentru exemplificare este reprezentat și cazul concret al copolimerilor liniari EVA studiați, indicîndu-se deplasarea frecvenței unei benzi de absorbție caracteristice PAV (1739 cm^{-1}) și PE (731 cm^{-1}). Vibrația sensibilă la cuplare a unităților monomerice A va prezenta o frecvență diferită pentru triadele AAA, AAB (BBA) și respectiv BAB.

Deoarece din punct de vedere experimental deplasarea frecvenței este mult mai ușor de măsurat decît modificarea intensității benzii de absorbție IR, majoritatea studiilor o utilizează, astfel că ea a fost folosită și în prezenta lucrare. În continuare sînt discutate detaliat deplasările benzilor caracteristice probelor studiate (Fig.28-33, Tab.16).

1. Banda de absorbție IR de la 1739 cm^{-1} .

Din Tab.16 se observă că banda foarte intensă de la 1739 cm^{-1} (atribuită vibrației de valență $\nu \text{C=O}$) din PAV, este prezentă și în copolimerii liniari EVA, dar pe măsura scăderii %AV copolimerizat banda se deplasează spre frecvențe mai mici (lungimi de undă mai mari). Această comportare apare datorită cuplării în catena liniară a copolimerilor EVA, a unităților monomere componente, ceea ce modifică frecvențele caracteristice de grup din homopolimerii corespunzători (conform schemei din Fig.34).

Spre deosebire de copolimerii EVA, în copolimerii grefați poziția acestei benzi este identică cu cea din PAV. Această comportare se poate explica prin aceea că lungimea catenelor laterale grefate este suficient de mare pentru a permite vibrația în fază a unităților monomere de AV, într-un mod identic cu cel din catena PAV homopolimer, ceea ce constituie o dovadă a formării catenelor laterale grefate.

În compoundurile PE-PAV, deși nu ar trebui să apară cuplarea semnalată în cazul copolimerilor EVA, se constată că atât intensitatea acestei benzi cât și poziția ei este mult modificată, fapt care poate fi atribuit incompatibilității celor doi homopolimeri. Banda se deplasează spre frecvențe mai mici, se micșorează în intensitate și se lărgesc.

Cu toate că în sistemele grefate, datorită prezenței PAV homopolimer ar fi de așteptat apariția fenomenelor observate în compounduri, se constată că poziția benzii este nemodificată. Catenele laterale grefate existente în sistemele grefate, produc un efect de mărire a compatibilității înlăturându-se astfel fenomenele semnalate în compounduri.

2. Banda de absorbție IR de la 1374 cm^{-1} .

Apărind atât în spectrul PE cât și în cel al PAV, această bandă este atribuită vibrației de deformare simetrică a grupei metil din cei doi homopolimeri. Deoarece s-a utilizat o PE comercială de înaltă presiune, catena acesteia prezintă ramificațiile scurte ale grupelor metil (cca $30 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$) a căror vibrație de deformare simetrică determină apariția unei benzi de absorbție IR la 1375 cm^{-1} . În PAV banda apare la 1374 cm^{-1} datorită grupelor CH_3 din grupele acetoxi.

În compoundurile PE-PAV, copolimerii grefați și sistemele grefate sînt prezente atât grupele CH_3 din catena PE cât și cele din grupele acetoxi. În toate aceste cazuri, poziția benzii este identică cu cea a benzii din spectrul PAV, deci la 1374 cm^{-1} . După cum rezultă din Tab.16, o deplasare a acestei benzi se constată doar în cazul copolimerilor liniari EVA.

3. Banda de absorbție IR de la 1241 cm^{-1} .

Din Tab.16 se observă că această bandă, atribuită vibrației de valență C-O din grupa acetoxi, este prezentă în spectrele tuturor probelor analizate (bineînțeles cu excepția PE). Banda este foarte intensă, astfel că poate fi utilizată ca bandă analitică pentru determinarea conținutului în AV. În privința poziției acestei benzi în spectrul diferitelor probe analizate, se constată aceleași deplasări ca și în cazul benzii de la 1739 cm^{-1} , fenomenele și cauzele fiind similare.

La copolimerii liniari, cu scăderea %AV banda se deplasează spre frecvențe mai mici, datorită cuplării unităților monomere componente. La copolimerii grefați (datorită prezenței catenelor

cu o lungime suficient de mare) și la sistemele grefate (datorită efectului de îmbunătățire a compatibilității exercitat de catenele grefate) banda are aceeași poziție ca și în spectrul PAV (1241 cm^{-1}). În cazul compoundingurilor (datorită incompatibilității celor doi homopolimeri) banda se deplasează spre frecvențe mai mici, se micșorează în intensitate și se lărgeste.

4. Banda de absorbție IR de la 1022 cm^{-1} .

Atribuită vibrației de valență (întindere) $\nu_{\text{C-C-O}}$ din grupele acetoxi, această bandă intensă (dar cu intensitate mai mică ca cea de la 1241 cm^{-1}) este indicată în literatură ca bandă analitică pentru determinarea %AV din copolimerii EVA /253/. Cu toate acestea, ca urmare a studiului efectuat ea nu poate fi considerată pe deplin adecvată acestui scop, deoarece după cum rezultă și din Tab.14 ea este foarte apropiată de banda de la 1047 cm^{-1} atribuită aceleiași vibrații. În plus se menționează că în domeniul $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$, după cum se observă din spectrele IR cuprinse în Fig.28-33, fondul de absorbție IR diferă foarte mult la probele studiate, ceea ce face dificilă trasarea liniei de bază. În privința poziției acestei benzi în spectrul diferitelor probe analizate, sînt valabile aceleași considerente anterior expuse pentru benzile de la 1739 cm^{-1} și 1241 cm^{-1} .

5. Banda de absorbție IR de la 947 cm^{-1} .

Din Tab.16 se observă existența în spectrul IR al PAV a acestei benzi atribuite vibrației de legănare în plan ν_{CH_3} (în PE numărul de $30 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$ este prea mic pentru a determina apariția acestei benzi). Banda apare nemodificată în spectrul IR al copolimerului grefat (ceea ce constituie încă o dovadă a formării catenelor laterale grefate) precum și în spectrele IR ale sistemului grefat și ale compoundingului.

În spectrul copolimerilor liniari banda se micșorează în intensitate și se deplasează în frecvență. În locul unei singure benzi de intensitate medie existente în spectrul IR al PAV la 947 cm^{-1} , la copolimerul EVA cu 14%AV conturul benzii se aplatizează, maximul se deplasează la 956 cm^{-1} , apărînd totodată și un umăr la 933 cm^{-1} . La creșterea conținutului în AV (40%) apare o singură bandă la 960 cm^{-1} .

6. Banda de absorbție IR de la 794 cm^{-1} .

O altă bandă de absorbție caracteristică grupei acetoxi, existentă în spectrul IR al PAV este banda de la 794 cm^{-1} ,

atribuită vibrației de valență $\nu(-CO-CH_3)$ (Tab.14), banda găsindu-se în spectrele IR ale tuturor probelor analizate.

Fiind o bandă caracteristică grupelor acetoxi, după cum se observă din spectrele copolimerilor EVA (Fig.30) intensitatea ei scade cu micșorarea %AV din copolimer. La 15%AV banda este foarte mică și aplatizată ($792...794\text{ cm}^{-1}$), iar în spectrul IR al unui copolimer cu 7%AV ea nu mai poate fi decelată. Din această cauză banda de la 794 cm^{-1} nu poate fi utilizată ca bandă analitică pentru determinarea %AV din copolimerii EVA.

La același conținut în AV (15%) se constată că intensitatea benzii este mult mai mare în spectrul IR al copolimerului grefat (Fig.31) decât în cel al copolimerului liniar (Fig.30) sau al compoundului PE-PAV (Fig.32) și este practic identică cu intensitatea benzii din spectrul IR al sistemului grefat (Fig.33). Această comportare este cauzată tot de fenomenele menționate anterior în cazul benzilor de la $1739, 1241, 1022\text{ cm}^{-1}$: cuplarea unităților monomere în catena copolimerului EVA, prezența catenelor laterale lungi din copolimerul grefat, incompatibilitatea celor doi homopolimeri din compound și efectul de mărire al compatibilității exercitat de catenele grefate existente în sistemul grefat. După cum s-a arătat anterior (Fig.34), din punct de vedere experimental aceste fenomene sînt mult mai ușor de decelat prin urmărirea modificării frecvenței benzii respective, această variantă fiind utilizată în lucrare pentru majoritatea benzilor studiate. În cazul benzii de la 794 cm^{-1} s-a utilizat însă și cea de a doua variantă adică urmărirea modificării intensității benzii.

7. Dubletul benzilor de absorbție IR de la $731-720\text{ cm}^{-1}$.

O discuție aparte comportă prezența în spectrul IR al PE, a dubletului de la $731-720\text{ cm}^{-1}$. În PE cristalină celula elementară ortorombică conține două lanțuri macromoleculare ale căror vibrații sînt slab cuplate prin forțe intermoleculare. În consecință vibrațiile normale ale celulei elementare constau din dublete înguste; un component corespunzător vibrațiilor în fază ale celor două catene, celălalt component corespunzător vibrațiilor defazate cu 180° . În dubletul CH_2r de la $720-731\text{ cm}^{-1}$, banda de la 731 cm^{-1} a fost atribuită porțiunii cristaline ordonate iar banda de la 720 cm^{-1} a fost atribuită formei amorfe dezordonate existente în PE. În literatură, pentru poziția benzilor dubletului, sînt date diferite valori care sînt însă foarte apropiate: $719-721\text{ cm}^{-1}$ pentru banda atribuită porțiunii cristaline și $730-731\text{ cm}^{-1}$ pentru

banda atribuită porțiunii amorse /259,262-267/. Prin topirea PE, din spectrul ei dispore dubletul, acesta fiind înlocuit printr-o bandă largă la cca 725 cm^{-1} . Dubletul poate fi utilizat pentru determinarea gradului de cristalinitate a PE, deoarece cu creșterea acestuia raportul intensității aparente a celor două benzi scade.

Rezultă că metoda spectroscopiei IR poate fi utilizată și pentru studiul structurii cristaline a probelor analizate. Examinând din acest punct de vedere spectrele probelor studiate (Fig. 28-33) și reprezentând pentru simplificare în Fig.35 la toate aceste probe doar porțiunea din spectrul ($731-720\text{ cm}^{-1}$) ce conține dubletul menționat se constată următoarele:

- In spectrul PE dubletul apare la $720-731\text{ cm}^{-1}$, cu cele două benzi caracteristice porțiunii amorse și cristaline din polimer, care indică caracterul parțial cristalin al acestuia.
- In spectrul PAV în acest domeniu nu sînt benzi de absorbție, polimerul fiind complet amorf.
- In spectrul copolimerului grefat dubletul apare ca și în spectrul

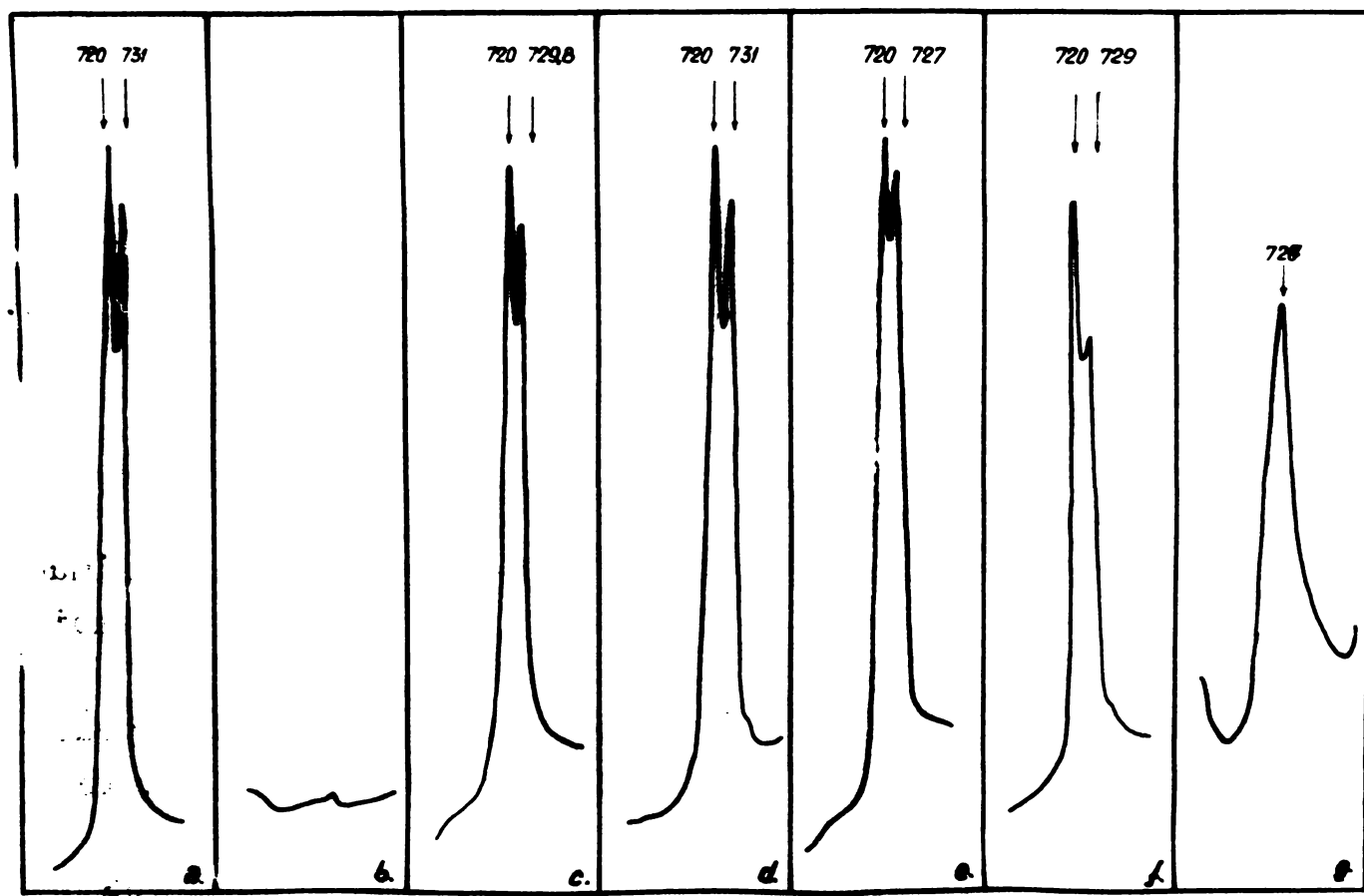


Fig.35.- Dubletul benzilor de la $731-720\text{ cm}^{-1}$ din spectrele IR ale probelor analizate: a-PE; b-PAV; c-compound PE-PAV; d-copolimer grefat; e-sistem grefat; f-copolimer EVA (15%AV); g-copolimer EVA(40%AV).

PE la $731-720\text{ cm}^{-1}$, iar intensitatea benzii de la 731 cm^{-1} rămâne nemodificată (indiferent de %AVgr.) ceea ce înseamnă că prin greșirea AV pe PE nu se modifică gradul de cristalinitate și rețeaua cristalină a acesteia.

- În spectrul copolimerului EVA se constată o deplasare spre lungimi de undă mai mici și o micșorare a intensității benzii de la 731 cm^{-1} , caracteristică părții cristaline. Cu cât %AV este mai mare deplasarea și scăderea intensității benzii de la 731 cm^{-1} este mai pronunțată, astfel că la cca 40%AV dubletul dispăre fiind înlocuit printr-o singură bandă la 725 cm^{-1} . Într-adevăr datorită intercalării statistice a unităților comonomere de AV în catena copolimerului liniar EVA gradul de cristalinitate a acestuia scade și se produce o perturbare a rețelei cristaline (modificarea parametrilor celulei elementare), fenomenele fiind cu atât mai accentuate cu cât %AV este mai mare. La cca 40%AV copolimerii EVA sînt complet amorfi.

După cum se va vedea în Cap.8.3.1., aceste concluzii sînt pe deplin confirmate de rezultatele obținute prin metoda difracției razelor X la unghiuri mari.

8. Banda de absorbție IR de la 3455 cm^{-1} .

Din Tab.16 se observă că banda armonică de la 3455 cm^{-1} atribuită în spectrul PAV vibrației de valență 2 ν (C=O) și avînd o intensitate medie, este prezentă în spectrele tuturor probelor analizate fără a se constata vreo deplasare a frecvenței maximumului de absorbție. Examinînd spectrele IR ale acestor probe (Fig. 28,30-33) în privința intensității benzii se constată următoarele:

- la copolimerii EVA intensitatea benzii crește proporțional cu %AV copolimerizat ;
- pentru același %AV intensitatea benzii este identică doar la copolimerul EVA și la copolimerul greșit;
- la compound și la sistemul greșit, datorită aplatizării maximumului de absorbție (la același %AV) intensitatea acestuia este mai mică.

În studiul benzilor de absorbție IR caracteristice grupelor acetoxi ($1739, 1241, 1022, 794\text{ cm}^{-1}$) s-au menționat o serie de inconveniente ce apar la utilizarea lor, ca benzi analitice pentru determinarea %AV din copolimerii EVA : intensitate prea mare, deplasarea frecvenței maximumului de absorbție, existența unor benzi învecinate perturbatoare. Față de benzile fundamentale IR anterior studiate, banda de la 3455 cm^{-1} prezintă următoarele

avantaje:

- fiind situată în infraroșu apropiat ea este mult mai puțin sensibilă față de diferențele de cristalinitate dintre probele analizate;
- având o intensitate medie, înregistrarea spectrelor poate fi făcută pe filme de grosime mai mare (0,5 mm) ceea ce ușurează tehnica de lucru și permite determinarea directă și a conținuturilor mari de AV (30-40%) ;
- la orice %AV frecvența maximului de absorbție IR rămâne nemodificată ;
- intensitatea maximului de absorbție este proporțională cu %AV al probei ;
- banda este complet izolată, fondul de absorbție IR rămâne practic constant ceea ce ușurează trasarea liniei de bază.

Datorită acestor avantaje banda de la 3455 cm^{-1} s-a ales ca bandă analitică pentru determinarea %AV din copolimerii EVA și copolimerii grefați, conform metodei prezentate în Cap.8.1.3.

Din studiul spectrelor IR a probelor analizate și în special prin urmărirea modificării frecvenței și intensității maxime lor benzilor caracteristice, rezultă următoarele concluzii:

1. Indiferent de modul în care se află legat AV în macromoleculă, în spectrele IR apar benzile caracteristice grupelor acetoxi.

2. În copolimerii grefați catenele laterale au o lungime suficient de mare, astfel că spre deosebire de copolimerii liniari EVA, frecvențele caracteristice de grup din homopolimerii corespunzători nu sînt modificate.

3. În compoundurile PE-PAV modificările apărute au fost atribuite incompatibilității celor doi homopolimeri, acestea fiind însă atenuate în cazul sistemelor grefate, datorită îmbunătățirii compatibilității produsă de catenele grefate.

4. Spre deosebire de copolimerii EVA, în copolimerii grefați gradul de cristalinitate nu scade la creșterea %AV, prin grefare rețeaua cristalină a PE rămînînd nemodificată.

5. Dintre benzile de absorbție IR caracteristice grupelor acetoxi, ca bandă analitică pentru determinarea %AV din copolimerii EVA și copolimerii grefați, cea mai adecvată este banda de la 3455 cm^{-1} .

În final se consideră oportună și chiar necesară o prezentare sintetizată a tuturor posibilităților oferite de metoda spectroscopiei IR și utilizate în prezenta lucrare :

- demonstrează eficiența sistemului de separare adoptat pentru obținerea copolimerilor grefați (îndepărtarea totală a PAV homopolimer din sistemele grefate—produsele reacției de grefare)—Cap.8.1.1.
- dovedește formarea în copolimerii grefați a catenelor laterale lungi ;
- permite determinarea %AVgr. din copolimerii grefați—Cap.8.1.3.
- permite studiul reacțiilor de modificare (saponificare) a grupelor acetoxi din catenele laterale grefate—Cap.8.1.2.
- permite studiul modificărilor structurii morfologice ce apar prin grefare în PE suport;
- contribuie la elucidarea mecanismului de descompunere termică a copolimerilor grefați—Cap.8.5.

8.3. Determinarea structurii morfologice și supramoleculare.

Gradul de cristalinitate, mărimea medie a cristalitelor și parametrii celulei elementare a PE, depind de gradul de ramificare a catenei. Deoarece prin grefarea unor catene laterale, pe catena PE apar ramificații lungi, este necesară urmărirea modului în care acestea modifică cele trei caracteristici anterior enunțate. În acest scop s-a apelat la două din metodele de caracterizare care pot furniza informațiile necesare : difracția razelor X și analiza termică diferențială.

8.3.1. Difracția razelor X la unghiuri mari.

Intr-un studiu de literatură /251/ s-a arătat că în domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor), diferitele tehnici ale difracției razelor X permit :

- determinarea gradului de cristalinitate și a dimensiunilor cristalitelor ;
- studiul structurii, morfologiei, omogenității și compatibilității fazelor existente în copolimerii grefați ;
- urmărirea reacției de grefare și a modificărilor structurii cristaline a poli(olefinei) suport funcție de natura, frecvența și lungimea catenelor grefate.

În literatură se menționează că majoritatea metodelor de grefare furnizează copolimeri grefați având un număr mic de catene laterale grefate, astfel că proprietățile de bază ale polimerului suport de grefare (deci și gradul de cristalinitate) sînt practic nemodificate pînă la un conținut de cca 15% monomer grefat /262/. Astfel la grefarea acidului acrilic pe PE, chiar la 20% monomer gre-

cat gradul de cristalinitate a acesteia rămâne nemodificat /158, 159/. Același lucru se constată și la grefarea tetrafluoretilenei /162/ și monoclorotrifuoretilenei /163/ pe PE, pînă la 30% monomer grefat neînregistrîndu-se modificarea gradului de cristalinitate. Faptul că pînă la un anumit grad de grefare catenele laterale nu modifică gradul de cristalinitate a PE, este explicat prin aceea că reacția de grefare se produce preferențial în regiunile amorfe ale PE /163,269/. La depășirea acestui grad de grefare pot să intervină modificări esențiale. De exemplu, la copolimerii grefați ai PE cu mai mult de 30% tetrafluoretilenă grefată apare un maxim de difracție, intensitatea acestuia crescînd cu creșterea gradului de grefare, ceea ce înseamnă că structura cristalină a PE este distrusă treptat de catenele laterale grefate /162/.

Analizele prin difracția razelor X la unghiuri mari au fost realizate cu un difractometru de raze X Philips tip Mikro-1011 prevăzut cu goniometru cu explorare verticală, contor proporțional, înregistrator cu potențiomtru, radiația utilizată fiind Cu-K α cu lungimea de undă 1,54 Å. Înregistrarea difractogramelor s-a făcut prin expunerea unor plăci de 0,5 mm grosime, obținute prin presarea probelor de analizat. Pentru a elimina erorile care ar putea afecta aspectul morfologic, pentru toate probele analizate s-au utilizat aceleași condiții : presare la 130°C, 150 atm. timp de 2 minute, urmată de răcirea într-o presă rece la 20°C, 100 atm. timp de 3 minute.

Reflexiile de raze X pe regiunile cristaline sînt bine separate de cele corespunzătoare regiunilor amorfe, astfel că pe curba densitometrică, după corectarea fondului apar bine rezolvate cele două vîrfuri cristaline ale planelor (110) și (200), și haloul amorf al zonei amorfe. Gradul de cristalinitate (exprimat în procente) se calculează din difractogramă, după formula :

$$\%C = \frac{S_c}{S_c + S_a} \cdot 100$$

S_c : mărimea suprafeței vîrfurilor cristaline (proporțională cu intensitatea difuzată de conținutul în fază cristalină din probă).

S_a : mărimea suprafeței vîrfurilor amorfe (proporțională cu intensitatea difuzată de faza amorfă din probă).

În Fig.36 se exemplifică pentru PE modul de calcul al gradului de cristalinitate.

Pentru a obține un tablou cît mai complet au fost anali-

zați:

- homopolimerii : PE, PAV;
- compounduri PE-PAV : 5-25%AVhom.;
- sisteme grefate : 4,3-31,8%AVpol.;
- copolimeri grefați : 2,1-17,6%AVgr;
- copolimeri liniari EVA : 14-40%AVcopol.

Pentru fiecare probă analizată au fost efectuate 4 înregistrări, valoarea gradului de cristalinitate fiind calculată ca medie a celor 4 determinări individuale, rezultatele fiind cuprinse în Tab. 17-20.

Tab.17.- Gradul de cristalinitate a compoundurilor PE-PAV.

Probă	PE	C1	C2	C3	C4	C5	PAV
%PAV	0	5	10	15	20	25	100
% C	51,0	50,2	51,8	52,0	51,8	50,9	0

Tab.18.- Gradul de cristalinitate a copolimerilor grefați.

Probă	E86	E87	E88	E89	E90	E91	E92	E93	E94	E95
%AVgr.	2,1	3,3	5,0	5,1	8,2	10,2	11,7	13,0	15,0	17,6
% C	50,4	50,8	51,1	51,1	50,9	50,0	50,9	52,0	51,3	50,7

Tab.19.- Gradul de cristalinitate a sistemelor grefate.

Probă	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
%AVpol.	4,3	5,5	9,8	11,5	17,8	19,0	23,0	23,8	29,8	31,8
% C	50,2	50,0	1,6	50,5	51,3	51,1	51,8	50,2	50,2	51,9

Tab.20.- Gradul de cristalinitate a copolimerilor liniari EVA.

Probă EVAFLEX	420	310	260	220	250	150	40	
%AVcop.	19	25	27	28	29	32	40	
% C	3	35,2	27,1	24,2	22,3	20,1	16,0	4,1

Din Tab.17 se observă că din punct de vedere al gradului de cristalinitate cei doi homopolimeri diferă. PE este parțial cristalină iar PAV este complet amorf. De aceea ar fi de așteptat ca valorile gradului de cristalinitate să scadă pe măsura creșterii %AV.

Rezultatele cuprinse în Tab.17-20 demonstrează că pentru compounduri, copolimeri grefați și sisteme grefate, gradul de cris-

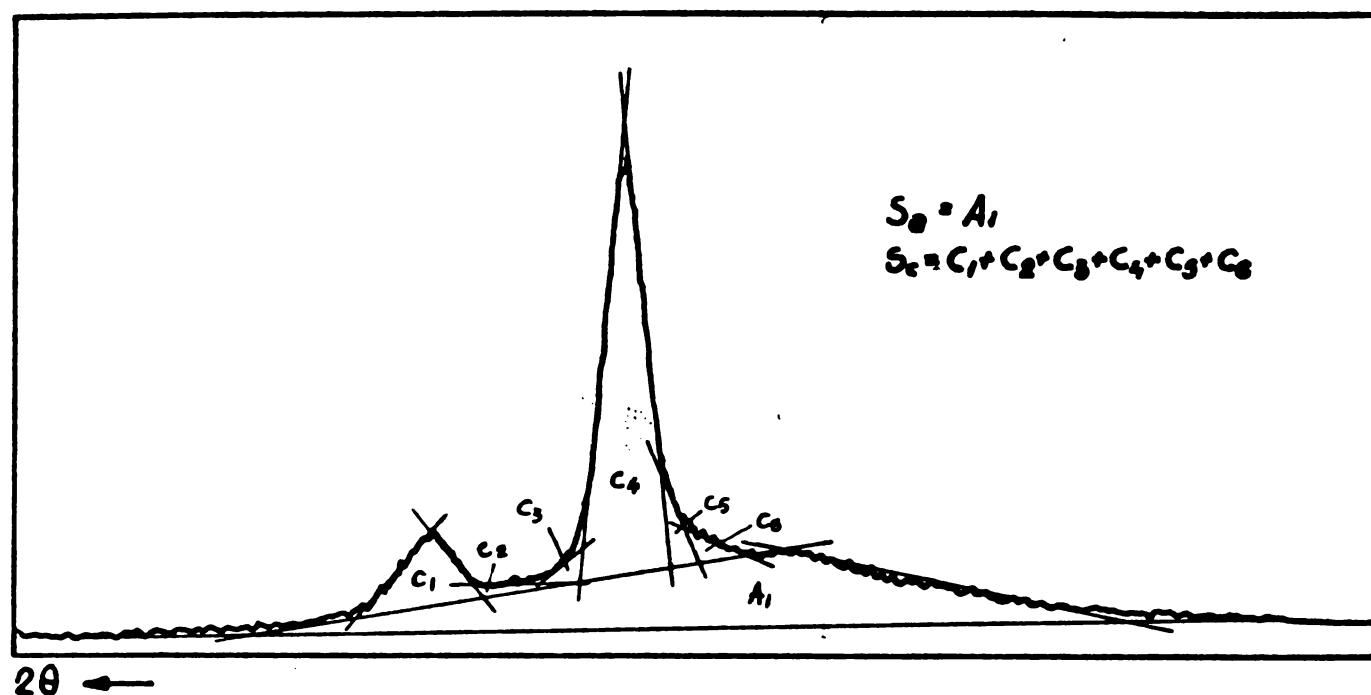


Fig.36.- Diffractograma și modul de calcul a gradului de cristalinitate a PE.

talinitate rămâne practic constant (50-52%) avînd aceeași valoare cu cea a PE (51%), deși %AV al probelor variază în limite foarte largi. Se menționează că în afara rezultatelor prezentate în Tab. 18-19, s-a determinat gradul de cristalinitate a unui mare număr de copolimeri grefați și sisteme grefate obținute în cele mai diferite condiții de reacție, rezultatele fiind aceleași-menținerea constantă a gradului de cristalinitate.

Rezultă că prin grefarea AV, indiferent de condițiile de reacție utilizate și de %AV din probe, gradul de cristalinitate a PE (determinat de mărimea și numărul cristalitelor) nu este modificat, nefiind influențat de conținutul, frecvența și lungimea catenelor laterale grefate.

În afară de gradul de cristalinitate, un polimer cristalin este caracterizat și prin mărimea cristalitelor și parametrii rețelei cristaline. Pentru a determina modul în care acestea sînt afectate prin grefare, în Fig.37 s-au reprezentat diffractogramele homopolimerilor și ale unei probe de compound, copolimer liniar, copolimer grefat și sistem grefat avînd același %AV (14%). Examinînd diffractogramele înregistrate se constată că PAV este complet amorf, în timp ce diffractograma PE prezintă două maxime care apar la unghiurile $2\theta=21,6^\circ$ și $2\theta=24^\circ$, indicînd reflexiile cristaline corespunzătoare planelor (110) și (200). Pozițiile celor două maxime

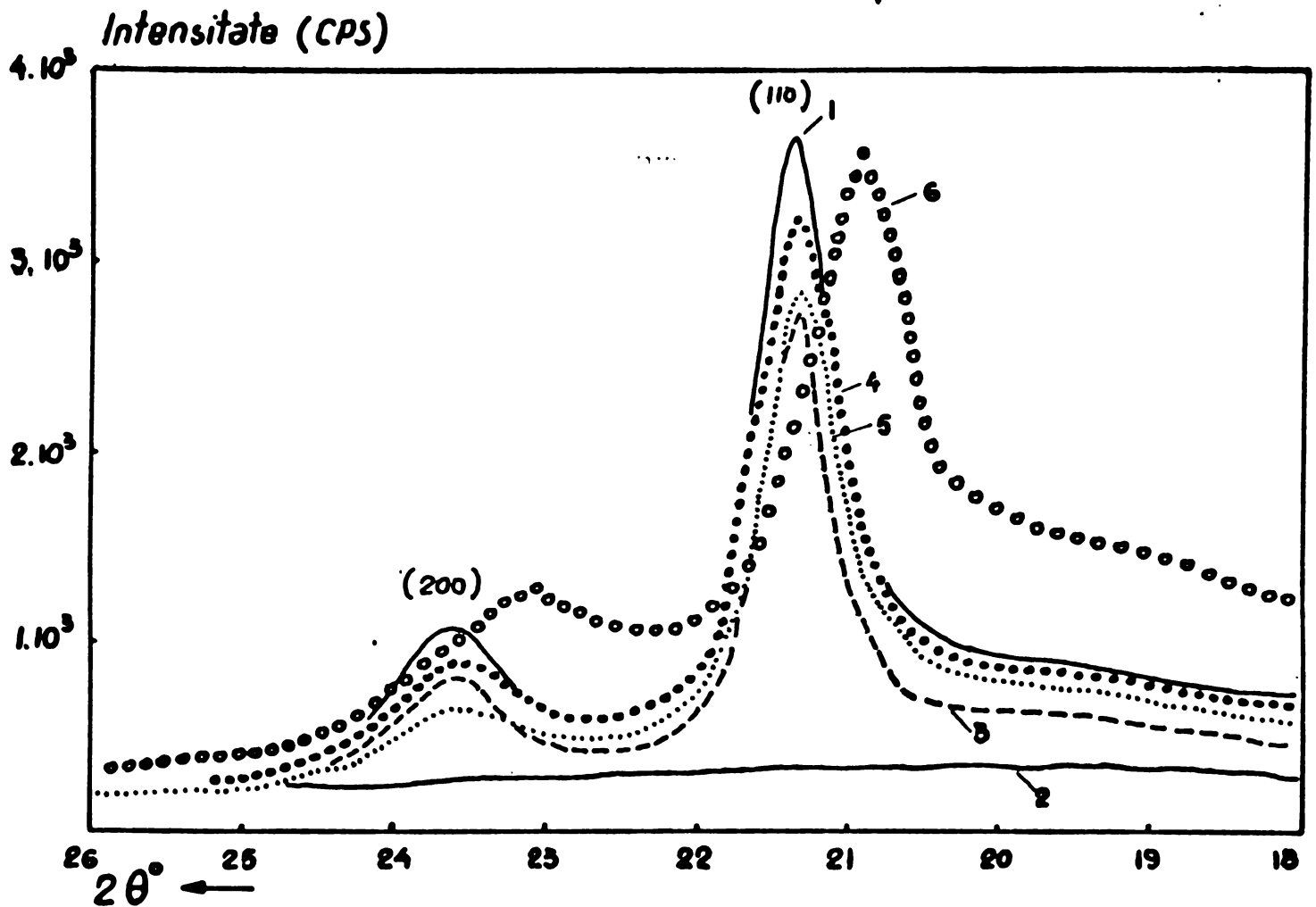


Fig.37.- Difractogramele probelor analizate :1-PE; 2-PAV; 3-compound PE-PAV; 4-sistem grefat ; 5-copolimer grefat; 6-copolimer liniar EVA; 3-6:14%AV.

(unghiurile 2θ la care apar) sînt aceleași pentru PE, compound, sistem grefat și copolimer grefat.

Deoarece o deplasare a poziției maximelor (spre unghiuri mari sau mici) ar indica o deformare a rețelei cristaline, se constată că prin grefare parametrii celulei elementare a PE nu se modifică. Aceasta înseamnă că în copolimerii grefați, catenele laterale se inserează perfect în rețeaua cristalină a PE suport de grefare, frecvența și lungimea lor fiind prea mici pentru a provoca o perturbare a acesteia.

Din difractogramele prezentate în Fig.37 s-a calculat că semilățimea ("half-widths" : lățimea maximului de difracție la 50% din înălțimea sa) are aceeași valoare pentru toate probele discutate anterior. Deoarece semilățimea este o măsură a mărimii medii a cristalitelor se poate deduce că nici aceasta nu este afectată de catenele laterale grefate.

Din rezultatele prezentate anterior se mai poate constata

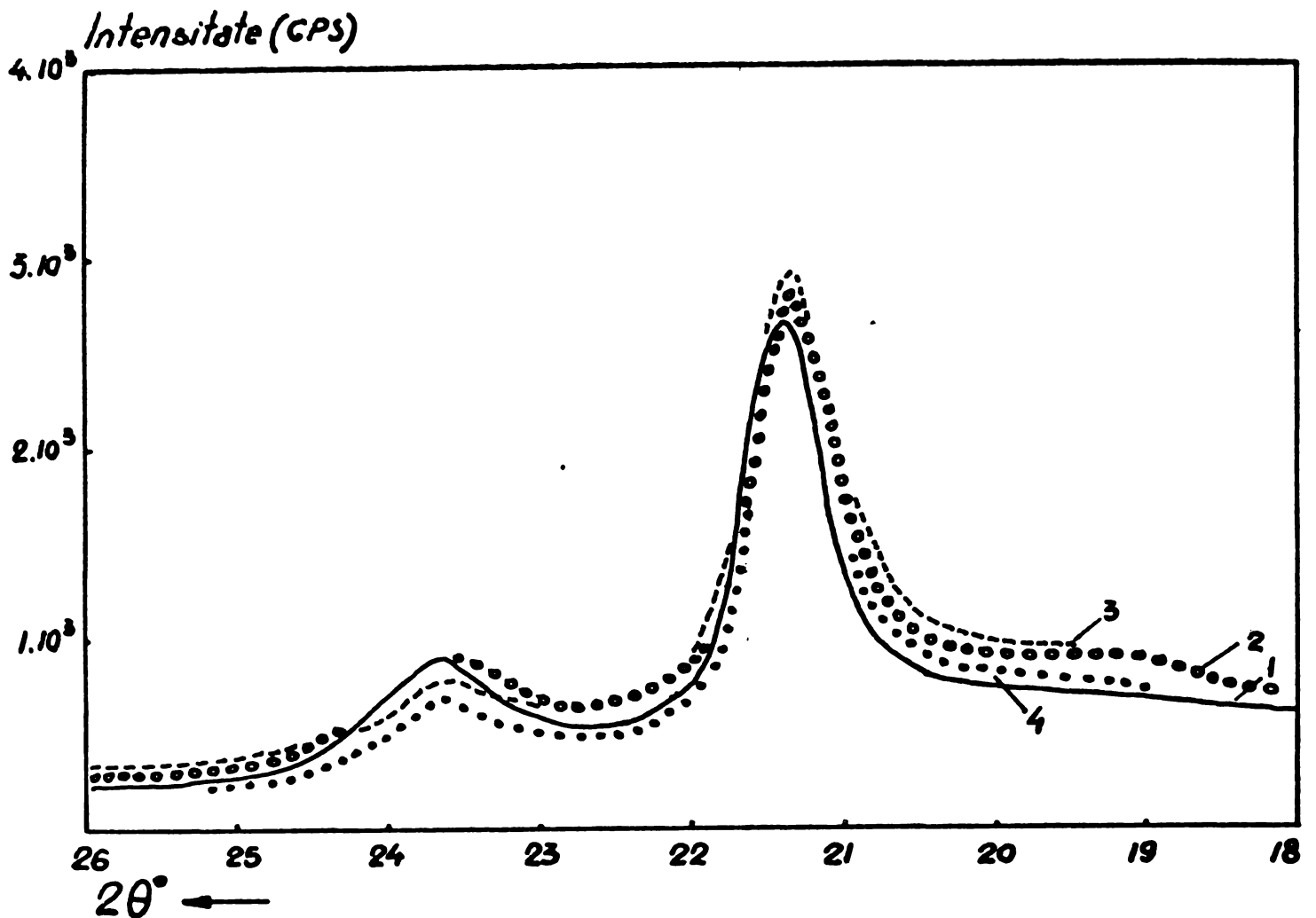


Fig.38.- Difractogramele copolimerilor grefați cu diferite %AVgr.:
1-2,1% ; 2-5,1% ; 3-11,7% ; 4-17,6%.

că prezența PAV (în compounduri sau în sisteme grefate) nu afectează gradul de cristalinitate, mărimea medie a cristalitelor și parametrii rețelei cristaline.

Concluziile anterioare conform cărora structura morfologică și supramoleculară a PE nu este modificată prin grefare, sînt susținute și de rezultatele prezentate în Fig.38, în care sînt trasate difractogramele obținute pentru o serie de copolimeri grefați avînd diferite %AVgr. (2,1-17,6%). Se constată că indiferent de %AVgr. curbele de difracție au o alură identică, poziția, intensitatea și semilățimea celor două maxime fiind nemodificate.

Comparînd difractograma unui compound PE-PAV cu cea a copolimerului grefat corespunzător (avînd aceeași compoziție), se constată diferențe esențiale : scăderea gradului de cristalinitate a copolimerului grefat și deplasarea spre unghiuri mici a maximului cristalin corespunzător planului (200) /270/. În acest caz comunicat în literatură, conținutul în catene grefate (60%AVgr.) este însă mult mai mare decît la copolimerii grefați studiați în lucrare (max.17,6%AVgr.). Se observă deci că la depășirea unui anumit

%AVgr. este de așteptat apariția unor modificări.

Copolimerii liniari EVA sînt caracterizați printr-o repartizare statistică ideală a celor două tipuri de unități monomere componente. De aceea, pe măsura creșterii %AV care perturbază aranjarea macromoleculii sub formă ordonată cristalină, scade și gradul lor de cristalinitate, dependența putînd fi urmărită pentru seria de copolimeri EVA din Tab.20. Reprezentînd în Fig.39 variația gradului de cristalinitate funcție de %AVcop. se constată o dependență linear descrescătoare, astfel că la cca 43% AV copolimerii EVA devin complet amorfii.

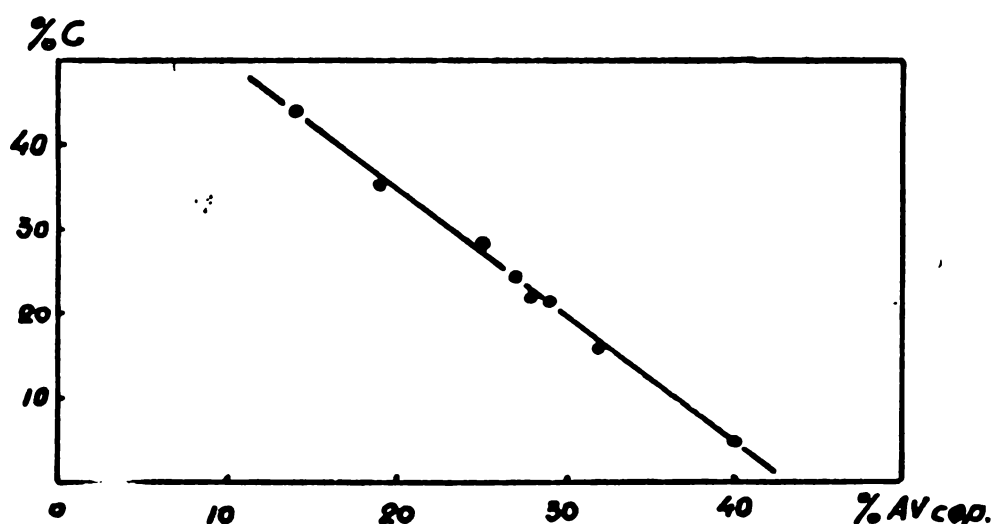


Fig.39.- Variația gradului de cristalinitate a copolimerilor liniari EVA funcție de %AVcop.

Din difractograma copolimerului EVA (Fig.37) se observă o deplasare spre unghiuri mici a celor două maxime, ceea ce indică o deformare a rețelei cristaline prin modificarea parametrilor celulei elementare, datorită unităților monomere de AV intercalate în catena liniară a copolimerului. Cu cît %AVcop. este mai mare, deformarea rețelei este mai accentuată.

Rezultatele obținute prin metoda difracției razelor X la unghiuri mari $2\theta/$ permit elaborarea următoarelor concluzii:

1. Spre deosebire de copolimerii liniari EVA, prin grefarea AV pe PE (pînă la 17,6%AVgr.) gradul de cristalinitate, mărirea și numărul cristalitelor și rețeaua cristalină (parametrii celulei elementare) a PE rămîn nemodificate.

2. Aceeași constatare este valabilă și în cazul prezenței PAV homopolimer. (în compounduri sau în sisteme grefate).

3. În copolimerii grefați, catenele laterale se inserează perfect în rețeaua cristalină a PE suport de grefare, frecvența

și lungimea lor fiind prea mici pentru a provoca o perturbare a acestuia.

8.3.2. Analiza termică diferențială.

Metodă frecvent utilizată pentru determinarea gradului de cristalinitate a homopolimerilor și copolimerilor liniari, analiza termică diferențială (ATD) a fost rareori folosită în domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) /251/.

În cadrul prezentei lucrări s-a utilizat un aparat ATD tip Standata 6-25 prevăzut cu un termocuplu Pt-PtRh 13%, creșterea liniară a temperaturii fiind asigurată de un programator tip West. Pentru toate probele analizate s-a lucrat în mediu de aer static, la o viteză constantă de încălzire de 5°C/minut, la sensibilitatea maximă a aparatului (25 μV), cantitatea de probă luată în lucru fiind de cca 50 mg. Au fost utilizate aceleași serii de probe analizate prin metoda difracției razelor X, obținându-se termogramele ce redau variația diferenței de temperatură (ΔT) funcție de temperatură (T), la apariția unei transformări însoțite de un efect termic.

În Fig.40 , pentru exemplificare este reprezentată curba ATD a unui copolimer grefat.

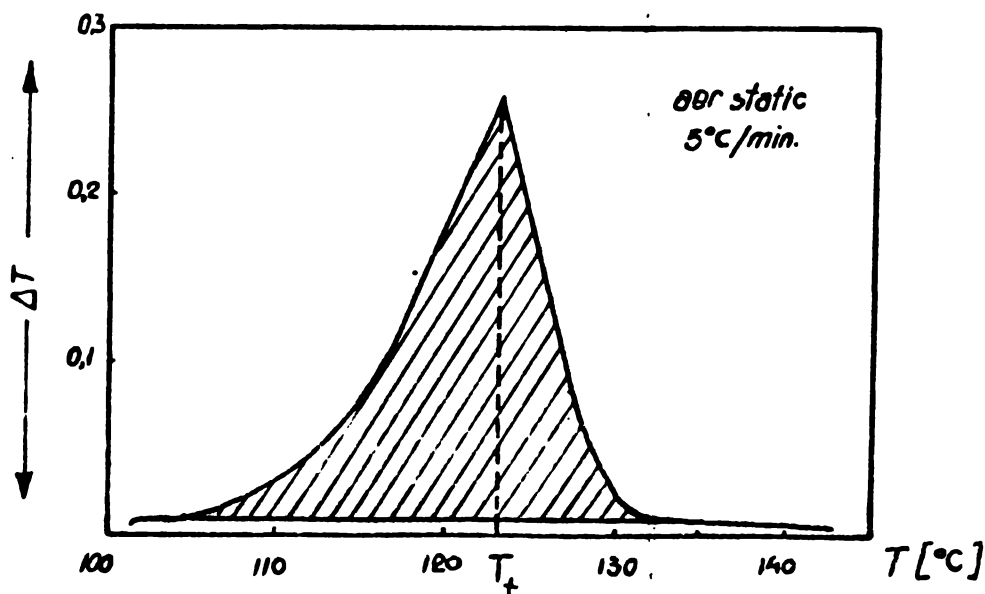


Fig.40.- Curba ATD a unui copolimer grefat (10,4%AVgr).

Într-un polimer parțial cristalin, în procesul endotermic de topire, căldura de topire reprezintă cantitatea de energie ce trebuie cedată pentru distrugerea forțelor intermoleculare existente în rețeaua cristalină a acestuia, deci pentru trecerea polimerului în starea amorfă complet dezordonată din topitură. Deoarece

TABEL 21

ATD a copolimerilor grefați și sistemelor grefate.

Proba nr.	Compoziția		T _t °C	Produs		Frație PE	
	% AV	% PE		ΔH	%C	ΔH _{PE}	%C _{PE}
PE		100	123	13,0	20,1	13,0	20,1
PAV	100		52				
E 149	1,8	98,2	123	11,5	17,8	11,7	18,2
E 150	2,9	97,1	123	10,7	16,5	11,0	17,0
E 151	3,5	96,5	123	10,8	16,7	11,2	17,3
E 152	4,0	96,0	123	10,0	15,5	10,5	16,2
E 153	6,5	93,5	123	10,8	16,7	11,5	17,8
E 154	8,0	92,0	120	8,8	13,6	9,6	15,0
E 156	9,0	91,0	120	11,0	17,1	12,1	18,8
E 157	9,6	90,4	121	11,1	17,1	12,2	18,9
E 159	9,8	90,2	122	11,3	17,5	12,5	19,4
E 160	10,4	89,6	123	13,3	20,5	14,8	23,0
E 161	10,1	89,9	120	9,4	15,0	10,5	16,3
E 162	10,1	89,9	121	11,2	17,3	12,4	19,2
E 86	2,1	97,9	124	10,2	15,8	10,4	16,1
E 87	3,3	96,7	123	10,7	16,6	11,1	17,2
E 88	5,0	95,0	122	9,8	15,3	10,3	16,0
E 91	10,2	89,8	118	10,8	15,7	12,0	18,6
E 95	16,8	83,2	120	12,3	19,0	14,8	23,0
86	4,3	95,7	117	13,5	20,8	14,1	21,8
87	5,5	94,5	119	10,5	16,2	11,1	17,2
88	9,8	90,2	117	10,0	15,5	11,1	17,2
90	17,8	82,2	117	12,9	20,0	15,6	24,1
91	19,0	81,0	117	9,4	14,6	11,6	18,0
92	23,0	77,0	119	9,5	14,7	12,3	19,0
93	23,8	76,2	117	9,5	14,7	12,4	19,2
94	29,8	70,2	119	7,5	11,5	10,6	16,4
95	31,8	68,2	116	10,1	15,6	14,6	22,6

căldura de topire (ΔH) se calculează după formula :

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dT$$

ea poate fi determinată prin produsul dintre suprafața ariei de sub picul curbei ATD (S) și constanta de etalonare a aparatului (k) : ΔH=S·k

Deoarece căldura de topire astfel calculată este proporțională cu partea de material cristalin din polimer, pe baza ei

se poate calcula gradul de cristalinitate a acestuia (%C). In acest scop ea se raportează la căldura de topire a unei substanțe standard considerată 100% cristalină : dotriacontanul (hidrocarbura liniară $C_{32}H_{66}$) avînd $\Delta H=64,6$ cal/g.

$$\%C = \frac{\Delta H}{64,6} \cdot 100$$

In afara gradului de cristalinitate (%C) din curba ATD poate fi determinată și temperatura de topire (T_t) a polimerului (se citește temperatura la care apare maximul curbei).

Utilizînd modul de lucru descris anterior, s-au determinat valorile căldurii de topire (ΔH), temperaturii de topire (T_t) și gradului de cristalinitate (%C), rezultatele fiind cuprinse în Tab. 21. Se observă că în timp ce PE este un polimer parțial cristalin cu $T_t = 123^\circ C$, PAV este total amorf avînd T_t mult mai scăzută : $52^\circ C$.

Examinînd valorile T_t în seriile de copolimeri grefați (obținuți prin utilizarea celor mai diferite condiții de reacție) se observă că ele sînt practic independente de %AVgr. fiind apropiate de valoarea corespunzătoare PE ($123^\circ C$). Scăderea T_t la sistemele grefate ($117-119^\circ C$) se explică prin prezența PAV homopolimer, care are o valoare a T_t mult mai mică ($52^\circ C$).

Atît în cazul copolimerilor grefați cît și la sistemele grefate, cu creșterea %AV se observă o ușoară scădere a gradului de cristalinitate. Această comportare este cauzată de efectul de diluție al catenelor laterale grefate (și al catenelor de PAV homopolimer, în cazul sistemelor grefate).

Intr-adevăr, după cum s-a arătat anterior, gradul de cristalinitate se calculează din căldura de topire (ΔH) determinată pentru întreaga cantitate de probă analizată (cal/g). Deoarece în probele analizate căldura de topire se referă doar la porțiunea cristalină caracteristică PE, cu ajutorul formulei :

$$\Delta H_{PE} = \frac{\Delta H}{\%PE} \cdot 100 \quad ; \quad \begin{array}{l} \Delta H \text{ (cal/g produs)} \\ \Delta H_{PE} \text{ (cal/g PE din produs)} \end{array}$$

se recalculează valoarea ei, raportînd-o doar la cantitatea de PE existentă în proba analizată. Din această valoare se calculează conform metodei de determinare cunoscute, gradul de cristalinitate a catenelor poli(etilenice) existente în copolimerii grefați sau în sistemele grefate ($\%C_{PE}$). In ambele cazuri, după cum se observă din Tab.21, această valoare rămîne practic constantă și aproximativ egală cu cea corespunzătoare PE, fiind independentă de %AV.

Aceste rezultate demonstrează că din punct de vedere morfologic, structura poli(etilenei) suport de grefare și cristalinitatea sa, nu sînt modificate prin grefarea AV, concluziile rămînd valabile și în cazul prezenței PAV homopolimer din sistemele grefate. Se confirmă astfel rezultatele obținute prin difracția razelor X la unghiuri mari (Cap.8.3.1.) și prin spectroscopia IR (Cap.8.2.)

Deoarece variația proprietăților termice ale copolimerului grefat, față de cele ale suportului de grefare (PE) nu este importantă, respectiv proprietățile termice (ΔH_{PE} , T_t) ale părții cristaline din copolimerii grefați nu depind de conținutul în catenele grefate amorfe, rezultă că în copolimerii grefați, cu toate că cele două tipuri de catene (catena polietilenei și catenele laterale grefate de PAV) sînt legate chimic, ele se comportă ca și polimeri individuali neapărînd o interacțiune sesizabilă. Această comportare este posibilă doar în cazul în care, frecvența de grefare (numărul mediu de catene laterale grefate pe catena PE) este mică, iar lungimea catenelor grefate este suficient de mare /272/, ceea ce s-a demonstrat prin spectroscopie IR (Cap.8.2.) și prin studiul distribuției maselor moleculare (Cap.8.4.).

În concluzie, prin aplicarea celor trei metode de caracterizare (spectroscopie IR, difracția razelor X și ATD) s-a demonstrat că spre deosebire de copolimerii liniari EVA, unde gradul de cristalinitate scade cu creșterea %AV, la copolimerii grefați acesta rămîne constant, structura morfologică a PE nefiind modificată prin grefare.

8.4. Determinarea distribuției maselor moleculare.

Pentru caracterizarea copolimerilor grefați este necesară și determinarea lungimii catenelor grefate și a frecvenței de grefare (numărul mediu de catene grefate pe o catenă a polimerului suport). Indicații orientative au fost furnizate de metodele utilizate anterior : spectroscopia IR (Cap.8.2.)și ATD (Cap.8.3.2.), dar rezultate mult mai cuprinzătoare pot fi obținute doar prin studiul distribuției maselor moleculare.

În monografia lor, Battaerd și Traeger /3/ alocă un spațiu important solubilității, configurației și structurii copolimerilor grefați, în soluție. De asemenea se insistă asupra semnificației pe care o au măsurătorile efectuate prin viscozimetrie, fracționare, difuzia luminii, osmometrie și ultracentrifugare. Din păcate nici una din lucrările recenzate de acești autori nu tratează vreun

exemplu din domeniul copolimerilor grefați ai poli(olefinelor). Din studiul acestor lucrări se desprinde clar complexitatea pe care o prezintă copolimerii grefați, studiul lor fiind foarte dificil, putînd fi efectuat doar în cazuri particulare, fără a exista o metodologie generalizabilă, rezultatele obținute trebuind să fie privite deseori cu o anumită rezervă.

În prezenta lucrare nu s-a propus efectuarea unui studiu amplu și detaliat, ci s-a urmărit doar determinarea celor doi parametri esențiali : frecvența de grefare și lungimea catenelor grefate. În acest scop, efectuîndu-se o serie de simplificări, s-a utilizat o metodă elaborată pe baza rezultatelor furnizate de vîscozimetrie și cromatografie de gel (GPC) /273/. Bineînțeles că au fost analizați doar copolimerii grefați "puri" obținuți din sistemele grefate după eliminarea PAV homopolimer.

1. Determinări prin cromatografie de gel.

S-a utilizat un cromatograf de gel model Waters 200 prevăzut cu 4 coloane umplute cu styragel cu porozități de 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å. Probele au fost dizolvate la 140°C în 1,2,4, trichlorbenzen (TCB) realizîndu-se o soluție de concentrație 0,25%, care a fost filtrată la cald sub presiune de azot. Din soluția astfel obținută s-au injectat în coloane 2 cm^3 , temperatura de lucru fiind 135°C iar viteza de eluție 1 cc/min . Din cromatogramele de gel înregistrate automat de aparat s-au calculat :

- M_n : masa moleculară medie numerică
- M_v^* : masa moleculară medie vîscozimetrică
- M_w : masa moleculară medie gravimetrică
- $[\eta]_{\text{TCB}}$: vîscozitatea intrinsecă în TCB

Pentru calculul acestor valori s-a utilizat curba de calibrare universală, obținută pe baza etaloanelor de poli(stiren) avînd masa moleculară între 200 și 2.000.000 și constantele Mark-Houwing. La PE au fost folosite constantele existente în literatură : $K = 4,34 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,724$ /274/, iar pentru copolimerii grefați aceste constante au fost determinate experimental : $K = 5,25 \cdot 10^{-4}$ $a = 0,66$.

$$[\eta] = KM^a$$

2. Determinări prin vîscozimetrie.

Au fost efectuate, pentru determinarea vîscozității intrinseci într-un solvent slab, solvent θ - solvent în care PE este greu solubilă. Ca solvent θ s-a utilizat bifenilul (B), determinările fiind efectuate pe un vîscozimetru Ubbelohde, la $123,5^\circ\text{C}$,

calculul vîscozității intrinseci $[\eta]_B$ făcîndu-se cu ajutorul unei singure concentrații (0,4%).

Comportarea soluțiilor de polimer depinde foarte mult de gradul lor de ramificare. În soluție, macromoleculele liniare formează ghemuri datorită cărora, curgerea printr-o capilară este mult mai dificilă decît în cazul polimerilor ramificați, unde prezența ramificațiilor (în special a celor lungi) împiedică formarea ghemurilor. Considerentele anterioare sînt valabile în cazul unui solvent ideal (θ). Dacă pentru măsurătorile vîscozimetrice se utilizează un solvent bun, acesta gonflează puternic atît macromoleculele liniare cît și pe cele ramificate, astfel că la curgerea prin capilară nu apar diferențe mari. Din această cauză, rezultatele vîscozimetrice obținute într-un solvent bun nu pot să deceleze exact diferențele existente între un polimer ramificat și un polimer liniar.

Adoptînd o primă ipoteză simplificatoare, copolimerii grefați pot fi considerați ca polimeri ramificați cu ramificații lungi (catenele laterale grefate), iar PE utilizată ca suport de grefare poate fi considerată ca un polimer ideal. Deoarece o macromoleculă a unui polimer ramificat ocupă în soluție un volum mai mic decît o macromoleculă a unui polimer liniar de aceeași greutate moleculară (prezența ramificațiilor împiedică ghemuirea macromoleculei, deci creșterea volumului ei), într-o soluție a unui polimer, raportul vîscozităților intrinseci ale unei molecule ramificate (GR) și ale unei molecule liniare (PE) cu aceeași greutate moleculară, este egal cu raportul a două volume hidrodinamice.

Din cele expuse anterior rezultă că ramificarea copolimerului grefat poate fi determinată presupunînd că, în cursul reacției de grefare catena PE suport (considerată în mod ideal perfect liniară) nu suferă nici o modificare (reticulare sau scindare), în afara celei produse prin grefarea catenelor laterale.

Pentru aceasta ecuația lui Flory :

$$M \cdot [\eta] = 6 \cdot \phi \cdot (r_0^2)^{\frac{3}{2}} \cdot d^3 \quad /275/$$

se exprimă atît pentru copolimerul grefat (ramificat) cît și pentru PE suport de grefare (liniar), efectuîndu-se apoi raportul dintre cele două expresii. În acest mod se obține:

$$\frac{(r_o^2)_{GR}^3}{(r_o^2)_{PE}^2} = \frac{\frac{M_{GR} \cdot [\eta]_{GR}}{\phi_{GR} \cdot d_{GR}^3}}{\frac{M_{PE} \cdot [\eta]_{PE}}{\phi_{PE} \cdot d_{PE}^3}}$$

r_o - raza de rotație neperturbată

$[\eta]$ - vîscozitatea intrinsecă

M - masa moleculară medie gravimetrică

ϕ - constanta lui Flory

d^3 - factorul de expansiune hidrodinamică

GR, PE - funcție de acești indici mărimile anterioare se referă la copolimerul grefat sau la PE.

Valorile masei moleculare și ale vîscozității intrinseci se obțin din datele furnizate de GPC, determinate într-un solvent bun - TCB. Aceste date, nefiind obținute ca urmare a trecerii soluției de polimer printr-o capilară, se evită erorile ce apar în cazul vîscozimetricii, datorită deformației diferite a macromoleculor liniare și ramificate, în interiorul capilarei.

Factorul de expansiune hidrodinamică (d^3) se calculează după formula : $d^3 = [\eta]_{TCB} / [\eta]_0$ /276/

$[\eta]_{TCB}$ - vîscozitatea intrinsecă determinată într-un solvent bun (TCB) prin GPC.

$[\eta]_0$ - vîscozitatea intrinsecă determinată într-un solvent ideal (solvent θ - B) prin vîscozimetrie.

Anterior s-a arătat că rezultatele măsurătorilor vîscozimetrice efectuate într-un solvent ideal sînt puternic afectate de gradul de ramificare a polimerului dizolvat, această influență fiind practic neglijabilă la determinarea vîscozității intrinseci, într-un solvent bun, prin GPC. De aceea, calculat prin raportul celor două vîscozități, factorul de expansiune hidrodinamică va fi cu atît mai mare cu cît polimerul analizat este mai ramificat, reprezentînd astfel o măsură directă a gradului de ramificare (în cazul unui polimer ideal, perfect liniar $d^3 = 1$).

Constanta lui Flory se calculează din formula :

$$\phi = 2,8 \cdot 10^{23} \cdot (1 - 2,63b + 2,86b^2) \quad /277/$$

unde $b = (2a - 1)$, iar a este exponentul din ecuația Mark-Houwling : 0,724 pentru PE și 0,66 pentru copolimerii grefați.

Efectuînd toate calculele, se obține valoarea corespun-

zătoare raportului pătratelor razelor de rotație neperturbate ale copolimerului grefat și ale PE. Acest raport este legat de parametrul de ramificare $-g-$ prin următoarea relație :

$$\frac{(r_o^2)_R^{\frac{3}{2}}}{(r_o^2)_L^{\frac{3}{2}}} = g^\epsilon \quad ; \quad \epsilon - \text{poate avea următoarele valori: } \frac{1}{2} ; \frac{3}{2} ; \frac{4}{3} \quad /278/$$

Valoarea exponentului ϵ depinde de forma moleculei. Au fost efectuate calcule cu cele trei valori și s-a constatat că o verificare optimă a rezultatelor viscozimetrice se obține prin utilizarea valorii $3/2$. În acest caz relația anterioară devine :

$$g = \frac{(r_o^2)_R}{(r_o^2)_L}$$

permițând calculul parametrului de ramificare.

Deoarece acesta poate fi exprimat pe baza distribuției de tip Zimm-Stockmeyer /279/ :

$$g = \frac{6}{n_w} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2+n_w}{n_w} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \ln \frac{(2+n_w)^{\frac{1}{2}} + n_w^{\frac{1}{2}}}{(2+n_w)^{\frac{1}{2}} - n_w^{\frac{1}{2}}} - 1 \right]$$

efectuând calculele necesare, se obține valoarea mediei gravimetrice a numărului punctelor de ramificare tridimensională $-n_w$. Calculul efectuat permite obținerea mediei gravimetrice, deci sînt luate în considerație masele moleculare gravimetrice, deoarece catenele laterale introduse în macromoleculă prin grefare modifică în mod esențial dimensiunile acesteia, afectînd predominant masa moleculară medie gravimetrică. De asemenea, s-a presupus că grefarea se produce preferențial pe macromoleculele lungi ale PE (determinante pentru valoarea M_w) datorită probabilității mai mari de reacție a acestora cu radicalii liberi formați prin descompunerea inițiatorului. De aceea, n_w poate fi considerat ca mărimea care reflectă în mod optim frecvența de grefare (numărul mediu de catene laterale grefate pe catena PE).

Considerînd deci că grefarea AV se produce în mod predominant pe catenele lungi ale PE, acestea rămînd practic nemodificate (prin scindare sau reticulare) în cursul reacției de grefare, rezultă că diferența între masa moleculară medie gravimetrică a copolimerului grefat (M_{wGR}) și cea a PE (M_{wPE}) poate fi pusă

doar în contul celor n_w catene laterale grefate, astfel că masa moleculară medie a acestora (M_{wL}) se calculează din următoarea formulă :

$$M_{wL} = (M_{wGR} - M_{wPE}) / n_w$$

Cu ajutorul modului de calcul anterior descris au fost analizate mai multe serii de copolimeri grefați obținuți prin utilizarea celor mai diferite condiții de reacție. Rezultatele experimentale sînt cuprinse în Tab. 22, notațiile avînd semnificația indicată în text. Din examinarea acestor rezultate se pot face următoarele observații:

1. Față de PE, masa moleculară medie numerică (M_n) a copolimerilor grefați are practic aceeași valoare, ceea ce demonstrează că în reacția de grefare lungimea catenelor PE suport, rămîne nemodificată (prin scindare sau reticulare).

2. Atît masa moleculară vîscozimetrică (M_v) cît și masa moleculară medie gravimetrică (M_w) cresc pe măsura creșterii %AVgr. din copolimerii grefați. Aceasta demonstrează formarea catenelor laterale grefate.

3. Pentru PE, valoarea factorului de expansiune liniară (α) este mai mare decît 1 (1,42), deci există ramificări dar nu într-o proporție mare. La copolimerii grefați, valorile sînt mult mai mari (2,5 - 5,5) indicînd puternica ramificare produsă de catenele laterale grefate.

4. Valorile mediei gravimetrice a numărului punctelor de ramificație tridimensională (n_w) din copolimerii grefați sînt relativ mici (5 - 15), deci frecvența de grefare este redusă.

5. Masa moleculară medie gravimetrică a catenelor laterale grefate (M_{wL}) din copolimerii grefați are valori de 2.000-15.000 ceea ce demonstrează că prin grefare se obțin catene grefate cu lungime relativ mare, dar mai mică ca cea a PAV homopolimer sau a PE.

O corelare a rezultatelor obținute, cu condițiile de sinteză a copolimerilor grefați analizați este extrem de dificilă, deoarece aceștia au fost obținuți prin eliminarea PAV homopolimer din sistemele grefate rezultate din reacția de grefare a AV pe PE. Dacă se dorește de exemplu urmărirea modului în care concentrația inițiatorului determină frecvența de grefare și lungimea catenelor laterale grefate, ar trebui să se cunoască care este proporția dintre cantitatea de inițiator care a participat la inițierea reacției de grefare (în corelure urmînd a fi considerată doar această can-

TABEL 22

Determinarea distribuției maselor moleculare.

Pr. nr.	Conditii reactie			Determinări GPC			Det. Mărimi calculate							
	T °C	PO	CPE	X %AV	%AV	gr	M _n	M _v	M _w	[η] _{TCEB}	v _{isc.} [η] _B	α ³	n _w	M _{wL}
PE	-	-	-	-	-	-	18.780	48.100	62.100	0,993	0,700	1,42	-	-
148	200	B	0,024	18,1	0,7	-	19.540	61.600	76.430	0,761	0,217	5,18	13,0	2.144
149	200	B	0,067	18,1	1,8	-	18.430	59.280	71.260	0,742	0,248	4,43	11,0	2.064
150	200	B	0,128	18,1	2,9	-	22.820	55.880	64.530	0,713	0,303	3,49	7,5	2.129
151	200	B	0,211	18,1	3,5	-	19.650	61.460	75.450	0,760	0,419	2,67	5,0	5.378
152	200	B	0,631	18,1	4,0	-	19.170	55.630	65.200	0,711	0,363	2,90	5,5	3.025
153	200	C	0,021	18,1	6,5	-	19.010	58.380	69.450	0,734	0,431	8,52	4,5	4.644
154	200	C	0,043	18,1	8,0	-	15.790	48.570	57.170	0,650	0,371	2,62	4,6	1.872
155	200	C	0,085	18,1	8,7	-	21.640	62.960	77.080	0,772	0,387	2,93	6,0	4.753
156	200	C	0,170	18,1	9,0	-	17.340	56.690	69.400	0,720	0,396	2,69	5,0	4.168
157	200	C	0,296	18,1	9,6	-	17.970	63.310	80.760	0,779	0,436	2,62	4,9	6.571
158	200	A	0,022	18,1	8,7	-	21.400	77.570	99.040	0,886	0,372	3,46	8,0	6.310
159	200	A	0,046	18,1	9,8	-	20.760	77.940	103.400	0,889	0,429	3,00	6,5	8.437
160	200	A	0,088	18,1	10,4	-	19.600	90.880	136.400	0,984	0,469	3,01	7,0	12.557
161	200	A	0,176	18,1	10,1	-	20.030	99.400	153.200	1,045	0,495	3,02	7,0	14.809
162	200	A	0,264	18,1	10,1	-	15.150	68.300	87.600	0,814	0,498	2,39	4,3	9.084
86	200	C	0,180	5,9	2,2	-	29.800	100.000	142.100	1,049	0,411	4,54	19,0	4.211
87	200	C	0,200	5,9	3,2	-	25.960	79.500	107.360	0,909	0,403	3,37	11,1	4.077
88	200	C	0,190	11,4	5,0	-	23.330	77.000	109.870	0,882	0,417	3,08	9,5	5.028
89	200	C	0,220	11,4	5,1	-	27.130	82.500	115.170	0,923	0,420	3,18	11,0	4.825
90	200	C	0,190	20,6	8,2	-	25.710	65.100	85.410	0,789	0,433	2,68	6,5	3.586
91	200	C	0,230	20,6	10,2	-	25.720	88.300	117.680	0,965	0,341	4,00	15,2	3.657
92	200	C	0,190	28,0	12,3	-	26.650	92.500	138.850	0,995	0,340	4,35	18,2	4.217
93	200	C	0,270	28,0	13,0	-	20.680	77.900	114.120	0,888	0,322	3,99	13,7	3.797
94	200	C	0,190	36,8	15,0	-	23.020	96.490	148.000	1,023	0,358	3,73	15,2	5.651
95	200	C	0,300	36,8	17,6	-	24.800	108.800	183.000	1,108	0,438	3,61	16,5	7.374

titate) și cea care a participat la inițierea reacției de homopolimerizare, ceea ce este foarte greu de determinat.

Totuși examinând valorile n_w și M_{WL} funcție de condițiile de reacție utilizate, se observă că prin folosirea inițiatorilor A și C, frecvența de grefare și lungimea catenelor grefate au valori mult mai mari decât cele corespunzătoare inițiatorului B. Se confirmă astfel rezultatele obținute la sinteza copolimerilor grefați, unde s-a arătat că randamentele mai mari de grefare obținute cu inițiatorii A și C se datoresc capacității mărite a acestora de a extrage atomi de H din catena PE, creind astfel macroradicalii pe care se grefează AV.

În concluzie, utilizând o serie de ipoteze simplificatoare, studiul efectuat a permis determinarea frecvenței de grefare și a lungimii catenelor grefate, stabilindu-se că în cursul reacției de grefare lungimea catenei PE rămâne nemodificată. Pe catena PE se grefează un număr relativ redus de catene laterale, avînd însă o lungime relativ mare, în special în cazul utilizării inițiatorilor A și C.

8.5. Determinarea stabilității termice.

Produsele reacției de grefare a AV pe PE sînt utilizate în diferite domenii, pentru obținerea diverselor repere, acestea fiind realizate prin tehnologiile uzuale de prelucrare a poli(olefinelor) : malaxare, injecție, extrudere. În aceste tehnologii polimerul este topit la o temperatură de 130-300°C funcție de tipul prelucrării și al reperului prelucrat. De aceea, stabilitatea termică este o caracteristică foarte importantă a produselor sintetizate, deoarece precizează domeniul de temperatură în care acestea pot fi prelucrate, fără riscul apariției unei descompuneri.

Pentru determinarea stabilității termice s-a utilizat metoda analizei termogravimetrice (ATG) și cea a pirolizei cromatografice (PC) /280/. Aceste metode au fost rareori utilizate pentru caracterizarea copolimerilor grefați ai poli(olefinelor) /251/.

8.5.1. Analiza termogravimetrică.

Pentru a obține un tablou cât mai complet asupra proceselor de descompunere termică au fost analizate următoarele serii de probe :

- homopolimerii : PE, PAV ;

- copolimeri liniari EVA : 14-40% AVcop.
- compounduri PE-PAV : 5-25% AVhom.
- copolimeri grefați : 2,1-17,6% AVgr.
- sisteme grefate : 4,3-31,8% AVpol.

S-a utilizat o termobalanță Mettler 810 prevăzută cu un termocuplu Pt-PtRh (10%). Pentru a se asigura o precizie cât mai mare, s-a luat în lucru cantitatea maximă posibilă de probă : cca 100 mg. Inițial s-a urmărit descompunerea probelor în mediu inert, astfel că ea s-a efectuat în curent de azot (8 litri/oră).

În primă instanță s-a urmărit variația pierderilor în greutate funcție de temperatură (pînă la 450°C). În Fig.41-44 sînt reprezentate termogramele dinamice obținute. Descompunerea tuturor probelor a fost efectuată la o viteză constantă de încălzire, alegîndu-se o valoare mică (4°C/min.), pentru a putea urmări cât mai exact procesul de descompunere.

În toate probele analizate (copolimeri liniari, compounduri, copolimeri grefați, sisteme grefate), indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat), existînd atît catenele hidrocarbonate (caracteristice PE) cît și grupele acetoxi (caracteristice PAV) este evident că în primă instanță se va examina termostabilitatea celor doi homopolimeri. Urmărind în Fig. 41 termogramele dinamice ale acestora se constată următoarele :

La PE pînă la 400°C viteza de descompunere este foarte mică și constantă, peste această valoare viteza crescînd brusc, pierderile în greutate fiind din ce în ce mai mari. La PAV începînd de la 275°C se constată o descompunere rapidă, cu viteză mare, care se produce pînă la 350°C, temperatură la care termograma prezintă un punct de inflexiune, astfel că în intervalul următor de temperatură (350-400°C) pierderile sînt foarte mici, viteza de descompunere neglijabilă, termograma prezentînd un palier. Peste 400°C viteza de descompunere crește din nou.

Examinînd termogramele dinamice ale copolimerilor liniari (Fig.41), compoundurilor (Fig.42), copolimerilor grefați (Fig.43) și sistemelor grefate (Fig.44), avînd diferite %AV, se observă că ele au în principiu o alură asemănătoare cu cea a PAV.

Deși descompunerea începe la cca 250°C, pierderi în greutate sesizabile apar de abia la 275°C, dar pînă la 300°C ele sînt relativ mici. În intervalul 300-350°C descompunerea se accentuează, astfel că pierderile în greutate cresc brusc fiind cu atît mai mari cu cît %AV este mai mare. Ca și la PAV, la 350°C apare un punct de

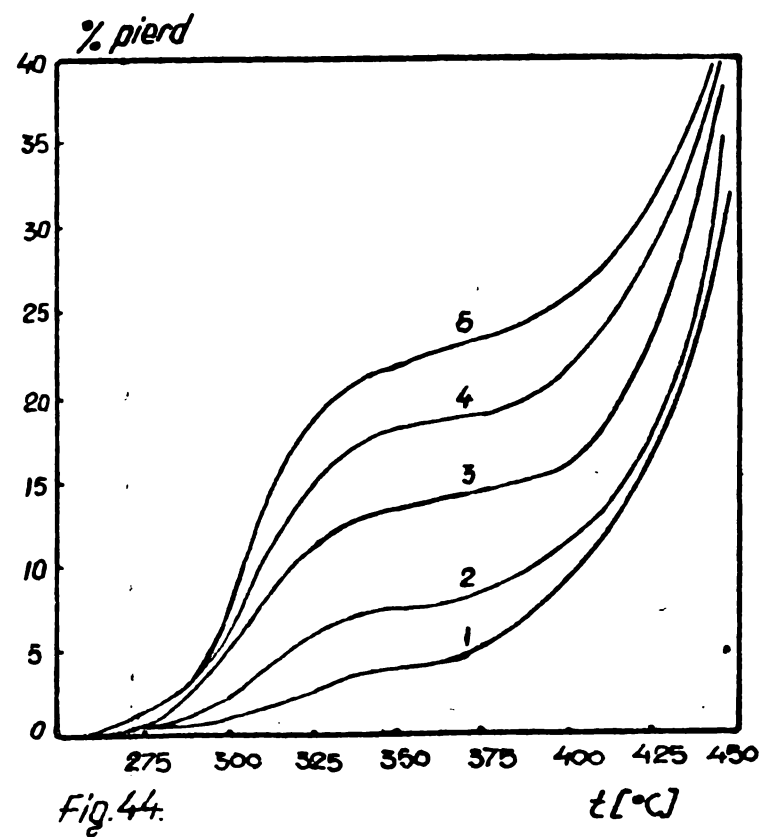
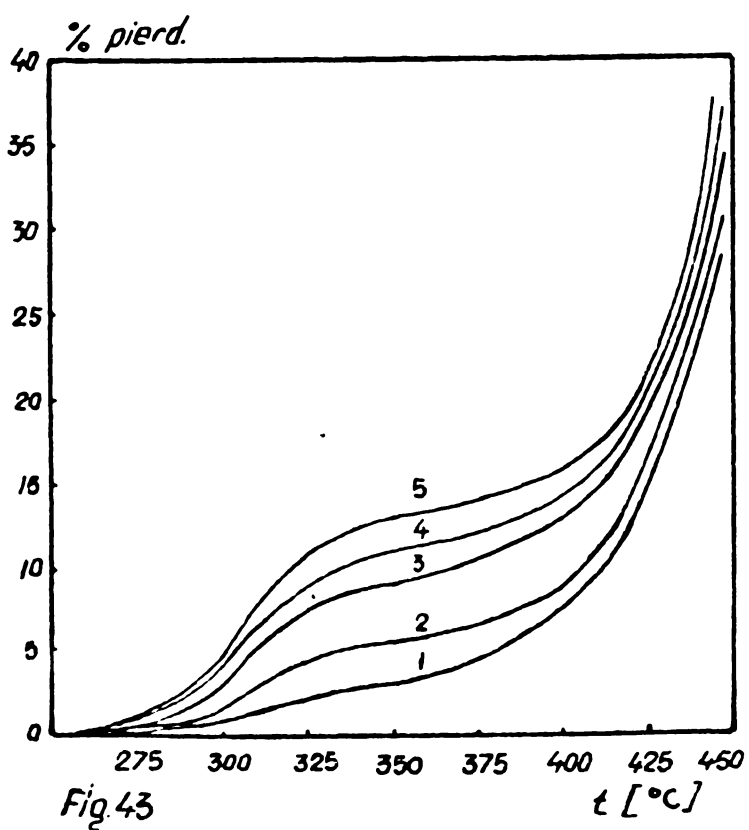
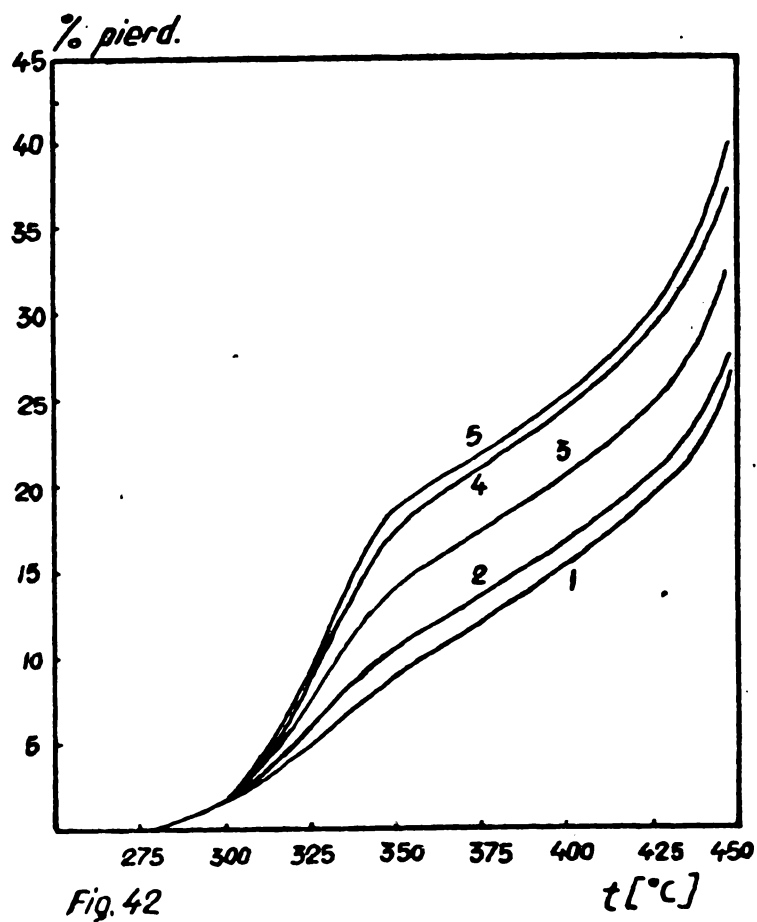
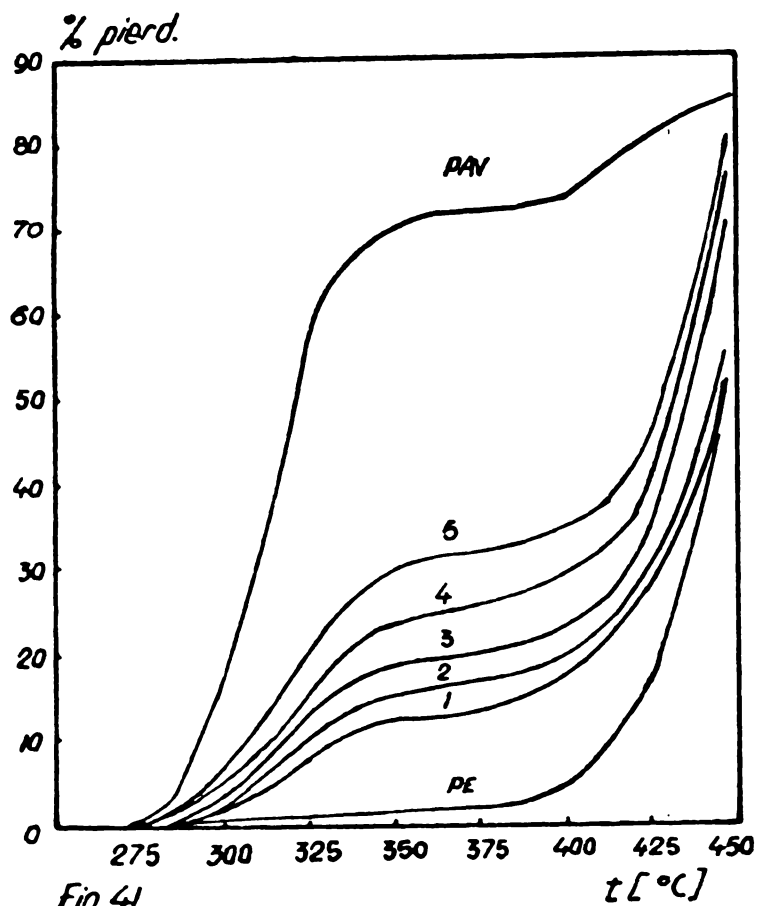


Fig. 41-44-Termogramele dinamice (N_2 , $4^\circ C/min.$)

Fig. 41-Cop.PVA :1- 14%, 2- 19%, 3- 25%, 4- 32%, 5- 40% AVcop.

Fig. 42-Comp.PE-PAV :1- 5%, 2- 10%, 3- 15%, 4- 20%, 5- 25% AVhom.

Fig. 43-Cop.grefați :1-2,1%, 2-5,0%, 3-8,3%, 4- 13%, 5-17,6% AVgr.

Fig. 44-Sist.grefate:1-4,3%, 2-9,8%, 3- 19%, 4-23,8%, 5-31,8% AVpol.

inflexiune astfel că în intervalul următor pînă la 400°C pierderile în greutate sînt mici, termogramele prezentînd un palier. Urmărind în continuare variația pierderilor în greutate se constată că peste 400°C ele cresc brusc, probele îndreptîndu-se spre descompunere totală. Fenomenele menționate anterior pot fi urmărite observînd alura curbei DTG (variația vitezei de descompunere funcție de temperatură). Pentru toate probele testate, viteza de descompunere crește de la 275°C la 300°C unde atinge o valoare maximă, scăzînd ulterior și devenind nulă la 350°C. În Fig.45 se exemplifică această comportare pentru un copolimer grefat avînd 17,6% AVgr.

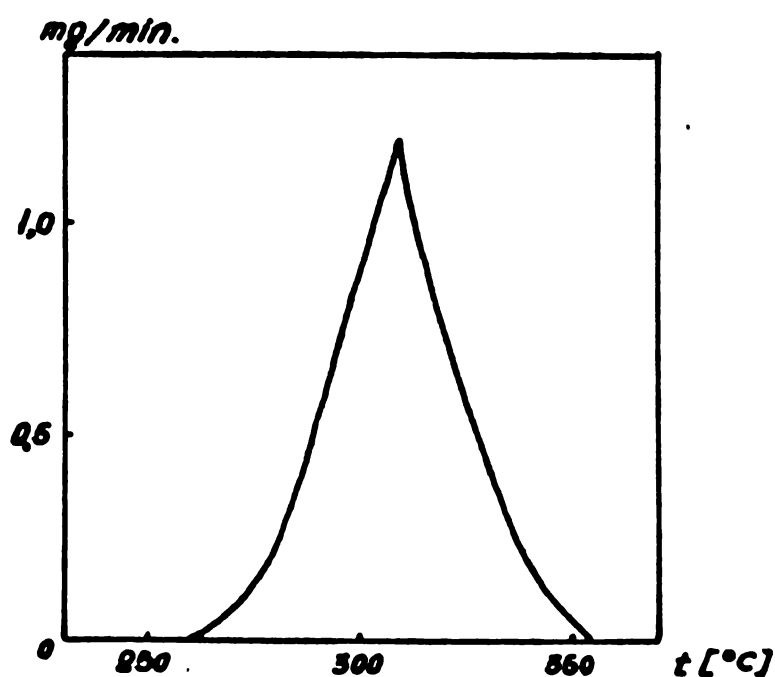


Fig.45.- Curba DTG a unui copolimer grefat (17,6% AVgr.)

Din examinarea termogramele dinamice (și a curbelor DTG) se constată că acestea posedă două regiuni distincte : între 275°C și 350°C (caracteristică PAV) și peste 400°C (caracteristică PE). Într-adevăr, în literatură se arată că stabilitatea termică a unui copolimer este intermediară stabilității termice a homopolimerilor corespunzători și modifică într-un mod regulat, funcție de compoziția copolimerului [281].

Se constată că în intervalul 275-350°C pierderile în greutate sînt cauzate de scindarea grupelor acetoxi și formarea acidului acetic care se degajă rapid și cantitativ. În intervalul 350-400°C, scindarea grupelor acetoxi este practic terminată iar degradarea catenei hidrocarbonate încă nu a început, acest fenomen apărînd de abia peste 400°C, unde viteza de descompunere crește din nou datorită ruperii legăturilor C-C. Aceste date au fost sprijinite de rezultatele furnizate de metoda pirolizei cromatografice (Cap.

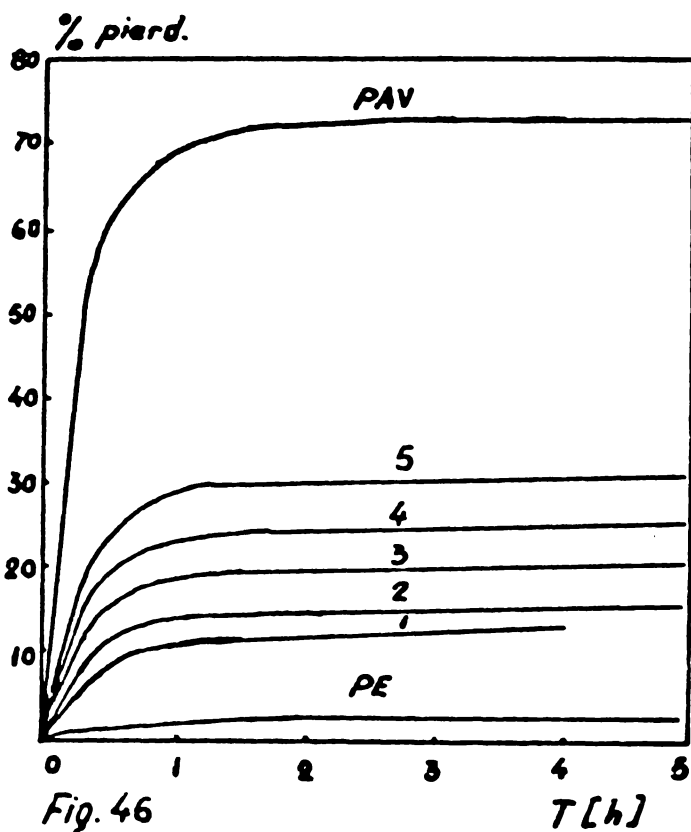


Fig. 46

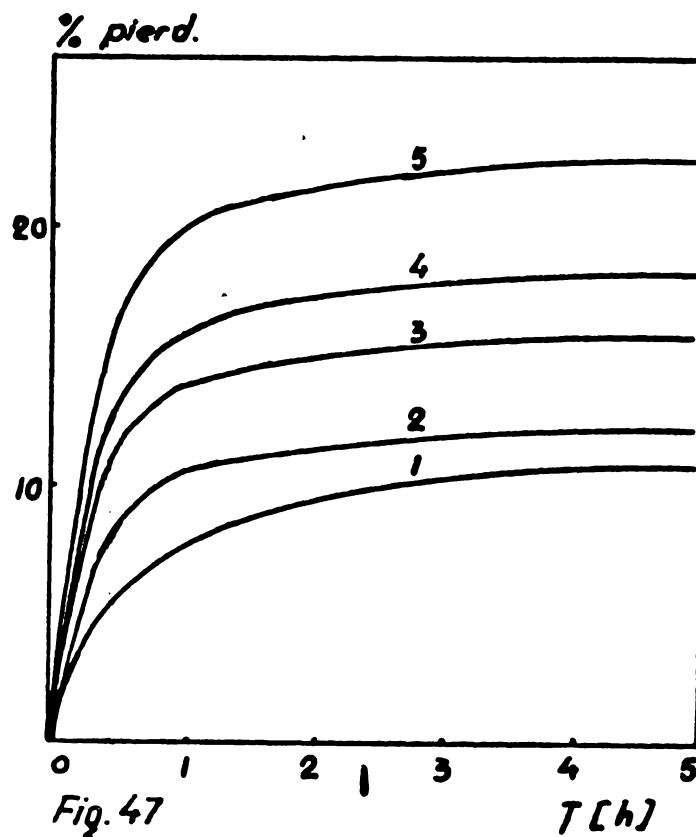


Fig. 47

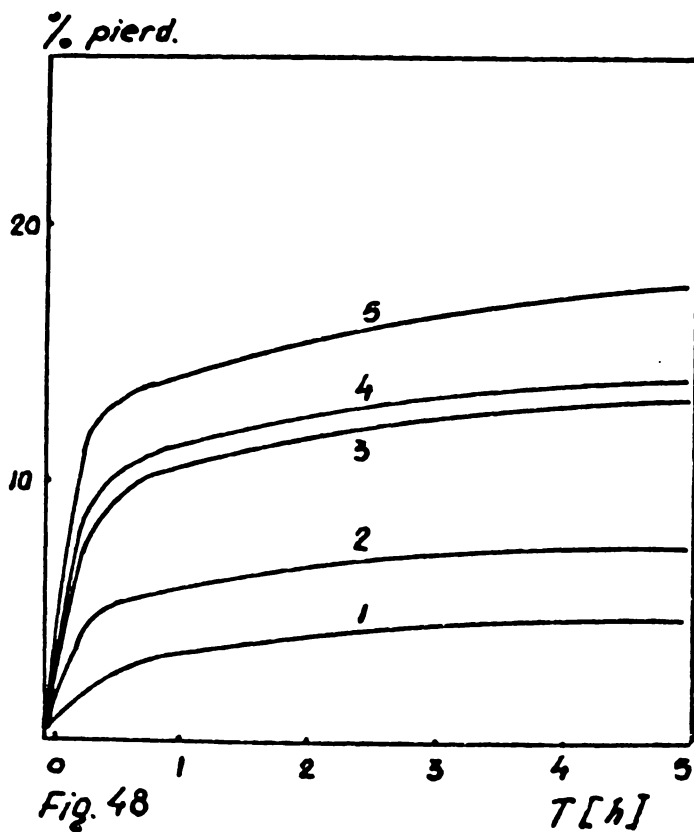


Fig. 48

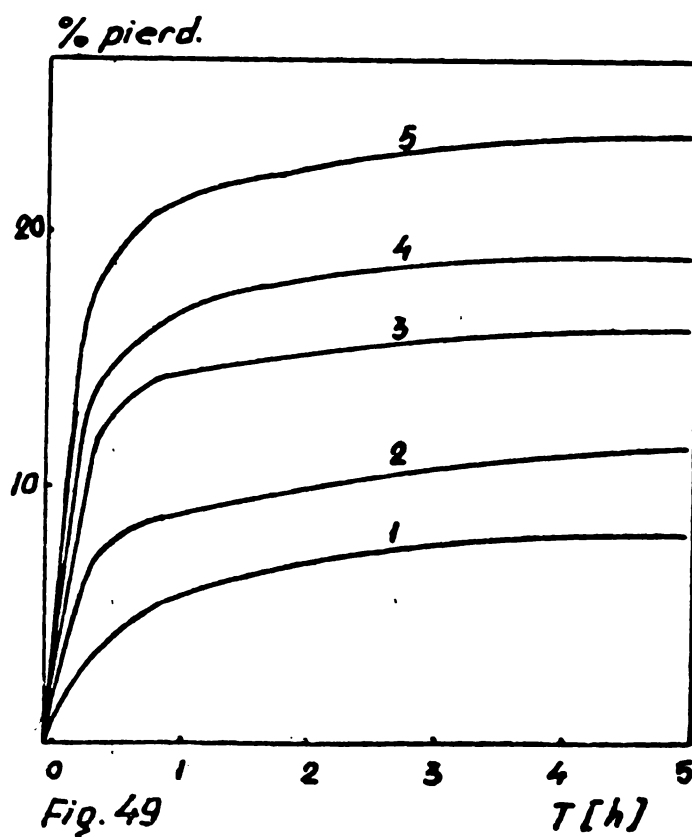


Fig. 49

Fig. 46-49.- Termogramele izoterme (N_2 , $300^\circ C$).

Fig. 46-Cop. EVA : 1- 14%, 2- 19%, 3- 25%, 4- 32%, 5- 40% ΔV_{cop} .
 Fig. 47-Cop. PE-PAV : 1- 5%, 2- 10%, 3- 15%, 4- 20%, 5- 25% ΔV_{hom} .
 Fig. 48-Cop. grefuti : 1- 3,1%, 2- 5,0%, 3- 8,3%, 4- 13,0%, 5- 17,6% ΔV_{gr} .
 Fig. 49-sint. grefute : 1- 4,5%, 2- 9,8%, 3- 19%, 4- 25,8%, 5- 31,8% ΔV_{pol} .

8.5.2.). Pentru prezentul studiu este interesant doar primul interval (275-350°C) caracteristic descompunerii AV legat în macromoleculă.

Deoarece curbele DTG au demonstrat că la scindarea grupelor acetoxi viteza de descompunere maximă se situează în jurul valorii de 300°C, s-a urmărit variația pierderilor în greutate (la această temperatură constantă) funcție de timp (până la 5 h). Pentru atingerea cât mai rapidă a temperaturii constante de 300°C, încălzirea probei s-a efectuat cu o viteză mare (15°C/min.). În Fig.46-49 sînt prezentate termogramele izoterme astfel obținute.

Din examinarea lor se constată că pentru toate probele, pierderile în greutate la temperatură constantă, cresc funcție de timpul de descompunere, dar în primul interval de o oră se produce practic întreaga pierdere în greutate iar în restul intervalului de timp pierderile sînt neglijabile. Pierderile în greutate sînt cu atît mai mari cu cît %AV din probă este mai mare.

Rezultatele prezentate anterior au demonstrat că în intervalul 275-350°C pierderile în greutate sînt produse de scindarea grupelor acetoxi și eliminarea acidului acetic format în urma acestei descompuneri. Din această cauză este evident că ele sînt direct proporționale cu %AV.

Din termogramele dinamice s-a constatat că la 350°C scindarea grupelor acetoxi este practic totală (punctul de inflexiune urmat de polier). Aceeași concluzie este valabilă și la termogramele izoterme (după o oră la 300°C). De aceea s-a reprezentat variația pierderilor în greutate obținute din termogramele dinamice (la 350°C) și din termogramele izoterme (la 1 h) funcție de %AV. În Fig. 50-51 se constată pentru ambele variante o dependență perfect liniară între valoarea pierderilor în greutate și %AV. Această dependență este valabilă pe întreg domeniul de concentrații în AV (0-100%) indiferent de modul în care acesta se află legat în macromoleculă, deci pentru toate probele analizate.

Rezultatele anterioare permit elaborarea unei metode de calcul a %AV, pe baza pierderilor în greutate determinate prin ATG. /282/.

În literatură se arată că pentru copolimerii EVA o aproximare a %AV ar putea fi făcută din termograma dinamică, pe baza pierderii în greutate corespunzătoare temperaturii de 390°C la care se află punctul de inflexiune, precizîndu-se că rezultate mai exacte pot fi obținute din termograma izotermă efectuată la această temperatură /281/. Pentru copolimerii acetatului de vinil cu eti-

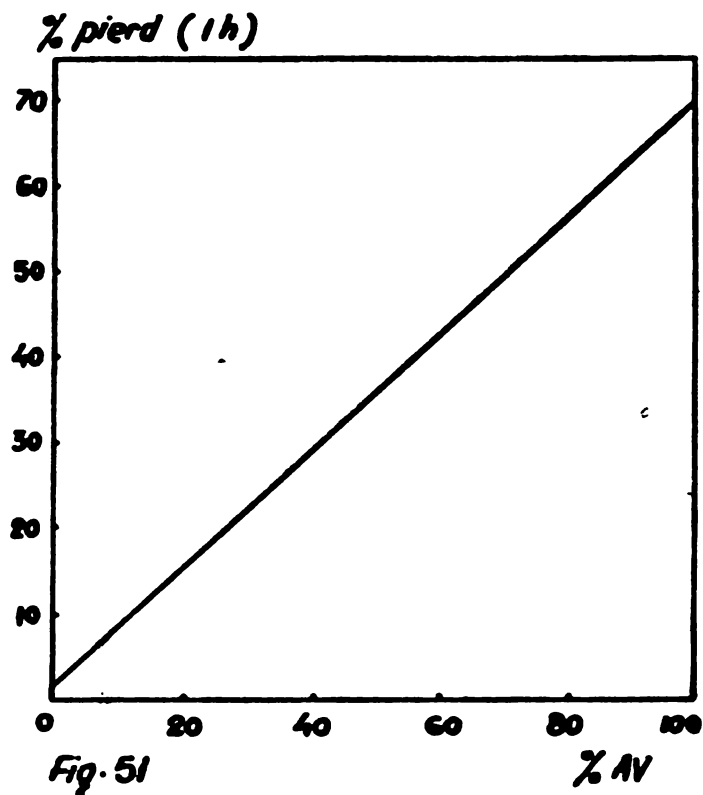
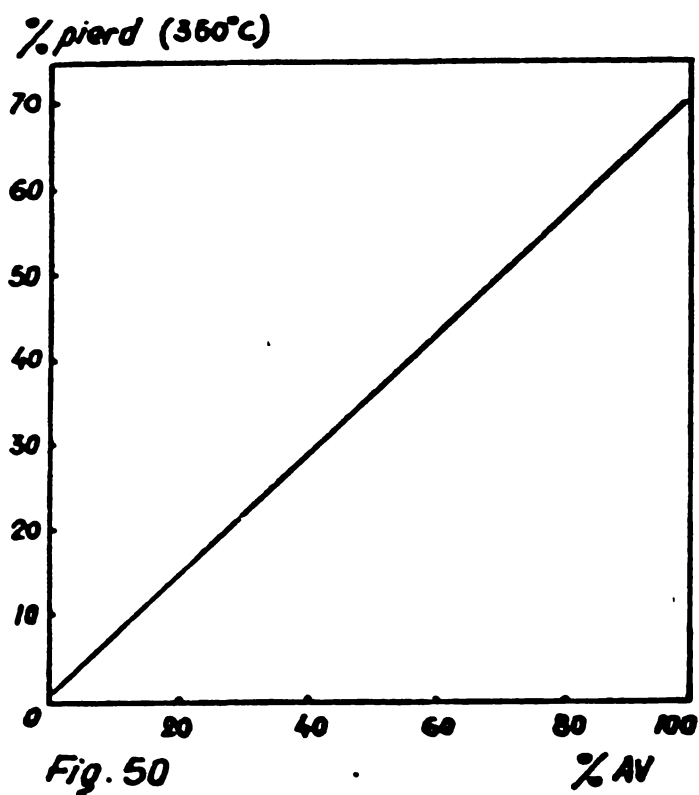


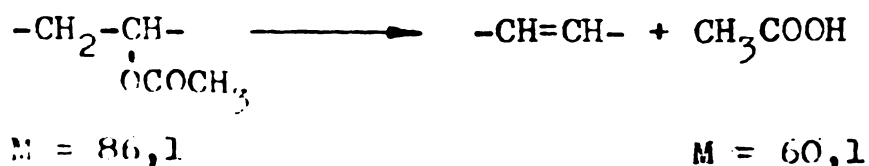
Fig.50-51.- Variația pierderilor în greutate funcție de %AV.

Fig.50.- Pierderi în greutate din termograma dinamică (N₂, 4°C/min.) la 350°C.

Fig.51.- Pierderi în greutate din termograma izotermă (N₂, 300°C) după o oră.

lena (70%AV) se indică efectuarea termogramei izoterme la 270°C timp de 20 ore /283/.

Pentru determinarea %AV, prezenta lucrare se bazează pe diferențele mari ce există între termostabilitatea grupelor acetoxi și cea a catenei hidrocarbonate, alegându-se o temperatură la care grupele acetoxi se descompun cu viteză mare, în timp ce catenele hidrocarbonate se descompun cu o viteză constantă și practic neglijabilă. După cum s-a arătat anterior, acest deziderat este realizat în intervalul 275-350°C, în care grupele acetoxi se scindează eliminând acidul acetic. Presupunând că trecerea grupelor acetoxi în acid acetic este cantitativă se poate considera următoarea ecuație stoichiometrică pe baza căreia, din pierderea în greutate a probei supusă descompunerii termice în anumite condiții, să se calculeze %AV.



TABEL 23

Determinarea %AV prin metoda ATG.

	%AV sapon.	%P ₁	%AV din TG dinamice	%P	%AV Abate-re	%P ₂	%AV din TG izoterme	%P	%AV Abate-re
1. Homopolimeri									
PE	0	1,1	-	-	-	1,8	-	-	-
P _{AV}	99,9	70,1	69,0	99,0	0,9	69,3	67,5	99,5	0,4
2. Copolimeri linieri EVA									
Evaflex 420	14,0	12,3	11,2	16,0	2,0	10,7	8,9	12,8	1,2
"- 310	19,0	15,4	14,3	20,5	1,5	14,1	12,3	17,4	1,4
"- 150	25,0	18,9	17,8	25,5	0,5	18,6	16,8	24,1	0,9
"- 4C	32,0	23,4	22,3	32,0	0,0	23,3	21,5	30,8	1,2
	40,0	30,4	29,3	42,0	2,0	29,0	27,2	39,0	1,0
3. Compounduri PE-PAV									
Proba C1	5,0	9,3	8,2	11,8	6,8	7,7	5,9	8,4	3,4
Proba C2	10,0	10,8	9,7	13,9	3,9	10,6	8,8	12,6	2,6
"- C3	15,0	14,4	13,3	19,1	4,1	13,9	12,1	17,3	2,3
"- C4	20,0	17,9	16,8	24,1	4,1	16,0	14,2	20,3	0,3
"- C5	25,0	18,8	17,7	25,4	0,4	20,2	18,4	26,3	1,3
4. Copolimeri grefați									
Proba E 86	2,1	3,0	1,9	2,7	0,6	3,1	1,3	1,9	0,2
"- E 88	5,0	5,5	4,4	6,3	1,3	6,1	4,3	6,1	1,1
"- E 91	10,2	9,6	8,5	12,2	2,0	10,7	8,9	12,7	2,5
"- E 93	13,0	10,8	9,7	13,9	0,9	11,4	9,6	13,7	0,7
"- E 95	17,6	12,9	11,8	16,9	0,7	14,4	12,6	18,0	0,4
5. Sisteme grefate									
Proba 86	4,3	3,9	2,8	4,0	0,3	5,8	4,0	5,7	1,4
"- 88	9,8	7,5	6,4	9,2	0,6	8,8	7,0	10,0	0,2
"- 90	17,8	13,7	12,6	18,0	0,2	15,1	13,3	19,0	1,2
"- 91	19,0	13,6	12,5	17,9	1,1	14,5	12,7	18,2	0,8
"- 93	23,8	17,8	16,7	24,0	0,2	16,9	15,1	21,6	2,2

$$\%AV_{ATG} = \%P \cdot \frac{86,1}{60,1} = \%P \cdot 1,433 \quad ; \quad \begin{array}{l} \%P = \%P_1 - 1,1\% \\ \%P = \%P_2 - 1,8\% \end{array}$$

$\%AV_{ATG}$ - conținutul în AV al probei, determinat prin ATG.

$\%P$ - pierderea în greutate luată în calcul.

$\%P_1$ - pierderea în greutate determinată din termograma dinamică (N_2 , $4^\circ C/min$) pentru temperatura de $350^\circ C$.

$\%P_2$ - pierderea în greutate determinată din termograma izotermă (N_2 , $300^\circ C$) după 1 oră.

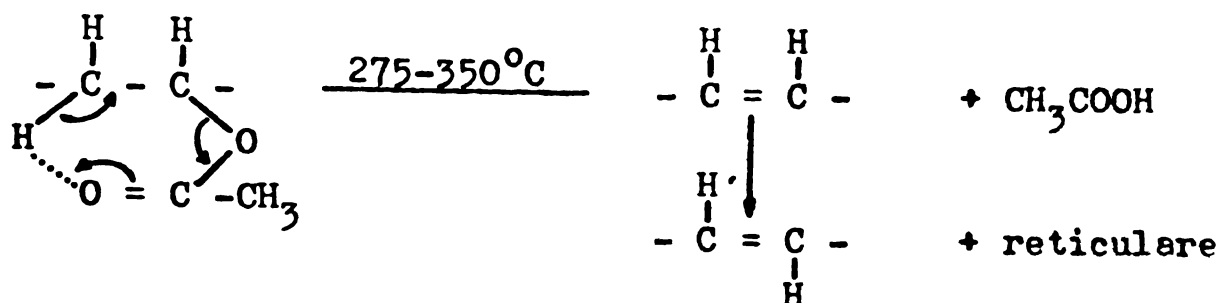
Pentru a putea aplica formula anterioară de calcul a $\%AV$, este necesară stabilirea condițiilor de descompunere termică care să asigure scindarea totală a grupelor acetoxi și degajarea rapidă și cantitativă a acidului acetic format. Din alura termograme-
lor se observă că la descompunerea dinamică acest lucru este reali-
zat la temperatura de $350^\circ C$ iar la descompunerea izotermă după 1 h
la $300^\circ C$. Prin urmare valoarea pierderii în greutate ($\%P$) pe baza
căreia se calculează $\%AV$ se obține fie din termograma dinamică ($\%P_1$)
fie din cea izotermă ($\%P_2$). Deoarece în ambele cazuri intervine și
o foarte ușoară descompunere a catenei hidrocarbonate, din valorile
respective se scade pierderea în greutate determinată la PE în ace-
leași condiții (1,1% respectiv 1,8%), diferența obținută ($\%P$) repre-
zentând doar pierderea în greutate datorită scindării grupelor aceto-
xi, această valoare fiind introdusă în formula de calcul a $\%AV$.

Examinând în Tab.23 valorile $\%AV$ calculate în acest mod,
se constată o corespondență satisfăcătoare cu valorile determinate
prin metoda saponificării. Diferențe mai mari apar doar în cazul com-
poundurilor, datorită incompatibilității celor doi homopolimeri, fe-
nomen ce nu permite obținerea unor probe omogene. Diferențele sînt
mici pentru copolimerii liniari și copolimerii grefați, unde grupe-
le acetoxi au asigurată o distribuție regulată (în catena liniară a
copolimerilor EVA sau în catenele laterale grefate pe catena PE).
Rezultatele din Tab.23 demonstrează că indiferent de modul în care
este legat AV în macromoleculă, descompunerea termică se produce prin
scindarea grupelor acetoxi și degajarea cantitativă a acidului acetic
format, acest proces fiind încheiat la temperatura de $350^\circ C$.

Metoda anterior elaborată pentru determinarea $\%AV$ prin
ATG, a furnizat rezultate bune și destul de precise prezentînd o
serie de avantaje : timp de analiză redus - cca 2 ore ; cantitate
mică de probă luată în lucru - cca 100 mg ; calcule simple ; univer-
sabilitate în aplicare.

Rezultatele obținute permit propunerea următorului me -

canism de descompunere termică a copolimerilor grefați :



Piroliza cromatografică a demonstrat că la 300°C principalul produs de descompunere este acidul acetic. Descompunerea grupelor acetoxi este favorizată de tendința acestora de a forma, prin intermediul unei legături de H, cu grupa metilenică activă, un inel tranzitoriu de 6 atomi, care se descompune termic eliminând acidul acetic.

O dovadă suplimentară în sprijinul acestei ipoteze s-a obținut analizând termostabilitatea unui copolimer grefat, în care grupele acetoxi au fost înlocuite complet (prin saponificare, conform metodei descrise în Cap.8.1.2.) cu grupe OH. În Fig.52-53 este prezentată termograma dinamică și cea izotermă a unui copolimer grefat cu 14% AVgr. și a copolimerului grefat saponificat, pentru ambii copolimeri termogramele fiind obținute în aceleași condiții.

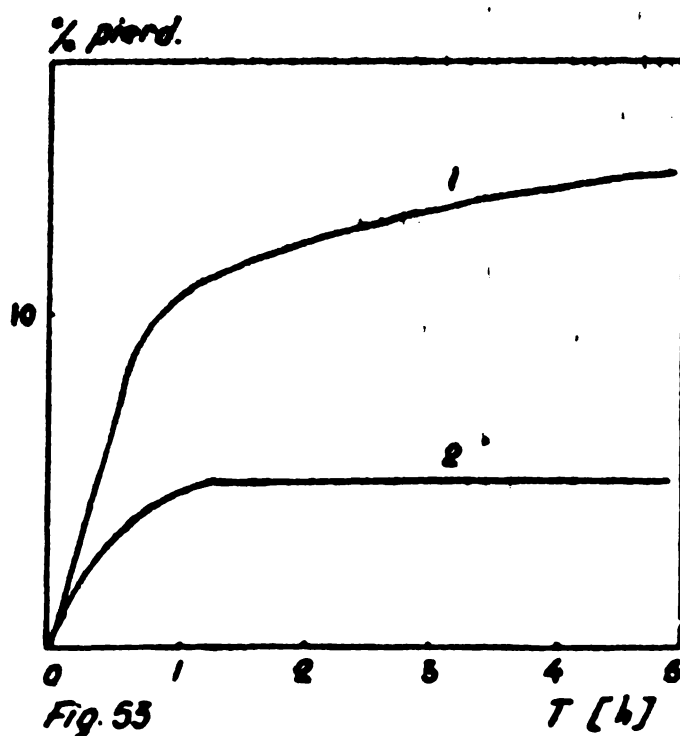
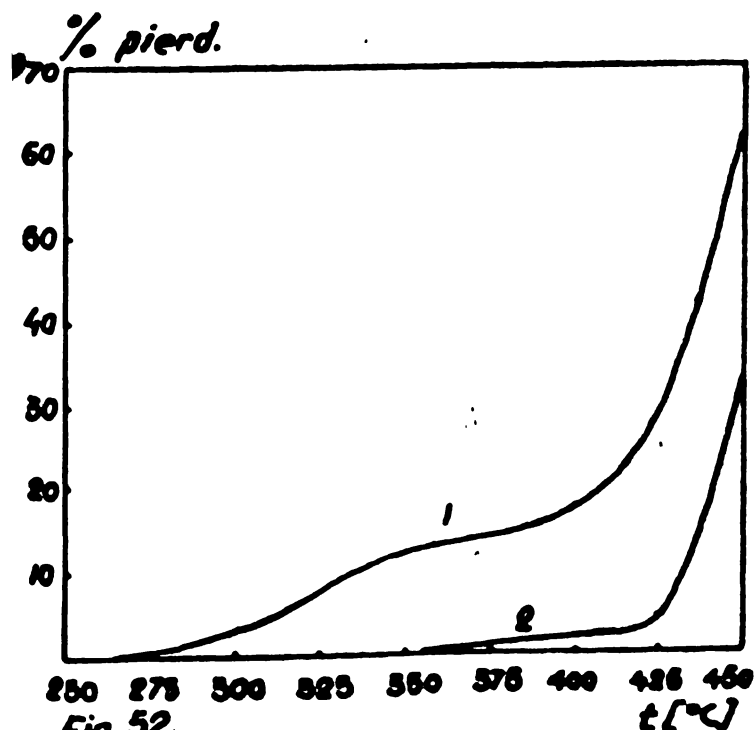


Fig.52-53.- Termogramele unui copolimer grefat cu 14%AVgr.(1) și ale copolimerului grefat saponificat (2)

Fig.52.- Termogramele dinamice (N₂, 4°C/min)
 Fig.53.- Termogramele izoterme (N₂, 300°C)

Din termogramele dinamice (Fig.52) se observă că descompunerea copolimerului grefat saponificat începe de abia la 350°C , cu o viteză de descompunere foarte mică care crește sesizabil de abia după 425°C . Din termogramele izoterme (Fig.53) efectuate la 300°C , deci la temperatura la care viteza de descompunere a grupelor acetoxi este maximă, se constată pierderile în greutate mult mai fe-duse ale copolimerului grefat saponificat.

Aceste termograme demonstrează că deși pentru ambii copolimeri grefați descompunerea termică se produce prin ruperea legăturii C-O, scindarea acesteia este mult mai rapidă și se produce la o temperatură mai scăzută în grupele acetoxi față de grupele OH. Această comportare poate fi explicată prin efectul inductiv -I (atrăgător de electroni), mult mai puternic la grupa acetoxi decât la grupa OH. Acest efect inductiv favorizează formarea inelului tranzitoriu de 6 atomi și descompunerea sa ulterioară prin eliminarea acidului acetic.

Dublele legături formate în catena hidrocarbonată au inițial configurația "cis" (datorită mecanismului de eliminare a acidului acetic prin intermediul inelului tranzitoriu), dar trec ulterior în configurația "trans", aceasta fiind forma finală la sfârșitul procesului de descompunere. Pentru a demonstra aceasta, s-a înregistrat spectrul IR al unui copolimer grefat (17,6%AVgr., film 0,1 mm) înainte și după menținerea acestuia într-o etuvă, sub azot, la 300°C , timp de 1, 3 și 5 ore. Pe măsura creșterii timpului de degradare termică se constată micșorarea intensității benzilor de absorbție caracteristice grupei acetoxi ($3455, 1736, 1370, 1240, 1020, 793\text{ cm}^{-1}$) datorită scindării acesteia. Concomitent apare banda de la 964 cm^{-1} , atribuită dublei legături C=C-H din afara planului având configurația "trans", intensitatea ei mărin-du-se cu creșterea timpului de degradare termică. La sfârșitul perioadei de descompunere scindarea grupelor acetoxi este totală, benzile ei caracteristice nemaifiind prezente în spectrul IR, în care se gă-sește doar banda caracteristică dublei legături.

Existența dublelor legături favorizează apariția în continuare a unui proces de reticulare. După terminarea descompunerii termice (azot, 300°C , 5 ore) copolimerul grefat nu a mai putut fi dizolvat în solvenții săi caracteristici (benzen, toluen, xileni), ceea ce demonstrează producerea reticulării.

Datele de literatură menționează pentru PAV și copolimerii liniari EVA un mecanism similar /283-287/. De altfel determinările efectuate anterior pentru copolimerii grefați au fost repeta-

te în aceleași condiții și pentru PAV, compounduri PE-PAV, copolimeri EVA, sisteme grefate, concluziile fiind aceleași. Aceasta demonstrează că indiferent de modul în care se află legat în macromoleculă AV, mecanismul de descompunere este același implicând scindarea grupei acetoxi prin ruperea legăturii C-O.

În final trebuie menționat că deoarece studiul anterior a fost efectuat urmărind degradarea termică a produselor, în absența oxigenului (curent de azot) s-au studiat doar reacțiile de descompunere termică. Efectuând degradarea termică în prezența oxigenului (degradare termooxidativă), pe lângă aceste reacții apar și reacții de oxidare termică care pot fi studiate descompunând probele în aer static, curent de aer sau oxigen.

Pentru o serie de probe testate anterior au fost efectuate termogramele dinamice în aer static (în aceleași condiții cu cele utilizate la termogramele efectuate în azot), reproducându-se astfel solicitările termooxidative la care sînt supuși polimerii în utilajele de prelucrare. S-a constatat că alura acestor termograme este identică cu cea a celor efectuate în azot, pierderile în greutate la aceeași temperatură avînd aproximativ aceeași valoare în ambele cazuri (în limita erorilor experimentale), în special în intervalul de temperatură caracteristic scindării grupelor acetoxi (250-350°C).

Această constatare este foarte importantă deoarece înseamnă că rezultatele obținute prin studiul descompunerii în mediu inert descriu suficient de bine comportarea sistemelor grefate (din punct de vedere al termostabilității) față de condițiile concrete la care sînt supuse în utilajele de prelucrare. De altfel, aceste rezultate au fost verificate în practică, studiindu-se termostabilitatea lor în timpul prelucrării prin injecție (Cap.9.3. și Cap.10.3.).

În final se enumeră concluziile principale care se pot elabora pe baza rezultatelor obținute:

1. S-a determinat stabilitatea termică a produselor reacției de grefare a AV pe PE (sisteme grefate și copolimeri grefați), comparînd-o cu cea a homopolimerilor (PE, PAV), copolimerilor liniari EVA și compoundurilor PE-PAV.

2. S-a stabilit că indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat) descompunerea termică se produce în două etape distincte : prima între 275-350°C (cu viteză maximă la cca 300°C) datorită scindării grupelor acetoxi, iar cea de a doua peste 400°C datorită scindării

catenelor hidrocarbonate.

3. Cu ajutorul altor metode (piroliză cromatografică, spectroscopie IR) s-a propus și demonstrat un mecanism al reacțiilor de descompunere termică. Prin scindarea grupelor acetoxi, datorită ruperii legăturii C-O se formează acidul acetic care se degajă rapid și cantitativ, iar în catena hidrocarbonată apar dublele legături având configurația "trans", care favorizează apariția ulterioară a unui proces de reticulare.

4. S-a stabilit o metodă universală de determinare a %AV (indiferent de modul în care este legat în macromoleculă) pe baza pierderilor în greutate obținute din termogramele dinamice sau izoterme.

8.5.2. Piroliza cromatografică.

Pentru a susține și completa rezultatele obținute prin ATG s-a utilizat metoda pirolizei cromatografice. Determinările s-au efectuat cu un pirolizor Carlo Erba (pentru realizarea în condiții controlate a descompunerii termice) cuplat cu un cromatograf de gaz Carlo Erba tip GT 200 (pentru analiza produselor volatile rezultate din descompunerea termică).

Pirolizorul este prevăzut cu un filament (10 spire din CrNi) prin care circulă un anumit timp un curent electric a cărui intensitate poate fi variată. Prin intermediul timpului de trecere și a intensității curentului electric, se poate regla temperatura și durata procesului de piroliză. Proba de analizat se introduce în interiorul filamentului, cantitatea luată în lucru fiind de cca 2-3mg.

Cromatograful este prevăzut cu o coloană (2,5 m lungime și 4 mm diametrul interior) cu umplutură Silicone 550 15% depusă pe Chromosorb W (60-80 mesh) și cu un detector cu flacără de ionizare (FID). Gazul purtător pentru produsele descompunerii termice este azotul (30 ml/min). Temperatura la coloană-regim programat 100-180°C, cu o viteză de încălzire de 5°C/minut, timpul inițial 2 minute, timpul final 15 minute. În aceste condiții se realizează o bună separare a produselor descompunerii termice.

Datele furnizate de ATG au demonstrat că între 275-350°C descompunerea se produce prin scindarea grupelor acetoxi, viteza maximă de descompunere situându-se la cca 300°C, o scindare a catenei hidrocarbonate intervenind de abia peste 400°C. De aceea, s-a efectuat piroliza la temperatura de 300°C și de 400°C, timpul

de piroliză în ambele cazuri fiind de 10 sec. În Fig.54-55 sînt redată cromatogramele produselor de descompunere obținute prin piroliza unui copolimer grefat (17,6%AVgr.) la 300°C și 400°C.

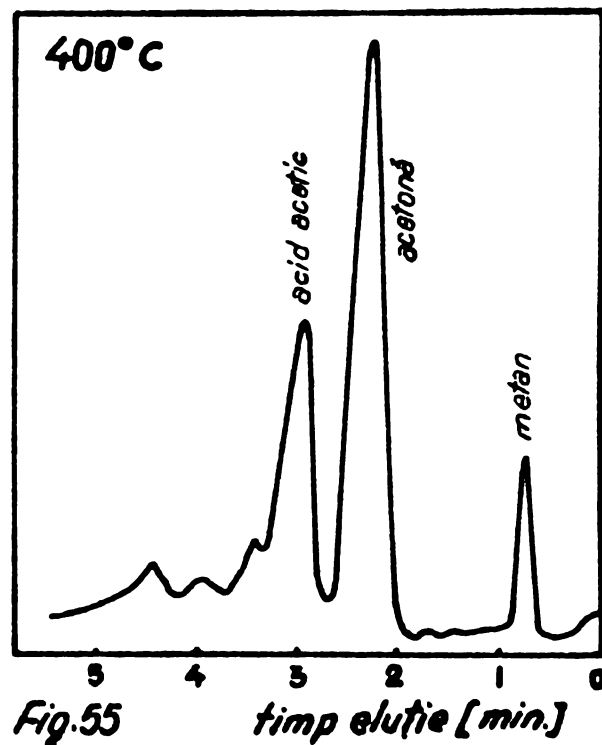
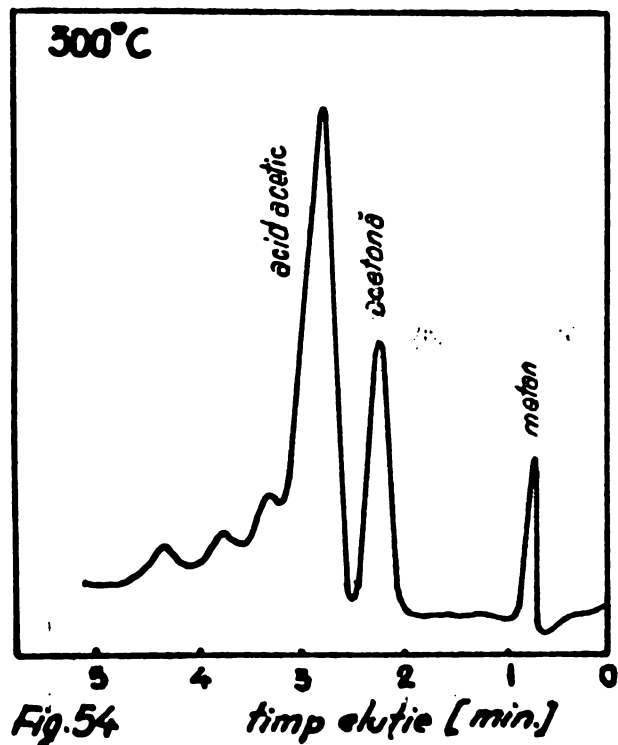


Fig.54-55.- Cromatogramele produselor de piroliză a unui copolimer grefat (17,6%AVgr.).

La 300°C (Fig.54) produsul principal de descompunere este acidul acetic, dar apare și un pic corespunzător acetonei rezultată din descompunerea acidului acetic anterior format. Efectuînd piroliza la 400°C (Fig.55) se observă creșterea cantității de acetonă și scăderea celei de acid acetic. Pentru verificare s-a efectuat separat piroliza acidului acetic la o temperatură de peste 300°C, cromatograma indicînd descompunerea acestuia în acetonă, CO₂, H₂O, CH₄, etc. Alături de acid acetic și acetonă în produsele de descompunere la 400°C au mai fost identificați : etanul, etilena, propanul, propilena. Efectuînd piroliza la o temperatură mai mare de 400°C în cromatogramă pot fi identificate deja fracțiunile C₄, C₅, C₆, ceea ce demonstrează că în aceste condiții se petrece deja scindarea catenei hidrocarbonate.

Timpul de piroliză în cazul pirolizoarelor cu filament trebuie să fie cuprins între 5-30 sec pentru a asigura piroliza completă a polimerului. Pe de altă parte, pentru a preveni apariția reacțiilor secundare de la degradarea polimerului, este de dorit utilizarea unor durate de piroliză cît mai scurte. Incercînd efectuarea pirolizei la o durată de 3 sec. se constată că ea nu se produce. Pentru o durată de 6 sec., în cromatogramele obținute nu

apar picurile fracțiilor C_1 și C_2 , aceasta constituind un avantaj, dar suprafața picurilor acetonei și acidului acetic nu corespunde întregii cantități de AV legat în macromoleculă, acest lucru fiind realizat de abia în cazul unui timp de piroliză de 10 sec., timp cu care s-a lucrat pentru toate probele analizate.

Deși anterior au fost prezentate doar cromatogramele și rezultatele obținute pentru un copolimer grefat cu 17,6AVgr., se menționează că în același mod au fost analizate serii de compoziții PE-PAV, copolimeri grefați, sisteme grefate, copolimeri EVA, având diferite %AV, rezultatele obținute fiind identice.

În concluzie, rezultatele obținute prin piroliză cromatografică demonstrează că indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă (homopolimerizat, copolimerizat, grefat), descompunerea termică se produce în prima etapă (275-350°C) prin scindarea grupelor acetoxi și eliminarea acidului acetic, o parte din acesta transformându-se în acetonă. În cea de a doua etapă (peste 400°C) se produce scindarea catenelor hidrocarbonate.

9. CORELAȚIA STRUCTURA-PROPRIETĂȚI.

Cea de a doua etapă a caracterizării produselor sintetizate, urmărește determinarea proprietăților acestora și corelarea lor cu structura anterior stabilită. Pe baza datelor astfel obținute, în final devine posibilă determinarea domeniilor de utilizare a sistemelor grefate.

9.1. Proprietăți fundamentale.

Proprietățile poli(olefinelor) sînt definite în mare măsură de către așa numitele proprietăți fundamentale : indicele de curgere a topiturii (ICT) și densitatea . Deși sînt departe de a furniza un tablou complet al proprietăților și comportării unei poli(olefine), ele o caracterizează în primă instanță deoarece foarte multe din celelalte proprietăți depind de acestea. Avînd avantajul de a fi ușor și rapid de determinat ICT-ul și densitatea sînt curent utilizate de către prelucrători care pot determina, într-o primă aproximație, condițiile de prelucrare.

9.1.1. Indicele de curgere a topiturii.

ICT-ul este determinat de masa moleculară medie a poli(olefinei) variind invers proporțional cu aceasta. Reprezintă cantitatea de polimer (exprimată în grame care curge în timp de 10 min., la 190°C, printr-o duză standard, sub acțiunea unei forțe de 2,16 kg. (ASTM-D-1238-63T)).

În sistemele grefate, ICT-ul PE inițiale va fi modificat de doi factori: catenele laterale grefate și catenele de PAV homopolimer.

Pentru a urmări influența PAV homopolimer s-a determinat ICT-ul unei serii de compounduri PE-PAV (5-25% PAV). După cum se observă din Fig.56 cu creșterea %PAV, ICT-ul prezintă o variație liniară crescătoare. Această comportare se explică prin punctul de topire redus al PAV (52°C) care acționează ca un plastifiant, facilitând curgerea topiturii de compound, ceea ce duce la creșterea valorii ICT-ului. Rezultă că în sistemele grefate PAV existent tinde să mărească valoarea ICT-ului. Deoarece în sistemele grefate sintetizate %PAV este în general sub 15%, tendința de mărire a ICT-ului este relativ redusă (la 15%PAV diferența dintre ICT-ul compoundului și cel al PE este de cca 5 unități).

Al doilea factor care influențează ICT-ul, îl constituie prezența în sistemele grefate a catenelor laterale grefate. Pentru a urmări influența acestui factor, s-a ales o serie de probe (86-95) în care %AVpol., și %AVgr., variază în limite foarte largi și s-a determinat atât ICT-ul sistemelor grefate cât și cel al copolimerilor grefați corespunzători (Tab.24).

Tab. 24.- ICT-ul sistemelor grefate și copolimerilor grefați corespunzători.

Proba nr.	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95
%AVpol.	4,3	5,5	9,8	11,5	17,8	19,0	23,0	23,8	29,8	31,8
%AVgr.	2,1	3,3	5,0	5,1	8,2	10,2	11,7	13,0	15,0	16,8
%AVhom.	2,2	2,2	4,8	6,4	9,6	9,2	11,3	10,8	14,8	15,0
ICT s.gr.	8,5	6,5	3,8	3,5	2,4	2,0	1,8	1,9	1,9	2,0
ICT c.gr.	8,3	5,2	1,9	1,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4

Reprezentând în Fig.57 valorile obținute, se observă că la creșterea %AVgr., ICT-ul copolimerilor grefați scade, datorită creșterii masei moleculare a copolimerilor grefați. (Cap.8.4). Scăderea ICT-ului este foarte accentuată la început (în intervalul 0-5% AVgr., valoarea ICT-ului scade de la 20 la 2) fiind din ce

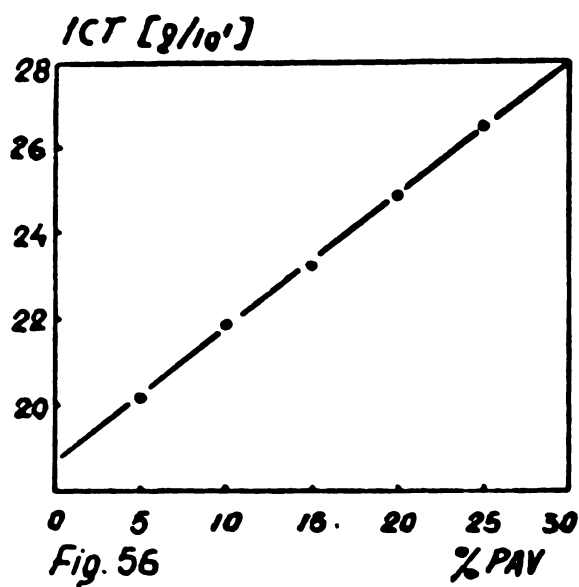


Fig. 56

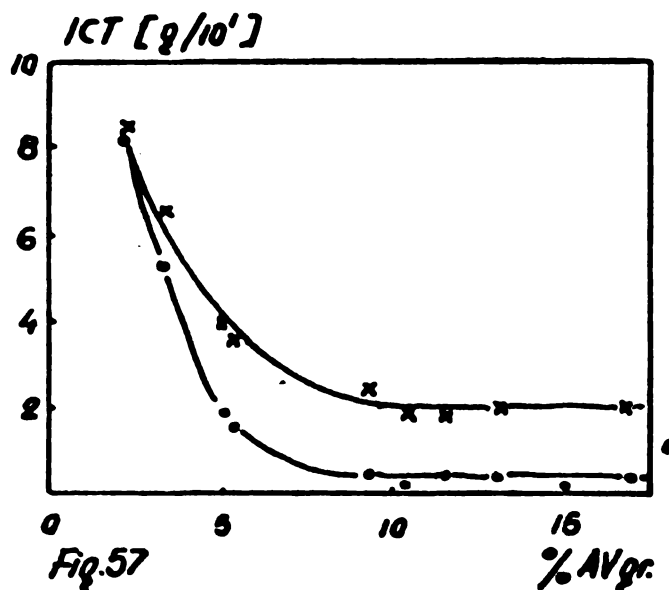


Fig. 57

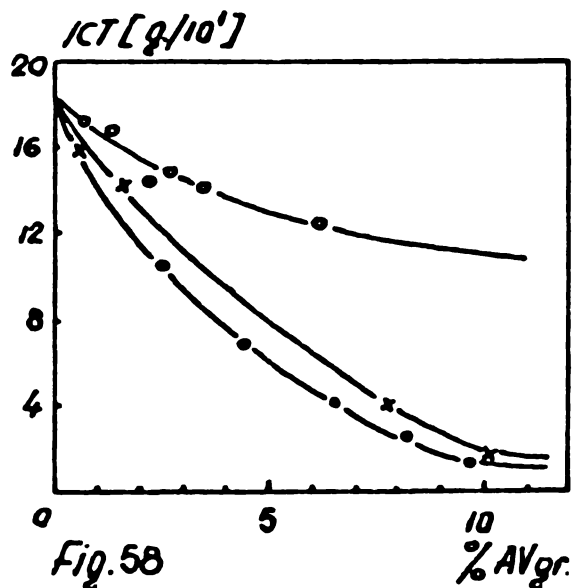


Fig. 58

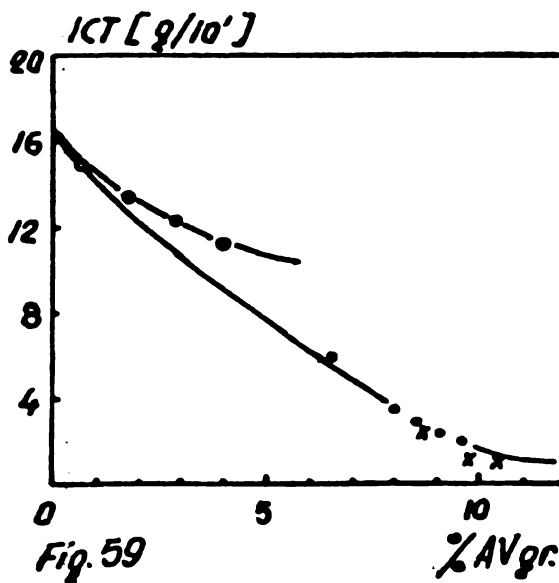


Fig. 59

Fig. 56.- Variația ICT-ului compundurilor PE-PAV funcție de %PAV.

Fig. 57.- Variația ICT-ului sistemelor grefate (X) și a copolimerilor grefați (•) funcție de %AVgr. (pr. 86-95).

Fig. 58-59.- Variația ICT-ului sistemelor grefate (Fig. 58: pr. 103-120, Fig. 59: pr. 143-172) funcție de %AVgr.
(•) PO:B, (X) PO:n, (•) PO:C.

în ce mai lentă pe măsura creșterii %AVgr., astfel că peste 10% AVgr., ICT-ul rămâne practic constant (cca 0,4).

Rezultă că în sistemele grefate valoarea ICT-ului este determinată de compromisul existent între tendința sa de creștere (datorită PAV homopolimer) și cea de scădere (datorită catenelor laterale grefate). Se observă că influența PAV este mult mai redusă decât cea a catenelor laterale grefate. De aceea, variația ICT-ului sistemelor grefate (acestea fiind produsele de reacție care trebuie caracterizate în vederea utilizării lor) este mai

corect să fie urmărită funcție de %AVgr. și nu de %AVpol. Efectuind această reprezentare în Fig.57 se observă foarte clar modul în care valoarea ICT-ului sistemelor grefate este dată de compromisul determinat de raportul dintre %AVgr. și %AVhom. Din Tab.24 se observă că la sistemele grefate cu valori mici ale %AVgr., conținutul în PAV este scăzut astfel că ele au aproape aceleași ICT-uri ca și copolimerii grefați. Cu cât %AVgr. crește, se mărește și %PAV (deci și tendința de mărire a ICT-ului) ceea ce are ca urmare accentuarea diferenței dintre ICT-ul sistemelor grefate și cel al copolimerilor grefați. Peste %AVgr. această diferență devine constantă, deoarece pe de o parte scăderea ICT-ului datorită catenelor grefate practic încetează, iar pe de altă parte creșterea %PAV din sistemele grefate este mult prea mică pentru a putea provoca o creștere a ICT-ului.

Faptul că valoarea ICT-ului sistemelor grefate este dată de compromisul determinat de raportul dintre %AVhom. și %AVgr. reiese și din Tab.25, în care sînt cuprinse ICT-urile mai multor serii de sisteme grefate, în care datorită condițiilor de sinteză utilizate (urmărirea unor parametri care practic nu influențează, sau în anumite limite influențează foarte puțin procesul de grefare) se obțin probe care au aproximativ aceleași valori ale %AVpol. și %AVgr.

Tab.25.- ICT-ul sistemelor grefate.

Pr. nr.	%AV pol.	%AV gr.	ICT	Pr. nr.	%AV pol.	%AV gr.	ICT	Pr. nr.	%AV pol.	%AV gr.	ICT
81	17,1	8,4	2,16	142	13,0	4,5	11,0	182	12,7	7,1	2,72
82	15,8	8,0	2,50	143	13,5	5,2	10,1	183	11,7	9,2	2,53
83	16,0	8,5	2,25	144	13,3	4,9	12,2	184	11,1	8,1	2,43
84	15,0	8,6	2,51	145	13,5	4,4	13,5	185	9,8	7,2	2,42
85	15,7	7,2	2,72	146	15,5	4,4	13,0	186	9,5	7,1	2,48

Din Tab. 25 se constată că la fiecare din cele trei serii de probe prezentate, valoarea ICT-ului este practic aceeași.

În continuare s-a urmărit modul în care condițiile de reacție influențează ICT-ul sistemelor grefate sintetizate. Deoarece valorile ICT-ului sînt determinate în cea mai mare măsură de catenele laterale grefate, variația lor a fost reprezentată funcție de %AVgr. din sistemele grefate.

Astfel în Fig.58 sînt reprezentate ICT-urile probelor 103-120, obținute cu cei trei inițiatori (A,B,C) la diferite temperaturi (Cap. 7.1, Tab.1) iar în Fig.59 ICT-urile probelor 148-172

obținute cu cei trei inițiatori la diferite concentrații ale acestora (Cap.7.4, Tab.5). Pentru ambele cazuri se remarcă aceeași dependență ca cea stabilită anterior : la creșterea $\%AVgr.$ ICT-ul scade. Se constată însă că la aceeași valoare a $\%AVgr.$, ICT-ul sistemelor grefate sintetizate cu PO:A și PO:C practic coincid, dar la cele sintetizate cu PO:B valorile sînt mai mari. Urmărind condițiile de sinteză se constată că la aceeași $\%AVgr.$, în sistemolo grefate sintetizate cu PO:B conținutul în PAV ($\%AVhom.$) este mult mai mare ca în cele sintetizate cu PO:A și PO:C (între ele diferențele sînt foarte mici). Deoarece PAV mărește ICT-ul (Fig.56) este evidentă comportarea menționată anterior.

În concluzie, ICT-ul sistemelor grefate sintetizate (valoarea sa le caracterizează în primă instanță, determinînd orientativ condițiile de prelucrare necesare) este determinat de raportul dintre $\%AVgr.$ (creșterea acestuia produce scăderea accentuată a ICT-ului) și $\%PAV$ (creșterea acestuia produce o creștere lentă a ICT-ului), influența primului factor fiind predominantă. De aceea pentru toate sistemele grefate sintetizate valoarea ICT-ului este mai mică decît cea a PE suport de grefare.

Deoarece valoarea $\%AVgr.$ și $\%PAV$ din sistemele grefate este determinată de condițiile de reacție utilizate, înseamnă că printr-o alegere adecvată a acestora , se poate dirija obținerea unor sisteme grefate care să aibă o anumită valoare a ICT-ului, impusă de condițiile de prelucrare necesare utilizării produsului (de exemplu, la extruderea tuburilor valoarea ICT-ului poate varia între 0,2 și 4,0).

9.1.2. Densitatea.

În copolimerii liniari EVA, densitatea crește proporțional cu creșterea $\%AV$, acesta fiind factorul determinant, dar este influențată și de alte caracteristici ale copolimerilor (distribuția maselor moleculare, grad de ramificare) determinate de condițiile de sinteză. În Fig.60 s-a reprezentat variația densității funcție de $\%AV$, pentru mai multe serii de copolimeri EVA.

Existența în sistemele grefate a celor două tipuri de catene sub care se află legat AV (catenele laterale grefate și catenele PAV homopolimer) a presupus inițial determinarea influenței fiecărui tip de catenă, asupra variației densității funcție de $\%AV$. Pentru stabilirea influenței catenelor grefate s-a determinat densitatea unei serii de copolimeri grefați (2,1-17,6 $\%AVgr.$),

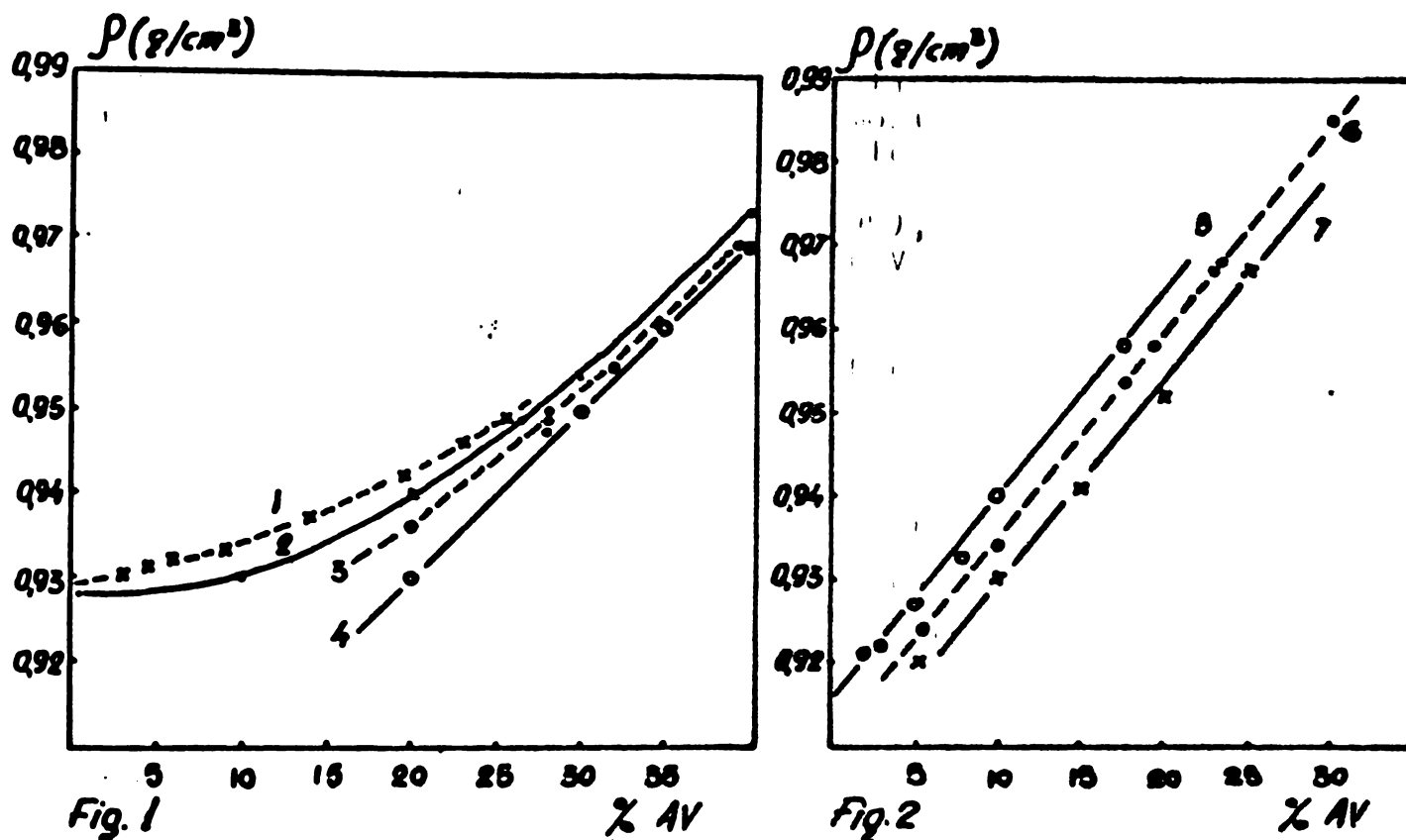


Fig.60-61.- Variația densității funcție de %AV.

Fig.60.- Copolimeri liniari EVA: 1-sintetizați în laborator /254/, 2-date de literatură /288/, 3-mostre industriale Nipoflex (Toyo Soda), 4-mostre industriale Sumitate (Sumitomo Chemical).

Fig.61.- 5-copolimeri grefați (pr.E86-E95), 6-sisteme grefate (pr. 86-95), 7-compounduri PE-PAV.

iar pentru stabilirea influenței catenelor homopolimerice s-a determinat densitatea unei serii de compounduri PE-PAV (5-25%AVhom.). În final s-a determinat și densitatea unei serii de sisteme grefate (5-31,8 %AVpol.). Toate probele au fost astfel selectate încât să prezinte o variație mare a %AV. Pentru determinarea densității s-a utilizat metoda coloanei cu gradienti (ASTM-D-1505-68). Din probele de analizat au fost presate plăci de 2 mm grosime care au fost condiționate (1 oră în apă la $100^{\circ}C$).

Din Fig.61 se observă că indiferent de modul în care AV este legat în macromoleculă : grefat (în copolimerii grefați), homopolimerizat (în compounduri), grefat + homopolimerizat (în sistemele grefate), densitatea crește proporțional cu creșterea %AV. Această dependență a fost verificată și pentru alte serii de copolimeri grefați și sisteme grefate, obținute în cele mai diferite condiții de reacție.

Spre deosebire de copolimerii EVA unde la creșterea %AV structura catenei se modifică, la copolimerii grefați indiferent

de $\%AV_{gr.}$, catena PE suport de grefare rămâne practic nemodificată, astfel că densitatea crește proporțional cu $\%AV$, deoarece masa moleculară a AV este mai mare ca cea a etilenei. Aceeași explicație este valabilă și pentru compoundurile PE-PAV și pentru sistemele grefate.

Pentru același $\%AV$ densitatea scade în ordinea : copolimeri grefați - sisteme grefate - compounduri (Fig.61), comportarea putând fi explicată pe baza modului diferit în care se află legat AV în macromoleculă. În copolimerii grefați catenele laterale sînt strîns legate prin grefare (printr-o legătură chimică) de catena PE suport, ceea ce favorizează o împachetare mai strînsă deci o densitate mai mare. În compoundurile PE-PAV, catenele celor doi homopolimeri nu mai sînt legate chimic, constituind un simplu amestec fizic în care și datorită incompatibilității PE cu PAV, nu se mai poate realiza o împachetare așa de strînsă ca în cazul copolimerilor grefați, astfel că densitatea este mai mică. Sistemele grefate, conținînd ambele tipuri de catene ocupă un loc intermediar, valorile densității fiind determinate de proporția existentă între AV_{grefat} și $AV_{homopolimerizat}$.

Din studiul densității produselor sintetizate se desprind următoarele concluzii:

- densitatea copolimerilor grefați și a sistemelor grefate crește proporțional cu creșterea $\%AV$;
- pentru întreg domeniul de $\%AV$, densitatea copolimerilor grefați este mai mare ca cea a sistemelor grefate ;
- nefiind determinată de structura catenei principale a copolimerului (ca în cazul copolimerilor liniari EVA), densitatea are o importanță mai mică pentru caracterizarea copolimerilor grefați.

9.1.3. Punctul de înmuiere Vicat.

Deși nu face parte din proprietățile fundamentale ale poli(olefinelor), punctul Vicat este deseori utilizat ca un indicator al temperaturii de înmuiere a acestora. Determinat conform ASTM-D-1525-85T, el reprezintă temperatura la care un ac cu suprafața vîrfului de 1 mm^2 , pătrunde în proba de polimer (placă de 3 mm grosime obținută prin presare) pe o distanță de 1 mm.

În general pentru indicarea punctului de înmuiere a copolimerilor EVA se utilizează punctul Vicat și punctul de înmuiere determinat prin metoda inel și bilă. Deși ambele caracteristici nu

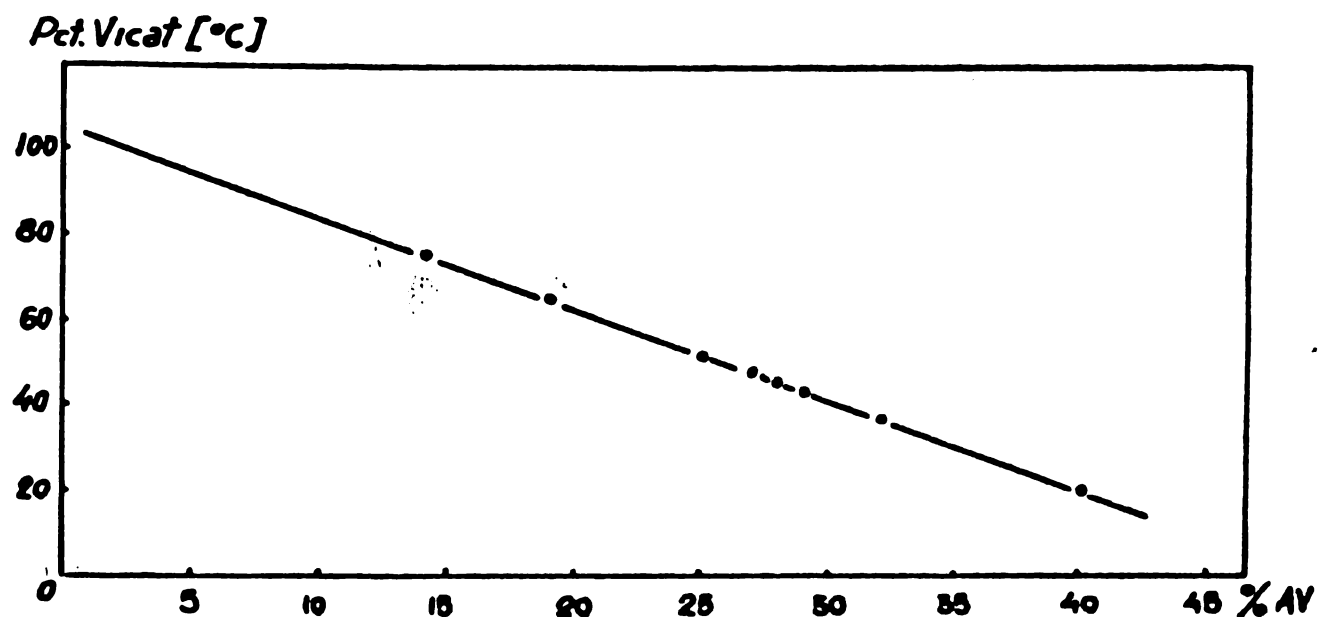


Fig.62.- Variația punctului de înmuiere Vicat al copolimerilor liniari EVA (Evaflex) funcție de %AV.

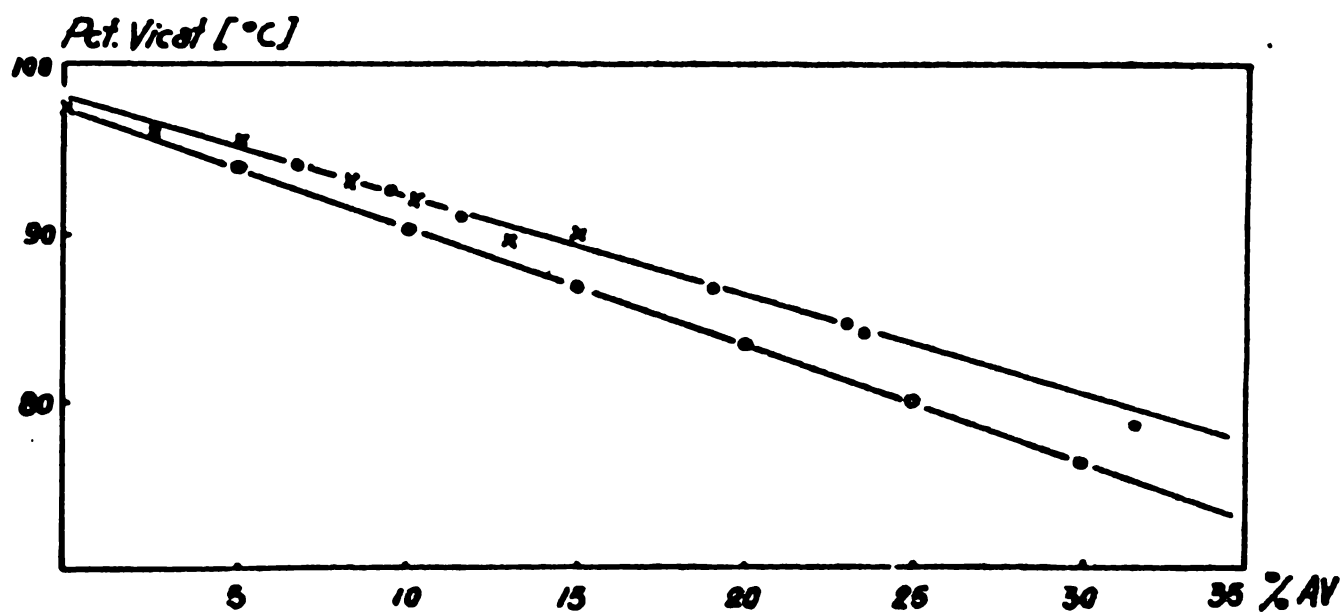


Fig.63.- Variația punctului de înmuiere Vicat al copolimerilor grefați (x), sistemelor grefate (•) și compoundingurilor PE-PAV (o), funcție de %AV.

au nici o semnificație fizică în adevăratul sens al cuvântului, prima poate fi corelată cu cristalinitatea iar cea de a doua cu ICT-ul (deci cu masa moleculară).

Intr-adevăr reprezentând în Fig.62 variația punctului Vicat al unei serii de copolimeri liniari EVA, funcție de %AVcop., se observă o dependență liniară descrescătoare, similară deci cu cea constatată în cazul cristalinității (Cap.8.3.1, Tab.20, Fig.39).

Datorită modului său de determinare punctul Vicat trebuie corelat și cu proprietățile viscoelastice ale polimerului.

Pentru studiul punctului Vicat al produselor sintetizate, s-a urmărit variația acestuia funcție de %AV, pentru copolimerii grefați (2-16,8%AVgr.), compoundurile PE-PAV (5-25% AVhom.) și sistemele grefate (5-31,8%AVpol.). Aceasta permite stabilirea modului în care catenele laterale grefate și catenele PAV homopolimer determină valoarea punctului Vicat.

Examinând rezultatele cuprinse în Fig.63 se pot face următoarele observații:

- punctul Vicat al compoundurilor scade liniar cu creșterea %PAV;
- punctul Vicat al sistemelor grefate și copolimerilor grefați scade liniar cu creșterea %AVgr. sau %AVpol., punctele situându-se pe aceeași dreaptă ;
- scăderea punctului Vicat funcție de %AV este practic aceeași la compounduri, sisteme grefate și copolimeri grefați, dar cu mult mai mică decât la copolimerii liniari EVA.

În Cap. 8.3.1. s-a arătat că în copolimerii grefați (spre deosebire de copolimerii liniari), gradul de cristalinitate nu este modificat, acest lucru rămânând valabil și în cazul prezenței PAV homopolimer (în sistemele grefate sau în compounduri). Aceasta ar însemna că punctul Vicat ar trebui să rămână nemodificat. Dar el este determinat și de caracteristicile viscoelastice ale polimerului. Scăderea punctului Vicat al compoundurilor poate fi explicată prin efectul de "plastifiere" al PAV, polimer cu un punct scăzut de topire și o curgere foarte bună. La copolimerii grefați, prezența catenelor laterale grefate, deci a unor ramificații lungi, determină o scădere a punctului Vicat deoarece polimerii ramificați beneficiază de o curgere mai bună decât cei liniari.

9.2. Proprietăți de utilizare.

Pentru utilizarea unui polimer, sînt determinante o serie de proprietăți cu ajutorul cărora se poate prevedea comportarea acestuia, la diferitele genuri de solicitări la care vor fi supuse reperetele obținute prin prelucrarea respectivului polimer, putîndu-se astfel stabili domeniile și condițiile limită de utilizare. Printre aceste proprietăți "de utilizare", cele mai importante sînt proprietățile fizico-mecanice, dielectrice și de rezistență la mediu. Studiul acestor proprietăți și corelarea lor cu structura, a fost rareori efectuat pentru copolimerii grefați ai

poli(olefinelor). De asemenea lipsesc date referitoare la proprietățile copolimerilor grefați în prezența homopolimerilor.

Pentru caracterizarea produselor sintetizate s-au determinat proprietățile fizico-mecanice, dielectrice și de rezistență la mediu, acestea fiind esențiale pentru domeniile lor de utilizare. Au fost analizate doar sistemele grefate, acestea urmînd a fi utilizate în practică și nu copolimerii grefați. Pentru a determina însă modul în care prezența PAV homopolimer le influențează, s-a analizat și o serie de compounduri PE-PAV (pr.C1-C5). Deși s-au analizat majoritatea sistemelor grefate sintetizate, datorită volumului mare de date, nu este posibilă prezentarea lor integrală. De aceea, rezultatele obținute și discutarea lor va fi efectuată pe o serie reprezentativă de probe (86-95) cu cea mai mare variație a %AVpol. (pînă la 31,8%).

Pentru determinarea proprietăților specificate, probele au fost presate (140°C, 5 min., 200 atm.) obținîndu-se plăci de diferite grosimi (1-3 mm) funcție de caracteristica ce trebuie determinată. Din aceste plăci după condiționare (1 h la 100°C) se stanșează epruvetele necesare, determinarea următoarelor proprietăți făcîndu-se conform metodelor standardizate :

- Limita de curgere	(L_c -kg/cm ²)	ASTM 1248-65T
- Rezistența la rupere	(R_r -kg/cm ²)	"-
- Alungirea la rupere	(A_r - %)	"-
- Modulul de torsiune	(M - kg/cm ²)	ASTM-D-1043-61T
- Constanta dielectrică	(ϵ)	ASTM-150-47T
- Rezistența la fisurare	(F_{50} - h)	ASTM-D-1693-90T

Atît pentru sistemele grefate cît și pentru compounduri rezultatele sînt prezentate în Tab. 26.

9.2.1. Limita de curgere și rezistența la rupere.

Se observă că limita de curgere și rezistența la rupere sînt practic independente de %AV avînd aceleași valori cu cele ale PE inițiale, atît pentru sistemele grefate cît și pentru compounduri.

În literatură se arată că pînă la un anumit conținut în monomer grefat (15-20%) proprietățile de bază ale polimerului suport nu sînt modificate /268/. La grefarea stirenului pe PE /289/, rezistența la tracțiune scade pe măsura creșterii conținutului în monomer grefat, această comportare fiind explicată prin scăderea cristalinității produsă de grefarea stirenului (pînă la 30%). Si-

Tab.26.- Proprietățile de utilizare ale sistemelor grefate.

Pr. nr.	%AV pol.	%AV gr.	ICT g/10'	Lc. ² kg/cm ²	Rr. kg/cm ²	Ar %	M kg/cm ²	F50 h	ε
FE	0	0	20,0	102	109	500	234	20	2,30
86	4,3	2,1	3,5	117	117	333	250	30	2,32
87	5,5	3,2	6,5	109	109	433	230	35	2,35
88	9,8	5,0	3,9	102	102	275	210	45	2,39
89	11,5	5,1	3,5	103	103	233	243	60	2,40
90	17,8	8,2	2,4	110	110	150	240	100	2,41
91	19,0	10,2	2,0	112	112	115	252	140	2,45
92	23,0	11,7	1,8	114	114	100	274	150	2,47
93	23,8	13,0	1,9	111	111	93	387	360	2,50
94	29,8	15,0	1,9	119	119	90	480	360	2,61
95	31,8	17,6	2,0	124	124	100	488	420	2,75
PE	0	-	20,0	119	119	520	200	20	2,30
C1	5	-	20,2	130	130	330	300	20	2,35
C2	10	-	22,0	120	120	160	200	25	2,40
C3	15	-	23,2	125	125	90	200	30	2,43
C4	20	-	26,2	120	120	70	650	35	2,46
C5	25	-	26,5	120	120	50	620	40	2,50

tuția contrară se întâlnește la grefarea acrilonitrilului pe PE /141,289/ când valorile rezistenței la tracțiune cresc funcție de conținutul în monomer grefat, această comportare fiind explicată prin creșterea cristalinității produsă de catenele laterale grefate.

După cum s-a arătat în Cap.8.3, cristalinitatea copolimerilor grefați, sistemelor grefate și a compoundurilor este practic identică cu cea a PE, indiferent de %AV. Aceasta explică satisfăcător faptul că atât în compounduri cât și în sistemele grefate, nu se constată nici o variație a valorilor limitei de curgere și rezistenței la rupere funcție de %AV, rezultatele obținute concordând cu datele prezentate în literatură.

9.2.2. Alungirea la rupere.

Astfel pentru compounduri cât și pentru sistemele grefate, alungirea la rupere scade la creșterea %AV, iar pentru același %AV valorile alungirii la rupere a sistemelor grefate și compoundurilor sînt aproximativ egale.

În literatură se arată că uneori în cursul reacției de grefare este posibilă apariția reticulării, ceea ce are ca urmare mărirea rezistenței la tracțiune și scăderea elongației /290/.

Deoarece în sistemele grefate sintetizate nu s-a detectat existența reticulării, iar valorile rezistenței la rupe-

re nu depind de %AV, rezultă că scăderea alungirii la rupere nu este produsă de catenele laterale grefate ci de prezența PAV homopolimer.

9.2.3. Modulul de torsiune.

Atât pentru sistemele grefate cât și pentru compounduri, pînă la cca 20% AV valorile modulului sînt practic identice cu valoarea corespunzătoare PE. Peste 20% AV se constată în ambele cazuri o creștere bruscă a acestor valori. Aceasta demonstrează că modificarea modulului este produsă, ca și în cazul alungirii la rupere, de prezența PAV homopolimer. Pentru ambele cazuri nu s-a putut găsi o explicație satisfăcătoare. Probabil că aceste comportări se datoresc separărilor de fază existente în sistemele cu conști-tuenți incompatibili.

9.2.4. Rezistența la fisurare.

Definind rezistența la fisurare a unui polimer aflat în contact cu un mediu înconjurător lichid ("environmental stress-cracking"), această mărime este foarte importantă deoarece decide asupra posibilității de utilizare a unor tipuri de repere (butelii, tuburi, ambalaje) obținute prin prelucrarea sistemelor grefate, în contact cu diferite lichide: alcool, detergenți, ulciuri.

Din Tab. 26 se constată că rezistența la fisurare (F_{50} - numărul de ore după care fisurează 50% din eșantioane) crește proporțional cu creșterea %AV. Îmbunătățirea rezistenței la fisurare este nesemnificativă la compounduri, dar foarte accentuată la sistemele grefate, ceea ce demonstrează că ea este cauzată de catenele laterale grefate.

9.2.5. Proprietățile dielectrice.

PE este un polimer nepolar avînd o constantă dielectrică mică (2,3) care determină utilizarea ei ca izolator electric. Datorită grupei polare cetoxi, polaritatea AV monomer este destul de mare, astfel că în PAV dipolmomentul per unitate monomeră AV este 1,6-1,7 Debye. De aceea în copolimerii liniari EVA, constanta dielectrică și factorul de pierderi dielectrice cresc proporțional cu %AV al copolimerului, înrăutățind proprietățile dielectrice ale acestuia. Datorită dependenței liniare anterior enunțate uneori se recurge la determinarea %AVcop. din copolimerii EVA, pe baza valorilor proprietăților dielectrice.

Constanta dielectrică crește funcție de creșterea %AV și în cazul sistemelor grefate și al compoundurilor, dar nu s-a pu-

constata o dependență perfect liniară.

9.3. Proprietăți reologice.

Deoarece utilizarea sistemelor grefate presupune prelucrarea lor în stare topită, este necesar efectuarea unui studiu reologic al curgerii acestor topituri.

Informațiile de literatură sînt foarte reduse, la aceasta contribuind probabil și faptul că marea majoritate a metodelor de sinteză a copolimerilor grefați nu furnizează cantități suficiente pentru testarea acestora pe aparate reologice. Din păcate, majoritatea cercetătorilor utilizează metodele termomecanice care nu furnizează informații reologice propriu zise /121,148,159,291, 292/. Alți autori studiază totuși curgeron topiturilor de copolimeri grefați, înslatînd în special asupra determinărilor de vîscozitate /121,158,159,293-295/. În general ei arată că topiturile de copolimeri grefați au o vîscozitate mai mare, o curgere mai dificilă și o comportare nenevtoniană mai pronunțată decît cea a topiturilor poli(olefinelor) suport de grefare. Deși nu se furnizează explicații detaliate, această comportare este atribuită în majoritatea cazurilor reticulării, semnalîndu-se uneori și efectul separărilor de fază cauzate de fenomenele de incompatibilitate.

Se menționează că toate lucrările citate se referă la copolimeri grefați "puri". Deoarece produsele sintetizate în prezenta lucrare, sistemele grefate, sînt utilizate ca atare (fără îndepărtarea PAV homopolimer) studiul reologic s-a referit la acestea și nu la copolimerii grefați. Spre deosebire de lucrările citate anterior, nu s-a intenționat efectuarea unui studiu reologic teoretic. Deoarece reologia furnizează indicații prețioase pentru stabilirea comportării unui polimer la prelucrarea sa pe utilaje industriale, s-a efectuat un studiu reologic practic care să asigure această succesiune logică. În acest scop pentru determinarea comportării sistemelor grefate în procesul de injecție, inițial s-a efectuat o caracterizare reologică utilizînd o aparatură specifică reologiei, rezultatele obținute fiind verificate ulterior pe o mașină de injecție industrială (Cap. 10.3.).

Pentru studiul reologic s-a elaborat o metodă de caracterizare a capacității de curgere a topiturilor de sisteme grefate, prin injecția acestora într-o matriță cu contrapresiune.

În principiu, metoda constă în injectarea în aceleași condiții (temperatură, viteză și presiune de injecție) a topiturii de

polimer, într-o matriță menținută la o temperatură constantă, în care se află un canal vertical, în care glisează un piston pe care se fixează o anumită greutate, realizându-se astfel contrapresiunea din matriță. Topitura injectată în aceste condiții curge în interiorul canalului matriței până în momentul solidificării, lungimea bastonașului astfel obținut (lungimea de curgere) fiind o măsură a capacității de curgere în condițiile utilizate.

Testele au fost efectuate pe un injectometru de tip Göttfert Feinwerk Technik, prevăzut cu o matriță cu contrapresiune, având următoarele caracteristici:

- Cilindrul de injecție este prevăzut cu două zone de încălzire care asigură menținerea constantă a temperaturii ($\pm 1^{\circ}\text{C}$). Temperatura și presiunea topiturii de polimer din cilindrul de injecție sînt citite cu ajutorul unor termocuple și a unui traductor electromagnetic de presiune.
- Pistonul de injecție (15 mm diametru) este acționat printr-un piston hidraulic, viteza și presiunea de injecție putînd fi modificate prin varierea debitului și presiunii uleiului din cilindrul hidraulic.
- Duza de injecție este cilindrică, 20 mm lungime, 2 mm diametru.
- Matrița de injecție este alcătuită din două părți, fiecare din acestea fiind prevăzută cu o rezistență de încălzire ce asigură reglarea temperaturii. Închiderea matriței este realizată de un piston hidraulic, forța de închidere putînd fi reglată la fel ca la partea de injecție. În interiorul matriței se află un canal cilindric vertical (3,2 mm diametru și 100 mm lungime) în care glisează pistonul pentru contrapresiune.
- Dispozitivul cu contragreutate asigură contrapresiunea din matriță. Este format dintr-un piston care se mișcă vertical, etanș dar fără frecare, sub acțiunea topiturii injectate în canalul matriței. Pe tija pistonului se pun diferite greutăți care realizează astfel contrapresiunile corespunzătoare. Tija pistonului este cuplată la un înregistrator care măsoară viteza de curgere în interiorul canalului și lungimea drumului de curgere (lungimea bastonașului).

Pentru studiul capacității de curgere s-a urmărit variația lungimii de curgere (L) funcție de temperatura, presiunea de injecție și contrapresiunea din matriță. Determinările s-au efectuat pentru patru valori ale temperaturii de injecție, acestea acoperind practic domeniul temperaturilor uzuale de prelucrare prin injecție ($t_{inj.} = 130, 160, 190, 220^{\circ}\text{C}$) și pentru trei valori ale contrapresiunii din matriță ($cp. = 20, 40, 80 \text{ atm.}$).

Păstrînd constantă o anumită temperatură și contrapresiune, s-a variat presiunea de injecție ($p_{inj.}$) lucrîndu-se cu cca 15 valori cuprinse în intervalul 60-300 atm., pentru fiecare valoare a acesteia determinîndu-se lungimea de curgere. În toate aceste determinări s-au menținut constante : viteza de injecție, timpul de plasticizare (8 min.), forța de închidere a matriței (1200 kgf) și temperatura matriței (50°C).

Deoarece pentru fiecare probă testată sînt necesare 180 determinări (4 temperaturi x 3 contrapresiuni x 15 presiuni) se prezintă doar rezultatele obținute la testarea unui singur tip de sistem grefat : proba 102- $\text{ICT} = 1,8$, $\%AV_{pol.} = 22,1$, $\%AV_{gr.} = 8,6$. Din același motiv, la această probă nu a fost posibilă redarea tuturor rezultatelor experimentale și s-a optat pentru prezentarea lor sub forma concluziilor elaborate pe baza seriilor de determinări efectuate.

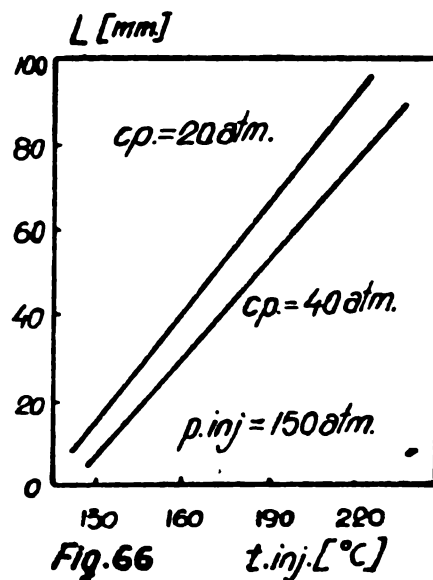
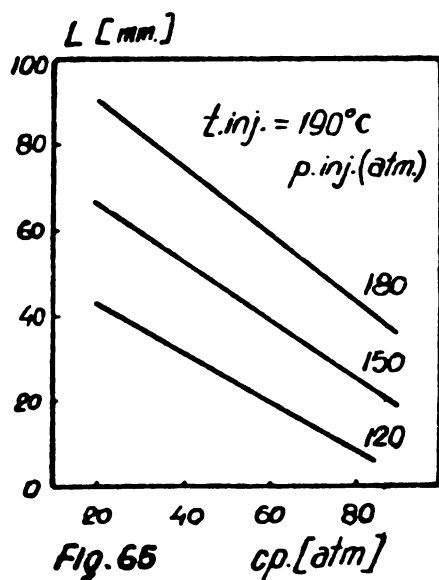
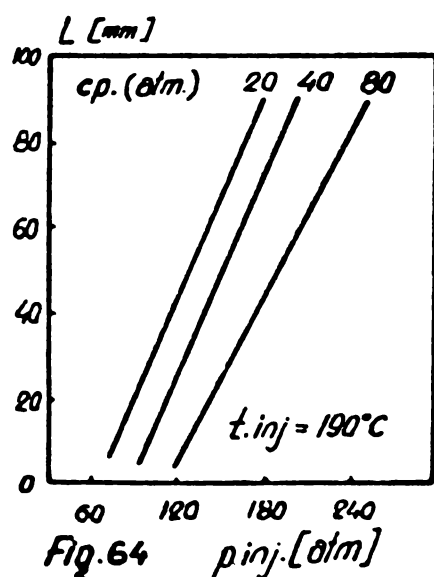


Fig. 64-66.- Variația lungimii de curgere a unui sistem grefat (pr. 102) funcție de presiunea de injecție (Fig. 64), contrapresiunea din matriță (Fig. 65) și temperatura de injecție (Fig. 66).

1. La aceeași temperatură și contrapresiune, lungimea de curgere crește linear cu creșterea presiunii de injecție. În Fig. 64 se exemplifică această dependență pentru o temperatură de injecție de 190°C și pentru 3 valori ale contrapresiunii (20, 40, 80 atm.).

2. La aceeași temperatură și presiune de injecție, lungimea de curgere scade linear cu creșterea contrapresiunii. În Fig. 65 se exemplifică această dependență pentru o temperatură de injecție de 190°C și pentru 3 valori ale presiunii de injecție (120, 150, 180 atm.).

3. La aceeași presiune de injecție și contrapresiune,

lungimea de curgere crește liniar cu creșterea temperaturii de injecție. În Fig.66 se exemplifică această dependență pentru o presiune de injecție de 150 atm. și pentru 2 valori ale contrăpresiunii (20,40 atm.).

4. Pentru aceleași condiții de injecție (temperatură, presiune de injecție, contrăpresiune) lungimea de curgere este cu atât mai mică cu cât ICT-ul sistemului grefat este mai mic.

5. Termostabilitatea sistemelor grefate este bună, astfel că nici la cea mai mare temperatură de injecție utilizată (220°C) nu se constată apariția fenomenelor de degradare termică.

Dependențele și concluziile anterioare, deși nu sînt exemplificate pentru întreaga gamă de valori ale parametrilor studiați, sînt general valabile, fapt care a fost verificat grafic pentru fiecare set de parametri în parte, precum și pentru alte tipuri de sisteme grefate. Rezultatele obținute au fost utilizate în continuare pentru caracterizarea prelucrabilității sistemelor grefate pe o mașină de injecție industrială (Cap.10.3.).

9.4. Compatibilitate.

Compatibilitatea reprezintă una din cele mai complexe și controversate probleme ce apar în domeniul copolimerilor grefați. Deși abordată de foarte mulți autori, informațiile de literatură sînt extrem de contradictorii, neexistînd pînă în prezent un tablou logic și unitar care să explice la copolimerii grefați aceste fenomene.

Aceeași concluzie poate fi desprinsă și din monografia lui Battaerd și Tregear /3/, care alocă un spațiu destul de important recenziei lucrărilor ce tratează fenomenele de compatibilitate din copolimerii grefați. Se pare că principala cauză a acestei situații o constituie lipsa unor metode exacte și sigure de determinare a compatibilității, complicate cu structurile introduse de grefare. Fiecare tip de copolimer grefat este studiat ca un caz aparte, neexistînd o regulă sau o metodă general aplicabilă.

Pentru determinarea compatibilității sînt utilizate metode termomecanice, temperatura de tranziție sticloasă, observații vizuale asupra turbidității filmelor, variația proprietăților fizico-mecanice, difracția razelor X și microscopia electronică. Compatibilitatea polimerilor poate fi stabilită și prin măsurători în soluție, de exemplu prin viscozimetrie /296/. Incompatibilitatea într-un compound poli(etilenă-co-acetat de vinil)-poli(stiren) și incompatibi-

litatea catenelor grefate de poli(stiren) cu catena suport de grefare din copolimerul grefat corespunzător, se determină prin măsurători de difuzia luminii, efectuate în soluție prin utilizarea unui solvent izorefractiv cu poli(olefina) suport /297,298/.

Se menționează că o mare parte a homopolimerilor sînt incompatibili. De aceea pentru copolimerii grefați, cazul cel mai general este acela în care homopolimerii constituenți sînt complet incompatibili și diferiți ca și caracter. Aceasta este și situația sistemului studiat în prezenta lucrare : poli(etilenă-g-AV).

Datorită incompatibilității celor doi homopolimeri, realizarea unor compounduri omogene (cel puțin sub aspect macroscopic) este deosebit de dificilă, dacă nu chiar imposibilă, de cele mai multe ori producîndu-se o separare a fazelor. În copolimerii grefați, deoarece cele două tipuri de catene (corespunzătoare homopolimerilor respectivi) sînt unite prin legături chimice, incompatibilitatea este mult redusă, astfel că ei se prezintă într-o fază continuă formînd o masă coerentă a cărei natură poate fi deseori dedusă din proprietățile mecanice /299,300/.

Demn de remarcat este faptul că foarte mulți autori arată că un copolimer grefat, adăugat chiar în cantități mici, poate să facă compatibili homopolimerii corespunzători, modificînd incompatibilitatea lor inițială și realizînd un compound omogen. Astfel Natta /21,301/, prin grefarea clorurii de vinil pe poli(etilenă-co-propilenă) obține un copolimer grefat care adăugat în compoundul, altfel incompatibil, poli(etilenă-co-propilenă)-poli(clorură de vinil) îi mărește compatibilitatea permițînd astfel îmbunătățirea rezistenței la impact. Aceleași efecte sînt semnalate și în sistemul poli(etilenă)-poli(stiren). Proprietățile fizico-mecanice ale compoundului (rezistență la tracțiune și impact, modul, elangăție) se îmbunătățesc considerabil prin adăugarea copolimerului grefat corespunzător /32,302-305/.

Datorită complexității și volumului mare de lucrări ce l-ar necesita, efectuarea unui studiu asupra compatibilității produselor sintetizate depășește cadrul acestei lucrări. De altfel, într-un asemenea studiu ar fi necesară testarea unei serii de copolimeri grefați, în care raportul dintre cele două tipuri de catene (PE și PAV) să varieze în limite mult mai largi decît cele obținute în prezenta lucrare (max. 20% AVgr.). Totuși au fost observate o serie de comportări care diferențiază compoundurile PE-PAV de copolimerii grefați și de sistemele grefate și care sînt în strînsă legătură cu fenomenele de compatibilitate.

1. Un prim indiciu l-a furnizat observarea vizuală a filmelor (0,5 mm grosime, obținute prin presare) de compounduri PE-PAV copolimeri grefați și sisteme grefate. Deși pentru obținerea compoundurilor au fost utilizate condiții care să realizeze o bună omogenizare (malaxarea PE și PAV timp de 20 minute la 130°C), pe filmele presate se constată foarte clar fenomenul de separare a fazelor. Chiar la o concentrație mică în PAV (5%), filmele nu au un aspect omogen, pe suprafața lor putându-se constata aglomerări de PAV. În schimb, filmele din copolimeri grefați au un aspect omogen fiind translucide. Filmele din sisteme grefate sînt opace, datorită prezenței PAV homopolimer, dar au de asemenea un aspect omogen, neputându-se constata fenomenul de separare a acestuia.

Compoundînd fie copolimerii grefați, fie sistemele grefate, cu PE sau cu PAV și examinînd filmele presate din cele 4 serii de compounduri obținute, s-a constatat absența fenomenelor de separare a fazelor. Aceeași constatare s-a făcut și pentru un compound PE-PAV căruia i s-a adăugat un copolimer grefat.

2. Studiul structurii cu ajutorul spectroscopiei IR (Cap. 8.2.) a arătat că în spectrele compoundurilor PE-PAV poziția sau intensitatea unor benzi de absorbție caracteristice grupelor acetoxi și atribuite diferitelor tipuri de vibrații (3455, 1739, 1241, 1022, 794 cm^{-1}) se modifică datorită fenomenelor de incompatibilitate. Aceste modificări nu apar la copolimerii grefați, iar la sistemele grefate ele sînt mult atenuate (cu toată prezența PAV homopolimer) datorită efectului de mărire a compatibilității exercitat de catenele grefate.

3. La metoda elaborată pentru determinarea %AV prin analiză termogravimetrică (Cap. 8.5.1 - Tab. 23) s-a arătat că abaterile de la valorile determinate prin metoda saponificării sînt mult mai mari la compoundurile PE-PAV (datorită incompatibilității homopolimerilor, care nu permite realizarea unor probe omogene), decît la copolimerii grefați sau la sistemele grefate.

4. Datele prezentate anterior conduc la următoarea concluzie: grefarea poate constitui o cale sigură (și eventual singura) de mărire a compatibilității într-un compound a doi homopolimeri, altfel incompatibili.

C. DETERMINAREA DOMENIILOR DE UTILIZARE INDUSTRIALA A PRODUSELOR SINTETIZATE.

După stabilirea modului în care parametrii de lucru influențează reacția de grefare (Cap.7), după studiul structurii produselor sintetizate (Cap.8) și după determinarea corelației existente între structura și proprietățile acestora (Cap.9), devine posibilă abordarea etapei finale : determinarea domeniilor de utilizare și stabilirea tipurilor de sisteme grefate specifice fiecărui domeniu.

Pentru aceasta linia de gândire necesară, trebuie să parcurgă inversul căii care a condus la obținerea rezultatelor prezentate anterior (sinteză-structură-proprietăți). Pentru fiecare domeniu de utilizare, produsele trebuie să posede o anumită proprietate, care este determinată de o anumită structură, care la rândul ei poate fi realizată prin utilizarea anumitor condiții de reacție. În acest mod se obține un tablou unitar și logic, care să cuprindă toate fazele de la sinteză pînă la utilizare.

În final, pentru tipurile de sisteme grefate care și-au găsit aplicare în diferite domenii, se va trece la obținerea lor pe scară industrială.

10. TIPURI DE SISTEME GREFATE SI DOMENIILE LOR DE UTILIZARE.

Pentru stabilirea domeniilor de utilizare a produselor sintetizate, s-a ținut cont și de aplicațiile cunoscute ale copolimerilor liniari EVA. Această este necesar deoarece o bună parte din proprietățile sistemelor grefate sînt similare cu cele ale copolimerilor EVA. Deoarece în prezent copolimerii EVA sînt importați de către o serie de beneficiari, înlocuirea lor prin produsele sintetizate în prezenta lucrare este deosebit de utilă. De aceea, pentru fiecare beneficiar s-a studiat și caracterizat amănunțit tipul de copolimer EVA pe care-l utilizează.

Pentru a ajunge la utilizarea industrială la diferiții beneficiari a produselor sintetizate în prezenta lucrare, pentru fiecare domeniu s-a procedat conform următorului mod de lucru:

1. Pe baza liniei de gândire anterior descrise, din sistemele grefate sintetizate (Cap.7) au fost selectate 7-10 probe (a cca 10 kg) care au fost testate în laboratoarele beneficiarilor.
2. Pe baza experimentărilor de laborator, din probele tes-

tate s-au selecționat 2-3 probe care au dat cele mai bune rezultate. Aceste probe au fost sintetizate din nou, utilizând aceleași condiții de lucru, dar în cantități mai mari (50-100 kg) care au permis testarea lor pe instalațiile pilot ale beneficiarilor.

3. Pe baza experimentărilor anterioare, s-a stabilit tipul de sistem grefat care a dat cele mai bune rezultate. Din acest tip, s-a executat o cantitate de 500-1000 kg, care a fost testată pe instalația industrială, direct în procesul de producție al beneficiarului. Condițiile de sinteză utilizate au fost astfel alese încât să furnizeze același tip de sistem grefat, cu caracteristici identice, dar să permită funcționarea instalației cu o productivitate mare (peste 50 kg/h).

4. În acest mod, după omologarea de către beneficiar a tipului respectiv de sistem grefat, s-a trecut direct la producția industrială a acestuia.

10.1. Adezivi "hot-melt".

Adezivii "hot-melt" (AHM) sînt materiale solide care pot fi aplicate în stare topită pe un suport aderînd la acesta în momentul în care se solidifică. Ei reprezintă de fapt un adeziv cu mai mulți componenți, proprietățile adezive depinzînd de compoziția lor. Deși recepturile de fabricație sînt foarte variate, datorită numărului mare de componenți, în principiu un AHM conține:

- polimerul de bază : conferă adezivului rezistența de aderență și de coeziune (PE, FVA, PAV, poliamide) ;
- rășini adezive : pentru mărirea proprietăților adezive și a prelucrabilității (rășini petroliere, colofoniu și derivații săi) ;
- agenți de micșorare a vîscozității topiturii : pentru îmbunătățirea prelucrabilității (ceruri parafinice, oligomeri) ;
- agenți de micșorare a vîscozității topiturii : pentru îmbunătățirea prelucrabilității și pentru mărirea flexibilității-plastifi-
canți (dioctilftalat, dibutilftalat) ;
- antioxidanți : pentru prevenirea oxidării la temperaturile mari din timpul obținerii și aplicării adezivului.

Pentru realizarea AHM, componenții se amestecă în stare topită într-un utilaj adecvat (malaxor). În stabilirea recepturii unui AHM (tipurile și proporțiile componenților) trebuie să se țină cont de proprietățile care sînt necesare a fi realizate pentru a corespunde unui anumit domeniu de utilizare : proprietăți adezive, vîscozitatea topiturii, stabilitatea termică, flexibilitatea,

rezistența la temperaturi înalte și joase. Datorită complexității lor, pentru elaborarea acestor recepturi nu pot fi enunțate reguli general valabile.

Dintre AHM, un rol important îl ocupă cei obținuți pe bază de copolimeri liniari EVA. Se utilizează tipuri cu 14-40%AV și un ICT de 1,5-400, AHM conținând în compoziția lor 10-30% copolimeri EVA.

Pornind de la elementele prezentate anterior și ținând cont de necesitățile unor producători și consumatori ai AHM, de a înlocui importul copolimerilor EVA s-a încercat utilizarea în acest scop a produselor sintetizate. Aceasta a fost posibil, deoarece proprietățile sistemelor grefate corespund în mare măsură cerințelor impuse de caracteristicile AHM :

- rezistența la tracțiune a PE, nemodificată prin grefare, conferă adezivului o bună rezistență mecanică ;
- grupele polare acetoxi existente în catenele laterale grefate și în PAV homopolimer, conferă adezivitatea necesară;
- PAV homopolimer existent în sistemele grefate acționează ca un plastifiant micșorând vîscozitatea topiturii;
- stabilitatea termică este bună, pînă la 225°C neexistînd nici un pericol de degradare, domeniul de temperaturi necesare obținerii și utilizării AHM situîndu-se sub această valoare;
- datorită catenelor hidrocarbonate ale PE (nepolare) pe care sînt grefate catenele laterale (polare), sistemele grefate sînt compatibile cu ceilalți componenți (polari și nepolari) ai AHM;
- adezivii obținuți sînt solizi, ușor de depozitat și transportat;
- deoarece la obținerea și utilizarea lor nu se folosesc solvenți, dispăre pericolul inflamabilității și toxicității, nefiind necesar un proces final de uscare ;
- avînd aprobarea necesară utilizării în contact cu produsele alimentare, sistemele grefate pot fi folosite și pentru obținerea AHM utilizați la ambalajele alimentare.

Dispunînd de o gamă largă de sisteme grefate avînd diferite caracteristici, s-au obținut pe baza acestora o serie de tipuri de AHM, pentru mai multe domenii de utilizare. Datorită volumului mare pe care l-ar ocupa descrierea recepturilor, condițiilor de lucru și a rezultatelor experimentale, precum și datorită caracterului "empiric" al acestui domeniu, se renunță la prezentarea lor menționîndu-se doar concluziile obținute:

1. S-a constatat că este posibilă înlocuirea copolimerilor EVA prin sisteme grefate avînd 10-25% AVpol. și ICT-ul între 1-16.

2. Singurul domeniu unde sistemele grefate nu au dat rezultate satisfăcătoare, este cel al AHM ce necesită o elasticitate foarte mare. La copolimerii EVA alungirea la rupere poate atinge și 1000%, în timp ce la sistemele grefate valoarea maximă este de 500%.

3. În general s-a constatat că este posibilă înlocuirea într-un AHM a copolimerului EVA, cu un tip de sisteme grefat având %AV inferior celui corespunzător copolimerului (probabil datorită prezenței PAV homopolimer). Concluzia este importantă din punct de vedere economic, deoarece prețul ambelor produse este direct proporțional cu %AV.

4. După o serie de testări cuprinzând întregul ciclu : laborator-pilot-industrial, s-au stabilit mai multe tipuri de AHM utilizați pentru :

- cașerarea cartonului ondulat utilizat pentru obținerea cutiilor de ambalare a produselor alimentare;
- cașerarea diferitelor tipuri de hirtii din care ulterior se confecționează ambalaje pentru produse alimentare ce conțin grăsimi (biscuiți, caramelle);
- industria poligrafică, încălțăminte și mobilei.

10.2. Materiale hidroizolante bituminoase.

Industria materialelor hidroizolante bituminoase a furnizat în ultimii ani produse noi, cu caracteristici superioare, care să corespundă condițiilor de industrializare a lucrărilor de izolații în construcții. Aceste materiale sînt utilizate în special pentru hidroizolarea acoperișurilor, fiind livrate ca foi sub formă de rulouri. Izolarea unei suprafețe se realizează suprapunînd mai multe foi, astfel că tendința actuală este de a se lucra cu grosimi cît mai mari. Din această cauză, bitumurile, materia primă de bază în izolații hidrofuge sînt modificate substanțial pentru a corespunde următoarelor cerințe: interval mare de plasticitate, sensibilitate redusă la variații de temperatură, rezistență mare la îmbătrînire, flexibilitate mare la temperaturi scăzute.

Un material hidroizolant de calitate superioară trebuie să poată avea următoarele caracteristici:

- punctul de înmuiere (determinat prin metoda incl și bilă) IB = minimum 95°C ; cu cît valoarea sa este mai mare materialul hidroizolant rezistă mai bine la acțiunea razelor solare ;
- penetrația (adîncimea în zecimi de mm la care pătrunde în probă menținută la 25°C , un ac standard) P_{25°C} =minimum 35-45 1/10 mm.

cu cât această valoare este mai mare, materialul hidroizolant este mai maleabil putînd fi aplicat pe clădiri chiar în timpul iernii la temperaturi mici;

- flexibilitatea (temperatura la care crapă un eşantion flexat pe un dorn cu diametrul de 5 cm) $F = -20^{\circ}\text{C}$; îndeplinirea acestei caracteristici previne crăparea hidroizolației în timpul iernii;
- ductibilitatea (lungimea la care se rupe un fir din material hidroizolant care este tras cu o viteză constantă) $D = \text{minimum } 4-6 \text{ cm}$.

O primă cale de realizare a acestor caracteristici a fost oxidarea biturilor. Cu cât gradul de oxidare crește, punctul de înmuiere crește iar penetrația scade, obținîndu-se în general următoarele valori:

- bitum neoxidat : $IB = 29-35^{\circ}\text{C}$; $P_{25^{\circ}\text{C}} = 210-250 \text{ l/10 mm}$.
- bitum semioxidat : $IB = 43-47^{\circ}\text{C}$; $P_{25^{\circ}\text{C}} = 85-115 \text{ l/10 mm}$.
- bitum oxidat : $IB = 85-90^{\circ}\text{C}$; $P_{25^{\circ}\text{C}} = 14-18 \text{ l/10 mm}$.

Se observă că prin oxidare, nu se reușește o mărire suficientă a punctului de înmuiere, iar penetrația scade sub valoarea admisibilă. În plus, celelalte caracteristici (flexibilitatea, ductibilitatea) sînt proaste, bitumul devenind casant și neprelucrabil.

O altă cale folosită pentru modificarea caracteristicilor fizico-mecanice și reologice ale biturilor se referă la aditivări cu uleiuri, elastomeri, polimeri. Pentru compoundarea cu polimeri (în proporție de 5-30%) se utilizează polimeri compatibili cu bitumul : poli(propilena) atactică, copolimeri EVA, copolimeri C_2C_3 .

Ținînd cont de cele expuse anterior, prin compoundarea biturilor cu sistemele grefate sintetizate s-a urmărit obținerea unor materiale hidroizolatoare corespunzătoare. Deoarece compoundarea biturilor cu polimeri conduce în primul rînd la creșterea punctului de înmuiere pînă la valoarea dorită, în funcție de proporția în care s-a adăugat polimerul, dar și la scăderea penetrației, biturile supuse compoundării sînt în general neoxidate sau semi-oxidate, avînd un punct de înmuiere sub 50°C și o penetrație peste 80 l/10 mm.

În toate determinările efectuate s-au utilizat bituri provenite de la rafinăria Crișana-Suplacul de Barcău : bitum neoxidat ($IB=29^{\circ}\text{C}$, $P_{25}=210-250 \text{ l/10 mm}$) și bitum semioxidat ($IB=47^{\circ}\text{C}$, $P_{25}=93 \text{ l/10 mm}$). Pentru realizarea compoundurilor, bitumul a fost încălzit la o temperatură de $180-220^{\circ}\text{C}$ adăugîndu-se apoi proporția necesară de polimer și menținînd întregul amestec la această temperatură sub agitare timp de 15-60 min. Compoundul astfel realizat se toar-

nă sub formă de plăci (4 mm grosime), determinându-i-se caracteristicile. Condițiile de lucru și rezultatele experimentale sînt cuprinse în Tab.27.

Tab.27.- Obținerea materialelor hidroizolante bituminoase.

Nr. crt.	Polimer		Bitum IB (°C)	Caracteristici compound					
	Tip	ICT (g/10')		SAV	Pol. (%)	IB (°C)	P ₂₅ (1/10mm)	F (°C)	D (cm)
1.	178	6,4	14,4	29	5	38	240	-20	9
2.	178	6,4	14,4	29	10	97	166	-15	6
3.	178	6,4	14,4	29	15	101	130	-15	4
4.	178	6,4	14,4	29	20	103	63	-10	4
5.	178	6,4	14,4	29	25	105	43	-10	2
6.	89	3,5	11,5	29	10	97	156	-20	6
7.	89	3,5	11,5	29	20	103	44	-15	4
8.	96	7,5	21,3	29	10	93	178	-20	7
9.	96	7,5	21,3	29	20	103	60	-15	4
10.	178	6,4	14,4	29	15	101	130	-15	4
11.	178	6,4	14,4	47	15	102	31	0	1
12.	89	3,5	11,5	29	10	97	156	-20	6
13.	89	3,5	11,5	47	10	94	22	0	1
14.	89	3,5	11,5	29	10	97	156	-20	6
15.	178	6,4	14,4	29	10	93	178	-20	7
16.	96	7,5	21,3	29	10	97	166	-15	6
17.	EVA	2,0	13,0	29	10	93	118	-15	7
18.	EVA	4,5	23,0	29	10	82	86	-20	6
19.	EVA	1,4	20,0	29	10	70	102	-20	7

Din examinarea rezultatelor cuprinse în Tab.27 se pot face următoarele observații:

- Utilizîndu-se un bitum neoxidat (IB=29°C) și realizîndu-se o serie de compounduri avînd proporții crescînde de sistem grefat (pr.178: nr.1-5) se constată:
 - punctul de înmuiere al bitumului crește inițial brusc pînă la 10% conținut în polimer (97°C), după care creșterea este mult mai lentă astfel că la 25% polimer valoarea este de abia 105°C;
 - penetrația scade continuu, dar la orice proporție de polimer valoarea ei este superioară limitei minime admisibile (35-45 l/10mm);
 - flexibilitatea și ductibilitatea scad, dar pînă la 10% polimer valorile lor sînt superioare limitelor minime admisibile (-15°C respectiv 4-6 cm);
 - concluziile anterioare sînt valabile și pentru celelalte serii de compounduri obținute cu alte tipuri de sisteme grefate (pr.89 și pr.96 : nr.6-7 și nr.8-9 din Tab.27).

- Utilizîndu-se un bitum semioxidat (IB=47°C) prin compoundarea cu sisteme grefate variația punctului de înmuiere, flexi-

bilității, penetrației și ductibilității este similară. Comparându-se proprietățile compoundurilor obținute cu același tip și la aceeași concentrație de sistem grefat, dar cu cele două tipuri de bitumuri utilizate (nr.10-11 și nr.12-13 din Tab.27) se constată :

- punctul de înmuiere este practic același în ambele cazuri, deși la bitumul semioxidat s-a pornit inițial de la 47°C;
- valorile penetrației, flexibilității și ductibilității sînt mult mai mici în cazul utilizării bitumului semioxidat, fiind inferioare limitelor minime admisibile.

3. Comparîndu-se proprietățile compoundurilor obținute din bitum neoxidat, la aceeași concentrație(10%) dar cu diferite tipuri de sisteme grefate (nr.14-16 din Tab.27) se constată că acestea sînt foarte apropiate, deși caracteristicile sistemelor grefate variază destul de mult ($\%AV=11,5-21,3$ și $ICT=3,5-11,5$).

4. Continuînd această comparație pentru o serie de copolimeri EVA (nr.17-19 din Tab.27) se observă o variație foarte mare a proprietăților compoundurilor. Valorile punctului de înmuiere sînt mult mai mici decît cele ale compoundurilor obținute cu sisteme grefate. De asemenea, compoundarea bitumului cu copolimeri EVA necesită temperaturi mai mari (200-220°C) și timpi mai lungi (40-60 min) față de sistemele grefate (180-200°C respectiv 15-30 min).

Din observațiile anterioare se pot desprinde următoarele concluzii referitoare la utilizarea sistemelor grefate sintetizate, pentru obținerea compoundurilor cu bitum :

1. Se vor utiliza bitumuri neoxidate, deoarece cu acestea se obțin aceleași valori ale punctelor de înmuiere ca și în cazul bitumurilor semioxidate, dar celelalte caracteristici sînt superioare. Din punct de vedere economic concluzia este foarte importantă deoarece se elimină faza de oxidare a bitumurilor.

2. Concentrația sistemelor grefate în bitumuri va fi de cca 10%, la această valoare atingîndu-se caracteristicile necesare unui material hidroizolant de calitate superioară. O mărire a concentrației nu este rentabilă, deoarece ridică inutil prețul de cost fără a aduce o îmbunătățire sesizabilă a proprietăților.

3. Rezultatele obținute prin utilizarea sistemelor grefate sînt superioare celor obținute cu copolimerii liniari EVA, aceștia fiind și de cca două ori mai scumpi decît produsele sintetizate.

4. Ținînd cont de concluziile anterioare s-au omologat mai multe tipuri de sisteme grefate, pentru obținerea diferitelor materiale hidroizolatoare bituminoase avînd caracteristicile corespunzătoare domeniilor specifice de utilizare.

10.3. Injecție.

Datorită proprietăților lor, copolimerii EVA sînt utilizați pentru obținerea prin injecție a reperelor care sînt folosite în condiții ce reclamă o bună rezistență la fisurare și la temperaturi scăzute. Se utilizează tipuri avînd pînă la 28% AV și ICT-ul cuprins între 4-33 g/10 min.

Deoarece sistemele grefate au o rezistență la fisurare mult mai bună ca cea a PE (Cap.9.2) s-a încercat utilizarea lor pentru obținerea prin injecție a diferitelor repere ce reclamă această proprietate. Astfel o serie de sisteme au fost utilizate pentru obținerea diferitelor tipuri de dopuri pentru sticle de băuturi alcoolice, sau pentru dopuri aflate în contact cu alte fluide (detergenți, uleiuri). Realizate pînă în prezent din PE de înaltă presiune (sortul de injecție 17M08), datorită rezistenței scăzute la fisurare a acesteia, dopurile injectate crăpau după o anumită perioadă de timp periclitînd astfel conținutul ambalajului respectiv.

Oferind prelucrătorilor un produs nou, a fost necesară efectuarea unui studiu de prelucrabilitate prin injecție a sistemelor grefate, pentru a demonstra că nu există nici un fel de dificultăți în procesul de prelucrare, putîndu-se obține cel puțin aceeași productivitate ca și în cazul vechiului produs (PE). În acest scop s-a considerat că rezultatele și concluziile cele mai elocvente pot fi obținute pornind de la o metodă de caracterizare a capacității de curgere a unui polimer în procesul de injecție - metoda spiralei lui Arhimede.

Conform acestei metode un polimer se injectează, utilizînd anumite condiții constante de prelucrare (temperatură, presiune și ciclul de injecție, temperatura matriței) alese funcție de tipul polimerului. Injecția se efectuează într-o matriță specială menținută la temperatură constantă în interiorul căreia se află un canal în formă de spirală, cu secțiune semicirculară, gradat în cm. Topitura de polimer curge în interiorul canalului pînă în momentul solidificării. Pe baza lungimii și aspectului spiralei se pot stabili cele mai bune condiții de prelucrare prin injecție, inclusiv productivitatea. Cu cît lungimea spiralei este mai mare capacitatea de curgere a polimerului injectat este mai bună. Realizînd injecția în aceleași condiții a doi polimeri diferiți, comportarea lor poate fi judecată după valorile lungimii spiralelor obținute.

Pentru caracterizarea capacității de curgere a sistemelor grefate și pentru compararea cu cea a PE, s-a dezvoltat metoda dez-

crisă anterior, studiindu-se și influența parametrilor de injecție. S-a utilizat o mașină de injecție cu șnecc-piston tip Peco 25MR (diametrul șneccului 50,8 mm, raport L:D=20:1, raport compresie 3:1) prevăzută cu o matriță "spirală lui Arhimede". Temperatura matriței s-a menținut constantă la valoarea de $50 \pm 1^\circ\text{C}$ cu ajutorul unui termostat care recirculă apă prin canalele matriței. Temperatura de 50°C a fost aleasă ținând cont de faptul că în jurul acestei valori se obține în practică un bun compromis între productivitate (favorizată de temperaturi mici) și aspectul reperelor injectate (favorizat de temperaturi mari). Pentru toate probele s-a utilizat același ciclu de injecție : timpul de injecție-25 sec, timpul de răcire-45 sec, timpul de închidere și deschidere a matriței-15 sec, ciclul total-70 sec și aceeași turație a șneccului (80 RPM).

Menținând constante condițiile anterioare s-a urmărit influența principalilor parametri de injecție : temperatura și presiunea. Pentru fiecare probă s-a lucrat cu 4 temperaturi diferite ($130, 160, 190, 220^\circ\text{C}$), în cadrul fiecărei temperaturi utilizându-se 5 valori diferite ale presiunii de injecție (80, 120, 160, 200, 240 atm). În acest mod la fiecare probă injectată la o anumită temperatură și presiune s-a determinat lungimea spiralei, ca medie a lungimilor a 10 spirale injectate consecutiv. Presiunea de injecție a fost variată între limita inferioară, care asigură curgerea polimerului și cea superioară, care este dată de presiunea maximă ce poate fi realizată de acest tip de mașină de injecție. Temperatura de injecție a fost variată între limita inferioară (130°C), determinată de începutul prelucrării polimerului, și cea superioară (220°C), determinată de stabilitatea termică a sistemelor grefate. Se observă că tehnica de lucru este similară cu cea utilizată la metoda de determinare a capacității de curgere prin injecție în matrița cu contrapresiune (Cap.9.3.).

În privința probelor testate s-a ales o gamă largă de sisteme grefate, sintetizate în cele mai diferite condiții de reacție, care permite urmărirea unei mari variații a valorilor ICT-ului (0,8-21,7), MAVpol. (4,7-22,1) și MAVgr. (1,5-10,1). De aceea concluziile studiului pot fi considerate valabile pentru toată gama de sisteme grefate sintetizate. De asemenea s-au testat 5 sorturi de PE de înaltă presiune (cele mai importante) a căror ICT variază între 0,5-19,1. Condițiile de lucru și rezultatele experimentale sînt cuprinse în Tab.28, în prima parte-sistemele grefate iar în a doua, diferitele tipuri de PE, toate probele fiind aranjate în ordinea crescătoare a ICT-ului.

Tab.28.- Lungimea spiralei injectate din diferite tipuri de PE și sisteme grefate.

Pr. nr.	ICT	%AV. pol.	%AV gr.	130°C					160°C				
				80	120	160	200	240	80	120	160	200	240
113	0,8	18,6	9,9	12,2	14,9	19,3	22,3	29,8	16,3	19,5	25,8	30,8	35,9
112	1,7	17,5	10,1	11,7	14,5	18,2	24,0	29,0	15,5	20,4	25,0	30,0	34,9
102	1,8	22,1	8,6	12,2	15,2	21,9	24,9	28,9	17,0	22,0	27,0	31,8	36,9
84	2,5	15,1	8,6	12,7	15,7	21,9	24,9	28,9	17,0	22,6	24,3	31,2	36,0
128	4,6	12,5	6,7	15,3	20,2	26,6	31,0	35,5	19,8	23,1	30,0	34,3	40,3
127	5,0	12,5	5,0	15,8	20,4	26,7	30,8	37,8	21,8	27,2	33,1	37,8	43,5
132	6,1	11,8	6,8	14,6	20,1	26,2	31,2	35,7	21,8	26,4	32,6	37,1	42,5
115	12,4	12,6	6,2	17,4	22,8	28,5	34,0	39,8	18,3	24,5	30,5	37,7	44,6
114	13,3	15,3	6,5	19,2	23,8	29,3	34,5	39,6	23,9	31,5	38,0	45,0	53,1
77	16,5	4,7	1,5	18,8	24,8	30,3	36,7	42,3	26,3	34,0	41,3	47,5	54,5
66	17,7	13,1	2,3	18,8	24,3	30,7	36,2	41,3	26,8	33,9	41,0	48,7	55,5
80	18,9	19,7	5,6	18,8	26,3	32,9	37,0	45,2	29,1	36,9	45,5	53,9	62,7
68	21,7	13,8	1,5	23,2	31,5	38,5	46,7	54,0	33,0	42,1	51,4	61,0	70,0
PE	0,5	-	-	4,2	8,3	11,5	15,5	20,0	6,7	10,9	15,0	21,1	23,5
PE	0,9	-	-	7,6	12,0	15,5	19,8	24,0	12,0	15,5	19,5	23,0	27,0
PE	1,9	-	-	11,5	12,1	19,1	22,8	26,0	14,5	17,7	23,1	27,1	31,0
PE	6,9	-	-	12,7	17,4	21,6	25,4	30,0	17,5	22,4	27,5	33,3	38,0
PE	19,1	-	-	17,8	21,8	28,0	32,8	37,5	23,8	30,3	35,0	43,3	49,0

				190°C					220°C				
				80	120	160	200	240	80	120	160	200	240
113				19,8	25,5	30,0	36,0	43,8	20,0	24,7	32,5	41,3	50,1
112				21,5	27,5	32,3	38,2	43,9	26,0	33,7	40,7	47,5	54,3
102				19,5	25,9	34,1	36,5	44,1	25,2	31,4	37,0	43,9	50,1
84				21,0	26,5	32,9	39,4	46,5	27,6	33,1	39,5	44,4	62,0
128				25,3	32,8	38,7	45,6	52,0	31,0	39,4	43,7	51,0	57,5
127				26,9	32,2	40,3	48,6	55,6	31,6	40,6	49,0	57,8	67,0
132				26,9	33,0	40,8	46,5	54,0	33,0	42,3	49,7	57,0	65,0
115				24,3	35,1	44,8	51,7	59,5	26,7	37,4	46,5	55,9	63,9
114				32,0	36,5	48,0	56,0	64,2	33,5	48,8	60,0	66,7	79,0
77				32,8	42,0	50,5	59,0	67,5	39,9	50,3	60,3	70,5	81,0
66				35,0	45,5	53,6	62,9	72,0	42,3	53,0	62,9	74,0	85,0
80				37,3	49,1	59,1	69,5	80,0	49,0	64,0	78,5	93,5	108
68				43,6	56,5	68,6	81,0	94,0	54,9	71,1	87,0	103	118
PE				11,5	14,4	18,8	22,2	26,0	15,1	20,0	24,1	29,7	33,5
PE				15,0	20,0	23,6	28,2	32,0	19,2	24,5	29,2	33,5	38,0
PE				17,4	23,0	28,5	33,1	39,5	20,5	27,3	33,0	38,5	45,0
PE				21,6	28,5	34,3	40,0	46,0	25,9	34,0	39,8	47,1	54,0
PE				32,0	37,2	44,4	54,4	61,0	38,3	48,1	57,0	64,6	74,0

INSTITUTUL POLITER
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

Examinând rezultatele obținute, se pot elabora următoarele concluzii valabile atât pentru sistemele grefate cât și pentru PE :

1. La orice temperatură constantă de injecție lungimea spiralei crește liniar cu creșterea presiunii de injecție (coloanele orizontale din Tab.28). Pentru exemplificare, în Fig.67 s-a reprezentat această dependență doar pentru un singur tip de sistem grefat (pr.102). Acest tip a servit și la prezentarea rezultatelor obținute la studiul capacității de curgere, efectuat prin metoda injecției în matrița cu contrapresiune (Cap.9.3), unde s-a constatat o dependență similară (Fig.64).

2. La orice presiune constantă de injecție lungimea spiralei crește liniar cu creșterea temperaturii de injecție. Pentru exemplificare, în Fig.68 s-a reprezentat această dependență tot pentru pr.102, variația fiind similară cu cea determinată prin metoda injecției în matrița cu contrapresiune (Cap.9.3-Fig.66).

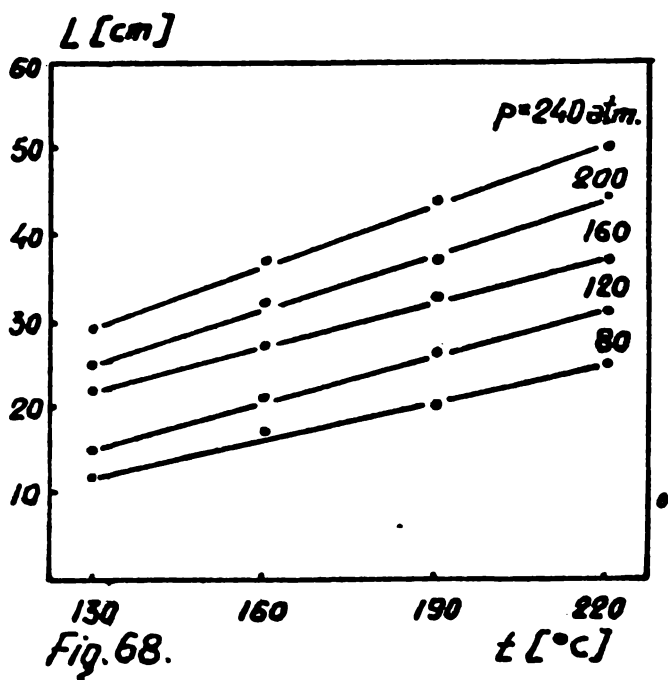
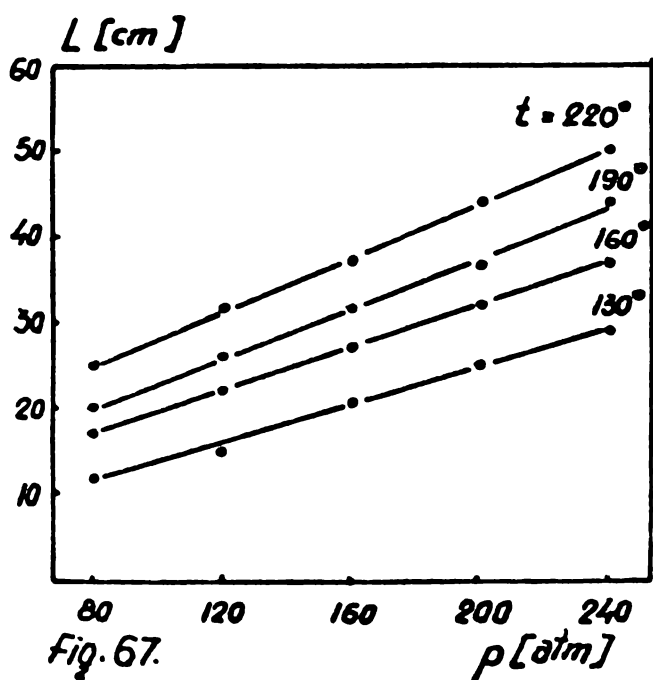


Fig.67-68.- Variația lungimii spiralei injectate dintr-un sistem grefat (pr.102) funcție de presiunea (Fig.67) și temperatura de injecție (Fig.68).

3. La orice temperatură și presiune de injecție (constante), lungimea spiralei este cu atât mai mare cu cât ICT-ul probei injectate este mai mare (coloanele verticale din Tab.28). În Fig.69 s-a reprezentat această dependență doar pentru două condiții diferite de injecție (160°C-80 atm și 190°C-240 atm), constatându-se o variație liniară crescătoare a lungimii spiralei funcție de ICT. Se menționează că reprezentările grafice au fost efectuate pentru fiecare valoare a temperaturii și presiunii de injecție, obținându-se dia-

grame similare cu cele din Fig.69.

4. Pentru aceleași condiții de injecție și la același ICT, sistemele grefate au o capacitate de curgere mai bună decât cea a PE, diferența accentuându-se cu creșterea temperaturii și presiunii de injecție (Fig.69). Această comportare este probabil cauzată atât de PAV homopolimer (care datorită punctului scăzut de topire are o acțiune de tip plastifiant) cât și de catenele laterale grefate (la aceeași masă moleculară topitura unui polimer ramificat curge mai ușor decât cea a unui polimer liniar). Faptul că punctul de înmuiere Vicat al copolimerilor grefați și al sistemelor grefate are valori mai mici decât la PE (Cap.9.1.) confirmă concluzia anterior stabilită, punctul Vicat fiind determinat și de proprietățile viscoelastice ale unui polimer.

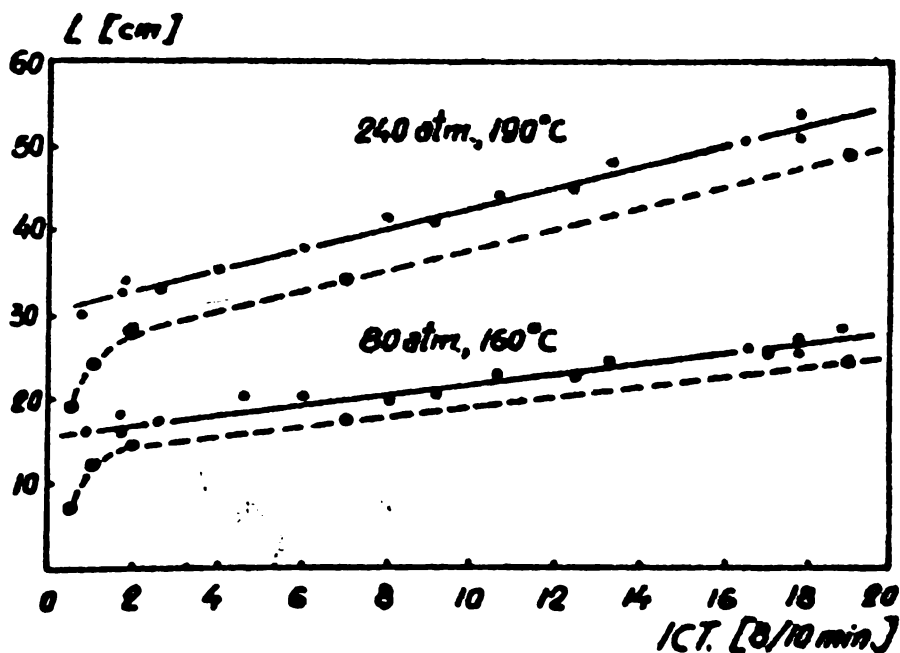


Fig.69.- Variația lungimii spiralei injectate, funcție de ICT : (—) sisteme grefate, (- - -) PE.

5. O încercare de a corela capacitatea de curgere a sistemelor grefate având același ICT dar compoziții diferite (PAVpol. și PAVgr.) nu a dus la nici un rezultat concludent, diferențele observate situându-se în limita erorilor experimentale. Aceasta înseamnă că factorul determinant pentru capacitatea de curgere îl constituie ICT-ul.

6. Stabilitatea termică a sistemelor grefate este bună. Timpul de solicitare termică (timpul în care o particulă parcurge distanța dintre baza pîlniei de alimentare și canalul de injecție în matrită) pentru mașina și condițiile de injecție utilizate a fost 15-30 min., această viteză fiind mult mai mare decât cea corespunzătoare unui proces industrial de injecție (cca 5 min). Cu toate acestea, nici la 220°C nu au fost constatate fenomenele caracte-

ristice de degradării termice. Aceasta reprezintă o bună confirmare practică a rezultatelor obținute prin ATG (250°C -începutul descompunerii termice a sistemelor grefate).

7. Dependența capacității de curgere (exprimată prin lungimea spiralei) funcție de principalii parametri de injecție, este similară cu cea determinată prin metoda injecției în matrița cu contrapresiune (exprimată prin lungimea bastonașului)-Cap.9.3. S-a dovedit astfel posibilitatea valorificării rezultatelor obținute prin studiul reologic al sistemelor grefate, la determinarea prelucrabilității acestora pe utilaje industriale.

10.4. Extrudere tuburi.

Datorită rezistenței mari la fisurare, din copolimerii EVA se produc tuburi pentru diferite domenii de utilizare, în special pentru transportul produselor alimentare lichide. Prelucrarea copolimerilor se realizează cu extrudere convențională pentru poli(olefine). Principala dificultate este cauzată de adezivitatea ridicată a topiturilor de copolimeri EVA, care tind să se lipească de suprafața celor mai multe materiale. De aceea, pentru calibrarea tubului se evită utilizarea dispozitivelor de calibrare cu vid sau cu suprapresiune, copolimerul topit lipindu-se de suprafața interioară a acestora. Sînt utilizate plăci de calibrare cu secțiune mică, din materiale cu bune proprietăți de transfer de căldură, care pentru prevenirea lipirii sînt acoperite cu teflon și stropite cu un lubrefiant.

Din sistemele grefate sintetizate, au fost selectate o serie de probe din care s-au extrus tuburi de diferite dimensiuni, determinîndu-se condițiile optime de prelucrare (Tab.29).

S-a utilizat un extruder cu un șneac ($D=120\text{ mm}$, $L:D=20:1$, $r.c.=4:1$) prevăzut cu o linie convențională de extrudere tuburi. Pentru calibrare s-a utilizat o duză cu suprapresiune ($0,1\text{ atm aer}$) prevăzută cu o manta de răcire cu apă. Alegerea sistemelor grefate s-a făcut astfel încît să existe o variație destul de mare a $\%AV_{pol}$. ($13,9-29,8$) și a ICT-ului ($0,3-4,13$). Deoarece tuburile sînt destinate transportului fluidelor, s-au extrus doar sistemele grefate care sînt caracterizate printr-o mare rezistență la fisurare.

Prin schimbarea capului de extrudere și a dispozitivului de calibrare, pe aceeași instalație au fost obținute 4 tipuri de tuburi avînd diferite valori ale diametrului exterior ($20,30,50,75\text{ mm}$), pentru fiecare diametru realizîndu-se 3 valori diferite ale

Tab.29.- Extruderea tuburilor din sisteme grefate.

Sistem grefat					Tub		Condiții extrudere			
Pr. nr.	%AV pol.	%AV gr.	ICT g/10'	dens _{g/cm³}	d.e. mm.	s mm.	n RPM	Q kg/h	V m/h	t °C
111	11,4	7,8	4,13	0,933	20	1,0	16	30	525	125
91	19,0	10,2	1,95	0,938	20	1,5	17	40	470	130
94	29,8	15,0	0,90	0,968	20	2,0	18	50	430	135
82	15,8	8,0	2,50	0,937	30	2,0	16	38	222	130
108	19,4	9,8	0,75	0,944	30	2,5	17	57	268	140
27	13,9	9,8	0,56	0,942	30	3,0	19	70	278	145
112	17,5	10,1	1,68	0,943	50	2,0	17	63	145	130
161	15,4	10,1	0,60	0,937	50	3,0	19	80	187	140
162	15,5	10,1	0,30	0,937	50	4,0	22	105	186	145
113	18,6	9,9	0,76	0,954	75	3,0	19	90	136	140
55	21,2	10,5	0,45	0,960	75	4,0	22	115	134	140
162	15,5	10,1	0,30	0,937	75	5,0	25	150	139	145

grosimii peretelui (prin modificarea turației șnecului-deci a debitului de extrudere-și a vitezei de tragere).

Spre deosebire de copolimerii EVA, pentru calibrare s-au utilizat duze și nu plăci de calibrare, deoarece nu s-a constatat apariția fenomenului de lipire a topiturii pe pereții interiori ai duzei. Aceasta constituie un avantaj esențial, deoarece sistemul de calibrare cu duze este mai simplu, prezintă o siguranță mai mare în exploatare și permite o calibrare mai precisă. În plus tuburile extruse au un luciu bun al suprafeței exterioare (la copolimerii EVA pentru obținerea unui luciu bun este necesară mărirea temperaturii, ceea ce mărește riscul de aderare a topiturii).

Din Tab. 29 se observă că pe măsura creșterii diametrului tubului extrus au fost utilizate sisteme grefate cu ICT-uri din ce în ce mai mici. Tuburile cu diametre mici (20-30 mm) sunt utilizate în domenii ce reclamă o flexibilitate mărită, pe când la cele cu diametre mari în general această condiție nu este impusă. De asemenea se observă că au putut fi extruse tuburi din sisteme grefate având ICT=0,3-4,0. Încercările efectuate cu sisteme grefate având ICT-ul în afara acestui interval nu au dat rezultate satisfăcătoare. De altfel acest domeniu este aproximativ același cu cel recomandat atât pentru PE de înaltă presiune cât și pentru copolimerii EVA.

Temperatura de extrudere utilizată depinde de ICT-ul sistemului grefat extrus și variază destul de puțin, fiind cuprinsă între 125-145°C (cu cât ICT-ul este mai mic temperatura necesară este mai mare).

În concluzie, prin extruderea mai multor tipuri de sisteme grefate au putut fi obținute, prin utilizarea diferitelor condiții de prelucrare, o serie de tuburi având diverse dimensiuni. Extrude-

rea lor nu a întâmpinat dificultățile caracteristice copolimerilor EVA și s-a realizat pe o instalație uzuală de extrudare tuburi din PE, nemaifiind necesară nici o modificare a acesteia. Tuburile astfel obținute au fost utilizate pentru transportul diferitelor lichide : ape reziduale din instalația de epurare biologică, uleiuri, ape acide și bazice, de pe platforma C.P.Pitești.

10.5. Suflare corpuri cave.

Copolimerii EVA sînt utilizați pentru obținerea prin tehnologia de suflare ("blow molding") a diverselor repere ce necesită o bună flexibilitate, transparență și rezistență la fisurare. Datorită rezistenței mari la fisurare, s-a încercat utilizarea sistemelor grefate pentru obținerea corpurilor cave în care se ambalează diferite fluide (detergenți, uleiuri, chimicale). În acest scop s-a testat prelucrabilitatea unor sisteme grefate și rezistența la fisurare a corpurilor cave obținute.

1. Alegerea tipurilor de sisteme grefate.

S-au ales probe avînd ICT-ul 0,3-2,0 (domeniul optim pentru suflare corpuri cave) și valori mari ale rezistenței la fisurare (140-900 min. față de valoarea corespunzătoare PE-30 min.).

2. Prelucrarea sistemelor grefate.

S-a utilizat o mașină de suflare corpuri cave tip Nikko-Kautex V8/S compusă dintr-un extruder prevăzut cu un cap de extrudare și un dispozitiv hidraulic de acționare a matriței. Extruderul: cilindru cu 3 zone de încălzire cu rezistențe electrice, șneac pentru PE (D=40 mm, L:D=18:1) avînd turația variabilă 20-120 RPM. Capul de extrudare: la 90°, încălzit cu două rezistențe electrice, secțiune inelară de curgere. Dispozitivul hidraulic: asigură automat desfășurarea ciclului de formare a reperului (închiderea, deschiderea și deplasarea matriței, suflarea aerului, răcirca reperului și aruncarea sa) : 1,6-25 sec. Matrița : proiectată pentru obținerea unui flacon conic de 350 cc pe care se fac determinările de rezistență la fisurare. Matrița este răcită cu apă la 40°C.

Pentru probele testate s-au utilizat următoarele condiții de prelucrare: temperatura zonelor cilindrului : 1-135°C, 2-150°C, 3-150°C ; temperatura capului de extrudare : 152°C; turația șneacului: 28 RPM ; presiunea în capul de extrudare: 100 atm ; debit de extrudare: 10 kg/h ; ciclul de formare a flaconului : 14,4 sec; productivitate: 250 buc./h; greutatea flaconului: 21 g. Prelucrarea sistemelor grefate a decurs în bune condiții, curgerea topiturii fiind uniformă ceea ce a permis obținerea unor flacoane de greu-

tate practic constantă ($21 \pm 0,5$ g) și cu secțiunea pereților uniformă.

3. Determinarea rezistenței la fisurare.

Flacoanele conice se deformează prin micșorarea cu 25% a diametrului minim, cu ajutorul unei cleme. Pentru fiecare probă, 10 flacoane astfel tensionate se introduc într-o baie termostată ($50 \pm 1^\circ\text{C}$) în care se află sub agitare o soluție apoasă de agent tensioactiv (1% nonil-fenoxi-poliētenol). Datorită acțiunii de durată a acestuia, după un anumit timp flacoanele crapă în locul tensionat. Rezultatul se exprimă fie prin numărul total de ore, obținut prin însumarea timpului după care a fisurat fiecare din cele 10 flacoane, fie prin numărul de ore după care fisurează 50% (deci 5 flacoane) din probele analizate.

În Tab. 30 sînt prezentate rezultatele obținute. Pentru comparare sînt indicate și valorile corespunzătoare sorturilor de PE de joasă presiune recomandate pentru suflarea corpurilor cave, (metoda descrisă anterior constituind o metodă curentă de analiză a acestor sorturi.

Tab.30.- Rezistența la fisurare a probelor testate.

P o l i m e r			F ₅₀ (h) placă	Flacoane	
Tip	ICT E/10'	%AVpol.		F ₅₀ (h)	Timp total(h)
Sist.gr. 162	0,3	15,5	600	600	6.000
" 161	0,6	15,4	500	600	6.000
" 108	0,7	19,4	900	600	6.000
" 94	0,9	29,8	360	600	6.000
" 91	2,0	19,0	140	600	6.000
PEJP 5000 B	0,3	-	192	216	2.112
PEJP 5200 B	0,3	-	72	168	1.872
PEJP 5300 B	0,3	-	192	72	768

Din Tab.30 se observă că spre deosebire de sorturile de PEJP flacoanele obținute din sistemele grefate analizate nu fisurează în intervalul de 600 ore, durata maximă de efectuare a analizei. Această confirmă posibilitatea de utilizare a sistemelor grefate pentru obținerea diferitelor corpuri cave (flacoane, butelii, butoaie) cu o deosebită rezistență la fisurare față de fluidele ambalate.

11. PROCEDEE INDUSTRIALE DE SINTEZA A SISTEMELOR GREFATE.

În urma testării la beneficiari a produselor sintetizate, pentru fiecare domeniu de utilizare s-au stabilit tipurile de sisteme grefate care au dat rezultate optime. Aceste tipuri au fost

omologate și s-a trecut la producerea lor pe scară industrială.

În prezentarea domeniilor de utilizare a produselor sintetizate s-a arătat că ele înlocuiesc cu bune rezultate o serie de tipuri de copolimeri liniari EVA care se importă. Se menționează că pe lângă economia de valută realizată prin eliminarea importului, prețul produselor sintetizate reprezintă cca 50% din cel al copolimerilor EVA. Producția industrială a sistemelor grefate a fost planificată în două etape:

În prima fază, prevăzută pentru anul 1976, s-a urmărit asigurarea unor cereri urgente ale beneficiarilor. În acest scop sistemele grefate au fost obținute pe instalația descrisă în prezenta lucrare (Cap.5). Pentru toate tipurile de sisteme grefate care au fost produse, condițiile de sinteză au fost astfel alese încât să permită realizarea unei productivități mari : 50-70 kg/h. În acest mod a fost posibilă organizarea unei producții de cca 100 tone/an, produsele fiind comercializate sub denumirea de EVAGRAFT.

În cea de a doua etapă, care va începe în anul 1977, se prevede acoperirea completă a necesarului tuturor beneficiarilor. Pentru aceasta în 1976 s-a efectuat un studiu de oportunitate care a stabilit tipurile și necesarul total de sisteme grefate. Pe baza acestui studiu se va amenaja o instalație industrială completă, cu o capacitate corespunzătoare. Se menționează că solicitările cunoscute până în prezent se cifrează la 3000-4000 tone/an, cu largi perspective de lărgire a gamei de sortimente și de mărire a producției.

În final se accentuează un deosebit avantaj al procedurii și instalației de sinteză a sistemelor grefate, și anume maleabilitatea acestora. Domeniile de utilizare a copolimerilor EVA și a sistemelor grefate (în special adezivii "hot-melt"), pretind o mare varietate de tipuri. În plus, pentru fiecare tip, beneficiarul nu poate prelua deodată tot necesarul anual, producătorul trebuind să-l livreze eşalonat. De aceea, instalația de sinteză trebuie să asigure frecvente schimbări de sorturi, aceasta implicând modificarea recepturii și regimului de lucru.

La copolimerii EVA, trecerea de la un sort la altul necesită un timp lung (cca 24 ore) datorită dificultății de modificare a parametrilor: presiune, profilul de temperatură al reactorului de polimerizare la înaltă presiune, repartiția inițiatorilor pe zonele reactorului. Între cele două sorturi rezultă o mare cantitate de produs de tranziție, a cărui utilizare este dificilă iar uneori imposibilă.

În sinteza sistemelor grefate, trecerea dintre două sorturi se realizează într-un timp foarte scurt (cca 30 min) datorită

uşurinţei cu care pot fi modificaţi principalii parametri ce influenţează grefarea : temperatura (uşor de reglat la un extruder), tipul şi concentraţia iniţiatorului (prin dizolvarea acestuia în AV) concentraţia AV în amestecul de reacţie (prin reglarea debitului de alimentare cu PE şi a debitului de injecţie a AV). Cantitatea de produs de tranziţie este foarte mică. Rezultă că se pot efectua uşor şi rentabil frecvente treceri de la un sort la altul, această maleabilitate asigurând o desfăcere avantajoasă a produselor sintetizate.

In concluzie, procedeul de sinteză elaborat permite realizarea industrială, în condiţii economice avantajoase, a unei largi palete de tipuri de sisteme grefate.

12. C O N C L U Z I I .

Abordând domeniul copolimerilor grefaţi ai poli(olefine-
lor), pentru cazul particular al grefării AV pe PE, lucrarea şi-a propus concretizarea unei linii de gândire, care să parcurgă întreaga cale de la alegerea tipului de copolimer grefat până la utilizarea sa în practică. Rezultatele obţinute pot fi rezumate prin următoarele concluzii:

1. S-a ales studiul grefării AV pe PE atât datorită posibilităţilor teoretice pe care le oferă acest sistem, cât şi datorită necesităţii economice de înlocuire a copolimerilor liniari EVA care se importă.

2. Pe baza unui extensiv studiu de literatură s-au stabilit factorii datorită cărora nu s-a ajuns la o dezvoltare industrială a copolimerilor grefaţi ai poli(olefinelor), principala cauză constituind-o lipsa unor metode adecvate de sinteză.

3. De aceea, prin modificarea unui utilaj convenţional de prelucrare (extruder cu două şnecuri şi linia de granulare corespunzătoare acestuia), s-a realizat o aparatură şi s-a stabilit un mod de lucru care au permis studiul reacţiei de grefare a AV pe PE, în condiţiile ce asigură dezvoltarea industrială a procedeului elaborat.

4. S-a studiat influenţa individuală a diferiţilor parametri asupra reacţiei de grefare, stabilindu-se modul în care aceştia determină valorile $\%AV_{pol.}$, $\%AV_{gr.}$ din sistemele grefate sintetizate, precum şi cele ale $R_{pol.}$ şi $R_{gr.}$

5. Corelînd datele astfel obținute s-a stabilit un tablou de ansamblu care permite sinteza dirijată a oricărui tip de sistem grefat, prin alegerea corespunzătoare a condițiilor de reacție.

6. Rezultatele obținute au permis propunerea unui mecanism de reacție. Se remarcă viteza mare de reacție, astfel că procesul de grefare poate fi condus la randamente mari (Rpol. peste 90%), ceea ce permite reducerea la minimum a cantității de AV nereacționat ce trebuie recuperat.

7. S-a obținut o paletă bogată de sisteme grefate (cca 250 probe) avînd pînă la 20% AVgr. și 40% AVpol., care a permis stabilirea structurii, proprietăților și domeniilor de utilizare.

8. Determinarea compoziției (conținutului în AV homopolimerizat și AV grefat) s-a efectuat prin metoda saponificării și a spectroscopiei IR, care au fost adaptate acestui scop.

9. În studiul structurii prin spectroscopie IR s-a urmărit deplasarea poziției și intensității maximelor benzilor caracteristice grupelor acetoxi, stabilindu-se deosebirile existente față de copolimerii liniari EVA sau compoundurile PE-PAV. De asemenea s-a pus în evidență existența catenelor laterale grefate și a fenomenelor de compatibilitate ce intervin în produsele sintetizate.

10. Datele furnizate de metoda difracției razelor X, de analiza termică diferențială și de spectroscopia IR au demonstrat că prin grefarea AV, gradul de cristalinitate, numărul și mărimea medie a cristalitelor și parametrii celulei elementare a PE nu se modifică. În copolimerii grefați, catenele laterale se inserează perfect în rețeaua cristalină a PE suport de grefare, frecvența și lungimea lor fiind prea mici pentru a provoca o perturbare a acesteia.

11. Determinînd distribuția maselor moleculare a copolimerilor grefați, s-a stabilit că frecvența de grefare este mică iar lungimea catenelor grefate este relativ mare, dar mai mică ca cea a homopolimerilor corespunzători. Prin grefare, catena PE nu este modificată datorită scindării sau reticulării.

12. Datorită solicitărilor termice la care sînt supuse în timpul prelucrării, s-a efectuat un studiu detaliat al termostabilității produselor sintetizate. Prin utilizarea analizei termogravimetrice și pirolizei cromatografice, s-a stabilit că descompunerea se produce în două etape distincte : 275-350°C (cu viteză maximă la cca 300°C) datorită scindării grupelor acetoxi și peste 400°C datorită scindării catenelor hidrocarbonate. Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit un mecanism al reacțiilor de descompunere termică și s-a elaborat o metodă analitică cantitativă pen-

tru determinarea conținutului în AV.

13. Proprietățile produselor sintetizate au fost studiate și corelate cu structura lor. Grefarea AV păstrează în general proprietățile de bază ale PE, dar îi conferă noi proprietăți (adezivitate, rezistență la fisurare, compatibilitate) care permit abordarea unor noi domenii de utilizare.

14. Rezultatele unui studiu reologic (injecția într-o matriță cu contrapresiune) au fost verificate pe o mașină de injecție industrială (injecția într-o matriță cu spirală) stabilindu-se că prelucrabilitatea sistemelor grefate este superioară celei a PE. Concomitent s-au verificat și rezultatele studiului de termostabilitate, stabilindu-se că până la o temperatură de prelucrare de 220°C nu există nici un risc de degradare.

15. Pe baza proprietăților produselor sintetizate au fost determinate domeniile lor de utilizare: adezivi "hot-melt", materiale hidroizolante bituminoase, repere injectate, extrudere tuburi, suflare corpuri cave. Efectuând testările la beneficiari, inițial în instalații de laborator, apoi în instalații pilot și în final în instalații industriale, a fost posibilă omologarea mai multor tipuri de sisteme grefate.

16. Pentru câteva tipuri de sisteme grefate, utilizând aparatura și modul de lucru prezentate în lucrare s-a organizat pentru anul 1976 o producție de cca 100 tone, produsele fiind comercializate sub denumirea de EVAGRAFT. Se satisfac astfel solicitările urgente ale unor beneficiari, eliminându-se importul copolimerilor liniari EVA al căror preț este dublu față de cel al produselor sintetizate. Deoarece solicitările sînt mult mai mari (3000-4000 tone/an), în prezent se studiază varianta optimă de amenajare a unei instalații adecvate.

17. Procedul elaborat pentru grefarea AV pe PE, datorită muleabilității sale permite obținerea industrială, în condiții economice avantajoase, a unei game largi de sorturi de sisteme grefate, trecerea de la un sort la altul realizându-se rapid, printr-o modificare facilă a parametrilor ce influențează grefarea, prin aceasta putîndu-se efectua pe aceeași instalație frecvente schimbări de sorturi, funcție de cerințele beneficiarilor.

* * *

13. B I B L I O G R A F I E .

1. Burlant W.Y. și Hoffman A.S., "Block and Graft Polymers", Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
2. Ceresa R.J., "Block and Graft Copolymers", Butterworths, London, 1962.
3. Battaerd H.A.J. și Tregear G.W., "Graft Copolymers", Interscience Publishers, New York, 1967.
4. Ceresa R.J., "Block and Graft Copolymerization", Vol.1, Interscience Publishers, New York, 1973.
5. Burke J.J. și Weiss V., "Block and Graft Copolymers", Syracuse Univ.Press, Syracuse, 1973.
6. Chapiro A., "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience Publishers, New York, 1962.
7. Ham G.E., "Copolymerization", Interscience Publishers, New York, 1964, p.335.
8. Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Vol.2, Interscience Publishers, New York, 1965, p.485.
9. Simionescu C. și Feldman D., "Tratat de Chimia Compușilor Macromoleculari", Vol.2, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974, p.206.
10. Smets G. și Hart R., Fortschr.Hochpolym. Forsch., 2, 173 (1960).
11. Kolesnikov G.S. și Tseng H.M., Vysokomol. Soedin., 3, 475 (1961).
12. Greber G., Makromol. Chem., 101, 104 (1967).
13. Crusos A. și Feldman D., Studii Cercetări Chim., 20, 603 (1972).
14. Porejko S., Gabara W. și Kulesza J., J.Polymer Sci., A1, 5, 1563, (1967).
15. Porejko S., Gabara W., Blasejewicz T. și Lecka M., J.Polymer Sci., A1, 7, 1647 (1969).
16. Andrei C., Mihăiță D., Hogeia I. și Munteanu D., Rev.Roumaine Chim., 15, 239 (1970).
17. Pegoraro M., Penati A. și Natta G., Chimica Industria, 53, 235 (1971).
18. Natta G., Severini S., Pegoraro M. și Tavazzani C., Makromol. Chem., 119, 201 (1968).
19. Aslan V. și Munteanu D., Materiale Plastice, 9, 121 (1972).
20. Vuniiart A.A. și Portianskii A.E., Plast.Massy, 1967, 6.
21. Natta G., Severini F., Pegoraro M., Beati E., Aurello S. și Toffano S., Chimica Industria, 47, 960 (1965).

22. Natta G., Pegoraro M. și Severini F., *Chimica Industria*, 50, 18 (1968).
23. Severini F., Mariani E., Pagliari A. și Corri E., *Adv.Chem. Ser.*, 99, 260 (1971).
24. Severini F., Pegoraro M. și Tavazzani C., *J.Polymer Sci.*, C 16, 2805 (1967).
25. Natta G., Severini F., Pegoraro M. și Crugnola A., *Chimica Industria*, 47, 1176 (1965).
26. Ibragimova S.M., Mamedov F.V. și Bilalov Ya.M., *Azerb.Khim.Zh.*, 1971, 53.
27. Bartl H. și Hardt D., *Angew.Chem.Intern.Ed.Engl.*, 4, 532 (1965).
28. Alberts H., Bartl H. și Kuhn R., *Adv.Chem.Ser.*, 142, 214 (1975).
29. Gabara W. și Porejko S., *J.Polymer Sci.*, A1, 5, 1539 (1967).
30. Gabara W. și Porejko S., *J.Polymer Sci.*, A1, 5, 1547 (1967).
31. Gabara W. și Porejko S., *Pat.Pol.* 51836 (1967).
32. Seizo O. și Tomonobu M., *Bull.Chem.Soc. Japan*, 33, 1526 (1960).
33. Tevlina A.S. și Kolesnikov G.S., *Vysokomol.Soedinn.*, A9, 2473 (1967).
34. Itazawa M., Takahashi A., Ootsu K. și Kamio K., *Pat.Japan*, 71-20490 (1971) ; *Chem.Abstr.*, 75, 130336(1971).
35. Itazawa M., Kuwana M. și Morita S., *Pat.Japan*, 72-35553 (1972); *Chem.Abstr.*, 78, 30558 (1973).
36. Izumi H. și Sahara M., *Pat.Japan*, 72-37492 (1972) ; *Chem.Abstr.*, 78, 44497 (1973).
37. Izumi H. și Igarashi S., *Pat.Japan*, 73-26942 (1973) ; *Chem.Abstr.* 81, 14270 (1974).
38. Izumi H. și Minazono T., *Pat.Japan*, 73-17458 (1973) ; *Chem. Abstr.*, 80, 28184 (1974).
39. Izumi H. și Sawara M., *Pat.Japan*, 73-17459 (1973) ; *Chem.Abstr.*, 80, 27885 (1974).
40. Kamio K., Kuwana M. și Ohtsu K., *Pat.Japan*, 74-02025 (1974) ; *Chem.Abstr.*, 81, 78733 (1974).
41. Kitamura S., Ito T., Matsumura I. și Sasaki M., *Pat.Japan*, 73-04107 (1973) ; *Chem.Abstr.*, 80, 15463 (1974).
42. Kamio K., Takahashi A. și Sawara M., *Pat.Japan*, 73-25421 (1973); *Chem.Abstr.*, 80, 109262 (1974).
43. Kamio K., Takahashi A. și Sawara M., *Pat.Japan*, 73-25420 (1973); *Chem.Abstr.*, 81, 26442 (1974).
44. Torigoe M., Ariga S. și Mizuchi Y., *Pat.Japan*, 73-16346 (1973) ; *Chem.Abstr.*, 81, 14042 (1974).
45. Tsujimura K., Mashiki K., Watanabe T. și Hoshino S., *Pat.Japan*

- Kokai, 74-10989 (1974) ; Chem.Abstr., 81, 50352 (1974).
46. Ito M., Sekihara T., Matsumura I. și Hayashi T., Pat.Japan, 74-02996 (1974) ; Chem.Abstr., 81, 92415 (1974).
 47. Ito T., Matsumura T. și Sasaki M., Pat.Japan, 74-23593 (1974); Chem.Abstr., 82, 58596 (1975).
 48. Koyanagi N. și Umakoshi E., Pat.Japan Kokai, 75-04186 (1975) ; Chem.Abstr., 83, 44020 (1975).
 49. Sugimoto K., Chem.Econ.Eng.Rev., 2, 55 (1970).
 50. Natta G., Beati E. și Severini F., J.Polymer Sci., 34, 685 (1959).
 51. Natta G., Severini F., Beati E., Pegoraro M. și Pizzotti G., Chimica Industria, 47, 14 (1965).
 52. Beati E., Toffeno S. și Severini F., Chimica Industria, 49, 690 (1967).
 53. Wu J.J., Rogovin Z.A. și Konkin A.A., Him. Volokna, 6, 11 (1962).
 54. Kucharski M., Zesz.Nauk.Politech. Wroclaw Chem., 23, 3 (1969); Chem.Abstr., 71, 102409 (1969).
 55. Kucharski M., Chem.Stosow., A13, 61 (1969) ; Chem.Abstr., 72, 4014 (1970).
 56. Mikulasova D., Eur. Polymer J., 5, 297 (1969).
 57. Mikulasova D. și Citovicky P., Chem. Zvesti, 27, 263 (1973).
 58. Kostrov Y.A., Karbosepnie Volokna, 1966, 61.
 59. O'Neil T., J.Polymer Sci., A1, 10, 363 (1972).
 60. Pegoraro M. și Beati E., Chimica Industria, 56, 595 (1974).
 61. Job C. și Lebel P., J.Polymer Sci., C4, 631 (1963).
 62. Shunji K., Kobunshi Kagaku, 21, 652 (1964) ; Chem.Abstr., 62, 9253 (1965).
 63. Du Pont, Pat.Brit., 810722 (1959).
 64. Dow Chemical, Pat.Brit., 825680 (1959).
 65. Dow Chemical, Pat.Brit., 855720 (1960).
 66. Dow Chemical, Pat.U.S., 3008920 (1961).
 67. Heraus N.S., Pat.U.S., 3342900 (1967).
 68. Polyplastic, Pat.Fr., 1283856 (1962).
 69. Furukawa Electric Co., Pat.Brit., 1293418 (1972).
 70. Ballantine D.S., Metz D.I. și Mesrobian R.B., J.Polymer Sci., 23, 219 (1956).
 71. Mazzolini C., Mater.Plast.Elastomeri, 25, 231 (1959).
 72. Ikada H., Horii F., Nishizaki Y., Kawahara T.și Uehara H., Macromolecules, 8, 276 (1975).
 73. Hoffman A.S., Stockmeyer W.H., Gilliland E.R. și Merrill E.W.,

- J.Polymer Sci., 34, 461 (1959).
74. Machi S. și Silverman J., Large Radiat. Sources Ind.Proc., 1969, 341.
75. Chandler H.W., Intern.J.Appl.Rad. and Isotopes, 13, 239 (1962).
76. Ballantine D.S., Colombo P., Glines A., Manowitz B. și Metz D.J., Brookhaven Natl.Lab.Rept. BNL 414T-81 (1956).
77. Ballantine D.S., Glines A., Metz D.J., Behr J., Mesrobian R.B., și Restaino A.J., J.Polymer Sci., 19, 219 (1956).
78. Chen W., Merobian R., Ballantine D., Metz D. și Glines A., J.Polymer Sci., 23, 903 (1957).
79. Silverman J., Srinivasan S. și Phalanges C., Large Radiat, Sources Ind.Proc., 1963, 245.
80. Mironov N.A., Kocherginskaya L.L., Nikolskii V.G. și Rozenbljum N.D., Plast.Massy, 1975, 19.
81. Machi S., J.Polymer Sci., Al, 7, 2734 (1969).
82. Machi S. și Silverman J., J.Polymer Sci., Al, 8, 3529 (1970).
83. Hamil H.F., Adams L.M., Merlowe W.W. și Martin E.C., J.Polymer Sci., Al, 9, 363 (1971).
84. Friedl H., Plaste Kautschuk, 12, 144 (1965).
85. Odian G.C., Rossi A. și Trachtenberg E.N., J.Polymer Sci., 42, 575 (1960).
86. Odian G.C., Sebel M., Rossi A. și Klein R., J.Polymer Sci., 55, 663 (1961).
87. Odian G.C., Acker T. și Sobel M., J.Appl.Polymer Sci., 7, 245 (1963).
88. Odian G.C., Rossi A. și Trachtenberg E.N., Polymer Preprints Amer.Chem.Soc.Div.Polym.Chem., 1, 5 (1960).
89. Odian G.C., U.S.At.Energy Comm., RAI-301 (1962).
90. Machi S., Kamel I. și Silverman J., J.Polymer Sci., Al, 8, 3329 (1970).
91. Wilson J.E., J.Makromol.Sci.Chem., 8, 307 (1974).
92. Wilson J.E., J.Makromol.Sci.Chem., 9, 607 (1975).
93. Kabanov V.Y., Vysokomol.Soedin., A9, 1758 (1967).
94. Kabanov V.Y., Kazimirova N.M. și Nesterenko A.A., Vysokomol. Soedin., B10, 855 (1968).
95. Kabanov V.Y., Vysokomol.Soedin., B11, 222 (1969).
96. Kabanov V.Y., și Aliev R.E., Vysokomol.Soedin., B11, 834 (1969).
97. Dobo J. și Samogyi A., J.Chim.phys., 56, 863 (1959).
98. Duig J.R. și Dobo J., Intern.J.Appl.Rad. and Isotopes, 10, 112 (1961).
99. Vlasov A.V., Malakhova L.I. și Tsetlin B.L., Vysokomol.Soedin.,

- B11, 557 (1969).
100. Vlasov A.V., Vysokomol.Soedin., B10, 97 (1968).
101. Malakhova L.J., Vlasov A.V. și Mihailov N.V., Vysokomol.Soedin., A14, 751 (1972).
102. Vlasov A.V., Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R., 161, 857 (1965).
103. Vlasov A.V., Malakhova L.I., Tsetlin B.L. și Shablygin M.V., Doklady Akad.Nauk. S.S.S.R., 184, 843 (1969).
104. Golubev V.N., Korshak V.V. și Tsetlin B.L., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 190, 846 (1970).
105. Vlasov A.V., Komerova L.I., Korshak V.V., Malakhova L.I., Tsetlin B.L. și Shablygin M.V., Doklady Akad.Nauk. S.S.S.R., 193, 615 (1970).
106. Tsetlin B.L., Radiats.Khim.Polym.Mater.Symp., 1964, 131 ; Chem.Abstr., 67, 59545 (1967).
107. Kurilenko A.I. și Yakimtsov V.P., Doklady Akad.Nauk.Belorus. S.S.R., 16, 901 (1972).
108. Kurilenko A.I. și Krul L.P., Doklady Akad.Nauk. S.S.S.R., 207, 401 (1972).
109. Kurilenko A.I., Krul L.P., Gerasimov V.I. și Bakeev N.F., Doklady Akad.Nauk. S.S.S.R., 209, 144 (1973).
110. Kurilenko A.I., Krul L.P., Gerasimov V.I. și Kalinin V.N., Doklady Akad.Nauk. S.S.S.R., 209, 648 (1973).
111. Kurilenko A.I., Krul L.P. și Yakimtsov V.P., Vysokomol. Soedin., B14, 243 (1972).
112. Kurilenko A.I., Krul L.P. și Kalinin V.N., Vysokomol.Soedin., A15, 1942 (1973).
113. Kurilenko A.I. și Kalinin V.N., Vysokomol.Soedin., A17, 1005 (1975).
114. Kurbanov S.A., Usmanov K.U. și Tillaev R.S., Acta Chim.Acad. Sci.Hung., 67, 321 (1971).
115. Masao K., Kobunshi Kagaku, 21, 657 (1964) ; Chem.Abstr., 62, 9255 (1965).
116. Takamatsu T., Rika Gaku Kenkyusho Hokoku, 37, 1 (1961) ; Chem.Abstr., 55, 25350 (1961).
117. Brito C.P., Bandeira M.H. și Novais H.M., Rev.Port.Quim., 12, 77 (1970) ; Chem.Abstr., 74, 126328 (1971).
118. Koloff H., Schwind A.E. și Zilinski E., Plaste Kaut., 18, 90 (1971).
119. Kamel I., Machi S. și Silverman J., J.Polymer Sci., A1,10, 1019 (1972).
120. Shinohara K., Rika Gaku Kenkyusho Hokoku, 36, 652 (1960) ;

- Chem.Abstr., 55, 21657 (1961).
121. Takamatsu J., Rika Gaku Kenkyusho Hokoku, 38, 409 (1962);
Chem.Abstr., 60, 1857 (1964).
122. Kawase K. și Hayakawa K., J.Polymer Sci., A1, 7, 3363 (1969).
123. Hayakawa K. și Kawase K., Radioisotopes, 17, 368 (1968).
124. Hayakawa K., Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, 22, 188
(1973); Chem.Abstr., 81, 79167 (1974).
125. Hayakawa K., Kawase K. și Yamakita H., J.Appl.Polymer Sci.,
18, 1505 (1974).
126. Hayakawa K., Yamakita H. și Kawase K., J.Polymer Sci., A1,
8, 1227 (1970).
127. Hayakawa K., Kawase K. și Yamakita H., J.Polymer Sci., B,
6, 33 (1968).
128. Yamakita H. și Hayakawa K., J.Polymer Sci., B, 10, 823 (1972)
129. Hayakawa K., Radioisotopes, 19, 81 (1970).
130. Goering H., Roloff H., Schwind A.E. și Zilinskii E., Kinet.
Mech.Polyreactions, Int.Symp.Macromol.Chem., 4, 225 (1969).
131. Odian G. și Chandler H., Adv.Nucl.Sci.Technol., 1, 85 (1962).
132. Odian G., J.Polymer Sci., 54, 11 (1961).
133. Odian G. și Kruse R., Polym.Prepr.Amer.Chem.Soc.Div.Polym.
Chem., 9, 668 (1968).
134. Odian G. și Kruse R., J.Polymer Sci., C, 22, 691 (1967).
135. Kruse R., U.S.At.Energy Comm. TID-23839 (1967).
136. Kabanov V.Y. și Sidorova L.P., Vysokomol.Soedin., A, 14,
2091 (1972).
137. Kabanov V.Y. și Sidorova L.P., Vysokomol.Soedin., A, 15,
1373 (1973).
138. Kabanov V.Y. și Sidorova L.P., Vysokomol.Soedin., B, 17,
31 (1975).
139. Kabanov V.Y., Sidorova L.P. și Spitsyn V.I., Eur.Polymer J.,
10, 1153 (1974).
140. Kabanov V.Y. și Alliev R.E., Vysokomol.Soedin., B, 17, 29
(1975).
141. Chapiro A., J.Polymer Sci., 23, 377 (1957).
142. Chapiro A., J.Polymer Sci., 29, 321 (1958).
143. Chapiro A., J.Polymer Sci., 34, 439 (1959).
144. Chapiro A., J.Polymer Sci., 48, 109 (1960).
145. Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A.M. și Leca J.P., Eur.
Polymer J., 8, 1301 (1972).
146. Chapiro A., Nat.Bur.Stand.U.S.Spec.Publ., 357, 79 (1972).
147. Chapiro A., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 18, 5 (1959).

148. Chapiro A. și Jendrichowska-Bonamour A.M., *J.Chim.phys.*, 60, 1029 (1963).
149. Chapiro A. și Czvikovsky T., *J.Chim.phys.*, 66, 1502 (1959).
150. Chapiro A., *Plast.Mod.Elastomeres*, 23, 154 (1971).
151. Kazuo U., *Kobunshi Kagaku*, 23, 221 (1966) ; *Chem.Abstr.*, 66, 3110 (1967).
152. Leca J.P., Avail NTIS Report FRNC-TH-257 (1971).
153. Shinohara Y., *J.Polymer Sci.*, 44, 195 (1960).
154. Dolgova R.V., Ilicheva Z.F. și Akhvlediani I.G., *Vysokomol. Soedin.*, B, 16, 220 (1974).
155. Imai M. și Shimizu H., *J.Polymer Sci., Polym.Chem.Ed.*, 11, 3181 (1973).
156. Wada T., Sugo T. și Takehisa M., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 484 (1971) ; *Chem.Abstr.*, 75, 21290 (1971).
157. Ranogajec F., Dvornik I. și Dobo J., *Eur.Polymer J.*, 6, 1179 (1970).
158. Rieke J.K. și Hart G.M., *J.Polymer Sci., C*, 1, 117 (1963).
159. Rieke J.K., Hart G.M. și Saunders F.L., *J.Polymer Sci., C*, 4, 589 (1964).
160. Rieke J.K., U.S.At.Energy Comm., TID-7643, 398 (1962).
161. Tabata Y. și Fujikawa J., *J.Macromol.Sci.Chem.*, 5, 821(1971).
162. Tabata Y., Fujikawa J. și Shu S.S., *J.Macromol.Sci.Chem.*, 5, 793 (1971).
163. Tabata Y., Fujikawa J. și Oshima K., *J.Macromol.Sci.Chem.*, 5, 831 (1971).
164. Takamatsu T., *Rika Gaku Kenkyusho Hokoku*, 42, 231 (1966) ; *Chem.Abstr.*, 67, 32987 (1967).
165. Czvikovszky T. și Marx R., *J.Chim.phys.*, 68, 1660 (1971).
166. Seguchi T. și Tamura N., *Large Radiat.Sources Ind.Proc.*, 1969, 353.
167. Seguchi T. și Tamura N., *J.Polymer Sci., Polym.Chem.Ed.*, 12, 1953 (1974).
168. Ballantine D.S., Glines A., Adler G. și Metz G., *J.Polymer Sci.*, 34, 419 (1959).
169. Furuhashi A. și Muhozaha H., *J.Appl.Polymer Sci.*, 12, 2201 (1968).
170. Ranogajec F., Dvornik I. și Dobo J., *Eur.Polymer J.*, 6, 1169 (1970).
171. Dobo J., Ranogajec F. și Dvornik I., *Croat.Chem.Acta*, 42, 551 (1970).
172. Nunone K., Eda B. și Iwasaki M., *J.Appl.Polymer Sci.*, 18,

- 2711 (1974).
173. Schaumberg E., J.Polymer Sci., A1, 8, 693 (1970).
174. Panchenkov G.M., Edigarova S.S. și Baranov V.Y., Neftépererab.Neftekhim., 2, 36 (1974) ; Chem.Abstr., 81, 92158 (1974).
175. Kurilenko A.I., Danilov E.P. și Fairi N.K., La Conserv., 1968, 117 ; Chem.Abstr., 71, 71350 (1969).
176. Panchenkov G.M., Baranov V.Y., Edigarova S.S., Ermolina A.V. și Rodionova M.I., Neftépererab.Neftekhim., 3, 36 (1974) ; Chem.Abstr., 81, 121523 (1974).
177. Eda B., Nunone K. și Iwasaki M., J.Polymer Sci., A1, 8, 1831 (1970).
178. Pilz D., Plaste Kaut., 21, 647 (1974).
179. Hirota K., Umezawa M. și Takesaki J., Chem.High Polymers, 20, 157 (1963).
180. Umezawa M., Kobunshi Kagaku, 20, 157 (1963) ; Chem.Abstr., 61, 10828 (1964).
181. Umezawa M., Kobunshi Kagaku, 20, 297 (1963); Chem.Abstr., 61, 10828 (1964).
182. Umezawa M., Kobunshi Kagaku, 21, 222 (1964) ; Chem.Abstr., 62, 4165 (1965).
183. Umezawa M., Hirota K. și Takesaki J., Nippon Isotope Kagi Hobunabu, 4, 356 (1961) ; Chem.Abstr., 61, 704 (1964).
184. Saunders R.H., Pat.Br., 1560620 (1969).
185. Oster G., Oster G.K. și Moroson H., J.Polymer Sci., 34, 671 (1959).
186. Kostyleva Z.A. și Shrubovich V.A., Plast.Massy, 1970, 14.
187. Leba Y.G., Kostyleva Z.A. și Kachan A.A., Dopov.Akad.Nauk. Ukr. S.S.R., B, 31, 425 (1969); Chem.Abstr., 71, 50765 (1969).
188. Kostyleva Z.A., Kachan A.A. și Shrubovich V.A., Ukr.Khim. Zh., 36, 1056 (1970) ; Chem.Abstr., 74, 76901 (1971).
189. Kostyleva Z.A., Kachan A.A. și Shrubovich V.A., Sin.Fiz.-Khim.Polim., 1972, 30 ; Chem.Abstr., 78, 72812 (1975).
190. Kachan A.A. și Leba Y.G., Vysokomol.Soedin., A, 12, 214 (1970).
191. Amin M.U., Evans B.W. și Scott G., Chem.Ind., 1974, 206.
192. Oster G., Pat.Brit., 856884 (1960).
193. B.X.Plastics, Pat.Brit., 935013 (1963).
194. Iwakura Y. și Takeda K., Pat.Japan, 68-21070 (1968) ; Chem. Abstr., 70, 48204 (1969).
195. Mankowski Z., Studia Soc.Sci.Torun, 5, 64 (1964) ; Chem. Abstr., 62, 10604 (1965).

196. Tevlina A.S., Vysokomol.Soedin., 6, 2073 (1964).
197. Lipatova T.E., Doklad.Akad.Nauk.Beloruss.S.S.R., 5, 12 (1961) ; Chem.Abstr., 57, 8729 (1962).
198. Klinshpont E.R. și Milinchuk V.K., Vysokomol.Soedin., B, 16, 35 (1974).
199. Ohshika T., Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 1864 (1961) ; Chem.Abstr., 57, 4846 (1962).
200. Raetzsch M. și Kilian R., Pat.Fr., 1460364 (1966).
201. Raetzsch M. și Kilian R., Pat.Brit., 1113821 (1968).
202. Raetzsch M., Kilian R. și Gladigan G., Pat.Ger.Offen, 2024947 (1970).
203. Raetzsch M., Kilian R., Gladigan G. și Friedrich H., Pat.Ger.Offen, 1958451 (1970).
204. Raetzsch M., Kilian R., Gladigan G.și Friedrich H., Pat.Brit., 1239670 (1971).
205. Nowak R.M. și Jones G.D., Pat.U.S., 3177269 (1965).
206. Jones G.D. și Nowak R.M., Pat.U.S., 3177270 (1965).
207. Zeitler G. și Müller T.H., Pat.Ger.Offen, 2342486 (1975).
208. Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Pat.Fr., 1564548 (1969).
209. Allied Chem.Corp., Pat.U.S., 3267173 (1966).
210. W.R.Grace and Co., Pat.Fr., 1466197 (1967).
211. W.R.Grace and Co., Pat.Fr., 1367558 (1963).
212. Allied Chem.Corp., Pat.Brit., 1168959 (1969).
213. Dow Chemical Co., Pat.Fr., 1395993 (1965).
214. Steinham R.A. și Grail T.Y., Pat.Fr., 2132780 (1972).
215. Andrei C., Părăușanu V., Mihăiță D. și Munteanu D., Pat.Rom., 52431 (1970).
216. Fujisaki Y., Pat.Japan, 68-19315 (1968) ; Chem.Abstr., 70, 58507 (1969).
217. Aijima I., Sakurai H., Takatsuchi Y. și Ozeki T., Pat.Japan, 72-30111 (1972) ; Chem.Abstr., 78, 112347 (1973).
218. Iwami I., Nishikage T. și Kawasaki H., Pat.Japan, 72-32829 (1972) ; Chem.Abstr., 78, 112117 (1973).
219. Aijima T., Sakurai H. și Kitaoha A., Pat.Japan, 71-21211 (1971) ; Chem.Abstr., 75, 152609 (1971).
220. Aslan V., Munteanu D. și Nica C., Pat.Rom., 58137 (1974).
221. Aslan V., Munteanu D. și Irodiu V., Pat.Rom., 57903 (1974).
222. Aslan V., Munteanu D. și Tineul I., Pat.Rom., 60243 (1976).
223. Aslan V., Munteanu D., Variu C., Turcu S., Badea V., Boncea G., Negeacu R. și Tonder M., Cerere Brevet 73535(1973).
224. Terada A. și Hiroto T., Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorekai

- Konkyu Hokoku , 16, 147 (1970) ; Chem.Abstr., 75, 21130 (1971).
225. Torada A., J.Appl.Polymer Sci., 12, 35 (1968).
226. Mitsuo A., Rev.Elec.Comm.Lab., 12, 693 (1964).
227. Gabara W. și Porejko S., Polimery, 12, 151 (1967).
228. Gabara W. și Porejko S., Polimery, 12, 196 (1967).
229. Tikhomirov V.S., Tikhomirova N.S., Serenkov V.I. și Klimanova R.S., Plast.Massy, 1970, 132.
230. Ibonai M. și Kuramochi T., Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 3 ; Chem.Abstr., 77, 48877 (1972).
231. Dondos A. și Rempp P., Bull.Soc.Chim.France, 1962, 2312.
232. Dondos A. și Rempp P., Bull.Soc.Chim.France, 1963, 2762.
233. Greber G. și Egle G., Makromol.Chem., 53, 206 (1962).
234. Greber G. și Egle G., Makromol.Chem., 64, 68 (1963).
235. Greber G. și Egle G., Makromol.Chem., 64, 207 (1963).
236. Greber G. și Toelle J., Angew.Makromol.Chem., 2, 133 (1968).
237. Agouri E., Parlant C., Mornet P., Rideau J. și Teitgen J.F., Makromol.Chem., 137, 229 (1970).
238. Agouri E., Parlant C. și Teitgen J.F., Polym.Prepr.Amer.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 11, 1 (1970).
239. Kennedy J.P. și Smith R.R., Polym.Prepr.Amer.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 14, 1069 (1973).
240. Simionescu C. și Rusan V., St.Cerc.Chim., 19, 217 (1971).
241. Simionescu C. și Vasiliu Oprea C., "Mecanochimia compuşilor macromoleculari", Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1967, p.277.
242. Baramboin N.K., "Mehanohimia polimerov", Izd.naucino-tehniceskoi literaturf, Moskva, 1961, p.133.
243. Casale A. și Porter R.S., Adv.Polym.Sci., 17, 1 (1975).
244. Protasov V.G. și Baramboin N.K., Plast.Massy, 1969, 8.
245. Protasov V.G. și Baramboin N.K., Nauch.Tr.Mosk.Tekhnol.Inst. Legk.Prom., 38, 196 (1972) ; Chem.Abstr., 79, 19178 (1973).
246. Protasov V.G., Machmudbekova N.L. și Baramboin N.K., Nauch. Tr.Mosk.Tekhnol.Inst.Legk.Prom., 36, 63 (1970) ; Chem.Abstr., 74, 42821 (1971).
247. Protasov V.G. și Baramboin N.K., Plast.Massy, 1972, 22.
248. Akutin M.S. și Artemenko B.N., Plast.Massy, 1967, 64.
249. Mudzhiri B.G., Sogolova T.I., Kerber M.L. și Yuskina G.V., Plast.Massy, 1973, 79.
250. Vasiliu Oprea C. și Simionescu C., Plaste Kaut., 19, 897 (1972).

251. Munteanu D., St.Cerc.Chim., 21, 911 (1973).
252. Munteanu D. și Savu N., Revista de Chimie, sub tipar (nr.10, 1976).
253. Hummel D.O. și Scholl F., "Atlas der Kunststoff-Analyse", Band 1, Carl Hanser Verlag, München, 1968, p.164.
254. Noriaki E., Hiroshi I. și Yujiro K., Toyo Soda Scientific Report, 13, 65 (1969).
255. Duntov F.I. și Terterian R.A., Plast.Massy, 1972, 19.
256. Munteanu D., Toader M. și Laiber M., Mase Plastice, sub tipar (nr. 2, 1976).
257. Elliot A., Ambrose E.J. și Temple R.B., J.Chem.Phys., 16, 877 (1948).
258. Stokr J. și Schneider B., Colect.Chem.Chem.Comm., 28, 1946 (1963).
259. Raff R.A. și Doak R.A., "Cristalline olefin polymers", Interscience Publishers, New York-London, 1965, p.827.
260. Shimanouchi T., J.Polymer Sci.,C, 7, 85 (1964).
261. Nielsen J.R. și Woollett A.H., J.Chem.Phys., 26, 1391 (1957).
262. Krimm S., Liang C.Y. și Sutherland G., J.Chem.Phys., 25, 549 (1956).
263. Kellert A. și Sandeman J., J.Polymer Sci., 13, 511 (1954).
264. Luang J.P., Polymer Letters, 2, 75 (1964).
265. Renfrew A. și Morgan P., "Polythene", Interscience Publishers, New York, 1960, p.87.
266. Tobin M.C. și Carrano M.J., J.Polymer Sci., 24, 93 (1957).
267. Avram M. și Mateescu G.D., "Spectroscopia în IR. Aplicații în chimia organică", Editura Tehnică, București, 1966, p.203.
268. Stannet V., J.Macromol.Sci.Chem., A, 4, 1177 (1970).
269. Maratoshi I., Makromol.Chem., 111, 74 (1968).
270. Sella C., J.Polymer Sci., 48, 207 (1960).
271. Munteanu D. și Mașala F., Mase Plastice, sub tipar (nr.3, 1976).
272. Pegoraro M., Penati A., Gianotti G., și Capizzi A., Chemicke Zvesti, 26, 224 (1972).
273. Aslan R. și Boborodea C., Lucrare comunicată la a III-a Conferință republicană de Chimie Fizică, București, 3-5.09.1974.
274. Call H. și Gilding D.K., J.Polymer Sci., A2,8, 89 (1970).
275. Flory J.P., "Principles of Polymer Chemistry", Carnell University Press, Ithaca - New York, 1953, p.3.
276. Stockmayer W.H. și Fixman M., J.Polymer Sci., C, 1, 137 (1963).
277. Ptitsyn O.B. și Eizner Y.E., Soviet.Phys.Tech.Phys., 4, 1020 (1960).

278. Cote J.A. și Shida M., J.Polymer Sci., A2, 9, 421 (1971).
279. Zimm H.B. și Stockmeyer W.H., J.Chem.Phys., 17, 130 (1949).
280. Munteanu D., Turcu S. și Marinescu M., Lucrare comunicată la I-ul Microsimpozion de Chimie Macromoleculară, Iași, 14-15 noiembrie 1975.
281. Jen Chiu, Applied Polymer Symposia, 2, 25 (1966).
282. Munteanu D., Turcu S. și Marinescu M., Revista de Chimie, sub tipar (nr. 12, 1976).
283. Kaczaj J. și Trickey R., Anal.Chem., 41, 1511 (1969).
284. Grassie N., Trans.Faraday Soc., 48, 379 (1952).
285. Grassie N., Trans.Faraday Soc., 49, 835 (1953).
286. Barral E.M., Anal.Chem., 35, 73 (1963).
287. Gilbert J.B. și Kipling J.J., Polymer, 3, 1 (1962).
288. Mahling D., Kunststoffe, 57, 321 (1967).
289. Myers A.W., Rogers C.E., Stannett V., Szwarc M., Patterson G.S., Hoffman A.S. și Merrill E.W., J.Appl.Polymer Sci., 4, 159 (1960).
290. Merobian R.B., Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva, 29, 196 (1958).
291. Kargin V.A., J.Polymer Sci., C,4, 1601 (1963).
292. Vlasov A.V., Khim.Volokna, 6, 24 (1963).
293. Kolesnikov G.S., Vysokomol.Soedin., 5, 524 (1963).
294. Suzuki K. și Fukada E., Kobayashi Rigaku Kenkyushu Hokoku, 12, 169 (1962).
295. Druzhinina T.V., Karbosepnie Volokna, 1966, 142.
296. Rusu M. și Feldman D., Materiale Plastice, 12, 146 (1975).
297. Kuhn R., Alberts H. și Bartl H., Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 12, 432 (1973).
298. Kuhn R., Alberts H. și Bartl H., Makromol.Chem., 175, 1471 (1974).
299. Merrett F.M., Trans.Faraday Soc., 50, 759 (1954).
300. Merrett F.M., J.Polymer Sci., 24, 467 (1957).
301. Natta G., Pegoraro M., Severini F. și Dabhade S., Chimica Industria, 47, 384 (1965).
302. Anderson L.C., J.Polymer Sci., 43, 423 (1960).
303. Locke C.E. și Paul D.K., J.Appl.Polymer Sci., 17, 2597 (1973).
304. Locke C.E. și Paul D.K., J.Appl.Polymer Sci., 17, 2791 (1973).
305. Barentsen W.M., Heikens D. și Diet P., Polymer, 15, 119 (1974).