

**UNIVERSITATEA « POLITEHNICA » TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ  
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**Ing. PETREAN Avram Ioan**

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**nducători științifici :**

**Prof . Dr. Ing. Ionel MANOVICIU**

**Prof. Dr. Ing. Marc J.M. ABADIE**

**- 2003 -**



**UNIVERSITATEA « POLITEHNICA » TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ  
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**Ing. PETREAN Avram Ioan**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducători științifici :**

**Prof . Dr. Ing. Ionel MANOVICIU**

**Prof. Dr. Ing. Marc J.M. ABADIE**

**- 2003 -**

**UNIVERSITATEA « POLITEHNICA » TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ  
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**Ing. PETREAN Avram Ioan**

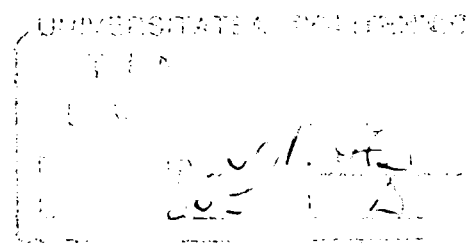
**CONTRIBUȚII LA STUDIUL POLIMERIZĂRII UNOR  
MONOMERI ACRILICI ȘI METACRILICI  
MONO- ȘI POLIFUNCȚIONALI**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducători științifici :**

**Prof. Dr. Ing. Ionel MANOVICIU**

**Prof. Dr. Ing. Marc J. M. ABADIE**



**BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA**

**- 2003 -**

# CUPRINS

I. INTRODUCERE	1
II. DATE DE LITERATURĂ	3
II.1 Reacții de polimerizare radicalică	4
II.1.1 Principii generale	4
II.1.2 Relații cinetice în polimerizarea radicalică	6
II.2 Polimerizarea inițiată fotochimic	11
II.2.1 Principii fundamentale ale fotochimiei	11
II.2.2 Inițierea fotochimică a reacțiilor de polimerizare	15
II.2.3 Fotoinițiatori	20
II.2.3.1 Fotoinițiatori radicalici	21
II.2.3.1.1 Fotoinițiatori ce generează radicali prin scindare homolitică	22
II.2.3.1.2 Fotoinițiatori ce generează radicali prin transferul unui hidrogen	29
II.2.4 Metode de investigare a cineticii reacțiilor de polimerizare inițiate fotochimic	33
II.2.4.1 Metode discontinue	33
II.2.4.1.1 Spectroscopia IR	33
II.2.4.1.2 Spectroscopia fotoacustică (PAS)	35
II.2.4.1.3 Gravimetria	35
II.2.4.1.4 Analiza mecanică dinamică	36
II.2.4.1.5 Senzitometria	37
II.2.4.2 Metode continue	38
II.2.4.2.1 Metode calorimetrice (DPC, DSC)	38
II.2.4.2.2 Radiometria IR	38
II.2.4.2.3 Dilatometria	38
II.2.4.2.4 Spectroscopia FT-IR	39
II.3 Analiza termică	41
II.3.1 Calorimetrul diferențial (DSC)	42
II.3.2 Fotocalorimetrul diferențial cu compensarea puterii (DPC)	45

III. REZULTATE EXPERIMENTALE	48
III. 1 Studiul reactivității unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură	49
III.1.1 Studiul polimerizării fotochimice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură	49
III.1.1.1 Studiul fotopolimerizării dodecil acrilatului (DDA)	63
III.1.1.2 Studiul fotopolimerizării dodecil metacrilatului (DDMA)	65
III.1.1.3 Studiul fotopolimerizării 2-etil-hexil-acrilatului (EHA)	67
III.1.1.4 Studiul fotopolimerizării 2-etil-hexil-metacrilatului (EHMA)	68
III.1.1.5 Studiul fotopolimerizării 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA)	70
III.1.1.6 Studiul fotopolimerizării 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEMA)	70
III.1.1.7 Concluzii la studiul fotopolimerizării monomerilor cu o dublă legătură	72
III.1.2 Studiul polimerizării termice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură	74
III.1.2.1 Metode de determinare a energiei de activare a reacțiilor de polimerizare radicalică cu ajutorul DSC	78
III.1.2.1.1 Metoda Kissinger	78
III.1.2.1.2 Metoda Ozawa	79
III.1.2.1.3 Metoda Barrett	79
III.1.2.1.4 Metoda Borchardt - Daniel	81
III.1.2.1.5 Metoda Kissinger – Akahira – Sunrose	82
III.1.2.1.6 Metoda Li – Tang	82
III.1.2.1.7 Metoda Malek	82
III.1.2.2 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dodecil acrilatului (DDA)	85
III.1.2.2.A. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil acrilatului (DDA) cu 3% inițiator (POB)	85
III.1.2.2.B. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil acrilatului (DDA) cu 1% inițiator (POB)	92
III.1.2.3 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dodecil metacrilatului (DDMA)	97
III.1.2.3.A. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil metacrilatului (DDMA) cu 3% inițiator (POB)	97
III.1.2.3.B. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil metacrilatului (DDMA) cu 1% inițiator (POB)	102

III.1.2.4 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-etil-hexil-acrilatului (EHA)	108
III.1.2.4.A. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil-acrilatului (EHA) cu 3% inițiator (POB)	108
III.1.2.4.B. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil acrilatului (EHA) cu 1% inițiator (POB)	111
III.1.2.5 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-etil-hexil-metacrilatului (EHMA)	116
III.1.2.5.A Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil-metacrilatului (EHMA) cu 3% inițiator (POB)	116
III.1.2.5.B Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil-metacrilatului (EHMA) cu 1% inițiator (POB)	119
III.1.2.6 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA)	126
III.1.2.6.A Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA) cu 3% inițiator (POB)	126
III.1.2.6.B. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA) cu 1% inițiator (POB)	130
III.1.2.7 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-hidroxi-etil-metacrilatului (HEMA)	135
III.1.2.7.A Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-metacrilatului (HEMA) cu 3% inițiator (POB)	135
III.1.2.7.B Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-metacrilatului (HEMA) cu 1% inițiator (POB)	138
III.1.2.8 Concluzii pentru polimerizarea termică a monomerilor cu o dublă legătură	143
III. 2 Studiul reactivității unor monomeri acrilici și metacrilici cu două duble legături	146
III.2.1 Studiul polimerizării fotochimice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu două duble legături	146
III.2.1.1 Studiul fotopolimerizării dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) și al tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA)	147
III.2.1.2 Studiul fotopolimerizării dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA) și al tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA)	150
III.2.1.3 Studiul fotopolimerizării etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) și al trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA)	153

III.2.1.4 Concluzii la studiul fotopolimerizării monomerilor cu două duble legături	156
III.2.2 Studiul polimerizării termice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu două duble legături	157
III.2.2.1. Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA)	157
III.2.2.1.A Studiul polimerizării inițiate termic a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) cu 3% inițiator (POB)	157
III.2.2.1.B Studiul polimerizării inițiate termic a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) cu 1% inițiator (POB)	161
III.2.2.2 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA)	166
III.2.2.2.A Studiul polimerizării inițiate termic a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA) cu 3% inițiator (POB)	166
III.2.2.2.B Studiul polimerizării inițiate termic a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA) cu 1% inițiator (POB)	170
III.2.2.3 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA)	175
III.2.2.3.A Studiul polimerizării inițiate termic a tripropilenglicol diacrilatului (DPGDA) cu 3% inițiator (POB)	175
III.2.2.3.B Studiul polimerizării inițiate termic a tripropilenglicol diacrilatului (DPGDA) cu 1% inițiator (POB)	178
III.2.2.4 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA)	182
III.2.2.4.A Studiul polimerizării inițiate termic a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA) cu 3% inițiator (POB)	182
III.2.2.4.B Studiul polimerizării inițiate termic a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA) cu 1% inițiator (POB)	185
III.2.2.5 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA)	190
III.2.2.5.A Studiul polimerizării inițiate termic a etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) cu 3% inițiator (POB)	190
III.2.2.5.B Studiul polimerizării inițiate termic a etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) cu 1% inițiator (POB)	193



III.2.2.6 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA)	198
III.2.2.6.A Studiul polimerizării inițiate termic a trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA) cu 3% inițiator (POB)	198
III.2.2.6.B Studiul polimerizării inițiate termic a trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA) cu 1% inițiator (POB)	202
III.2.2.7 Concluzii pentru polimerizarea termică a monomerilor cu două duble legături	207
IV. CONCLUZII	210
V. BIBLIOGRAFIE	217

## I. Introducere

Dezvoltarea spectaculoasă a compușilor macromoleculari în ultimele decenii este o consecință directă a numeroaselor proprietăți extrem de avantajoase pentru aproape toate domeniile industriale moderne [1].

Aplicabilitatea materialelor polimerice din sfera produselor utilizate în mod curent și până în domenii ale industriei de înaltă performanță se datorează unor însușiri deosebite și care pot fi modificate prin sinteză chimică precum: electroconductibilitatea, permeabilitatea magnetică, capacitatea de schimb electronic, duritatea, elasticitatea etc. caracteristici ce permit utilizarea acestor materiale în condiții extrem de variate (temperatură de la câteva sute de grade sub 0 până la temperaturi foarte ridicate, sau în condiții de vid cosmic).

Un domeniu care se regăsește la limita dintre biochimie și chimia compușilor macromoleculari îl constituie biocatalizatorii și respectiv structura macromoleculară a acizilor nucleici, a căror cunoaștere și posibilitate de modificare reprezintă o provocare pentru dezvoltarea speciei umane [2].

Polimerizarea radicalică reprezintă una dintre căile de obținere a materialelor polimerice cu o utilitate deosebită în domenii variate ale industriei. Diferitele metode de polimerizare radicalică sunt într-o permanentă dezvoltare și perfecționare pentru obținerea de noi polimeri care să mărească sfera de utilitate a materialelor obținute pe această cale [3].

Reacțiile de polimerizare radicalică pe cale fotochimică prezintă numeroase avantaje cum ar fi: o mare rapiditate a reacțiilor de inițiere care se pot realiza în câteva fracțiuni de secundă chiar la temperatura camerei; simplitatea tehnicii de realizare care facilitează aplicațiile industriale; posibilitatea obținerii unor produși de calitate superioară la costuri de producție reduse; o tehnologie slab poluantă datorită folosirii formulărilor fotosensibile fără solvenți [4, 5].

Domeniile industriale în care tehnologia de polimerizare pe cale fotochimică are o importanță deosebită sunt printre altele [6-8]: adezivii, lacurile, vopselele, microlitografia (obținerea unor circuite electrice imprimate sau integrate), obținerea de noi materiale dentare pentru restaurări obturative.

În prezent cercetările în acest domeniu sunt concentrate în special pentru obținerea de formulări fotosensibile cât mai performante care să reducă la minimum dezavantajele acestei tehnici de polimerizare cum ar fi [4]: pigmentarea polimerului obținut datorită opacității sistemului; grosimea redusă a peliculei supusă iradierii UV, grosime limitată de concentrație

fotoinițiatorului din sistemul utilizat, zone „obscură” în produsul final datorită expunerii limitate la radiația electromagnetică etc.

Este important de menționat faptul că astfel de procese de polimerizare ce se desfășoară cu o rapiditate foarte mare necesită metode fizico – chimice care să permită urmărirea reacțiilor în timp real pentru obținerea a cât mai multe informații privitoare la sistemele studiate.

Printre metodele moderne care permit analiza în timp real a proceselor de fotopolimerizare se distinge fotocalorimetria diferențială cu compensarea puterii (DPC) care oferă informații multiple legate de viteza de reacție a acestor reacții.

În ceea ce privește polimerizarea inițiată termic, această metodă de polimerizare radicalică este mai cunoscută și mult mai utilizată decât polimerizarea radicalică inițiată fotochimic în industria compușilor macromoleculari. Evaluarea cineticii și a ecuațiilor de viteză a proceselor respective reprezintă un domeniu de studiu care trebuie explorat pentru elucidarea condițiilor de desfășurare optimă a reacțiilor de polimerizare radicalică.

Printre tehnicile moderne care permit studiul acestor tipuri de reacții se numără și calorimetria diferențială (DSC) care poate fi utilizată cu succes pentru determinarea parametrilor cinetici și a energiei de activare [9].

În lucrarea de față sunt prezentate aspecte legate de cinetica polimerizării radicalice a unor monomeri acrilici și metacrilici inițiată fotochimic și respectiv termic. Studiile au fost realizate cu ajutorul fotocalorimetriei diferențiale cu compensarea puterii (pentru polimerizarea inițiată fotochimică), respectiv a calorimetriei diferențiale (pentru polimerizarea radicalică inițiată termic).

În *capitolul II* sunt prezentate aspecte teoretice privind teoria proceselor de fotopolimerizare, tipurile de fotoinițiatori utilizați în formulările fotosensibile, metodele de investigare a proceselor de fotopolimerizare precum și aparatele utilizate în determinările experimentale efectuate.

În *capitolul III* sunt prezentate rezultatele experimentale obținute. S-a determinat energia de activare a proceselor de polimerizare inițiată fotochimic și respectiv termic a unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură (*capitolul III.1*) respectiv cu două duble legături (*capitolul III.2*).

La finalul lucrării sunt prezentate concluziile finale și referințele bibliografice.

## *II. DATE DE LITERATURĂ*

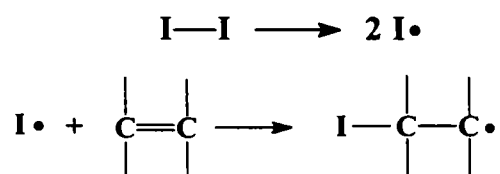
## II.1 PREZENTARE GENERALĂ A REACȚIILOR DE POLIMERIZARE RADICALICĂ

### II.1.1 Principii generale

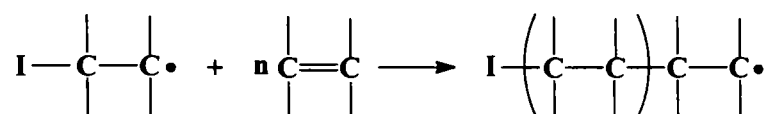
**Polimerizarea radicalică** este cel mai utilizat procedeu industrial în chimia compușilor macromoleculari pentru a obține materiale plastice, cauciucuri și fibre [10, 11]. Perioada de maximă dezvoltare a acestui procedeu o constituie intervalul 1950-1960 [12], în perioada respectivă fiind principala metodă pentru prepararea polimerilor cu masă moleculară mare.

Mecanismul polimerizării radicalice presupune parcurgerea a trei etape principale [1, 2, 10, 12-16]:

- *inițierea*: procesul prin care moleculele de inițiator formează radicalii care vor demara procesul de polimerizare.

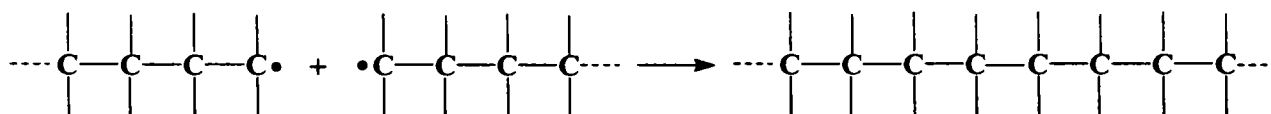


- *propagarea*: procesul prin care are loc prelungirea catenei macromoleculare prin legarea de noi molecule de monomeri la centrul activ al lanțului polimeric

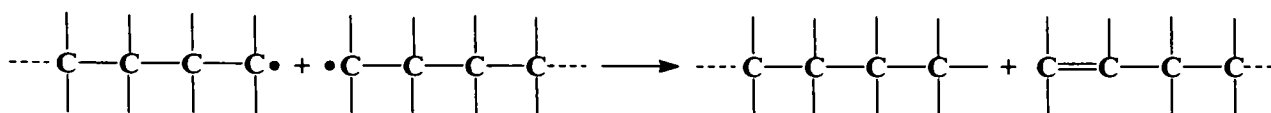


- *întreruperea*: într-un anumit moment al reacției are loc întreruperea creșterii lanțului polimeric prin formarea unei molecule neutre, care nu mai permite adăugarea a noi molecule de monomer. Reacția de întrerupere poate avea loc prin

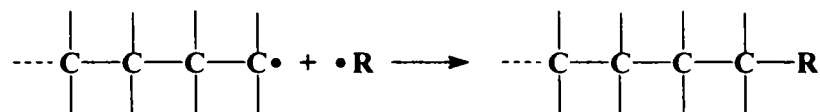
- a) *recombinare* când două lanțuri de polimer se unesc:



- b) *disproporționare*, când un atom de hidrogen din poziția β față de centrul radicalic se transferă celuilalt centru radicalic. Ca urmare se formează două macromolecule – una saturată și alta nesaturată:



c) *adiția* unui radical la lanțul polimeric:



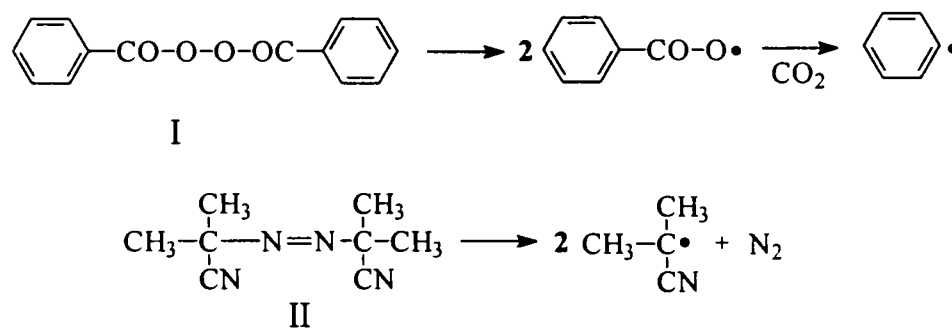
Avantajele polimerizării radicalice evidențiază faptul că:

- pot fi polimerizați un număr foarte mare de monomeri vinilici;
- reacția nu necesită condiții deosebite;
- apa și alte impurități sunt bine tolerate;
- temperatura de lucru este între 0-100°C.

Inițierea reacțiilor de polimerizare poate avea loc în mod direct și indirect:

Inițierea *directă* a polimerizării radicalice poate fi realizată prin [13]: electroliză, expunere la radiații electromagnetice (fotopolimerizare), termic, radiochimic (sub acțiunea radiațiilor de energie ridicată ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , raze X)).

Inițierea *indirectă* a polimerizării radicalice presupune utilizarea unor inițiatori [1, 2, 13 – 15, 17,18]: peroxizi ( de exemplu: peroxidul de benzoil (I)), azo-derivați (de exemplu: 2,2'-bis-azoizobutironitril (II)), derivați organometalici, inițiatori alchil-metalici, complecși cu transfer de sarcină, inițiatori macromoleculari și polifuncționali, sisteme oxido-reducătoare.



Dezavantajele polimerizării radicalice față de polimerizarea anionică și /sau cationică derivă din faptul că ultimele două metode permit un mai bun control al gradului de polimerizare respectiv permit obținerea de polimeri funcționali. În ultimii ani, cercetătorii au dezvoltat metode prin care și polimerizarea radicalică să permită obținerea de compuși macromoleculari cu o distribuție redusă a masei moleculare, grade de polimerizare determinate și controlate prin raportul monomer / inițiator, funcționalități la catena polimerului, sinteza unor bloc polimeri cu structura bine definită.

Prin diferite procedee se realizează așa numita *polimerizare radicalică controlată*, care permite obținerea de [12,19]:

- noi topologii structurale de tip:



liniar



combinat



ciclic

- noi compoziții controlate de tip:



homopolimer



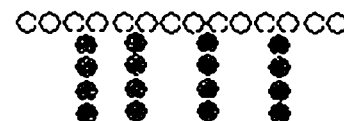
copolimer  
neordonat



copolimer  
ordonat



copolimer  
bloc



copolimer  
grefat

- noi funcționalități controlate de tip:



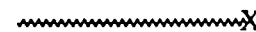
macromonomer



funcționalitate  
specifică



funcționalități  
localizate



funcționalitate  
terminală

Polimerizarea radicalică controlată poate fi realizată cu ajutorul următoarelor sisteme de reacție:

- sisteme care conțin nitroxizi, ditiocarbamați, precum și substanțe cu două sau trei nuclee aromatice [12, 20-23];
- sisteme ce conțin compuși organometalici în special derivați ai cobaltului, dar și alți derivați metalici ai cromului și aluminiului [12];
- sisteme ce conțin un metal tranzițional (cupru, fier, nichel) și halogenuri de alchil ca și liganzi și care acționează ca și catalizatori redox reversibili [10,12,24];
- sisteme care se bazează pe reacții de schimb bimolecular între ioduri de alchil și inițiatori convenționali pentru polimerizarea radicalică cum ar fi peroxidul de benzoil sau 2,2'-bis-azoizobutironitril [12,25].

## II.1.2 Relații cinetice în polimerizarea radicalică

În exprimarea ecuațiilor cinetice ale reacțiilor de polimerizare radicalică trebuie să se țină cont de cele trei etape ale procesului: inițiere, propagare și întrerupere. O curbă tipică pentru polimerizarea radicalică are forma din figura II.1.1 [14]:

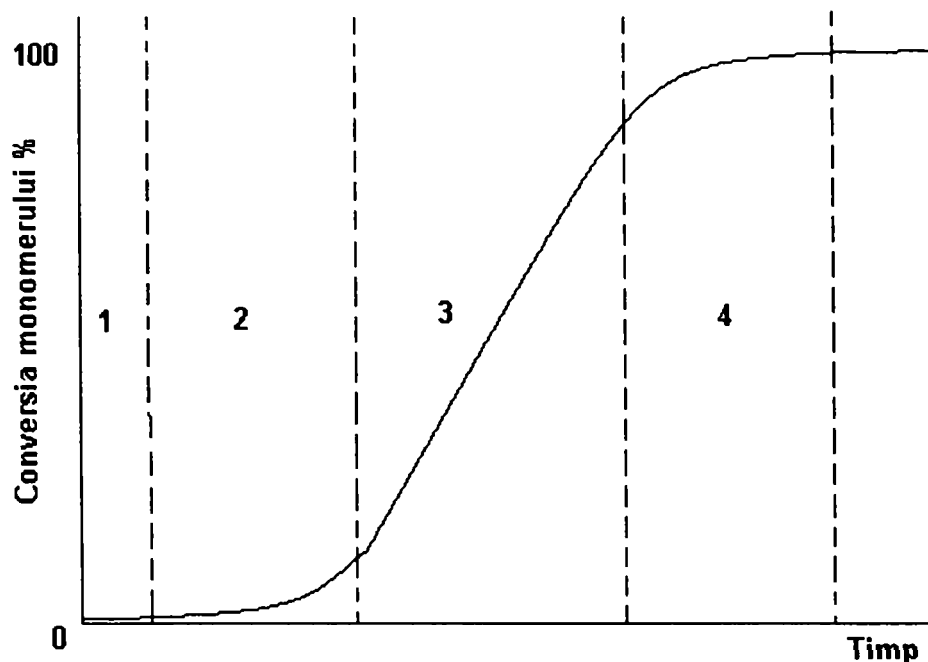


Figura II.1.1 Reprezentarea generală a unei curbe cinetice pentru polimerizarea radicalică

Se pot distinge 5 zone caracteristice pentru viteza de reacție. În prima zonă (1) concentrația radicalilor este încă scăzută astfel încât reacția nu poate demara. A doua zonă (2) reprezintă intervalul de timp în care concentrația radicalilor a atins o valoare suficientă pentru inițierea polimerizării. În etapa următoare (3) are loc polimerizarea la o conversie proporțională cu timpul (viteză constantă). În etapa a 4-a concentrația monomerului a scăzut astfel încât viteza de reacție scade foarte mult.

Expresiile vitezei de reacție se pot scrie pentru fiecare etapă după cum urmează [1]:

**a) inițierea:**

*a1) descompunerea inițiatorului în radicali*



a cărei expresie a vitezei de reacție este:

$$R_h = 2 \cdot f \cdot k_h \cdot [I] \quad (1)$$

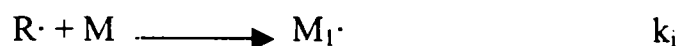
relație în care  $R_h$  = viteza de descompunere

$f$  = eficiența inițiatorului (0,3 – 0,8 în majoritatea cazurilor);

$k_h$  = constanta de viteză a scindării homolitice a inițiatorului;

$[I]$  = concentrația inițiatorului;

*a2) adiția radicalilor formați la prima moleculă de monomer*



pentru care:  $R\cdot$  = radicalul provenit din molecula de inițiator;

$M$  = molecula de monomer;

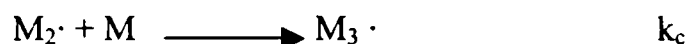
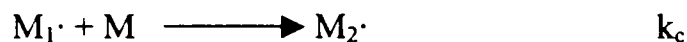
$M\cdot$  = particulă ce va iniția creșterea lanțului;

$k_i$  = constanta de viteză a fazei corespunzătoare de inițiere.

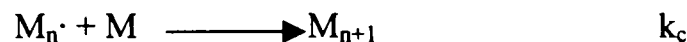


În majoritatea cazurilor, faza lentă (determinantă de viteză) este scindarea homolitică, ca urmare se consideră că reacția de inițiere este dată de relația  $R_i = R_h$ .

### b) propagarea



sau în formă generală



unde  $k_c$  = constanta de viteză a reacției de creștere a lanțului

Viteza creșterii lanțului este suma tuturor acestor reacții succesive de adiție și deoarece constanta de viteză este aceeași pentru fiecare reacție în parte, se poate scrie expresia acestei viteze sub forma:

$$R_c = k_c \cdot [M \cdot] \cdot [M] \quad (2)$$

în care  $k_c$  = constanta vitezei de creștere;

$[M \cdot]$  = concentrația globală a tuturor radicalilor lanțului de reacții;

$[M]$  = concentrația monomerului.

### c) întreruperea

întreruperea polimerizării se poate realiza în general prin două tipuri de reacții:

*c1) întrerupere prin recombinaare* (doi radicali reacționează între ei încheind polimerizarea)



unde  $k_{i,r}$  = constanta vitezei de întrerupere prin recombinaare

*c2) întrerupere prin disproporționare* (un atom de hidrogen se transferă din poziția  $\beta$  al unui capăt de lanț monomeric la alt capăt de lanț formându-se două macromolecule – una saturată și una nesaturată)



unde  $k_{i,d}$  = constanta vitezei de reacție prin disproporționare

întreruperea se mai poate reda sub forma



unde  $k_i$  = constanta vitezei de întrerupere;

$$k_i = k_{i,r} + k_{i,d} \quad (3)$$

Viteza reacției de întrerupere este dată de relația:

$$R_i = 2 \cdot k_i \cdot [M \cdot]^2 \quad (4)$$

Pentru scrierea ecuației de viteză pentru procesul global de polimerizare se ține cont de următoarele ipoteze simplificatoare [1, 13, 26]:

- a) reacțiile sunt ireversibile;
- b) monomerul se consumă numai în reacția de propagare, participarea lui la reacțiile de inițiere și transfer este neglijată (cantitativ);
- c) constantele vitezelor de propagare și de întrerupere sunt independente de lungimea lanțului, astfel că sunt egale între ele;
- d) întreruperea prin intermediul radicalilor primari este neglijată;
- e) sistemul este considerat în stare staționară ceea ce înseamnă că viteza de modificare a concentrației unui radical în timp se anulează:  $d[M\cdot] / dt = 0$ , ceea ce înseamnă că viteza de inițiere  $R_i$  este egală cu viteza de întrerupere  $R_t$ .

Din relația (3) se obține:

$$[M\cdot] = (R_i / 2 \cdot k_t)^{1/2} \quad (5)$$

și înlocuind în relația (2) rezultă:

$$R_c = k_c \cdot [M] \cdot (R_i / 2 \cdot k_t)^{1/2} \quad (6)$$

din relația (6) se poate remarca faptul că viteza reacției de polimerizare depinde de viteza inițierii la puterea  $1/2$ . În consecință, dublarea vitezei de inițiere nu duce la creșterea vitezei de polimerizare de două ori ci doar la 1,4142 ori.

În cazul folosirii inițiatorilor ca și peroxizi, peresteri, azoderivați etc, expresia vitezei de reacție se poate scrie înlocuind relația (1) în relația (6) ținând cont că  $R_h = R_i$ . Se obține relația:

$$R_c = k_c \cdot (f \cdot k_h / k_t)^{1/2} \cdot [M] \cdot [I]^{1/2} \quad (7)$$

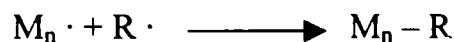
Ecuția (7) descrie cazul cel mai general al polimerizării radicalice. Această relație exprimă dependența vitezei de reacție de  $[I]^{1/2}$ .

Este de notat faptul că o concentrație mare de inițiator poate să mărească viteza de reacție prin creșterea numărului de radicali care să inițieze polimerizarea, dar trebuie să se țină cont de posibilitatea creșterii numărului de ciocniri între lanțurile formate obținându-se polimeri cu masă moleculară redusă.

Experimental s-a constatat că viteza de reacție nu depinde întotdeauna de concentrația inițiatorului la puterea  $1/2$ .

La concentrații foarte mari ale inițiatorului, viteza de reacție poate să depindă de  $[I]$  la o putere mai mică de  $1/2$ . Această diferență poate fi cauzată de scăderea coeficientului  $f$  odată cu concentrația inițiatorului. De asemenea în cazul în care concentrația inițiatorului crește se

poate produce întreruperea lanțului și prin reacția dintre radicalul în creștere și radicalul provenit din molecula de inițiator.



Se pot întâlni cazuri când viteza de reacție depinde de concentrația inițiatorului la o putere mai mare de  $\frac{1}{2}$ . Această dependență se produce atunci când radicalii formați din moleculele de inițiator sunt expuși reacțiilor de întrerupere sau în anumite condiții de reacție reacțiilor de transfer de lanț sau inhibare.

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție și a conversiei poate fi stabilită pe baza acelorași considerente cinetice. Fiecare dintre constantele de viteză este corelată cu temperatura prin intermediul relației lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

unde: A = factorul preexponențial

$E_a$  = energia de activare;

R = constanta generală a gazelor;

T = temperatura absolută

Deoarece viteza de polimerizare pentru întregul proces depinde de viteza fiecărei etape, putem considera că și energia de activare totală poate fi scrisă ca suma contribuțiilor energiei de activare a fiecărei etape. Ținând cont de relația care face legătura între constantele de viteză și constanta de viteză globală a procesului ( $k_{ef}$ ):

$$k_{ef} = k_p \cdot \sqrt{\frac{k_h}{k_r + k_{dis}}} \quad (9)$$

se poate scrie relația între energiile de activare:

$$E_{ef} = E_p + \frac{1}{2}(E_h - E_r - E_{dis}) \quad (10)$$

unde:  $E_p$ ,  $E_h$ ,  $E_r$ ,  $E_{dis}$  reprezintă energiile de activare ale etapelor respective.

## II.2 POLIMERIZAREA INIȚIATĂ FOTOCHIMIC

### II.2.1 Principii fundamentale ale fotochimiei

Absorbția de către o moleculă organică a unei radiații luminoase cu o lungime de undă potrivită conduce la o reacție numită fotochimică. În conformitate cu teoria cuantică a lui Planck, absorbția radiației luminoase de către o moleculă se face în etape, fiecare etapă (tranziție energetică) corespunzând absorbției unei cuante de energie. Molecula trece din starea fundamentală, într-o stare electronică excitată, din care

- printr-o transformare chimică directă poate trece într-un produs stabil energetic ;
- să reacționeze ca un intermediar reactiv capabil să inițieze o altă reacție chimică ;
- să disipeze energie absorbită fără transformarea chimică a substanței (proces fizice de dezactivare).

Energia transportată de către un foton se poate calcula cu ajutorul relației lui Planck :

$$E = h \cdot \nu = (h \cdot c) / \lambda$$

unde :

- $h$  = constanta lui Planck,  $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$  ;
- $\nu$  = frecvența radiației absorbite,  $\text{s}^{-1}$  ;
- $\lambda$  = lungimea de undă a radiației, m ;
- $c$  = viteza luminii în vid,  $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}$  ;

Se poate estima energia de excitare (energia absorbită de către o moleculă) corespunzătoare pentru un mol de reactant (kJ/mol) cu ajutorul relației :

$$E = N \cdot (h \cdot c) / \lambda = 1,197 \cdot 10^4 / \lambda \text{ (kJ/mol)}$$

unde  $N$  este numărul lui Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ).

În tabelul II.1 sunt prezentate valorile energiei asociate diferitelor tipuri de radiații electromagnetice [27]:

Tabelul II.1. Energia unui foton la diferite lungimi de undă

Unde electromagnetice		Lungime de undă	Energie (kcal / mol)
		< 0,1 Å	> 2,85 · 10 <sup>6</sup>
<b>Raze X</b>		0,1 – 400 Å	2,85 · 10 <sup>6</sup> – 712
<b>UV</b>			
	extrem	40 – 100 nm	712,0 – 284,8
	îndepărtat	100 – 200 nm	284,8 – 142,4
	mediu	200 – 300 nm	142,4 – 94,9
	apropiat	300 – 400 nm	94,9 – 71,2
<b>Vizibil</b>			
	violet	400 – 450 nm	71,2 – 63,3
	indigo	450 – 500 nm	63,3 – 59,3
	albastru	500 – 560 nm	59,3 – 50,8
	verde	560 – 575 nm	50,8 – 49,5
	galben	575 – 590 nm	49,5 – 48,3
	orange	590 – 625 nm	48,3 – 45,6
	roșu	625 – 760 nm	45,6 – 37,5
<b>IR</b>			
	apropiat	0,76 – 2,5	37,5 – 11,4
	fundamental	2,5 – 25	11,4 – 1,14
	îndepărtat	25 - 500	1,14 – 0,06
<b>Microunde</b>			
		0,05 – 100 cm	0,06 – 2,85 · 10 <sup>-6</sup>
<b>Radio</b>			
		1 – 1000 m	2,85 · 10 <sup>-6</sup> – 2,85 · 10 <sup>-9</sup>

Pentru ca radiațiile electromagnetice să fie eficiente în desfacerea legăturilor chimice este importantă cunoașterea valorilor energiilor legăturilor chimice asupra cărora se acționează cu unda electromagnetică respectivă.

În tabelul II.2 sunt prezentate energiile de legătură ale unor legături chimice [28].

Tabelul II. 2 Valorile energiei de legătură pentru câteva legături chimice

Legătura chimică	Energia de legătură kcal/mol (25°C)
<b>C = C</b>	145 – 147
<b>C – H</b>	85 – 112
<b>C – C</b>	88 – 102
<b>O – O</b>	33 - 47

În lucrarea prezentată obiectul studiului îl constituie monomeri acrilici și metacrilici cu una și respectiv două duble legături acrilice sau metacrilice. Legătura chimică asupra căreia se acționează este deci legătura C = C, iar la folosirea unor fotoinițiatori în cazul polimerizării radicalice, legătura care suferă acțiunea radiației electromagnetice este legătura C – C care se scindează homolitic pentru a genera radicali. Energia de legătură a acestor două tipuri de legături are valori între 88 – 147 kcal / mol deci pentru desfacerea acestora energia radiațiilor electromagnetice trebuie să fie de aceeași valoare sau mai mare.

În concluzie, pentru studiul reacțiilor de fotopolimerizare este indicată folosirea radiațiilor electromagnetice din domeniul UV apropiat și UV mediu a căror energie este cuprinsă între 70 și 140 kcal / mol suficientă pentru scopul propus.

Radiațiile din UV îndepărtat deși sunt foarte bogate în energie sunt dăunătoare organismului uman întrebuințarea lor necesită măsuri de securitate deosebite, făcând extrem de dificilă utilizarea lor în mediul industrial.

#### **Nivele electronice excitate**

În stare fundamentală o moleculă organică se găsește la nivelul de energie minimă. Această stare energetică este caracterizată prin distribuția electronilor moleculei respective în orbitalii moleculari (OM) de cea mai scăzută energie, fiecare orbital conținând cel mult doi electroni de spin opus (regula lui Pauli). Pentru a crea o stare electronică excitată a unei molecule, aceasta trebuie să absoarbă un foton a cărui energie să fie cel puțin egală cu diferența dintre cel mai înalt orbital molecular ocupat (HOMO) și cel mai scăzut orbital molecular liber (LUMO). Pentru absorbția unui foton de energie:

$$h\nu = \Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

se realizează transferul unui electron de pe orbitalul HOMO pe orbitalul LUMO, această tranziție realizând transferul energetic din starea electronică fundamentală în starea

electronică excitată. În figura II.2.1 este prezentată pentru exemplificare schema orbitalilor moleculari HUMO și LUMO pentru molecula de etenă în starea fundamentală [29]:

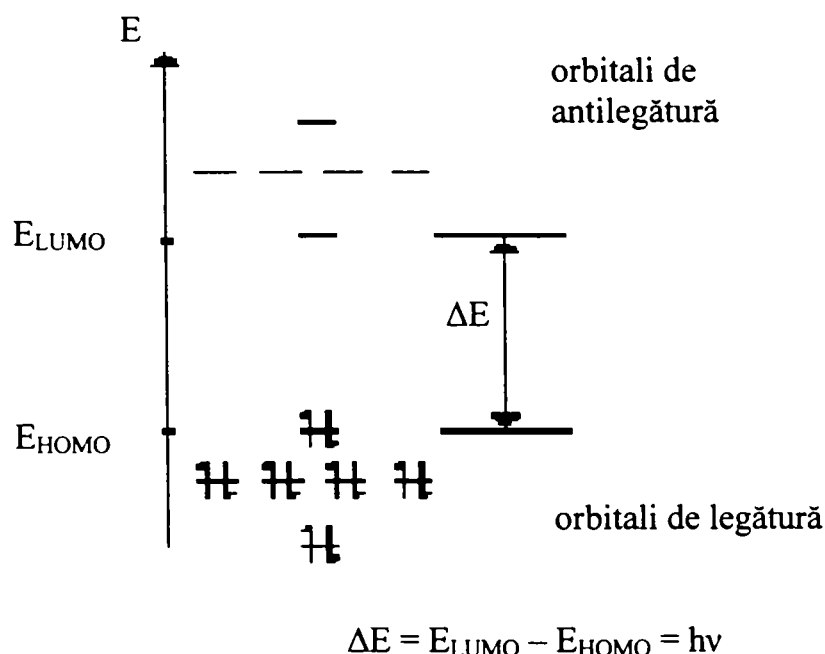


Figura II.2.1 Schema orbitalilor moleculari HOMO și LUMO pentru molecula de etenă

O tranziție electronică nu implică în mod obligatoriu trecerea de la HOMO la LUMO, fiind posibile mai multe tranziții electronice, mai ales dacă molecula posedă electroni neparticipanți.

### Stări singlet și triplet

Multiplicitatea de spin se definește ca și numărul de orientări posibile a momentului angular rezultat de spin – S. Această noțiune se poate exprima prin relația:

$$\text{multiplicitatea} = 2S + 1$$

Pentru starea fundamentală a unei molecule, momentul rezultat de spin S este nul, deci multiplicitatea de spin este egală cu 1, molecula se află într-o stare *singlet*, notată  $S_0$ .

În cazul proceselor fotochimice, sub incidența radiațiilor electromagnetice, în momentul în care energia radiației îndeplinește condiția pentru realizarea unui transfer electronic, acesta are loc, electronul poate trece de pe orbitalul molecular HOMO pe cel LUMO **fără schimbarea spinului** (regula lui Wigner). Prin urmare starea excitată va fi de asemenea o stare singlet, dar de energie mai mare notată  $S_1$ .

Dacă în starea excitată cei doi electroni antiparaleli în stare fundamentală au spinii paraleli, atunci  $S = 1$ , iar multiplicitatea de spin este egală cu 3. O asemenea stare electronică excitată este numită stare *triplet*, notată  $T_1$  (figura II.2.2).

Tranzițiile care conservă spinul electronic se numesc tranziții permise, în timp ce tranzițiile care au ca rezultat inversia spinului se numesc tranziții interzise și pot avea loc doar prin modificarea stării singlet  $S_1$ . Această transformare poate avea loc datorită cuplajului de spin, iar probabilitatea unei astfel de tranziții numite CIS (încrucișare intersistem) este proporțională cu intensitatea cuplajului spin – orbită și invers proporțională cu diferența de energie între starea singlet  $S_1$  și starea triplet  $T_1$ .

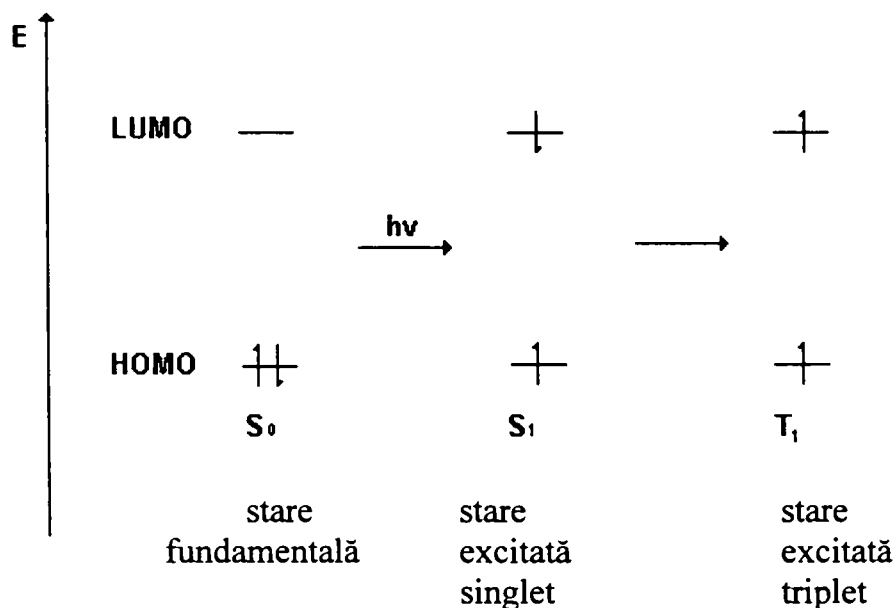


Figura II.2.2 Formarea stărilor excitate singlet ( $S_1$ ) și triplet ( $T_1$ )

### II.2.2 Inițierea fotochimică a reacțiilor de polimerizare

Sistemele fotochimice de inițiere (fotoinițiatori) a polimerizării radicalice pot să fie clasificate în două grupe principale după cum se va vedea în capitolul dedicat fotoinițiatorilor [4]:

- fotoinițiatori de tip Norrish I
- fotoinițiatori de tip Norrish II

Această clasificare poate fi completată prin prezența compușilor care sunt sau nu implicați direct în producerea de specii active (radicali) cum ar fi sensibilizatorii.

Cel mai simplu sistem este acela în care compusul absoarbe energia luminoasă și apoi se scindează. În al doilea caz (fotoinițiatorii de tip Norrish II), smulgerea hidrogenului necesită prezența unei alte molecule (donoare de hidrogen).



Aceste sisteme pot să fie mult mai complexe dacă o moleculă absoarbe energia luminoasă și pe care apoi o transferă în alți compuși. Acest compus acceptor poate deci să genereze un radical prin smulgerea unui hidrogen dintr-o moleculă donoare de hidrogen fie prin scindarea intramoleculară. Acest transfer de energie se numește fotosensibilizare, iar molecula care absoarbe energia luminoasă și o transferă altor compuși se numește fotosensibilizator.

Inițierea fotochimică necesită combinarea a trei factori esențiali:

- prezența unei specii în stare excitată chimic reactivă;
- formarea de radicali capabili să inițieze reacția de polimerizare;
- inițierea polimerizării prin interacțiunea dintre un radical liber și un monomer sau oligomer.

Prezența unei specii în stare chimic reactivă (radicali) este rezultatul unui proces ce poate fi descris în trei etape:

➤ Într-o primă etapă are loc absorbția energiei luminoase de către molecula de fotoinițiator (sau fotosensibilizator). Condiția ca acest fenomen să aibă loc este ca banda de absorbție a fotoinițiatorului (sau fotosensibilizatorului) să corespundă benzii de emisie a sursei luminoase.

➤ A doua etapă constă în trecerea moleculei care a absorbit cuanta de energie într-o stare excitată de tip singlet ( $S_1$ ) sau triplet ( $T_1$ ). În general starea excitată de la care au loc transformările intermoleculare au loc de la starea excitată triplet datorită duratei de viață mai mare ( $> 10^{-6}$  s) față de starea singlet care are o durată de viață mult mai redusă ( $< 10^{-8}$  s).

O observație importantă trebuie luată considerare în ceea ce privește natura orbitalului stării excitate. Pentru sistemele de inițiere fotochimic tranzițiile cele mai importante sunt  $n \rightarrow \pi^*$  și  $\pi \rightarrow \pi^*$ . În general tranzițiile  $n \rightarrow \pi^*$  sunt cele mai reactive în reacțiile radicalice.

Ca fotoinițiator pentru reacțiile de polimerizare radicalică sunt foarte utilizate acetofenonele și derivații acestora. Pentru a exemplifica tranzițiile electronice ce au loc într-o moleculă de cetonă aromatică la absorbția unei cuante de energie electromagnetică în figura II.2.3 este prezentată diagrama acestor tranziții.

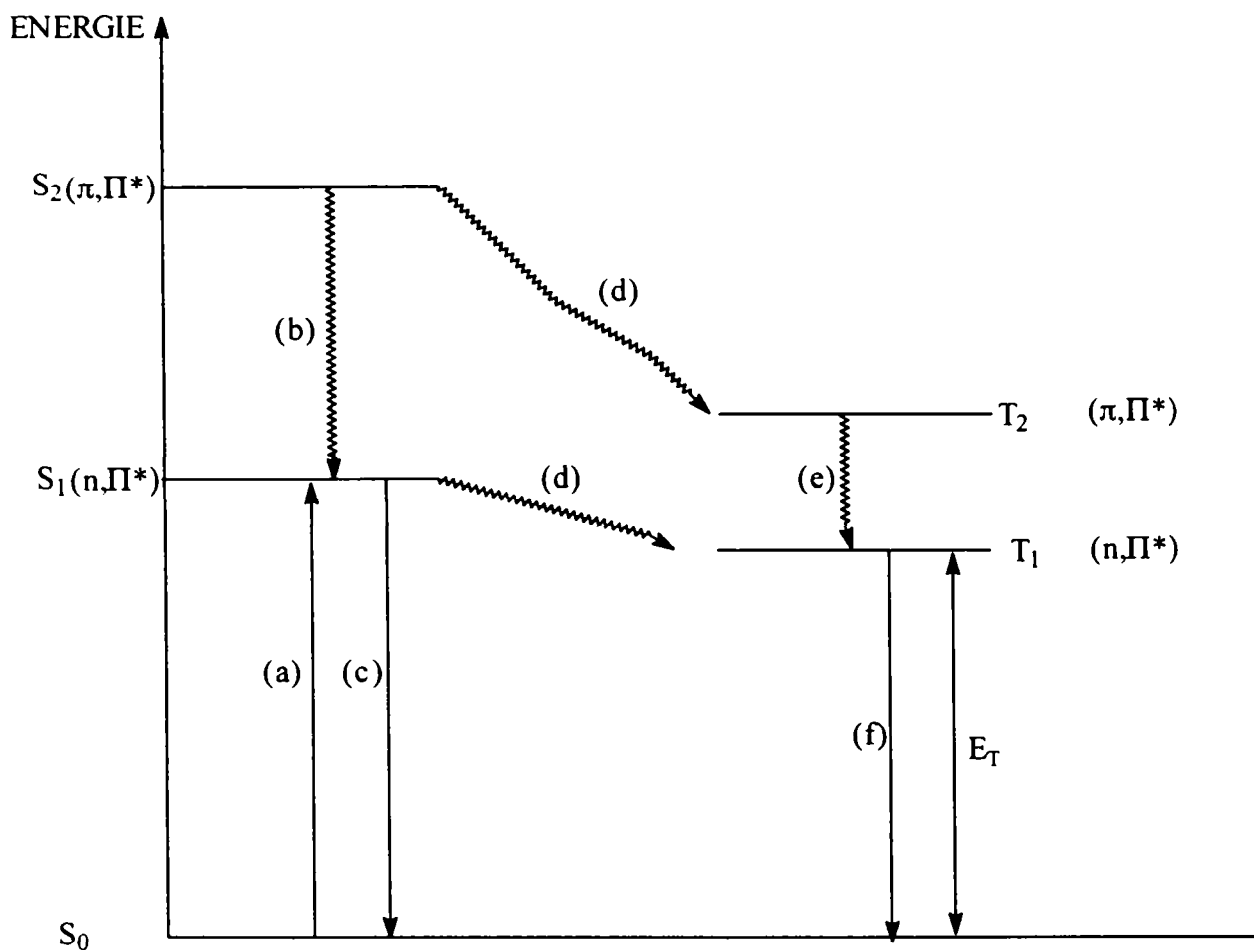
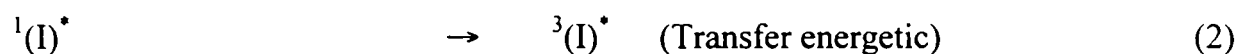
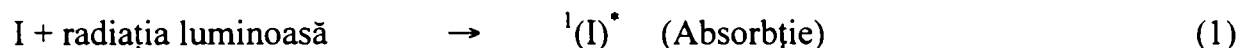


Figura I.1.4 Diagrama posibilelor tranziții energetice pentru o moleculă de cetonă aromatică

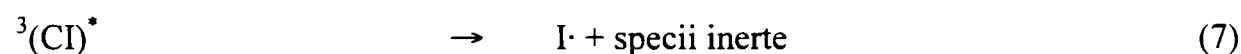
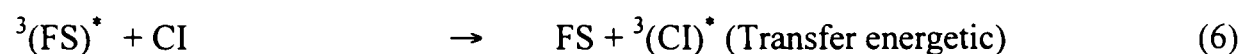
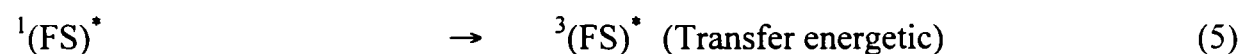
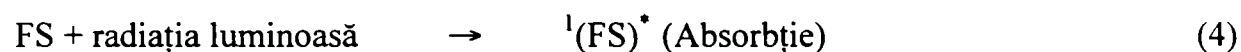
Semnificațiile notațiilor din diagramă sunt:

- $S_0$  = stare energetică fundamentală;
- $S_1, S_2$  = stări excitate singlet;
- $T_1, T_2$  = stări excitate triplet;
- $\longrightarrow$  = procese radiative;
- $\rightsquigarrow$  = procese nonradiative;
- (a) = absorbția radiației UV;
- (b) = dezactivarea stării singlet (nonradiativ);
- (c) = dezactivarea stării singlet (radiativ – fluorescență);
- (d) = transfer de la singlet la triplet;
- (e) = dezactivarea stării triplet (nonradiativ);
- (f) = dezactivarea stării triplet (radiativ – fosforescență);
- $E_T$  = energia stării triplet.

În urma absorbției de către fotoinițiator a unei cuante de energie dintr-o radiație UV acesta trece într-o stare excitată singlet (1) care poate să treacă printr-un transfer intersistem în starea triplet (2). Acest mecanism este în competiție cu revenirea moleculei din starea singlet în stare fundamentală (3).



Pentru reacțiile care presupun prezența unui fotosensibilizator formarea radicalilor se desfășoară prin următoarele reacții probabile:



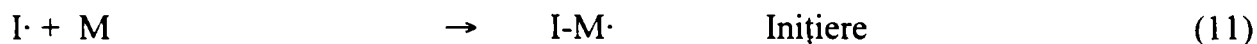
Fotosensibilizatorul absoarbe energia radiației luminoase (4) suferă un transfer energetic intermolecular cu atingerea de către moleculă a stării triplet (5) și transferă energia din starea triplet la o altă stare triplet a unei molecule de co-inițiator CI (6). În continuare co-inițiatorul din starea excitată poate să genereze radicali liberi care să inițieze polimerizarea (7).

Radicalii sunt produși de către molecula aflată în stare excitată energetic prin scindare intramoleculară sau prin smulgerea unui hidrogen dintr-o substanță donoare de hidrogen. În cazul prezenței unui donator de hidrogen, reacția de transfer de hidrogen poate să fie limitată de difuzie și de alte reacții ce pot avea loc. Pentru inițiatorii care produc radicali prin scindare, condiția principală o constituie ca nivelul energetic a stării excitată să fie suficient pentru a permite ruperea legăturii chimice.

După atingerea stării excitată are loc generarea de către molecula inițiatorului de radicali liberi care inițiază reacția de polimerizare (8), (9).



➤ A treia etapă o constituie inițierea propriu-zisă și propagarea reacției de polimerizare. Inițierea implică o competiție între procesul de inițiere (11) și cel de recombinare a radicalului (12)



Eficacitatea globală a inițierii fotochimice este produsul eficacității fiecărei etape a procesului. Cei mai importanți factori care decid calitatea inițierii fotochimice sunt:

- ★ o absorbție cât mai eficientă a radiației luminoase de către fotoinițiator sau fotosensibilizator;
- ★ un transfer energetic intermolecular cât mai bun (stare singlet în stare triplet);
- ★ transformarea unui număr cât mai mare de molecule aflate în starea triplet în radicali liberi activi pentru inițierea polimerizării;
- ★ radicalii formați să fie cât mai eficienți în inițierea polimerizării.

Reacțiile competitive cele mai semnificative sunt:

- ★ dezactivarea stărilor energetice excitate (singlet și triplet) fără producerea de radicali;
- ★ recombinația radicalilor liberi formați.

Prezentarea teoretică a principiilor ce stau la baza formării radicalilor liberi din inițiatori fotochimici permite evaluarea condițiilor ce trebuie îndeplinite de către substanțele organice pentru a putea fi utilizate cu succes ca și promotori ai reacțiilor de polimerizare radicalică.

Utilizarea energiei luminii în reacțiile de polimerizare reprezintă un mod eficient și elegant de obținere a unor polimeri în condiții în care polimerizarea pe cale termică este greu sau chiar imposibil de realizat (temperatură scăzută). Acest tip de reacție depinde de un număr mare de factori dar reușita polimerizării fotochimice o constituie componența amestecului de reacție.

Deși o reacție de fotopolimerizare poate avea loc și doar în cazul utilizării unui monomer pur [1], pentru randamente și viteze cât mai bune se utilizează o soluție care este constituită în principal din :

- Fotoinițiator ;
- Monomeri / Oligomeri ;
- Sensibilizatori.

fiecare dintre acești componenți având un rol specific și uneori sinergic în reacția de polimerizare.

### II.2.3 Fotoinițiatori

Monomerii acrilici și vinilici utilizați în mod obișnuit în compozițiile fotopolimerizabile absorb radiațiile luminoase într-un domeniu de lungimi de undă cuprins între 300 și 400 nm. Absorbția este relativ scăzută ceea ce nu permite obținerea unui număr suficient de radicali liberi care să inițieze procesul de polimerizare. Pentru a iniția rapid reacția de polimerizare se impune deci utilizarea unor compuși care să fie capabili să se descompună rapid în radicali.

Moleculele ce conțin grupări cromofore ce sunt capabile să absoarbă radiația luminoasă cu descompunerea rapidă în specii reactive permițând amorsarea (inițierea) polimerizării cu viteze care permit utilizarea pe scară industrială a procesului se numesc **fotoinițiatori**.

În reacțiile de polimerizare fotochimice fotoinițiatorul este elementul de bază pentru reușita compoziției utilizate, și alegerea lui este impusă în primul rând de mecanismul prin care monomerul / oligomerul polimerizează (radicalic, cationic).

Alegerea fotoinițiatorului se face ținând cont de următorii factori :

- o absorbție eficace a radiației luminoase ;
- absența unor reacții secundare care să genereze specii inactive (inerte);
- formarea unor specii cu o bună difuzie în mediul de reacție;
- o influență cât mai scăzută a acțiunii inhibitoare a oxigenului;

- toxicitate redusă;
- stabilitate bună în timp.

Fotoinițiatorii utilizați industrial pot să fie clasificați în următoarele categorii în funcție de mecanismul reacției de polimerizare.

Fotoinițiatori radicalici ;

Fotoinițiatori cationici ;

Fotoinițiatori anionici.

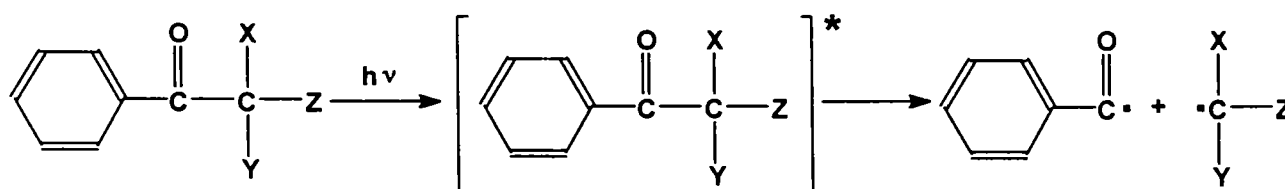
Având în vedere problematica abordată în teză, se vor face referiri numai la fotoinițiatorii radicalici.

### II.3.1. Fotoinițiatori radicalici

În urma absorbției radiației luminoase, molecula fotoinițiatorului se scindează generând specii reactive ce conțin un electron neîmperecheat numite radicali. În funcție de formarea radicalilor, fotoinițiatorii pot să fie clasificați în [30]:

- a) Fotoinițiatori ce generează radicali prin scindare homolitică ;

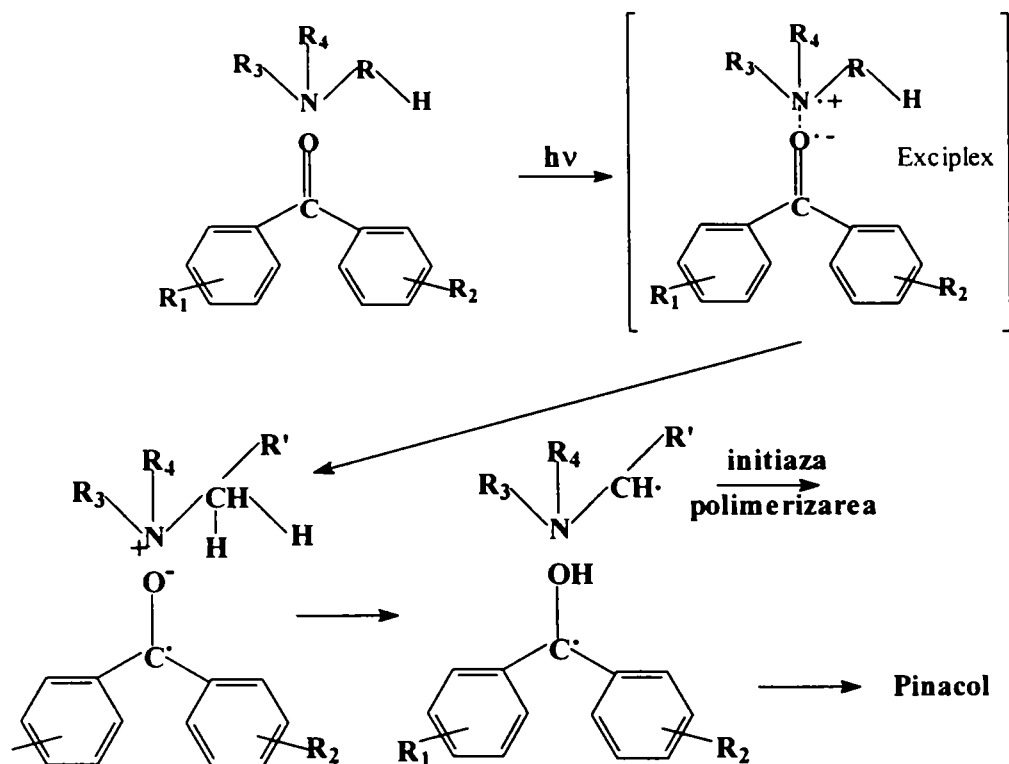
Fotoinițiatorii din această familie generează radicali când sunt expuși unei radiații UV prin scindarea homolitică a unei legături chimice. Dacă legătura care se scindează este o legătură chimică între o grupă carbonil și un atom de carbon, reacția de scindare se numește de tip **Norrish I**. Într-o primă etapă, molecula fotoinițiatorului trece într-o stare energetică înaltă, după care se formează cei doi radicali prin ruperea legăturii.



- b) Fotoinițiatori ce generează radicali prin smulgerea unui atom de hidrogen.

Există clase de compuși care generează radicali printr-un alt mecanism numit **Norrish II** și în care radicalul este generat prin intermediul unei amine care împreună cu molecula de fotoinițiator formează un complex de energie înaltă prin absorbția unei radiații luminoase. În schema II.3.1 este prezentat un exemplu al acestui mod de generare al radicalilor [31]. Trebuie menționat faptul că în acest mecanism, starea excitată triplet a cetonei formează un

intermediar excitat (exciplex) cu o amină terțiară. În schema prezentată doar un radical alchil este redat cu atomii de hidrogen, ceilalți radicali sunt prezentați sub forma generală R.

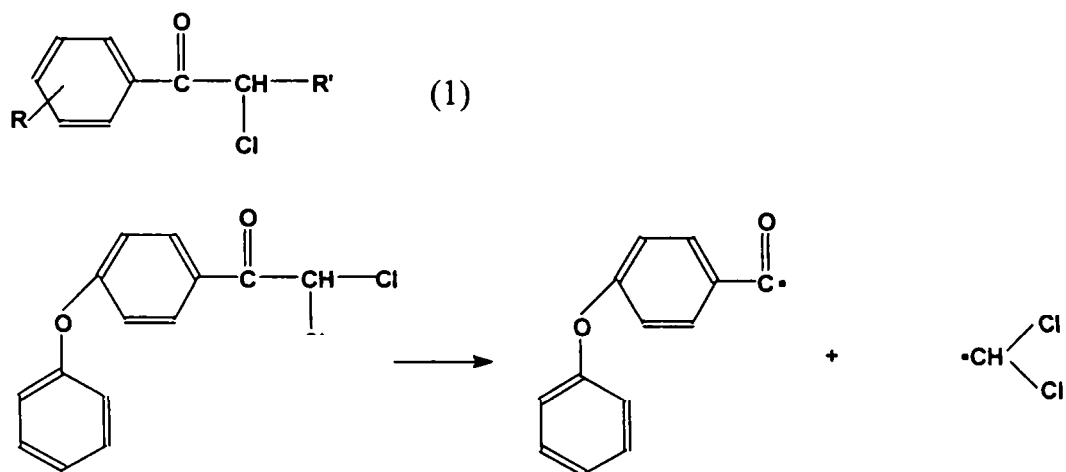


Schema II.3.1 Mecanismul de formare a radicalilor pentru un fotoinițiator radicalic printr-un mecanism de tip Norrish II

### II.2.3.1.1 Fotoinițiatori ce generează radicali prin scindare homolitică

#### ➤ α- halogen acetofenone

Acetofenonele halogen substituie (1) sunt primii fotoinițiatori studiați și utilizarea lor începe încă din anii '60. Printre cele mai utilizate substanțe se numără p-fenoxi-1,1-dicloroacetofenona a cărei mecanism de scindare homolitică este prezentată în schema II.3.2.

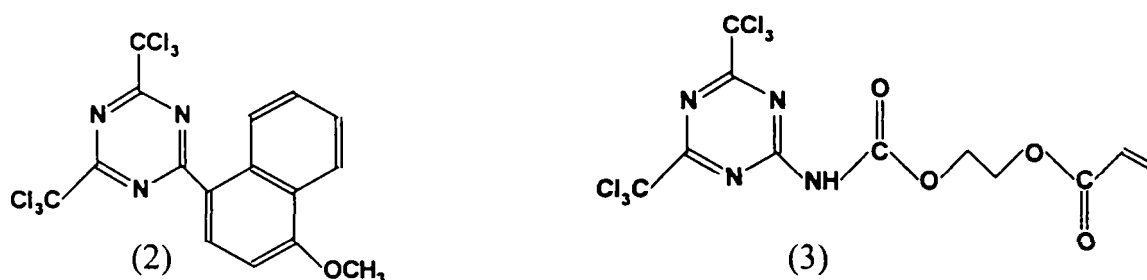


Schema II.3.2 Modul de scindare al unui fotoinițiator din clasa α - halogen acetofenonele

Acești compuși absorb la lungimi de unda relativ mici deci prezintă avantajul utilizării unor surse de iradiere nepretențioase în schimb unii dintre acești derivați pot să fie iritanți (lacrimogeni) ceea ce impune manevrarea lor în condiții deosebite [32-35].

➤ (Triclorometil)-1,3,5-triazine

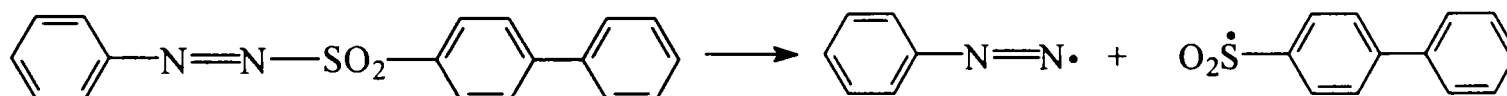
Fac parte dintr-o clasă importantă de fotoinițiatori utilizată mai ales pentru sistemele fotografice, dar derivații ai acestora pot să fie utilizați cu succes în polimerizarea monomerilor acrilici. Deși tris (triclorometil) triazina nu este ca atare un fotoinițiator, grupări cromofore grefate pe nucleul aromatic îi conferă acestuia caracterul de fotoinițiator (2). Prin utilizarea unor diferite grupări cromofore se poate alege domeniul de lungime de undă în care să fie utilizat fotoinițiatorul respectiv. Pentru o mai ușoară integrare în sistemul polimeric, s-au dezvoltat fotoinițiatori grefați pe sisteme polimerizabile de tipul (3) [36].



Mecanismul de acțiune presupune scindarea într-o primă etapă a legăturii C - Cl [37].

➤ Azo - derivați

Compușii ce conțin gruparea azo, sunt utilizați pe scară largă ca fotoinițiatori în reacțiile de polimerizare termică [30, 38, 39]:



Fenil-azo-4-difenilsulfonă

Dezavantajul acestor compuși îl constituie faptul că sunt instabili termic și de asemenea trebuie folosiți cu precauție deoarece în urma descompunerii se formează azot care poate duce la degradarea aspectului estetic al produsului.

➤ Eteri ai benzoinei

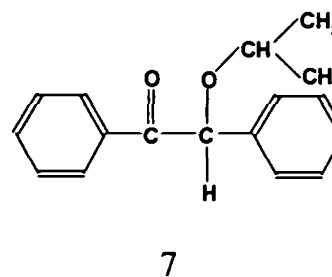
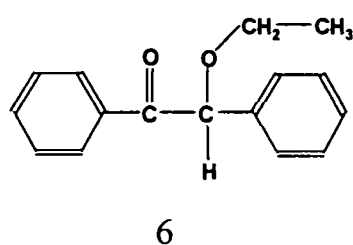
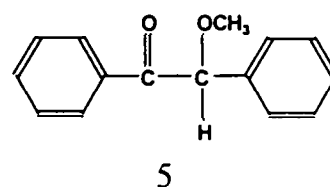
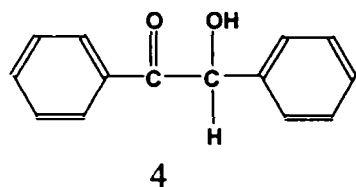
Sunt de asemenea fotoinițiatori foarte întrebuințați în fotopolimerizare, eterii benzoinei fiind una dintre primele clase (fiind utilizați începând cu anii 1950) de substanțe utilizate în acest tip de reacții. Comportamentul fotochimic al acestor compuși în prezența sau



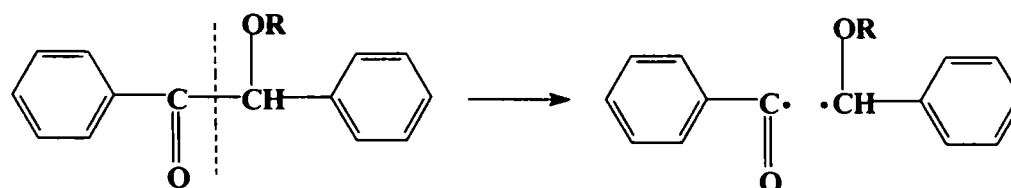
în absența monomerilor vinilici a fost descrisă pe larg în literatura de specialitate. [5, 30, 40-43]

Principalii reprezentanți ai acestei clase de compuși sunt :

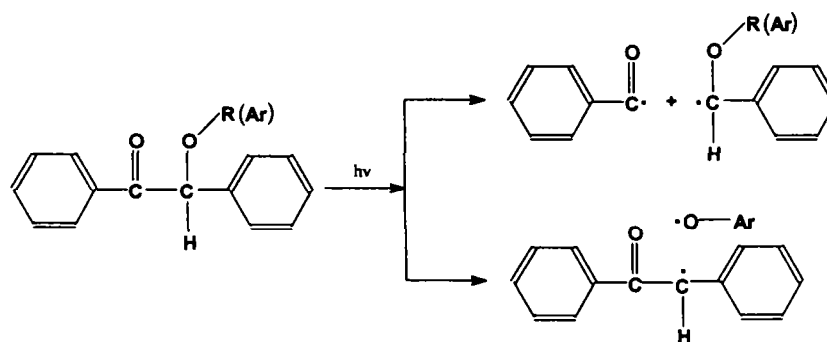
- benzoina (4)
- metil – eter – benzoina (5)
- etil – eter – benzoina (6)
- izopropil – eter – benzoina (7)



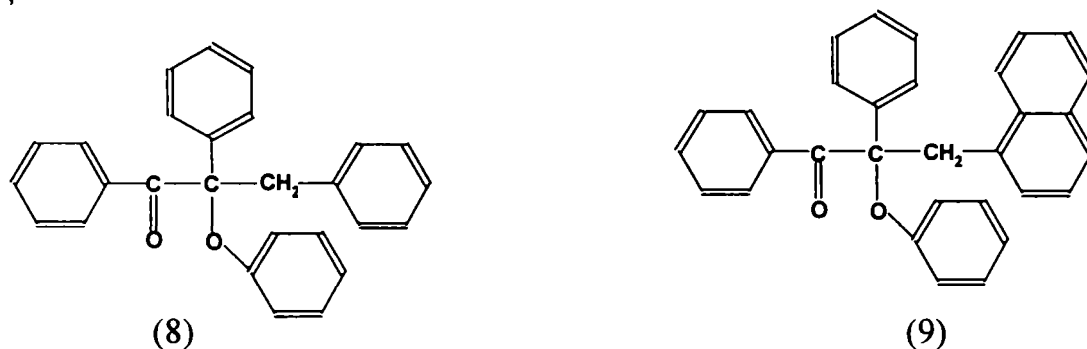
În urma expunerii la radiații UV benzoina (și derivații ei eteri sau esteri) trece din starea electronică fundamentală ( $S_0$ ) într-o stare excitată singlet ( $S_1$ ) care se dezactivează rapid într-o stare triplet ( $T_1$ ). În urma acestor procese, această stare triplet poate pe de o parte să revină la starea fundamentală pe diferite căi (radiative sau nonradiative) și pe de altă parte să permită scindarea homolitică a legăturii C-C din poziția  $\alpha$  față de gruparea carbonil.



Se consideră însă că scindarea poate avea loc și în poziția  $\beta$  față de gruparea carbonil în cazul în care este vorba despre un eter aromatic [44]:

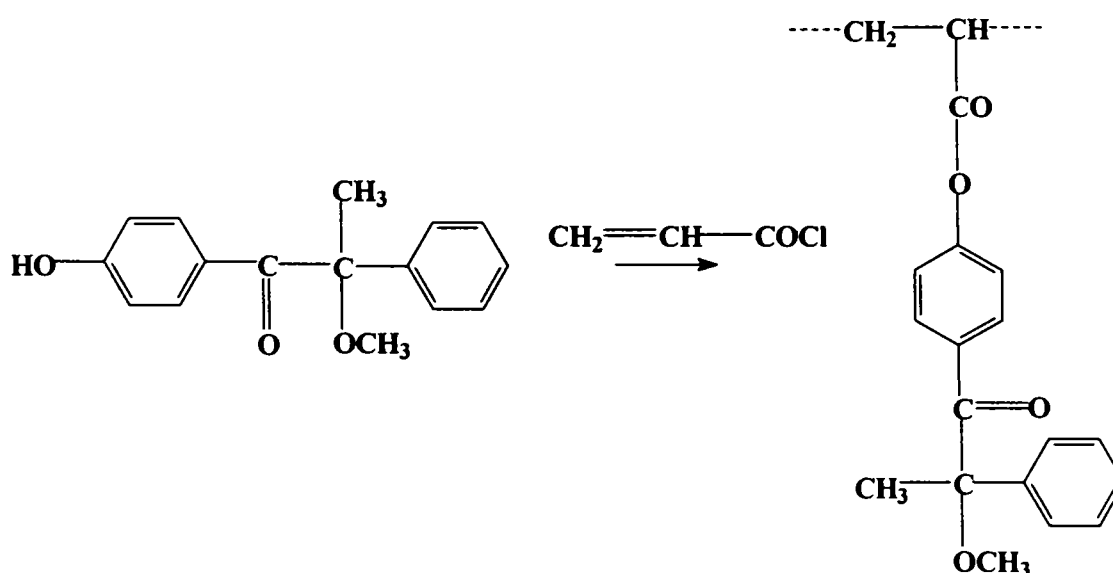


Au fost făcute cercetări pentru a dezvolta noi specii derivate din această clasă de compuși care să permită absorbția în domeniul UV-VIS apropiat și care să aibă capacitatea de a produce cât mai mulți radicali în sistem pentru a mări viteza reacției de fotopolimerizare. O serie de astfel de compuși a pus în evidență faptul că proprietățile de inițiator radicalic sunt puternic influențate de substituții din poziția β față de gruparea carbonil [44]. Astfel compusul cu structura (8) prezintă activitate de inițiator în vreme ce compusul (9) datorită proceselor intermoleculare care-l fac stabil la iradierea UV nu poate fi folosit în această direcție.

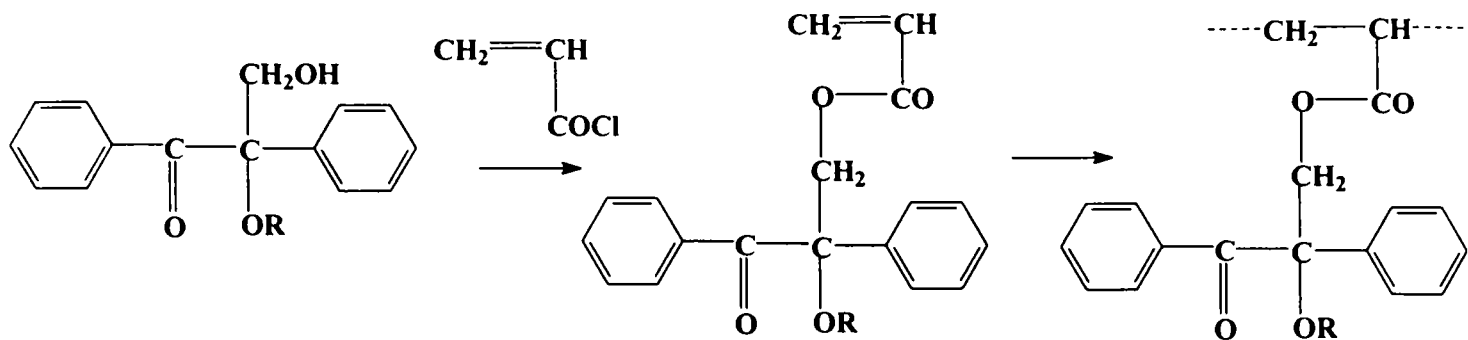


În ultima perioadă, cercetările privind derivații de benzoină (eteri, esteri) urmăresc legarea fotoinițiatorului de un rest polimeric prin intermediul unui spațiator cu păstrarea proprietăților inițiale de absorbție în UV a acestor compuși. Pentru sinteza unor astfel de compuși se utilizează derivații ai eterilor benzoinici care conțin grupări hidroxilice ce urmează a fi esterificate cu acid acrilic sau metacrilic și polimerizate termic.

Grupările hidroxilice de care se leagă gruparea vinilică răspunzătoare de formarea lanțului polimeric pot să fie cele grefate pe nucleul aromatic (schema II.3.3), sau cele din vecinătatea grupării carbonil (schema II.3.4).

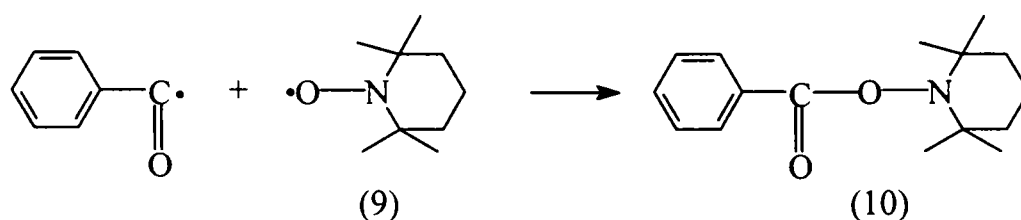


Schema II.3.3 Formarea fotoinițiatorului polimeric (gruparea hidroxil la nucleul aromatic)



Schema II.3.4 Formarea fotoinițiatorului polimeric (gruparea hidroxil la gruparea carbonil)

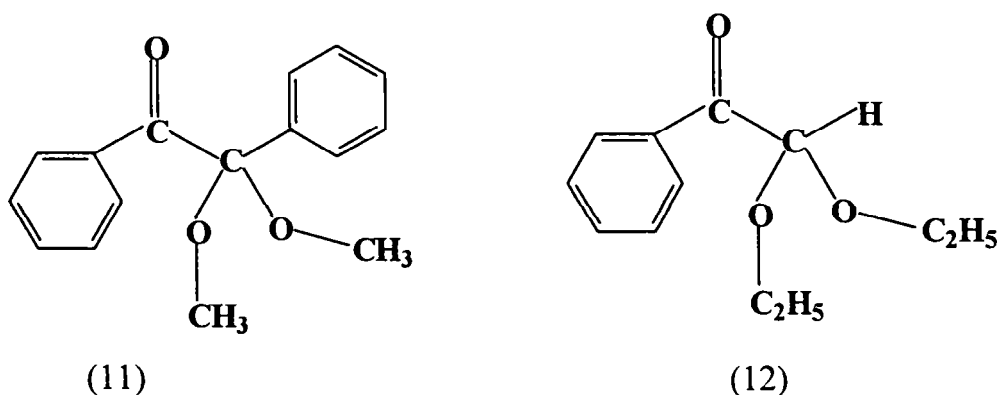
Acțiunea acestor substanțe ca și fotoinițiatori a fost pusă în evidență prin reacția cu 2,2,6,6 – tetrametilpiperidin-1-oxil (TMPO) (9) evidențiindu-se formarea 2,2,6,6–tetrametil–1–piperidino benzoatului (10) (prin GC / MS și  $^1\text{H}$  – RMN) ceea ce confirmă prezența radicalului benzoil, radical responsabil pentru inițierea polimerizării [45 - 48].



➤ Cetalii benzilici

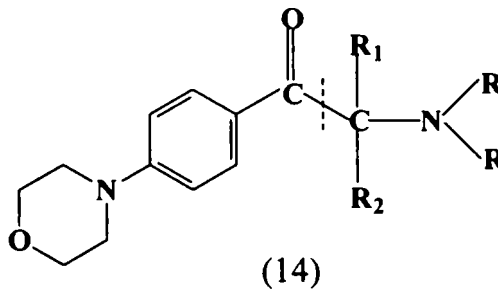
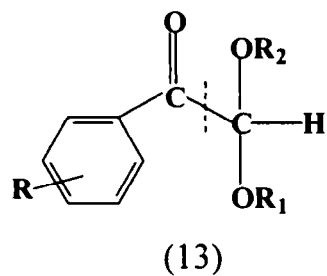
Sunt de asemenea o clasă importantă de fotoinițiatori dezvoltată pentru polimerizări radicalice. Modul de scindare al acestora este asemănător cu cel al eterilor benzoinici, având în vedere faptul ca din punct de vedere structural sunt foarte asemănători.

Doi membri ai acestei clase de compuși care sunt pe scară largă utilizați în formulările fotochimice sunt benzil-dimetil-cetalul (11) și dietoxi acetofenona (12). Ultimul compus poate acționa și printr-un mecanism de tip Norrish II . [30, 49-51]



➤ Acetofenone

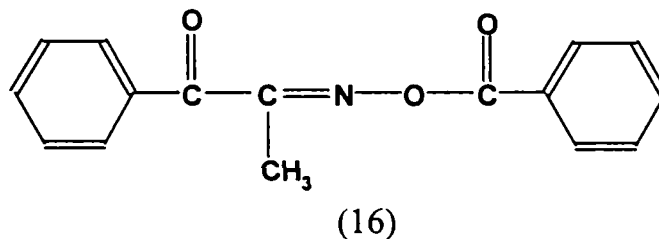
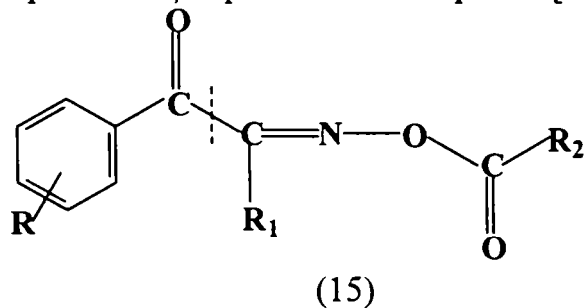
Acetofenonele  $\alpha$  - substituie reprezintă ca și importanță a treia clasă de substanțe organice utilizate pentru inițierea fotopolimerizării radicalice. Ca urmare au fost dezvoltate și studiate o mare varietate de compuși din această categorie [30, 52 - 56].



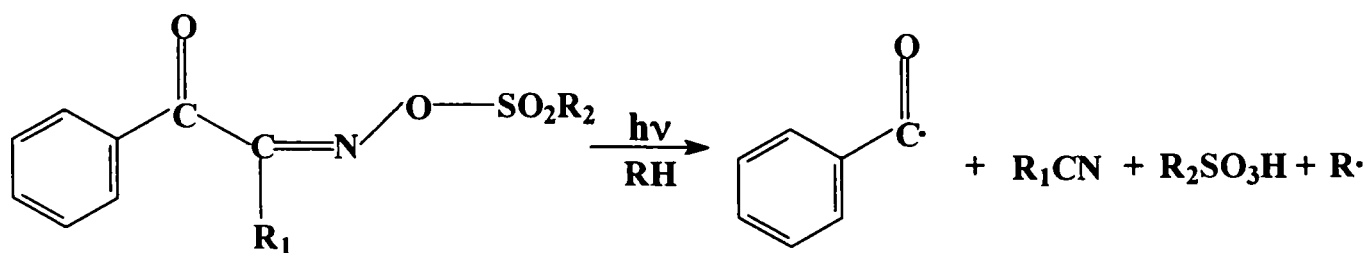
➤ Cetone oxiiimino - O -acilate

Sunt substanțe care au fost utilizate ca fotoinițiatori, și au structura generală (15). Unul dintre reprezentanții acestei clase care a fost prezentat în literatură ca fiind capabil să formeze radicali cu un randament suficient de mare pentru aplicabilitate industrială este (16).

Dezavantajul utilizării acestor compuși provine din stabilitatea lor termică scăzută care impun condiții specifice în manipulare [38, 57, 58].



Derivați din această categorie care conțin și atomi de sulf în catenă au demonstrat de asemenea proprietăți de fotoinițiator [59]:



➤ Acil fosfinoxizi

Utilizarea acestei clase de compuși în fotopolimerizare se datorează următorilor factori :

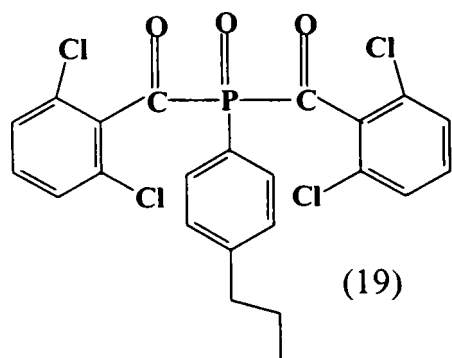
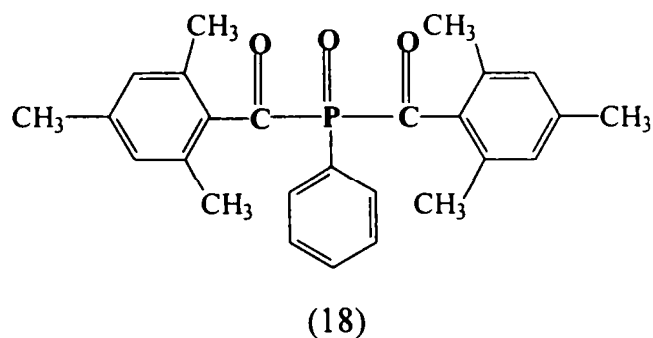
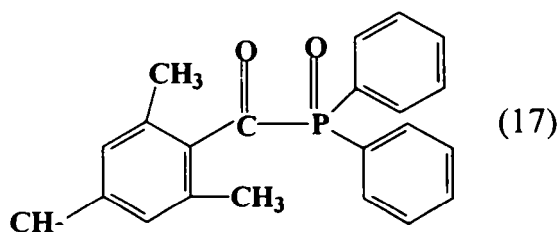
- în compozițiile dentare, lungimea de undă la care se realizează fotopolimerizarea trebuie să fie peste 400 nm, (datorită afectării mucoasei bucale la lungimi de undă mai mici);

- pentru acoperirile fotopolimerizabile (lacuri) este necesar să nu apară fenomenul de „îngălbenire”, ce poate apărea relativ ușor la formulări polimerizabile ce conțin  $\alpha$  - aminoacetofenone sau derivați ai tioxantonei [60-66]. Cei mai utilizați inițiatori din această clasă sunt:

- 2,4,6 – trimetilbenzoil – difenilfosfin oxid (17)

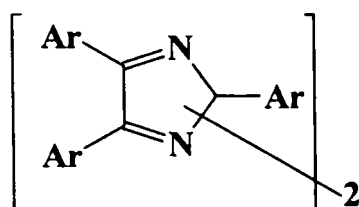
- Bis (2,4,6 – trimetilbenzoil) – fenilfosfin oxid (18)

- Bis (2,6-diclorobenzoil) – (4-propilfenil)fosfin oxid (19)



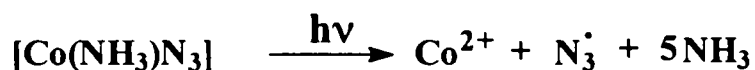
➤ Hexaaril bisimidazoli

Sunt molecule care absorb puternic în regiunea spectrală 255-275 nm. Sunt utilizați mai ales în sistemele fotografice datorită prezenței atomilor de N care prin electronii neparticipanți și a conjugării posibile a acestora pot să inducă pigmentarea sistemului polimeric rezultat [30, 56]. Structura generală are forma:

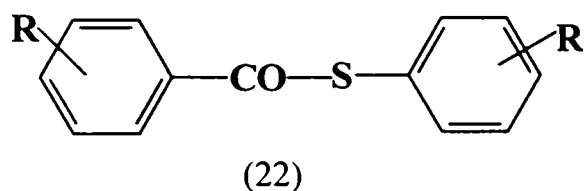
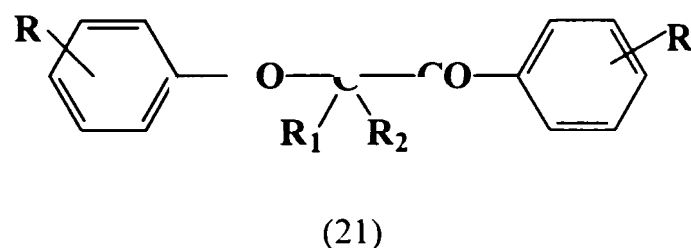
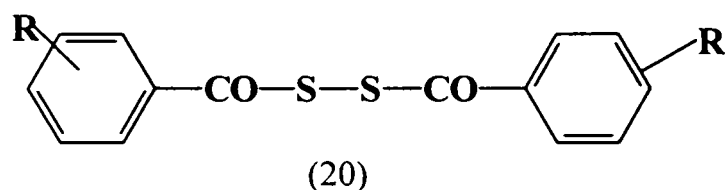


➤ Alți fotoinițiatori

Literatura de specialitate prezintă numeroși compuși care pot să fie folosiți ca și fotoinițiatori radicalici. Printre aceștia se numără săruri anorganice  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$  [67] care acționează ca și inițiator prin descompunere conform reacției următoare:



Alte substanțe cu potențial de fotoinițiator radicalic sunt: dibenzoil disulfurile (20), dibenzoil metanul (21), S-fenil tiobenzoații (22) [38, 67 - 69].

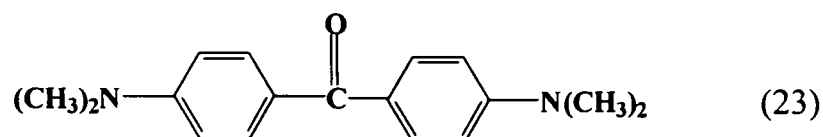


### II.2.3.1.2 Fotoinițiatori ce generează radicali prin transferul unui hidrogen

După cum a fost prezentat anterior, mecanismul de acțiune al acestor substanțe presupune existența unei amine care să permită transferul unui atom de hidrogen.

Clasele de compuși care acționează prin acest mecanism sunt benzofenonele, chinonele, fluorenele, xantonele ș. a.

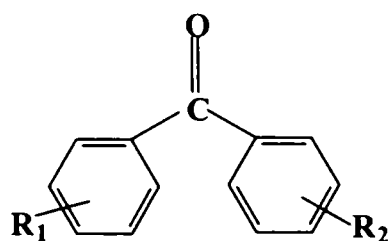
Un caz particular îl reprezintă cetona lui Michler (23), substanță care prezintă atât gruparea carbonil cât și gruparea amino. Din păcate toxicitatea acesteia au eliminat-o din utilizarea industrială [38].



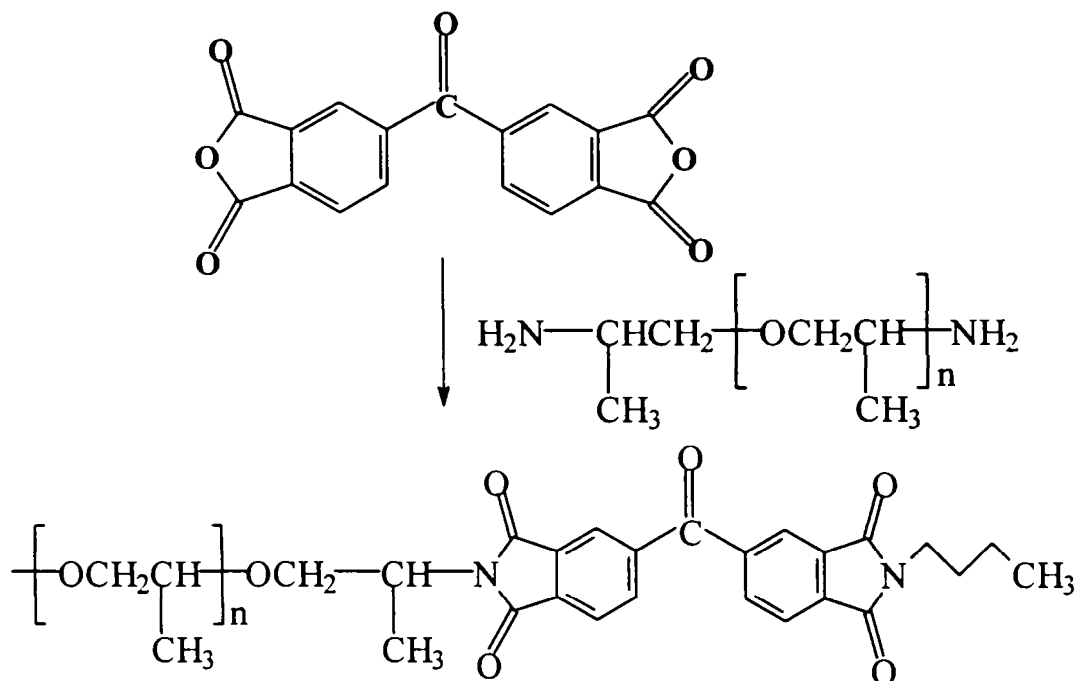
➤ Benzofenone

Deși molecula benzofenonei conține gruparea carbonil, ca atare nu prezintă o bună activitate ca și fotoinițiator. În prezența unei amine însă, benzofenona își schimbă complet

comportamentul. Condiția de utilizare a aminei este ca aceasta să prezinte cel puțin un atom de hidrogen în poziția  $\alpha$ , față de gruparea amino.

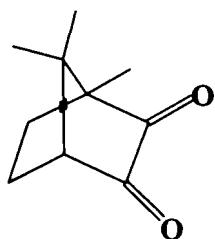


Ca și în cazul inițiatorilor din prima clasă de fotoinițiatori, tendința cercetătorilor este de a încorpora molecula răspunzătoare de inițierea reacției de polimerizare într-un lanț polimeric ca în exemplul următor [45].

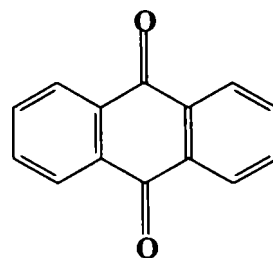


### ➤ Chinone

Chinonele sunt printre primii fotoinițiatori studiați și utilizați. Camforchinona (24) și antrachinona (25) sunt inițiatori folosiți pe scară largă în compozițiile fotopolimerizabile dentare [70, 71].



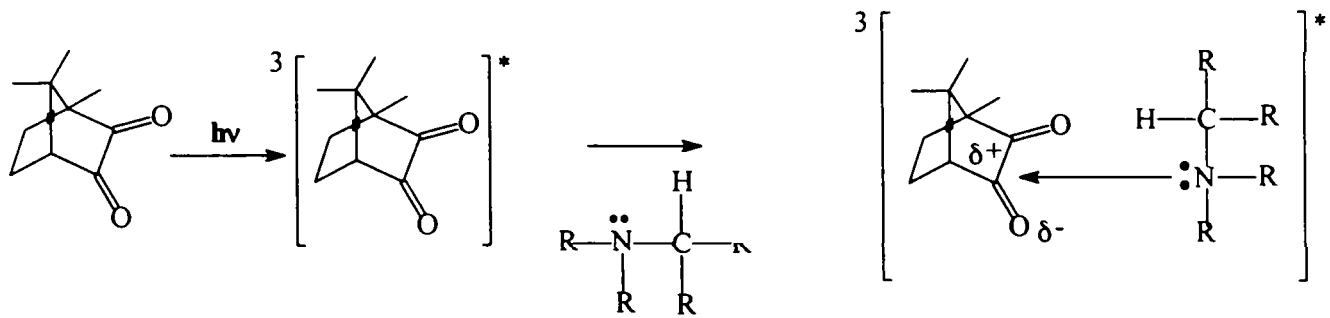
(24)



(25)

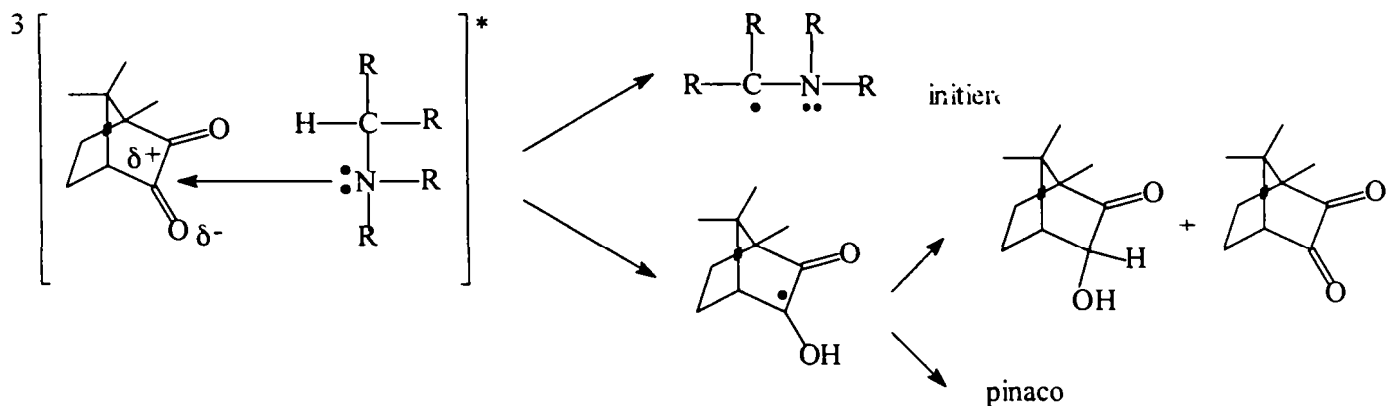
Mecanismul formării radicalului ce inițiază polimerizarea pentru un sistem inițiator camforchinonă – amină terțiară (cu metil în  $\alpha$  față de gruparea amino) presupune două faze [4]:

Într-o primă etapă în urma absorbției unei cuante de energie luminoasă moleculele de camforchinonă trec într-o stare excitată asociindu-se cu amina din sistem pentru a forma un complex energetic denumit „exciplex”.

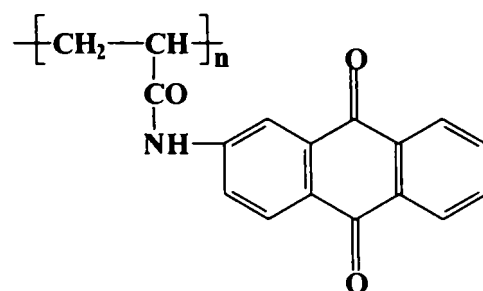


Acesta se descompune prin transferul unui proton din poziția  $\alpha$  față de gruparea amino la atomul de oxigen carbonilic din molecula de camforchinonă formându-se astfel doi radicali :

- radicalul alifatic din molecula de amină care va iniția polimerizarea;
- radicalul din molecula de camforchinonă care nu participă la inițiere ci se recombina cu formarea unui pinacol sau formează un alcool secundar și o nouă moleculă de camforchinonă;



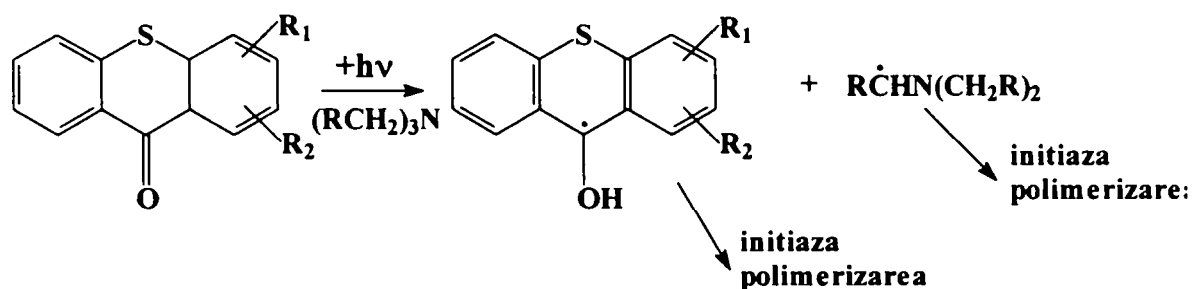
Și pentru derivați ai antrachinonei s-au căutat procedee pentru obținerea de molecule în care specia răspunzătoare de inițierea fotochimică să fie integrată într-o matrice polimerică [38].



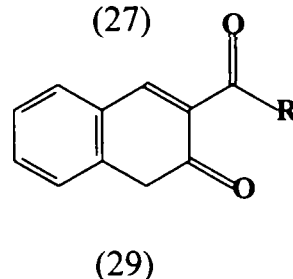
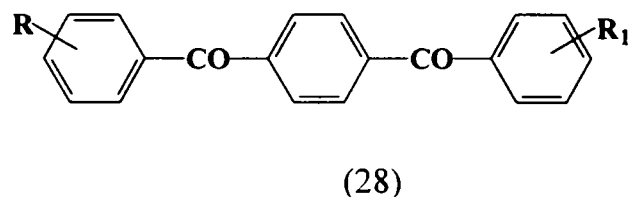
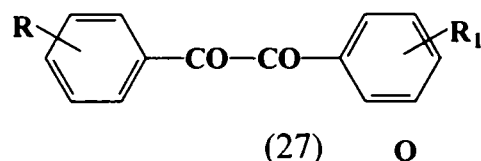
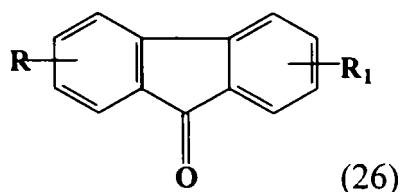


➤ Tioxantone

Sunt substanțe înrudite structural cu antrachinona, diferența o constituie prezența unui atom de sulf în moleculă. Prezența acestui atom în moleculă conduce la mărirea absorbției radiației UV, ceea ce permite utilizarea unor cantități mai reduse de fotoinițiator. Influența substituenților pe nucleul aromatic asupra absorbției radiației luminoase și asupra eficienței producerii radicalilor a fost bine prezentată în literatura de specialitate [30, 72 - 75].



Printre alte substanțe ce prezintă acest tip de mecanism în generarea radicalilor pentru inițierea polimerizării radicalice fac parte și [38, 75]: fluorene (26), dibenzili (27), tereftalofenone (28),  $\alpha$ -ceto cumarine (29).



## II.2.4 Metode de investigare a cineticii reacțiilor de polimerizare inițiate fotochimic.

Unul dintre avantajele majore ale polimerizării fotochimice îl constituie rapiditatea acesteia. Acest lucru ridică problema găsirii tehnicii instrumentale celei mai potrivite pentru analizarea reacției, mai ales când reacția se desfășoară la intensități mari ale radiației.

Pentru aplicarea reacțiilor studiate în practică, unde este necesar un control cât mai bun asupra procesului este foarte importantă cunoașterea unor parametri cinetici ca viteza de polimerizare, randamentul cuantic al polimerizării, energia de activare a procesului etc.

Numeroase metode au fost încercate pentru determinarea acestor parametri și fiecare dintre tehnici are avantajele și dezavantajele sale

Obiectivul principal al acestor studii este urmărirea cineticii reacției de polimerizare care transformă aproape instantaneu monomerul lichid într-un polimer solid.

În practică, acest obiectiv este dificil de realizat ținând cont că aceste reacții se desfășoară în intervale foarte scurte de timp. Din acest motiv metodele analitice de investigare a reacțiilor inițiate fotochimic se clasifică în două categorii:

- metode discontinue;
- metode continue.

### II.2.4.1 Metode discontinue de măsură a modificărilor chimice care au loc după expunerea probelor de analizat la radiații UV

#### II.2.4.1.1 Spectroscopia IR

Spectroscopia IR este una dintre tehnicile cele mai utilizate din cauza sensibilității acesteia. Metoda de studiu a fost aplicată unui număr mare de formulări fotosensibile urmărindu-se dispariția funcțiunilor reactive ale monomerilor studiați [76, 77]. Spectroscopia IR prezintă avantajul de a da informații în ceea ce privește viteza de reacție și randamentul cuantic al polimerizării.

Conversia realizată după un timp oarecare de expunere la radiația UV poate să fie calculată cu relația:

$$\alpha = 1 - \frac{(A_\lambda)_t}{(A_\lambda)_0}$$

unde:  $\alpha$  = conversia;

$(A_\lambda)_t$  = absorbanta probei la timpul  $t$  ;

$(A_\lambda)_0$  = absorbanta probei la timpul zero.

Variația conversiei în timp poate fi urmărită prin reprezentarea grafică  $\alpha = f(t)$ .

Viteza de polimerizare se determină în fiecare moment cu ajutorul relației :

$$v_p = [M_0] \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{t_2 - t_1}$$

unde:  $v_p$  = viteza de polimerizare;

$[M_0]$  = concentrația inițială a monomerului.

Randamentul cuantic al polimerizării ( $\Phi_p$ ) reprezintă raportul dintre numărul de molecule reacționate și numărul de fotoni absorbiți și are valoarea:

$$\Phi_p = \frac{v_p \cdot l}{10^3 \cdot (1 - e^{-2,3A}) \cdot I_0}$$

unde:  $\Phi_p$  = randamentul cuantic al polimerizării;

$v_p$  = viteza de polimerizare;

$l$  = grosimea stratului probei;

$I_0$  = intensitatea radiației incidente;

$A$  = absorbanta probei analizate

Dezavantajele acestei metode sunt:

- necesitatea efectuării măsurilor după fiecare expunere la radiațiile UV;
- continuarea polimerizării chiar și după încetarea iradierii;

În figura II.2.4.1.1 este prezentat un exemplu de evoluție a unei benzi de absorbție caracteristice unei legături capabile de polimerizare.

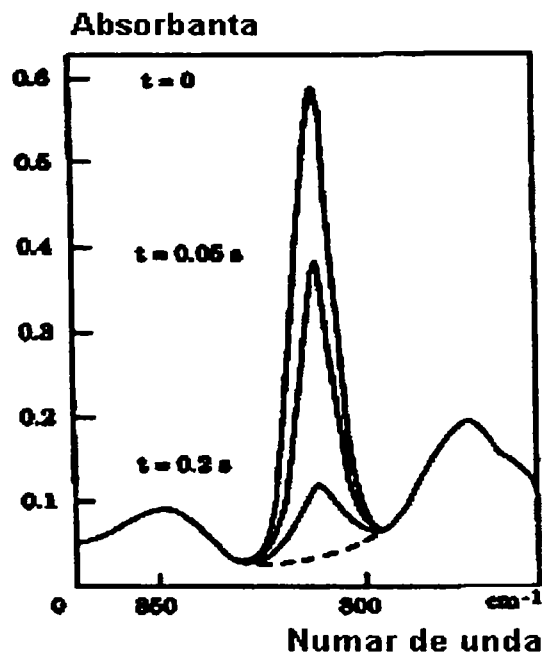


Figura II.2.4.1.1 Variația absorbantei legăturii C=C în regiunea 800  $\text{cm}^{-1}$  la diferite intervale de timp de expunere la radiația UV.

### II.2.4.1.2 Spectroscopia fotoacustică (PAS)

Cinetica unei reacții de polimerizare poate fi studiată și prin spectroscopie acustică indiferent dacă sistemul monomer + inițiator studiat este incolor sau colorat [78, 79].

Principiul acestei metode este următorul: o radiație modulată cu o anumită frecvență este focalizată pe proba de analizat. La contactul cu aceasta se generează un semnal fotoacustic proporțional cu absorbția radiației incidente. Procesul de relaxare non radiativ al probei conduce la apariția unei unde termice cu aceeași frecvență cu radiația incidentă inițială.

Variația periodică a temperaturii de la suprafața probei generează o undă acustică care este detectată prin intermediul unui microfon. Intensitatea undei acustice fiind proporțională cu intensitatea radiației UV, se pot face determinări urmărindu-se fie dispariția monomerului, fie dispariția fotoinițiatorului.

Nu este o metodă uzuală pentru studiul polimerizării, ea își găsește mai ușor aplicații în studiul materialelor anorganice [80, 81]

Dezavantajele acestei tehnici experimentale sunt:

- o sensibilitate relativ scăzută, îmbunătățiri ale performanței acestei metode au fost realizate combinând această tehnică cu spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR);
- nu se pot face determinări cantitative precise.

### II.2.4.1.3 Gravimetria

Reticularea prin polimerizarea indusă fotochimic transformă pelicula lichidă de monomer multifuncțional într-o rețea reticulată de polimer insolubil. Principiul acestei metode de investigare constă în măsurarea cantității de polimer insolubil format după expunerea probei de analizat la o radiație UV de o intensitate cunoscută un timp determinat [82].

Dezavantajul acestei tehnici experimentale constă în imposibilitatea măsurării numărului de grupări funcționale care polimerizează, informațiile sunt doar de natură calitativă asupra gradului de polimerizare.

Dacă se face o cuplare a acestei tehnici cu spectroscopia IR atunci se poate realiza corelarea între gradul de polimerizare (determinat prin IR) și transformarea monomerului într-un polimer insolubil (măsurat prin gravimetrie). În figura II.2.4.1.2 este prezentat un exemplu care ilustrează variația fracțiunii de gel cu conversia pentru diferiți monomeri acrilici supuși iradierii UV în prezența unui inițiator fotochimic.

Monomerii ilustrați în figură sunt:

TMPTA – trimetilolpropan triacrilat;

TPGDA – tripropilenglicol diacrilat;

Articryl – monomer acrilic comercial;

EGDA – etilenglicol diacrilat

Un avantaj al acestei metode îl constituie posibilitatea determinării în fracțiunea solubilă a probei analizate atât a cantității de monomer cât și a cantității de inițiator nereacționat

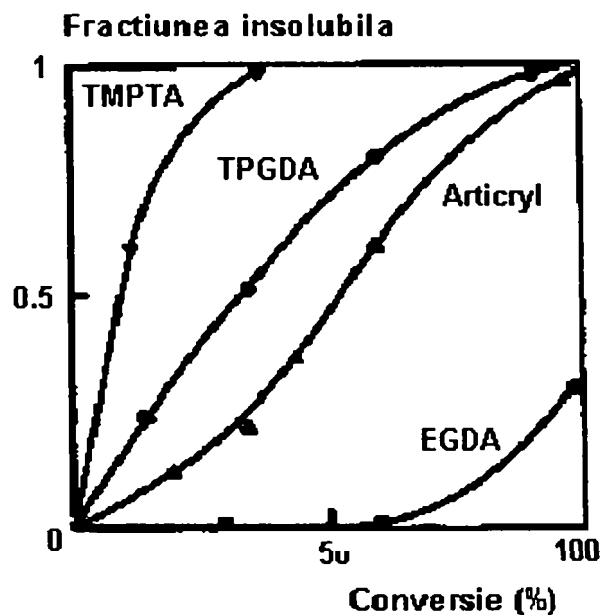


Figura II.2.4.1.2 Variația fracțiunii insolubile de polimer cu conversia pentru diferiți monomeri expuși radiației UV

Studiile recente au corelat această tehnică experimentală cu spectroscopia FT-IR pentru studiul polimerizării monomerilor sub acțiunea radiațiilor gamma [83, 84].

#### II.2.4.1.4 Analiza mecanică dinamică

Principiul acestei metode constă în măsurarea în funcție de timpul de expunere la radiațiile UV a modificărilor proprietăților mecanice dinamice a unei pelicule obținute prin reticularea unei formulări fotochimice (monomer + inițiator fotochimic) depusă pe un suport mobil.

Pelicula (incoloră sau colorată) este supusă analizei dinamice, amplitudinea oscilației modificându-se invers proporțional cu creșterea gradului de conversie al monomerului în polimer, prin obținerea unei pelicule rigide.

Dezavantajul acestei metode constă în caracterul calitativ al rezultatelor oferite.

O altă tehnică experimentală bazată pe modificările proprietăților dinamice ale polimerului rezultat, constă în măsurarea viscozității dinamice a soluției de monomer + inițiator fotochimic la diferite intervale de expunere la radiația UV. Cu ajutorul acestei metode se pot obține informații în ceea ce privește efectul concentrației inițiatorului, intensității radiației utilizate, a temperaturii. Din păcate nu s-au dezvoltat relații teoretice care să facă corelații între gradul de polimerizare și viscozitatea dinamică, rezultatele obținute fiind specifice pentru fiecare formulare studiată.

#### II.2.4.1.5 Senzimetria

Este o metodă relativ recentă de urmărire a polimerizării induse fotochimic care se bazează pe următorul principiu: microcapsule conținând monomerul, inițiatorul fotochimic și un precursor pigmentar incolor sunt supuse iradierii unei radiații UV [82]. După un timp determinat, aceste capsule sunt presate pe o hârtie fotosensibilă (hârtie fotografică). Densitatea culorii imaginii obținute este proporțională cu, cantitatea de monomer care nu a reacționat în reticulare.

Metoda dă informații utile și asupra transformărilor de fază urmărind raportul  $D/D_0$ , (unde  $D_0$  = densitatea înainte de iradiere, iar  $D$  = densitatea la timpul de iradiere  $t$ ) și variația temperaturii  $T_g$ , după cum se poate observa din exemplul prezentat în figura II.2.4.1.3

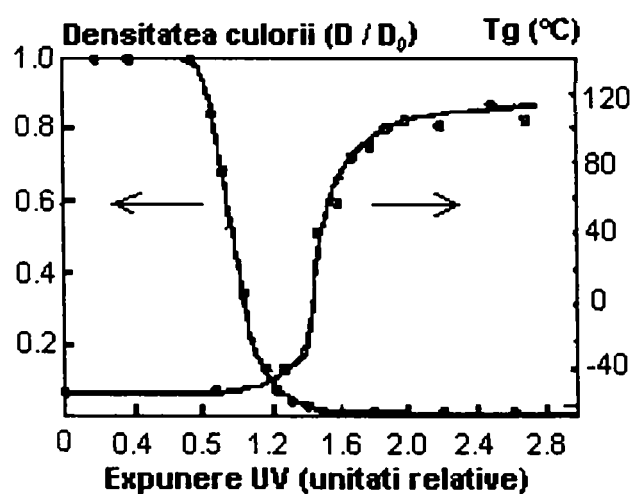


Figura II.2.4.1.3 Răspunsul senzitiv al unui sistem acrilic microencapsulat și dependența  $T_g$  în funcție de expunerea la radiația UV.

Este deci o tehnică indirectă de măsurare a gradului de polimerizare și care are ca dezavantaj faptul că nu poate să ofere informații asupra parametrilor cinetici.

## **II.2.4.2 Metode continue de măsură a modificărilor chimice care au loc după expunerea probelor de analizat la radiații UV**

### **II.2.4.2.1 Fotocalorimetria diferențială (DPC)**

Această metodă de analiză a reacțiilor de polimerizare induse fotochimic are la bază măsurarea efectului termic rezultat în urma procesului de polimerizare.

Viteza de polimerizare este proporțională cu, cantitatea de căldură dezvoltată în timpul procesului. Fiind metoda utilizată în această lucrare, principiul și aparatura vor fi prezentate în detaliu în capitolul II.3.2.

Recent a fost prezentată utilizarea acestei metode cuplată cu analiza fluorescenței pentru studiul unor monomeri acrilici multifuncționali [85]

### **II.2.4.2.2 Radiometria IR**

Este o metodă care permite măsurarea efectului termic rezultat în urma polimerizării.

Metoda utilizează un reactor clasic pentru reacțiile desfășurate sub iradierea UV iar un radiometru IR sesizează în permanență profilul termic al reacției. Reacția de polimerizare fiind exotermă se va obține un pic exotermic. Din analiza curbei și a picului se pot deduce informații referitoare la timpul de inducție a reacției, a reactivității formulării fotosensibile, a inițiatorului utilizat și a temperaturii mediului de reacție [82].

Această tehnică este utilizată industrial pentru compararea eficacității diferitelor rășini fotosensibile, dar are ca și dezavantaje:

- lipsa obținerii informațiilor privind parametrii cinetici (metodă calitativă);
- nu este utilizată decât pentru intensități luminoase relativ scăzute datorită duratei de răspuns relativ scăzute.

### **II.2.4.2.3 Dilatometria**

Metoda se bazează pe măsurarea și înregistrarea continuă a contracției volumului unei formulări fotosensibile supuse iradierii unui fascicol luminos din domeniul UV [82].

Făcându-se presupunerea că, contracția volumului soluției supusă iradierii este direct proporțională cu gradul de polimerizare (conversia), se poate determina din reprezentarea variației volumului funcție de timpul de expunere viteza de polimerizare. Pentru aceasta este nevoie de încă o considerație teoretică și anume: fie se consideră că pentru un timp de iradiere

suficient de mare conversia este totală = 100%, (ceea ce este puțin probabil în cazul monomerilor multifuncționali), fie se calculează contracția teoretică pentru o polimerizare completă.

Dezavantajele acestei metode sunt următoarele:

- necesitatea utilizării unor intensități luminoase relativ scăzute ( $< 1 \text{ mW/cm}^2$ ) datorită timpului de răspuns destul de lung;
- o precizie scăzută în determinarea vitezei de polimerizare și a cantității de monomer nereacționat;
- grosimea filmului studiat este limitată la  $300 \mu\text{m}$ ;
- durată relativ mare a timpului de analiză;
- analiza doar a peliculelor clare.

#### II.2.4.2.4 Spectroscopia FT-IR

Este metoda cea mai utilizată pentru studiul cinetic al reacțiilor inițiate fotochimic și se bazează pe urmărirea modificării (diminuarea) în timp a absorbției în IR, caracteristică grupărilor funcționale a unui monomer supus polimerizării inițiate fotochimic [82].

Proba de analizat este plasată în interiorul spectrofotometrului IR și expusă simultan atât radiației UV care declanșează reacția de polimerizare cât și fascicolului IR care permite înregistrarea modificărilor apărute. Urmărirea continuă a variației intensității semnalului IR în funcție de timpul iradierii în domeniul UV permite înregistrarea directă a curbei conversie – timp pentru reacțiile de polimerizare care se desfășoară în intervale de timp mai mici de o secundă.

Este indicat ca să se urmărească variația unei singure benzi de absorbție care este caracteristică legăturii a cărei transformare este investigată. De exemplu pentru monomerii vinilici, este urmărită variația benzii de absorbție de la  $812 \text{ cm}^{-1}$  ( vibrație de schelet  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Variația  $(A_{812})_0 - (A_{812})_t$  este direct proporțională cu numărul grupărilor acrilice care au reacționat

- $(A_{812})_0$  absorbția la  $812 \text{ cm}^{-1}$  înainte de iradiere;
- $(A_{812})_t$  absorbția la  $812 \text{ cm}^{-1}$  după t secunde de iradiere.

Spectroscopia FT-IR are posibilitatea de a oferi evaluarea unor parametri cinetici ai reacțiilor de polimerizare printr-un singur experiment:

- *Perioada de inducție* – permite vizualizarea acțiunii inhibitoare a oxigenului sau a inhibitorilor din formularea fotosensibilă asupra procesului de polimerizare;



➤ *Viteza de polimerizare* – poate fi determinată în orice moment al reacției din curba conversie – timp;

➤ *Randamentul cuantic al polimerizării* – corespunde numărului de funcțiuni polimerizate pentru un foton absorbit și care se calculează raportând viteza de reacție la intensitatea radiației absorbite;

➤ *Fotosensitivitatea* - este definită ca și cantitatea de energie necesară pentru ca jumătate dintre funcțiunile reactive să polimerizeze;

➤ *Conținutul rezidual de funcțiuni nepolimerizate* – reprezintă procentul de monomer nereacționat.

După cum poate fi observat din cele prezentate anterior, spectroscopia FT-IR se dovedește a fi una dintre cele mai potrivite tehnici experimentale pentru studiul reacțiilor de polimerizare induse fotochimic. Printre avantajele acestei metode putem enumera:

➤ posibilitatea obținerii de informații cinetice cantitative privind reacția studiată: viteza de polimerizare, gradul de avansare al reacției etc;

➤ o sensibilitate ridicată a metodei: este posibilă măsurarea instantanee a modificărilor de ordinul a 1% din concentrația monomerului pentru pelicule de 1μm grosime;

➤ metoda nu este distructivă, după înregistrarea polimerizării, pelicula obținută poate fi utilizată și pentru determinarea altor proprietăți.

În tabelul II.4.2.2 sunt prezentate comparativ performanțele metodelor de analiză utilizate pentru studiul polimerizării induse fotochimic:

Tabelul II.4.2.2 Prezentarea comparativă a performanțelor diferitelor metode de investigare continuă a reacțiilor fotochimice

Parametrul analizat	DPC	Dilatometrie	Radiometrie IR	Interferometrie laser	FT-IR
Timpul de răspuns (s)	2	>2	0.5	0.01	0.03
Intensitatea radiației (mW/cm <sup>2</sup> )	<5	<5	50	1000	500
Timpul de expunere (s)	>10	>100	>2	>0.03	>0.1
Viteza de polimerizare	da	slab	nu	nu	da
Monomerul rezidual	slab	nu	nu	nu	da
Măsurarea proprietăților polimerului rezultat	nu	nu	da	nu	da

## II.3 Analiza termică

Analiza termică reprezintă termenul general pentru a desemna un ansamblu de tehnici experimentale care permit măsurarea proprietăților chimice și fizice ale unui produs (reactant, material) când acesta este supus unei variații de temperatură într-un regim controlat.

Le Châtelier a fost primul cercetător care a utilizat termoanaliza în studiul pirolizei unor pământuri argiloase, efectuând o clasificare a acestor argile în funcție de comportamentul lor termic [86]. Tehnici precise de măsurare a temperaturii au fost dezvoltate la sfârșitul secolului al XIX-lea.

Metoda diferențială (în care temperatura probei de analizat este comparată cu cea a unei referințe inerte) a fost expusă pentru prima dată de metalurgistul englez Roberts-Austin (1889). Această tehnică instrumentală elimină efectul vitezei de încălzire și al altor efecte externe asupra probei de analizat, astfel încât rezultatele experimentale au devenit mult mai exacte.

În 1904 a fost realizat dispozitivul de înregistrare a semnalului dintre diferența de temperatură și temperatura probei. În 1964 a fost introdus pentru prima dată aparatul DSC de către compania americană Perkin-Elmer.

O denumire generică a fost introdusă pentru a denumi aparatele care realizează aceste analize bazate pe diferența de temperatură între probă și referința inertă și anume termenul de **calorimetru**.

Calorimetrele se pot clasifica după mai multe criterii [9]. În general, în orice fel de clasificare, calorimetrele sunt aranjate în funcție de caracteristicile particulare. Este important ca principiul de măsurare și modul de operare să fie bine stabilite. Scopurile amintite exclud criteriile asociate cu nume de persoane (calorimetrul de gheață Bunsen), sau destinații ca și „microcalorimetru” deoarece este neclar pentru ce este folosit termenul de „micro” se referă la instrumente, probe, măsurare de semnale sau chiar prețuri.

Criteriile care se întrebuițează pentru clasificarea calorimetrelor sunt următoarele:

1. Principiul de măsurare:

- măsurarea energiei necesare pentru compensarea efectului măsurat (calorimetre de compensație);
- măsurarea temperaturii schimbate de calorimetru cu substanța datorată efectului măsurat (calorimetre cu schimb de temperatură);
- măsurarea căldurii schimbate între substanța din calorimetru și mediul înconjurător (calorimetre cu schimb de căldură);

## 2. Modul de operare:

- izoterm
- adiabatic
- scanarea mediului înconjurător
- scanare adiabatică

## 3. Principii de construcție

- un singur calorimetru
- doua sau mai multe calorimetre

### II.3.1 Calorimetrul diferențial (DSC)

Calorimetrele cu compensare de putere sau calorimetrele izoterme au ca principiu de funcționare menținerea constantă a temperaturii sistemului măsurându-se fluxul termic pe care aparatul îl schimbă cu sistemul pentru păstrarea acestei temperaturi.

Calorimetrele cu schimb de temperatură au ca principiu de funcționare măsurarea temperaturii pe care proba o schimbă cu sistemul. [87]

În studiul materialelor polimerice, utilizarea calorimetriei diferențiale (DSC) a devenit o unealtă de bază în determinarea relațiilor dintre proprietățile termice și structura moleculară, modul de procesare, morfologia și alte proprietăți ale acestor materiale. După cum se poate observa din tabelul II.3.1.1, analiza termică prin DSC poate fi aplicată într-un domeniu larg de studiu al materialelor polimerice:

Tabelul II.3.1.1 Câteva aplicații ale DSC în studiul polimerilor

Intervalul de topire	Determinarea purității
Viteza reacțiilor de polimerizare	Controlul calității
Determinarea gradului de cristalinitate	Diagrame de fază
Fenomenele de tranziție	Analiza copolimerilor și a gelurilor
Coeficienți de capacitate termică	Cataliza proceselor de polimerizare
Entalpia tranzițiilor	Conductivitatea termică
Stabilitatea termică	

Față de calorimetrele mai vechi, noile aparate destinate analizei termice se remarcă printr-o măsurare simplă și rapidă, cu rezultate exacte și reproductibile.

Caracterizarea acestor DSC trebuie să cuprindă următoarele informații:

- principiul măsurat (fluxul de căldură sau compensarea de putere DSC);
- limitele de temperatură;

- vitezele de încălzire și programele timp-temperatură;
- cantitățile de probă ce se pot analiza;
- atmosfera analizei (gazele care se folosesc, vidul).

### **Caracterizarea măsurării sistemului și teste de procedură**

Trebuie investigat materialul care reacționează pe de o parte și pe de altă parte DSC. DSC ne dă informații legate de temperatură și rata fluxului de căldură. Trebuie avut în vedere caracteristicile aparatului pentru a stabili dacă acesta este potrivit sau nu tipului de proces ce trebuie testat. Valorile numerice ce descriu măsurarea sistemului pot fi puse pe o curbă de măsurare. În continuare se descriu termenii ce apar pe curba de măsurare:

- linia de zero a acestei curbe corespunde DSC fără probă în el, adică ne arată temperatura înainte de a începe măsurarea sistemului;
- picul din curba de măsură se formează în urma producerii sau consumării căldurii termale a probei. Pentru procesele endoterme avem picuri pozitive adică deasupra liniei de bază ( datorită termodinamicii căldurii care dau semnale pozitive). De remarcat că această afirmație nu este valabilă întotdeauna, aparatele moderne pot să prezinte efectul termic atât pozitiv cât și negativ, se alege poziția în așa fel încât să convină scopului urmărit.
- linia de bază este acea parte a curbei de măsură în care proba nu a avut nici o variație.

DSC poate fi caracterizat prin următorii termeni care descriu eficiența sistemului de măsurare:

- repetabilitatea liniei de zero;
- repetabilitatea liniei de bază;
- liniaritatea;
- constanta de timp.

Aparatul DSC 204 *Phoenix* al firmei NETZSCH utilizat în determinările experimentale efectuate este prezentat în figura II.3.1.1

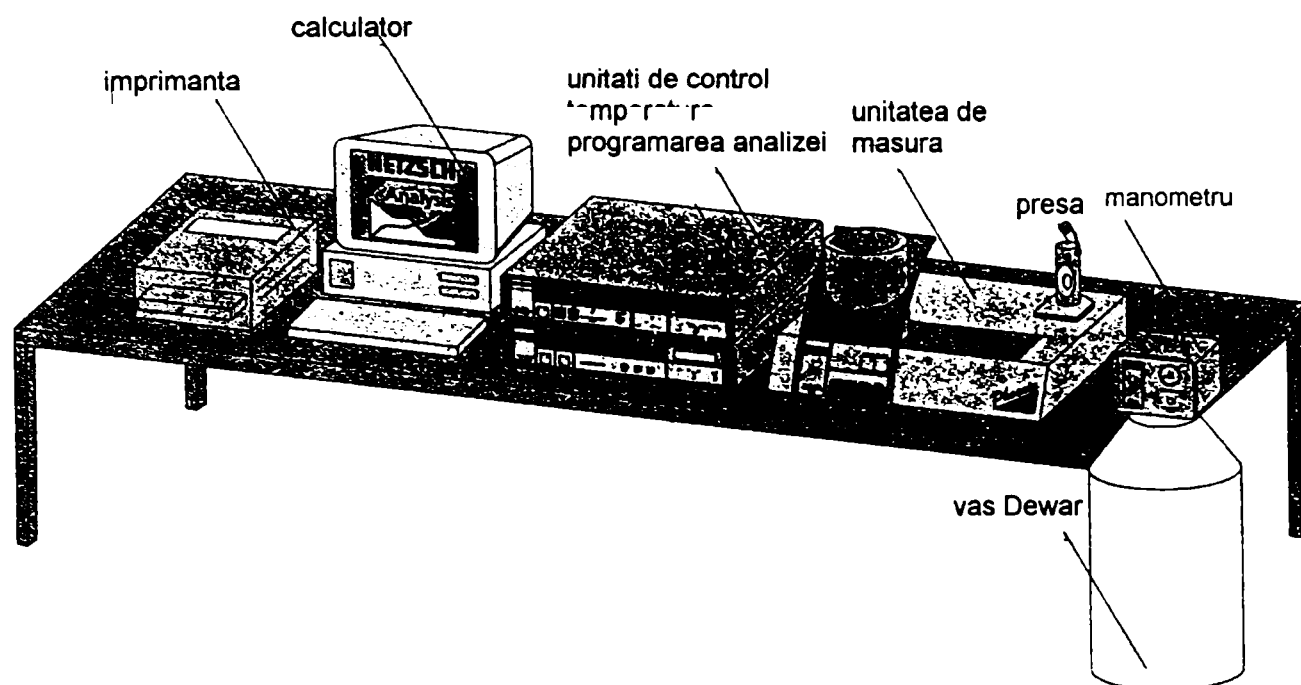


Figura II.3.1.1 Imagine de ansamblu asupra aparatului DSC 204 *Phoenix*

Principiul de funcționare al aparatului este următorul: se măsoară efectul endoterm sau exoterm rezultat în urma încălzirii cu diferite viteze de încălzire a probei de analizat față de o referință inertă într-o incintă cu temperatura controlată și atmosfera controlată.

Semnalul apărut în urma diferenței de temperatură în unitatea de măsură este preluat și transformat în semnal numeric de către unitățile de control și transferat calculatorului unde se poate analiza. Rolul unităților de control este și acela de a programa condițiile în care se vor desfășura determinările experimentale.

Calibrarea aparatului se face cu scopul de a permite obținerea unor rezultate repetabile în așa fel încât acuratețea rezultatelor să fie cât mai bună. Pentru calibrare se folosesc 5 substanțe de puritate > 99% acestea sunt: bismutul, indiul, staniul, mercurul și zincul. Aceste substanțe acoperă domeniul uzual de folosință a calorimetrului.

Modul de înregistrare a termogramelor și prelucrarea acestora este prezentat în capitolul dedicat rezultatelor experimentale

### II.3.2 Fotocalorimetria diferențială cu compensarea puterii (DPC)

Fotocalorimetria diferențială cu compensarea puterii este o metodă de urmărire în timp real a cineticii reacțiilor inițiate fotochimic.

Sunt utilizate aceleași principii ca și calorimetria diferențială clasică (DSC), prin adăugarea unui dispozitiv care să permită expunerea probelor de analizat într-o manieră controlată unei radiații din domeniul UV.

Reacțiile de polimerizare fiind reacții exoterme desfășurarea lor poate să fie urmărită prin măsurarea și înregistrarea cantității de căldură degajată la o temperatură constantă în timpul reacției respective.

Fotocalorimetria permite realizarea studiului reacțiilor de polimerizare și de reticulare inițiate fotochimic, ca și determinarea parametrilor cinetici ai acestor reacții, parametri dificil de obținut prin alte tehnici experimentale convenționale, ținând cont de rapiditatea acestor tipuri de reacții.

Utilizarea acestei tehnici a permis de asemenea optimizarea și descoperirea de noi formulări fotosensibile cu aplicații în diverse domenii industriale.

Ideea de a studia reacțiile inițiate fotochimic utilizând metode calorimetrice nu este de dată recentă. Încă de la începutul anilor '40 a fost utilizată o metodă calorimetrică pentru determinarea variației entalpiei și randamentelor cuantice asociate reacțiilor de fotoclorurare și fotobromurare a cinamatului de vinil [88]

Studiile realizate n-au fost din păcate suficient de precise, în special datorită necesității utilizării unor dispozitive tehnice (termocuple) suficient de sensibile pentru a înregistra cele mai mici modificări ale entalpiei de reacție.

La sfârșitul anilor '70, datorită interesului din ce în ce mai mare pentru dezvoltarea formulărilor fotosensibile cu aplicații industriale, au fost dezvoltate din punct de vedere tehnic calorimetrele, iar fotocalorimetria se prezintă ca o tehnică experimentală foarte potrivită pentru studiul polimerizării în film subțire.

Fotocalorimetrele moderne (actuale) cuprind într-un singur aparat o unitate de iradiere (lampă cu vapori de mercur, cu xenon sau un alt sistem monocromatic) și un calorimetru diferențial (DSC).

O direcție investigată prin fotocalorimetrie diferențială a fost dezvoltată de Crivello și colaboratorii săi care au investigat polimerizarea cationică a unor monomeri ciclici inițiată fotochimic de săruri de tip « oniu » sintetizate în acest scop [89 - 91].

Fotocalorimetria diferențială a fost de asemenea aplicată și în studiul obținerii de fotorezistori (în microelectronică), precum și în studiul anumitor materiale dentare [92, 93].

În prezent fotocalorimetria diferențială este utilizată pentru studiul cineticii reacțiilor de polimerizare inițiate fotochimic împreună cu alte tehnici cum ar fi de exemplu spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR).

Fotocalorimetrul utilizat pentru reacțiile de fotopolimerizare radicalică prezentate în această lucrare este un aparat DuPont du Nemours (în prezent TA Instruments) model 930 DPC, al cărui principiu de funcționare este următorul:

- se măsoară efectul termic (exoterm sau endoterm) rezultat în urma expunerii probei de analizat unei radiații ultraviolete ( $200 < \lambda < 400$  nm), în comparație cu o referință inertă din punct de vedere termic, într-o incintă cu temperatura constantă și într-o atmosferă controlată. Determinările efectuate sunt în regim izoterm. Este necesară cunoașterea spectrului de emisie al sursei, precum și intensitatea radiației luminoase emise.

Aparatul utilizat este în întregime coordonat de către calculator, aceasta permițând controlul, urmărirea și înregistrarea determinărilor experimentale. Este alcătuit din două module principale:

- un modul pentru iradierea în domeniul dorit (930 DPC);
- o celulă calorimetrică cu două capete de măsură (912 DS DSC).

Unitatea de expunere a radiației UV (modulul 930 DPC) este alcătuită din trei componente principale:

- unitatea optică a lămpii conținând elementele de iradiere (lampa propriu-zisă, oglinzile de ghidare a fascicolului luminos, obturatorul și sistemul de răcire a lămpii);
- lampa cu vapori de mercur de înaltă presiune;
- un dispozitiv pentru a măsura și regla intensității lămpii.

Calorimetrul DuPont 912 DS DSC este un aparat constituit din patru părți principale:

- o celulă calorimetrică (cu sensibilitatea de 0,01 mW) ;
- un modul interfață;
- un modul de achiziție și analizare a datelor ;
- un periferic de înregistrare a documentelor (imprimantă).

Celula calorimetrică are două unități pentru probe și una pentru referință, după cum se poate observa din figura II.3.2.2



Figura II.3.2.2 Prezentarea capetelor de măsură pentru aparatul DSC 912 DuPont

Sistemul de măsură este divizat în două bucle de control. Prima servește la controlul temperaturii. Aceasta permite creșterea în același timp și la o viteză de încălzire determinată a temperaturii probelor și a referinței. A doua buclă de control permite, atunci când apare o diferență de temperatură între probă și referință să ajusteze fluxul termic cu scopul de a anula această diferență (compensare de putere). Această compensare are ca rezultat modificarea liniei de bază cu apariția unui pic exotermic sau endotermic proporțional cu căldura degajată sau absorbită de către probă, în funcție de natura transformării sau reacției ce are loc.

Înainte de a începe determinările, calorimetrul trebuie să fie etalonat pentru a obține constanta proprie fiecărei unități de măsură și de a controla scara de temperatură în cazul în care se utilizează calorimetrul într-un mod dinamic din punct de vedere termic.

Pentru etalonare se utilizează ca și etaloane metale de mare puritate și a căror entalpie de topire este precisă. Pentru aparatul utilizat, metalul utilizat este Indiul (In) a cărei entalpie de topire este  $\Delta H_{\text{topire}} = 28,4 \text{ J/g}$ , iar temperatura de topire  $T_1 = 156 \text{ }^\circ\text{C}$ .



*III. REZULTATE  
EXPERIMENTALE*

## Capitolul III. 1 Studiul reactivității unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură

### III.1.1 Studiul polimerizării fotochimice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură

În cadrul acestui capitol s-au studiat 6 monomeri din seriile acrilică și metacrilică care conțin o singură grupă funcțională capabilă să realizeze polimerizarea. Monomerii au fost aleși astfel încât să permită evaluarea legăturilor care există între structura monomerului și proprietățile cinetice ale procesului de polimerizare radicalică.

Se poate remarca din tabelul III.1.1.1 că monomerii studiați posedă catene alifatică liniare (DDA, DDMA), ramificate (EHA, EHMA) precum și cu substituenți funcționali greșiți pe catena alifatică (HEA, HEMA).

Tabelul III.1.1.1 Denumirea și structura monomerilor cu o dublă legătură studiați

Denumire/Prescurtare	Caracteristici	Structură
0.	1.	2.
Dodecil acrilat (DDA)	Aldrich; M = 240, d = 0,884 $n_D^{20} = 1,4450$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CO}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_{11}\text{CH}_3 \end{array}$
Dodecil metacrilat (DDMA)	Aldrich; M = 254, d = 0,868 $n_D^{20} = 1,4450$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{CO}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_{11}\text{CH}_3 \end{array}$
2-etil-hexil-acrilat (EHA)	Aldrich; M = 184, d = 0,789 $n_D^{20} = 1,4300$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}\left(\text{CH}_2\right)_3\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
2-etil-hexil-metacrilat (EHMA)	Aldrich; M = 198, d = 0,885 $n_D^{20} = 1,4610$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}\left(\text{CH}_2\right)_3\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

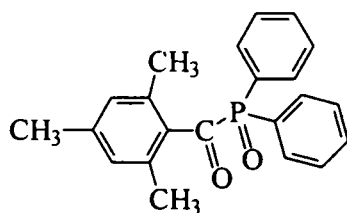
0.	1.	2.
2-hidroxi-etil acrilat (HEA)	Aldrich; M = 116, d = 1,011 $n_D^{20} = 1,4500$	
2-hidroxi-etil metacrilat (HEMA)	Aldrich; M = 130, d = 1,073 $n_D^{20} = 1,4530$	

Studiul cinetic al reacțiilor de fotopolimerizare urmărește evoluția conversiei monomerilor în timp sub acțiunea radiațiilor UV. Inițierea polimerizării s-a făcut cu ajutorul a doi fotoinițiatori proveniți de la societățile BASF (LUCIRIN TPO), respectiv de la CIBA GEIGY (IRGACURE 1700).

Acești inițiatori fac parte din clasa acilfosfinoxidilor și au fost aleși datorită următoarelor avantaje:

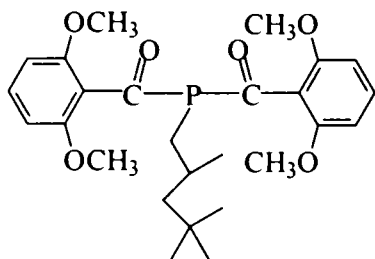
- un coeficient de absorbție foarte bun în domeniul spectral al aparatului DPC 930 (250 – 600 nm);
- un randament foarte bun de generare a radicalilor liberi;
- o reactivitate foarte bună a radicalilor benzoil și fosfinoil generați;
- o fotoliză rapidă după expunerea la radiațiile UV.

Pentru LUCIRIN TPO structura compusului este următoarea:



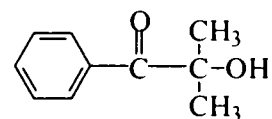
2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfin oxid

IRGACURE 1700 este un amestec a două substanțe care prezintă ambele caracter de fotoinițiator, structura celor două substanțe este următoarea:



25%

bis(2,6-dimetoxi-benzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfină



75%

2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-onă

Datorită prezenței în moleculă a două grupări acil fosfinice, IRGACURE 1700 face parte din clasa BAPO (bis acil fosfine), clasă ai cărui reprezentanți au fost prezentați în studiul de literatură. LUCIRIN TPO face parte din clasa MAPO (mono acil fosfine).

Compușii din aceste două clase dovedesc o mai bună absorbție a radiației electromagnetice datorită posibilității tranziției electronice de tipul  $n-\pi^*$ , tranziție care conferă atât pentru MAPO cât și pentru BAPO coeficienții de absorbție mult mai mari decât în cazul derivaților benzoinei sau acetofenonei unde tranziția electronilor se datorează doar grupării carbonil [95, 96].

În tabelul III.1.1.2 sunt prezentate câteva proprietăți ale inițiatorilor utilizați:

Tabelul III.1.1.2 Câteva proprietăți fizice ale fotoinițiatorilor utilizați

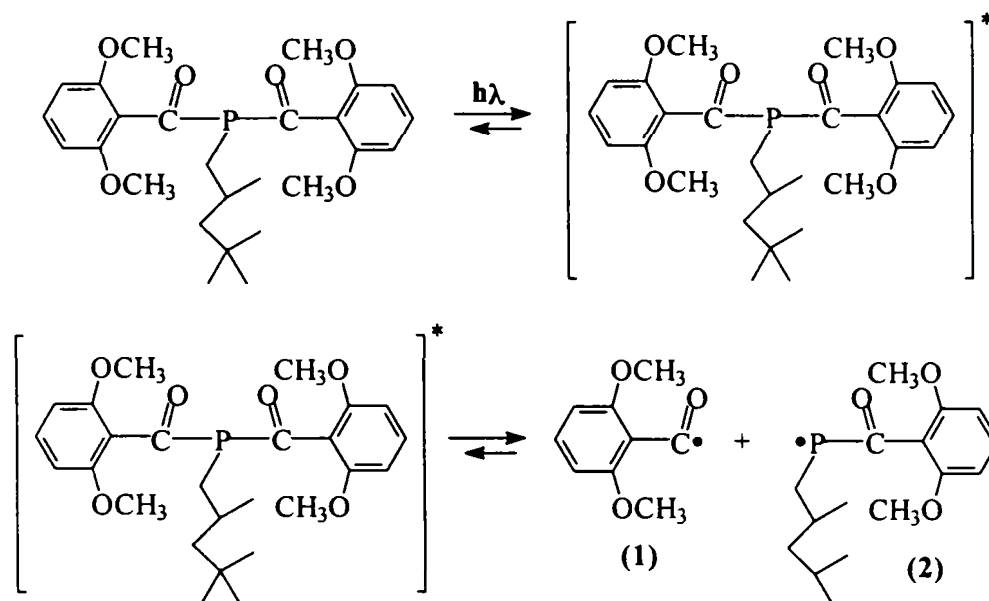
Fotoinițiator	Stare de agregare	Masa moleculară (g/mol)	Punct de topire (°C)	$\lambda_{\max}^{(*)}$ (nm)
LUCIRIN TPO	Solid (pulbere albă)	348,4	85-92	208 280 298 360 380
IRGACURE 1700	Lichid (limpede, slab gălbui)	417,9(**)	-	245 280 325

\*) lungimea de undă la care molecula respectivă are maxime de absorbție în domeniul UV;

\*\*\*) masa moleculara medie calculată ținând cont de raportul în care se găsesc cele două substanțe componente.

Mecanismul de acțiune al celor doi fotoinițiatori poate fi descris prin următoarele scheme de reacție:

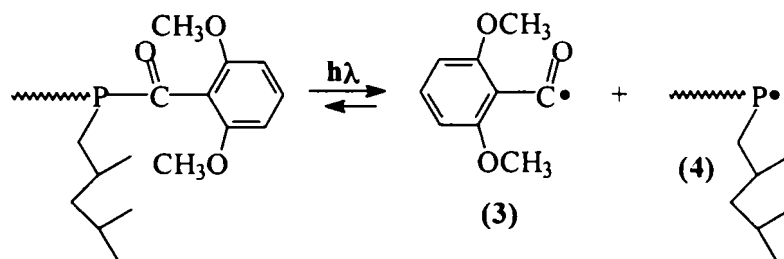
### 1. IRGACURE 1700



Schema III.1.1.1 Generarea radicalilor de către Irgacure 1700 sub acțiunea radiației UV

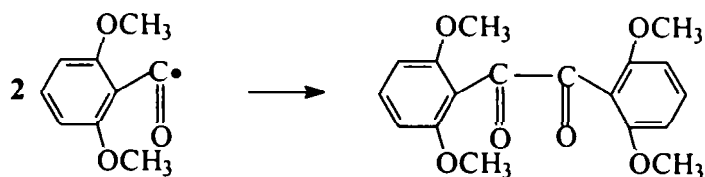
Într-o primă etapă sub acțiunea radiațiilor UV molecula de inițiator trece într-o stare excitată de triplet din care apoi prin scindare homolitică are loc formarea a doi radicali (benzoil (1), respectiv fosfonil (2)) care pot iniția reacția de polimerizare radicalică.

Într-o a doua etapă, radicalul ce conține atomul de fosfor poate să inițieze polimerizarea formând o legătură la o grupare acrilică sau metacrilică. Sub acțiunea radiației UV (2) poate din nou să se scindeze homolitic cu formarea a încă doi radicali: un radical benzoil (3) și un radical fosfonil (4):

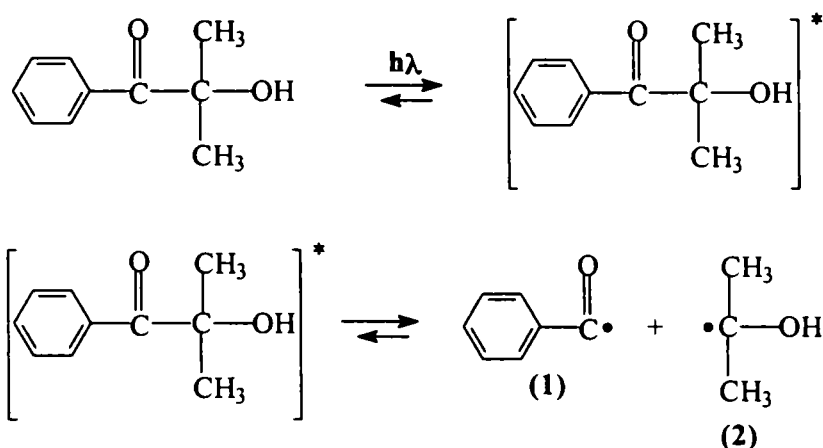


După cum se poate observa în urma absorbției radiației luminoase se formează 4 radicali care pot iniția fiecare polimerizarea radicalică.

Reacția secundară care poate limita eficacitatea inițierii o constituie recombinarea radicalilor cu formarea de specii inactive:

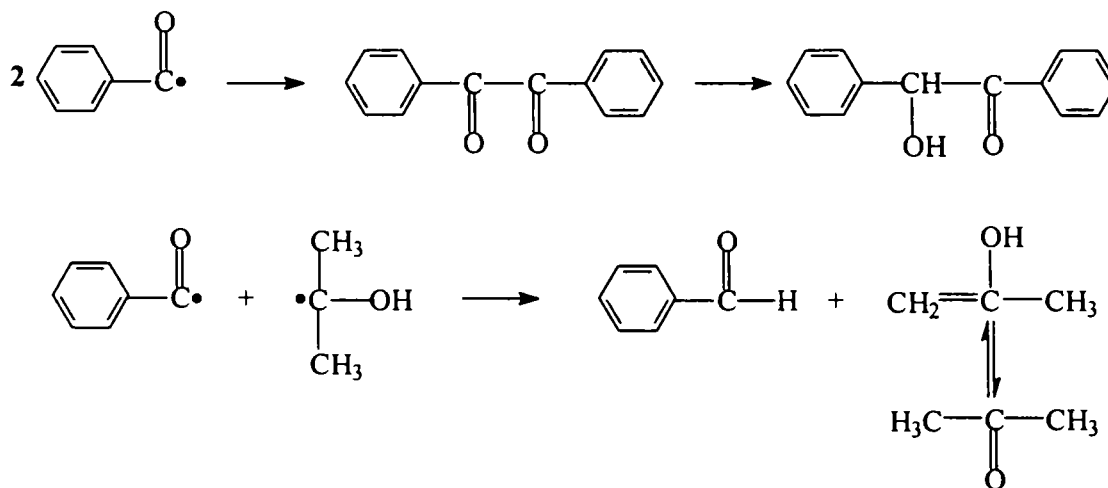


Cel de-al doilea component al formulării fotosensibile poate urma următoarea schemă de transformări :



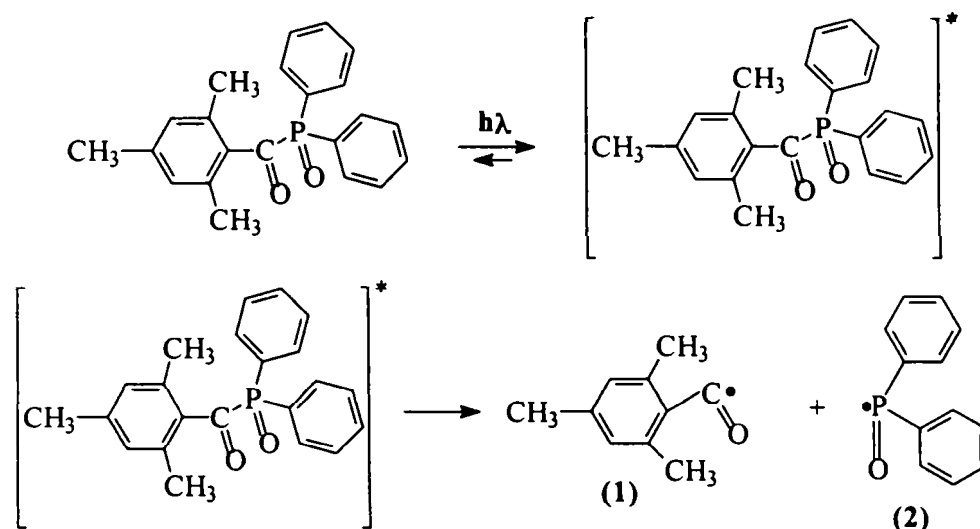
După formarea stării excitate, are loc scindarea homolitică cu formarea a doi radicali: benzoil (1) și un radical 2-hidroxi-izopropil (2) care pot iniția polimerizarea radicalică.

În mediul de reacție există situații în care se pot genera reacții secundare de tipul:



## 2. LUCIRIN TPO

Fiind un fotoinițiator din clasa acilfosfinelor schema de transformări este asemănătoare cu cea a moleculei de fosfinoxid din fotoinițiatorul IRGACURE 1700.

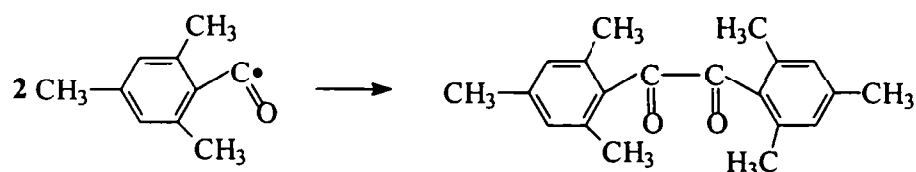


Schema III.1.1.2 Generarea radicalilor de către Lucirin TPO sub acțiunea radiației UV

În prima etapă se formează starea excitată de triplet după care are loc scindarea homolitică cu formarea celor doi radicali (1) respectiv (2) care pot iniția polimerizarea radicalică.

Spre deosebire de cazul IRGACURE 1700, o a doua scindare în radicalul fosfonil nu mai poate avea loc datorită absenței unei grupări carbonil care să favorizeze scindarea homolitică.

Și în acest caz pot avea loc reacții secundare nedorite care să afecteze randamentul inițierii, un exemplu de reacție secundară fiind :



În prima etapă a studiului efectuat a fost necesară determinarea concentrației optime de fotoinițiator (a raportului fotoinițiator / monomer) pentru a obține parametrii reacțiilor de polimerizare în condiții optime.

Monomerul utilizat în acest scop a fost ales 2-etil-hexil acrilatul, monomer care are un domeniu mare de aplicabilitate, este indicat în literatura de specialitate că prezintă o bună activitate în reacțiile de fotopolimerizare și este accesibil din punct de vedere al costului.

**Modul de lucru** pentru efectuarea determinărilor experimentale este următorul:

Într-o eprubetă de sticlă de 5 ml, se cântărește o cantitate de fotoinițiator cuprinsă între 1,5 – 3,0 mg. Apoi cu ajutorul unei pipete Pasteur se adaugă cantitatea de monomer necesară pentru a stabili concentrația dorită de fotoinițiator în monomer după care probele se păstrează ferite de lumină timp de câteva ore pentru dizolvarea completă a fotoinițiatorului în monomer.

### **Programarea determinărilor experimentale**

Fotocalorimetria diferențială prevede condiții izoterme pentru desfășurarea determinării experimentale. Calculatorul permite structurarea unui program secvențial care să desfășureze analiza în condițiile dorite.

În continuare sunt prezentate etapele unei experiențe DPC:

- 1 – echilibrarea incintei în care se află probele la temperatura dorită ( $t^{\circ} \text{C}$ );
- 2 – demararea înregistrării datelor experimentale;
- 3 – menținerea temperaturii constante timp de 1 minut pentru înregistrarea liniei de bază;
- 4 – deschiderea obturatorului (începerea iradierii probelor);
- 5 – izotermă timp de « n » minute pentru desfășurarea reacției;
- 6 – închiderea obturatorului (stoparea iradierii);
- 7 – izotermă de 1 minut pentru revenirea la linia de bază.

### **Prepararea probelor și a referinței**

O picătură din proba de analizat este introdusă într-o capsulă de aluminiu cu diametrul de 6 mm. Capsula este cântărită cu ajutorul unei microbalanțe CAHN model C 30. O folie fină de polietilentereftalat este aplicată peste proba lichidă cu scopul de a planariza proba și de a izola proba de aer în timpul desfășurării determinării experimentale.

Referința utilizată se prepară într-un mod identic, deosebirea constă în faptul că, capsula respectivă este supusă radiațiilor UV un timp mai îndelungat (10-15 min) pentru a asigura completa polimerizare a produsului în vederea inertizării referinței.

Cele trei capsule (două probe și referința) sunt apoi introduse în incinta calorimetrului și sunt supuse apoi programului stabilit.

Cantitatea de căldură rezultată în urma reacției de polimerizare înregistrată sub formă de semnal electric este transformată în semnal digital de către modulul interfață, iar calculatorul stochează datele ce urmează să fie analizate și interpretate.

Curba rezultată în urma unui experiment se numește termogramă DPC și un exemplu este prezentat în figura III.1.1.1:



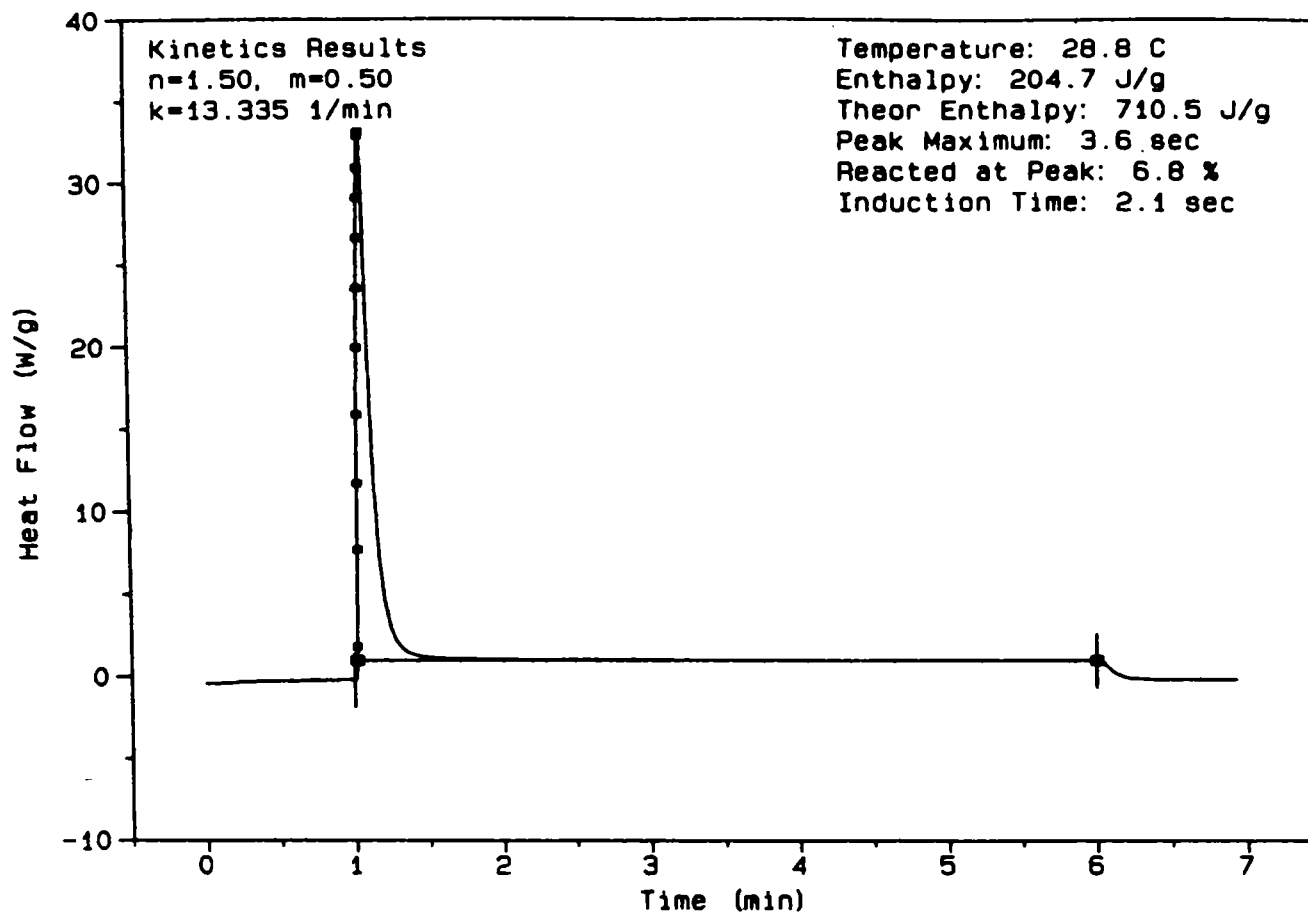


Figura III.1.1.1 Curba caracteristică unei determinări DPC

### Interpretarea termogramei DPC

Pe termogramă sunt menționate în dreapta și stânga două tipuri de informații:

La dreapta sunt indicate:

- temperatura la care s-a efectuat determinarea experimentală (°C) ;
- entalpia teoretică a probei de analizat (J/g) ;
- picul maxim (s) ;
- conversia la picul maxim (%) ;
- timpul de inducție (s).

La stânga sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizei cinetice ai reacției desfășurate:

- constanta de viteză, k (1 / min) ;
- ordinele parțiale de reacție, m,n.

**Entalpia teoretică** reprezintă cantitatea de căldură teoretică degajată în timpul reacției de polimerizare și care corespunde unei transformări totale a monomerului în polimer.

Entalpia este exprimată în J/g. Relația de calcul a entalpiei teoretice este:

$$\Delta H_T (\text{J/g}) = (f \cdot \Delta H_{Tf}) / M$$

în care :

- $f$  = funcționalitatea monomerului utilizat, numărul de funcțiuni dintr-un mol de monomer (ex: pentru hexandioldiacrilat funcționalitatea  $f = 2$ );
- $\Delta H_{Tf}$  = entalpia teoretică a unei funcțiuni (căldura de polimerizare) (J/mol);
- $M$  = masa molară a monomerului (g).

Valorile entalpiei teoretice pentru diferite grupe funcționale au fost determinate experimental și publicate [4, 94]. Câteva valori ale acestei entalpii sunt prezentate în tabelul III.1.1.2

Tabelul III.1.1.2 Valori experimentale ale entalpiei teoretice pentru diferite grupe funcționale

Grupă funcțională	Căldura de polimerizare (kcal / mol) (1J = 4.185 cal/mol)
ACRILAT	19,2
EPOXI	22,6
METACRILAT	13,6
ETER VINILIC	14,3
ACETAT DE VINIL	21,0

Conversia finală a reacției de polimerizare și/sau de reticulare este dată de raportul:

$$\alpha = \Delta H_{\text{exp}} / \Delta H_T$$

unde:

- $\Delta H_{\text{exp}}$  = entalpia de reacție determinată experimental (J/g) ;
- $\Delta H_T$  = entalpia teoretică calculată (J/g)

Este important să se poată calcula sau evalua entalpia teoretică, deoarece aceasta condiționează cinetica reacției, în special gradul conversiei monomerului.

Ceilalți parametri indicați pe termogramă sunt:

**Picul maxim (Maximum peak)** indică timpul necesar pentru a atinge maximumul curbei DPC, exprimat în secunde;

**Timpul de inducție (Induction Time)** este definit ca fiind timpul necesar pentru ca 1% din monomer să reacționeze, exprimat de asemenea în secunde. Acest parametru reprezintă un parametru foarte bun în evaluarea fotoreactivității sistemului. Un timp de inducție redus, înseamnă un sistem fotosensibil mai reactiv.

**Conversia la maximumul picului (Reacted at Peak)** reprezintă în procente (%) cantitatea de monomer care a reacționat în timpul scurs până la atingerea maximumului curbei DPC.

Parametrii cinetici  $n$ ,  $m$  și  $k$  sunt calculați pe baza modelului cinetic Kamal și Sourour [97].

În cazul modelelor autocatalitice, viteza de reacție este maximă la orice moment și prezintă un profil identic cu cel al curbei DPC. Modelul propus neglijează reacțiile de întrerupere și că reacțiile au loc în primele momente ale procesului. În acest caz, expresia vitezei de reacție este:

$$d\alpha / dt = k \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (1)$$

Modelul cinetic autocatalitic propus de Kamal și Sourour este cel utilizat de către fotocalorimetrul 930 DPC pentru calculul parametrilor cinetici ai reacțiilor de fotopolimerizare radicalică.

Pornind de la relația de calcul a conversiei :

$$\alpha = \Delta H_{\text{exp}} / \Delta H_T \quad (2)$$

unde:

- $\Delta H_{\text{exp}}$  = entalpia de reacție determinată experimental (J/g) ;
- $\Delta H_T$  = entalpia teoretică calculată (J/g)

se poate face considerația că pentru un timp oarecare  $t$  (între începutul reacției și sfârșitul acesteia), conversia parțială  $\alpha_t = (\Delta H_{\text{exp}})_t / \Delta H_T$ , unde  $(\Delta H_{\text{exp}})_t$  reprezintă entalpia experimentală la timpul  $t$ .

Valorile pentru  $\alpha_t$  sunt calculate de către calculator pe baza legăturii dintre ariile parțiale și aria totală calculată sub curba DPC după cum este prezentat în figura III.1.2

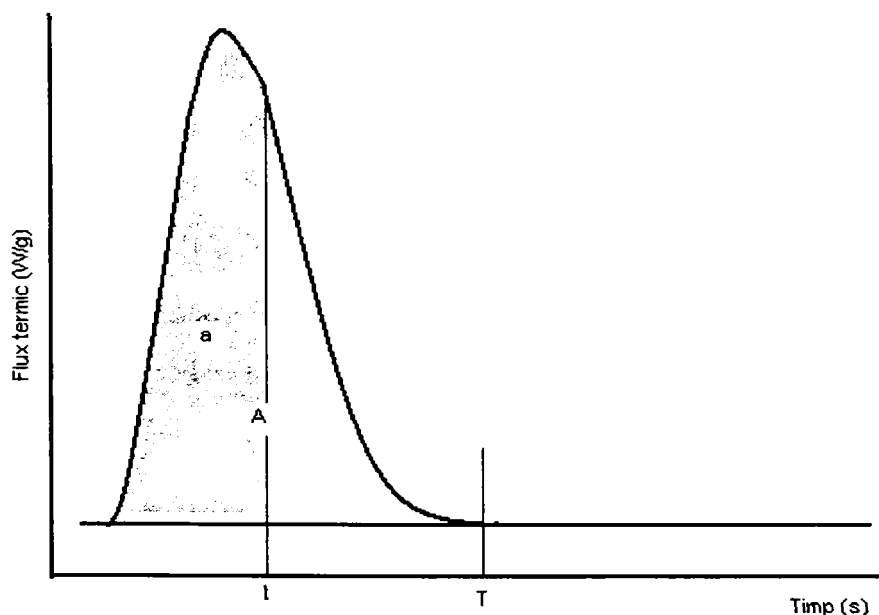


Figura III.1.1.2 Calculul conversiei ca raportul ariilor (aria gri (a) = entalpia până la timpul  $t$ , aria totală (A) = entalpia totală, entalpia până la timpul  $T$ )

Conform modelului Kamal și Sourour, relația de calcul pentru  $\alpha$  este de forma:

$$\alpha = At^B / (1 + At^B) \quad (3)$$

unde: A și B sunt coeficienți proporționali cu parametrii m, n și k.

Pentru determinările experimentale efectuate când stabilirea parametrilor cinetici se fac în regim izoterm, cantitatea de căldură degajată în timpul reacției de polimerizare poate să fie considerată proporțională cu numărul de grupe funcționale care au reacționat. Ecuația se mai poate scrie sub forma:

$$\alpha / (1 - \alpha) = At^B \quad (4)$$

Derivând relația în raport cu timpul ajungem la o expresie a vitezei de forma:

$$d\alpha / dt = At^{B-1} / (1 + At^B)^2 \quad (5)$$

Egalând ecuațiile (1) și (5) obținem pentru viteza de reacție expresia:

$$d\alpha / dt = kA^m t^{Bm} / (1 + At^B)^{m+n} \quad (6)$$

Identificând termenii, se pot deduce relațiile ce există între parametrii a, B și parametrii m, n și k.

$$m + n = 2 \quad (7)$$

$$B - 1 = B * m \quad (8)$$

$$A * B = k * A^m \quad (9)$$

Rezultă că:

$$m = 1 - 1 / B \quad (10)$$

$$n = 1 + 1 / B \quad (11)$$

Linearizarea ecuației (4) conduce la:

$$\ln(\alpha / 1 - \alpha) = \ln A + B \ln t \quad (12)$$

Reprezentarea grafică a ecuației (12) permite detrmnarea valorilor parametrilor A și B, care apoi permit obținerea valorilor pentru parametrii cinetici n, m și k. Acest model cinetic este folosit de calculatorul fotocalorimetrului DPC 930 pentru determinarea parametrilor cinetici.

Programul permite realizarea unui studiu rapid și facil ai parametrilor cinetici și utilizează forma logaritmică a ecuației (1):

$$\ln(d\alpha / dt) = \ln k + n \ln(\alpha^{m/n} (1 - \alpha)) \quad (13)$$

Pentru calculul constantei de viteză se impune valoarea 1.5 pentru n, iar m constituie parametrul variabil. Reprezentarea grafică a ecuației (13) este o dreaptă a cărei pantă permite calculul parametrului m, iar ordonata la origine reprezintă constanta de viteză (k). În figura

III.1.1.3 este prezentată un exemplu de reprezentare grafică care permite determinarea parametrilor cinetici  $m$ ,  $n$  și  $k$

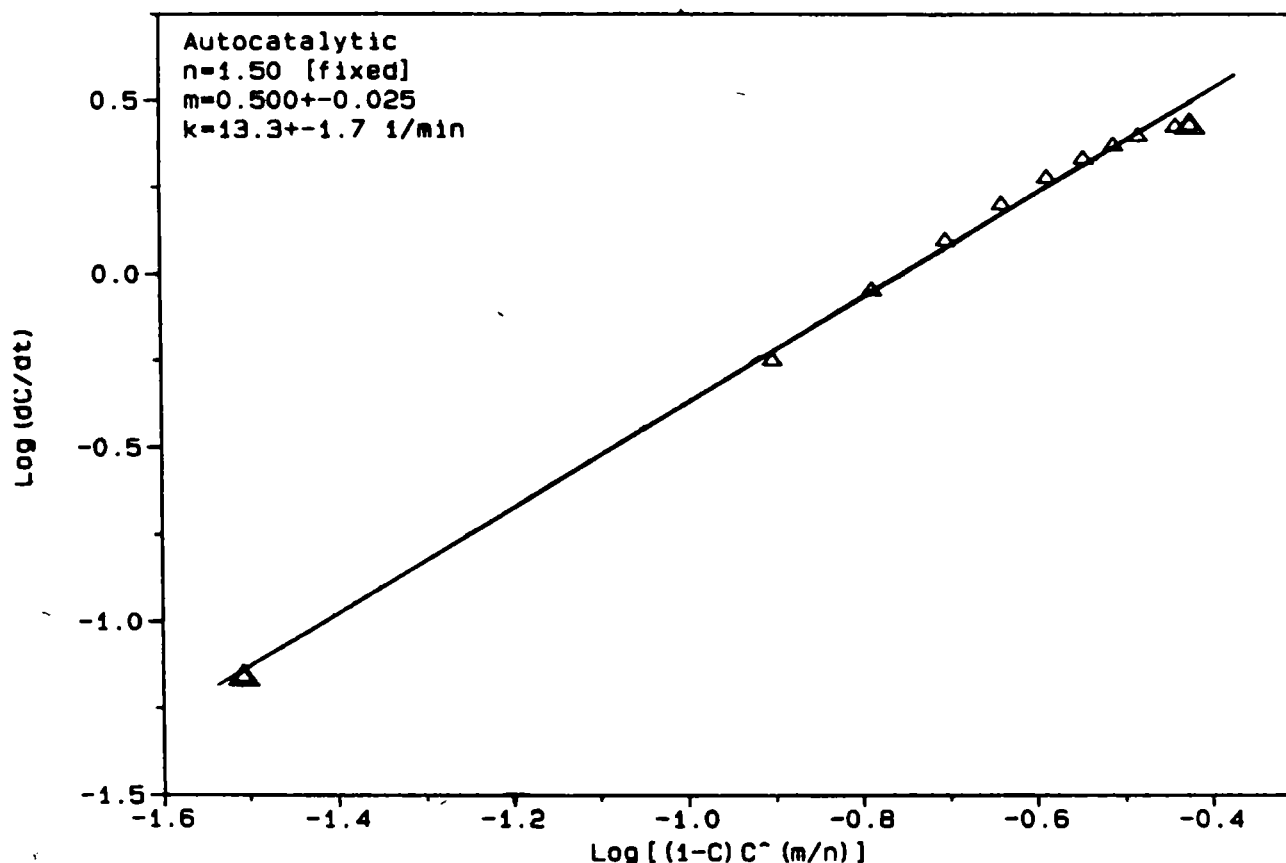


Figura III.1.1.3 Obținerea parametrilor  $n$ ,  $m$  și  $k$  prin modelul Kamal – Sourour

Cu ajutorul datelor experimentale s-a calculat energia de activare pe baza relației lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

care după logaritmare devine:  $\ln k = \ln A - (E/RT)$ ;

unde :

$k$  = constanta de viteză ( $\text{min}^{-1}$ )

$A$  = factorul preexponențial;

$R$  = constanta generală a gazelor ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$E$  = energia de activare a procesului ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  = temperatura (K);

Prin reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius din panta dreptei rezultate se obține valoarea energiei de activare. Metoda a fost utilizată pentru determinarea energiei de activare a unor monomeri acrilici și metacrilici [98 – 101].

În prima etapă a studiului reacțiilor de fotopolimerizare s-a urmărit stabilirea concentrației de fotoinițiator care trebuie utilizată în vederea obținerii unor rezultate optime.

Monomerul folosit pentru aceste determinări a fost 2-etil-hexil-acrilatul (EHA), monomer care prezintă o activitate bună pentru reacțiile de fotopolimerizare și este relativ ușor accesibil.

Au fost preparate probe în care fotoinițiatorul a fost introdus pentru a realiza concentrațiile de : 0,5; 2; 3; 5; 7; 10 % (masă) iar determinările experimentale au fost efectuate în condițiile prezentate anterior, timpul de expunere la radiația UV fiind de 5 minute.

În urma efectuării determinărilor în vederea stabilirii concentrației optime de fotoinițiator (Irgacure 1700) s-au obținut pentru parametrii experimentali ai reacțiilor de polimerizare fotochimică valorile prezentate în tabelul III.1.1.3 și figura III.1.1.4

Tabelul III.1.1.3 Rezultatele polimerizării EHA inițiată cu diferite concentrații de Irgacure 1700

Concentrație (%)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
0,5	8,8	4,8	11,3	5,976
2	7,0	3,1	22,6	13,490
3	7,0	3,1	27,7	16,735
5	6,4	2,8	24,1	16,938
7	6,0	2,7	24,1	17,151
10	5,6	2,8	18,0	15,588

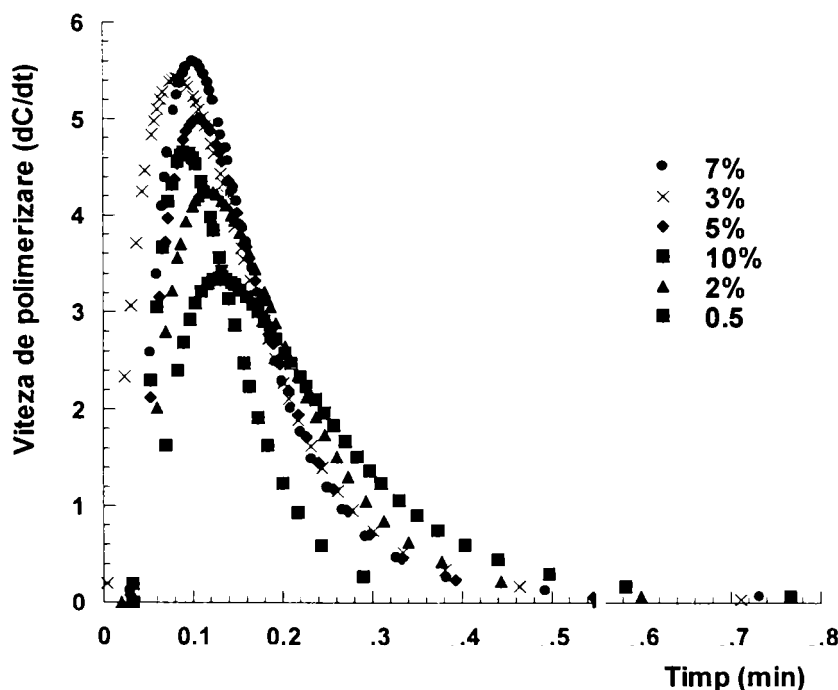


Figura III.1.1.4 Variația vitezei de polimerizare a EHA în funcție de concentrația fotoinițiatorului (Irgacure 1700)

Din figura III.1.1.4 se poate trage concluzia că pentru fotoinițiatorul Irgacure 1700, viteza la concentrația de 3% este mai mare decât pentru cea de la concentrația de 5% sau 10% dar puțin mai mică decât viteza de la 7%. Comparând datele din tabelul III.1.3 se observa că timpul de inducție pentru concentrația de 5% și 7% este mai mic decât pentru 3%, dar în cazul în care concentrația de fotoinițiator este prea mare se poate produce fenomenul de polimerizare locală. De asemenea trebuie avut în vedere și factorul economic, o cantitate mare de fotoinițiator putând să fie nerentabilă.

Pentru cazul inițierii fotochimice cu Lucirin TPO parametrii reacțiilor de fotopolimerizare la diferite concentrații sunt prezentați în tabelul III.1.1.4.

Tabelul III.1.1.4 Rezultatele polimerizării EHA inițiată cu diferite concentrații de Lucirin TPO

Concentrație (%)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
0.5	8.2	3.9	19.6	10.834
2	7.4	3.2	26.1	14.652
3	6.6	3.0	26.0	17.152
5	6.0	2.8	22.5	16.646
7	6.4	2.9	24.5	16.538
10	5.8	2.9	20.3	16.467

Se poate observa că pentru concentrația de 3% valoarea timpului de inducție (timpul necesar reacționării a 1% din cantitatea de monomer) nu este foarte diferită de cea de la concentrațiile de 5, 7 respectiv 10%. Din figura III.1.1.5 se poate observa că pentru concentrația de 3% s-a obținut valoarea cea mai mare a vitezei de reacție.

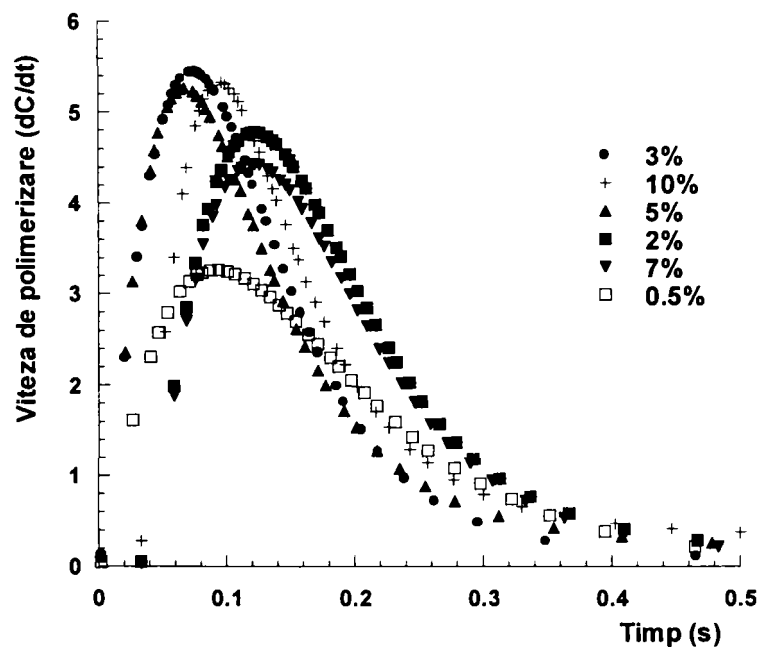


Figura III.1.1.5 Variația vitezei de polimerizare a EHA în funcție de concentrația fotoinițiatorului (Lucirin TPO)

De asemenea reprezentându-se variația constantei de viteză în funcție de concentrația de fotoinițiator (figurile III.1.1.6, III.1.1.7) se poate observa că pentru concentrația de 3% valoarea constantei de viteză este maximă pentru Lucirin TPO și de valori apropiate de concentrațiile mai mari de 3% pentru Irgacure 1700.

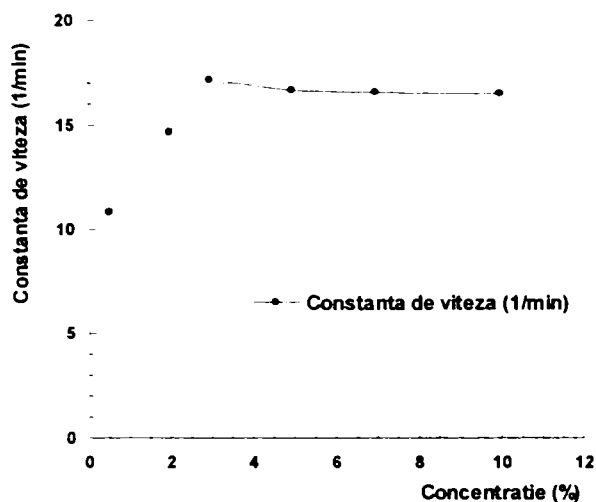


Figura III.1.1.6 Variația constantei de viteză în funcție de concentrația de fotoinițiator (Lucirin TPO)

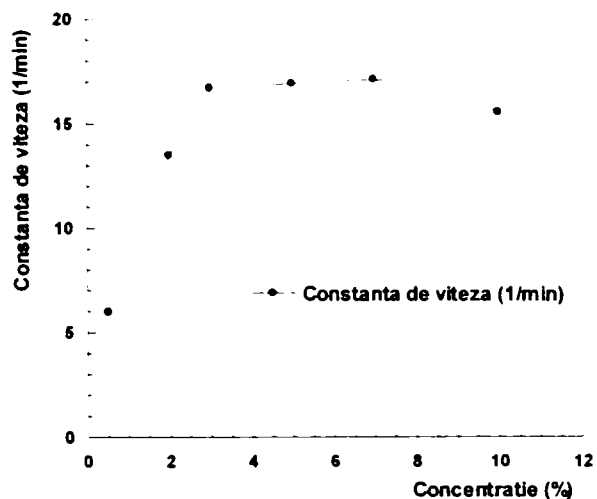


Figura III.1.1.7 Variația constantei de viteză în funcție de concentrația de fotoinițiator (Irgacure 1700)

Având în vedere toate considerațiile prezentate pentru determinările ulterioare au fost preparate probele de analizat din monomerii studiați în care concentrația fotoinițiatorului este de 3%.

### III.1.1.1 Studiul fotopolimerizării dodecil acrilatului (DDA)

Pentru fotopolimerizarea dodecil acrilatului (DDA) prin reacții inițiate de Irgacure 1700 și Lucirin TPO s-au obținut următoarele valori pentru parametrii reacțiilor de polimerizare (tabelul III.1.1.5):

Tabelul III.1.1.5 Parametrii experimentali ai reacției de fotopolimerizare radicalică a DDA inițiată de Lucirin TPO și Irgacure 1700 la diferite temperaturi

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	5,2	1,9	25,0	18,484
	30	4,8	1,9	21,9	18,992
	40	5,0	1,8	23,7	19,611
	50	5,0	1,9	21,7	20,079
Irgacure 1700	20	7,0	3,2	27,0	17,728
	30	6,0	2,3	22,4	17,811
	40	5,4	2,0	24,7	18,030
	50	5,4	2,0	25,2	18,322



Reprezentându-se grafic timpul pentru atingerea maximumului la pic precum și valorile pentru timpul de inducție la temperaturile de lucru, se poate observa că pentru inițiatorul Lucirin TPO nu are loc o modificare accentuată a valorilor cu creșterea temperaturii, în timp ce pentru Irgacure 1700, diferența este evidentă. (Figura III.1.1.8)

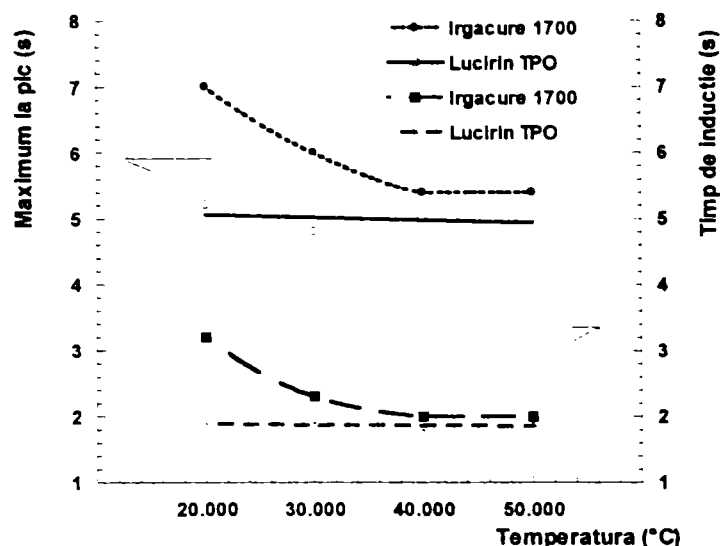


Figura III.1.1.8 Dependența timpilor de reacție de temperatură pentru fotopolimerizarea DDA

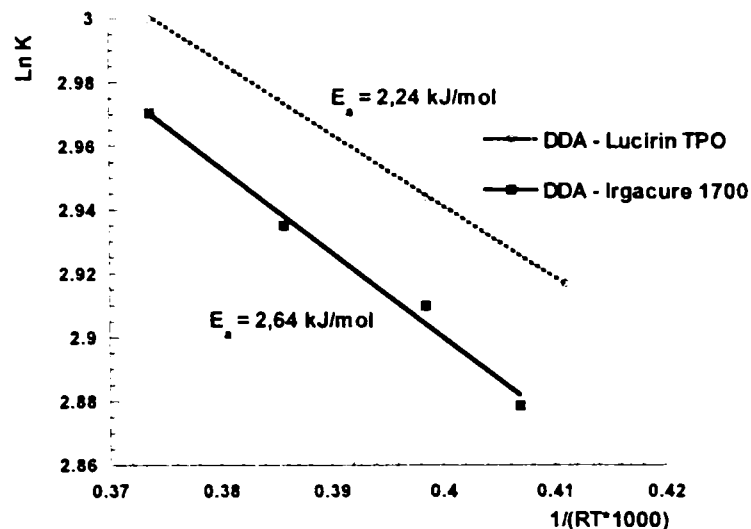


Figura III.1.1.9 Curba Arrhenius pentru determinarea energiei de activare pentru fotopolimerizarea DDA

Dreptele rezultate din ecuația Arrhenius pe baza valorilor constantelor de viteză determinate experimental sunt prezentate în figura III.1.9, iar ecuațiile dreptelor și valorile pentru energia de activare sunt prezentate în tabelul III.1.1.6

Tabelul III.1.1.6 Energia de activare și factorul preexponențial pentru fotopolimerizarea DDA pentru reacțiile inițiate de Irgacure 1700 și Lucirin TPO

Monomer	Ecuația dreptei : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
DDA - LTPO	$\text{Ln}k = 3,8392 - 2,2435 (1/RT)$	2,24	46,488
DDA - I1700	$\text{Ln}k = 3,9596 - 2,6482 (1/RT)$	2,64	52,433

Analizând rezultatele obținute se pot prezenta următoarele concluzii:

- energia de activare a sistemelor studiate este foarte mică, ceea ce indică o mare reactivitate monomerului acrilic în reacția de fotopolimerizare;
- valorile energiei de activare în cazul celor doi fotoinițiatori studiați sunt apropiate, deci diferența între activitatea acestora nu este foarte mare;
- există totuși o mai bună activitate a fotoinițiatorului Lucirin TPO față de Irgacure 1700, ceea ce se dovedește prin valorile mai mici ale timpilor de inducție, respectiv prin valorile mai mari ale constantei de viteză.

### III.1.1.2 Studiul fotopolimerizării dodecil metacrilatului (DDMA)

Pentru fotopolimerizarea DDMA parametrii experimentali rezultați în urma determinărilor DPC sunt prezentați în tabelul III.1.1.7

Tabelul III.1.1.7 Parametrii experimentali ai reacției de fotopolimerizare radicalică a DDMA inițiată de Lucirin TPO și Irgacure 1700 la diferite temperaturi

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	12,0	5,3	9,4	4,840
	30	10,0	3,9	9,8	5,411
	40	9,6	3,5	11,2	5,970
	50	9,2	3,1	12,8	6,522
Irgacure 1700	20	11,6	7,4	3,6	3,221
	30	10,2	5,8	4,1	3,527
	40	9,8	5,3	4,5	4,047
	50	9,2	5,0	4,8	4,602

Reprezentarea grafică a vitezei de polimerizare (dC/dt) respectiv a conversiei (%) în funcție de timp pentru monomerii studiați (DDA și DDMA) la aceeași temperatură sunt prezentate în figurile III.1.1.10 și III.1.1.11

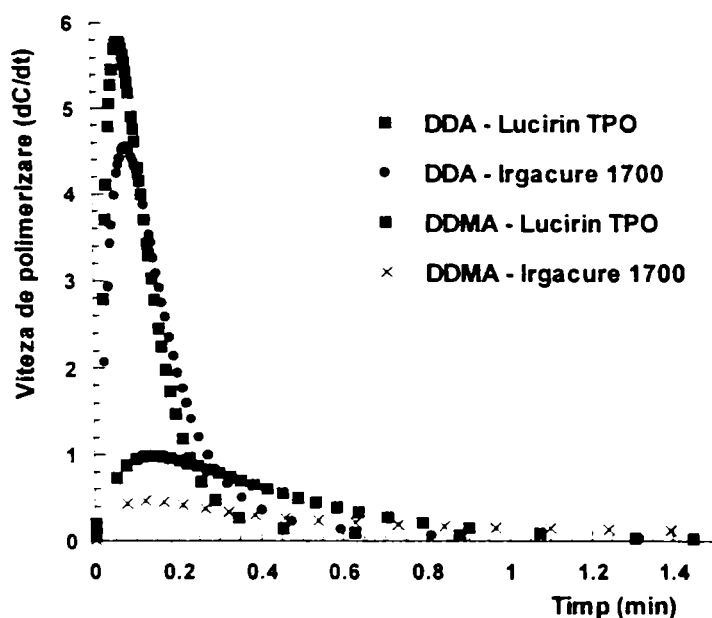


Figura III.1.1.10 Variația vitezei de reacție în timp pentru polimerizarea DDA și DDMA la 30°C

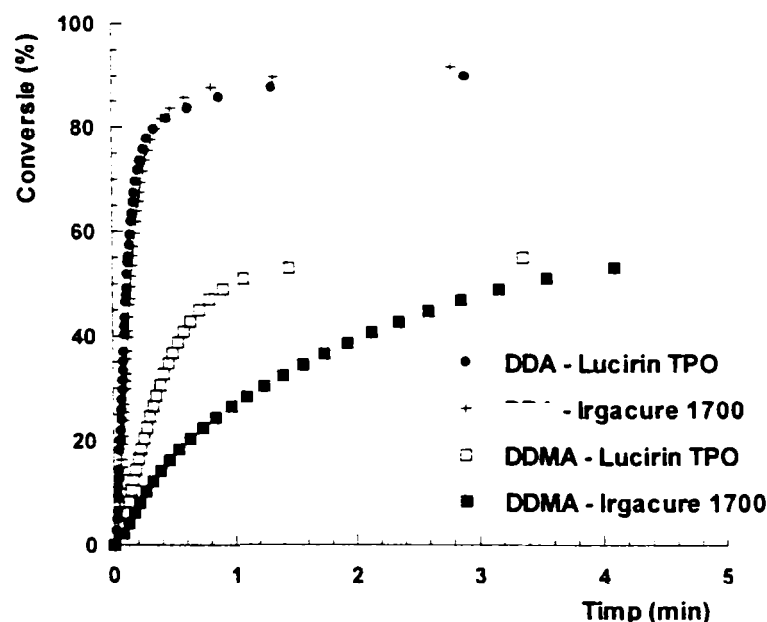


Figura III.1.1.11 Variația conversiei în timp pentru polimerizarea DDA și DDMA la 30°C

Comparând valorile obținute pentru fotopolimerizarea DDMA cu cele obținute pentru fotopolimerizarea DDA se pot remarca următoarele:

➤ valorile pentru constanta de viteză sunt de aproape 4 ori mai mici pentru fotopolimerizarea DDMA decât pentru polimerizarea DDA;

- valorile pentru timpul de inducție sunt de aproximativ 5 ori mai mari în cazul DDMA decât pentru monomerul DDA;
- influența temperaturii asupra parametrilor de reacție este mult mai importantă pentru monomerul ce conține grupa metacrilică decât în cazul monomerului acrilic;
- viteza de reacție pentru reacția inițiată de Lucirin TPO este mai mare decât în cazul reacției inițiate de Irgacure 1700, atât pentru monomerul acrilic cât și pentru monomerul metacrilic. Din analiza rezultatelor experimentale se poate observa o reactivitate mai mare a grupării acrilice față de gruparea metacrilică în cazul celor doi monomeri, viteza de reacție fiind de aproximativ 6 ori mai mare.

Situația este conformă prevederilor teoretice, atacul la dubla legătură acrilică fiind steric favorizat în comparație cu gruparea metacrilică unde prezența grupării metil are un efect steric defavorizant în atacul radicalului moleculei de inițiator la dubla legătură.

Pentru DDA, conversia are o alură identică în timp doar viteza de reacție fiind diferită, lucru demonstrat și de valorile constantei de viteză.

Valorile energiei de activare pentru DDMA s-au obținut din reprezentarea grafică a ecuației lui Arrhenius după cum se poate constata din figura III.1.1.12:

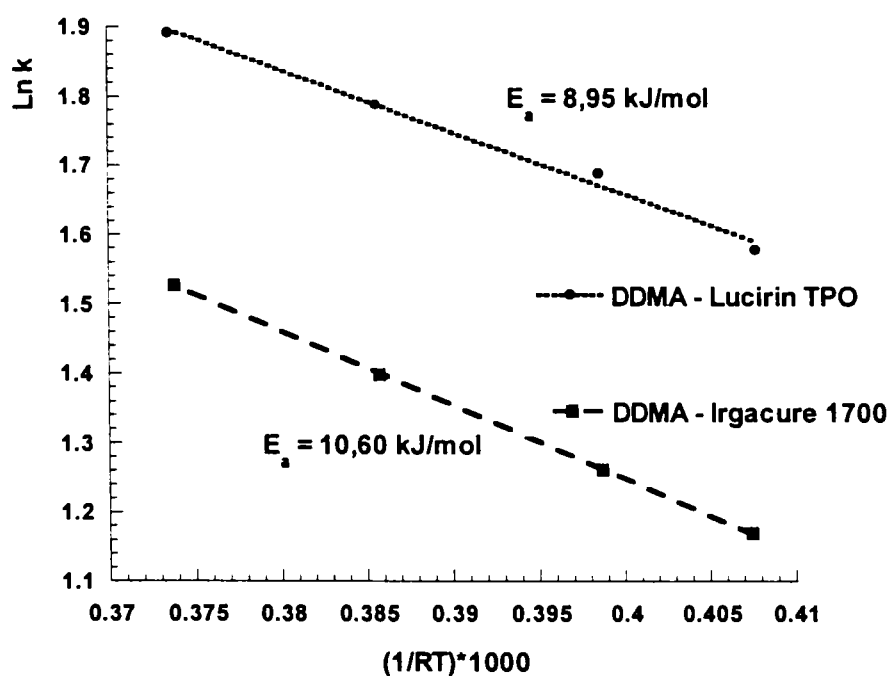


Figura III.1.1.12 Valorile energiei de activare pentru fotopolimerizarea DDMA

În tabelul III.1.1.8 sunt prezentate valorile energiei de activare calculate pentru fotopolimerizarea DDMA în reacțiile inițiate de Lucirin TPO și Irgacure 1700

Tabelul III.1.1.8 Energia de activare și factorul preexponențial pentru fotopolimerizarea DDMA pentru reacțiile inițiate de Irgacure 1700 și Lucirin TPO

Monomer	Ecuția drepteii : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
DDMA - LTPO	$\text{Ln}k = 5,2404 - 8,955 (1/RT)$	8,95	188,750
DDMA - I1700	$\text{Ln}k = 5,4875 - 10,60 (1/RT)$	10,6	241,650

Comparând rezultatele obținute pentru polimerizarea DDA și DDMA se poate observa că energia de activare cea mai mică o întâlnim în cazul fotopolimerizării DDA cu Lucirin TPO, iar cea mai mare pentru fotopolimerizarea DDMA cu Irgacure 1700.

Se remarcă faptul că pentru ambii monomeri fotoinițiatorul Lucirin TPO are activitatea cea mai bună.

### III.1.1.3 Studiul fotopolimerizării 2-etil-hexil-acrilatului (EHA)

În continuare a fost analizată comportarea în reacțiile de fotopolimerizare radicalică a 2-etil-hexil acrilatului (EHA). Parametrii experimentali ai reacțiilor de fotopolimerizare a EHA sunt prezentați în tabelul III.1.1.9.

Tabelul III.1.1.9 Parametrii experimentali ai reacției de fotopolimerizare radicalică a EHA inițiată de Lucirin TPO și Irgacure 1700 la diferite temperaturi

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	30	6,6	3,0	26,0	17,155
	40	5,8	2,1	21,7	17,973
	60	5,0	1,8	22,4	20,049
	70	4,8	1,7	25,0	21,639
Irgacure 1700	20	7,0	3,1	27,7	16,735
	30	6,0	2,1	27,5	16,946
	50	5,6	1,9	23,7	18,054
	60	5,0	1,8	23,6	19,038

Se disting următoarele considerații:

- conform așteptărilor, timpul de inducție și de maximum la pic variază invers proporțional cu temperatura de lucru;
- valorile pentru constanta de viteză sunt relativ ridicate ceea ce indică o bună reactivitate a grupării acrilice;

➤ eficiența celor doi inițiatori este foarte apropiată, Lucirin TPO fiind ușor mai reactiv;

➤ constanta de viteză a reacțiilor de fotopolimerizare are valori apropiate de cele obținute în cazul fotopolimerizării DDA.

### III.1.1.4 Studiul fotopolimerizării 2-etil-hexil-metacrilatului (EHMA)

Pentru reacția de fotopolimerizare a EHMA s-au obținut următoarele valori ale parametrilor de reacție:

Tabelul III.1.1.10 Parametrii experimentali ai reacției de fotopolimerizare radicalică a EHMA inițiată de Lucirin TPO și Irgacure 1700 la diferite temperaturi

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	12,2	4,6	9,0	4,078
	30	10,2	4,3	6,8	4,406
	40	9,6	4,3	6,5	4,805
	50	9,4	3,6	8,2	5,187
Irgacure 1700	20	9,4	8,1	8,1	2,725
	30	9,0	6,2	2,4	3,017
	40	10,2	5,2	4,4	3,427
	50	8,8	4,6	4,3	4,087

Din tabelul III.1.1.10 se pot remarca următoarele:

➤ valorile pentru constantele de viteză sunt mai mici decât pentru polimerizarea EHA;

➤ valorile pentru maximumul la pic sunt mai mari pentru polimerizarea EHMA decât pentru polimerizarea EHA;

➤ pentru fotoinițiatorul Lucirin TPO, variația timpului de inducție cu temperatura nu este atât de mare ca și în cazul fotoinițiatorului Irgacure 1700, pentru care timpul de inducție la 20°C este mult mai mare decât timpul de inducție corespunzător temperaturii de 50°C;

Ca și în cazul polimerizării radicalice a DDA respectiv DDMA, se observă o diferență între reactivitatea grupării acrilice față de gruparea metacrilică, iar raportul între valorile constantei de viteză pentru reacțiile de polimerizare ale monomerului acrilic (EHA) și cel metacrilic (EHMA) are valoarea apropiată de cea obținută pentru monomerii DDA și DDMA.

Pentru cei doi monomeri valorile energiilor de activare determinate din relația Arrhenius sunt prezentate în tabelul III.1.1.11

Tabelul III.1.1.11 Energia de activare și factorul preexponențial pentru fotopolimerizarea EHA și EHMA pentru reacțiile inițiate de Irgacure 1700 și Lucirin TPO

Monomer	Ecuția dreptei : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
EHA - LTPO	$\text{Ln}k = 4,7954 - 4,9414 (1/RT)$	4,94	120,950
EHA - I1700	$\text{Ln}k = 3,8693 - 2,5890 (1/RT)$	2,59	47,909
EHMA - LTPO	$\text{Ln}k = 4,0117 - 6,3565 (1/RT)$	6,35	55,241
EHMA - I1700	$\text{Ln}k = 5,3026 - 10,526 (1/RT)$	10,52	200,860

Surprinzător se poate remarca faptul că pentru reacția de fotopolimerizare a EHA inițiată de Irgacure 1700 se obține valoarea cea mai mică a energiei de activare pentru monomerul acrilic. Pentru monomerul metacrilic fotoinițiatorul cu activitate mai bună este Lucirin TPO.

Diferența între monomerul acrilic și cel metacrilic este ilustrată în figura III.1.1.13.

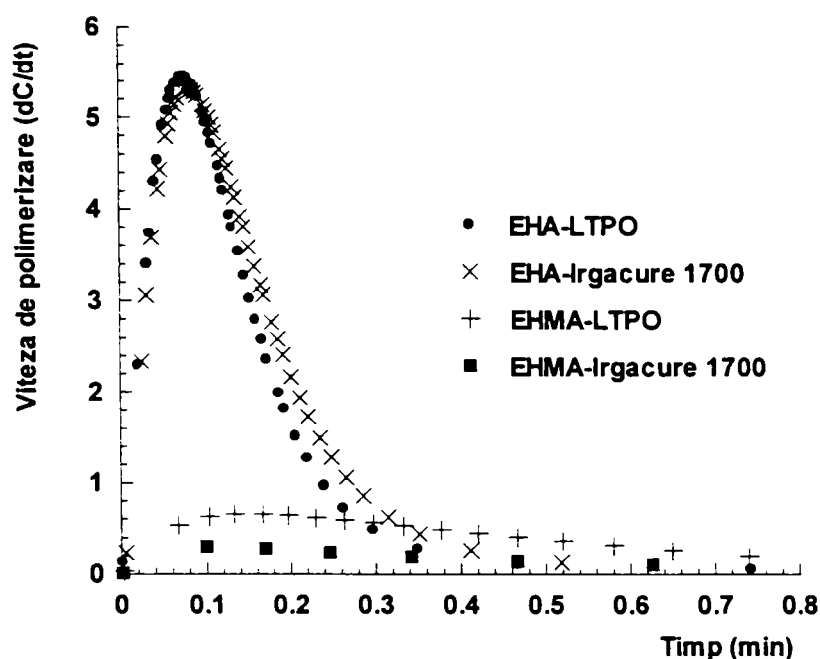


Figura III.1.1.13 Variația vitezei de polymerizare pentru polymerizarea EHA și EHMA la 30°C

Viteza de fotopolimerizare pentru EHMA are o valoare de aproximativ 10 ori mai mică decât pentru monomerul acrilic, în timp ce valorile vitezei de polymerizare pentru EHA sunt aproximativ egale pentru cei doi fotoinițiatori utilizați.

Reactivitatea redusă a grupării metacrilice este confirmată și de valorile relativ ridicate ale energiei de activare calculate din relația Arrhenius.

### III.1.1.5 Studiul fotopolimerizării 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA)

A fost studiată de asemenea comportarea în reacțiile de fotopolimerizare 2-hidroxi-etil acrilatului. (HEA).

Parametrii reacțiilor de fotopolimerizare a HEA sunt prezentați în tabelul III.1.1.12:

Tabelul III.1.1.12 Parametrii experimentali ai reacției de fotopolimerizare radicalică a HEA inițiată de Lucirin TPO și Irgacure 1700 la diferite temperaturi

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	3,2	1,4	22,7	30,089
	30	3,2	1,4	21,7	31,352
	40	3,0	1,3	23,2	32,469
	50	3,2	1,3	21,1	32,969
Irgacure 1700	20	3,4	1,4	19,9	24,618
	30	3,6	1,4	21,4	25,339
	40	3,6	1,5	19,9	25,825
	50	3,2	1,4	18,4	26,525

În cazul fotopolimerizării HEA se observă că

➤ valorile constantelor de viteză sunt cele mai ridicate dintre cele obținute pentru monomerii cu o dublă legătură studiați.

➤ valorile pentru timpul de inducție sunt scăzute, ceea ce conduce la ideea că reacția de polimerizare radicalică decurge ușor.

### III.1.1.6 Studiul fotopolimerizării 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEMA)

Pentru monomerul metacrilic rezultatele sunt complet diferite după cum se poate constata din tabelul III.1.1.13

Tabelul III.1.1.13 Parametrii experimentali ai reacției de fotopolimerizare radicalică a HEMA inițiată de Lucirin TPO și Irgacure 1700 la diferite temperaturi

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	21,6	4,4	30,4	4,138
	30	19,6	3,2	45,0	5,058
	40	19,4	3,2	38,5	5,585
	50	18,4	3,1	56,3	6,406
Irgacure 1700	20	30,8	4,3	53,0	3,986
	30	28,6	3,2	56,1	4,320
	40	26,6	3,0	56,4	4,811
	50	25,4	3,0	54,5	5,364

Din tabelul III.1.1.13 reiese că:

- HEMA este mai puțin reactiv decât HEA, valorile pentru constanta de viteză sunt mai mici decât cele obținute pentru monomerul acrilic;
- timpul de inducție variază invers proporțional cu temperatura, dar mai puțin pentru reacțiile HEMA inițiate de fotoinițiatorul Irgacure 1700,
- timpul de inducție este mai mic pentru reacțiile inițiate de Irgacure 1700 decât pentru reacțiile inițiate de Lucirin TPO.

În tabelul III.1.1.14 sunt prezentate valorile energiei de activare calculate pentru polimerizarea HEA și HEMA în reacțiile inițiate fotochimic:

Tabelul III.1.1.14 Energia de activare și factorul preexponențial pentru fotopolimerizarea HEA și HEMA pentru reacțiile inițiate de Irgacure 1700 și Lucirin TPO

Monomer	Ecuția dreptei : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
HEA - LTPO	$\text{Ln}k = 4,4123 - 2,4447 (1/RT)$	2,44	82,459
HEA - I1700	$\text{Ln}k = 3,9884 - 1,9626 (1/RT)$	1,96	53,968
HEMA - LTPO	$\text{Ln}k = 6,0036 - 11,122 (1/RT)$	11,12	404,880
HEMA - I1700	$\text{Ln}k = 4,5884 - 7,8362 (1/RT)$	7,83	98,337

Diferențele între HEA și HEMA sunt destul de mari, reactivitatea grupării acrilice este evidentă în acest caz, după cum se poate remarca de asemenea din figura III.1.1.14:

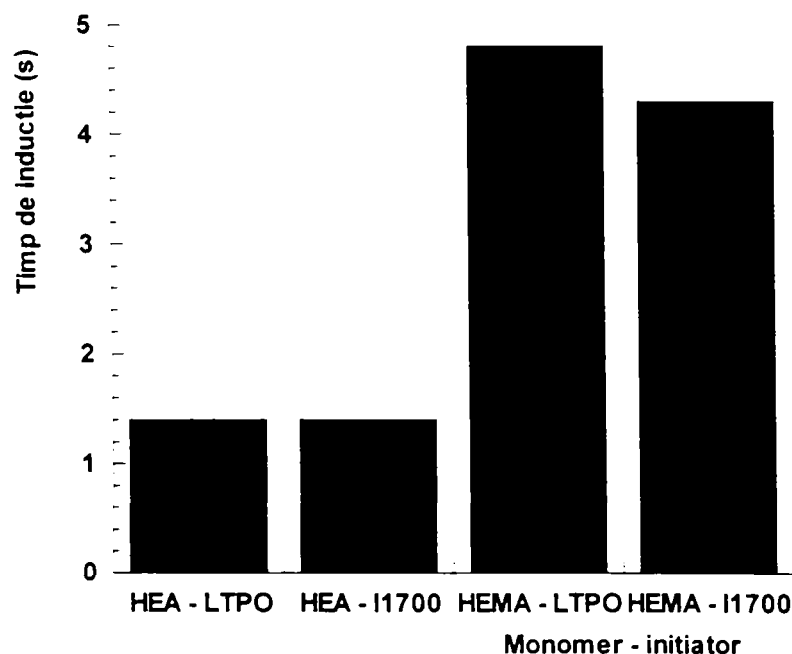


Figura III.1.1.14 Timpul de inducție pentru reacțiile de fotopolimerizare a HEA și HEMA la temperatura de 20° C



### III.1.1.7 Concluzii la studiul fotopolimerizării monomerilor cu o dublă legătură

Pentru evaluarea rezultatelor experimentale obținute la analiza reacțiilor de polimerizare inițiată fotochimic a monomerilor cu o dublă legătură în tabelul III.1.1.14 s-au prezentat valorile energiilor de activare calculate pentru monomerii cu o dublă legătură studiați:

Tabelul III.1.1.14 Valorile energiilor de activare pentru monomerii cu o dublă legătură studiați

Fotoinițiator	Energie de activare (kJ/mol)		
	Monomer		
	DDA	EHA	HEA
Lucirin TPO	2,24	4,94	2,44
Irgacure 1700	2,64	2,59	1,91

Fotoinițiator	Energie de activare (kJ/mol)		
	Monomer		
	DDMA	EHMA	HEMA
Lucirin TPO	8,95	6,35	11,12
Irgacure 1700	10,60	10,52	7,83

- energiile de activare pentru monomerii studiați sunt cuprinse în intervalul 2 – 11 kJ/mol, în concordanță cu datele de literatură;
- energia de activare cea mai mică se întâlnește pentru reacția de polimerizare radicalică a HEA inițiată de fotoinițiatorul Irgacure 1700;
- energia de activare cea mai ridicată se întâlnește pentru reacția de polimerizare a HEMA inițiată de fotoinițiatorul Lucirin TPO;
- diferența cea mai mare între activitățile fotoinițiatorilor se întâlnește la sistemele cu monomeri metacrilici;
- o reactivitate superioară a grupării acrilice față de cea metacrilică, sistemele în care s-au studiat monomerii acrilici prezentând constante de viteză mai ridicate decât pentru sistemele cu monomeri metacrilici;
- raportul dintre aceste constante de viteză pentru perechile de monomeri DDA/DDMA, EHA/EHMA, HEA/HEMA nu sunt foarte diferite pentru fiecare fotoinițiator utilizat;

➤ pentru fotoinițiatorul Irgacure 1700 se observă o corelare a activității sale de inițiere cu catena monomerului. Astfel pentru monomerii metacrilici ordinea de creștere a reactivității (scăderea energiei de activare) este următoarea: HEMA > EHMA > DDMA. Pentru monomerii acrilici în reacțiile inițiate de Irgacure 1700, ordinea reactivității este: HEA > EHA > DDA.

Se observă că cea mai mică valoare a energiei de activare o prezintă monomerul ce are catena cea mai mică (HEA și HEMA), în vreme ce energia de activare cea mai ridicată o prezintă monomerul cu catena cea mai mare (DDA și DDMA), intermediar situând-se monomerul cu o catenă de lungime intermediară (EHA și EHMA);

➤ pentru fotoinițiatorul Lucirin TPO nu s-a putut stabili nici o corelație a activității acestuia cu structura monomerilor. În cazul monomerilor acrilici ordinea reactivității este DDA > HEA > EHA, în vreme ce pentru monomerii metacrilici ordinea este EHMA > DDMA > HEMA.

### III.1.2 Studiul polimerizării termice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu o dublă legătură

Aceiași monomeri studiați prin DPC au fost examinați și în procesul de polimerizare termică: (DDA, DDMA, EHA, EHMA, HEA și HEMA), utilizând ca și inițiator peroxidul de benzoil (POB).

Pentru obținerea datelor experimentale s-a practicat următorul algoritm de lucru:

Într-o fiolă de sticlă (eprubetă) se introduc între 3 – 6 mg peroxid de benzoil, peste care se adaugă cantitatea corespunzătoare de monomer pentru a realiza probe de concentrații 1% sau 3% (procente de masă). Eprubetele sunt apoi stocate în locuri ferite de căldură și lumină și agitate ocazional timp de 24 ore pentru dizolvarea inițiatorului în monomer.

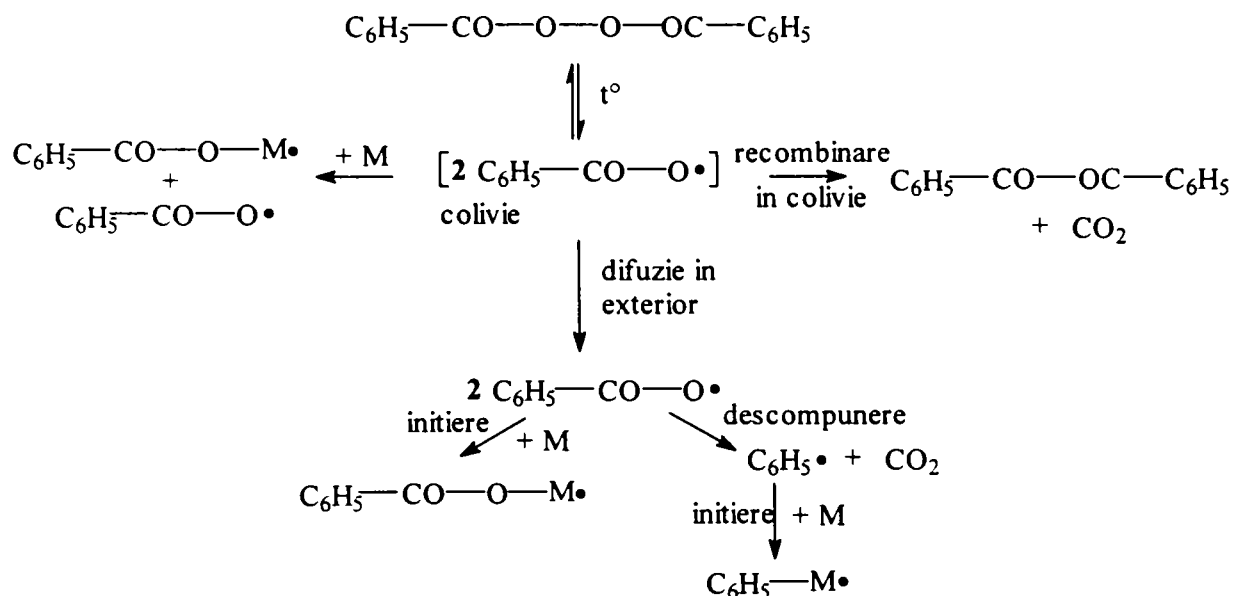
Se cântăresc cantități între 8 – 10 mg de probă în capsule speciale de aluminiu de puritate >99%, capsule care se închid etanș cu ajutorul unei prese. Pentru a preîntâmpina explozia capsulei în timpul determinării experimentale capacul capsulei se perforază cu ajutorul unei pense.

Determinările s-au făcut cu aparatul DSC 204 Phoenix al firmei NETZSCH care posedă 2 celule de măsură, pe una dintre ele se așează proba, iar pe cealaltă se așează o capsulă goală care are rolul de referință. Aparatul permite desfășurarea analizelor într-o atmosferă inertă. În cazul analizelor efectuate s-a folosit azot.

Programul de lucru este următorul:

- echilibrarea celulelor de măsură la temperatura de 20°C
- menținerea timp de 2 minute izoterm la această temperatură;
- începerea încălzirii celulelor cu o viteză fixată până la o temperatură suficient de ridicată pentru a surprinde picul termic corespunzător reacției de polimerizare. Pentru determinările efectuate s-a urmărit polimerizarea la 5 viteze de încălzire: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 K/min cu scopul de a avea minimum 3 seturi de valori;
- menținerea timp de 2 minute izoterm la temperatura finală;
- răcirea celulelor la 20°C

Modul de descompunere al peroxidului de benzoil este ilustrat în schema III.1.2.1 :

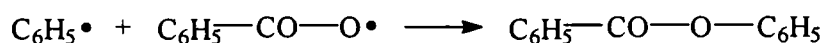


Sub influența temperaturii are loc descompunerea homolitică a peroxidului cu formarea a doi radicali care pentru o perioadă scurtă de timp se află „închiși” (blocați) în vecinătatea moleculelor de monomer ca într-o colivie, în care durata de viață a acestor radicali este foarte scurtă. Datorită reactivității mari a radicalilor formați pot avea loc reacții de refacere a moleculei de peroxid, precum și de combinare cu o moleculă de monomer inițiind astfel polimerizarea.

Tot aici poate avea loc o reacție secundară nedorită și anume recombinația în colivie cu anularea caracterului de radical, și obținerea de specii inactive.

Procesul cel mai important îl constituie difuzia din „colivie”, „eliberarea” radicalilor care pot acum să întâlnească molecule de monomer împreună cu care să înceapă procesul de polimerizare sau să se descompună cu formarea radicalului fenil care poate la rândul lui să inițieze polimerizarea.

Prezența radicalilor conduce și la posibilitatea unor reacții secundare nedorite care să reducă randamentul inițierii. Astfel de reacții secundare pot să aibă loc și după „evadarea” din colivie, și sunt inevitabile:



Înregistrarea semnalului rezultat în urma desfășurării procesului de polimerizare alcătuiește așa numita termogramă DSC, care este de tipul celei prezentate în figura III.1.2.1

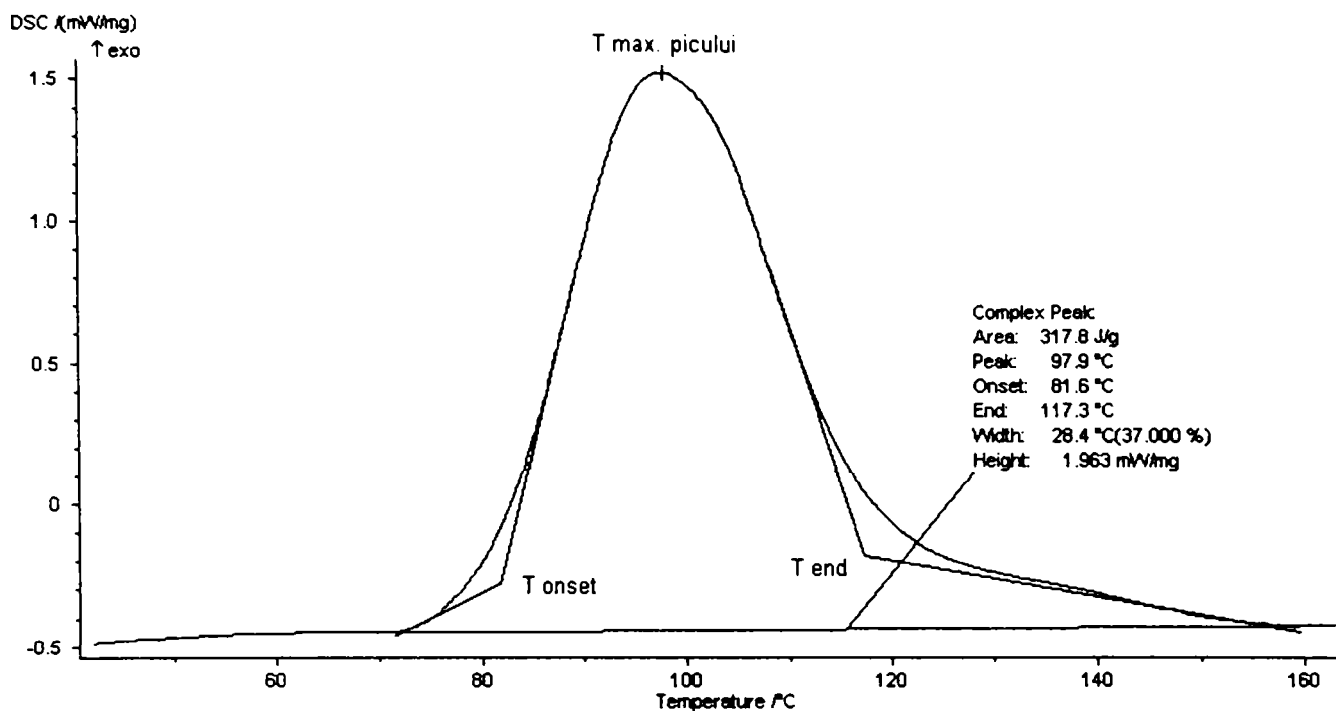


Figura III.1.2.1 Reprezentarea unei termograme DSC

După cum se poate observa, prelucrarea cu ajutorul calculatorului ne oferă o multitudine de informații din termograma respectivă, dintre care cele mai importante sunt:

- temperatura la maximul picului (°C);
- valoarea semnalului la maximul picului (mW/mg)
- aria picului (J/g);
- temperatura onset (°C) = temperatura la intersecția tangențelor duse la „începerea” picului DSC;
- temperatura end (°C) = temperatura la intersecția tangențelor duse la „sfârșitul” picului DSC.

Pentru metodele utilizate în vederea determinării parametrilor cinetici, se utilizează valorile temperaturii în fiecare moment al curbei, respectiv valoarea semnalului la temperatura respectivă și determinarea ariei totale și a ariei parțiale.

Prin arie parțială se înțelege valoarea raportului dintre aria curbei până la temperatura dorită raportată la aria totală., iar valoarea ariei este proporțională cu valoarea conversiei, deoarece se consideră că:

$$\alpha = \frac{q}{q_{\text{total}}} = \frac{a}{A}$$

unde:

$\alpha$  = conversia

$q$  = fluxul termic până la momentul  $t$  (temperatura  $T$ );

$q_{\text{total}}$  = fluxul termic total (corespunzător picului termic);

a = aria parțială (aria curbei până la momentul t);

A = aria totală a picului DSC.

În figura III.1.2.2 este reprezentat ca exemplu modul în care se determină valoarea conversiei  $\alpha$  din curbele DSC. Se împarte diagrama în așa fel încât să obținem valori procentuale pe întreg domeniul de conversie dorit (1-90%):

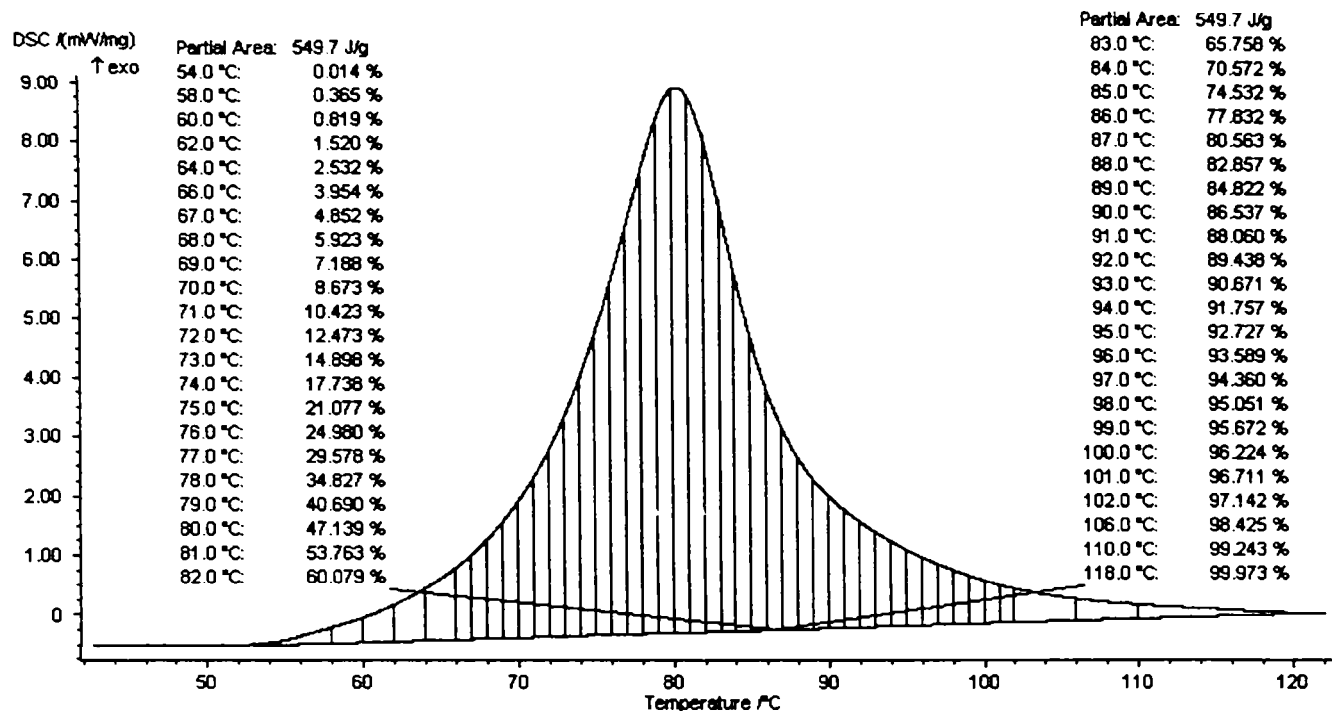


Figura III.1.2.2 Modul de determinare a conversiei parțiale preluând informațiile termogramei DSC

Prin reprezentarea grafică a conversiei în funcție de temperatură se obține o curbă de forma celei prezentate în figura III.1.2.3:

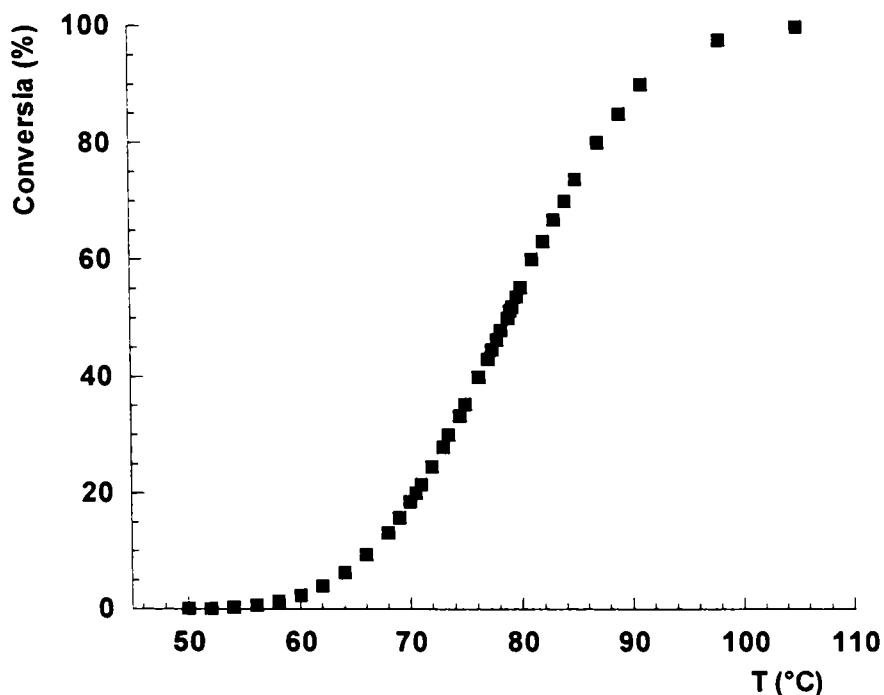


Figura III.1.2.3 Variația conversiei cu temperatura conform valorilor determinate din curba DSC.

### III.1.2.1 Metode de determinare a energiei de activare a reacțiilor de polimerizare radicalică cu ajutorul DSC

Ecuția unei reacții de polimerizare studiată prin calorimetria DSC poate fi scrisă sub forma [102 -105]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(\alpha) \quad (1)$$

relație în care:

$d\alpha / dt$  = viteza de reacție;

$K(T)$  = constanta de viteză a reacției;

$F(\alpha)$  = funcția de viteză;

Constanta de viteză depinde de temperatură conform relației lui Arrhenius:

$$K_T = A \exp (E/RT) \quad (2)$$

În vederea obținerii valorilor pentru energia de activare și a ecuației funcției de viteză au fost utilizate următoarele metode:

#### III.1.2.1.1 Metoda Kissinger

Este una dintre cele mai vechi metode de determinare a energiei de activare prin intermediul analizei termice și se bazează pe relația dintre temperatura la maximumul curbei DSC și energia de activare [106].

Datorită simplității sale, această metodă se întrebuițează pentru determinarea energiei de activare a numeroase clase de compuși [107 – 112].

Pentru aplicarea acestei metode sunt necesare minimum trei analize efectuate la trei viteze de încălzire diferite. Temperatura la maximumul picului crește o dată cu viteza de încălzire.

Pentru aplicarea metodei Kissinger sunt necesare aplicarea următoarelor ipoteze:

- maximumul vitezei de reacție corespunde maximumului picului curbei DSC astfel :

$$d/dt(d\alpha/dt_{\max}) = 0$$

- viteza de reacție depinde de temperatură conform relației lui Arrhenius:

$$K_T = A \exp (E/RT)$$

Relația pe care se bazează metoda Kissinger este dată de relația:

$$\ln (\beta / T_m^2) = \ln[A F(\alpha)] - E_a / RT_m \quad (3)$$

în care:

$\beta$  = viteza de încălzire ( K / s );

$T_m$  = temperature la maximumul picului DSC (K);

$R$  = constanta generală a gazelor ( $J / K \text{ mol}$ ) ;

$E_a$  = energia de activare;

Pentru diferite viteze de încălzire se reprezintă grafic relația 3 din panta dreptei obținute se determină energia de activare.

### III.1.2.1.2 Metoda Ozawa

Ozawa a propus o altă metodă aproximativă de determinare a energiei de activare plecând de la temperatura de la maximum picului [113]. La fel ca și metoda Kissinger și metoda Ozawa este una dintre metodele cele mai întrebuițate în caracterizarea din punct de vedere al energiei de activare a diferitelor tipuri de procese în care sunt studiate diferite clase de compuși [114 – 120].

Relația propusă derivă din relația Arrhenius și are forma următoare:

$$\log_{10} \beta = -0.4567 (E/RT_m) - 2.315 + \log_{10} A (E/R) - \ln G(x_m)$$

unde:

$\beta$  = viteza de încălzire ( $dT/ dt$ )

$T_m$  = temperatura la maximum picului.

Simplificând relația, considerând că ultimii termeni ai expresiei sunt neglijabili în condițiile experimentale ale analizei termice se ajunge la expresia:

$$\log (\beta) = C - 0,4567 (E_a / R T_m) \quad (4)$$

în care:

$\beta$  = viteza de încălzire ( $K / s$ ) ;

$E_a$  = energia de activare ( $J/mol$ );

$R$  = constanta universală a gazelor ( $8,314 J / K \text{ mol}$ );

$T_m$  = temperatura la maximum picului.

Există și variante ale acestei metode în care se folosește temperatura « onset » a curbei DSC [121].

Reprezentând grafic ecuația (4) pentru diferite viteze de încălzire panta dreptei ne permite calculul energiei de activare

### III.1.2.1.3 Metoda Barrett

Este o metodă care presupune funcția de viteză ca având forma [122]:

$$F(\alpha) = (1-\alpha)^n$$

Gradul de polimerizare (conversia parțială) este evaluat folosind termogramele DSC ca raportul dintre căldura înregistrată la timpul  $t$  ( $q$ ) și căldura totală ( $q_{total}$ ) a reacției.



Căldura este proporțională cu ariile ce se pot calcula din curbele DSC, conform relației:

$$\alpha = \frac{q}{q_{\text{total}}} = \frac{a}{A}$$

unde  $a$  aria calculată la temperatura  $T$ , iar  $A$  aria totală a picului termic.

Constanta de viteză ( $K$ ) a reacției poate să fie estimată din variația conversiei în funcție de timp din relația:

$$K = \frac{d\alpha/dt}{A - a} = \frac{dH/dt}{A - a}$$

unde  $dH/dt$  este fluxul termic (J/min).

Pentru determinarea parametrilor cinetici se face presupunerea că variația vitezei de reacție cu temperatura descrie relația lui Arrhenius:

$$K(T) = A \exp(-E_a / RT)$$

unde:

$A$  = factorul preexponențial;

$E$  = energia de activare (J/mol);

$R$  = constanta universală a gazelor (8,314 J / K mol);

$T$  = temperatura (K).

Din cele două relații se obține:

$$\frac{d\alpha/dt}{A - a} = A \exp(-E_a / RT)$$

După logaritmare:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{A - a}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Prin reprezentarea grafică a  $\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{A - a}\right)$  în funcție de  $1/T$  se obține o dreaptă a cărei pantă poate fi utilizată pentru evaluarea energiei de activare ( $E_a$ ).

Această ecuație este valabilă în cazul în care valoarea lui  $n$  din ecuația de viteză este 1.

Dacă presupunem că  $n = 2$ , atunci pentru obținerea energiei de activare se reprezintă grafic  $\ln\left[\frac{d\alpha/dt}{(1 - \alpha)^2}\right]$  în funcție de  $1/T$ , panta dreptei reprezentând raportul  $-E/R$ .

Această metodă conduce și la determinarea modelului cinetic, respectiv al funcției de viteză care descrie procesul de polimerizare. Metoda își are aplicații mai ales în studiul reacțiilor de polimerizare al rășinilor epoxidice [107, 109, 123, 124].

### III.1.2.1.4 Metoda Borchardt – Daniel

Se bazează pe următoarea expresie a ecuației de viteză [125, 126]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_T \cdot (1 - \alpha)^n$$

unde:

$\alpha$  = conversia parțială;

$K_T$  = constanta de viteză;

$n$  = ordinul de reacție;

$t$  = timpul.

Această metodă de asemenea folosește presupunerea că viteza de reacție depinde de temperatură după relația lui Arrhenius:

$$K_T = A \exp(E/RT)$$

unde:

$A$  = factorul preexponențial;

$E$  = energia de activare (J/mol);

$R$  = constanta universală a gazelor (8,314 J / K mol);

$T$  = temperatura (K).

Conform celor două relații, datele experimentale pot să fie reprezentate printr-o ecuație cu trei parametri:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT)(1 - \alpha)^n$$

sau prin logaritmare:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - \alpha)$$

Această ecuație poate fi scrisă într-o formă generală:

$$Y = a_1 + a_2 X_1 + a_3 X_3$$

ecuație care poate fi rezolvată prin regresie lineară multiplă, obținându-se valorile pentru  $\ln A$ ,  $E$  și  $n$ .

Această metodă de determinare a energiei de activare este limitată de faptul că impune un model cinetic, ipoteză care nu este întotdeauna corectă. Există însă domenii foarte largi de aplicare a acestei metode [127 – 129].

Următoarele metode utilizate se numesc **izoconversionale** pentru că se bazează pe utilizarea unor parametri (temperatură, viteză) la anumite valori ale conversiei.

### III.1.2.1.5 Metoda Kissinger – Akahira – Sunrose

Se bazează tot pe relația Arrhenius, cu deosebirea că pentru valorile temperaturii nu se iau valorile de la maximul picului ci valorile de la o conversie fixă, urmând să se reprezinte grafic [130, 131]:

$$\ln(\beta/T_{\%}^2) = C - E_a/R(1/T_{\%})$$

unde  $T_{\%}$  este temperatura la conversia fixată pentru fiecare determinare la viteza de încălzire respectivă. Panta dreptei astfel obținută permite calculul energiei de activare. Metoda KAS este adeseori utilizată împreună cu metodele Kissinger și Ozawa [132].

### III.1.2.1.6 Metoda Li – Tang

Li și Tang au propus o metodă independentă de ecuația de viteză pentru calcularea energiei de activare, pornind de la relația:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A F(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Prin logaritmare se obține:  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln[AF(\alpha)]$

Integrând ecuația de mai sus în raport cu  $\alpha$ , se obține :

$$\int_0^{\alpha} \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) d\alpha = -\frac{E_a}{R} \int_0^{\alpha} \ln\left(\frac{d\alpha}{T}\right) + \Psi(\alpha)$$

unde  $\Psi(\alpha) = \alpha \ln A + \int_0^{\alpha} \ln F(\alpha) d\alpha$  are aceeași valoare pentru aceeași conversie indiferent de viteza de încălzire.

Prin reprezentarea grafică a  $\int_0^{\alpha} \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) dt$  versus  $\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{T}$  la aceeași valoare a conversiei

( $\alpha$ ) pentru diferite viteze de încălzire conduce la o dreaptă a cărei pantă este  $-(E_a/R)$  și care permite astfel calculul energiei de activare [133].

### III.1.2.1.7 Metoda Malek

Este o metodă analitică ce permite nu numai determinarea energiei de activare ci și a modelului cinetic corespunzător procesului studiat [129, 134 – 136].

Energia de activare poate să fie calculată prin efectuarea a minimum 3 determinări experimentale la diferite viteze de încălzire. Reprezentând grafic

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[AF(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$$

pentru aceeași valoare a conversiei la vitezele de încălzire respective, relația de mai jos, panta drepteii ne permite calculul energiei de activare.

Valoarea energiei de activare determinată astfel este utilizată ulterior pentru determinarea celui mai potrivit model cinetic care să descrie procesul investigat. Pentru aceasta, se analizează funcțiile auxiliare  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$ :

$$Y(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) e^{\gamma}$$

$$Z(\alpha) = \varphi(\gamma) \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\beta}$$

unde:

$\gamma$  = energia de activare redusă ( $E_a/RT$ )

$\beta$  = viteza de încălzire ( $K \text{ min}^{-1}$ );

$T$  = temperatura absolută (K);

$\varphi(\gamma)$  = integrala de temperatură

Pentru integrala de temperatură [137] există diferite relații matematice de aproximare.

Pentru  $20 < \gamma < 50$  Coats și Redfern propun relația [138, 139] :

$$\varphi(\gamma) \approx \frac{\exp(-\gamma)}{\gamma^2}$$

Senum și Yang au propus pentru calculul integralei de temperatură următoarea expresie a funcției  $\varphi(\gamma)$  [140]:

$$\varphi(\gamma) = \frac{\gamma^3 + 18\gamma^2 + 88\gamma + 96}{\gamma^4 + 20\gamma^3 + 120\gamma^2 + 240\gamma + 120}$$

Reprezentarea grafică a funcțiilor  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  în funcție de  $\alpha$  permite determinarea unor valori ale conversiei parțiale cu rol în determinarea modelului cinetic. Astfel funcția  $Y(\alpha)$  prezintă un maxim la valoarea  $\alpha_M$ , iar  $Z(\alpha)$  la valoarea  $\alpha_p^\infty$ .

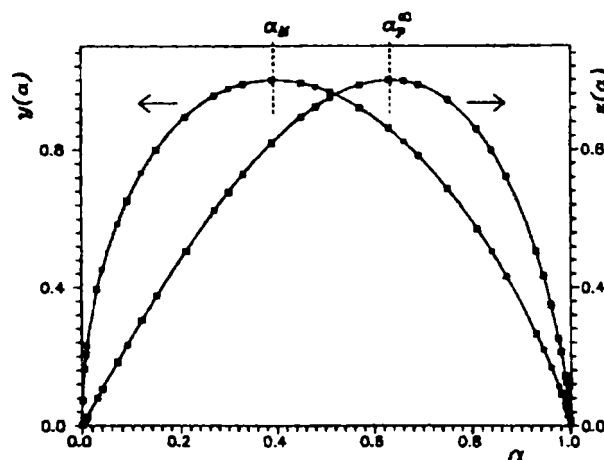


Figura III.1.2.4 Reprezentarea grafică a funcțiilor  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  care permite determinarea coeficienților  $\alpha_M$  și  $\alpha_p^\infty$

O primă observație care ne conferă informații despre veridicitatea modelului ales o constituie faptul că valoarea  $\alpha_M$  trebuie să fie întotdeauna mai mică decât valoarea  $\alpha_p^\infty$ . De asemenea, dacă datele experimentale sunt independente de viteza de încălzire și dacă  $\alpha_p^\infty$  este mai mic decât 0,632 atunci funcția cinetică  $F(\alpha)$  poate să fie descrisă prin modelul autocatalitic Šesták – Berggren [141, 142]:

$$F(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

unde  $m$  și  $n$  sunt exponenți cinetici.

Parametrul  $n$  se obține din panta dreptei obținute în urma reprezentării  $\ln[(d\alpha/dt)e^y]$  în funcție de  $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ , iar  $m = p \cdot n$  unde  $p = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$ .

Aceste metode conferă informații asupra cineticii reacțiilor de polimerizare, dar aplicarea lor s-a făcut îndeosebi pentru analiza termică a reticulării rășinilor epoxidice.

Metodele Kissinger, Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunrose, Malek și Li-Tang sunt metode independente de ecuația de viteză a procesului studiat în vreme ce metodele Barrett și Borchard-Daniel nu sunt aplicabile decât pentru o ecuație de viteză stabilită anterior.

De aceea aplicabilitatea celor din urmă nu este valabilă întotdeauna, reacțiile de polimerizare radicalică putându-se desfășura și după alte ecuații de viteză în funcție de tipul monomerului.

### III.1.2.2 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dodecil acrilatului (DDA)

A fost analizată polimerizarea termică a dodecil acrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.1.2.2.A. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil acrilatului (DDA) cu 3% inițiator (POB)

La polimerizarea termică a DDA inițiată de POB în concentrație de 3%, folosind metodele Kissinger și Ozawa datele experimentale conduc la reprezentările dreptelor din figurile III.1.2.5 și III.1.2.6:

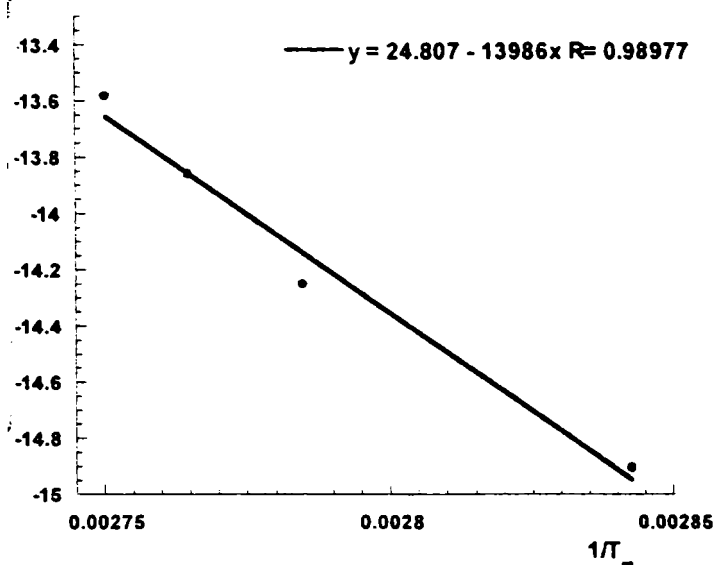


Figura III.1.2.5 Dreapta Kissinger pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea DDA cu 3%POB

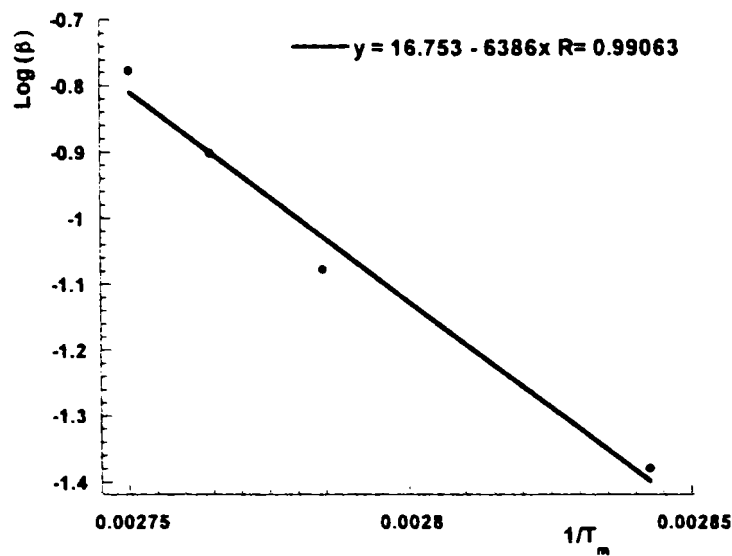


Figura III.1.2.6 Dreapta Ozawa pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea DDA cu 3%POB

Valorile energiei de activare calculate prin cele două metode sunt prezentate în tabelul

III.1.2.1:

Tabelul III.1.2.1 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea DDA 3%POB determinate prin metodele Kissinger și Ozawa

Metoda	Energia de activare (kJ/mol)
Kissinger	116,28
Ozawa	116,25

Pentru aplicarea celorlalte metode s-a corectat linia de bază, valorile semnalului în punctul de minim al curbei fiind considerat egal cu zero

Prin metoda Barrett, metodă care presupune că ecuația de viteză a procesului studiat este descris prin relația  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , s-au obținut, pentru  $n = 1$ , valori pentru energia de

activare apropiate de cele calculate prin metoda anterioară după cum se poate remarca din tabelul II.1.2.2:

Tabelul III.1.2.2 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea DDA cu 3%POB determinate prin metoda Barrett

Viteza de încălzire (K/min)	Factorul preexponențial (Ln A)	Energia de activare (kJ/mol)	Energia medie (kJ/mol)
2,5	37,743	126,58	124,15
5,0	37,790	127,42	
7,5	36,502	123,77	
10,0	34,919	118,86	

Pentru a verifica veridicitatea modelului cinetic s-a reprezentat curba teoretică (obținută pe baza valorilor experimentale) a vitezei de reacție în funcție de temperatură comparativ cu o curbă experimentală (figura III.1.2.7).

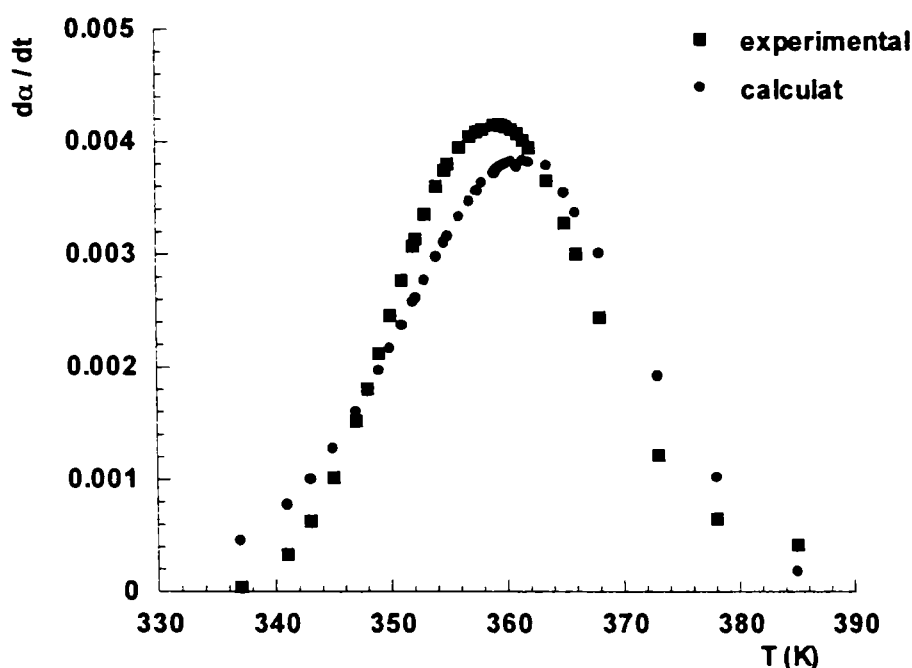


Figura III.1.2.7 Viteza de reacție în funcție de temperatură pentru polimerizarea DDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 5K/min

Se poate constata o diferență între curba teoretică și cea experimentală pe întreg domeniul de temperatură. Acest tip de diferență se regăsește și pentru celelalte viteze de încălzire, dar pentru a exemplifica a fost ilustrat doar cazul în care viteza de încălzire a fost de 5K/min.

Se poate deci emite ipoteza că ecuația de forma  $F(\alpha) = (1-\alpha)$  nu descrie procesul studiat. Confirmarea acestei ipoteze a fost obținută cu ajutorul metodei Borchard – Daniel,

metodă care utilizează ecuația cinetică exprimată anterior. Rezultatele obținute prin regresie liniară sunt prezentate în tabelul III.1.2.3

Tabelul III.1.2.3 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea termică a DDA cu 3%POB determinate prin metoda Borchard - Daniel

Viteza de încălzire (k/min)	Energie de activare (kJ/mol)	n	Ln A	R <sup>2</sup>
2,5	121,87	0,9370	36,0630	0,9227
5,0	181,40	1,2527	56,1631	0,8333
7,5	164,44	1,2366	50,2297	0,8496
10,0	195,75	1,5890	60,8729	0,8343

Valorile obținute pentru energia de activare sunt foarte diferite de cele obținute prin metodele anterioare, iar distribuția este foarte mare. Se poate constata de asemenea că și valorile pentru R<sup>2</sup> sunt scăzute (o corelare eficientă are ca rezultat un R<sup>2</sup> apropiat de 1), deci modelul propus pentru ecuația de viteză ( $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ) nu este potrivit pentru procesul studiat.

Pentru metoda KAS (Kissinger Akahira Sunrose) valorile temperaturilor la conversiile fixate și energiile de activare calculate la conversia respectivă sunt prezentate în tabelul III.1.2.4:

Tabelul III.1.2.4 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea DDA cu 3%POB determinate prin metoda KAS

Viteza de încălzire (°C/min)	Temperatura (°C) pentru conversiile de						
	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
2,5	70,5	73,5	76,2	78,8	81,0	84,0	87,0
5	79,2	81,7	83,9	86,1	88,0	90,5	93,0
7,5	82,0	85,0	87,2	89,7	92,0	94,7	98,0
10,0	83,5	86,5	89,0	91,4	94,0	96,5	99,7
Energia de activare (kJ/mol)	97,34	99,86	104,71	107,91	106,8	112,34	110,87

Se constată o distribuție a valorilor energiei de activare, dar nu pe un domeniu foarte larg. Valoarea medie a energiei de activare este de **105,69 kJ/mol**, valoare care este puțin mai mică decât cea obținută prin metodele Kissinger și Ozawa. Această diferență poate fi explicată prin dependența procesului studiat de viteza de încălzire și permite de asemenea considerația că procesul de polimerizare al monomerilor studiați nu este unul simplu și că este



mai indicat să se folosească pentru evaluarea reactivității un interval pentru energia de activare și nu o valoare discretă.

O metodă care permite calculul energiei de activare cu ajutorul DSC este metoda Li-Tang, metodă care este independentă de ecuația de viteză a procesului studiat. Dreptele caracteristice acestei metode obținute pentru sistemul DDA – 3%POB la diferite viteze de încălzire sunt ilustrate în figura III.1.2.8, iar valorile energiei de activare calculate din panta dreptelor respective sunt prezentate în tabelul III.1.2.5.

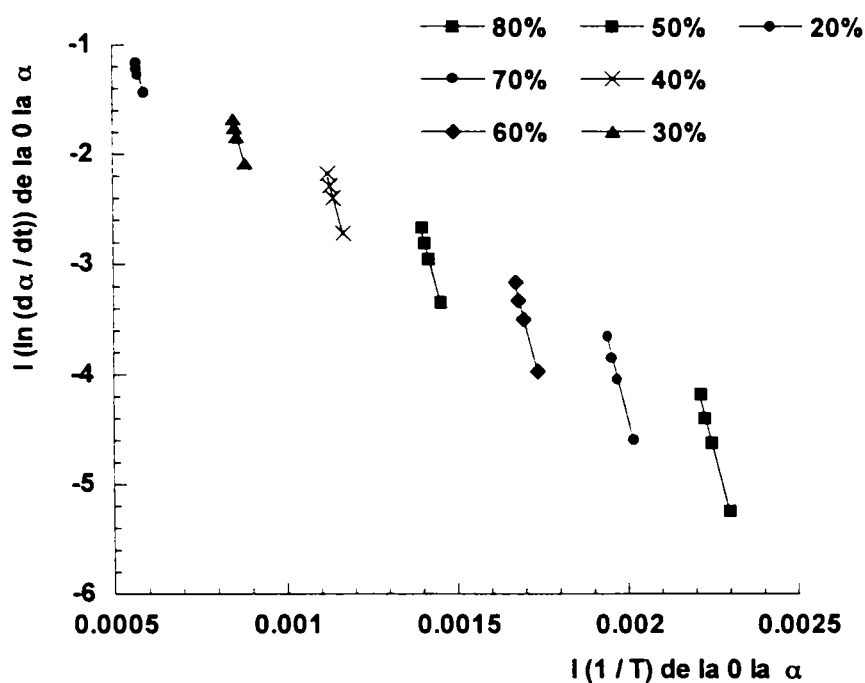


Figura III.1.2.8 Reprezentarea grafică a dreptelor rezultate din algoritmul Li – Tang pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea DDA cu 3% POB

Tabelul III.1.2.5 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea DDA cu 3%POB determinate prin metoda Li - Tang

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80
Energia de activare (kJ/mol)	92,86	96,73	99,26	101,04	102,26	103,25	103,85

Valorile rezultate sunt puțin mai mici decât cele obținute prin metodele Kissinger și Ozawa, iar distribuția lor nu este pe un domeniu atât de larg ca și în cazul metodei KAS. Eroarea calculată între valoarea cea mai mare și respectiv cea mai mică a energiei de activare este de 5,6%. Valoarea medie a energiei de activare este **99,89 kJ/mol**.

Eroarea (B%) s-a calculat cu ajutorul următoarei relații:

$$B (\%) = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max} + E_{\min}} \cdot 100$$

unde:  $E_{\max}$  = valoarea cea mai mare a energiei de activare luată în considerare;

$E_{\min}$  = valoarea cea mai mică a energiei de activare luată în considerare.

Pentru metoda Malek, temperaturile la conversiile fixe sunt aceleași ca și pentru metoda KAS, dar se utilizează valoarea ( $d\alpha / dt$ ) pentru a reprezenta curbele caracteristice acestei metode. Dreptele care permit calculul energiei de activare sunt ilustrate în figura III.1.2.9

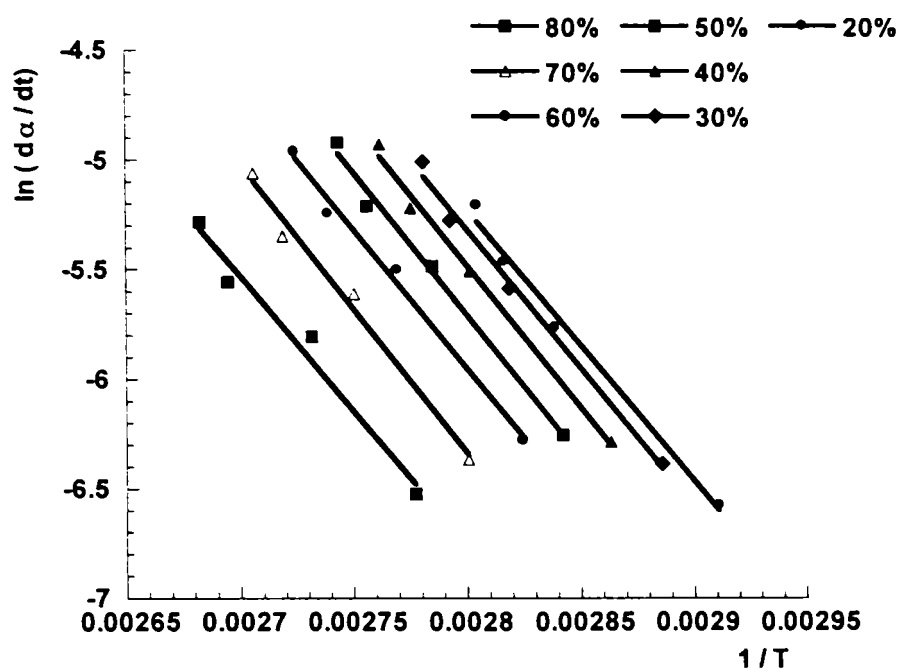


Figura III.1.2.9 Dreptele obținute prin metoda Malek pentru polimerizarea DDA cu 3% POB

Din panta acestor drepte s-a calculat energia de activare la conversiile prezentate, obținându-se valorile prezentate în tabelul III.1.2.6:

Tabelul III.1.2.6 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea termică a DDA inițiată cu 3%POB determinate prin metoda Malek

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80
Energia de activare (kJ/mol)	103,08	105,55	107,77	108,53	105,59	109,59	102,47

Valoarea energiei medii calculate este **106,08** kJ/mol, valoare foarte apropiată de cea determinată prin metoda KAS și de asemenea apropiată de cea calculată prin metoda Li – Tang. Eroarea pentru valorile extreme ale energiei de activare astfel determinate este de 3,3%.

În continuare valoarea medie a energiei de activare astfel calculate se utilizează pentru determinarea ecuației funcției de viteză.

În acest scop se reprezintă grafic funcțiile auxiliare  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  care permit calculul unor coeficienți a căror valori permit alegerea modelului cinetic potrivit pentru sistemul studiat.

Pentru reacția de polimerizare termică a DDA la concentrația de 3% POB, parametrii  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  se determină din curbe care au forma celei prezentate în figura III.1.2.10

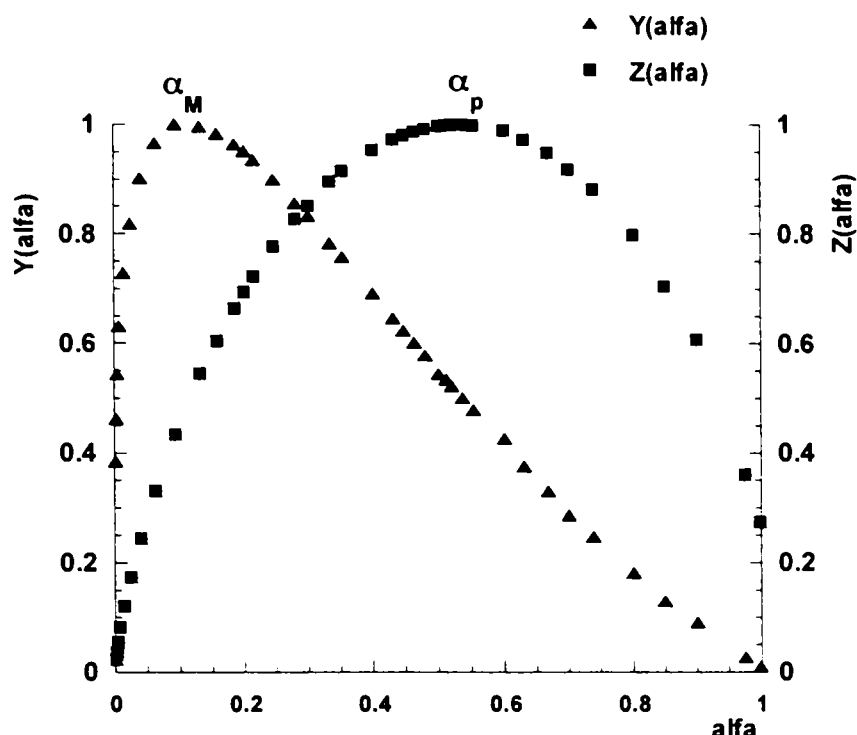


Figura III.1.2.10 Obținerea valorilor parametrilor cinetici  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  care permit calcularea coeficienților ecuației de viteză pentru polimerizarea DDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min

Coeficientul  $n$  al ecuației de viteză, precum și logaritmul factorului preexponențial se determină din panta respectiv din ordonata la origine a dreptei obținute prin reprezentarea grafică a  $\ln[(d\alpha/dt) \cdot e^y]$  în funcție de  $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ , după cum se poate observa din figura III.1.2.11

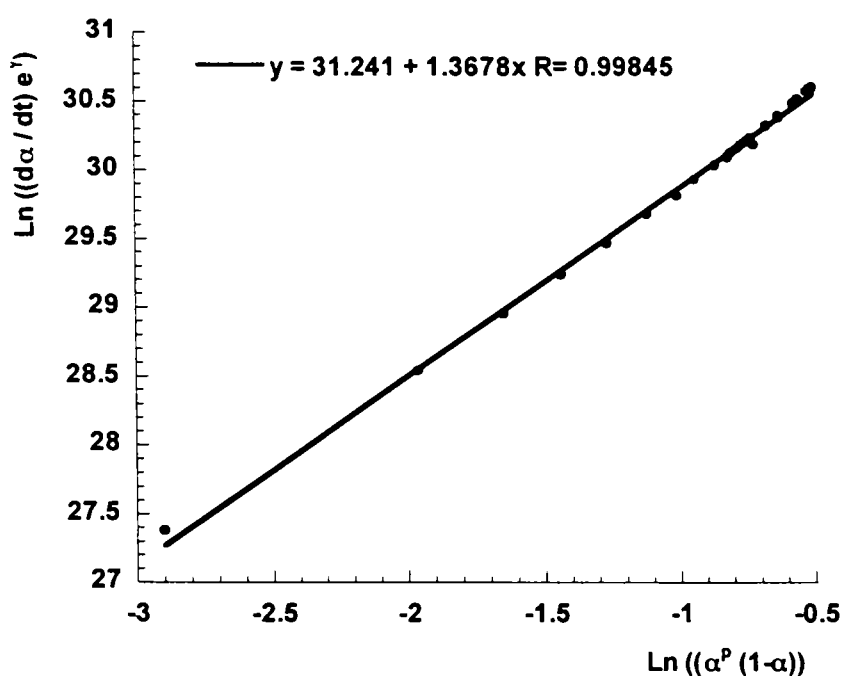


Figura III.1.2.11 Dreapta care permite calcularea coeficientului  $n$  și a  $\ln A$  pentru polimerizarea DDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 10K/min

Utilizând relația,  $m = n \cdot p$  unde  $p = [\alpha_M / (1-\alpha_M)]$  se poate stabili ecuația funcției de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ .

Valorile determinate pentru parametrii  $m$  și  $n$  precum și logaritmul factorului preexponențial sunt prezentate în tabelul III.1.2.7

Tabelul III.1.2.7 Valorile parametrilor cinetici  $m$  și  $n$  obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea DDA 3% POB

Viteza de încălzire	$\alpha_M$	$\alpha_p$	$m$	$n$	$\ln A$
2,5	0,0938	0,5366	0,1167	1,1284	30,884
5,0	0,1928	0,5317	0,2839	1,1891	31,099
7,5	0,1453	0,4957	0,2053	1,2081	30,973
10,0	0,1538	0,5022	0,2485	1,3678	31,241

Cu ajutorul valorilor calculate s-a calculat viteza de reacție teoretică a reacției de polimerizare termică a DDA. În figura III.1.2.12 sunt prezentate comparativ vitezele de reacție obținute experimental (din curba DSC) respectiv calculate cu ajutorul metodei Malek:

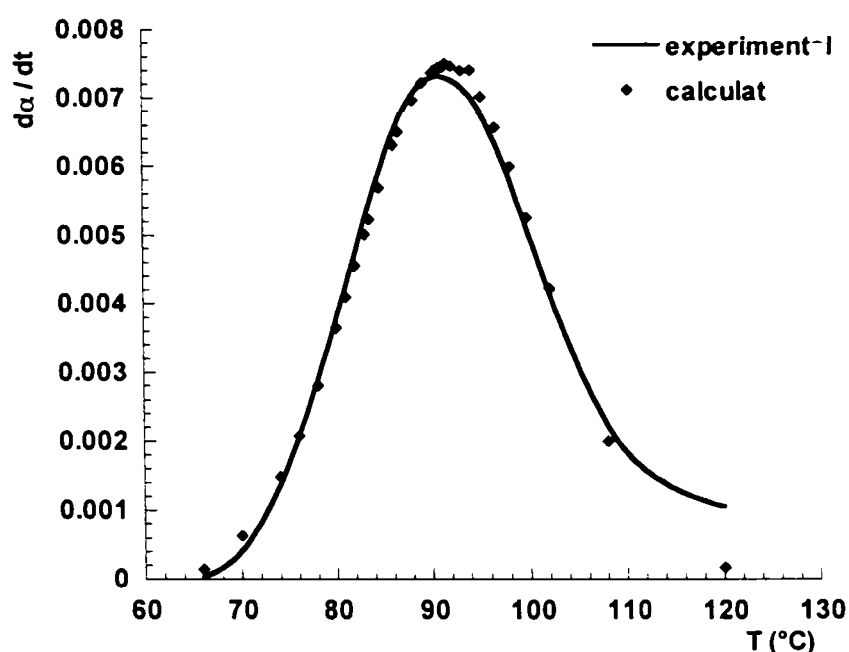


Figura III.1.2.12 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a DDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 10K/min

Se poate remarca o corelare bună a valorilor teoretice cu cele experimentale, în special în intervalul de temperatură 70 – 90°C, interval în care conversia procesului de polimerizare crește de la 0 la 50%. Abaterea maximă apare după 110°C, unde conversia procesului este mai mare de 95%, și unde reacțiile de întrerupere a polimerizării nu mai pot fi descrise printr-un model cinetic descris de ecuația Sestak – Berggren.

III.1.2.2.B. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil acrilatului (DDA) cu 1% inițiator (POB)

În cazul polimerizării termice a DDA cu 1%POB curbele DSC obținute pentru diferite viteze de încălzire sunt prezentate în figura III.1.2.13. În figură se poate constata că temperatura la maximumul picului este direct proporțională cu viteza de încălzire.

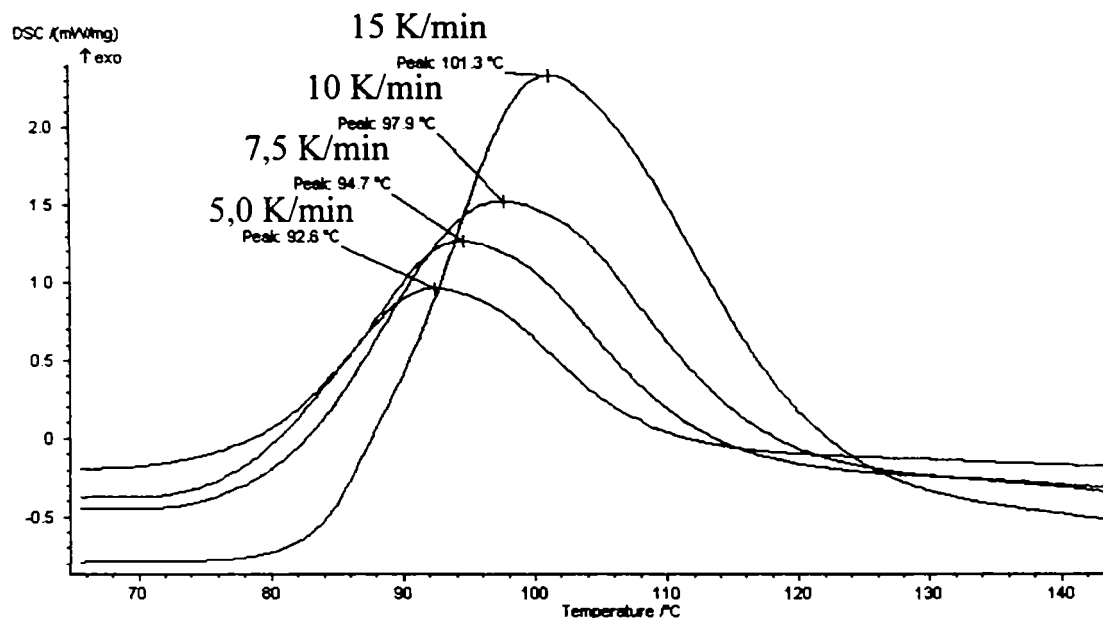


Figura III.1.2.13 Curbele DSC pentru studiul polimerizării DDA cu 1% POB

Valorile energiei de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa sunt prezentate în tabelul III.1.2.8

Tabelul III.1.2.8 Valorile energiei de activare determinate prin metodele Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea termică a DDA cu 1%POB

Metoda	Energia de activare (kJ/mol)
Kissinger	131,33
Ozawa	130,74

Se poate observa că valorile calculate sunt mai mari decât în cazul anterior, concentrația de 1% fiind probabil mai puțin potrivită pentru acest monomer.

Prin metoda Barrett, rezultatele obținute sunt redată în tabelul III.1.2.9:

Tabelul III.1.2.9 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Barrett pentru polimerizarea DDA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	Energia de activare (kJ/mol)	Energia medie (kJ/mol)
5,0	127,90	105,10
7,5	101,21	
10,0	98,17	
15,0	93,13	

Energia de activare scade odată cu creșterea vitezei de încălzire. De asemenea se poate observa o diferență relativ importantă între valorile energiei de activare calculate prin cele 3 metode prezentate.

Rezultatele calculate prin metoda Borchard – Daniel sunt foarte diferite după cum reiese din tabelul III.1.2.10 :

Tabelul III.1.2.10 Valorile parametrilor cinetici pentru polimerizarea inițiată termic a DDA cu 1%POB

Viteza de încălzire (k/min)	Energie de activare (kJ/mol)	n	Ln A	R <sup>2</sup>
5,0	243,94	2,7285	81,80	0,99940
7,5	213,18	2,6312	71,60	0,99852
10,0	209,77	2,8096	70,20	0,99769
15,0	224,82	3,0771	74,80	0,99947

Pentru metodele prezentate anterior se poate remarca faptul că valorile obținute pentru energia de activare prin metodele Kissinger și Ozawa sunt diferite de valorile obținute pentru metodele Barrett și Borchard – Daniel. Această observație ne conduce la ideea că funcția de viteză presupusă de metodele Barrett și Borchard ( $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ) nu descrie procesul de polimerizare termică a DDA inițiată de POB într-o concentrație de 1%

În continuare s-au aplicat metodele izoconversionale pentru evaluarea energiei de activare și a modelului cinetic.

Algoritmul Li – Tang a condus la obținerea familiilor de drepte prezentate în figura III.1.2.14, din a căror pantă s-a calculat energia de activare.

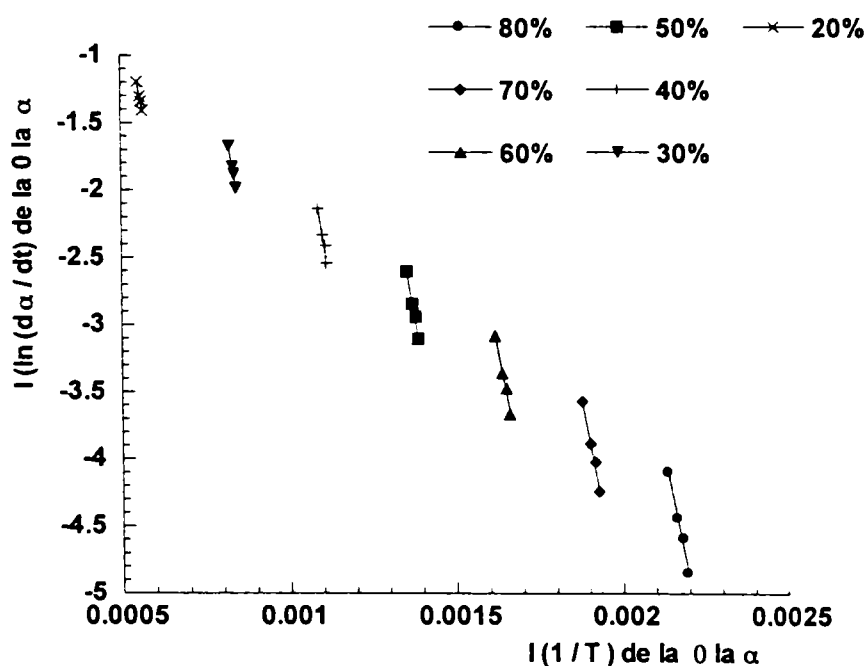


Figura III.1.2.14 Dreptele rezultate prin metoda Li -Tang pentru calcularea energiei de activare a polimerizării termice a DDA cu 1% POB

Valorile energiei de activare obținute prin această metodă sunt redată în tabelul III.1.2.11:

Tabelul III.1.2.11 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li -Tang pentru polimerizarea DDA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	125,59	124,62	124,95	115,05	110,42	107,37	103,21	<b>115,88</b>

Se constată o distribuție mare a valorilor calculate, pentru conversii mici energia de activare este mai mare. Valoarea medie a energiei de activare astfel determinate este mai mică decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa, ceea ce ne indică o dependență a energiei de activare de conversia sistemului studiat.

Prin metoda KAS valorile energiei de activare sunt prezentate în tabelul III.1.2.12:

Tabelul III.1.2.12 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea termică a DDA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	115,98	111,65	122,27	108,92	108,92	108,39	94,87	<b>110,14</b>

Se poate remarca distribuția pe un interval mare al valorilor calculate și aceeași tendință de scădere odată cu creșterea conversiei observată și pentru metoda Li-Tang.

Valorile medii calculate pentru cele două metode sunt diferite dar eroarea calculată pentru valorile medii este de numai 2,5 %.

Prin metoda Malek s-au obținut dreptele din figura III.1.2.15 din panta cărora s-a calculat energia de activare (tabelul III.1.2.13).

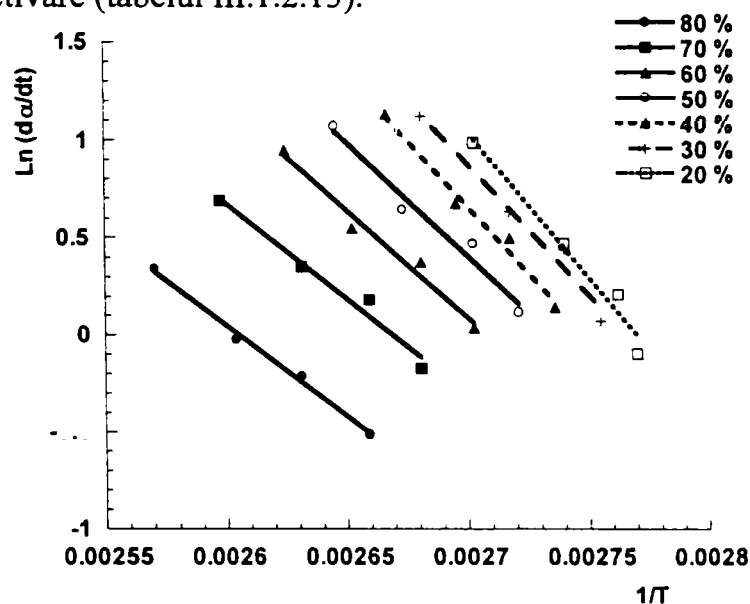


Figura III.1.2.15 Exemplificarea metodei Malek pentru polimerizarea termică a DDA cu 1% POB

Tabelul III.1.2.13 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea DDA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80
Energia de activare (kJ/mol)	124,41	<u>112,19</u>	<u>113,88</u>	<u>97,55</u>	<u>91,87</u>	81,22	77,64

Având în vedere distribuția destul de mare a valorilor energiei de activare s-au luat în considerare doar valorile pentru care diferența este de  $\pm 10\%$ . Ca urmare în calculele ulterioare s-au utilizat valorile energiei de activare pentru domeniul 30 – 60%. Valoarea medie a energiei de activare este **103,87 kJ/mol**,

Pentru evaluarea modelului cinetic Sestak – Berggren  $[(F(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n ]$  s-au calculat exponenții cinetici pe baza relațiilor prezentate anterior. Valorile acestor coeficienți precum și valorile logaritmului factorului preexponențial sunt prezentate în tabelul III.1.2.14

Tabelul III.1.2.14 Valorile parametrilor cinetici m și n obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea termică a DDA cu 1% POB

Viteza de încălzire	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
5,0	0,2115	0,4247	0,2682	1,8049	29,951
7,5	0,1902	0,4173	0,4403	1,8982	30,128
10,0	0,1466	0,4111	0,3208	1,8686	29,856
15,0	0,1833	0,3957	0,4815	2,1457	30,216

Cu ajutorul valorilor obținute s-a calculat pentru fiecare viteză de încălzire curba teoretică a vitezei de reacție. În figura III.1.2.16 sunt reprezentate comparativ cele două curbe în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a DDA inițiată cu 1% POB la viteza de încălzire de 10K/min.



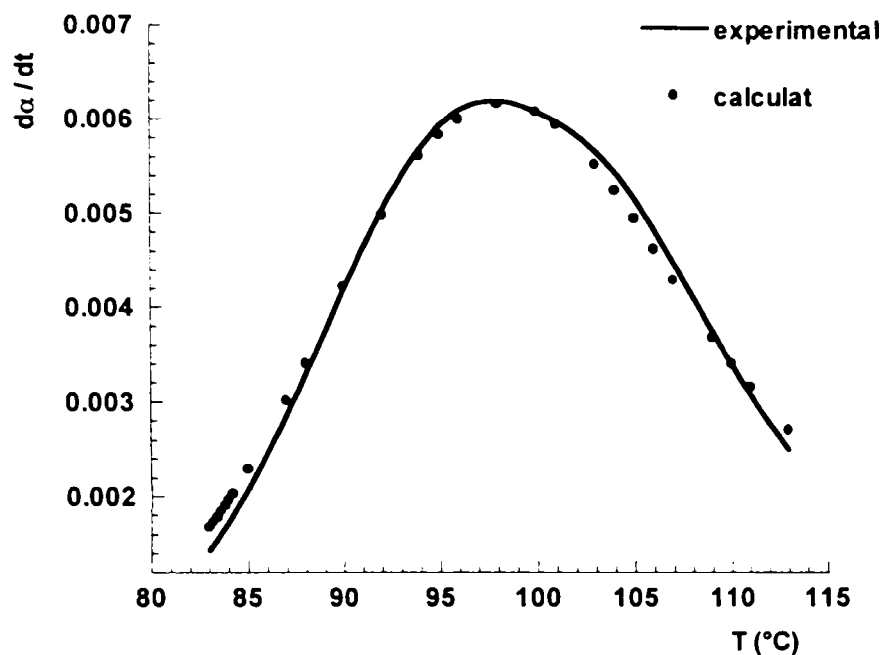


Figura III.1.2.16 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a  $\alpha$  cu 1%POB la viteza de încălzire de 10K/min

Din rezultatele obținute se pot desprinde următoarele concluzii:

- energia de activare pentru polimerizarea DDA scade cu creșterea concentrației de inițiator;
- pentru ambele concentrații de inițiator, funcția de viteză  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$  nu este respectată, rezultatele experimentale fiind diferite de cele calculate aplicând funcția, respectivă;
- prin metoda Malek valorile coeficienților  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  obținuți cu ajutorul funcțiilor  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  permit aplicarea funcției de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  (modelul Sestak – Berggren) pentru ambele concentrații de inițiator;
- exponenții  $m$  și  $n$  ai funcției de viteză au valori foarte diferite pentru cele două concentrații de inițiator;
- calcularea vitezei de reacție cu ajutorul valorilor calculate conduce la valori care sunt foarte apropiate de cele experimentale în domeniul de conversie 10 – 80%, pentru valori mici și respectiv mari ale conversiei, reacția de polimerizare a DDA nu mai poate fi descrisă printr-un model cinetic;
- corelarea valorilor teoretice cu cele experimentale dovedește că polimerizarea DDA în sistemele studiate este descrisă de funcția de viteză Sestak – Berggren

### III.1.2.3 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dodecil metacrilatului (DDMA)

A fost analizată polimerizarea termică a dodecil metacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.1.2.3.A. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil metacrilatului (DDMA) cu 3% inițiator (POB)

Pentru polimerizarea DDMA inițiată cu 3%POB, au fost analizate curbele obținute pentru vitezele de încălzire de 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 K/min.

Valorile temperaturii la maximumul curbei DSC sunt prezentate în tabelul III.1.2.15

Tabelul III.1.2.15 Valorile temperaturii la maximumul picului pentru polimerizarea DDMA inițiată cu 3%POB la diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire	2,5	5,0	10,0	15,0
Temperatura (°C)	96,9	105,0	115,0	121,9

Prin algoritmi de calcul prezentați anterior, pentru DDMA cu 3% POB s-au obținut următoarele valori ale energiei de activare:

Tabelul III.1.2.16 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea DDMA cu 3%POB determinate prin metodele Kissinger și Ozawa

Metoda	Energia de activare (kJ/mol)
Kissinger	80,58
Ozawa	82,66

Deși în general se consideră că monomerii acrilici sunt mai reactivi decât cei metacrilici, pentru acești doi monomeri (DDA respectiv DDMA) rezultatele experimentale infirmă această afirmație, ceea ce ne conduce la ideea că în procesele de polimerizare trebuie considerați toți factorii care influențează cinetica unui proces de polimerizare (concentrație inițiator, tip de inițiator, temperatura procesului etc.) și nu numai structura chimică.

Prin metoda Barrett s-au obținut următoarele rezultate pentru energia de activare:

Tabelul III.1.2.17 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Barrett pentru polimerizarea DDMA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Energia de activare (kJ/mol)	Energia medie (kJ/mol)
2,5	113,42	93,73
5,0	104,06	
10,0	76,44	
15,0	81,01	

Se observă o bună corespondență între valorile obținute prin metodele Kissinger și Ozawa și cea medie obținută prin metoda Barrett. Această constatare ne conduce la ideea că ecuația de viteză a polimerizării sistemului studiat ar putea fi una de tipul:  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ .

În vederea verificării acestei ipoteze s-a aplicat și metoda Borchardt – Daniel la care au fost utilizate valorile experimentale cuprinse în intervalul de conversie 10 – 80%, deoarece și pentru metoda Barrett s-a observat o foarte bună corelare a rezultatelor în același domeniu de conversie. Pentru energia de activare, factorul preexponențial și ordinul de reacție s-au obținut valorile prezentate în tabelul III.1.2.18.

Tabelul III.1.2.18 Valorile parametrilor cinetici determinați prin metoda Borchardt – Daniel pentru polimerizarea DDMA cu 3%POB

Viteza de încălzire (k/min)	Energie de activare (kJ/mol)	n	Ln A	R <sup>2</sup>
2,5	82,43	0,5615	21,160	0,9995
5,0	77,43	0,9945	19,640	0,9192
10,0	102,57	1,4870	27,605	0,9929
15,0	110,73	1,6177	30,031	0,9843

Se poate remarca o distribuție foarte mare a valorilor obținute pentru vitezele de încălzire folosite. De asemenea valorile energiei de activare sunt foarte diferite comparativ cu cele calculate prin metoda Barrett.

În concluzie se poate considera ca ecuația de viteză presupusă nu este caracteristică procesului de polimerizare studiat.

Pentru metoda KAS valorile calculate pentru energia de activare sunt prezentate în tabelul III.1.2.19:

Tabelul III.1.2.19 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea DDMA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	80,03	75,60	74,13	70,75	67,36	64,98	61,32	<b>70,59</b>

Se poate remarca faptul că numai pentru conversia de 20% valoarea energiei de activare este apropiată ca valoare de cea determinată prin metoda Kissinger, celelalte valori ale energiei de activare scad cu creșterea conversiei.

Dreptele caracteristice algoritmului KAS sunt prezentate în figura III.1.2.17

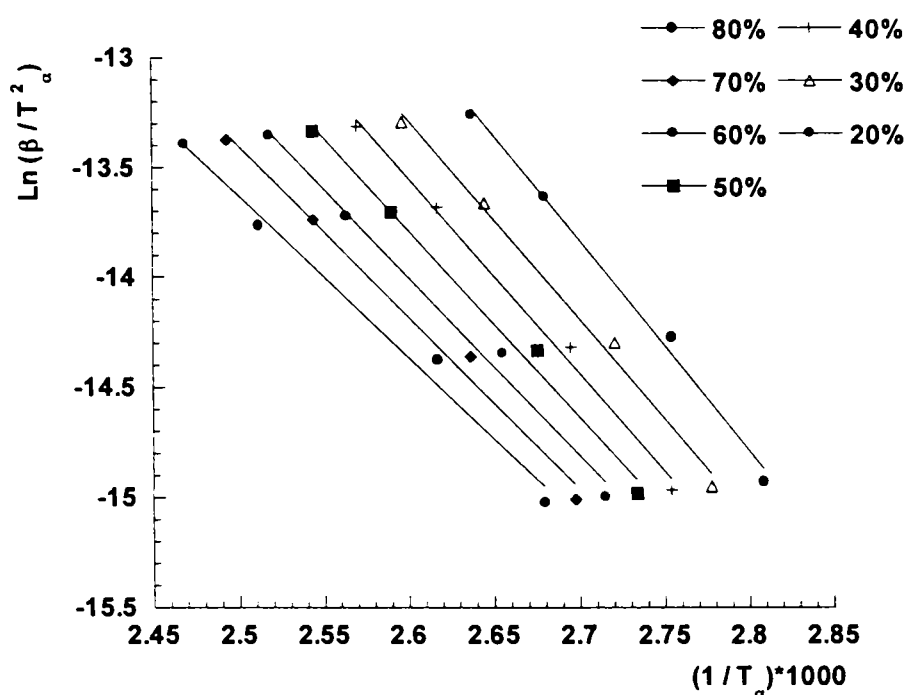


Figura III.1.2.17 Dreptele obținute prin metoda KAS pentru polimerizarea termică a DDMA cu 3% POB

Metoda izoconversională Li - Tang a condus la obținerea rezultatelor redată în tabelul III.1.2.20

Tabelul III.1.2.20 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li – Tang pentru polimerizarea DDMA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	65,95	65,26	64,24	63,19	61,66	59,72	56,83	<b>62,40</b>

Distribuția valorilor este relativ mare, dar eroarea calculată între valoarea maximă și cea minimă a energiei de activare calculate prin această metodă este de 7,4%, ceea ce permite calcularea unei valori medii pe întreg domeniul de conversie analizat.

Pentru verificarea ecuației de viteză Sestak – Berggren s-a aplicat algoritmul Malek, care a condus pentru energia de activare la valorile prezentate în tabelul III.1.2.21

Tabelul III.1.2.21 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea DDMA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>64,45</u>	<u>62,61</u>	<u>60,47</u>	<u>57,23</u>	<u>51,91</u>	45,15	34,23	<b>59,33</b>

Și pentru valorile obținute prin această metodă există o variație a energiei de activare cu conversia. Variația energiei de activare cu conversia pentru cele trei metode studiate este prezentată în figura III.1.2.18

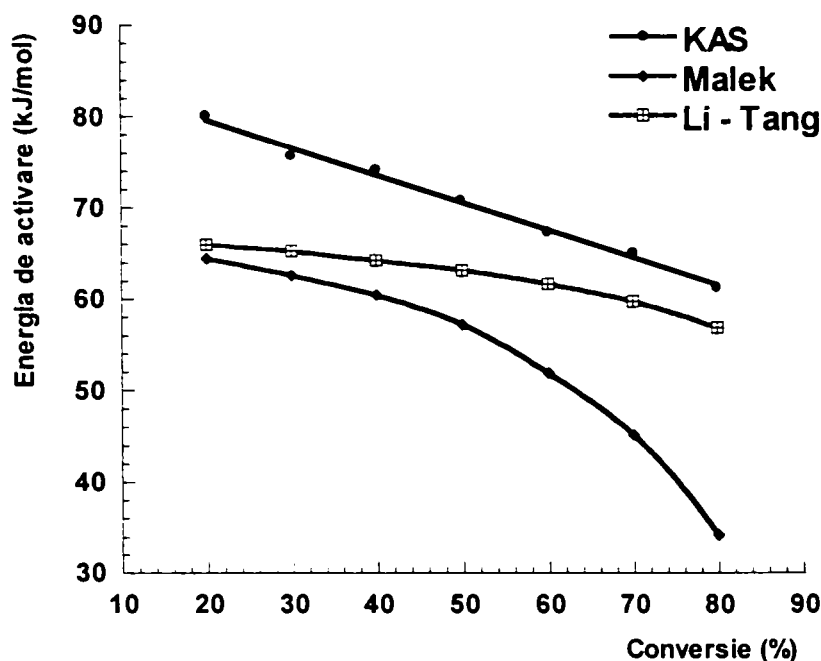


Figura III.1.2.18 Variația energiei de activare în funcție de conversie pentru metodele izoconversionale aplicate în studiul polimerizării DDMA cu 3% POB

În vederea calculării coeficienților ( $m$  și  $n$ ) ai ecuației de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  au fost utilizate pentru calculul valorii medii a energiei de activare valorile din domeniul de conversie 20 - 60% pentru care eroarea este de maxim 10%.

Valorile experimentale calculate sunt ilustrate în tabelul III.1.2.22

Tabelul III.1.2.22 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea DDMA 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	$m$	$n$	$\ln A$
2,5	0,2416	0,7000	0,1750	0,5495	13,680
5,0	0,2000	0,6820	0,1373	0,5495	13,849
10,0	0,1757	0,5824	0,2396	1,1250	13,974
15,0	0,2271	0,5816	0,3640	1,2390	14,251

Se poate remarca o diferență semnificativă între valorile parametrilor cinetici pentru vitezele de încălzire mici (2,5; 5,0 K/min) și cele mai ridicate (10,0; 15,0 K/min). Pentru a verifica modelul cinetic propus au fost calculate teoretic curbele vitezei de reacție pentru o viteză de încălzire mai redusă și una mai ridicată.

Curbele obținute sunt prezentate în figura III.1.2.19:

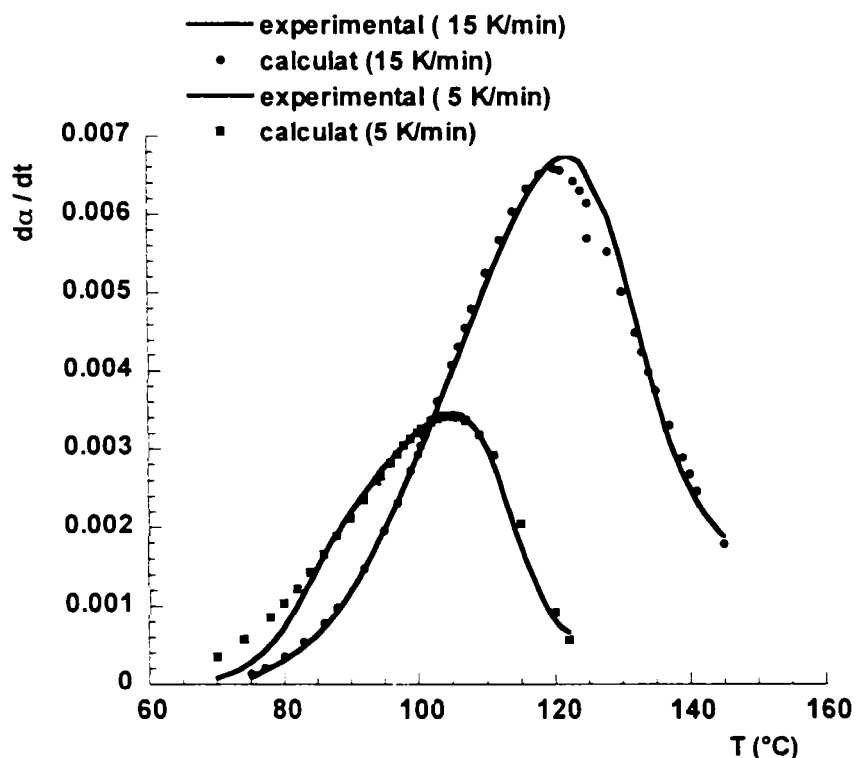


Figura III.1.2.19 Curbele experimentale și respectiv calculate pentru polymerizarea DDMA cu 3% POB la diferite viteze de încălzire

Se poate remarca o concordanță bună între valorile experimentale și cele calculate. Astfel în domeniul de conversie 10 – 80% pentru curba de la viteza de încălzire cu 5K/min valorile sunt foarte apropiate, corelarea fiind foarte bună. Diferență care apare la conversiile mai mici se datorează vitezei mici de încălzire și a efectului termic scăzut al reacției de polymerizare.

În ceea ce privește reacția de polymerizare urmărită la viteza de încălzire de 15K/min, se poate remarca o ușoară diferență între valorile experimentale și cele teoretice în regiunea maximului picului termogramei. Pentru domeniul de conversie din afara acestei regiuni corelarea este foarte buna, valorile experimentale și cele calculate sunt aproape identice.

III.1.2.3.B. Studiul polimerizării inițiate termic a dodecil metacrilatului (DDMA) cu 1% inițiator (POB)

Pentru polimerizarea termică a DDMA inițiată de peroxidul de benzoil la o concentrație de 1% (masă) au fost considerat curbele DSC la vitezele de încălzire de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 K/min.

Calcularea energiei de activare cu ajutorul metodelor Kissinger și Ozawa a condus la obținerea valorilor prezentate în tabelul III.1.2.23

Tabelul III.1.2.23 Valorile energiei de activare pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB determinate prin metodele Kissinger și Ozawa

Metoda	Energia de activare (kJ/mol)
Kissinger	89,63
Ozawa	91,36

Se poate observa că valorile energiei de activare sunt mai mari decât pentru cele calculate în cazul polimerizării DDMA cu 3%POB.

Prin metoda Barrett, valoarea medie a energiei de activare este apropiată de cea determinată prin metodele anterioare, dar ușor mai ridicată. De asemenea se poate constata din tabelul III.1.2.24, că energia de activare scade odată cu creșterea vitezei de încălzire.

Tabelul III.1.2.24 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Barrett pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Energia de activare (kJ/mol)	Valoarea medie (kJ/mol)
2,5	113,21	99,34
5,0	108,36	
7,5	94,42	
10,0	91,22	
15,0	89,53	

La procesele studiate la vitezele de încălzire de 10 și respectiv 15 K/min, energia de activare este egală cu cea determinată prin metodele anterioare, ceea ce impune verificarea modelului cinetic de ordinul n.

În figura III.1.2.20 este prezentată curba Barrett obținută din valorile curbei DSC pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB la viteza de încălzire de 15 K/min.

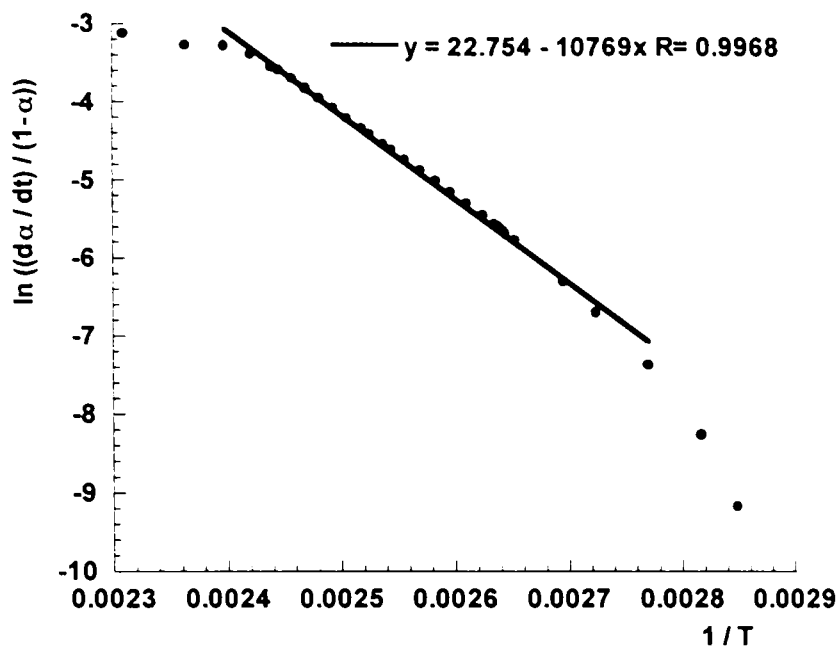


Figura III.1.2.20 Dreapta Barrett pentru determinarea energiei de activare a polimerizării DDMA cu 1% POB la viteza de încălzire cu 15 K/min

Se poate constata din figura respectivă o bună corelare a valorilor, pentru un interval de temperatură ce corespunde conversiilor între 5 și 90%. Pentru conversii mici viteza este foarte mică, iar pentru conversii mai mari de 90%, reacțiile de terminare a procesului de polimerizare sunt foarte greu de descris printr-un model cinetic.

Cu valoarea energiei de activare și a factorului preexponențial calculat din dreapta prezentată s-a calculat viteza reacției de polimerizare pentru sistemul studiat, iar valorile obținute au fost reprezentate comparativ cu valorile experimentale în figura III.1.2.21.

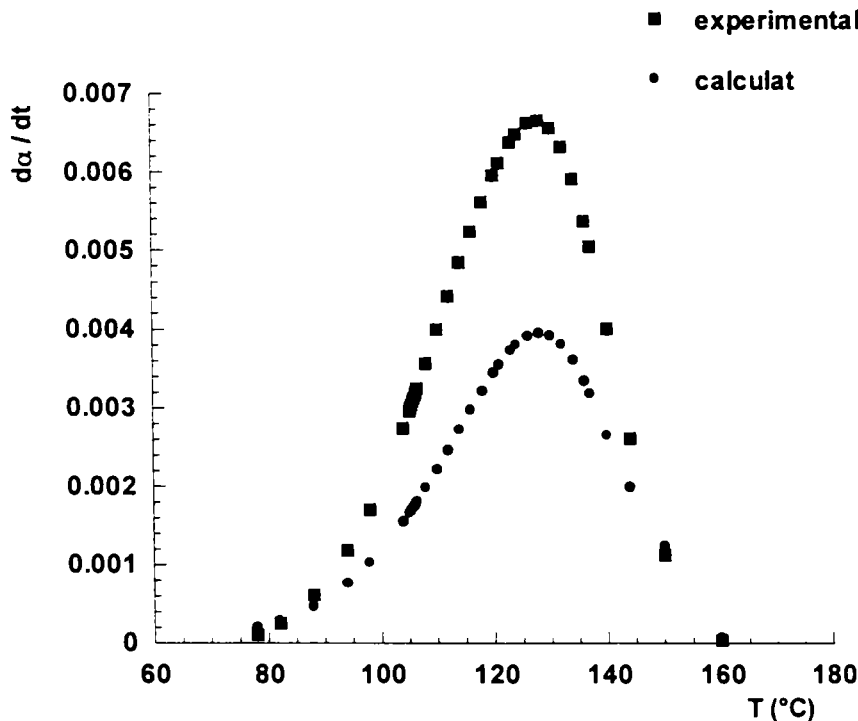


Figura III.1.2.21 Viteza de polimerizare experimentală și calculată prin metoda Barrett pentru polimerizarea DDMA cu 1% POB la viteza de încălzire de 15 K/min



Se poate constata o diferență semnificativă între cele două curbe ale vitezei de polimerizare ceea ce dovedește faptul că pentru sistemul studiat ecuația cinetică de ordinul n nu descrie sistemul studiat.

Deoarece metoda Barrett nu a condus la rezultate care să confirme aplicarea modelului cinetic de ordinul n, nu s-a aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece și această metodă se bazează pe ecuația  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ .

Prin metodele izoconversionale s-au obținut valorile energiei de activare prezentate în tabelele III.1.2.25; III.1.2.26 și III.1.2.27.

Tabelul III.1.2.25 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	105,66	98,25	95,47	91,45	88,33	82,89	81,99	<b>92,00</b>

S-au obținut valori foarte apropiate de cele determinate prin metodele anterioare și puțin mai mari decât cele obținute prin aceeași metodă pentru polimerizarea DDMA cu 3% POB.

Tabelul III.1.2.26 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li – Tang pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	98,92	94,38	91,33	88,76	86,58	83,77	80,52	<b>89,18</b>

Se remarcă obținerea unei valori medii a energiei de activare identică cu cea obținută prin metoda Kissinger și Ozawa și foarte apropiată de cea obținută prin metoda KAS. Eroarea între valorile maxime și minime ale energiei de activare calculate prin această metodă este de 10,2 %, ceea ce indică o distribuție bună a valorilor pentru intervalul de conversie ales.

Prin metoda Malek au fost obținute următoarele valori ale energiei de activare:

Tabelul III.1.2.27 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>83,41</u>	<u>78,82</u>	<u>77,08</u>	<u>75,65</u>	<u>72,63</u>	67,88	67,07	<b>77,51</b>

Pentru calculul valorii medii au fost eliminate valorile de la 70 și 80% deoarece eroarea față de celelalte valori este mai mare de 10%.

Calculule efectuate pentru valorile experimentale obținute din curbele DSC permit determinarea coeficienților m și n ai modelului cinetic Sestak – Berrgren. Coeficienții m și n

ai ecuației de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  se determină cu ajutorul funcțiilor  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  ale căror relații de calcul au fost prezentate anterior. În figura III.1.25 sunt prezentate ca exemplu funcțiile respective pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB la viteza de încălzire de 15 K/min.

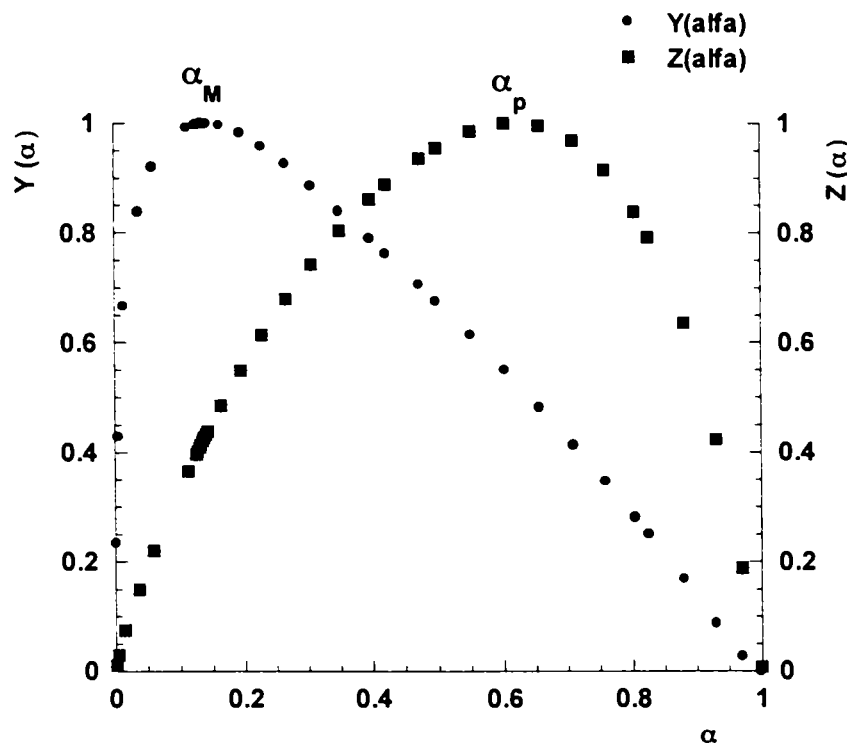


Figura III.1.2.22 Funcțiile  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  pentru determinarea coeficienților cinetici ai polimerizării DDMA cu 1% POB la viteza de încălzire de 15 K/min

Parametrii cinetici pentru reacția de polimerizare a DDMA cu 1% POB sunt prezentați în tabelul III.1.2.28

Tabelul III.1.2.28 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea DDMA cu 1%POB

Viteza de încălzire	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,1728	0,6178	0,2175	1,0510	19,202
5,0	0,1640	0,6172	0,2087	1,0633	19,281
7,5	0,1642	0,5964	0,2137	1,0051	19,303
10,0	0,1520	0,6081	0,1868	1,0380	19,250
15,0	0,1346	0,6028	0,1730	1,1130	19,353

Din tabelul prezentat se poate observa că valorile pentru exponentul cinetic n sunt apropiate de 1, ceea ce explică valorile obținute pentru energia de activare calculate prin metoda Barrett. Totuși necorelarea rezultatelor experimentale cu cele teoretice indică faptul că în reacția de polimerizare a sistemului studiat exponentul cinetic m are o influență semnificativă în descrierea vitezei de reacție.

Curbele teoretice și experimentale pentru polimerizarea DDMA cu 1% POB pentru vitezele de încălzire de 7,5 K/min și 15 K/min sunt prezentate în figura III.1.2.23.

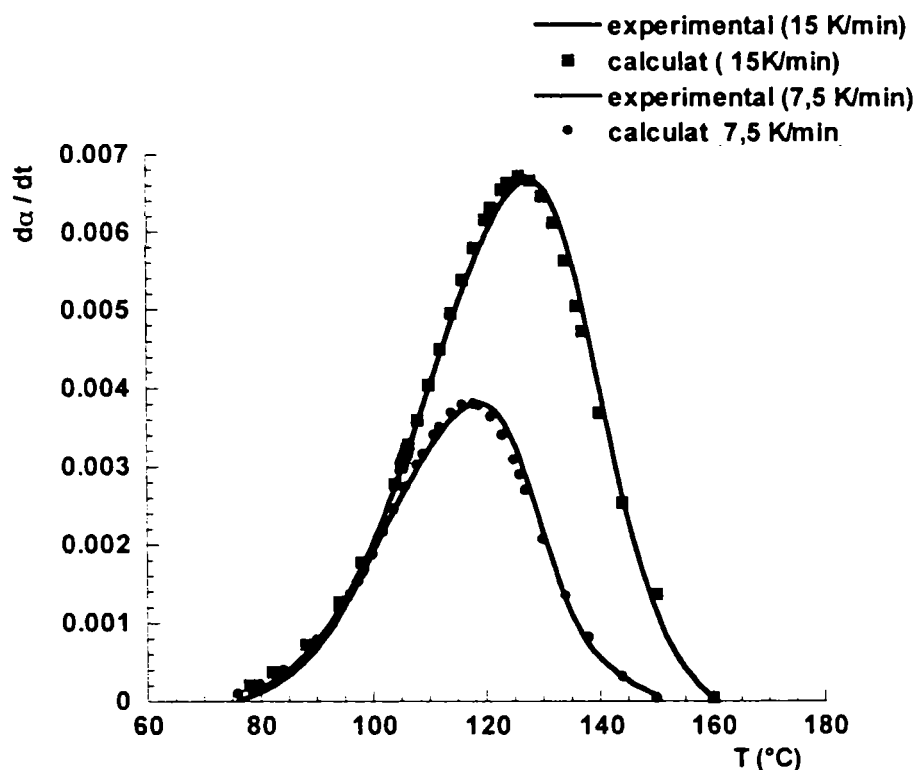


Figura III.1.2.23 Curbele experimentale și calculate pentru viteza de reacție a polimerizării DDMA cu 1% POB la vitezele de încălzire de 7,5 K/min și 15 K/min.

Se remarcă o corelare foarte bună a valorilor calculate cu cele experimentale pe întreg domeniul de temperatură, ceea ce confirmă aplicarea modelului cinetic pentru sistemul studiat.

Comparând rezultatele obținute pentru polimerizarea DDA și DDMA la cele două concentrații de inițiator se pot emite următoarele concluzii:

- pentru polimerizarea DDA s-au obținut valori ale energiei de activare mai mari decât pentru polimerizarea DDMA, ceea ce indică o dependență a energiei de activare de mai mulți factori nu doar de reactivitatea grupării acrilice;
- concentrația inițiatorului are o influență semnificativă asupra energiei de activare a procesului de polimerizare pentru ambii monomeri studiați;
- în cazul polimerizării DDMA cu 1% POB, prin toate metodele studiate s-au obținut valori apropiate ale energiei de activare;
- modelul cinetic de ordinul  $n$  nu descrie polimerizarea sistemelor studiate, deși în cazul polimerizării DDMA cu 1% POB, valoarea energiei de activare este apropiată de cea calculată prin celelalte metode;
- aplicarea algoritmului Malek pentru polimerizarea DDMA cu 3 și respectiv 1% a permis determinarea exponenților cinetici  $m$  și  $n$  ai funcției de viteză (Sestak –

Berggren), a cărei aplicare a condus la o corelare foarte bună a vitezei de reacție experimentale cu cea calculată;

➤ valoarea exponenților  $m$  și  $n$  depinde semnificativ de viteza de încălzire în cazul polimerizării DDMA cu 3% POB, pentru viteze mici de încălzire valorile fiind de două ori mai mici decât cele obținute pentru viteze de încălzire mai ridicate;

➤ în cazul polimerizării DDMA cu 1% exponenții cinetici  $m$  și  $n$  nu sunt influențați de viteza de încălzire, valorile calculate fiind apropiate de 1, ceea ce explică rezultatele obținute prin aplicarea metodei Barrett;

➤ în cazul polimerizării DDA, funcția de viteză depinde de conversia monomerului, corelarea nu este foarte bună pe întreg domeniul de conversie studiat;

➤ pentru polimerizarea DDMA cu 1% funcția de viteză este aplicabilă pe întreg domeniul de conversie;

### III.1.2.4 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-etil-hexil-acrilatului (EHA)

A fost analizată polimerizarea termică a 2-etil-hexil-acrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.1.2.4.A. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil-acrilatului cu 3% inițiator (POB)

Determinările pentru concentrația de 3% POB s-au efectuat la vitezele de încălzire de 2,5; 10,0 și 15 K/min.

Prin metodele Kissinger și Ozawa energia de activare determinată are valorile redată în tabelul III.1.2.29:

Tabelul III.1.2.29 Valorile energiei de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea EHA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	73,1	73,63	75,65
10,0	87,0		
15,0	90,4		

Se observă obținerea unor valori ale energiei de activare mai mici decât pentru polimerizarea monomerilor prezentați anterior.

Pentru metoda Barrett rezultatele sunt prezentate în tabelul III.1.2.30:

Tabelul III.1.2.30 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Barrett pentru polimerizarea EHA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Energia de activare (kJ/mol)	Valoarea medie (kJ/mol)
2,5	140,82	120,91
10,0	116,64	
15,0	105,27	

O particularitate a calculelor efectuate o constituie faptul că panta pentru determinarea energiei de activare a fost stabilită pentru un intervalul de conversie 10-90% pentru care dreapta este liniară, după cum se poate observa din figura III.1.2.24 în care s-a reprezentat metoda Barrett pentru polimerizarea EHA la viteza de 15 K/min.

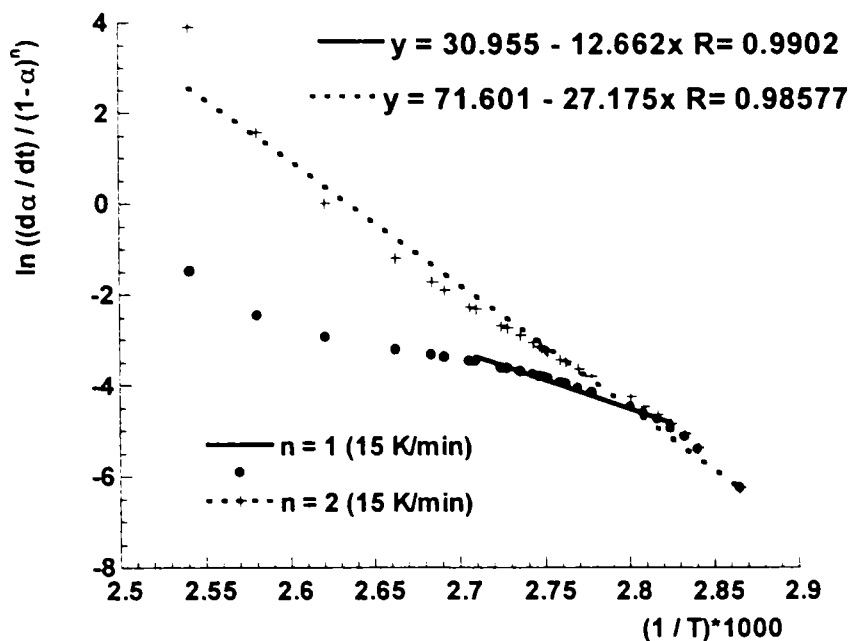


Figura III.1.2.24 Dreapta Barrett pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea EHA cu 3% POB la viteza de încălzire de 15 K/min

Atât pentru  $n = 1$  cât și pentru  $n = 2$  energia de activare este foarte mare și deci în neconcordanță cu cea calculată prin metodele anterioare, deci se poate considera că ecuația de viteză  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$  nu descrie procesul de polimerizare a EHA cu 3%POB.

Pe baza acestor considerații nu s-au mai efectuat calculele pentru metoda Borchard – Daniel care presupune aceeași funcție de viteză.

Prin metoda KAS rezultatele obținute sunt cele prezentate în tabelul III.1.2.31:

Tabelul III.1.2.31 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea EHA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	95,57	97,28	96,62	95,28	90,98	87,33	83,36	<b>92,34</b>

Valorile obținute sunt mai mari decât cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa și descresc odată cu creșterea conversiei. Distribuția valorilor nu este foarte mare, eroarea între valoarea maximă și cea minimă a energiei de activare este 7,7 %.

Prin aplicarea metodei Li – Tang, pentru energia de activare s-au obținut valorile redate în tabelul III.1.2.32:

Tabelul III.1.2.32 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li – Tang pentru polimerizarea EHA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	98,48	97,67	96,72	95,64	94,15	92,21	90,08	<b>94,99</b>

Valorile calculate sunt mai mari decât cele determinate prin metodele anterioare, dar apropiate de cele calculate prin metoda KAS. Pentru aceste valori eroarea calculată pentru

valorile extreme ale energiei de activare este de 4,4 %, ceea ce indică o bună aplicare a metodei.

Prin aplicarea metodei Malek au fost obținute pentru energia de activare valorile prezentate în tabelul III.1.2.33:

Tabelul III.1.2.33 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea EHA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>100,64</u>	<u>97,11</u>	<u>93,52</u>	<u>89,69</u>	<u>82,81</u>	75,61	68,71	<b>92,76</b>

Distribuția valorilor energiei de activare este mai largă, dar pentru intervalul de conversie 20 – 60% pentru care eroarea este mai mică de 10%, valoarea medie calculată este foarte apropiată de cele calculate prin celelalte metode izoconversionale.

Parametrii cinetici ai ecuației de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  au fost determinați pentru fiecare viteză de încălzire și sunt prezentați în tabelul III.1.2.34

Tabelul III.1.2.34 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru EHA cu 3%POB

Viteza de încălzire	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,2362	0,5234	0,3756	1,2148	27,273
10,0	0,2262	0,5200	0,5339	1,8266	27,736
15,0	0,1823	0,4689	0,2863	1,2839	27,247

Se obțin valori care confirmă neconcordanța modelului cinetic de ordinul n pentru descrierea procesului de polimerizare termică a EHA în prezența a 3%POB. Se observă de asemenea că valorile lui n și ale lui m nu sunt apropiate, existând diferențe între acestea.

Pentru evaluarea modelului cinetic s-a calculat viteza de reacție pentru fiecare viteză de încălzire, reprezentându-se grafic comparativ cu viteza de reacție determinată experimental.

Această reprezentare este ilustrată în figura III.1.2.25

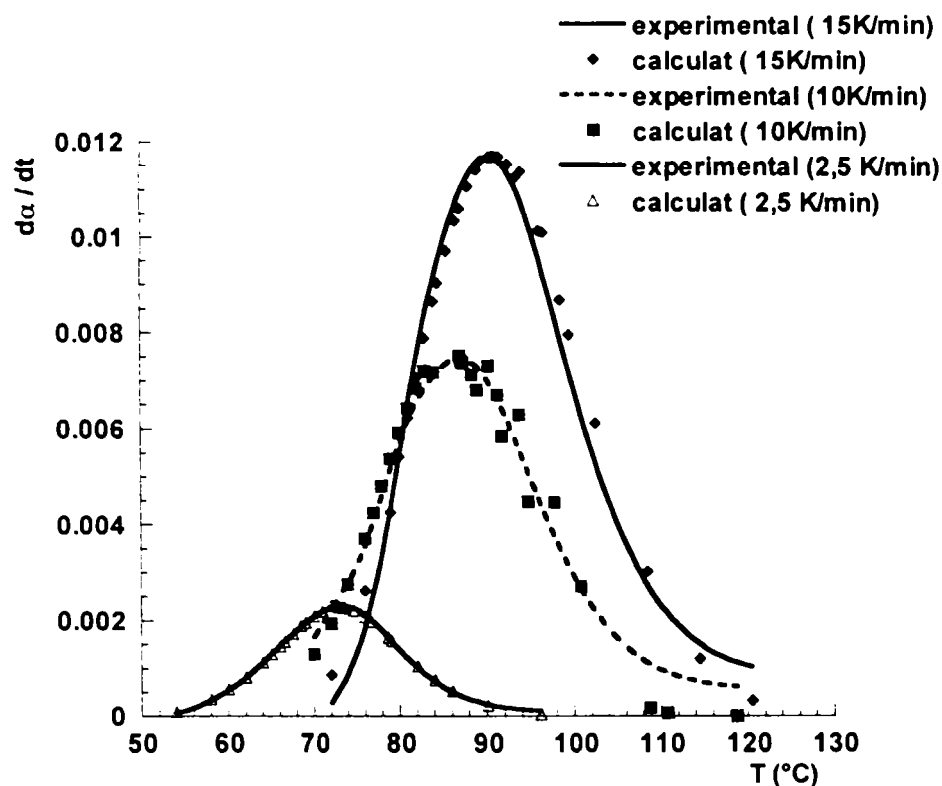


Figura III.1.2.25 Curbele experimentale și calculate pentru viteza de reacție a polimerizării EHA cu 3% POB la vitezele de încălzire de 2,5; 10 și 15 K/min

Se poate remarca o corelare foarte bună a valorilor teoretice (calculate) cu cele experimentale pentru toate vitezele de încălzire utilizate. Această constatare confirmă ideea că procesul de polimerizare a EHA cu 3% POB decurge printr-un proces al cărei ecuație de viteză este descris de ecuația Sestak – Berggren.

Pentru viteza de încălzire de 10 K/min, se constată o variație a valorilor calculate, ceea ce probabil este datorată valorilor diferite ale coeficienților cinetici rezultați prin aplicarea metodei Malek.

#### III.1.2.4.B. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil acrilatului (EHA) cu 1% inițiator (POB)

Pentru calculele efectuate pentru studiul polimerizării 2-etil-hexil acrilatului inițiat cu 1% POB, s-au luat în considerare termogramele obținute pentru vitezele de încălzire de 2,5; 5,0; 15,0 K/min.

Prin metodele Kissinger și Ozawa s-au obținut valorile din tabelul III.1.2.35 pentru energia de activare:



Tabelul III.1.2.35 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea termică a EHA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2.5	88,3	114,81	115,03
5,0	93,6		
15.0	104,9		

Se constată o diferență foarte mare între valorile obținute pentru concentrația de 3%POB și cele cu 1%POB, în cazul al doilea valorile pentru energia de activare sunt mai mari cu 50%.

Prin metoda Barrett, rezultatele obținute sunt foarte diferite, valorile pentru energia de activare sunt foarte mari, ca urmare nu pot fi luate în considerare, după cum se poate remarca din figura III.1.2.26

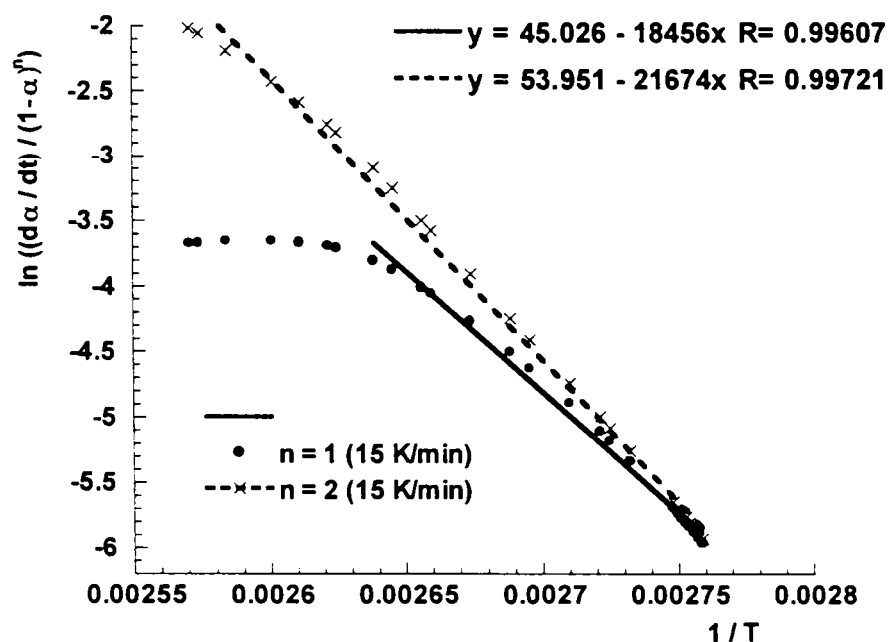


Figura III.1.2.26 Dreptele Barrett pentru polimerizarea EHA cu 1% POB la viteza de încălzire de 15 K/min

Se poate remarca faptul că pentru  $n = 1$ , porțiunea de liniaritate a curbei se află în intervalul de conversie 4 – 70%, iar valoarea energiei de activare este de 153,44 kJ/mol, cu mult mai mare decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa. Pentru  $n = 2$  liniaritatea dreptei se manifestă pe întreg domeniul de conversie, dar valoarea energiei de activare este foarte mare comparativ cu cea calculată prin metodele anterioare.

Este deci evident că un model cinetic de ordinul  $n$  este exclus a descrie procesul respectiv de aceea nici metoda Borchard – Daniel n-a mai fost aplicată.

Metodele izoconversionale au condus la rezultatele prezentate în tabelele III.1.2.36 și

III.1.2.37:

Tabelul III.1.2.36 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea EHA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	146,26	131,16	120,13	109,92	102,21	93,38	83,31	<b>112,33</b>

Valorile obținute sunt mai mari decât cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa și descresc odată cu creșterea conversiei, dar pentru energia medie se obține o valoare apropiată de cea obținută prin metodele Kissinger și Ozawa. Dreptele rezultate prin aplicarea metodei KAS sunt prezentate în figura III.1.2.27

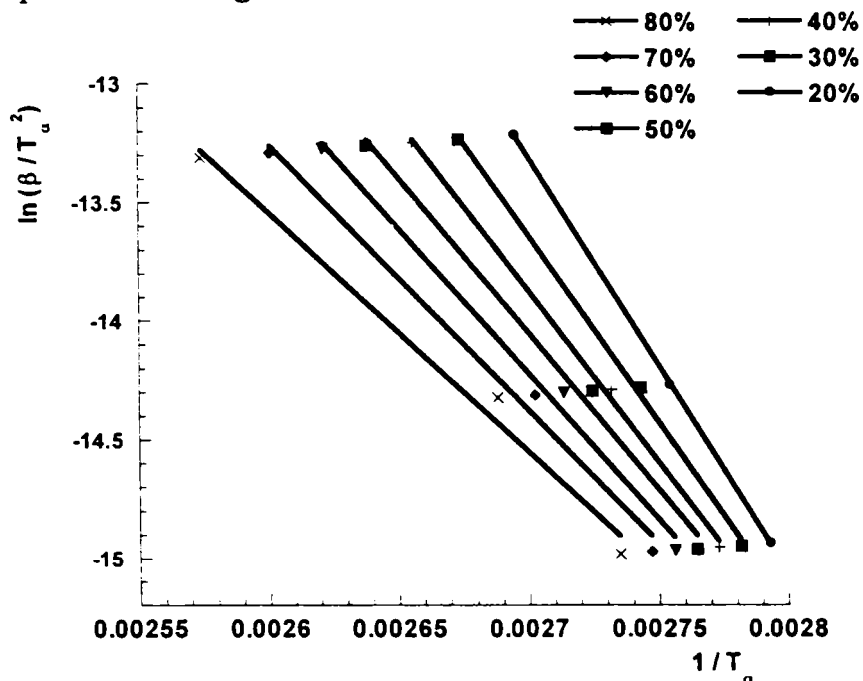


Figura III.1.2.27 Dreptele obținute prin metoda KAS pentru polimerizarea termică a EHA cu 3% POB

Tabelul III.1.2.37 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea EHA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	-	99,23	-	<u>67,62</u>	<u>66,08</u>	<u>62,76</u>	<u>67,20</u>	<b>65,91</b>

Surprinzător se constată pentru valori ale conversiei de 20 și 40 % imposibilitatea aplicării metodei prin obținerea unor valori ale integrale ce nu permit trasarea unor drepte. Rezultate apropiate se obțin doar de la valori al conversiei de 50%, dar în acest caz se obțin valori cu 50% mai mici decât cele calculate prin metodele anterioare.

Această constatare permite emiterea ipotezei că pentru sistemul studiat energia de activare depinde într-o mai mare măsură de conversia sistemului.

Prin aplicarea metodei Malek au fost obținute rezultatele din tabelul III.1.2.38:

Tabelul III.1.2.38 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea EHA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>68,64</u>	<u>58,55</u>	<u>52,73</u>	<u>47,26</u>	42,11	34,09	27,20	<b>56,79</b>

Valorile obținute sunt surprinzător mai mici decât cele determinate prin celelalte metode, și chiar mai mici decât cele pentru polimerizarea EHA cu 3%POB. Energia de activare calculată prin această metodă scade semnificativ cu creșterea conversiei. Pentru determinarea parametrilor cinetici se utilizează numai valorile între 20-50% pentru care eroarea este mai mică de 10%.

Parametrii cinetici care descriu teoretic funcția de viteză Sestak – Berggren sunt prezentați în tabelul III.1.2.39.

Tabelul III.1.2.39 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea EHA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,3992	0,5039	0,6793	1,0200	14,507
5,0	0,4157	0,5333	0,5935	0,8371	14,594
15,0	0,3001	0,5896	0,6390	1,4931	14,979

Ca și în cazul polimerizării EHA la o concentrație mai mare de inițiator, se constată o variație importantă a coeficienților cinetici m și n cu viteza de încălzire. Pentru factorul preexponențial această variație nu este la fel de mare.

Reprezentarea comparativă a vitezei de reacție calculată respectiv experimentală pentru polimerizarea EHA cu 1% la viteza de 15 K/min este prezentată în figura III.1.2.28

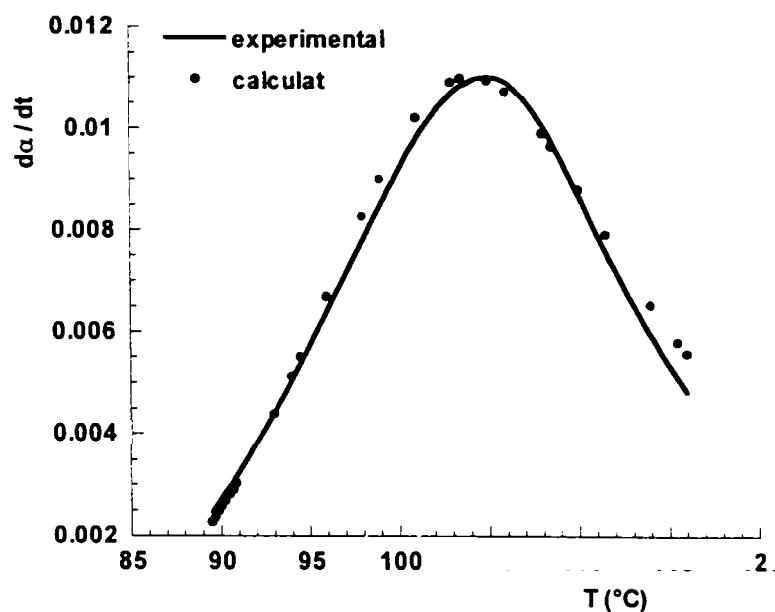


Figura III.1.2.28 Curbele experimentale și respectiv calculate pentru polimerizarea DDMA cu 3% POB la viteza de încălzire de 15 K/min

Analizând rezultatele obținute se pot emite următoarele concluzii:

➤ pentru polimerizarea termică a 2-etil-hexil acrilatului, se observă că pentru concentrația de 3% de inițiator energia de activare determinată prin metoda Kissinger și Ozawa este mai mică decât pentru concentrația de 1%.

➤ metoda Barrett nu este aplicabilă sistemelor studiate, rezultatele obținute pentru energia de activare sunt foarte diferite de cele calculate prin celelalte metode;

➤ alura curbelor pentru metoda Barrett nu este liniară pe întreg domeniul de conversie, se observă o liniaritate doar pentru domeniul de conversie de 10 – 80%, și pentru valori ale lui  $n = 2$ , dar în acest caz energia de activare este foarte ridicată;

➤ metodele KAS și Li – Tang au permis obținerea unor valori foarte apropiate pentru polimerizarea EHA cu 3% dar foarte diferite pentru procesul de polimerizare cu 1% POB;

➤ pentru ambele sisteme studiate reacția de polimerizare a EHA poate fi descrisă printr-o ecuație de viteză de tipul  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$

### III.1.2.5 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-etil-hexil-metacrilatului (EHMA)

A fost analizată polimerizarea termică a 2-etil-hexil-metacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.1.2.5.A Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil-metacrilatului cu 3% inițiator (POB)

Pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB au fost obținute prin metodele Kissinger și Ozawa valorile energiei de activare redată în tabelul III.1.2.40

Tabelul III.1.2.40 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2.5	102,6	82,69	84,76
5,0	108,7		
10,0	120,5		
15.0	126,7		

Reprezentarea grafică a dreptelor Kissinger și Ozawa sunt ilustrate în figura III.1.2.29

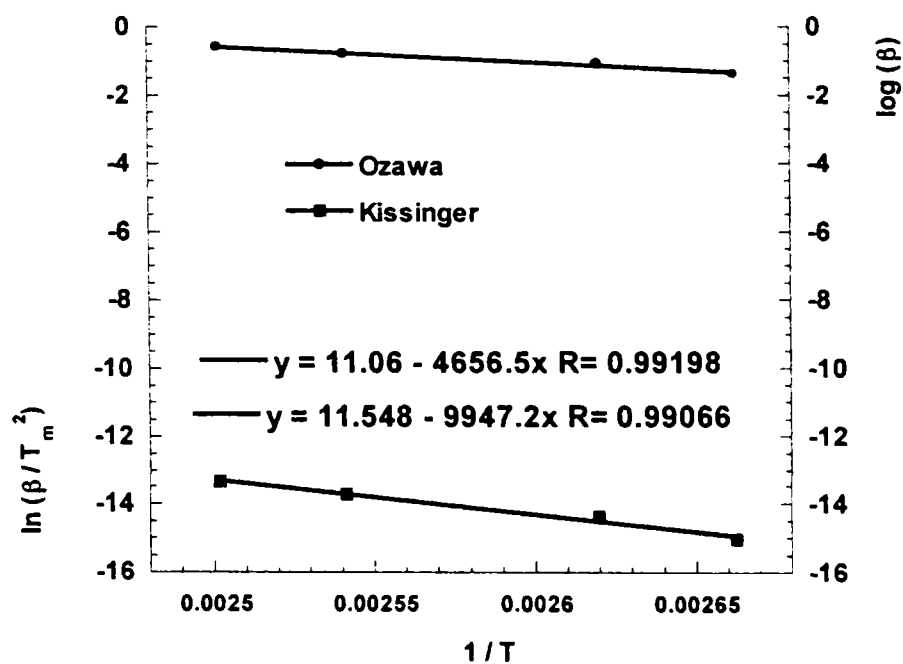


Figura III.1.2.29 Dreptele Kissinger și Ozawa pentru determinarea energiei de activare a polimerizării EHMA cu 3% POB

Se poate observa că temperaturile la care picul termogramei atinge maximum sunt mai ridicate decât în cazul monomerului acrilic studiat la aceeași concentrație de inițiator iar valorile energiei de activare sunt mai mari decât în cazul EHA.

Prin metoda Barrett valorile calculate pentru energia de activare sunt mai ridicate decât cele calculate prin metodele prezentate anterior. De exemplu pentru viteza de încălzire de 10,0 K/min, dreapta obținută este ilustrată în figura III.1.2.30.

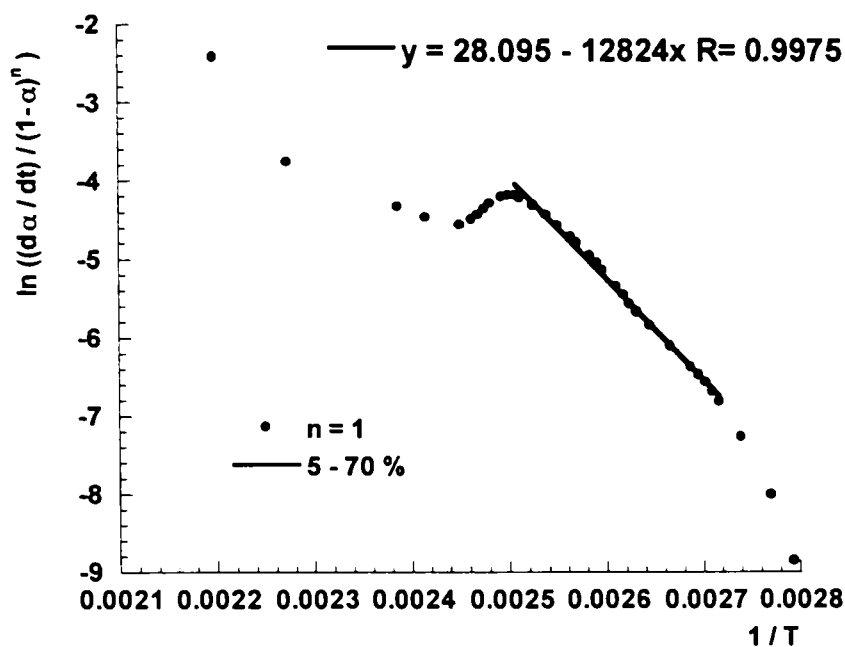


Figura III.1.2.30 Dreapta Barrett pentru polimerizarea EHMA cu 3% POB la viteza de încălzire de 10,0 K/min

Se poate observa că valorile calculate nu sunt dependente liniar pe întreg domeniul de conversie, și că o liniaritate care permite calculul energiei de activare este prezentă doar pentru domeniul 5 – 70%. Valoarea energiei de activare este de 106,61 kJ/mol, care este mult mai mare decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa.

În concluzie se poate considera că ecuația de viteză de ordinul n ( $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ) nu descrie procesul de polimerizare al EHMA cu 3% POB. Ca urmare în continuare nu s-a mai aplicat algoritmul Borchard – Daniel.

Metodele izoconversionale au condus la obținerea pentru energia de activare a valorilor prezentate în tabelele III.1.2.41 și III.1.2.42

Tabelul III.1.2.41 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	85,46	85,19	80,36	78,10	76,19	73,48	69,57	<b>78,33</b>

Tabelul III.1.2.42 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	79,27	80,03	79,42	78,76	77,90	76,36	73,69	<b>77,91</b>

Se poate constata pentru valorile calculate prin cele două metode izoconversionale că valoarea medie este apropiată de cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa. De asemenea este de notat faptul că energia de activare nu depinde foarte mult de conversie, de exemplu pentru metoda Li – Tang, eroarea între valorile extreme ale energiei de activare este de 4,1 %.

Prin aplicarea metodei Malek s-au obținut pentru energia de activare valorile din tabelul III.1.2.43:

Tabelul III.1.2.43 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>85,62</u>	<u>81,39</u>	<u>78,66</u>	<u>76,38</u>	<u>71,21</u>	65,72	73,43	<b>78,65</b>

Valoarea energiei de activare de la conversia de 80% nu poate fi luată în considerare datorită valorii necorespunzătoare a coeficientului de corelare ( $R = 0,8912$ ). Pentru conversia de 70% valoarea energiei de activare nu se încadrează în limita erorii de 10% calculată față de valoarea cea mai mare a energiei de activare.

Se poate remarca valoarea apropiată a energiei de activare calculată prin metodele prezentate.

Prin metoda Malek pentru verificarea ecuației Sestak – Berggren s-a obținut pentru viteza de încălzire de 5 K/min, reprezentarea funcției  $Y(\alpha)$  care permite calculul coeficientului  $\alpha_M$  din figura III.1.2.31

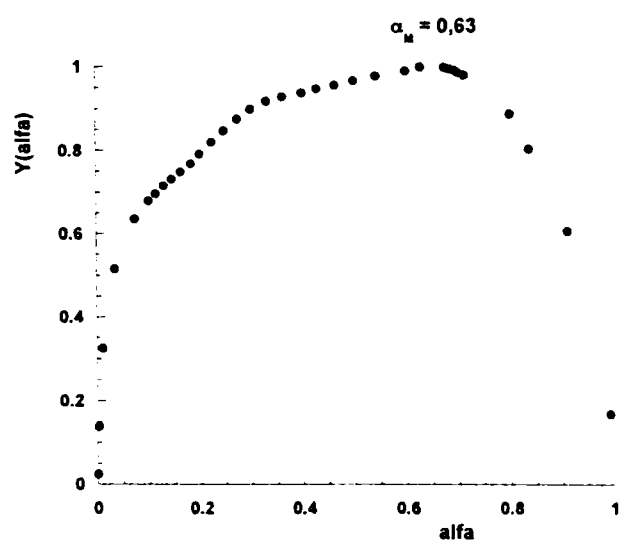


Figura III.1.2.31 Funcția  $Y(\alpha)$  pentru determinarea lui  $\alpha_M$  pentru polimerizarea EHMA cu 3% POB la viteza de încălzire de 5 K/min

Se poate observa că algoritmul Malek nu permite determinarea coeficienților  $m$  și  $n$  deoarece valoarea lui  $\alpha_M$  este mai mare decât cea de la maximumul picului ( $\alpha_p^\infty$ ). Se poate deci considera că pentru viteza de încălzire de 5 K/min polimerizarea EHMA în sistemul inițiat cu 3% POB viteza de reacție nu este descrisă printr-o funcție de viteză de tipul Sestak – Berggren.

Pentru vitezele mai mari de încălzire s-au obținut valori corespunzătoare ale coeficienților  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$  dar reprezentarea grafică pentru obținerea exponentului  $n$  nu este o dreaptă (figura III.1.2.32) deci ecuația de viteză Sestak – Berggren nu este aplicabilă nici în acest caz.

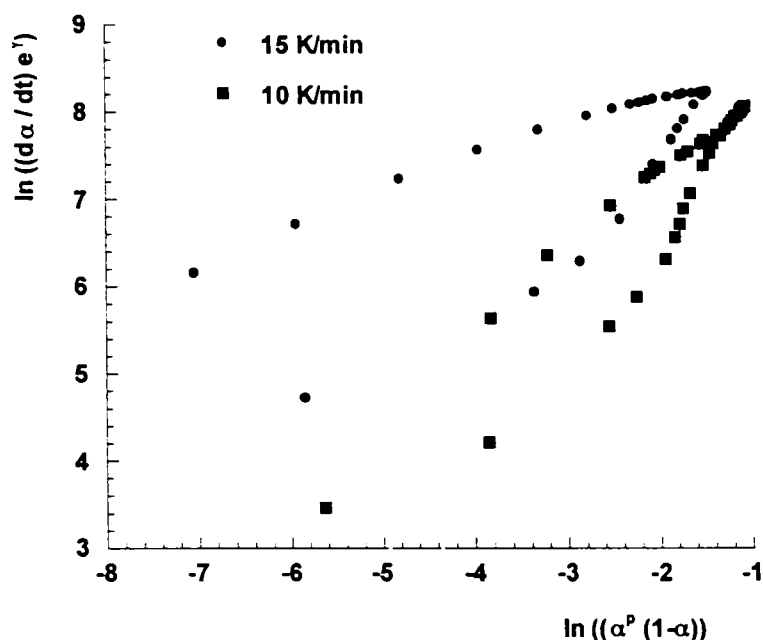


Figura III.1.2.32 Dreptele pentru obținerea exponentului cinetic  $n$  al ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB pentru vitezele de încălzire de 10,0 și 15,0 K/min

### III.1.2.5.B Studiul polimerizării inițiate termic a 2-etil-hexil-metacrilatului cu 1% inițiator (POB)

Pentru studiul polimerizării EHMA cu concentrația de 1% inițiator, s-au folosit termogramele înregistrate la vitezele de încălzire de 5,0; 7,5; 15,0 K/min.

Prin metodele Kissinger și Ozawa s-au obținut valorile energiei de activare prezentate în tabelul III.1.2.44:

Tabelul III.1.2.44 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea EHMA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximumul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
5,0	115,1	82,41	84,63
7,5	120,9		
15,0	131,2		



Valorile energiei de activare sunt identice cu cele calculate pentru polimerizarea EHMA la o concentrație de 3% POB.

Prin metoda Barrett curbele rezultate în urma aplicării algoritmului de calcul sunt prezentate în figura III.1.2.33

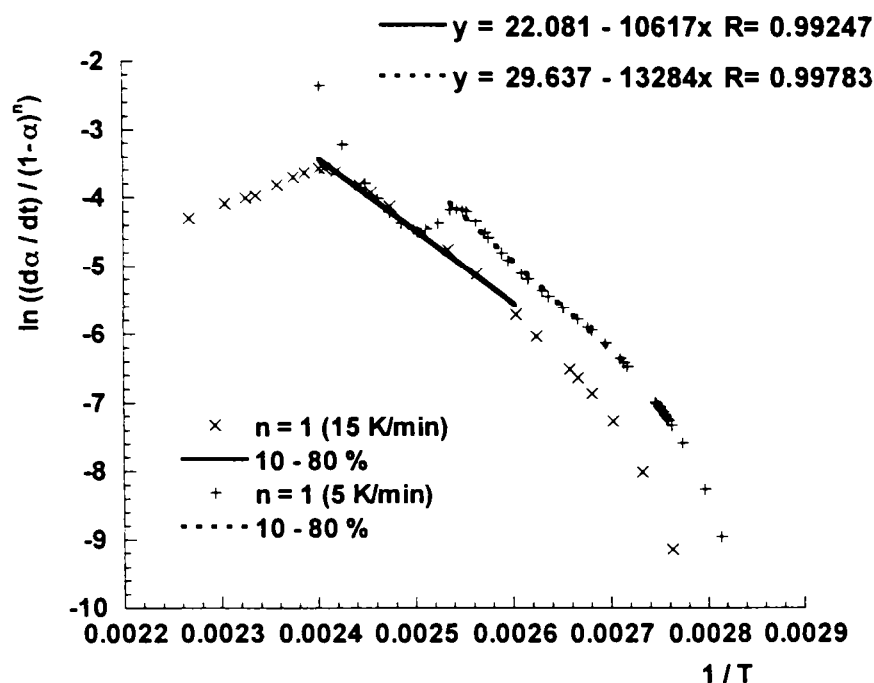


Figura III.1.2.33 Dreptele Barrett pentru calculul energiei de activare a reacției de polimerizare a EHMA cu 1% POB la vitezele de încălzire de 5,0 și 15,0 K/min

Se poate remarca o abatere de la liniaritate a curbelor obținute, doar pe intervalul de conversie de 10 – 80% panta dreptei de corelare putând permite calcul energiei de activare. Valorile determinate nu sunt foarte diferite de cele calculate prin metodele anterioare ceea ce a impus verificarea ecuației de viteză de ordinul n.

Valorile energiei de activare calculate pentru intervalul de liniaritate 10 – 80% sunt ilustrate în tabelul III.1.2.45

Tabelul III.1.2.45 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Barrett pentru polimerizarea EHMA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Energia de activare (kJ/mol)	Valoarea medie (kJ/mol)
5,0	110,44	102,58
7,5	108,73	
15,0	88,59	

S-a calculat astfel viteza de reacție pe baza energiilor de activare și al factorului preexponențial rezultat din drepte Barrett, iar viteza de reacție experimentală și determinată prin calcul au fost reprezentate comparativ în funcție de temperatură.

Reprezentarea acestor viteze este ilustrată în figura III.1.2.34 pentru viteza de încălzire de 15 K/min.

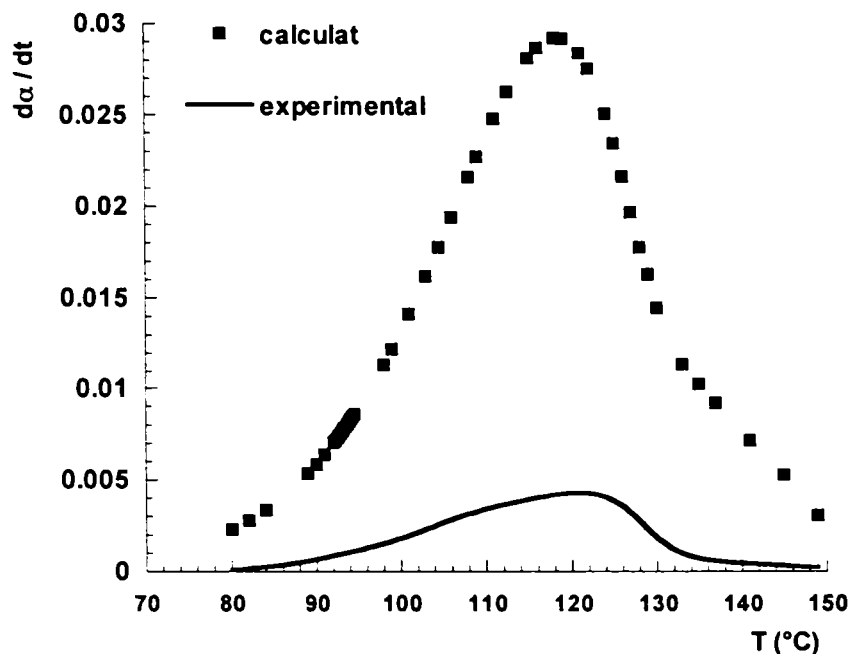


Figura III.1.2.34 Reprezentarea vitezei de reacție (experimentale și calculate teoretic pe baza ecuației de viteză de ordinul n pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB la viteza de încălzire de 15 K/min

Se poate constata necorelarea valorilor teoretice cu cele experimentale, deci modelul cinetic presupus nu este cel care descrie procesul de polimerizare al EHMA cu 1% POB. Ca urmare nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel pentru determinarea energiei de activare.

Metodele izoconversionale au condus la obținerea pentru energia de activare a valorilor prezentate în tabelele III.1.2.46 și III.1.2.47

Tabelul III.1.2.46 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea EHMA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	71,34	69,72	67,15	66,78	65,88	63,52	61,09	<b>66,49</b>

Valorile obținute sunt mult mai mici decât cele determinate prin metodele anterioare și scad odată cu creșterea conversiei. Eroarea între valorile extreme este de 7,7% ceea ce permite calcularea energiei medii de activare pe întreg domeniul de conversie.

Tabelul III.1.2.47 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea EHMA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	54,67	56,25	57,04	57,08	56,59	55,36	53,28	<b>55,75</b>

Se poate observa că valorile calculate prin această metodă sunt mult mai reduse decât cele calculate prin metodele precedente, iar variația energiei de activare cu conversia nu este constantă, pe ansamblu însă înregistrându-se o eroare de 3,3% între valoarea cea mai mare și valoarea cea mai mică a energiei de activare.

Pentru evaluarea modelului cinetic Sestak – Berggren s-a aplicat algoritmul Malek care a condus la obținerea valorilor din tabelul III.1.2.48 pentru energia de activare, iar dreptele care au permis calculul acestor valori sunt ilustrate în figura III.1.2.35

Tabelul III.1.2.48 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea EHMA cu 1%POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>58,13</u>	<u>60,04</u>	<u>58,35</u>	<u>56,28</u>	<u>51,84</u>	44,30	36,52	<b>56,92</b>

După cum se poate constata energiile de activare variază cu conversia, mai important pentru conversii mai ridicate. Pentru calculul valorii medii au fost utilizate valorile pentru energia de activare din domeniul de conversie de 20 – 60%.

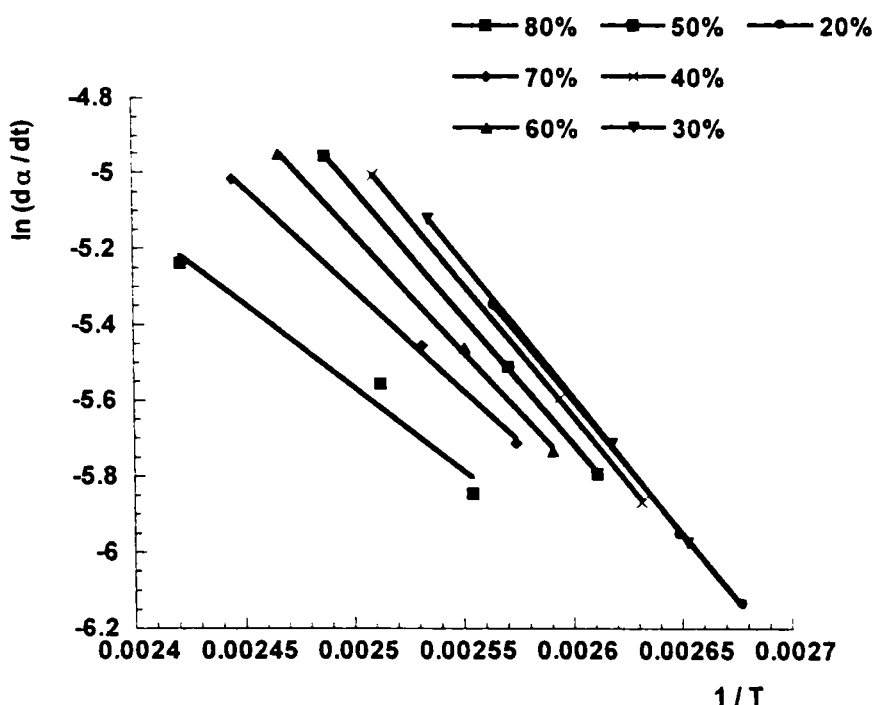


Figura III.1.2.35 Dreptele Malek pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB

Din reprezentarea grafică se poate constata variația pantei dreptelor Malek pentru diferitele valori ale conversiei.

Pentru determinarea exponenților cinetici ai ecuației Sestak – Berggren s-au determinat coeficienții  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  pentru fiecare viteză de încălzire. Pentru valorile  $m$  și  $n$  dreptele obținute nu permit o corelare liniară după cum se poate constata din figura III.1.2.36 unde pentru viteza de 15 K/min s-a obținut cea mai bună corelare a valorilor.

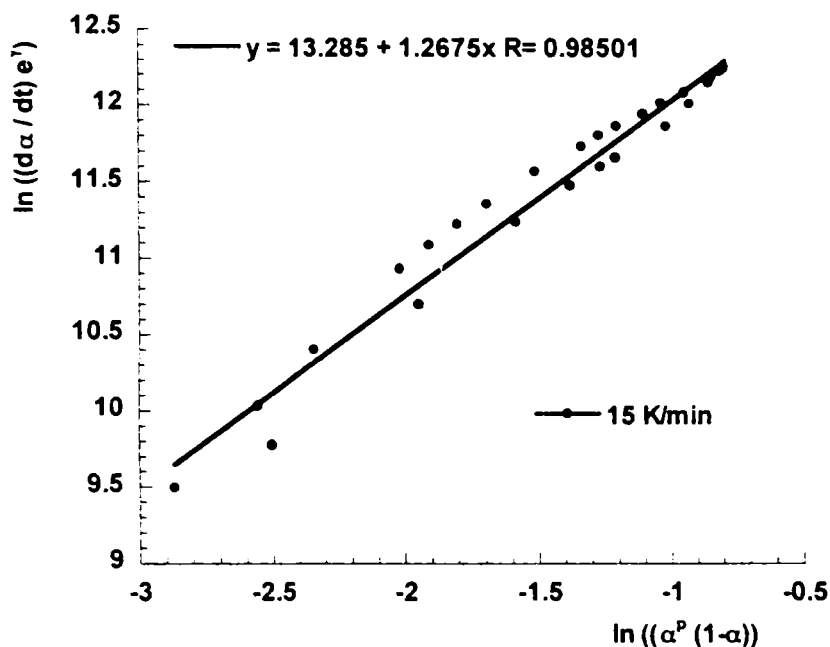


Figura III.1.2.36 Obținerea exponentului  $n$  pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB la viteza de încălzire de 15 K/min

În tabelul III.1.2.49 sunt redate valorile parametrilor cinetici ai ecuației Sestak - Berggren calculați pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB

Tabelul III.1.2.49 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	$m$	$n$	Ln A
5,0	0,2000	0,7000	-	-	-
7,5	0,2797	0,6078	0,3932	1,0127	13,065
15,0	0,2664	0,6000	0,4603	1,2675	13,285

Analizând valorile obținute se poate observa că pentru viteza de încălzire de 5,0 K/min valoarea lui  $\alpha_p$  este mai mare decât 0,632, ceea ce nu permite calculul exponenților  $m$  și  $n$  ai ecuației Sestak – Berggren. Pentru celelalte viteze de încălzire cu valorile obținute s-au calculat vitezele teoretice de reacție, iar reprezentarea grafică a acestora comparativ cu vitezele experimentale este prezentată în figura III.1.2.37

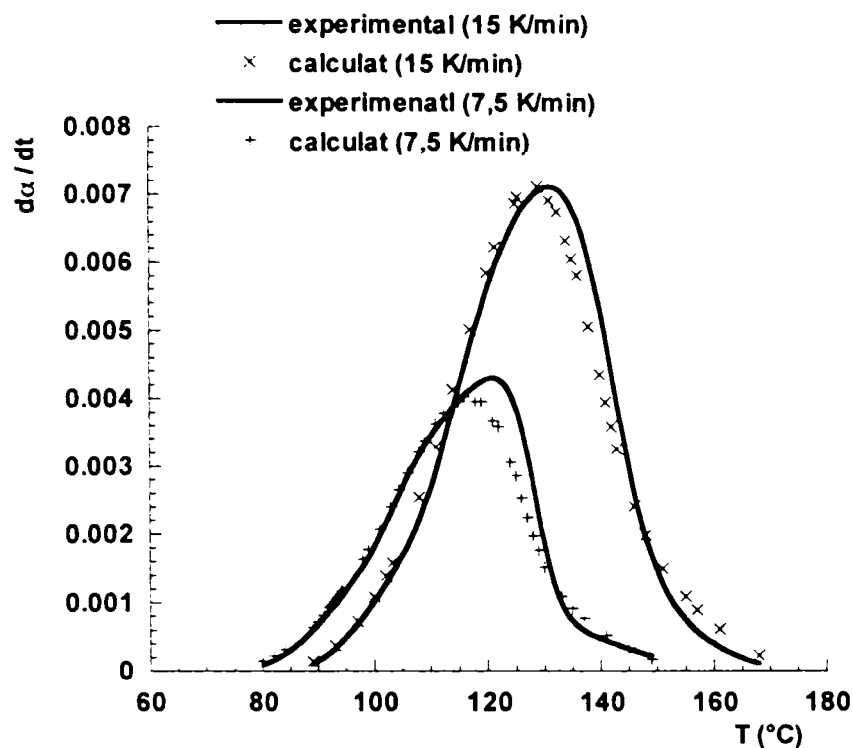


Figura III.1.2.37 Viteza de reacție experimentală și calculată pe baza ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea EHMA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 7,5 și 15 K/min

Se poate nota că pentru polimerizarea la viteza de încălzire de 15 K/min, corelarea rezultatelor experimentale este mai bună decât pentru reacția desfășurată la viteza de încălzire de 7,5 K/min. De asemenea pentru ambele viteze, se observă diferențe între valorile experimentale în regiunea maximului picului termogramei DSC și asta mai ales din cauza aspectului asimetric al picurilor respective.

Se poate considera că pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB la viteze de încălzire mai mari de 7,5 K/min, viteza reacției de polimerizare este descrisă de o ecuație de viteză de tip  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ .

Analizând rezultatele obținute se pot emite următoarele concluzii:

- pentru polimerizarea EHMA cu 3% POB, valorile energiilor de activare determinate prin metodele analitice folosite sunt apropiate și cuprinse între 78 – 85 kJ/mol;
- pentru polimerizarea EHMA cu 1% POB energia de activare are valori diferite în funcție de metodele utilizate. Pentru metodele Kissinger și Ozawa valorile energiei de activare sunt identice cu cele obținute pentru polimerizarea EHMA cu 3% POB. Pentru metodele izoconversionale, valorile energiilor de activare calculate la valori fixe ale conversiei variază cu conversia, și valorile medii calculate sunt mult mai mici decât cele calculate pentru polimerizarea EHMA cu 3%POB;

- pentru ambele sisteme studiate ecuația de viteză de ordinul  $n$  nu descrie procesul de polimerizare, viteza de reacție calculată pe baza ecuației respective nu sunt corelate cu valorile experimentale;
- pentru sistemul EHMA cu 3% POB nici ecuația Sestak – Berggren nu descrie procesul de polimerizare;
- pentru sistemul EHMA 1% POB ecuația Sestak – Berggren permite corelarea valorilor teoretice cu cele experimentale dar numai pentru viteze de încălzire mai mari de 7,5 K/min;
- deși prin metodele Kissinger și Ozawa s-au obținut valori identice ale energiei de activare pentru cele două sisteme studiate, datorită faptului că pentru polimerizarea EHMA cu 1% ecuația de viteză Sestak – Berggren poate descrie procesul de polimerizare putem considera că energia de activare calculată prin metodele izoconversionale este cea care caracterizează reacția de polimerizare a EHMA cu 1% POB.

### III.1.2.6 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA)

A fost analizată polimerizarea termică a 2-hidroxi-etil-acrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.1.26.A. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-acrilatului cu 3% inițiator (POB)

Determinările pentru concentrația de 3% POB s-au efectuat la vitezele de încălzire de 2,5; 5,0 și 10 K/min.

Prin metodele Kissinger și Ozawa energia de activare determinată are valorile redată în tabelul III.1.2.50:

Tabelul III.1.2.50 Valorile energiei de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	67,2	80,04	81,65
5,0	76,5		
10,0	83,3		

Dreptele ce permit calculul energiei de activare sunt prezentate în figura III.1.2.38

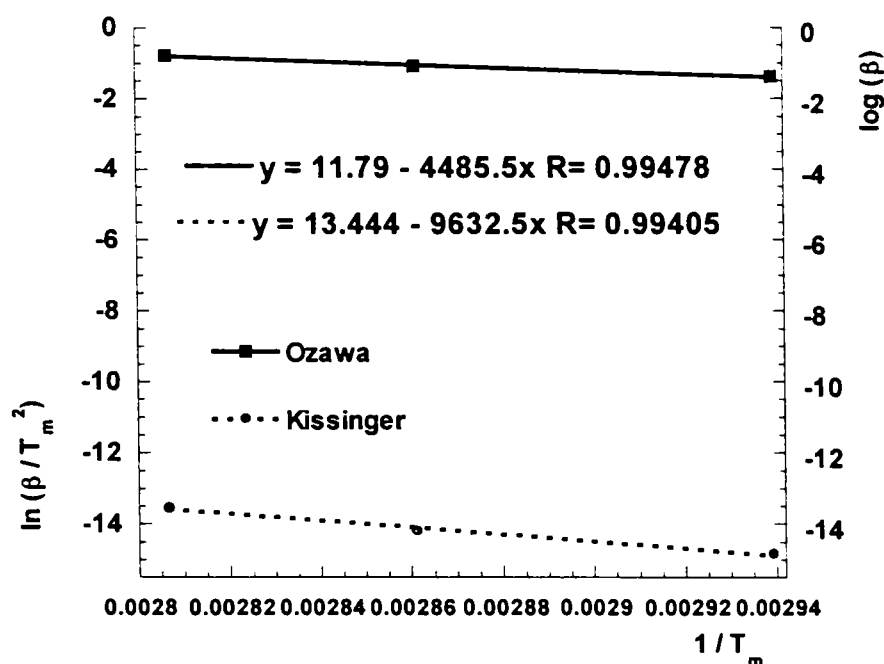


Figura III.1.2.38 Dreptele Kissinger și Ozawa ce permit determinarea energiei de activare pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Pentru evaluarea modelului cinetic de ordinul n:  $(F\alpha) = (1-\alpha)^n$  s-a aplicat metoda Barrett. Dreapta Barrett pentru viteza de încălzire de 2,5 K/min este ilustrată în figura III.1.2.39

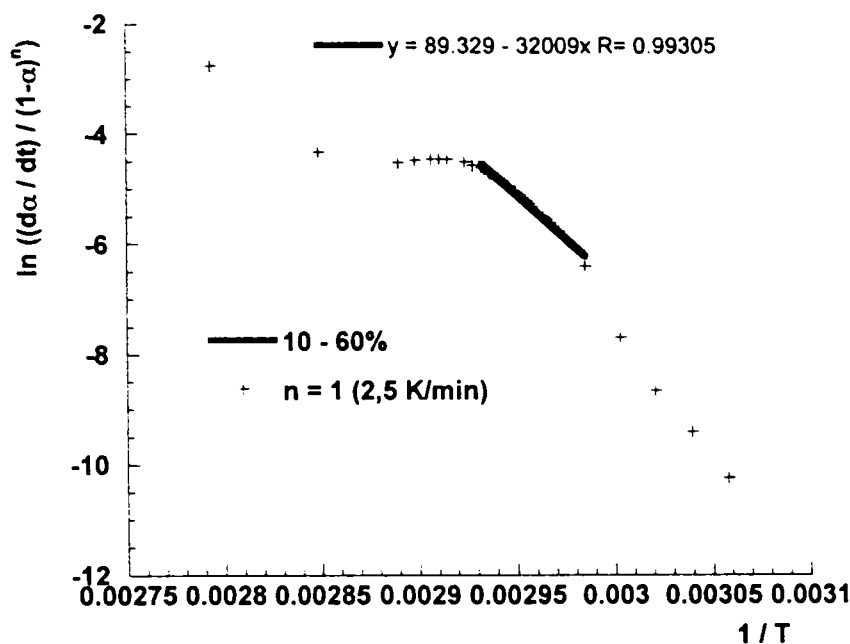


Figura III.1.2.39 Dreapta Barrett pentru polimerizarea HEA cu 3% POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min

Din reprezentarea grafică se poate constata o porțiune de liniaritate pe domeniul de conversie de 10 – 60%, dar valoarea energiei de activare calculată din panta dreptei respective este cu mult mai mare decât cea determinată prin metodele anterioare.

Având în vedere aceste observații se poate considera că modelul cinetic de ordinul n nu este caracteristic procesului de polimerizare termică a HEA în reacția inițiată de POB într-o concentrație de 3%.

Ca urmare nu s-a mai aplicat algoritmul Borchard – Daniel deoarece și această metodă presupune același model cinetic.

Pentru metodele izoconversionale, rezultatele obținute pentru energia de activare sunt prezentate în tabelele III.1.2.51 și III.1.2.52

Tabelul III.1.2.51 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	80,77	80,90	82,09	83,61	85,45	91,34	91,79	<b>85,13</b>

Se poate remarca faptul că valorile energiei de activare cresc o dată cu creșterea conversiei, și că valoarea medie calculată este apropiată de cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa.



Este de notat de asemenea că eroarea între valorile extreme ale energiei de activare este de 6,4%, ceea ce demonstrează o variație mică a energiei de activare cu conversia.

Tabelul III.1.2.52 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li – Tang pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	73,22	77,10	81,45	85,01	92,93	92,37	96,98	<b>85,58</b>

Se constată aceeași tendință de creștere a energiei de activare cu creșterea conversiei, iar pentru valoarea medie se remarcă obținerea unei valori foarte apropiate de cea obținută prin metoda KAS. Spre deosebire de metoda precedentă distribuția valorilor este puțin mai largă în acest caz. Dreptele caracteristice metodei Li – Tang sunt prezentate în figura III.1.2.

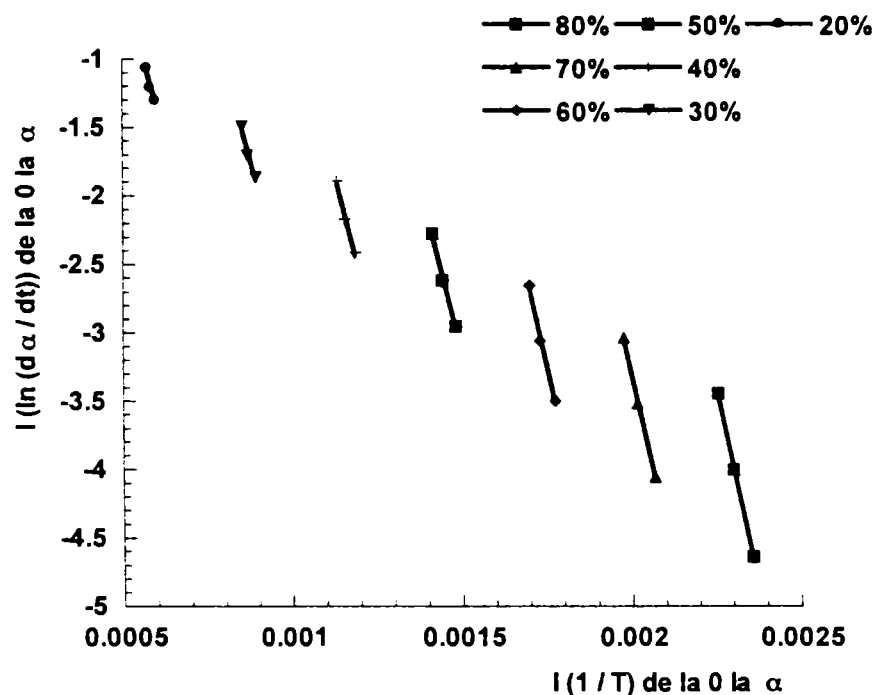


Figura III.1.2.40 Reprezentarea grafică a dreptelor rezultate din algoritmul Li – Tang pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Pentru evaluarea modelului cinetic bazat pe ecuația Sestak – Berggren, prin metoda Malek s-a calculat energia de activare a sistemului studiat obținându-se valorile din tabelul III.1.2.53

Tabelul III.1.2.53 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	78,32	89,75	98,49	105,85	112,49	132,00	126,88	<b>98,03</b>

Se observă variația direct proporțională a energiei de activare cu conversia. Valoarea medie s-a calculat pentru valorile din intervalul de conversie 30 – 60 %, valori pentru care eroarea calculată este mai mică de 10%.

Valoarea medie astfel calculată este mai mare decât valorile calculate prin metodele anterioare.

Cu valoarea energiei de activare calculate s-au calculat pe baza metodei Malek la determinarea coeficienților ecuației de viteză Sestak – Berggren. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul III.1.2.54

Tabelul III.1.2.54 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea HEA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,3452	0,4706	0,7365	1,3974	30,693
5,0	0,4769	0,5335	0,7267	0,7971	30,356
10,0	0,4839	0,5383	0,6867	0,7324	30,263

Valorile coeficienților m precum și a factorului preexponențial sunt apropiate, în vreme ce exponentul cinetic n este diferit pentru cele trei viteze studiate. Această diferență se explică prin diferențele apărute pentru valorile  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  care permit calculul acestui coeficient.

În figura III.1.2.41 este prezentată curba teoretică precum și cea experimentală pentru vitezele de reacție a reacțiilor de polimerizare a HEA cu 3% POB la vitezele de încălzire de 2,5 și respectiv 10 K/min

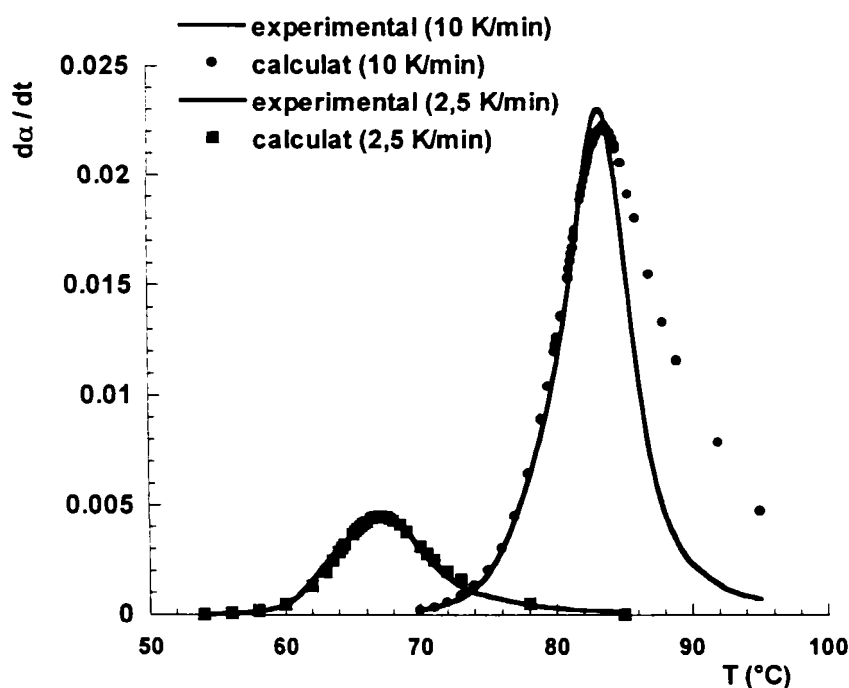


Figura III.1.2.41 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a HEA cu 3%POB la vitezele de încălzire de 2,5 respectiv 10 K/min

Din reprezentarea grafică se poate remarca faptul că pentru viteza de încălzire de 2,5 K/min corelarea rezultatelor calculate cu cele experimentale este foarte bună, în vreme ce

pentru curba înregistrată pentru viteza mai mare de încălzire, corelarea rezultatelor teoretice cu cele experimentale este bună doar până în apropierea maximului picului. La temperatura respectivă conversia procesului este de 40%, iar la maximul picului este de 53%.

Cele constatate ne conduc la ipoteza că în cazul polimerizării HEA cu o concentrație de inițiator (POB) de 3%, la o viteză mai mare de încălzire, pentru conversii de până la 40%, viteza procesului de polimerizare este descrisă de o ecuație Sestak – Berggren, iar la creșterea conversiei procesul nu mai poate fi descris printr-o astfel de ecuație.

Pentru viteze mai mici de încălzire ecuația Sestak – Berggren este valabilă pe întreg domeniul de conversie al monomerului.

#### III.1.2.4.B. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-acrilatului cu 1% inițiator (POB)

Determinările pentru concentrația de 1% POB s-au efectuat la vitezele de încălzire de 5,0; 7,5 și 10 K/min. Viteza de reacție în funcție de temperatură este reprezentată în figura III.1.2.42

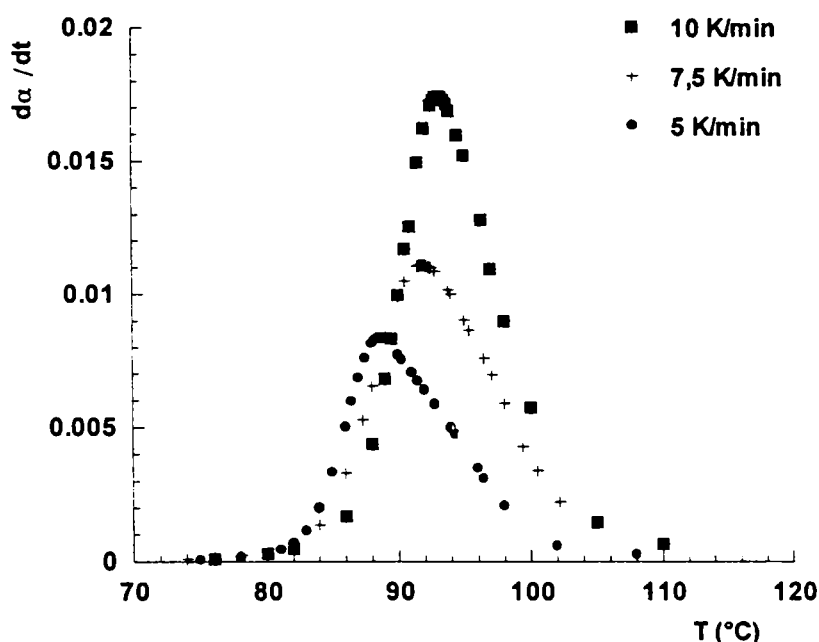


Figura III.1.2.42 Viteza de reacție pentru polimerizarea HEA cu 1%POB la vitezele de încălzire fixate Prin metodele Kissinger și Ozawa energia de activare determinată are valorile redade în tabelul III.1.2.55:

Tabelul III.1.2.55 Valorile energiei de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea HEA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
5,0	67,2	161,85	159,66
7,5	76,5		
10,0	83,3		

Se poate constata o diferență foarte mare între energiile de activare ale reacției de polimerizare ale HEA cu 3% POB și cele cu 1% POB. Această diferență indică o dependență importantă a reactivității HEA de concentrația de inițiator.

Prin aplicarea metodei Barrett la rezultatele experimentale obținute pentru polimerizarea HEA cu 1% POB s-au obținut drepte prezentate în figura III.1.2.43 pentru vitezele de încălzire de 5 K/min și 10 K/min.

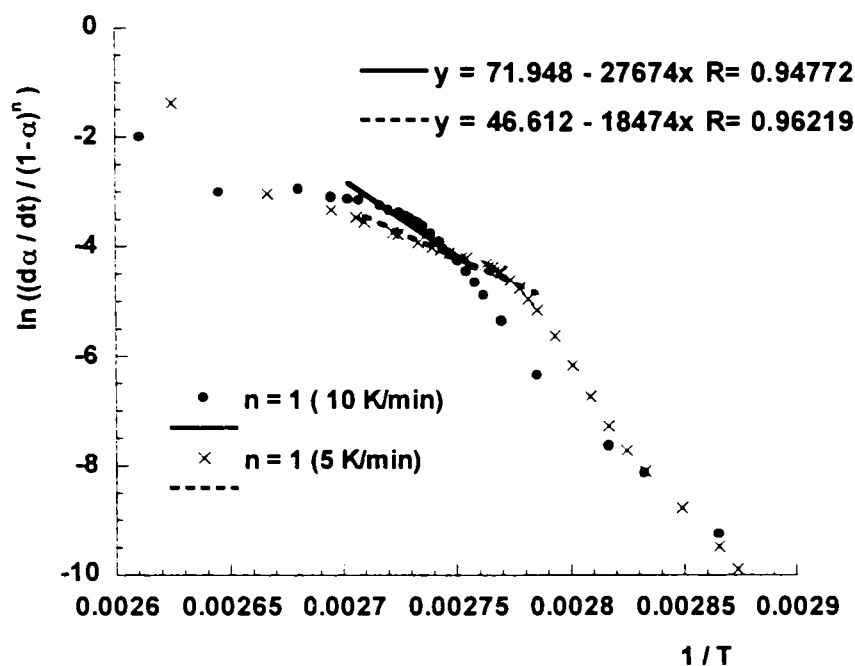


Figura III.1.2.43 Drepte Barrett pentru polimerizarea HEA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 5 și 10 K/min

Se poate observa că alura curbei pentru tot domeniul de temperatură al procesului este neliniară, iar pentru domeniul de conversie pentru care se poate aplica o corelare liniară (10 – 80%), corelarea conduce la o dreaptă al cărui coeficient de corelare nu este foarte bun, iar valoarea energiei de activare determinată din panta dreptei respective este diferită cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa. Astfel putem nota că deși pentru viteza de încălzire de 5K /min energia de activare calculată pe domeniul de liniaritate considerat este apropiată de cea calculată prin metodele anterioare, pentru viteza de încălzire de 10 K/min valoarea energiei este foarte mare și coeficientul de corelare foarte slab, deci valorile obținute nu pot fi considerate corecte pentru procesul studiat.

Ca urmare s-a considerat că metoda Barrett nu poate fi aplicată procesului studiat și că o ecuație de viteză de ordinul n nu descrie procesul de polimerizare al sistemului HEA cu 1%POB, iar metoda Borchard – Daniel nu a mai fost aplicată calculului energiei de activare.

Metodele izoconversionale au condus la obținerea pentru energia de activare a valorilor prezentate în tabelele III.1.2.56 și III.1.2.57

Tabelul III.1.2.56 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea HEA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	188,02	187,73	172,42	201,37	206,90	205,59	194,44	<b>193,78</b>

Se poate remarca faptul că pentru metoda KAS, valorile obținute pentru energia de activare sunt mai mari decât cele calculate cu metodele Kissinger și Ozawa, dar eroarea între valorile extreme este de 8,7%.

Dreptele caracteristice metodei KAS pentru polimerizarea HEA 1% sunt prezentate în figura III.1.2.44

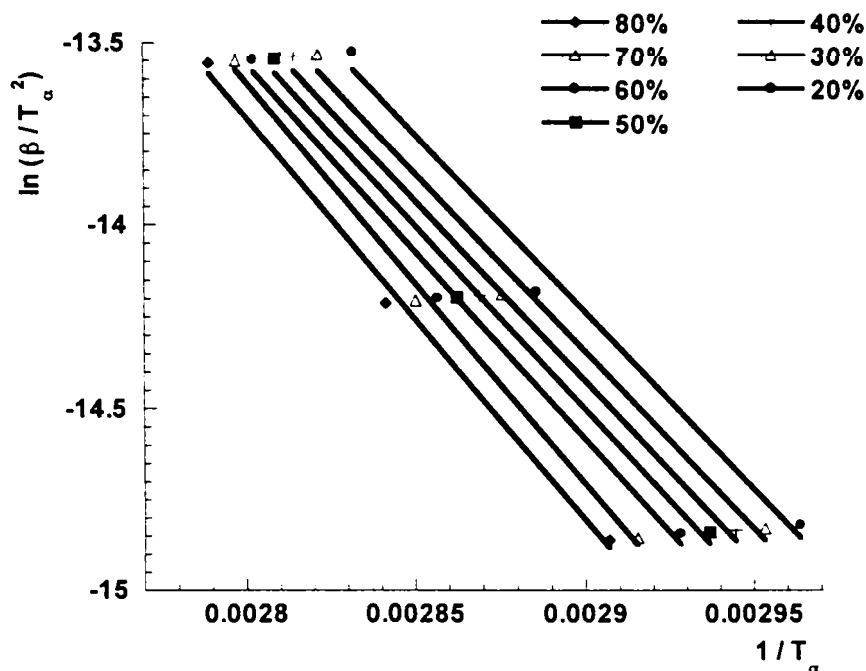


Figura III.1.2.44 Dreptele KAS pentru polimerizarea HEA cu 1% POB

Tabelul III.1.2.57 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea HEA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	169,67	174,07	180,72	188,67	196,04	201,12	202,20	<b>187,49</b>

La fel ca și în cazul metodei KAS, valorile energiei de activare variază direct proporțional cu conversia, iar eroarea pentru valorile extreme este de 8,7 %.

Metoda Malek care permite evaluarea aplicării ecuației de viteză de tip Sestak – Berggren a condus la obținerea valorilor pentru energia de activare ilustrate în tabelul III.1.2.58

Tabelul III.1.2.58 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea HEA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>167,64</u>	<u>184,50</u>	<u>181,88</u>	233,81	244,07	229,78	184,90	<b>178,00</b>

Pentru calculul valorii medii a energiei de activare au fost alese valorile din intervalul 20 – 40% deoarece pentru celelalte valori eroarea este foarte mare. Prin aplicarea algoritmului Malek valorilor experimentale ale procesului studiat s-au obținut pentru parametrii cinetici valorile prezentate în tabelul III.1.2.59

Tabelul III.1.2.59 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea HEA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
5,0	0,2382	0,3525	0,4364	1,3987	55,277
7,5	0,2615	0,4285	0,4866	1,3746	55,323
10,0	0,3000	0,4087	0,6574	1,5342	55,820

Se poate constata că valorile obținute pentru exponenții cinetici m și n sunt apropiate, iar prin reprezentarea grafică a vitezei de reacție experimentale și cea teoretice se observă (figura III.1.2.45 ) o corelare bună a acestora, ceea ce demonstrează că pentru procesul studiat ecuația de viteză Sestak – Berggren descrie reacția de polimerizare a HEA cu 1%POB.

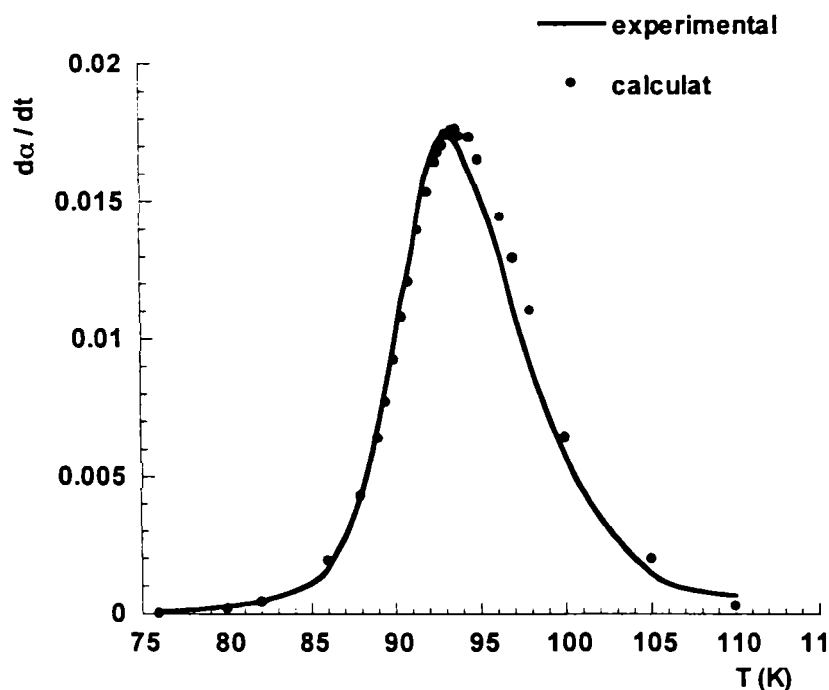


Figura III.1.2.45 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a HEA cu 1%POB la viteza de încălzire 10 K/min

Din rezultatele prezentate se pot prezenta următoarele concluzii:

- pentru polimerizarea inițiată termic a HEA, energia de activare este puternic influențată de concentrația inițiatorului, pentru concentrația de 1% valoarea energiei de activare este de două ori mai mare decât cea calculată pentru procesul de polimerizare a HEA la concentrația de 3% POB;
- prin metodele izoconversionale energia de activare are valori puțin mai mari decât cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa la ambele concentrații de inițiator;
- pentru amândouă sistemele studiate metoda Barrett conduce la obținerea unor valori ale energiei de activare foarte diferite de cele calculate prin celelalte metode, ceea ce dovedește că ecuația de viteză de ordinul  $n$  ( $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ) nu descrie viteza reacției de polimerizare a HEA în condițiile studiate;
- exponenții cinetici  $m$  și  $n$  ai ecuației Sestak – Berggren sunt diferiți pentru cele două concentrații de inițiator;
- corelarea valorilor experimentale cu cele calculate pentru viteza de reacție este foarte bună pentru polimerizarea HEA cu 3% POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min;
- pentru vitezele mai mari la ambele concentrații de inițiator se observă o ușoară necorelare a valorilor experimentale față de cele calculate în regiunea picului maxim al termogramei DSC;
- se poate considera că procesul de polimerizare al HEA la concentrațiile de inițiator studiate este descris de ecuația de viteză Sestak – Berggren.

### III.1.2.7 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a 2-hidroxi-etil-metacrilatului (HEMA)

A fost analizată polimerizarea termică a 2-hidroxi-etil-metacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.1.2.7.A. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-metacrilatului cu 3% inițiator (POB)

Determinările pentru concentrația de 3% POB s-au efectuat la vitezele de încălzire de 5,0; 10,0 și 15,0 K/min.

Prin metodele Kissinger și Ozawa energia de activare determinată are valorile redată în tabelul III.1.2.60:

Tabelul III.1.2.60 Valorile energiei de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
5,0	88,5	53,73	56,97
10,0	99,8		
15,0	109,7		

Se constată valori ale energiei de activare mult mai mici decât pentru polimerizarea HEMA cu 3%. Această diferență poate fi aplicată prin acțiunea mai eficientă a inițiatorului utilizat (POB) pentru monomerul metacrilic decât pentru cel acrilic.

Metoda Barrett aplicată pentru sistemul studiat a condus pentru viteza de încălzire de 5K/min la reprezentarea grafică din figura III.1.2.46

Din figură se poate remarca o variație importantă a valorilor calculate cu temperatura. Astfel, dacă se calculează panta dreptelor Barrett pentru domeniile de liniaritate se pot nota următoarele:

Pentru domeniul de liniaritate cuprins între conversiile de 10 – 80%, coeficientul de corelare nu este foarte bun, și de asemenea valoarea rezultată pentru energia de activare din panta dreptei este foarte mare, de aproximativ 7 ori mai mare decât cea determinată prin metodele anterioare.



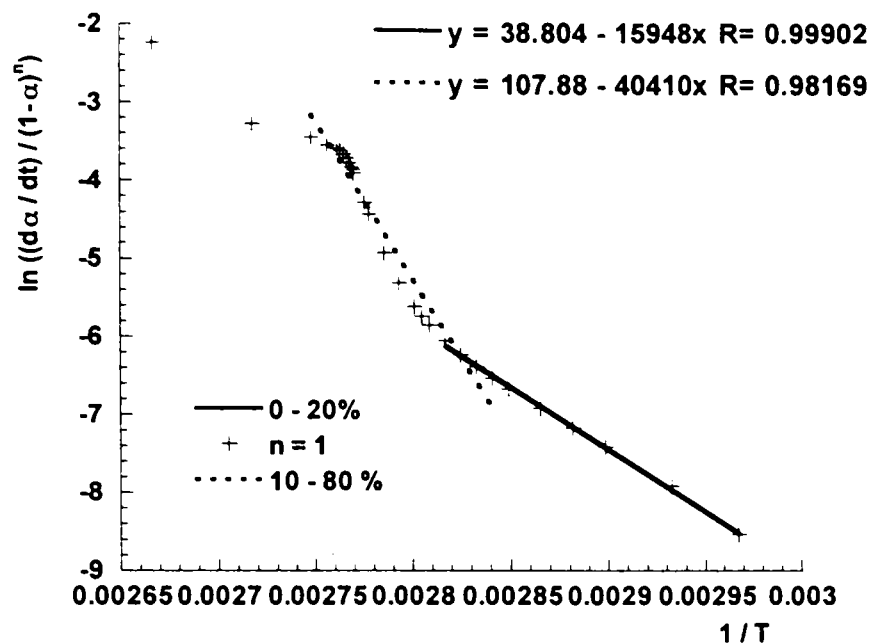


Figura III.1.2.46 Dreapta Barrett pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB la viteza de încălzire de 5 K/min

Pentru domeniul de liniaritate de la conversii foarte mici (0 – 20%) coeficientul de corelare al dreptei Barrett este bun, dar valoarea obținută pentru energia de activare este de două ori mai mare decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa.

Cele două observații indică o neaplicabilitate a modelului cinetic de ordinul n pentru procesul de polimerizare al HEMA cu 3% POB. Ca urmare nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel pentru că și această metodă presupune modelul cinetic de ordinul n.

Rezultatele calculate pentru energia de activare prin metodele izoconversionale KAS și Li – Tang sunt prezentate în tabelele III.1.2.61 și III.1.2.62

Tabelul III.1.2.61 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	51,09	51,74	52,40	51,73	51,12	50,43	49,14	<b>51,09</b>

Este de remarcat faptul că valorile obținute sunt apropiate de cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa și că distribuția acestora este foarte redusă (eroarea între valorile extreme este de 3,2%).

Tabelul III.1.2.62 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li -Tang pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>65,85</u>	77,78	<u>59,47</u>	<u>57,06</u>	<u>54,10</u>	51,60	49,66	<b>59,12</b>

Spre deosebire de metoda izoconversională anterioară, în acest caz energia de activare prezintă o variație importantă cu conversia. O energie de activare medie calculată pentru toate conversiile conduce la o valoare de **59,36** kJ/mol, valoare care este apropiată de cele

determinate prin metodele anterioare. Dacă se face o medie doar între valorile pentru care eroarea este mai mică de 10% (valorile subliniate) atunci se obține pentru energia de activare medie valoarea de **59,12**, care este aproape identică cu valoarea medie anterioară.

Prin algoritmul Malek, pentru energia de activare s-au obținut valorile redată în tabelul III.1.2.63

Tabelul III.1.2.63 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	58,16	49,72	48,30	41,28	36,25	37,31	-	<b>58,16</b>

Se poate observa că energia de activare calculată prin această metodă este dependentă de conversie, și că valorile obținute sunt foarte dispersate. Pentru conversia de 80% nu a putut fi calculată o energie de activare, valorile experimentale nepermițând obținerea unei drepte a cărei pantă să ne permită determinarea energiei de activare.

Pentru evaluarea modelului cinetic a fost folosită pentru energia medie valoarea calculată pentru conversia de 20% care este cea mai apropiată de valorile calculate prin metodele izoconversionale.

Pentru viteza de încălzire de 5 K/min nu s-a putut aplica ecuația Sestak – Berggren deoarece parametrii  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  au aceeași valoare după cum se poate remarca din figura III.1.2.47

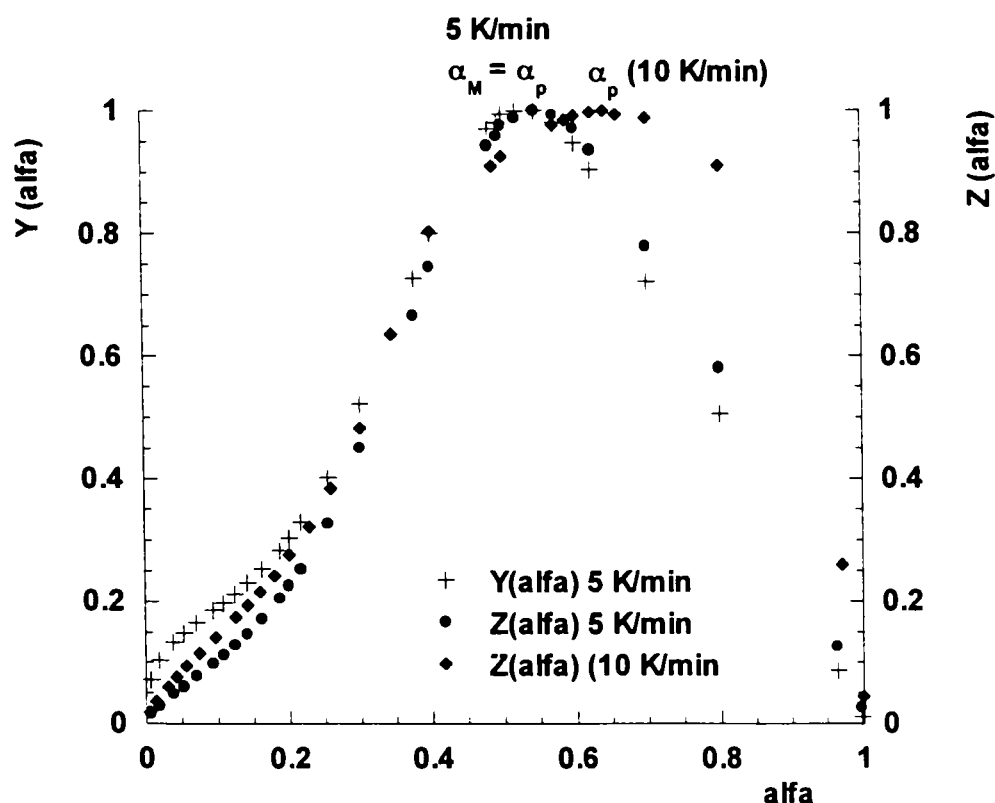


Figura III.1.2.47 Funcțiile Y( $\alpha$ ) și Z( $\alpha$ ) din metoda Malek pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB la vitezele de încălzire de 5,0 și 10 K/min

Pentru viteza de încălzire de 10 K/min, funcțiile  $y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  permit obținerea unor valori distincte, dar valoarea coeficientului  $\alpha_p$  este mai mare decât 0,632 ( $\alpha_p = 0,6410$ ) și valorile calculate pentru  $m$  și  $n$  nu permit obținerea unei curbe teoretice a vitezei de reacție care să fie într-o bună corelație cu valoarea experimentală a vitezei de reacție după cum se poate observa din figura III.1.2.48

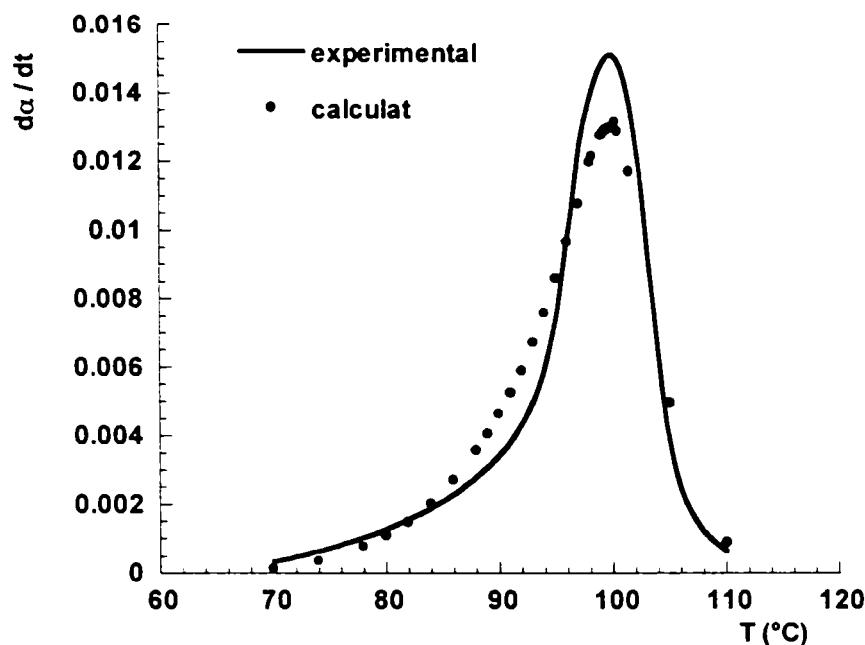


Figura III.1.2.48 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a HEMA cu 3%POB la viteza de încălzire de 10 K/min

Având în vedere rezultatele obținute pentru cele două viteze de încălzire se poate concluziona că pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB ecuația de viteză care descrie procesul nu este de tipul Sestak – Berggren ( $(F\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ ).

#### III.1.2.4.B. Studiul polimerizării inițiate termic a 2-hidroxi-etil-metacrilatului cu 1% inițiator (POB)

Determinările pentru concentrația de 1% POB s-au efectuat la vitezele de încălzire de 2,5; 5,0 și 10,0 K/min.

Prin metodele Kissinger și Ozawa energia de activare determinată are valorile redată în tabelul III.1.2.64:

Tabelul III.1.2.64 Valorile energiei de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea HEMA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	89,4	72,46	74,80
5,0	96,7		
10,0	109,7		

Metoda Barrett aplicată pentru sistemul studiat a condus pentru viteza de încălzire de 2,5 K/min la reprezentarea grafică din figura III.1.2.49

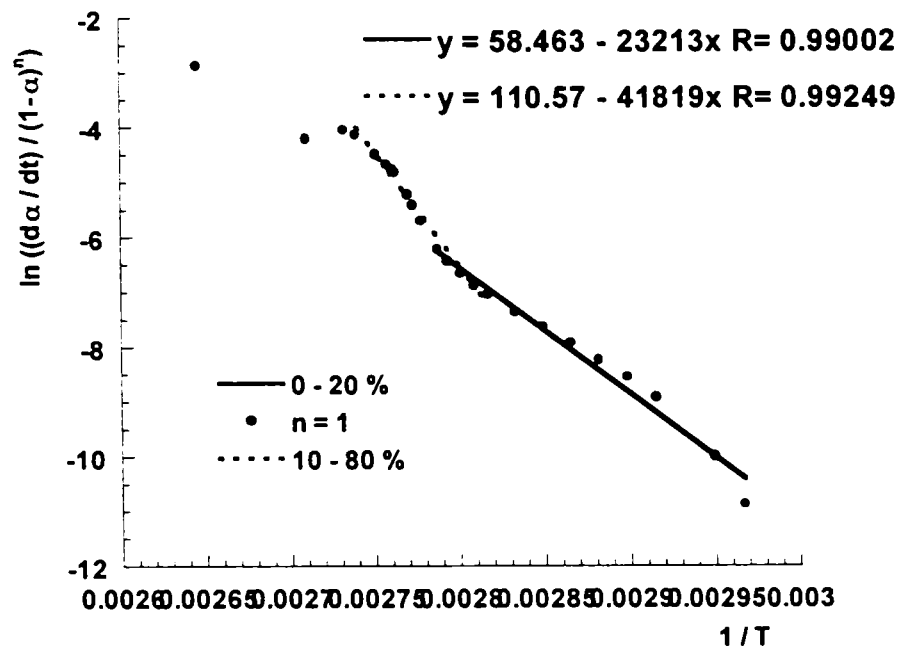


Figura III.1.2.49 Dreapta Barrett pentru polimerizarea HEMA cu 1%POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min

Se poate constata că pe întreg domeniul de conversie alura curbei nu este liniară, iar pe domeniile de liniaritate (0 – 20% și respectiv 10 – 80%) valorile calculate pentru energia de activare sunt foarte mari comparativ cu cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa.

Această observație demonstrează că procesul de polimerizare al HEMA cu 1% POB nu poate fi descris printr-o ecuație de viteză de tipul  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ . Ca urmare în continuare nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece și această metodă presupune aceeași funcție de viteză pentru procesul studiat.

Prin metoda KAS s-au obținut pentru energia de activare valorile prezentate în tabelul III.1.2.65

Tabelul III.1.2.65 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea HEMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	83,58	79,45	76,94	75,69	74,88	73,38	72,70	<b>76,66</b>

Se poate remarca faptul că valorile calculate sunt invers proporționale cu conversia sistemului, iar valoarea medie obținută este apropiată de cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa. Eroarea calculată pentru valorile extreme este de 7%, ceea ce indică o distribuție redusă a energiei de activare în funcție de conversie.

Prin metoda Li – Tang, metodă care este independentă de funcția de viteză, valorile calculate pentru energia de activare sunt ilustrate în tabelul III.1.2.66

Tabelul III.1.2.66 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea HEMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	81,12	73,65	69,61	67,73	66,67	65,99	65,89	<b>71,52</b>

Se poate observa aceeași variație a energiei de activare cu conversia ca și pentru metoda KAS. Eroarea între valoarea maximă și cea minimă a energiei este de 10%, valoare care permite astfel includerea tuturor valorilor pentru calculul energiei medii, obținându-se pentru aceasta o valoare apropiată de cea calculată prin metodele anterioare.

Prima etapă a algoritmului Malek presupune calculul energiei de activare, valorile rezultate sunt prezentate în tabelul III.1.2.67

Tabelul III.1.2.67 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea HEMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>65,40</u>	<u>56,12</u>	<u>59,69</u>	<u>61,38</u>	<u>62,73</u>	<u>62,80</u>	70,02	<b>61,37</b>

Se poate observa că valorile calculate sunt mai mici decât cele calculate prin metodele anterioare și de asemenea variația lor cu conversia este invers proporțională. Valoarea medie calculată este mai mică decât pentru valorile medii calculate prin metodele izoconversionale, precum și prin metodele Kissinger și Ozawa.

Pentru viteza de încălzire de 5,0 K/min nu s-a putut aplica ecuația Sestak – Berggren deoarece valorile  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$  sunt egale, ceea ce nu permite obținerea exponenților cinetici  $m$  și  $n$ .

Pentru vitezele de încălzire de 2,5 și 10,0 K/min, parametrii  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$  sunt diferiți, iar aplicând relațiile de calcul presupuse de algoritmul Malek s-au obținut curbele pentru determinarea exponentului cinetic  $n$  prezentate în figura III.1.2.50

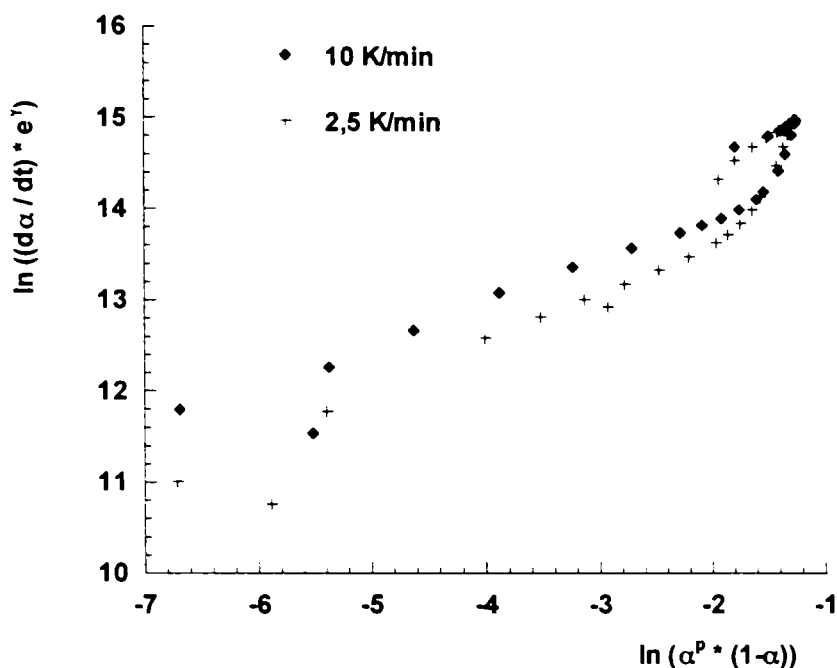


Figura III.1.2.50 Curbele rezultate din algoritmul Malek pentru determinarea exponentului cinetic  $n$  al ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea HEMA cu vitezele de încălzire de 2,5 și 10,0 K/min

După cum se poate remarca din figura prezentată, între valorile calculate nu există o dependență liniară care să permită determinarea lui  $n$ . Ca urmare se poate considera că pentru procesul de polimerizare al HEMA cu 1% POB ecuația de viteză Sestak – Berggren ( $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ ) nu descrie viteza de reacție.

Analizând rezultatele obținute se pot prezenta următoarele concluzii:

- concentrația mai ridicată inițiator favorizează procesul de polimerizare al HEMA, pentru sistemul cu 3% POB obținându-se valori mai mici pentru energia de activare decât pentru sistemul cu 1% POB;
- pentru ambele sisteme studiate, metoda Barrett a condus la obținerea pentru energia de activare a unor valori foarte mari și mult diferite față de valorile calculate prin celelalte metode folosite. Această situație confirmă neaplicabilitatea ecuației de viteză de tip  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$  pentru procesul de polimerizare al HEMA la diferite concentrații de inițiator;
- pentru metodele izoconversionale, energia de activare scade cu creșterea conversiei pentru ambele concentrații de inițiator, dar eroarea calculată pentru valorile extreme obținute este mai mică de 10%;
- pentru energia de activare calculată prin metoda Malek nu există o variație constantă cu conversia, iar valoarea medie calculată este apropiată de cele calculate prin

celelalte metode pentru concentrația de 3%, și foarte diferită de celelalte valori pentru concentrația de inițiator de 1%;

➤ exponenții cinetici  $m$  și  $n$  ai ecuației Sestak – Berggren nu pot fi calculați pentru sistemul HEMA 3% POB datorită valorilor necorespunzătoare ale valorilor  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$ ;

➤ pentru sistemul HEMA 1% POB nu se poate determina exponentul cinetic  $n$  datorită neliniarității valorilor calculate utilizând valorile  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$ ;

➤ pentru polimerizarea HEMA la diferite concentrații de inițiator ecuația de viteză Sestak – Berggren nu descrie ecuația de viteză a reacției de polimerizare.

### III.1.2.8 Concluzii pentru polimerizarea termică a monomerilor cu o dublă legătură

Având în vedere că metodele Kissinger și Ozawa utilizează ca și parametri pentru calcularea energiei de activare temperatura la maximul picului și viteza de încălzire, iar pentru celelalte metode energia de activare se calculează pentru valori fixe ale conversiei (metode izoconversionale), s-a făcut media valorilor experimentale corespunzătoare valorilor obținute prin cele două tipuri de metode.

În tabelul III.1.2.68 sunt prezentate valorile energiilor de activare obținute prin analiza DSC a reacțiilor de polimerizare inițiate termic a monomerilor cu o dublă legătură studiați.

Analizând valorile obținute se pot prezenta următoarele considerații :

- valorile energiei de activare determinate sunt cuprinse în intervalul 55 – 176 kJ/mol, caracteristic acestor tipuri de reacții;
- energia de activare depinde nu numai de natura monomerului ci și de concentrația inițiatorului:
  - cea mai mare valoare a energiei de activare s-a obținut pentru polimerizarea radicalică inițiată termic a 2-hidroxi-etil acrilatului pentru o concentrație de inițiator de 1%;
  - cea mai mică valoare a energiei de activare a fost obținută pentru polimerizarea radicalică inițiată termic a 2-hidroxi-etil-metacrilatului pentru o concentrație de inițiator de 3%;
- pentru același monomer valorile energiei de activare obținute indică o influență importantă a concentrației inițiatorului asupra acesteia;
- cea mai mică variație a valorilor energiei de activare calculate prin metodele prezentate se regăsește pentru polimerizarea radicalică a 2-etil-hexil-metacrilatului la o concentrație de inițiator de 3% (eroarea calculată între valorile extreme (maximă și minimă) este de 4,2%);
- cea mai mare variație a valorilor energiei de activare calculate prin metodele prezentate se regăsește pentru polimerizarea radicalică a 2-etil-hexil-acrilatului la o concentrație de inițiator de 1% (eroarea calculată între valoarea maximă și cea minimă este de 34%);
- în general (cu excepția sistemelor: HEA 3%POB; HEA 1%POB și EHA 3%POB) energia de activare calculată prin metodele izoconversionale este mai mică decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa;



- se poate constata că pentru polimerizarea EHMA, prin metodele Kissinger și Ozawa s-a obținut aceeași valoare a energiei de activare pentru ambele concentrații de inițiator, în timp ce prin metodele izoconversionale energia de activare medie pentru sistemul EHMA 1% POB este mai redusă decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa; această observație confirmă faptul că energia de activare depinde de conversia monomerului;
- pentru toate celelalte sisteme analizate energia de activare calculată prin toate metodele este mai mică în cazul utilizării unei concentrații de inițiator de 3%;
- pentru polimerizarea 2-etil-hexil-acrilatului cu 3%POB și a 2-hidroxi-etil-metacrilatului cu 1% POB nu se poate calcula o valoare medie pentru energia de activare calculată prin metodele izoconversionale datorită erorii mai mari de 10% care s-a calculat pentru valorile extreme;
- având în vedere diferențele ce apar între valorile energiei de activare calculate prin metodele izoconversionale și metodele Kissinger și Ozawa, ultimele fiind larg utilizate iar metoda Ozawa fiind recomandată ca și metodă standard de determinare a energiei de activare (ASTM E 698), în utilizarea primelor metode se recomandă oarecari rețineri și în orice caz compararea rezultatelor obținute cu cele rezultate prin metodele Kissinger și Ozawa.
- metoda Barrett care presupune că procesul studiat e desfășoară după o ecuație de viteză de ordinul n:  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$  a condus la obținerea unor valori ale energiei de activare foarte diferite de cele obținute prin celelalte metode;
- având în vedere cele observate la aplicarea metodei Barrett, metoda Borchard – Daniel care se bazează pe aceeași ecuație de viteză nu a mai fost aplicată, decât pentru polimerizarea DDA și DDMA, unde a fost confirmată neaplicabilitatea modelului cinetic de ordinul n;
- pe baza metodei Malek s-a evaluat modelul cinetic autocatalitic descris de ecuația Sestak – Berggren:  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  care s-a dovedit caracteristic în anumite condiții pentru polimerizarea sistemelor studiate cu excepția EHMA – 3%POB și HEMA pentru ambele concentrații de inițiator;
- în cazurile în care modelul cinetic autocatalitic este valabil s-a putut constata o aplicabilitate a acestuia în cazul sistemelor studiate pentru domenii limitate ale conversiei, în special pentru domeniul 20-60%;

Tabelul III.1.2.68 Valorile energiilor de activare pentru monomerii acrilici și metacrilici cu o dublă legătură studiați

Monomer / Concentrație	Energie de activare (kJ/mol)										Ecuatia Sestak – Berggren		
	Metoda										Corelare		
	Kissinger	Ozawa	KAS	Li – Tang	Malek	Medie <sup>1</sup>	Medie <sup>2</sup>	Medie <sup>3</sup>	n <sup>4</sup>	m <sup>4</sup>			
DDA 3%	116,28	116,25	105,69	99,89	106,08	116,26	103,88	108,83	1,2235	0,2136	Da		
DDA 1%	131,33	130,74	115,88	110,14	103,87	131,03	109,96	-	1,9293	0,3777	Da		
DDMA 3%	80,58	82,66	70,59	62,40	59,33	81,62	64,10	-	0,8657	0,2289	Da		
DDMA 1%	89,63	91,36	92,00	89,18	77,51	90,49	86,23	87,93	1,0540	0,1999	Da		
EHA 3%	73,63	75,65	92,34	94,99	92,76	74,64	93,36	-	1,4417	0,3986	Da		
EHA 1%	114,81	115,03	112,33	65,91	56,79	114,92	-	-	1,1167	0,6372	Da		
EHMA 3%	82,69	84,76	78,33	77,91	78,65	83,72	78,29	80,46	-	-	Nu		
EHMA 1%	82,41	84,63	66,49	55,75	56,92	83,52	59,72	-	1,1401	0,4267	Da		
HEA 3%	80,04	81,65	85,13	85,58	98,03	80,84	89,58	86,08	0,9756	0,7166	Da		
HEA 1%	161,85	159,66	193,78	187,49	178,00	160,75	186,42	176,15	1,4358	0,5268	Da		
HEMA 3%	53,73	56,97	51,09	59,12	58,16	55,35	56,12	55,81	-	-	Nu		
HEMA 1%	72,46	74,80	76,66	71,52	61,37	73,63	-	-	-	-	Nu		

<sup>1)</sup> s-a calculat valoarea medie pentru metodele Kissinger și Ozawa ;

<sup>2)</sup> s-a calculat valoarea medie pentru metodele izoconversionale ;

<sup>3)</sup> s-a calculat valoarea medie a energiei de activare calculată prin cele 5 metode analitice doar pentru cazul în care eroarea între valorile extreme este mai mică de 10%;

<sup>4)</sup> s-au calculat valorile medii

## Capitolul III. 2 Studiul reactivității unor monomeri acrilici și metacrilici cu două duble legături

### III.2.1 Studiul polimerizării fotochimice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu două duble legături

Pentru studiul reactivității s-au selectat monomerii din tabelul III.2.1.1. Acești monomeri au fost aleși de așa manieră, încât între grupările marginale acrilice ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} -$ ) respectiv metacrilice ( $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{O} -$ ) să fie segmente diferite ca lungime și structură.

Tabelul III.2.1.1 Denumirea și structura monomerilor cu două duble legături studiați:

Denumire /Prescurtare	Caracteristici	Structură
Dietilenglicol diacrilat (DEGDA)	Aldrich; $M = 214$ , $d = 1,180$ $n_D^{20} = 1,4160$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \end{array}$
Tetraetilenglicol diacrilat (TEGDA)	Aldrich; $M = 214$ , $d = 1,110$ $n_D^{20} = 1,4650$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CO}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \end{array}$
Dipropilenglicol diacrilat (DPGDA)	Cray Valley (Sartomer)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CO}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \end{array}$
Tripopilenglicol diacrilat (TPGDA)	Aldrich $M = 300$ , $d = 1,030$ $n_D^{20} = 1,4500$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} & & \text{CH}=\text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CO}-\text{O}-\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}\right)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \end{array}$
Etilenglicol dimetacrilat (EGDMA)	Aldrich; $M = 198$ , $d = 1,051$ $n_D^{20} = 1,4540$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\   & &   \\ \text{CH}_2=\text{C} & & \text{C}=\text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \end{array}$
Trietilenglicol dimetacrilat (TEGDMA)	Aldrich; $M = 286$ , $d = 1,092$ $n_D^{20} = 1,4600$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\   & &   \\ \text{CH}_2=\text{C} & & \text{C}=\text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CO}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO} \end{array}$

În vederea inițierii fotopolimerizării s-au folosit Lucirin TPO și Irgacure 1700, în concentrație de 3% masă.

Intensitatea fascicolului de radiație UV a fost de  $3\text{mW/cm}^2$ , verificată înaintea începerii determinărilor experimentale.

Rezultatele au fost obținute cu ajutorul programului oferit de firma DuPont (TA Instruments).

### III.1.1.1 Studiul fotopolimerizării dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) și al tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA)

Pentru fotopolimerizarea dietilenglicol diacrilatului DEGDA și tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA) cu Irgacure 1700 și Lucirin TPO la diferite temperaturi, s-au obținut valorile parametrilor reacțiilor de fotopolimerizare trecute în tabelele III.2.1.2 și III.2.1.3

Tabelul III.2.1.2 Rezultatele experimentale pentru fotopolimerizarea DEGDA

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	2,4	1,0	15,1	28,241
	30	2,8	1,3	14,9	29,055
	40	2,6	1,1	17,0	30,519
	50	2,4	1,0	16,9	32,255
Irgacure 1700	20	2,6	1,1	15,2	25,392
	30	2,6	1,1	15,8	26,798
	40	2,4	1,1	14,1	28,116
	50	2,6	1,1	16,3	29,820

Tabelul III.2.1.3 Rezultatele experimentale pentru fotopolimerizarea TTEGDA

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	4,2	2,3	21,8	30,345
	30	2,8	1,1	23,1	31,505
	40	2,6	1,0	22,7	32,876
	50	2,4	1,0	20,9	34,999
Irgacure 1700	20	3,8	2,3	19,2	30,823
	30	3,0	1,4	19,6	31,320
	40	2,6	1,1	20,2	32,563
	50	2,4	1,1	19,6	33,617

Analizând tabelele se pot constata următoarele:

- timpul necesar atingerii maximului picului termogramei sunt apropiate pentru reacțiile de fotopolimerizare a monomerilor studiați;
- timpul de inducție este aproximativ egal în reacțiile de polimerizare a ambilor monomeri;
- valorile pentru constanta de viteză sunt mai mari pentru reacția de polimerizare a TTEGDA față de valorile obținute pentru reacția de polimerizare a DEGDA;
- nu se observă diferențe vizibile între acțiunea celor doi inițiatori.

Deoarece valorile parametrilor experimentali sunt apropiate, pentru a evidenția diferența de reactivitate dintre cei doi monomeri, s-a reprezentat grafic variația vitezei de polimerizare și a conversiei pentru reacțiile de fotopolimerizare a celor doi monomeri la temperatura de 20°C.

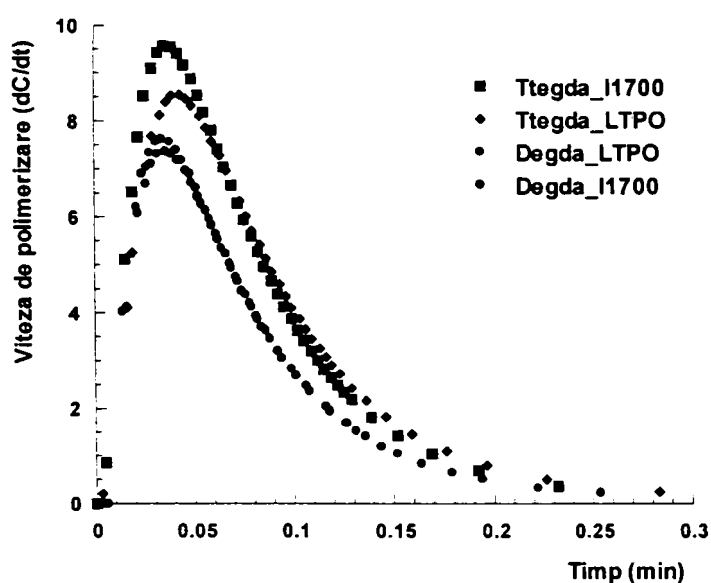


Figura III.2.1.1 Variația vitezei de polimerizare în timp pentru polimerizarea DEGDA și TTEGDA la 20°C

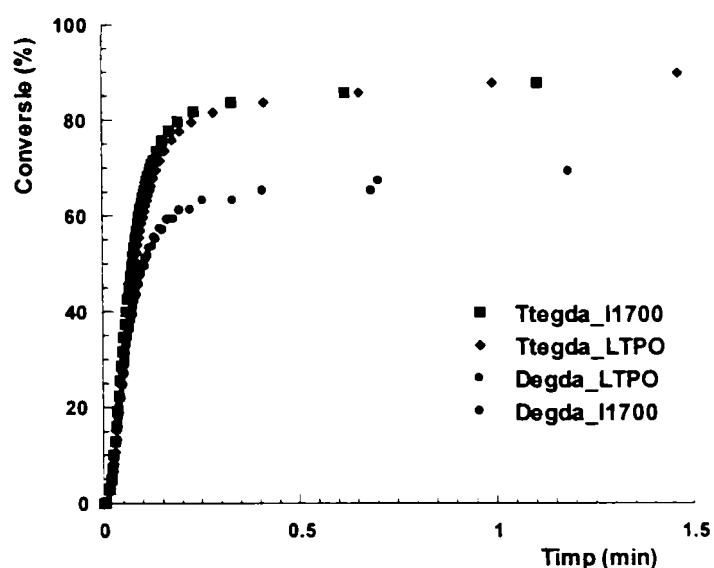


Figura III.2.1.2 Variația conversiei în timp pentru polimerizarea DEGDA și TTEGDA la 20°C

Din figurile III.2.1.1 și III.2.1.2 se poate remarca viteza de reacție mai mare pentru procesele de fotopolimerizare a TTEGDA comparativ cu reacțiile de fotopolimerizare a DEGDA. Se poate observa de asemenea obținerea unei conversii mai ridicate pentru monomerul TTEGDA (aproape de 90%) comparativ cu DEGDA (aproximativ 70%). Conversia este aceeași atât pentru TTEGDA cât și pentru DEGDA pentru ambii fotoinițiatori folosiți.

Pentru amândoi monomerii atingerea conversiei maxime se realizează foarte rapid, ceea ce indică o viteză mare a reacției de polimerizare.

Pentru determinarea energiei de activare s-a utilizat relația lui Arrhenius.

Dreptele corespunzătoare sunt prezentate în figura III.2.1.3, iar ecuațiile dreptelor și valorile pentru energia de activare sunt prezentate în tabelul III.2.1.4

Tabelul III.2.1.4 Energia de activare și factorul preexponențial pentru fotopolimerizarea DEGDA și TTEGDA

Monomer	Ecuația dreptei : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
DEGDA - LTPO	$\text{Ln}k=4,8243-3,6335 (1/RT)$	3,63	124,27
DEGDA - I1700	$\text{Ln}k=5,0313-4,3847 (1/RT)$	4,38	153,13
TTEGDA – LTPO	$\text{Ln}k=5,0844-4,1047 (1/RT)$	4,10	161,48
TTEGDA – I1700	$\text{Ln}k=4,4875-2,6049 (1/RT)$	2,60	88,899

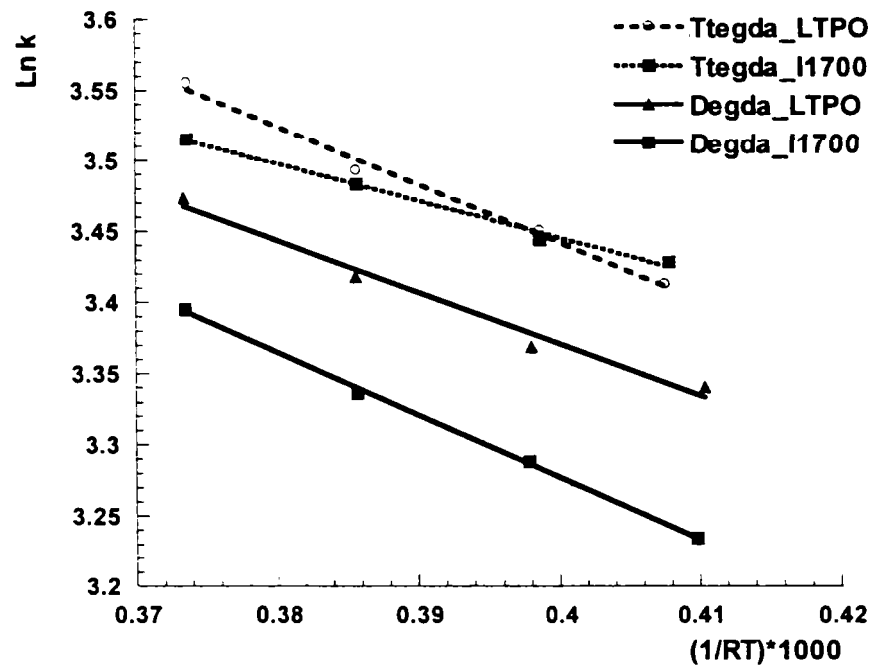


Figura III.2.1.3 Dreptele Arrhenius pentru determinarea energiei de activare pentru fotopolimerizarea DEGDA și TTEGDA

Energia de activare este mai mică pentru monomerul TTEGDA, ceea ce confirmă evoluția vitezei de polimerizare pentru reacțiile studiate. Diferența dintre aceste valori nu este mare și se poate constata că fotoinițiatorul Irgacure 1700 este mai eficient decât Lucirin TPO în procesul de inițiere a polimerizării TTEGDA. Pentru monomerul DEGDA, fotoinițiatorul optim este Lucirin TPO.

Reactivitatea mai mare a TTEGDA față de DEGDA poate fi explicată prin prezența în catena primului a unui număr mai mare de atomi de oxigen, care conferă astfel o mobilitate mai mare a lanțului de polimer în formare, realizându-se astfel o propagare mai rapidă și o consumare mai rapidă și eficientă a monomerului, deci o conversie mai mare.

### III.2.1.2 Studiul fotopolimerizării dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA) și al tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA)

Pentru fotopolimerizarea dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA) și a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA) inițiată de Irgacure 1700 și Lucirin TPO s-au obținut valorile parametrilor experimentali prezentate în tabelele III.2.1.5 și III.2.1.6

Tabelul III.2.1.5 Rezultatele experimentale pentru fotopolimerizarea DPGDA

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	3,4	2,0	16,4	31,135
	30	2,6	1,1	17,4	32,643
	40	2,4	1,1	14,3	33,863
	50	2,4	1,0	18,3	35,297
Irgacure 1700	20	3,6	2,2	15,9	27,714
	30	3,0	1,5	13,6	28,759
	40	2,8	1,4	17,8	30,555
	50	2,6	1,1	18,9	31,833

Tabelul III.2.1.6 Rezultatele experimentale pentru fotopolimerizarea TPGDA

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Maximum la pic (s)	Timp de inducție (s)	Reacționat la pic (%)	Constanta de viteză (1/min)
Lucirin TPO	20	3,8	2,2	17,2	26,603
	30	2,8	1,2	18,4	27,669
	40	2,8	1,1	20,0	29,258
	50	2,6	1,0	20,2	31,092
Irgacure 1700	20	4,4	2,5	21,9	27,542
	30	2,8	1,2	19,6	29,656
	40	2,8	1,2	19,9	31,587
	50	3,0	1,4	21,7	33,853

Din cele două tabele se pot constata următoarele:

- maximum la pic și timpul de inducție este mai mic pentru reacțiile de polimerizare a DPGDA;
- valorile constantelor de viteză sunt cele mai mari pentru reacția de polimerizare a DPGDA inițiată de Lucirin TPO, ceea ce ar indica pentru această reacție o valoare mică a energiei de activare;

➤ pentru reacțiile urmărite se observă că valoarea timpului de inducție scade cu creșterea temperaturii, iar valorile constantei de viteză cresc cu temperatura ceea ce indică o dependență de tip Arrhenius a acesteia.

Pentru ilustrarea diferenței între reactivitatea celor doi monomeri în figura III.2.1.4 este reprezentată evoluția vitezei de fotopolimerizare în funcție de timp pentru sistemele studiate.

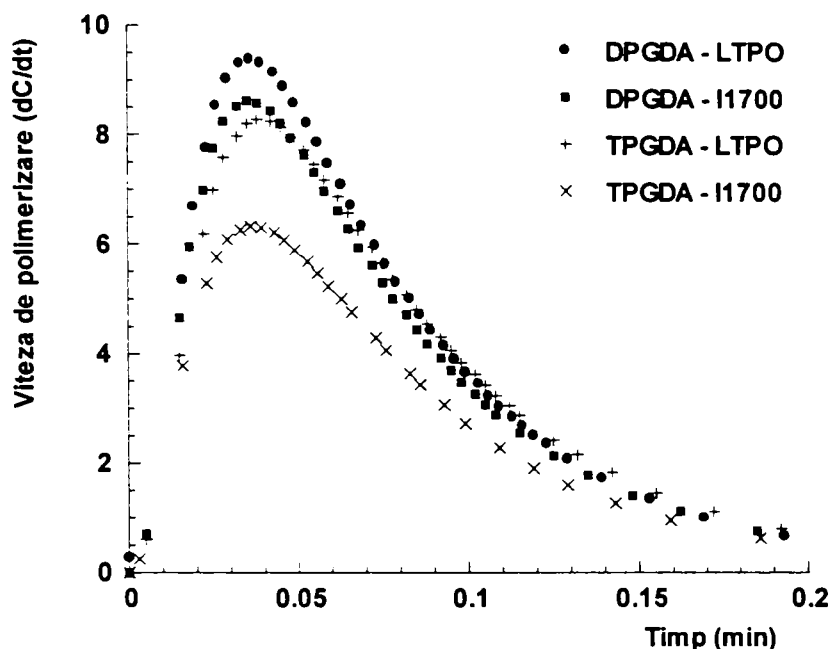


Figura III.2.1.4 Variația în timp a vitezelor de polymerizare a monomerilor studiați

Pentru calcularea energiei de activare au fost reprezentate grafic dreptele de tip Arrhenius, drepte care pot fi observate în figura III.2.1.4

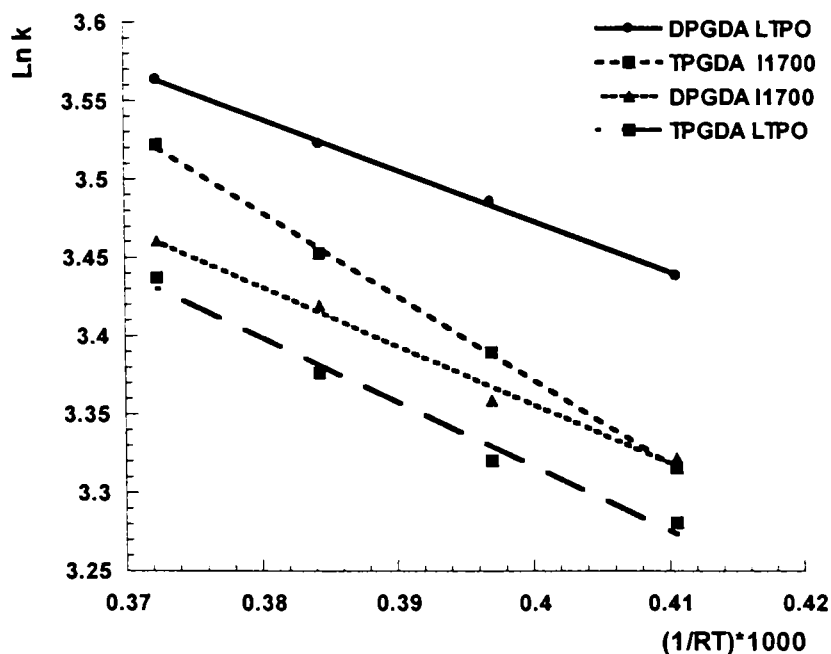


Figura III.2.1.4 Dreptele Arrhenius pentru determinarea energiei de activare pentru fotopolimerizarea DPGDA și TPGDA



Ecuția dreptelor și valorile pentru energia de activare și factorul preexponențial sunt prezentate în tabelul III.2.1.7

Tabelul III.2.1.7 Energia de activare și factorul preexponențial pentru fotopolimerizarea DPGDA și TPGDA

Monomer	Ecuția dreptei : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
DPGDA– LTPO	$\text{Ln}k = 4,7739 - 3,2513 (1/RT)$	3,25	118.38
DPGDA – I1700	$\text{Ln}k = 4,8538 - 3,7429 (1/RT)$	3,74	128.23
TPGDA – LTPO	$\text{Ln}k = 4,9593 - 4,1063 (1/RT)$	4,10	142.49
TPGDA – I1700	$\text{Ln}k = 5,5181 - 5,3655 (1/RT)$	5,36	249.16

Energia de activare este mai mică pentru fotopolimerizarea DPGDA ceea ce este în concordanță cu valorile constantei de viteză. Diferența între energiile de activare pentru reacțiile de fotopolimerizare a DPGDA inițiate de cei doi fotoinițiatori este apropiată. În cazul reacțiilor de fotopolimerizare a TPGDA diferența între energiile de activare pentru sistemele inițiate de cei doi fotoinițiatori este mai mare.

Atât pentru DPGDA cât și pentru TPGDA, Lucirin TPO prezintă o activitate de inițiere mai bună comparativ cu Irgacure 1700.

Deși TPGDA conține mai mulți atomi de oxigen în catenă, energia de activare pentru DPGDA este mai mică, ceea ce și-ar putea găsi explicația în efectul steric defavorizant adus de grupările  $\text{CH}_3$  mai numeroase în TPGDA decât în DPGDA.

### III.2.1.3 Studiul fotopolimerizării etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) și al trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA)

În fotopolimerizarea etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) respectiv trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA) datele experimentale arată că reacțiile de fotopolimerizare sunt mult mai lente după cum se poate constata din valorile pentru constanta de viteză prezentate în tabelul III.2.1.8:

Tabelul III.2.1.8 Valorile constantei de viteză pentru fotopolimerizarea EGDMA și TEGDMA

Fotoinițiator	Temperatură (°C)	Constanta de viteză (1/min)	
		EGDMA	TEGDMA
Lucirin TPO	20	5,320	9,434
	30	5,455	10,279
	40	6,505	11,090
	50	7,619	12,041
Irgacure 1700	20	4,538	8,290
	30	4,669	8,983
	40	5,872	9,702
	50	6,956	10,660

În plus se poate observa că pentru TEGDMA constanta de viteză este de aproape două ori mai mare decât pentru EGDMA, ceea ce sugerează influența favorabilă a oxigenului eteric din moleculele de monomer.

Pentru evidențierea acestei diferențe au fost reprezentate grafic valorile pentru maximul la pic ale reacțiilor studiate în funcție de temperatură (figura III.2.1.5)

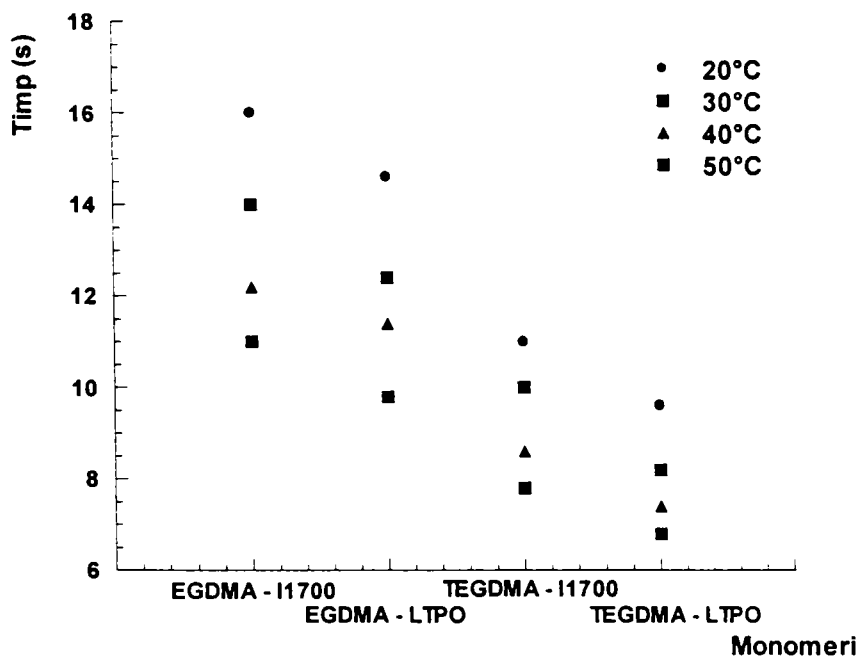


Figura III.2.1.5 Variația maximului la pic pentru reacțiile de fotopolimerizare a EGDMA și TEGDMA

Timpul necesar atingerii maximumului la pic scade odată cu creșterea temperaturii și are valoarea cea mai mică pentru reacția de polimerizare a TEGDMA inițiată de Lucirin TPO, care este din nou fotoinițiatorul cel mai eficient în reacțiile de polimerizare fotochimică a celor doi monomeri acrilici.

În figura III.2.1.6 este reprezentată evoluția vitezei de reacție a proceselor de fotopolimerizare a monomerilor metacrilici studiați în funcție de conversie.

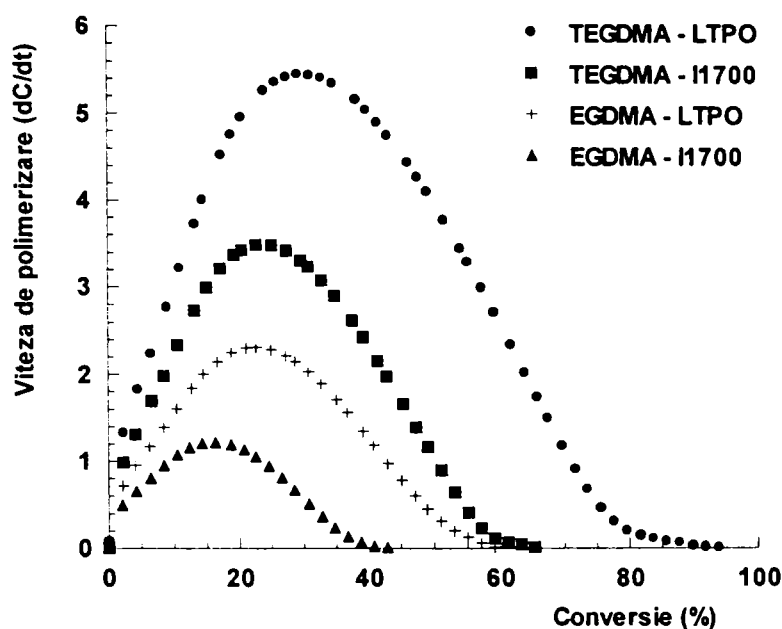


Figura III.2.1.6 Variația vitezei de fotopolimerizare a EGDMA și TEGDMA cu conversia la temperatura de 30 °C

Din figura prezentată se constată că viteza cea mai ridicată se întâlnește la fotopolimerizarea TEGDMA în reacția inițiată de Lucirin TPO. Viteza cea mai redusă o prezintă EGDMA în reacția inițiată de Irgacure 1700.

Se poate observa de asemenea că valoarea conversiei la care se atinge maximumul vitezei de reacție este cea mai mare pentru reacția de fotopolimerizare a TEGDMA în reacția inițiată fotochimic de Lucirin TPO.

Din reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru monomerii metacrilici analizați se obțin valorile pentru energia de activare redată în tabelul III.2.1.9

Tabelul III.2.1.9 Valorile energiei de activare pentru fotopolimerizarea EGDMA și TEGDMA

Monomer	Ecuația dreptei : $\text{Ln}k = \text{Ln}A - E_a / (1/RT)$	Energia de activare (kJ/mol)	Factorul preexponențial (A)
EGDMA - LTPO	$\text{Ln}k=5,6453- 9,7883 (1/RT)$	9,78	282,96
EGDMA - I1700	$\text{Ln}k=6,3070-11,805 (1/RT)$	11,8	548,40
TEGDMA- LTPO	$\text{Ln}k=4,8522- 6,3549 (1/RT)$	6,35	128,02
TEGDMA - I1700	$\text{Ln}k=4,7908- 6,5301 (1/RT)$	6,53	120,40

Din valorile energiei de activare prezentate în tabelul III.2.1.9 se observă că acestea sunt mult mai mari decât cele ale monomerilor acrilici care conțin aceeași unitate structurală (etilenglicol). Astfel pentru DEGDA energia de activare în reacția de fotopolimerizare inițiată de Lucirin TPO este de 3,63 kJ/mol, iar pentru EGDMA este de aproape 3 ori mai mare (9,78 kJ/mol). Reactivitatea mai mare a grupării acrilice este în concordanță cu valorile obținute pentru monomerii metacrilici cu o dublă legătură.

De asemenea reactivitatea mai mare o prezintă monomerul care conține în catenă mai mulți atomi de oxigen (TEGDMA) a cărui catenă este mai flexibilă și permite propagarea mai rapidă a lanțului polimeric.

Atât pentru EGDMA cât și pentru TEGDMA fotoinițiatorul optim este Lucirin TPO. Diferența între activitățile celor doi inițiatori este foarte mică pentru reacțiile de fotopolimerizare a EGDMA și mai mare pentru reacțiile de fotopolimerizare a TEGDMA.

### III.2.1.4 Concluzii la studiul fotopolimerizării monomerilor cu două duble legături

În tabelul III.2.1.10 sunt prezentate valorile energiilor de activare calculate pentru monomerii cu o dublă legătură studiați:

Tabelul III.2.1.10 Valorile energiilor de activare pentru monomerii cu două duble legături studiați

Fotoinițiator	Energie de activare (kJ/mol) Monomer			
	DEGDA	TTEGDA	DPGDA	TPGDA
Lucirin TPO	3,63	4,10	3,25	4,10
Irgacure 1700	4,38	2,60	3,74	5,36

Fotoinițiator	Energie de activare (kJ/mol) Monomer	
	EGDMA	TEGDMA
Lucirin TPO	9,78	6,35
Irgacure 1700	11,80	6,53

Datele experimentale relevă următoarele:

- în procesele de fotopolimerizare a monomerilor acrilici și metacrilici cu două duble legături se obțin energii de activare situate în domeniul 2,60 – 11,80 kJ/mol, propriu reacțiilor de fotopolimerizare;
- în procesul de inițiere al fotopolimerizării, inițiatorul Lucirin TPO se dovedește mai reactiv decât inițiatorul Irgacure 1700, excepție constituind cazul polimerizării fotochimice a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA);
- în toate cazurile și la utilizarea ambilor fotoinițiatori se verifică reactivitatea mai mare a dublelor legături acrilice față de cele metacrilice.

### III.2.2 Studiul polimerizării termice a unor monomeri acrilici și metacrilici cu două duble legături

Studiul polimerizării termice s-a făcut cu ajutorul metodelor analitice dezvoltate pentru analiza termică prin DSC pentru următorii monomeri: dietilenglicol diacrilat (DEGDA), tetraetilenglicol diacrilat (TTEGDA), dipropilenglicol diacrilat (DPGDA), tripropilenglicol diacrilat (TPGDA), etilenglicol dimetacrilat (EGDMA) și trietilenglicol dimetacrilat (TEGDMA), folosind drept inițiator peroxidul de benzoil (POB) în proporție de 1% și 3% (masă).

S-a urmărit cu deosebire determinarea energiilor de activare a sistemelor examinate.

#### III.2.2.1 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA)

A fost analizată polimerizarea termică a dietilenglicol diacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

##### III.2.2.1.A Studiul polimerizării inițiate termic a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) cu 3% inițiator (POB)

În figura III.2.2.1 sunt reprezentate variația vitezelor de reacție în funcție de temperatură la diferite viteze de încălzire pentru polimerizarea termică a DEGDA inițiată cu 3% POB.

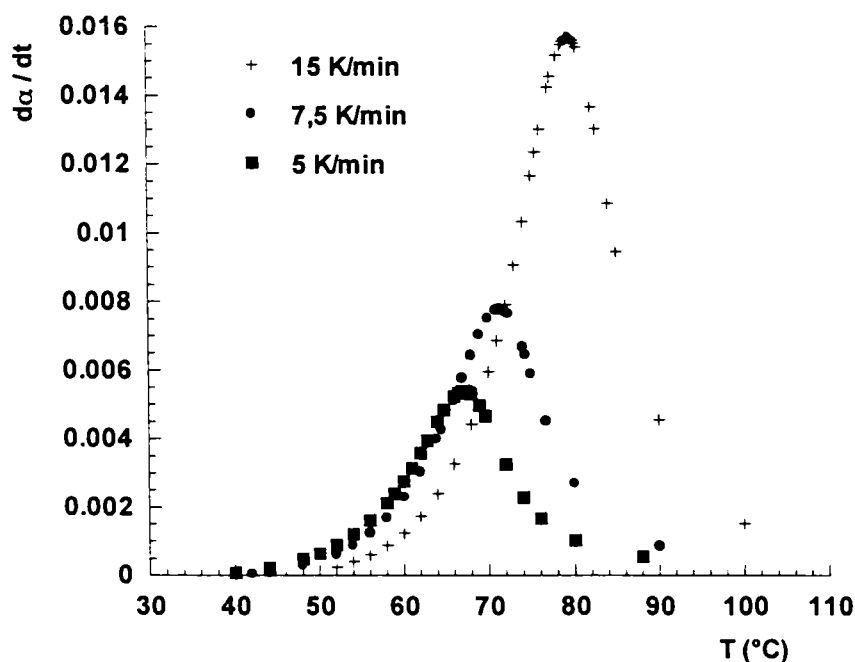


Figura III.2.2.1 Variația vitezei de reacție în funcție de temperatură pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB la diferite viteze de încălzire

Temperatura la maximul picului și valorile energiei de activare determinate cu ajutorul metodelor Kissinger și Ozawa sunt redate în tabelul III.2.2.1

Tabelul III.2.2.1 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea DEGDA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
5,0	67,2	84,62	85,94
7,5	71,5		
15.0	79,3		

Dreptele care permit calculul energiei de activare sunt ilustrate în figura III.2.2.2.

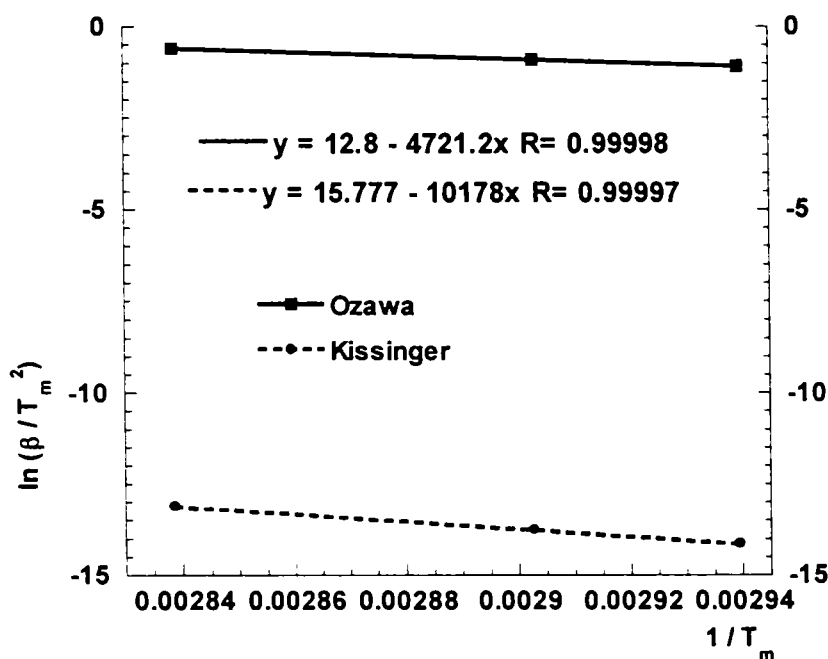


Figura III.2.2.2 Dreptele Kissinger și Ozawa pentru calculul energiei de activare pentru polimerizarea termică a DEGDA cu 3%POB

Din reprezentarea grafică se poate remarca coeficientul de corelare foarte bun al valorilor experimentale.

În continuare s-a analizat metoda Barrett care permite verificarea ecuației de viteză de tip  $F(\alpha) = 1 - \alpha^n$ .

Dreptele Barrett pentru determinarea energiei de activare la diferite valori ale exponentului n sunt prezentate în figura III.2.2.3

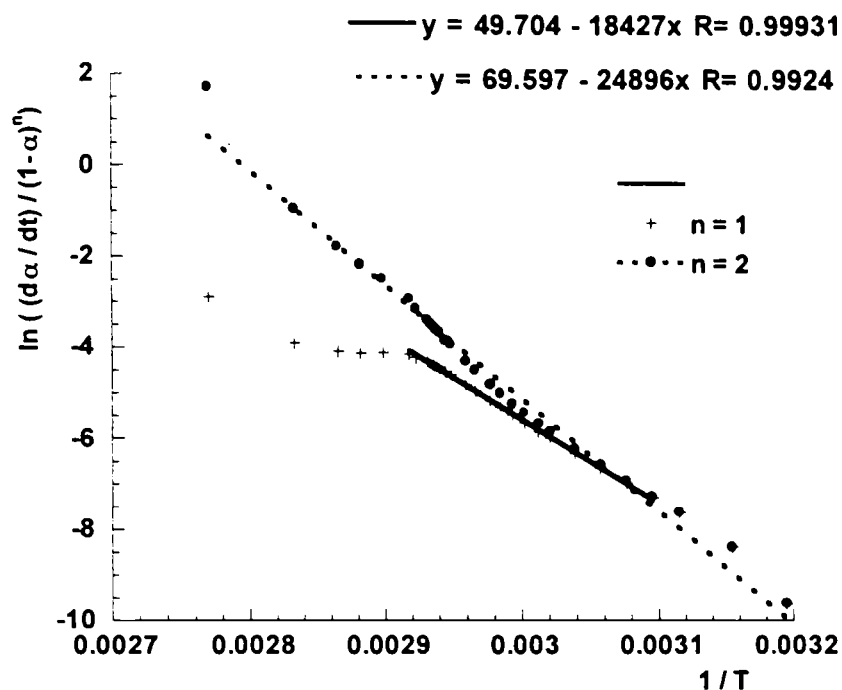


Figura III.2.2.3 Dreptele Barrett pentru polimerizarea DEGDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 5 K/min

Din figură se poate remarca faptul că energia de activare calculată prin această metodă nu are o valoare apropiată de cele determinate prin metodele anterioare. Pentru  $n = 1$  regiunea de liniaritate care permite o corelare a valorilor calculate este cuprinsă în domeniul de 5 – 80% conversie, iar valoarea energiei de activare este **153,20 kJ/mol**, aproape de două ori mai mare decât cea determinată prin metodele Kissinger și Ozawa.

Pentru  $n = 2$  liniaritatea dreptei este observată pe întreg domeniul de conversie, dar valoarea energiei de activare este foarte mare (**206,98 kJ/mol**).

Aceste considerații ne indică faptul că ecuația de viteză de ordinul  $n$  nu descrie procesul de polimerizare termică al DEGDA cu 3%POB.

Ca urmare a celor observate, nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece și această metodă de calcul presupune că reacția se desfășoară după o funcție de viteză de ordinul  $n$ .

Prin metodele izoconversionale s-au obținut pentru energia de activare valorile ilustrate în tabelele III.2.2.2 și III.2.2.3

Tabelul III.1.2.2.2 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	75,08	77,94	80,30	82,15	83,49	80,48	80,94	<b>80,05</b>



Se poate observa obținerea unei valori medii apropiate de cele obținute prin metodele Kissinger și Ozawa. Eroarea între valorile extreme este de 5,3%, ceea ce indică o distribuție redusă a energiei de activare cu conversia.

Tabelul III.2.2.3 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	81,75	83,43	84,32	84,72	84,82	84,74	84,77	<b>84,06</b>

Se remarcă obținerea unor valori foarte apropiate, variația cu conversia fiind extrem de redusă. Eroarea între valorile extreme este mai mică de 2%. Valoarea medie calculată este aproape identică cu cea obținută prin metodele Kissinger și Ozawa.

Pentru evaluarea ecuației de viteză Sestak – Berggren s-a aplicat metoda Malek. Valorile energiei de activare calculate prin această metodă sunt prezentate în tabelul III.2.2.4

Tabelul III.2.2.4 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	87,14	87,49	86,68	86,35	87,09	81,31	85,20	<b>85,89</b>

Valorile rezultate prin calcul nu variază semnificativ cu conversia, iar valoarea medie calculată este aproape identică cu cea obținută prin metoda Ozawa.

Valorile parametrilor cinetici ai ecuației de viteză Sestak – Berggren sunt redați în tabelul III.2.2.5

Tabelul III.2.2.5 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
5,0	0,4053	0,5484	0,8487	1,2611	26,542
7,5	0,4000	0,5426	0,8638	1,2957	26,580
15,0	0,3860	0,5319	0,6166	1,0536	26,377

Valorile calculate sunt apropiate și nu variază semnificativ cu viteza de încălzire. Este de remarcat valoarea destul de mare a exponentului m. Pentru polimerizarea termică a monomerilor cu o dublă legătură nu s-au obținut valori atât de mari pentru m (v. tabelul III.1.2.68).

Cu ajutorul parametrilor menționați s-au calculat curbele teoretice ale vitezei de reacție. În figura III.2.2.4 sunt reprezentate comparativ viteza experimentală de reacție cu cea teoretică obținută pe baza ecuației Sestak – Berggren.

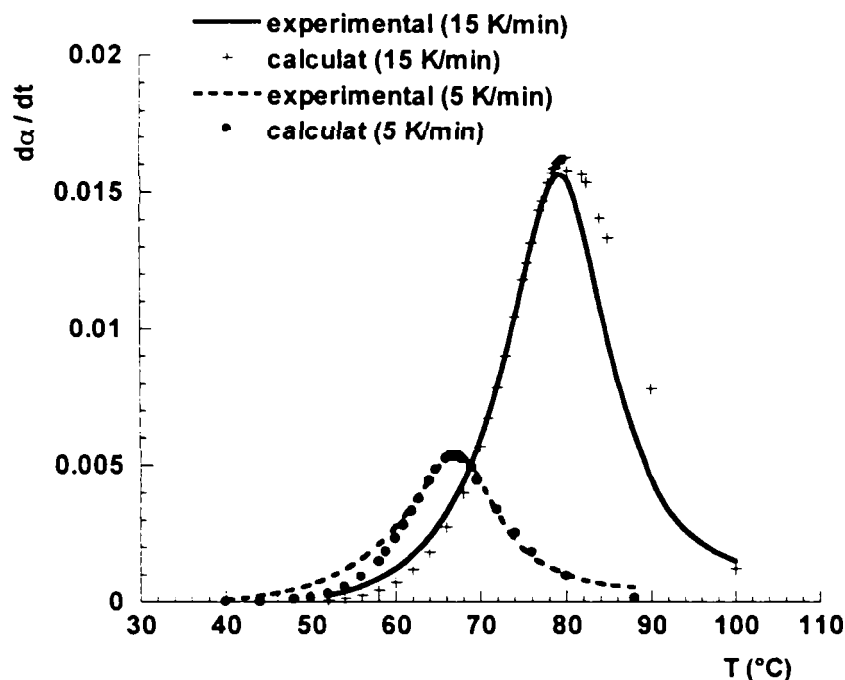


Figura III.2.2.4 Viteza de reacție experimentală, respectiv calculată pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a DEGDA cu 3%POB la vitezele de încălzire de 5,0 respectiv 15 K / min

Se poate remarca o corelare a valorilor experimentale cu cele teoretice, mai bună în cazul vitezei de încălzire de 5 K/min. Pentru viteza de încălzire de 15 K/min, corelarea este foarte bună până în zona maximului picului termogramei, ceea ce corespunde unei conversii de 54 %.

Se poate deci considera că pentru polimerizarea la viteza de încălzire de 15 K/min, până la o conversie de 50% viteza de reacție este una de tipul Sestak – Berggren, iar după această conversie această ecuație nu se mai respectă.

### III.2.2.1.B. Studiul polimerizării inițiate termic a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) cu 1% inițiator (POB)

Temperatura la maximul picului și valorile energiei de activare determinate cu ajutorul metodelor Kissinger și Ozawa sunt redată în tabelul III.2.2.6

Tabelul III.2.2.6 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea DEGDA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
7,5	65,1	38,53	42,11
10,0	70,5		
15,0	80,5		

Se poate observa obținerea unor valori foarte reduse pentru energia de activare.

Prin reprezentarea metodei Barrett la viteza de încălzire de 5 K/min s-au obținut dreptele din figura III.2.2.5.

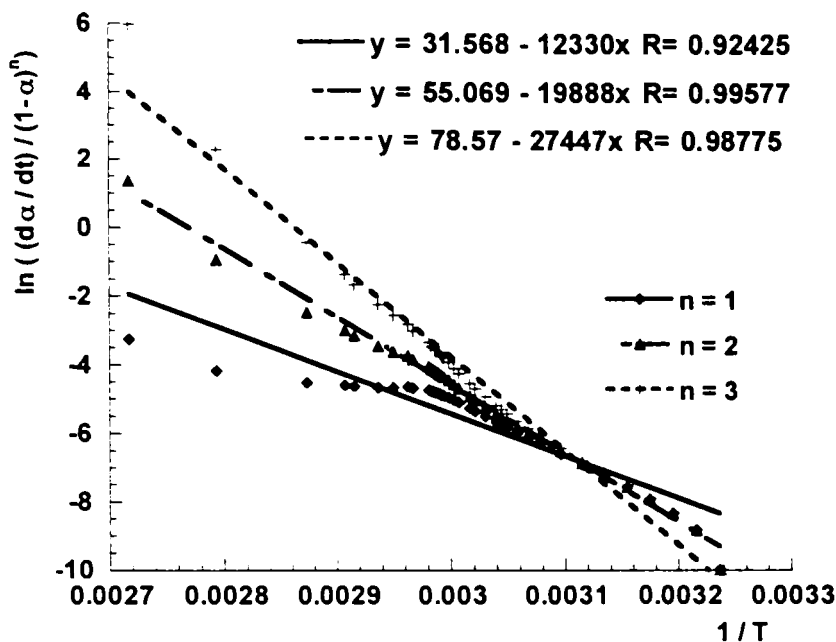


Figura III.2.2.5 Dreptele Barrett pentru diferite valori ale lui n pentru polimerizarea DEGDA cu 1%POB la viteza de încălzire de 5K/min

Se poate remarca faptul că valorile experimentale obținute pentru polimerizarea DEGDA cu 1%POB nu descriu o dreaptă care să permită obținerea energiei de activare. Pentru  $n = 2$  există o liniaritate a dreptei ( $R = 0,99577$ ) dar valoarea rezultată a energiei de activare este foarte mare ( $E = 165,34$  kJ/mol) comparativ cu valorile determinate prin metodele Kissinger și Ozawa.

Se poate considera deci că viteza de reacție a polimerizării DEGDA cu 1%POB nu este de tipul  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ . Ca urmare nu s-a aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece presupune de asemenea o ecuație de viteză de ordinul n pentru determinarea energiei de activare.

Metodele izoconversionale au permis calcularea pentru energia de activare a valorilor redate în tabelele III.2.2.7 și III.2.2.8

Tabelul III.2.2.7 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea DEGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	34,97	<u>37,06</u>	<u>37,52</u>	<u>39,95</u>	<u>41,70</u>	<u>44,15</u>	48,86	<b>40,07</b>

Se poate observa obținerea unor valori diferite pentru energia de activare, ceea ce indică o dependență a acestora cu conversia. Valoarea medie a fost calculată pentru valorile

care se încadrează în eroarea de 10%. Se obține o valoare medie apropiată de cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa.

Tabelul III.2.2.8 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	42,47	<u>45,81</u>	<u>48,38</u>	<u>50,78</u>	<u>52,89</u>	<u>54,74</u>	56,08	<b>50,52</b>

Valorile rezultate prin metoda Li – Tang sunt mai mari decât cele determinate prin metodele anterioare și sunt direct proporționale cu conversia. Pentru valoarea medie s-au utilizat valorile din intervalul de conversie 30 – 70%, pentru care eroarea încadrează în limita de 10%.

Dreptele rezultate prin algoritmul Li – Tang sunt ilustrate în figura III.2.2.6

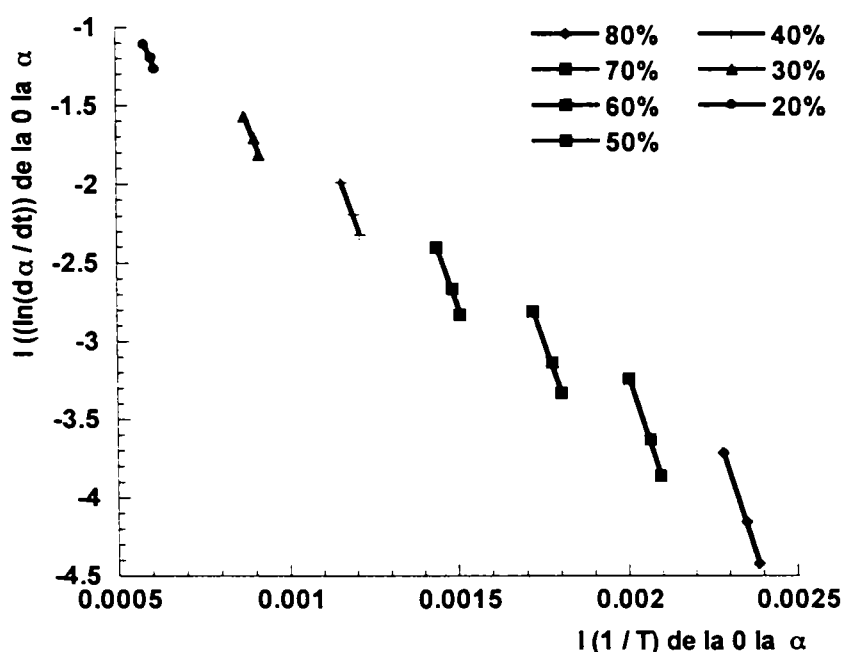


Figura III.2.2.6 Dreptele rezultate prin aplicarea metodei Li – Tang pentru polimerizarea DEGDA cu 1%POB

În continuare s-a aplicat algoritmul Malek pentru verificarea ecuației de viteză de tip Sestak – Berggren. Valorile energiei de activare calculate prin această metodă sunt prezentate în tabelul III.2.2.9

Tabelul III.2.2.9 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea DEGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	50,25	54,62	<u>58,54</u>	<u>61,84</u>	<u>67,97</u>	<u>68,19</u>	<u>65,53</u>	<b>64,41</b>

Surprinzător s-au obținut pentru energia de activare determinată prin această metodă valori care sunt mult mai mari decât cele calculate prin metodele anterioare. Energia de

activare variază cu conversia, iar pentru determinarea energiei medii s-au utilizat valorile din intervalul de conversie 40 – 80%.

Prin aplicarea algoritmului Malek funcțiile  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  permit determinarea coeficienților  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$  dar nu există o dependență liniară care să permită calculul exponenților  $n$  și  $m$  după cum se poate observa din figura III.2.2.7

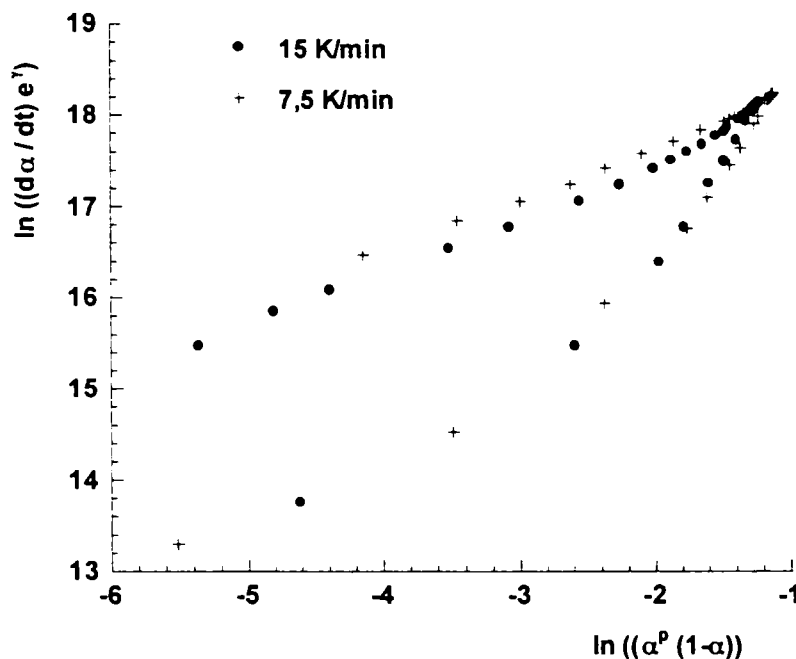


Figura III.2.2.7 Reprezentarea grafică pentru determinarea exponentului  $n$  al ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea DEGDA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 7,5 și 15 K/min

În concluzie se poate considera că procesul de polimerizare al DEGDA cu 1%POB nu poate fi descris prin ecuația de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ .

Analizând rezultatele obținute se pot prezenta următoarele concluzii :

- polimerizarea termică a DEGDA cu o concentrație de inițiator de 1%POB este caracterizată printr-o energie de activare mai redusă decât în cazul concentrației de 3%POB;
- pentru sistemul cu 3%POB valorile medii ale energiei de activare calculate prin metodele prezentate sunt foarte apropiate;
- pentru sistemul cu 1% POB valorile medii diferă semnificativ pentru unele metode (Malek, Li - Tang);
- pentru ambele reacții de polimerizare studiate metodele Barrett și Borchard – Daniel nu se pot utiliza pentru calculul energiei de activare, modelul cinetic de ordinul  $n$  nu este aplicabil;
- pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB ecuația de viteză Sestak – Berggren permite corelarea valorilor experimentale cu cele teoretice, deci se poate considera că viteza de reacție este de tipul:  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  ;

➤ pentru polimerizarea DEGDA cu 1% POB ecuația Sestak – Berggren nu poate fi aplicată.

### III.2.2.2 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA)

A fost analizată polimerizarea termică a tetraetilenglicol diacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.2.2.2.A. Studiul polimerizării inițiate termic a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA) cu 3% inițiator (POB)

Pentru reacția de polimerizare a TTEGDA cu 3% POB s-au obținut curbele DSC prezentate în figura III.2.2.8

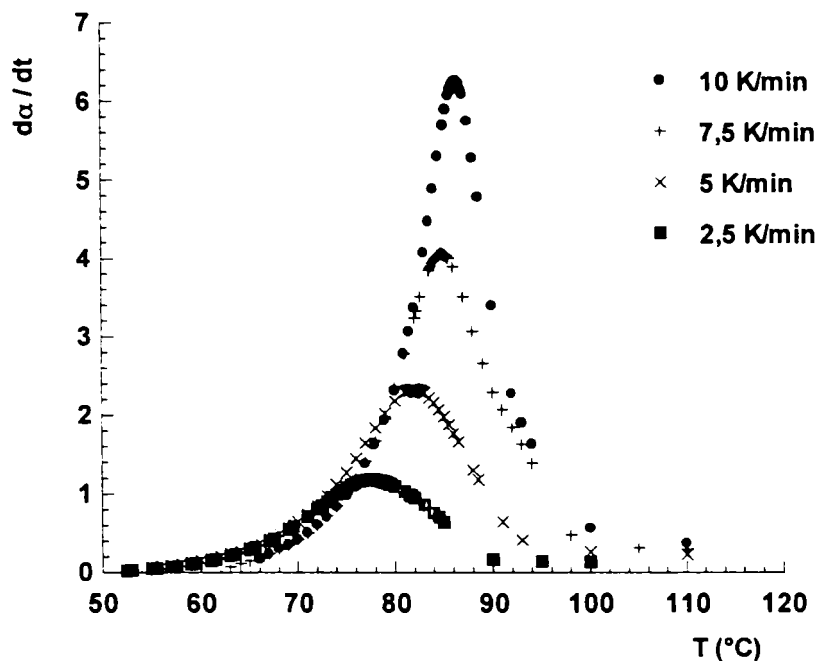


Figura III.2.2.8 Termogramele DSC obținute pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB la diferite viteze de încălzire

În tabelul III.2.2.10 sunt prezentate valorile obținute pentru energia de activare prin metodele Kissinger și Ozawa

Tabelul III.2.2.10 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea TTEGDA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	77,6	156,12	154,05
5,0	81,9		
7,5	84,9		
10,0	86,4		

Se constată obținerea unor valori ale energiei de activare foarte ridicate comparativ cu polimerizarea DEGDA la aceeași concentrație de inițiator.

În figura III.2.2.9 se dau curbele Barrett pentru reacțiile studiate la viteza de 5 K/min, pentru diferite valori ale lui  $n$  în cazul polimerizării TTEGDA cu 3%POB.

Din figură se poate remarca aspectul curbelor care tinde spre liniaritate pentru  $n = 2$  (coeficientul de corelare este cel mai bun în acest caz), însă valoarea care se obține pentru energia de activare este de 216,73 kJ, ceea ce este cu mult mai mare decât cea rezultată din metodele Kissinger și Ozawa.

Această observație indică faptul că funcția de viteză descrisă de relația Barrett nu se aplică, dar se poate presupune pentru coeficientul  $n$  o valoare mai mare de 2.

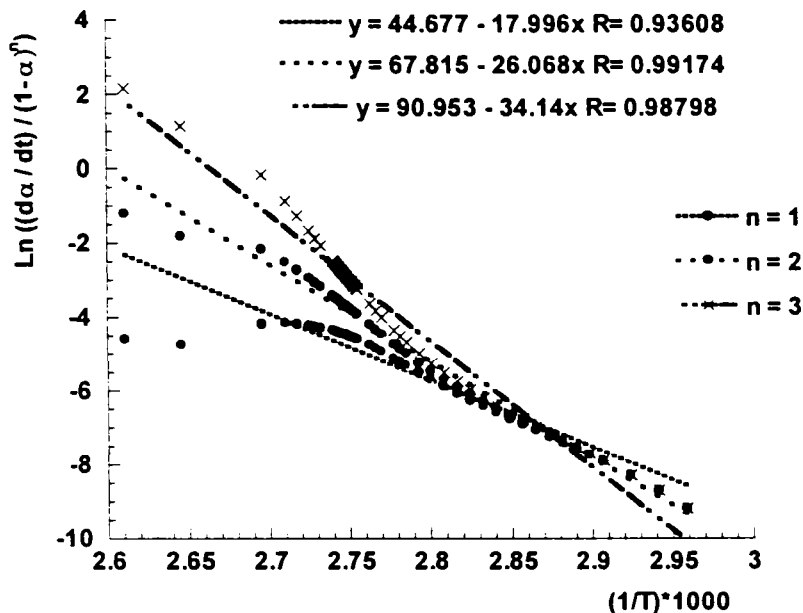


Figura III.2.2.9 Evoluția ecuației Barrett pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB pentru diferite valori ale lui  $n$  la viteza de încălzire de 5 K/min

Aceste diferențe foarte mari pentru valorile energiei de activare calculate prin această metodă infirmă ipoteza desfășurării procesului de polimerizare al TTEGDA cu 3%POB printr-o ecuație de viteză de ordinul  $n$ . Ca urmare metoda Borchard – Daniel care folosește aceeași ecuație de viteză nu s-a mai aplicat.

Metodele izoconversionale au condus la obținerea pentru energia de activare a reacției de polimerizare a TTEGDA cu 3% POB a valorilor prezentate în tabelele III.2.2.11 și III.2.2.12

Tabelul III.1.2.2.11 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	122,03	129,83	<u>139,66</u>	<u>150,60</u>	<u>160,12</u>	<u>163,87</u>	<u>162,80</u>	<b>155,41</b>



Valorile energiei de activare sunt dependente de conversie, și pentru valoarea medie s-a obținut o valoare apropiată de cele determinate prin metodele anterioare. În figura III.2.2.10 sunt ilustrate dreptele KAS pentru determinarea energiei de activare. Se poate remarca neparalelismul dreptelor de la conversiile de 20 și 30%, comparativ cu celelalte drepte,

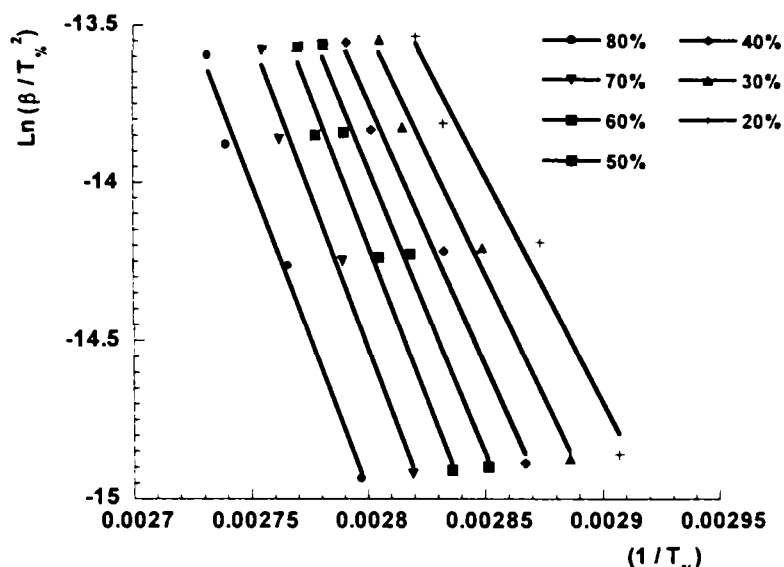


Figura III.2.2.10 Dreptele KAS obținute pentru polimerizarea TTEGDA cu 3%POB

Tabelul III.1.2.2.12 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	122,36	<u>131,43</u>	<u>140,36</u>	<u>148,43</u>	<u>154,38</u>	<u>156,79</u>	<u>155,16</u>	<b>147,75</b>

În acest caz s-au obținut valori puțin mai mici decât cele obținute prin celelalte metode, dar diferența nu este semnificativă. Variația cu conversia nu este atât de importantă ca și în cazul metodei KAS, pentru calculul valorii medii se pot utiliza valorile din intervalul de conversie 30 – 80%.

Metoda Malek a fost utilizată pentru verificarea ecuației de viteză de tip Sestak – Berggren. Pentru energia de activare s-au calculat valorile ilustrate în tabelul III.2.2.13

Tabelul III.1.2.2.13 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	142,14	160,33	166,19	172,94	170,09	154,08	146,43	<b>158,88</b>

Valorile sunt mai ridicate decât cele calculate prin metodele prezentate anterior, dar pentru valoarea medie pot fi utilizate toate valorile calculate, eroarea între valorile extreme fiind de 9,7%. Energia de activare medie calculată este foarte apropiată de cea determinată prin metodele Kissinger și Ozawa.

La determinarea coeficienților  $\alpha_M$  și  $\alpha_P$  s-a întâlnit următoarea situație surprinzătoare. În figura III.2.2.11 sunt reprezentate funcțiile  $Y(\alpha)$  pentru vitezele de încălzire de 2,5 și 10 K/min.

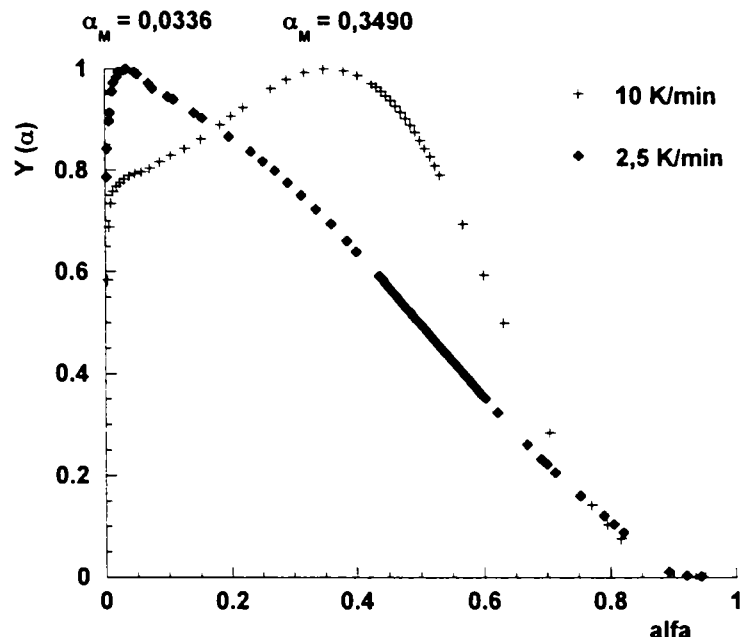


Figura III.2.2.11 Funcția  $Y(\alpha)$  pentru polimerizarea TTEGDA cu 3%POB la vitezele de încălzire de 2,5 și 10 K/min

Se poate observa diferența mare care există între cele două curbe. Pentru viteza de încălzire de 2,5 K/min, maximul funcției  $Y(\alpha)$  (corespunzător valorii  $\alpha_M$ ) este sub 5% în timp ce pentru viteze de încălzire mai mari de 2,5 K/min, maximul funcției  $Y(\alpha)$  se întâlnește la valoarea de 35%.

Această diferență se poate explica prin valoarea ridicată a energiei de activare care conduce la valori foarte mari ale termenului  $e^\gamma$  (unde  $\gamma$  (energia redusă) =  $E / RT$ ).

Pentru determinarea exponentului cinetic  $n$  la aceleași viteze de încălzire s-au obținut curbele prezentate în figura III.2.2.12

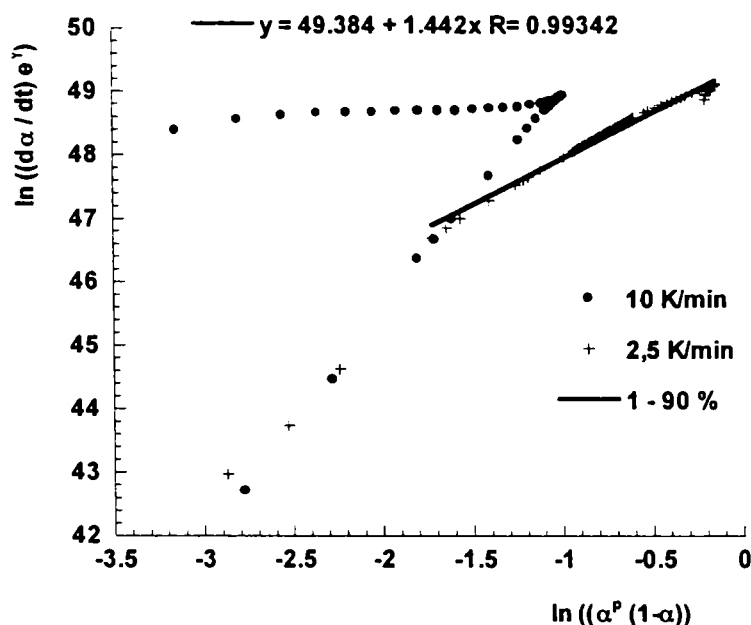


Figura III.2.2.12 Reprezentarea grafică pentru determinarea exponentului  $n$  al ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea TTEGDA cu 3%POB la vitezele de încălzire de 2,5 și 10 K/min

Se poate observa că pentru viteza de încălzire de 10 K/min nu se poate determina o valoare a coeficientului  $n$ , dependența nu este liniară, în timp ce pentru viteza de încălzire de 2,5 K/min, panta dreptei de corelare a valorilor calculate pentru intervalul de conversie 1 – 90% reprezintă valoarea exponentului cinetic al ecuației Sestak – Berggren.

În figura III.2.2.13 sunt prezentate comparativ vitezele de reacție (cea determinată din datele experimentale și cea calculată) pentru polimerizarea TTEGDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min, pentru care valorile parametrilor cinetici sunt:  $\alpha_M = 0.0426$ ;  $\alpha_P = 0,6180$ ;  $m = 0,0366$ ;  $n = 0,8241$  și  $\ln A = 26,265$

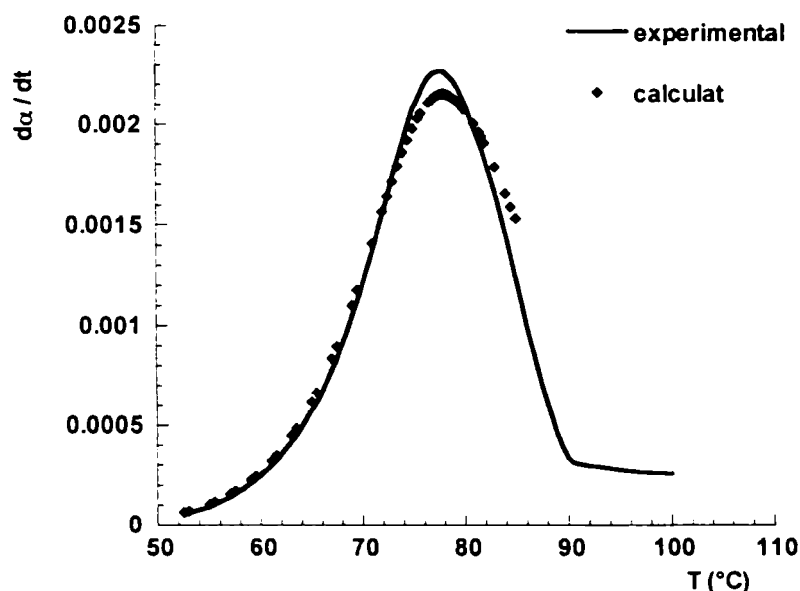


Figura III.2.2.13 Viteza de reacție experimentală, respectiv calculată pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a TTEGDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 2,5 K / min

Se poate constata o corelare mai bună doar pentru valori mai mici ale conversiei, pentru valori mai mari ale acesteia corelarea nu se mai respectă.

#### III.2.2.2.B Studiul polimerizării inițiate termic a tetraetilenglicol diacrilatului (TTEGDA) cu 1% inițiator (POB)

În tabelul III.2.2.14 sunt prezentate valorile obținute pentru energia de activare prin metodele Kissinger și Ozawa

Tabelul III.2.2.14 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea TTEGDA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	83,3	84,24	85,90
5,0	90,5		
7,5	97,8		
15,0	104,7		

Se poate observa obținerea unor valori mult mai mici decât în cazul polimerizării TTEGDA cu 3% POB.

Prin aplicarea metodei Barrett pentru polimerizarea TTEGDA la diferite viteze de încălzire s-au obținut curbele prezentate în figura III.2.2.14

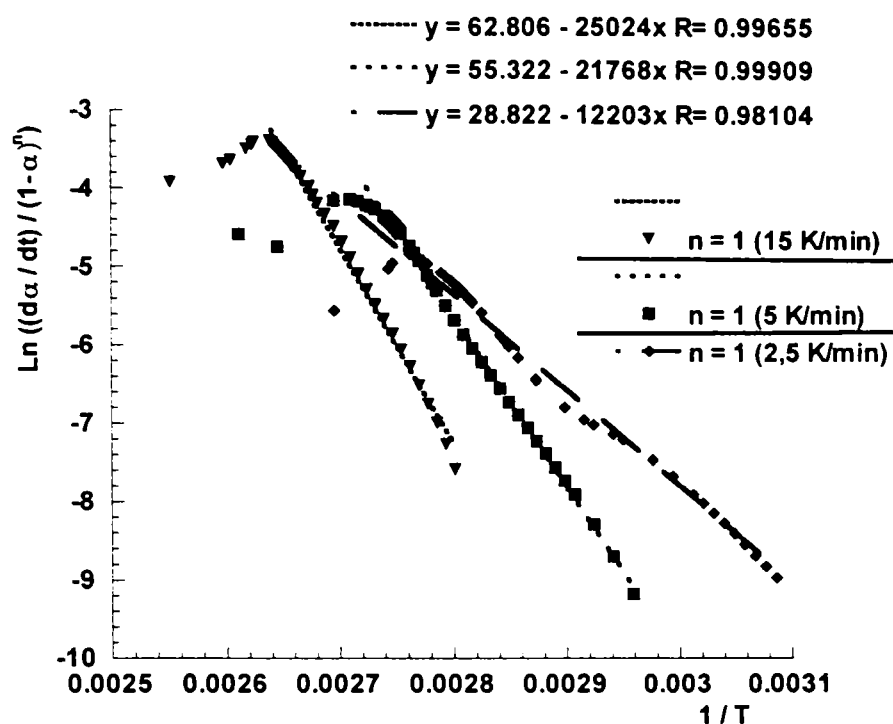


Figura III.2.2.14 Dreptele Barrett pentru polimerizarea TTEGDA cu 1%POB la diferite viteze de <sup>2</sup> încălzire

Analizând figura prezentată se pot face următoarele considerații:

- nu există o dependență liniară a valorilor pe întreg domeniul de conversie, pentru fiecare viteză de încălzire, pentru o valoarea a conversiei în jur de 70% aspectul curbelor devine neliniar;
- pentru porțiunile liniare valoarea energiei de activare calculate este mult mai mare decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa și această valoare crește cu viteza de încălzire;

Aceste observații dovedesc că modelul cinetic de ordinul n presupus de metoda Barrett nu descrie procesul de polimerizare al TTEGDA cu 1%POB. Ca urmare nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacției de polimerizare.

Valorile energiei de activare calculate prin metodele izoconversionale sunt prezentate în tabelele III.2.2.15 și III.2.2.16

Tabelul III.1.2.2.15 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea TTEGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	55,18	<u>64,38</u>	<u>70,40</u>	<u>74,06</u>	<u>75,90</u>	<u>77,38</u>	<u>74,67</u>	<b>72,79</b>

Valorile energiei de activare sunt dependente de conversie, dar variația cu conversia nu este regulată. Pentru calculul valorii medii s-au utilizat valorile din domeniul de conversie 30 – 80%, obținându-se o valoare mai mică decât cea calculată prin metodele anterioare.

Tabelul III.1.2.2.16 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea TTEGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	71,99	79,44	83,61	85,71	86,45	85,75	83,50	<b>82,35</b>

Se poate remarca faptul că în acest caz s-au obținut valori foarte apropiate, iar valoarea medie calculată pentru energia de activare este foarte apropiată de cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa.

Metoda Malek a fost utilizată pentru verificarea ecuației de viteză de tip Sestak – Berggren. Pentru energia de activare s-au calculat valorile ilustrate în tabelul III.2.2.17

Tabelul III.1.2.2.17 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea TTEGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>92,73</u>	<u>99,78</u>	<u>97,47</u>	<u>93,51</u>	<u>87,36</u>	73,52	52,84	<b>94,17</b>

Se remarcă obținerea unor valori ușor mai ridicate pentru energia de activare decât cele calculate prin celelalte metode. Pentru valorile de la conversiile de 70 și 80% valorile sunt foarte diferite de celelalte datorită aspectului asimetric al curbelor DSC.

În tabelul III.2.2.18 sunt prezentate valorile calculate pentru parametrii cinetici ai reacției de polimerizare a TTEGDA cu 1%POB pe baza modelului Malek.

Tabelul III.2.2.18 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea TTEGDA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,0426	0,6183	0,0335	0,7539	26,222
5,0	0,3981	0,5311	0,6203	0,9379	26,990
7,5	0,3124	0,4331	0,9062	1,9948	27,653
15,0	0,2744	0,5292	0,6496	1,7181	27,355

Se poate remarca faptul că valorile parametrilor calculați sunt foarte diferite și depind de viteza la care au fost determinați. Ca și în cazul polimerizării TTEGDA cu 3%POB la viteze mici de încălzire valoarea coeficientului  $\alpha_M$  este mai mică de 0,1 (corespunzând unei conversii de 10 %). Pentru vitezele de încălzire mai mari valorile coeficientului  $\alpha_M$  sunt cuprinse între 0,27 și 0,4.

Se constată că pentru exponentul cinetic n al ecuației de viteză Sestak – Berggren pentru viteza de încălzire de 7,5 K/min se obține valoarea maximă.

În figura III.2.2.15 sunt prezentate curbele teoretice și experimentale pentru viteza de reacție în cazul sistemului TTEGDA 1%POB.

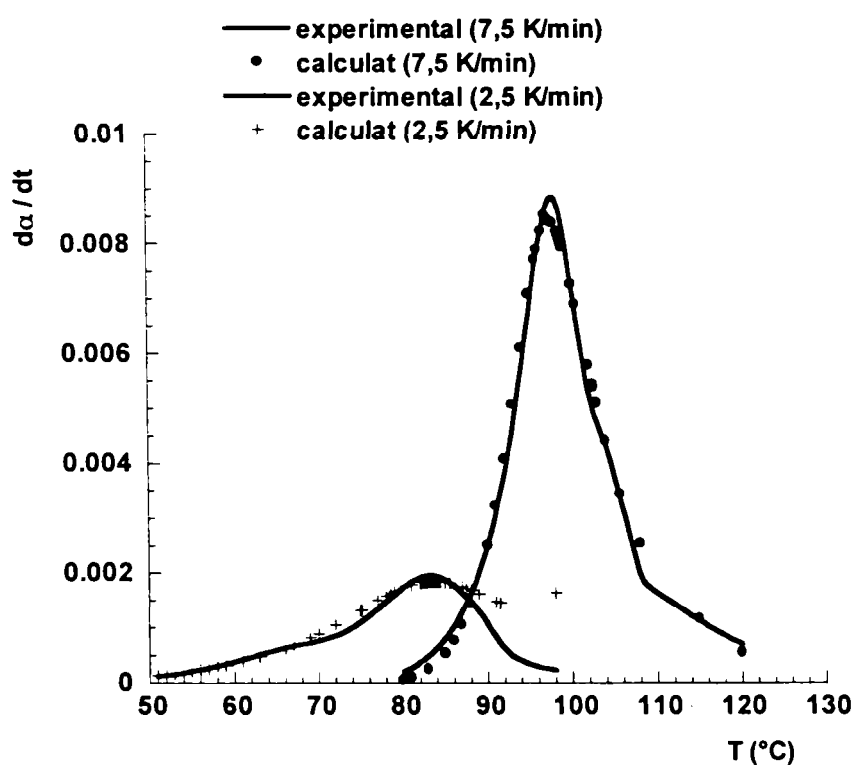


Figura III.2.2.15 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a TTEGDA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 2,5 respectiv 7,5 K/min

Analizând figura se pot reda următoarele observații:

- corelarea valorilor experimentale este mai bună pentru reacția studiată la viteza de încălzire de 7,5 K/min;
- pentru viteza de încălzire de 2,5 K/min, corelarea valorilor nu este realizată pe întregul domeniu de conversie ci doar până la maximul picului;

Pentru polimerizarea TTEGDA cu 1 și respectiv 3% POB analiza DSC permite prezentarea următoarelor concluzii:

➤ concentrația inițiatorului influențează energia de activare, pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB s-a obținut o energie de activare semnificativ mai ridicată decât pentru polimerizarea aceluiași monomer cu 1%POB;

➤ pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB valorile energiilor de activare medii calculate prin metodele izoconversionale sunt apropiate ca valoare de cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa;

➤ aceeași concordanță a valorilor se poate remarca și pentru sistemul TTEGDA 1%POB;

➤ pentru ambele situații studiate modelul cinetic de ordinul n nu este aplicabil, viteza de reacție a polimerizării TTEGDA cu diferite concentrații de POB nu este descrisă de o ecuație de tipul  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ;

➤ datorită acestei considerații pentru ambele sisteme nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel de determinare a energiei de activare;

➤ funcția  $Y(\alpha)$  a algoritmului Malek prezintă două comportări diferite în funcție de viteza de încălzire la care se desfășoară procesul. Astfel la viteza de încălzire de 2,5 K/min valoarea coeficientului  $\alpha_M$  este foarte diferit de cele care se obține pentru viteze mai mari de încălzire. Această observație este valabilă pentru polimerizarea TTEGDA la ambele concentrații de inițiator ceea ce înseamnă că pentru acest monomer procesul de polimerizare diferă în funcție de viteza de încălzire ;

➤ pentru reacția de polimerizare a TTEGDA cu 3% POB ecuația de viteză Sestak – Berggren este aplicabilă sistemului doar pentru procesul desfășurat la viteza de încălzire de 2,5 K/min, până la o conversie apropiată de valoarea corespunzătoare maximului curbei DSC, după această valoare corelarea valorilor experimentale cu cele teoretice nu se mai realizează;

➤ pentru polimerizarea TTEGDA cu 1%POB ecuația de viteză Sestak – Berggren este valabilă în special pentru viteza de încălzire de 7,5 K/min.

### III.2.2.3 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA)

A fost analizată polimerizarea termică a dipropilenglicol diacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.2.2.3.A Studiul polimerizării inițiate termic a dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA) cu 3% inițiator (POB)

În tabelul III.2.2.19 sunt prezentate valorile obținute pentru energia de activare prin metodele Kissinger și Ozawa

Tabelul III.2.2.19 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea DPGDA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	69,0	147,47	145,71
5,0	73,0		
15,0	78,0		

Se constată obținerea unor valori relativ ridicate ale energiei de activare. În comparație cu polimerizarea dietilenglicol diacrilatului la aceeași concentrație de inițiator energia de activare este cu mult mai mare.

Prin aplicarea metodei Barrett s-a verificat modelul cinetic de ordinul n. Reprezentarea grafică rezultată aplicând algoritmul Barrett pentru valorile experimentale ale polimerizării DPGDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min este redată în figura III.2.2.16

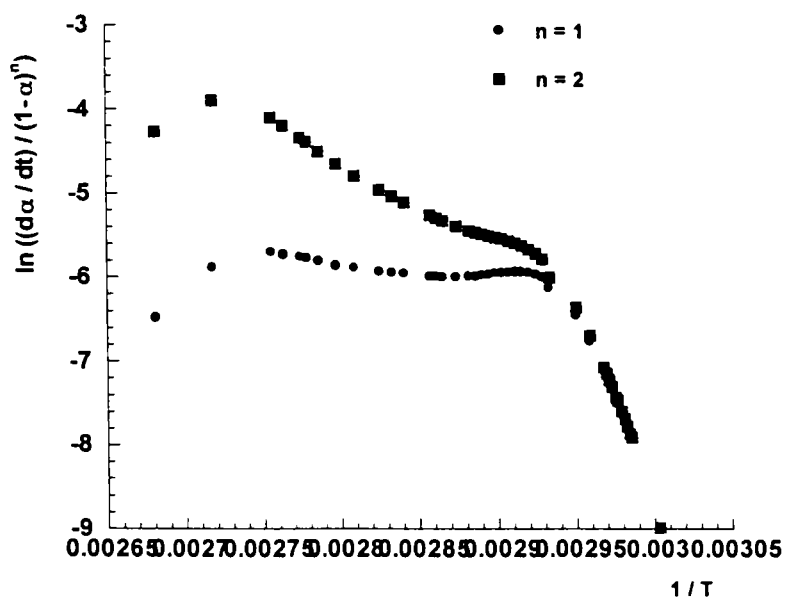


Figura III.2.2.16 Dreptele Barrett pentru polimerizarea DPGDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 5 K/min



Se poate remarca analizând figura că alura curbelor rezultate este foarte diferită de liniaritate. O corelare liniară se poate realiza doar pentru intervalul de conversie 0 – 20% însă valoarea energiei de activare calculată pe acest domeniu este foarte ridicată. În concluzie se poate considera că modelul cinetic de ordinul n nu se poate aplica pentru reacția de polimerizare a DPGDA cu 3%POB.

Nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece algoritmul de calcul presupune valabilitatea ecuației de viteză de ordinul n, ceea ce s-a observat că nu este valabil.

Metoda izoconversională KAS a condus la obținerea pentru energia de activare a valorilor prezentate în tabelul III.2.2.20

Tabelul III.1.2.2.20 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea DPGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	169,13	182,56	207,85	183,02	164,08	161,55	160,55	<b>175,53</b>

Se remarcă faptul că s-au obținut valori mai ridicate pentru energia de activare comparativ cu cele obținute prin metodele Kissinger și Ozawa.

Cea de-a doua metodă izoconversională aplicată a condus la obținerea pentru energia de activare a valorilor din tabelul III.2.2.21

Tabelul III.1.2.2.21 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea DPGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	157,92	<u>176,16</u>	<u>193,89</u>	<u>203,21</u>	<u>198,32</u>	<u>194,55</u>	<u>191,58</u>	<b>192,95</b>

Se remarcă obținerea unor valori ridicate pentru energia de activare. De asemenea se poate observa faptul că energia de activare variază foarte mult cu conversia. Valoarea calculată la conversia de 20% este foarte diferită de celelalte, eroarea determinată cu valoarea maximă (cea de la conversia de 50%) fiind mai mare de 10%, din acest motiv nu s-a utilizat pentru calculul valorii medii.

În vederea evaluării ecuației de viteză Sestak – Berggren s-a aplicat metoda Malek. Valorile calculate prin metoda Malek pentru energia de activare sunt prezentate în tabelul III.2.2.22

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	186,99	228,94	265,71	215,64	151,40	167,42	140,79	-

Se poate remarca faptul că variația energiei de activare cu conversia pentru această metodă este neregulată, iar valorile calculate sunt foarte mari.

Analizând valorile obținute se poate constata că este imposibil a calcula o valoare medie pentru mai mult de trei valori determinate ceea ce face imposibilă aplicarea algoritmului Malek pentru evaluarea modelului cinetic.

Pentru a evolua variația energiei de activare cu conversia pentru metodele izoconversionale aplicate în figura III.2.2.17 s-au reprezentat valorile energiei de activare calculate prin cele 3 metode.

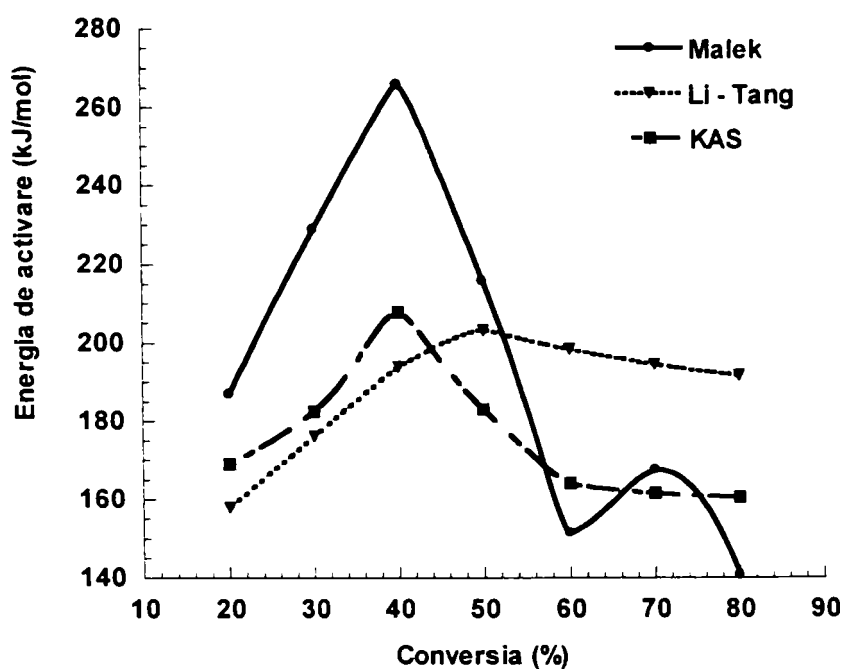


Figura III.2.2.17 Evoluția energiei de activare cu conversia pentru cele trei metode izoconversionale utilizate

Este de notat că variația energiei de activare este total neregulată pentru metodele izoconversionale și valorile obținute sunt foarte diferite.

Explicația acestor variații foarte mari o poate constitui faptul că la această concentrație de inițiator viteza de încălzire are un efect foarte important asupra procesului de polimerizare, ceea ce poate conduce la obținerea unor valori ale semnalului DSC foarte diferit de la experiment la experiment.

III.2.2.3.B Studiul polimerizării inițiate termic a dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA) cu 1% inițiator (POB)

Pentru reacția de polimerizare a DPGDA cu 1% POB s-au obținut curbele DSC prezentate în figura III.2.2.18

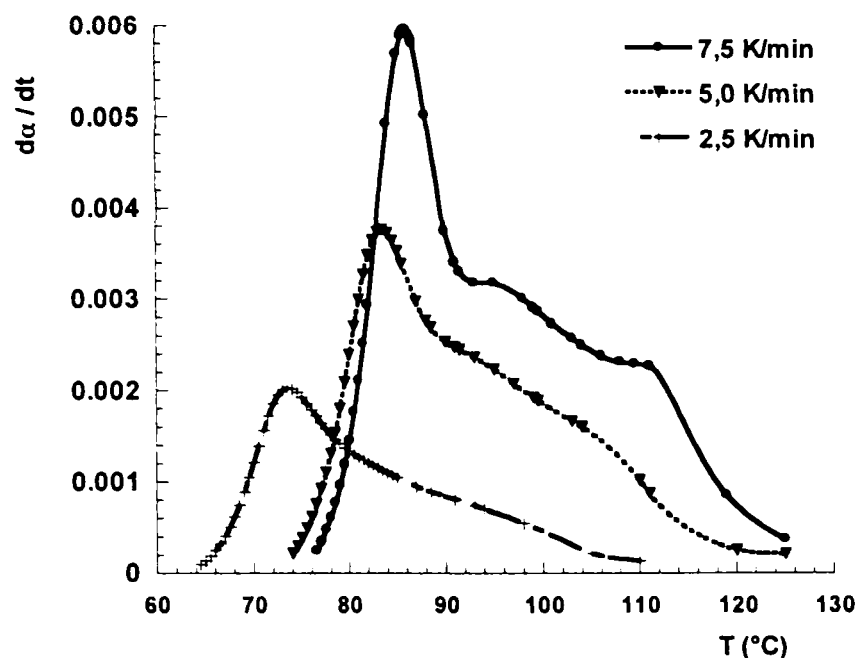


Figura III.2.2.18 Curbele DSC obținute pentru polimerizarea termică a DPGDA inițiată de 1%POB la diferite viteze de încălzire

Analizând figura se poate remarca alura asimetrică a curbelor și faptul că în regiunea de după maximul picului apar modificări ale semnalului DSC, modificări ce se pot datora unor reacții competitive ce pot să apară la viteze de încălzire mai mari.

Prin metoda Kissinger și Ozawa s-au obținut valorile energiei de activare redată în tabelul III.2.2.22

Tabelul III.2.2.22 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea DPGDA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	73,5	79,64	81,30
5,0	83,5		
15,0	85,9		

Se poate remarca faptul că s-au obținut valori ale energiei de activare mult mai mici decât în cazul polimerizării DPGDA la concentrația de 3%POB. Această observație indică o dependență importantă a energiei de activare de concentrația de inițiator utilizată.

Pentru evaluarea modelului cinetic de ordinul n s-a utilizat metoda Barrett. În figura III.2.2.19 sunt prezentate curbele Barrett obținute pentru polimerizarea DPGDA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 5,0 și 7,5 K/min.

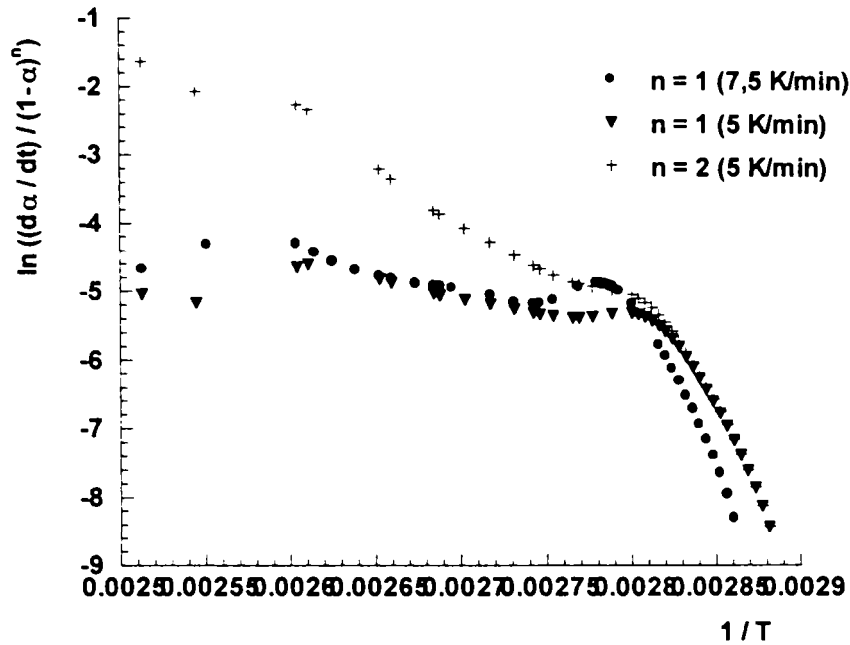


Figura III.2.2.19 Dreptele Barrett pentru polimerizarea DPGDA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 5,0 și 7,5 K/min

Se poate nota faptul că atât pentru viteza de încălzire de 7,5 cât și pentru cea de 5,0 K/min aspectul curbelor nu este liniar și nu permite calculul energiei de activare. Liniaritatea se regăsește pe un domeniu de conversie foarte redus (0 – 10%), iar dacă se calculează din panta dreptei energia de activare aceasta are o valoare foarte mare și total diferită de cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa.

Se mai poate observa faptul că pentru aceeași viteză de încălzire la diferite valori ale exponentului cinetic n, alura curbelor nu se modifică, deci modelul cinetic de ordinul n nu se poate aplica pentru sistemul studiat.

Ca urmare a acestor considerații nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece ea se bazează pe un model cinetic de ordinul n, care nu este valabil polimerizării DPGDA cu 1% POB.

Prin metoda izoconversională KAS s-au obținut pentru energia de activare valorile redate în tabelul III.2.2.23

Tabelul III.1.2.2.23 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea DPGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	77,95	80,22	75,85	72,37	72,15	72,26	76,10	<b>75,27</b>

Se poate remarca obținerea unor valori apropiate de cele obținute prin metodele anterioare, iar eroarea între valorile extreme este de 5,3%, ceea ce indică o variație redusă a energiei de activare cu conversia în acest caz.

Energiile de activare calculate prin metoda Li – Tang sunt ilustrate în tabelul III.2.2.24.

Tabelul III.1.2.2.24 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea DPGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	77,90	78,12	75,29	72,73	72,26	72,66	73,77	<b>74,67</b>

Se pot remarca valorile foarte apropiate calculate prin această metodă pentru energia de activare, eroarea între valoarea maximă și cea minimă fiind de 3,9%, ceea ce indică o variație puțin semnificativă a energiei de activare cu conversia.

Valoarea medie calculată este foarte apropiată de cea calculată prin metoda precedentă.

În tabelul III.2.2.25 sunt prezentate valorile energiei de activare calculate cu ajutorul metodei Malek pentru polimerizarea DPGDA cu 1% POB

Tabelul III.1.2.2.25 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea DPGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	80,95	81,85	78,75	67,78	71,83	71,87	72,98	<b>75,14</b>

Se poate observa obținerea unei valori medii aproape identice cu cea calculată prin celelalte metode izoconversionale. Eroarea între valorile extreme este de 9,4%, ceea ce a permis calcularea energiei de activare medii cu toate valorile calculate la conversiile respective. Prin aplicarea algoritmului Malek în etapa următoare s-a studiat posibilitatea aplicării ecuației de viteză de forma  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  procesului studiat.

Valorile parametrilor cinetici ai reacției de polimerizare a DPGDA cu 1%POB sunt prezentați în tabelul III.1.2.2.26

Tabelul III.2.2.26 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea DPGDA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,1689	0,2166	0,4283	2,1082	20,803
5,0	0,1708	0,2157	0,3520	1,7097	20,576
7,5	0,1865	0,2104	0,4666	2,0360	20,944

Cu valorile obținute s-a calculat viteza de reacție pentru a o compara cu rezultatele experimentale. În figura III.2.2.20 sunt reprezentate grafic vitezele de reacție experimentale și teoretice pentru reacția de polimerizare a DPGDA cu 1%POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min.

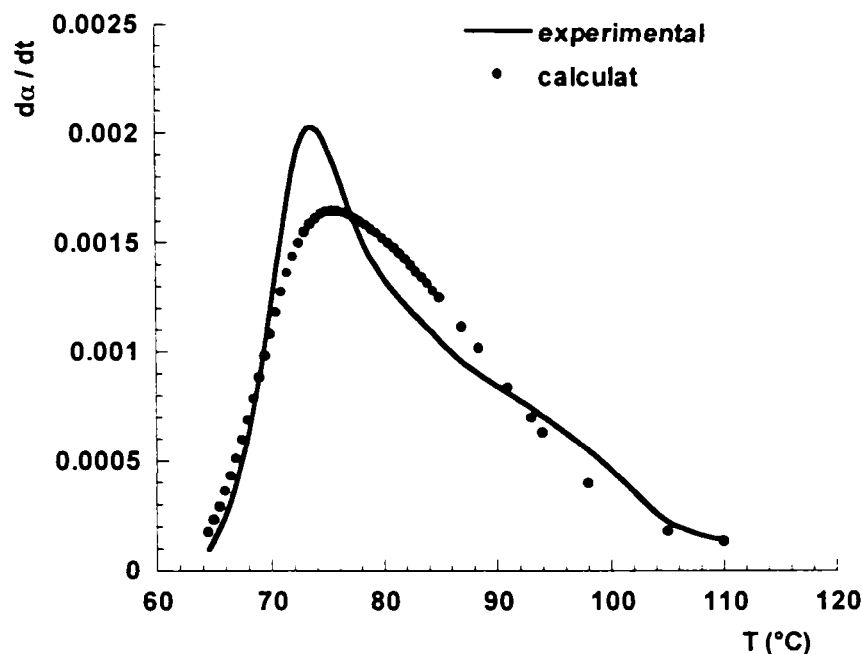


Figura III.2.2.13 Viteza de reacție experimentală, respectiv calculată pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a DPGDA cu 1%POB la viteza de încălzire de 2,5 K / min

Se poate observa că valorile teoretice nu sunt în concordanță cu cele experimentale, ceea ce indică faptul că pentru polimerizarea DPGDA cu 1%POB, ecuația Sestak – Berggren nu este caracteristic procesului respectiv.

Din considerațiile prezentate se pot prezenta următoarele concluzii:

- polimerizarea DPGDA la ambele concentrații de inițiator nu se desfășoară după un model cinetic de ordinul n;
- polimerizarea DPGDA cu 1%POB a condus la obținerea unor energii de activare ridicate și care au fost foarte diferite pentru fiecare metodă de calcul utilizată;
- în cazul sistemului cu 3%POB, valorile energiei de activare sunt mai reduse comparativ cu sistemul DPGDA 3%POB, și valorile medii calculate prin metodele analitice întrebuițate sunt mai apropiate;
- modelul cinetic Sestak – Berggren nu este caracteristic polimerizării DPGDA indiferent de concentrația de inițiator; ceea ce se poate remarca și din aspectul curbelor DSC care sunt diferite de curbele înregistrate pentru ceilalți monomeri cu două duble legături studiați;

### III.2.2.4 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA)

A fost analizată polimerizarea termică a tripropilenglicol diacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.2.2.4.A. Studiul polimerizării inițiate termic a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA) cu 3% inițiator (POB)

În figura III.2.2.14 sunt prezentate dreptele Kissinger și Ozawa care permit determinarea energiei de activare, valorile obținute fiind redate în tabelul III.2.2.27

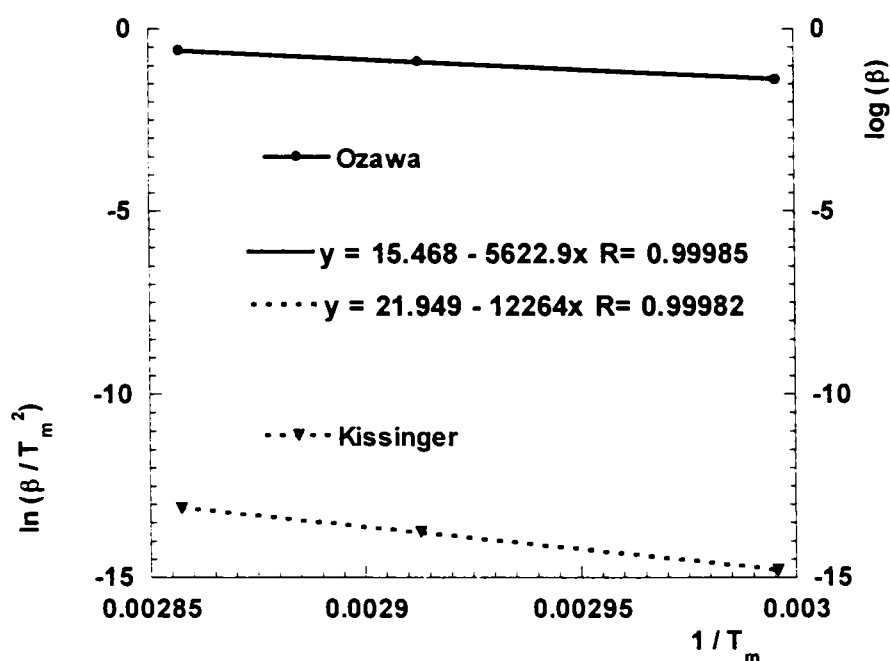


Figura III.2.2.14 Dreptele Kissinger și Ozawa pentru calculul energiei de activare pentru polimerizarea termică a TPGDA cu 3%POB

Tabelul III.2.2.27 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea TPGDA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	60,8	101,96	102,36
7,5	70,3		
15,0	77,0		

În continuare s-a aplicat metoda Barrett pentru a calcula energia de activare și pentru a evalua modelul cinetic de ordinul n.

În figura III.2.2.15 sunt prezentate dreptele Barrett pentru polimerizarea TPGDA la viteza de 2,5 K/min.

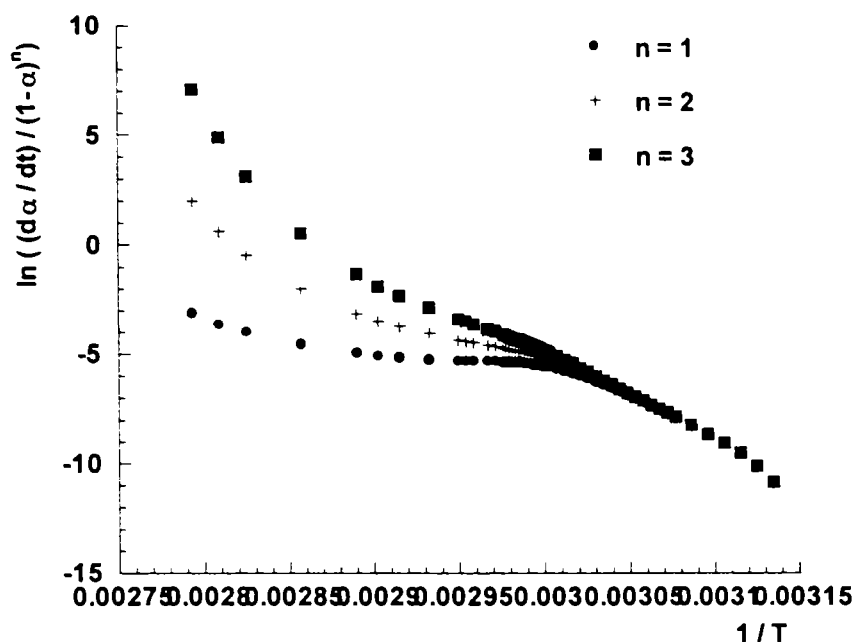


Figura III.2.2.15 Dreptele Barrett pentru polimerizarea TPGDA cu 3%POB la viteza de încălzire de 2,5 K/min

Se poate remarca faptul că pentru diferitele valori ale lui  $n$  utilizate aspectul curbelor rezultate nu este liniar, deci nu este posibilă calcularea energiei de activare pe întreg domeniul de conversie al reacției. Dacă se calculează energia de activare într-un interval în care există o corelare liniară (până la max 50%) atunci se obțin valori ale energiei de activare care sunt foarte mari și cu mult diferite de cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa.

Ca urmare se consideră că procesul de polimerizare al TPGDA cu 3%POB nu se desfășoară cu o ecuație de viteză de ordinul  $n$ .

Având în vedere cele prezentate în continuare nu s-a aplicat metoda Borchard – Daniel deoarece algoritmul de calcul presupune că reacția studiată se desfășoară după o ecuație de viteză de ordinul  $n$ , ceea ce nu este adevărat pentru sistemul studiat.

Metodele izoconversionale au condus la obținerea rezultatelor prezentate în tabelele III.2.2.28 și III.2.2.29

Tabelul III.2.2.28 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea TPGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	103,23	101,64	97,74	95,89	92,84	90,78	90,31	<b>96,06</b>



Valorile calculate prin această metodă sunt puțin mai reduse decât cele calculate prin metodele anterioare, iar variația valorilor cu conversia este nesemnificativă, eroarea între valorile extreme fiind de 6,6%.

Tabelul III.2.2.29 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea TPGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	96,34	95,81	94,13	92,80	91,97	91,23	91,21	<b>93,35</b>

Se poate observa obținerea unor valori foarte apropiate (eroarea între valorile maximă și minimă este 2,7%) și ușor mai reduse decât cele obținute prin metodele anterioare.

Pentru verificarea modelului Sestak – Berggren s-a aplicat algoritmul Malek prin care s-au obținut pentru energia de activare valorile prezentate în tabelul III.2.2.30

Tabelul III.2.2.30 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea TPGDA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	95,62	92,51	88,08	86,78	86,12	89,05	89,61	<b>89,68</b>

Se poate constata obținerea unor valori apropiate de cele calculate prin metodele precedente, iar valoarea medie este mai mică decât cele determinate prin metodele izoconversionale KAS și Li – Tang.

Parametrii cinetici ai polimerizării TPGDA cu 3%POB calculați prin algoritmul Malek sunt ilustrați în tabelul III.2.2.31

Tabelul III.2.2.31 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea TPGDA cu 3% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,2488	0,3440	0,6113	1,8470	33,800
7,5	0,2000	0,3287	0,5872	2,3488	28,077
15,0	0,2212	0,3261	0,5637	1,9851	27,875

Se constată obținerea unor valori ridicate pentru exponenții cinetici m și n ai ecuației Sestak – Berggren, și acestea variază cu viteza de încălzire.

Prin calcularea vitezei de reacție teoretice pe baza modelului cinetic Sestak – Berggren, s-au obținut curbele reprezentate în figura III.2.2.16, unde sunt ilustrate și curbele experimentale ale procesului analizat.

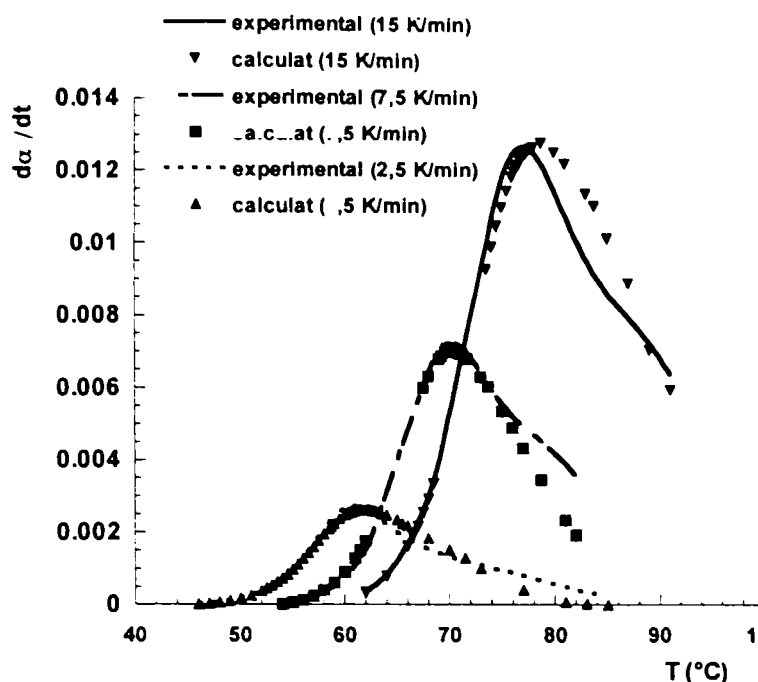


Figura III.2.2.15 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a TPGDA cu 3%POB la vitezele de încălzire de 2,5; 7,5 și 15,0 K/min

Se poate remarca corelarea bună a rezultatelor experimentale cu cele teoretice pentru vitezele de încălzire de 2,5 și 7,5 K/min pentru un interval de conversie cuprins între 0 – 80%. Pentru polimerizarea TPGDA cu 3%POB la viteza de 15 K/min, corelarea este realizată doar până aproape de maximul picului (o conversie de aproape 30 %) ceea ce indică faptul că pentru acest sistem viteza de încălzire influențează cinetica reacției de polimerizare.

#### III.2.2.4.B. Studiul polimerizării inițiate termic a tripropilenglicol diacrilatului (TPGDA) cu 1% inițiator (POB)

În urma analizei DSC a polimerizării TPGDA cu 1% POB la diferite viteze de încălzire s-au obținut curbele prezentate în figura III.2.2.16

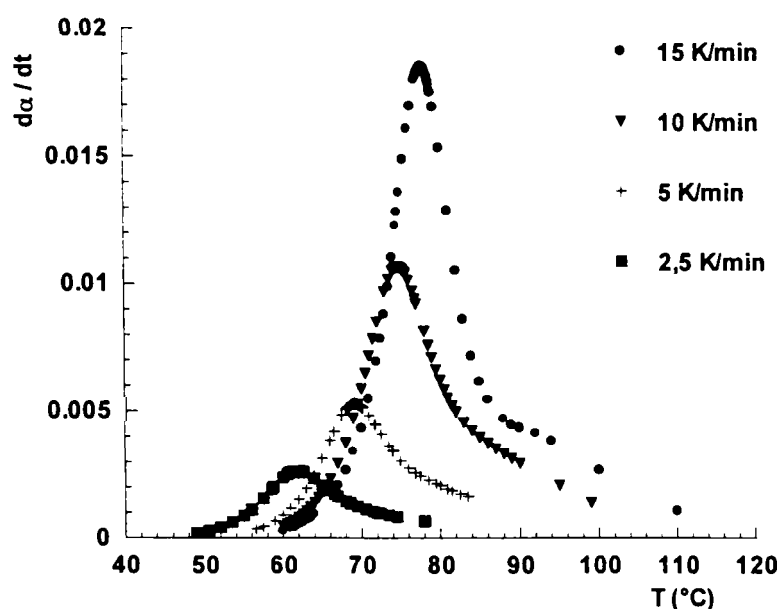


Figura III.2.2.16 Evoluția vitezei de reacție pentru polimerizarea TPGDA cu 1% POB la diferite viteze de încălzire

Prin aplicarea metodelor Kissinger și Ozawa s-au obținut pentru energia de activare a procesului studiat valorile redate în tabelul III.2.2.32

Tabelul III.2.2.32 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea TPGDA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	61,8	103,45	103,79
5,0	69,2		
10,0	74,7		
15,0	77,8		

Valorile obținute sunt foarte apropiate între ele și aproape identice cu cele calculate prin aceleași metode pentru polimerizarea TPGDA cu 3%, ceea ce indică faptul că pentru polimerizarea TPGDA pentru inițiatorul utilizat concentrația acestuia nu are o influență deosebită.

Prin metoda Barrett, care se bazează pe un model cinetic de ordinul n, s-au obținut pentru polimerizarea TPGDA cu 1%POB la viteza de încălzire de 15 K/min curbele ilustrate în figura III.2.2.17

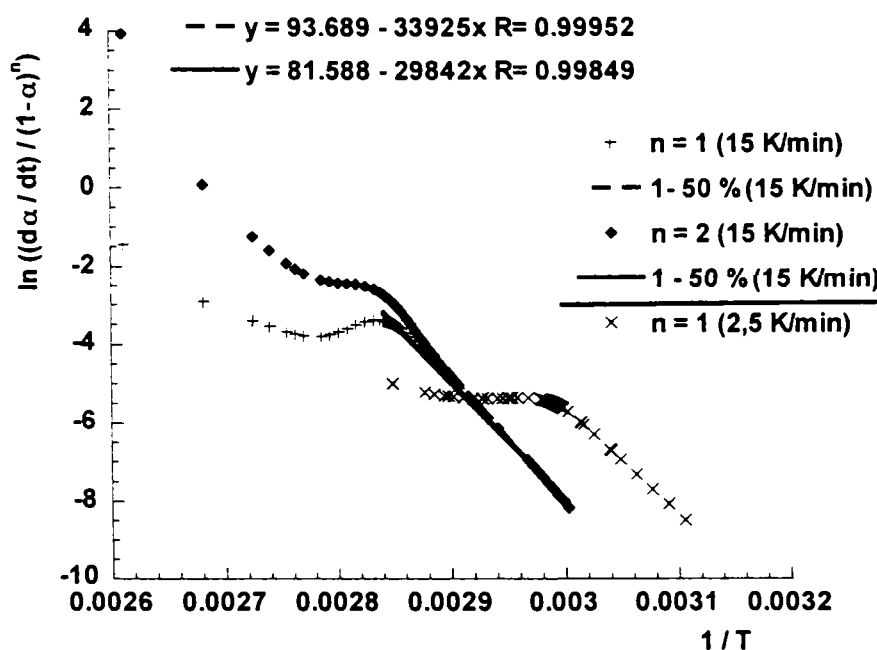


Figura III.2.2.17 Dreptele Barrett pentru polimerizarea TPGDA cu 1%POB la diferite viteze de încălzire

Se poate remarca aspectul neliniar al curbelor obținute. De asemenea se poate observa faptul că pentru aceeași viteză de încălzire (15 K/min) la diferite valori ale lui n, există o porțiune de liniaritate pentru domeniul de conversie 1 – 50%. Calculând energia de activare din panta dreptei de corelare se obțin valori foarte ridicate ale energiei de activare, de două ori

mai mare decât cele calculate prin metodele anterioare. Ca urmare se poate considera că modelul cinetic de ordinul n nu este caracteristic procesului de polimerizare al TPGDA cu 1%POB, și de aceea nu s-a mai aplicat nici metoda Borchard – Daniel pentru calculul energiei de activare.

Prin metoda KAS s-au obținut valorile energiei de activare prezentate în tabelul III.2.2.33

Tabelul III.2.2.33 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea TPGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	101,91	103,68	105,54	107,46	109,24	110,05	108,71	<b>106,65</b>

S-au obținut pentru energia de activare valori foarte apropiate cu cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa, eroarea între valorile extreme este de 3,8 %, ceea ce indică o variație redusă a energiei de activare cu conversia.

Metoda Li – Tang a condus la obținerea pentru energia de activare a valorilor prezentate în tabelul III.2.2.34

Tabelul III.2.2.33 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea TPGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	111,97	111,88	112,85	114,25	115,47	115,79	114,56	<b>113,82</b>

Valorile obținute sunt puțin mai ridicate decât cele calculate prin metodele anterioare. Variația cu conversia este foarte redusă, eroarea între valorile extreme fiind de 2%.

Prin metoda Malek s-au obținut pentru energia de activare valorile prezentate în tabelul III.2.2.34

Tabelul III.2.2.34 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea TPGDA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	106,50	108,99	111,76	113,85	112,15	102,20	101,33	<b>108,11</b>

Valoarea medie calculată este ușor mai ridicată decât cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa, dar foarte apropiată de cea determinată prin metoda KAS.

Prin aplicarea algoritmului Malek pentru evaluarea ecuației de viteză Sestak – Berggren s-au obținut valorile parametrilor cinetici ai ecuației respective ilustrate în tabelul III.2.2.35

Tabelul III.2.2.35 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea TPGDA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,2673	0,3829	0,9348	2,5625	35,019
5,0	0,2516	0,3586	0,8806	2,6446	34,811
10,0	0,2713	0,3700	0,9081	2,4479	34,878
15,0	0,3000	0,4050	0,9155	2,1392	34,926

Cu valorile parametrilor cinetici calculate din termogramele DSC s-au calculat vitezele teoretice de reacție ale polimerizării TPGDA cu 1%POB pe baza ecuației de viteză Sestak – Berggren. În figura III.2.2.18 sunt prezentate comparativ aceste viteze teoretice comparativ cu vitezele de reacție experimentale.

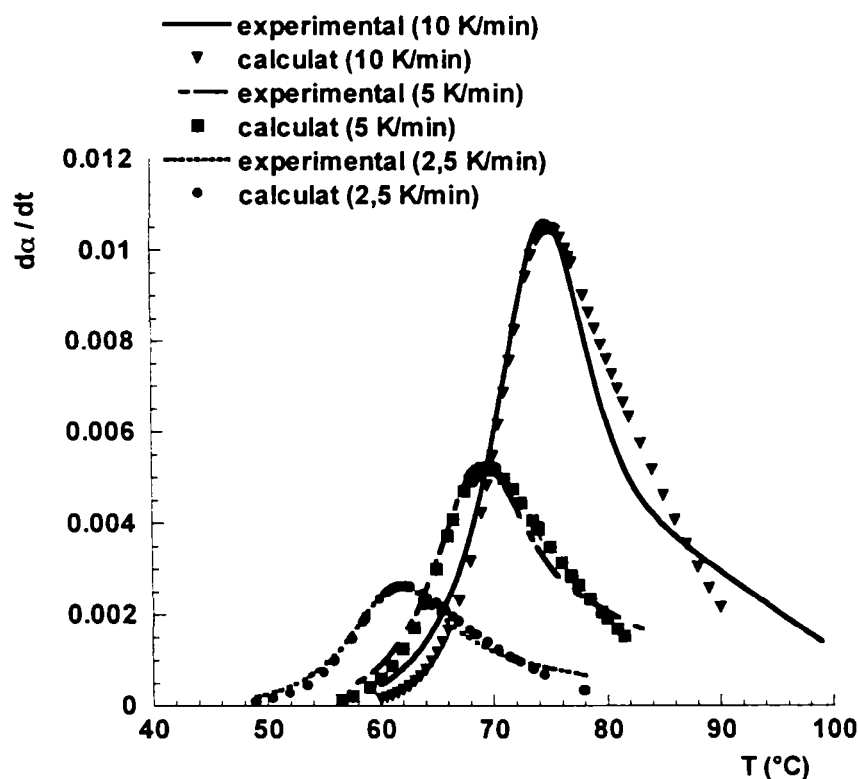


Figura III.2.2.18 Evoluția vitezei de reacție experimentale, respectiv calculate pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a TPGDA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 2,5; 5,0 și 10,0 K/min

Este de notat faptul că s-au obținut o corelare bună a valorilor calculate cu cele experimentale pentru vitezele de încălzire utilizate în special pentru domeniul de conversie până la maximul picului (conversia în jur de 40%). După această valoare a conversiei, corelarea nu se mai realizează, acest lucru datorându-se și aspectului asimetric al curbei DSC.

Din considerațiile prezentate se pot prezenta următoarele concluzii:

- energia de activare a procesului de polimerizare a TPGDA variază în funcție de concentrația inițiatorului utilizat, pentru polimerizarea TPGDA la o concentrație de inițiator de 3% valoarea energiei de activare este ușor mai redusă;
- variația între valorile medii ale energiilor de activare determinate prin metodele utilizate este mai puțin semnificativă pentru metodele Kissinger și Ozawa, dar este mai importantă pentru metodele Li – Tang și Malek, unde se regăsește aceeași diferență;
- polimerizarea TPGDA la ambele concentrații de inițiator nu se desfășoară după un model cinetic de ordinul  $n$ , curbele obținute prin aplicarea metodei Barrett nu sunt liniare pe întreg domeniul de conversie. Pentru conversii reduse se poate realiza o corelare liniară, dar panta dreptei de corelare conduce la obținerea unor valori pentru energia de activare foarte mari și total în neconcordanță cu cele calculate prin celelalte metode utilizate, ceea ce invalidează modelul cinetic presupus;
- exponenții cinetici ai ecuației de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  sunt diferiți pentru cele două sisteme studiate, în cazul polimerizării TPGDA cu o concentrație de inițiator de 1%, exponenții au valori mai ridicate.
- ecuația de viteză Sestak – Berggren este caracteristică procesului de polimerizare a TPGDA la ambele concentrații de inițiator pentru intervalul de conversie 0 – 40%, pentru care corelarea rezultatelor experimentale cu cele teoretice este bună, pentru valori mai ridicate ale conversiei această corelare nu mai are loc.

### III.2.2.5 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA)

A fost analizată polimerizarea termică a etilenglicol dimetacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.2.2.5.A Studiul polimerizării inițiate termic a etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) cu 3% inițiator (POB)

Pentru concentrația de 3% POB, curbele DSC obținute pentru polimerizarea EGDMA cu diferite viteze de încălzire sunt reprezentate în figura III.2.2.19

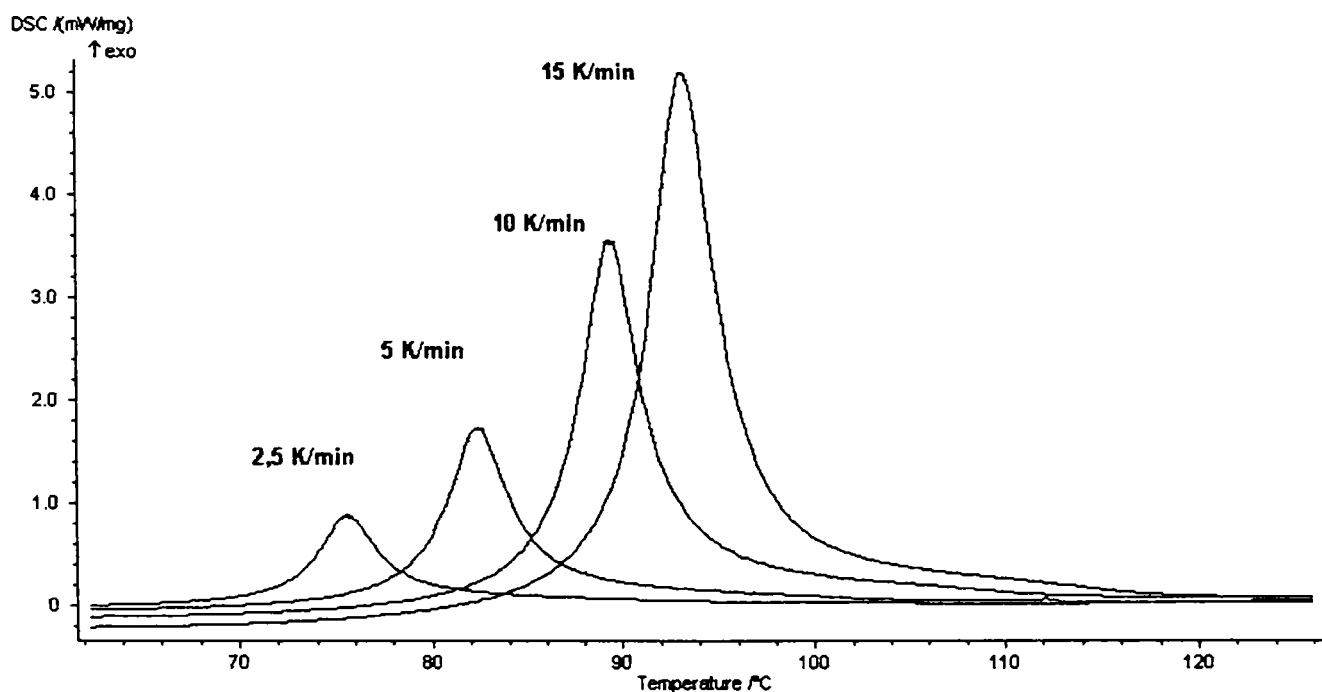


Figura III.2.2.19 Termogramele DSC înregistrate pentru polimerizarea termică a EGDMA cu 3% POB la diferite viteze de încălzire

Se poate remarca variația direct proporțională a curbelor DSC cu viteza de încălzire. Energiile de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa sunt prezentate în tabelul III.2.2.36

Tabelul III.2.2.36 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea EGDMA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	75,7	101,89	102,54
5,0	82,5		
10,0	89,4		
15,0	93,3		

Metoda Barrett nu are aplicabilitate în acest caz, curbele rezultate în urma reprezentării grafice a relației Barrett nu sunt lineare, ceea ce nu permite obținerea energiei de activare, după cum se poate observa din figura III.2.2.20.

Spre deosebire de monomerii studiați anterior se poate observa că nu există o dependență liniară nici pentru conversii mai mici ale procesului.

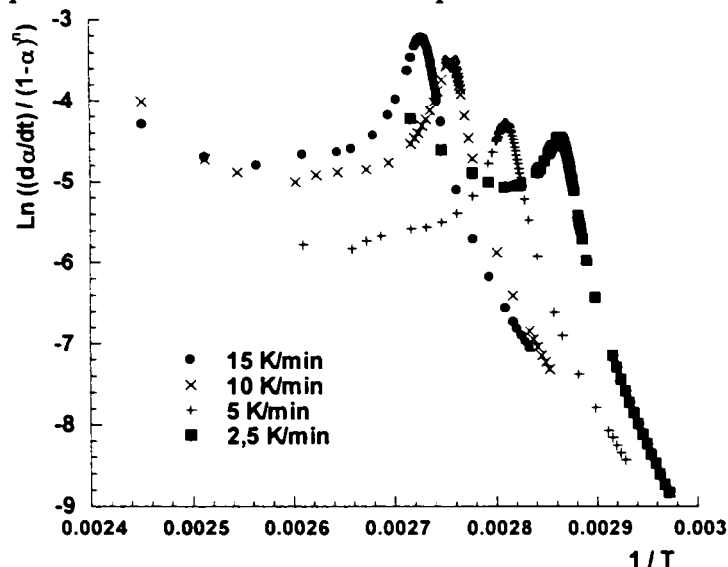


Figura III.2.2.20 Curbele Barrett pentru polimerizarea EGDMA cu 3%POB pentru  $n = 1$

Necorelarea valorilor prin metoda Barrett permite considerația că modelul cinetic de ordinul  $n$  nu este caracteristic procesului studiat, în consecință nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel care se bazează pe aceeași ecuație de viteză ca și metoda Barrett.

În tabelul III.2.2.37 sunt prezentate valorile rezultate în urma aplicării metodei KAS pentru determinarea energiei de activare.

Tabelul III.2.2.37 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea EGDMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>103,55</u>	<u>104,50</u>	<u>104,18</u>	<u>105,67</u>	<u>105,43</u>	<u>96,95</u>	84,85	<b>103,38</b>

Se poate constata o variație a valorilor calculate cu conversia, variație semnificativă pentru conversiile mai ridicate. Valoarea medie calculată este apropiată de valorile calculate prin metodele Kissinger și Ozawa.

Metoda Li – Tang a furnizat valorile redate în tabelul III.2.2.38

Tabelul III.2.2.37 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea EGDMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	90,32	95,85	99,11	101,70	102,76	101,73	99,36	<b>98,69</b>



Se observă o variație a energiei cu conversia, dar mai redusă decât în cazul celei întâlnite pentru metoda KAS. Valoarea medie este apropiată valorile energiilor de activare calculate prin metodele precedente.

Algoritmul Malek a condus la obținerea valorilor din tabelul III.2.2.38 pentru energia de activare a procesului de polimerizare a EGDMA cu 3%POB.

Tabelul III.2.2.38 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea EGDMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>101,80</u>	<u>111,42</u>	<u>108,69</u>	<u>107,09</u>	<u>102,34</u>	84,67	80,84	<b>106,26</b>

Se poate remarca aceeași variație cu conversia a energiei de activare ca și în cazurile precedente. Pentru calculul valorii medii s-au utilizat valorile determinate în intervalul de 20 – 60% al conversiei pentru care eroarea este mai mică de 10%.

Algoritmul de determinare a exponenților cinetici ai ecuației Sestak – Berggren a condus la obținerea unor reprezentări ca și cele din figura III.2.2.21 în care se poate constata că nu există o dependență liniară pentru obținerea coeficientului n.

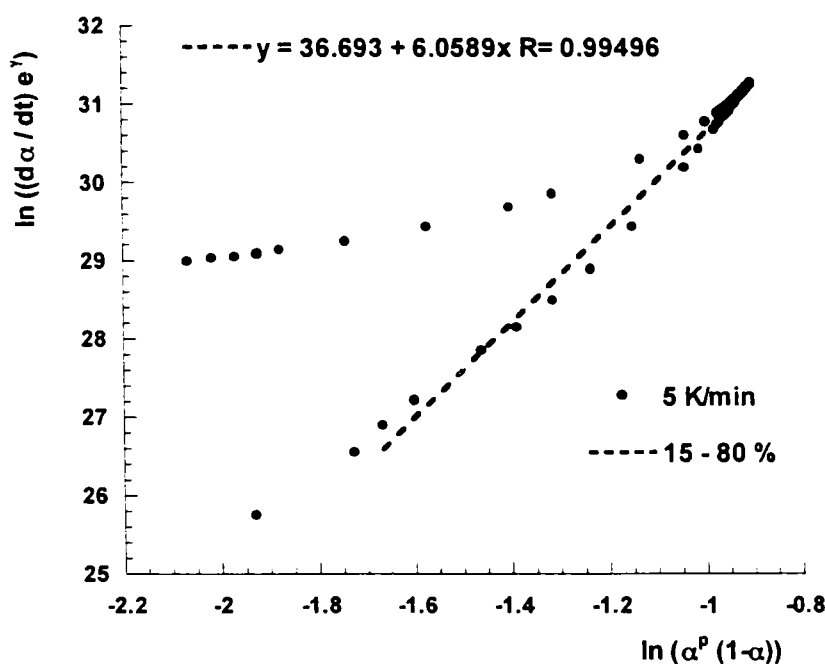


Figura III.2.2.21 Reprezentarea grafică pentru determinarea exponentului n al ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea EGDMA cu 3% POB la viteza de încălzire de 5 K/min

Acest tip de curbe se obține și pentru analiza valorilor efectuate la celelalte viteze de încălzire utilizate, ceea ce conduce la concluzia că ecuația de viteză de tipul  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  nu este caracteristică procesului studiat.

Dacă se face corelarea liniară a porțiunii cuprinse în intervalul de conversie 15 – 80% se observă obținerea pentru exponentul n a unei valori foarte mari ( $n = 6,0589$ ) care conduce

la obținerea pentru cel de-al doilea exponent al ecuației de viteză a valorii  $m = 2,7628$  care este mai mare decât 1 și deci nu poate fi considerată corectă [135].

Având în vedere cele prezentate se poate considera că pentru polimerizarea EGDMA cu 3% POB, modelul cinetic Sestak – Berggren nu este valabil.

### III.2.2.5.A Studiul polimerizării inițiate termic a etilenglicol dimetacrilatului (EGDMA) cu 1% inițiator (POB)

Energiile de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa sunt prezentate în tabelul III.2.2.39

Tabelul III.2.2.39 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea EGDMA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	84,5	75,97	78,01
5,0	92,5		
7,5	99,4		

Energiile de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa sunt mai mici decât cele determinate pentru polimerizarea EGDMA cu 3%POB.

Reprezentând comparativ curbele Barrett (figura III.2.2.22) pentru polimerizarea EGDMA la cele două concentrații de inițiator se observă că pentru concentrația de 1%, curba tinde spre liniaritate, dar are totuși un aspect care nu permite determinarea energiei de activare decât până la maximul picului curbei DSC.

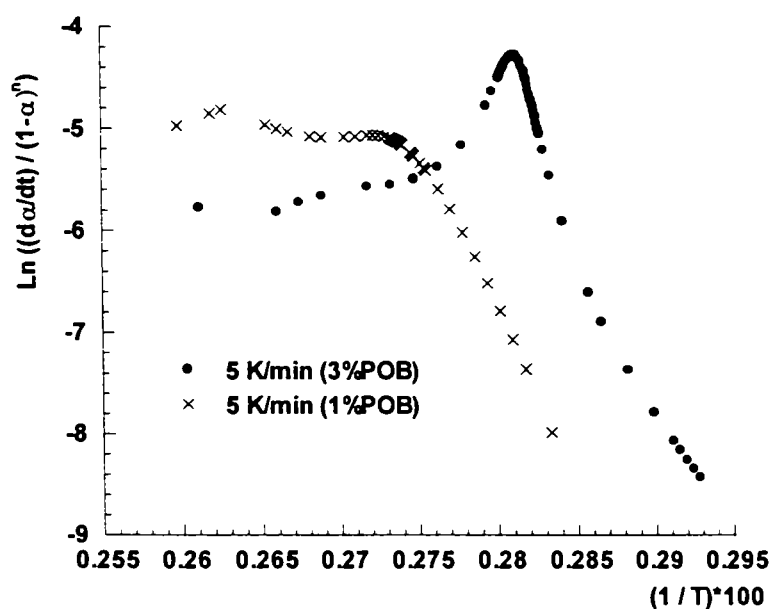


Figura III.2.2.22 Curbele Barrett calculate pentru polimerizarea EGDMA la viteza de încălzire de 5 K/min pentru diferite concentrații de inițiator și pentru  $n = 1$

Calculând energia de activare pentru intervalul de conversie pentru care corelarea valorilor se poate face cu o ecuație de ordinul I, se obține o valoare de **199,02 kJ/mol**, care este de două ori mai mare decât cea calculată prin metodele anterioare, și care astfel dovedește că modelul cinetic de ordinul n nu este potrivit pentru procesul studiat.

Metoda Borchard – Daniel care se bazează pe acest model cinetic nu a mai fost aplicată.

Valorile din tabelul III.2.2.40 reprezintă energia de activare calculată prin metoda KAS.

Tabelul III.2.2.40 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea EGDMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	61,24	62,90	61,77	57,83	53,84	53,12	54,11	<b>57,83</b>

Se poate constata o variație importantă a valorilor calculate cu conversia, variație care conduce la obținerea unei valori medii mai mici decât cele calculate prin metodele Kissinger și Ozawa. Eroarea între valorile maximă și minimă este de 8,5%, deci toate valorile au fost utilizate pentru calcularea energiei de activare medii

Metoda Li – Tang a furnizat valorile redată în tabelul III.2.2.41

Tabelul III.2.2.41 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea EGDMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>74,82</u>	<u>73,61</u>	<u>69,83</u>	<u>64,52</u>	60,77	59,23	59,52	<b>70,69</b>

Și pentru valorile obținute prin această metodă se constată o variație semnificativă cu conversia. Pentru calculul valorii medii s-au utilizat valorile cuprinse în intervalul de conversie 20 – 50% pentru care eroarea este mai mică de 10%.

Valoarea medie calculată este apropiată de cea rezultată de metodele Kissinger și Ozawa.

Pentru evaluarea modelului cinetic Sestak – Berggren s-a calculat energia de activare cu ajutorul metodei Malek, obținându-se valorile prezentate în tabelul III.2.2.42

Tabelul III.2.2.42 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea EGDMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	75,97	<u>61,33</u>	<u>52,67</u>	<u>52,46</u>	<u>59,22</u>	<u>55,47</u>	66,86	<b>56,23</b>

Surprinzător se observă obținerea unor valori mai mici decât cele obținute prin metoda Li – Tang dar apropiate de cele obținute prin metoda KAS. Energia de activare medie a fost calculată utilizând valorile din intervalul 30 – 70% eliminând valorile de la conversiile de 20 și 80 % care nu se încadrau în eroarea de 10%.

Cu această valoare medie s-au calculat parametrii cinetici pentru evaluarea ecuației de viteză Sestak – Berggren. Spre deosebire de polimerizarea EGDMA la concentrația de 3%, reprezentarea grafică pentru determinarea exponentului n este liniară de această dată după cum se poate remarca din figura III.2.2.23 unde este exemplificată obținerea lui n pentru viteza de încălzire de 5K/min.

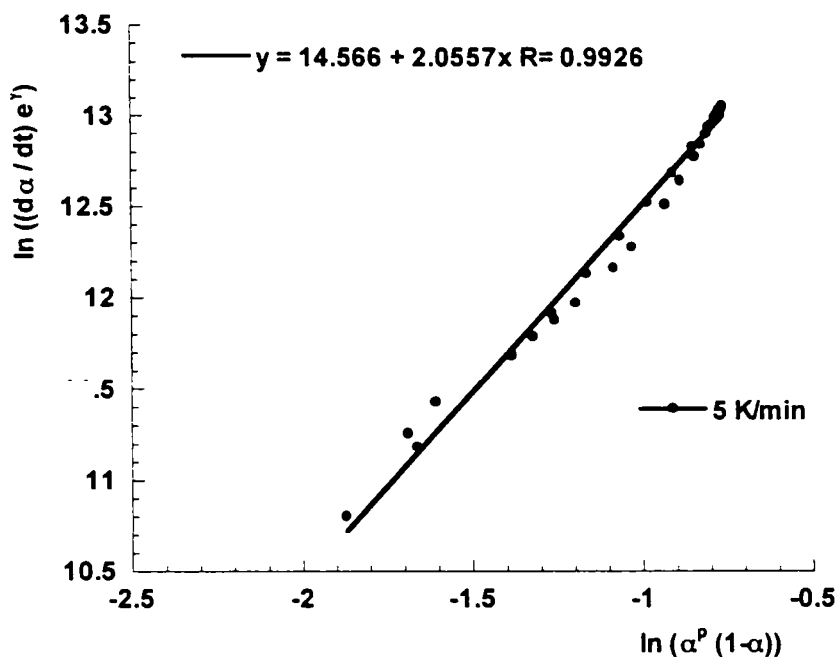


Figura III.2.2.23 Reprezentarea grafică pentru determinarea exponentului cinetic n al funcției de viteză Sestak – Berggren pentru polimerizarea EGDMA cu 1% POB la viteza de încălzire de 5 K/min

În tabelul III.2.2.43 sunt ilustrate valorile obținute prin această metodă pentru parametrii cinetici ai procesului studiat.

Tabelul III.2.2.43 Valorile parametrilor cinetici obținuți prin metoda Malek pentru polimerizarea EGDMA cu 1% POB

Viteza de încălzire (K/min)	$\alpha_M$	$\alpha_p$	m	n	Ln A
2,5	0,2852	0,3712	0,7022	1,7557	14,044
5,0	0,2543	0,3160	0,7009	2,0557	14,566
7,5	0,1800	0,2593	0,4168	1,8992	13,868

Curbele teoretice ale vitezei de reacție în funcție de temperatură sunt reprezentate comparativ cu cele experimentale în figura III.2.2.24

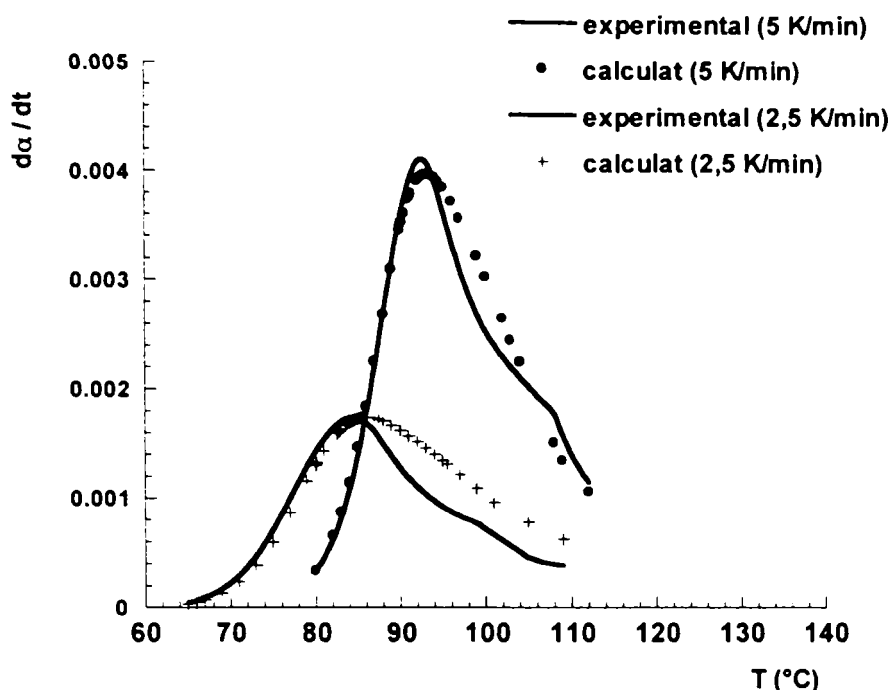


Figura III.2.2.24 Viteza de reacție experimentală, respectiv calculată pe baza ecuației Sestak – Berggren în funcție de temperatură pentru polimerizarea termică a EGDMA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 2,5 respectiv 5 K / min

Analizând figura se pot constata următoarele:

- pentru procesul de polimerizare desfășurat la viteza de încălzire de 2,5 K/min, corelarea valorilor teoretice cu cele experimentale este foarte bună până la maximumul curbei ceea ce corespunde unei conversii de 35%, după această conversie valorile calculate sunt diferite de cele experimentale;
- pentru procesul de polimerizare desfășurat la viteza de încălzire de 5,0 K/min, corelarea valorilor teoretice cu cele experimentale este mai bună și după atingerea maximumului curbei, diferența constituind-o aspectul ușor asimetric al vitezei de reacție experimentale obținut din semnalul înregistrat de calorimetrul diferențial.

Din analiza rezultatelor prezentate pentru polimerizarea EGDMA la diferite viteze de încălzire și cu diferite concentrații de inițiator se pot prezenta următoarele concluzii :

- energia de activare al reacției de polimerizare a EGDMA este influențată de concentrația de inițiator;
- concentrația inițiatorului de 1% este favorabilă sistemului EGDMA / POB, în acest caz s-a obținut o valoare minimă a energiei de activare comparativ cu concentrația de 3%;
- pentru ambele situații studiate energia de activare depinde de conversia la care se calculează, diferența mai semnificativă se regăsește la polimerizarea EGDMA cu concentrația de 1% POB;

➤ atât pentru polimerizarea EGDMA cu 3% POB cât și pentru cazul utilizării 1% POB, modelul cinetic de ordinul  $n$  nu este caracteristic proceselor analizate, reprezentarea grafică a valorilor calculate conform metodei Barrett nu permite o corelare liniară pentru determinarea energiei de activare;

➤ pentru polimerizarea EGDMA la concentrația de 3% POB modelul Sestak – Berggren nu este valabil datorită obținerii unor valori foarte mari pentru exponentul cinetic  $n$ , care conduce la valori supraunitare pentru coeficientul  $m$ , ceea ce este în contradicție cu datele de literatură care limitează valorile lui  $m$  în intervalul  $0 - 1$ .

➤ pentru polimerizarea EGDMA la concentrația de 1% modelul cinetic Sestak – Berggren poate fi aplicat pentru descrierea vitezei de reacție. Se observă o corelare foarte bună a valorilor experimentale cu cele teoretice până la conversii maxime de 37 %, conversii care corespund maximului curbelor DSC.

### III.2.2.6 Studiul reacțiilor de polimerizare termică a trietilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA)

A fost analizată polimerizarea termică a trietilenglicol dimetacrilatului în două sisteme diferite: cu o concentrație de inițiator (peroxid de benzoil – POB) de 3% (masă), respectiv 1%.

#### III.2.2.6.A Studiul polimerizării inițiate termic a etilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA) cu 3% inițiator (POB)

Pentru concentrația de 3% POB, curbele DSC obținute pentru polimerizarea TEGDMA cu diferite viteze de încălzire sunt reprezentate în figura III.2.2.25

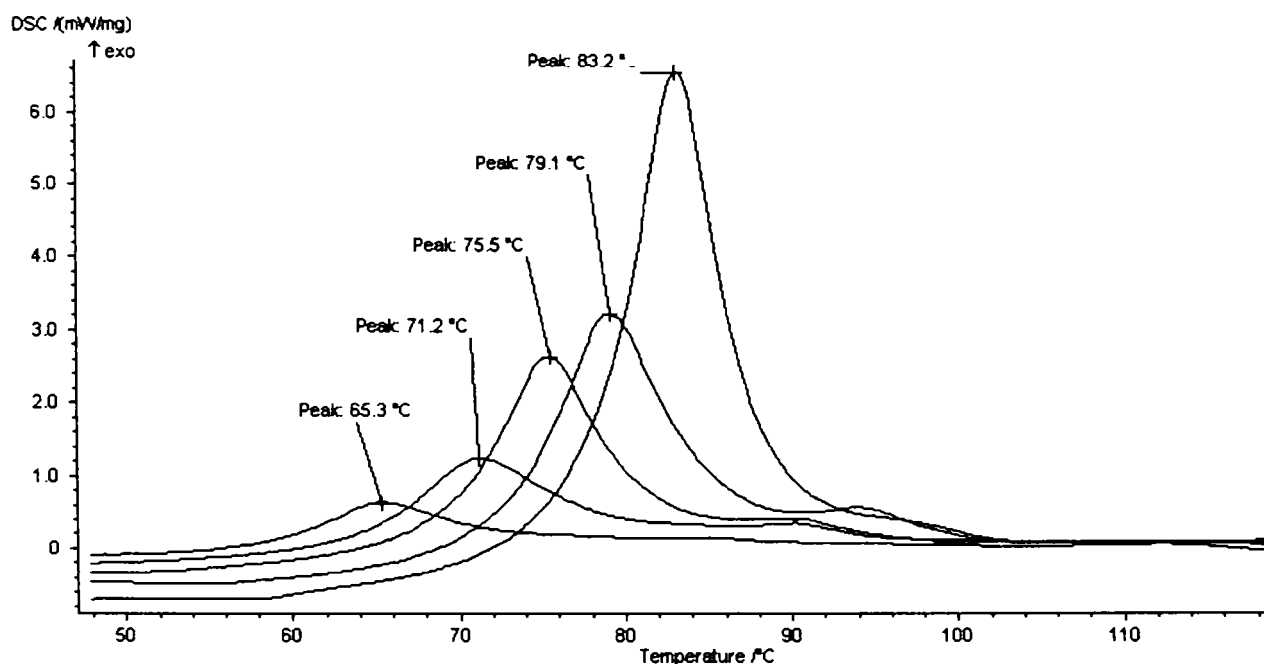


Figura III.2.2.25 Termogramele DSC înregistrate pentru polimerizarea termică a TEGDMA cu 3% POB la diferite viteze de încălzire

Energiile de activare calculate prin metodele Kissinger și Ozawa sunt prezentate în tabelul III.2.2.44

Tabelul III.2.2.44 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	65,3	92,96	93,88
5,0	71,2		
7,5	75,5		
10,0	79,1		
15,0	83,2		

În figura III.2.2.26 sunt prezentate dreptele Kissinger și Ozawa din panta cărora se determină energia de activare. Se poate remarca obținerea unui coeficient de corelare bun pentru cele 5 valori corelate.

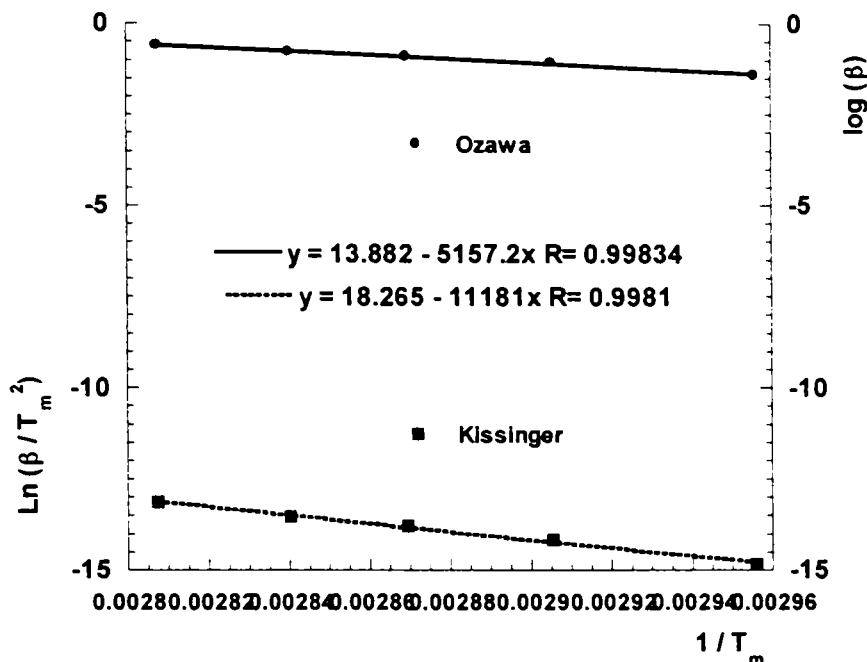


Figura III.2.2.26 Dreptele Kissinger și Ozawa pentru calculul energiei de activare pentru polimerizarea termică a TEGDMA cu 3%POB

Prin aplicarea metodei Barrett s-a urmărit obținerea energiei de activare și a exponentului cinetic  $n$  al ecuației de viteză  $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ . După cum se poate observa din figura III.2.2.27, aspectul curbelor rezultate din calcule nu este liniar, ceea ce indică o nepotrivire a modelului cinetic presupus de metoda Barrett pentru procesul de polimerizare termică a TEGDMA cu 3%POB

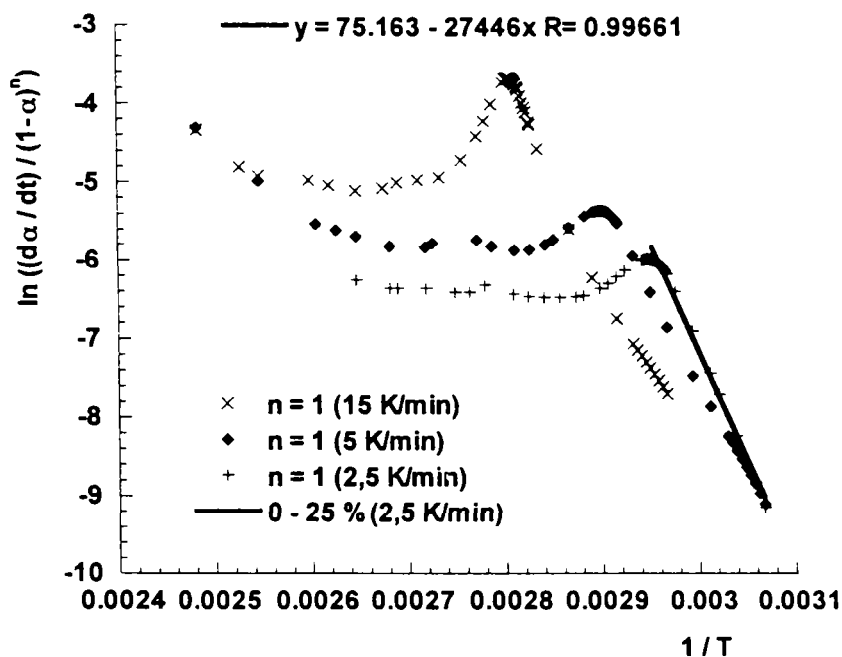


Figura III.2.2.27 Curbele Barrett calculate pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB la vitezele de încălzire de 2,5; 5,0 și 15,0 K/min și  $n = 1$



Pentru porțiunea liniară a curbelor obținute din algoritmul Barrett se observă obținerea unei energii de activare foarte mari comparativ cu cele obținute prin metodele Kissinger și Ozawa.

Datorită rezultatelor obținute prin metoda Barrett, nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel care se bazează pe același model cinetic de ordinul n.

Metoda izoconversională KAS a furnizat pentru energia de activare valorile redată în tabelul III.2.2.45

Tabelul III.2.2.45 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea TEGDMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>100,93</u>	<u>106,35</u>	<u>119,18</u>	132,22	141,82	<u>117,31</u>	<u>105,47</u>	<b>109,84</b>

După cum se poate remarca, valorile sunt foarte diferite și sunt dependente de conversie. Această distribuție a valorilor este datorată variației conversiei cu temperatura, variație care nu este regulată pentru fiecare viteză de încălzire la care s-au efectuat determinările după cum se poate observa din figura III.2.2.28

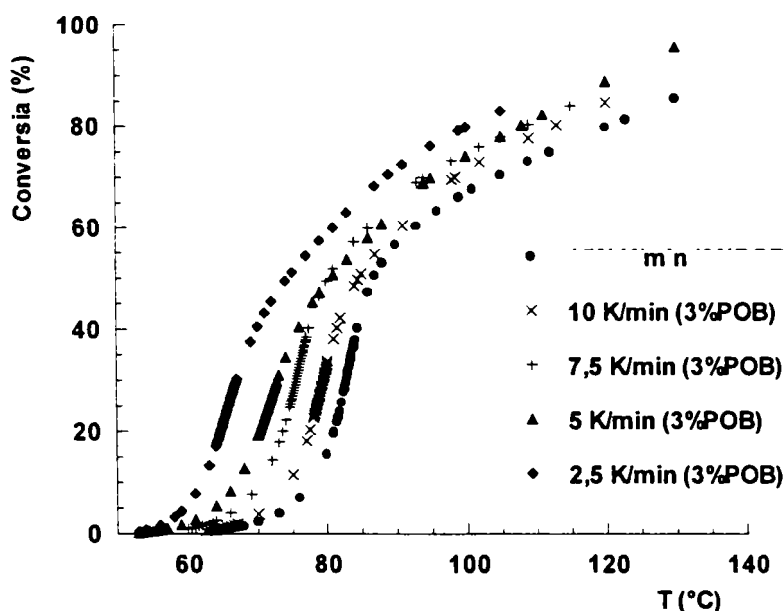


Figura III.2.2.28 Evoluția conversiei în funcție de temperatură pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB la diferite viteze de încălzire

Prin metoda Li – Tang s-au obținut valorile redată în tabelul III.2.2.46

Tabelul III.2.2.46 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea TEGDMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	95,61	106,33	119,12	<u>130,25</u>	<u>135,17</u>	<u>133,28</u>	<u>128,35</u>	<b>131,76</b>

În mod surprinzător se remarcă obținerea unor valori ridicate ale energiei de activare, mai mari decât cele calculate prin metodele anterioare. Se poate remarca faptul că variația energiei de activare cu conversia este identică cu cea manifestată în valorile furnizate de metoda KAS. De altfel se poate remarca obținerea unor valori identice prin cele două metode pentru conversiile de 30 și respectiv 40%, domeniu care corespunde regiunii maximului curbei DSC.

Pentru valoarea medie se utilizează valorile din domeniul 50 – 80 % pentru care eroarea este mai mică de 10%.

Dreptele caracteristice metodei Li – Tang sunt ilustrate în figura III.2.2.29

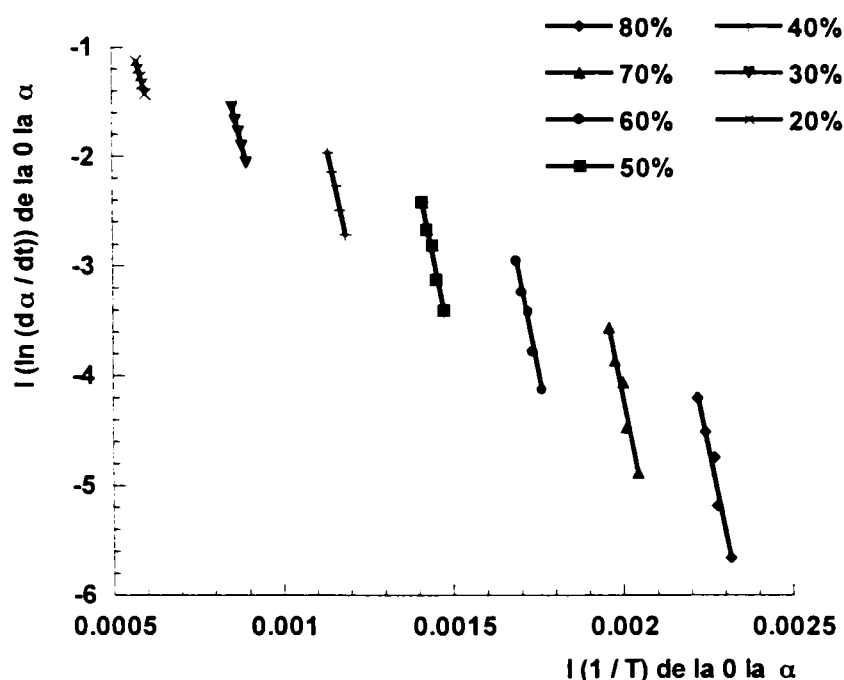


Figura III.2.2.29 Dreptele caracteristice metodei Li – Tang pentru polymerizarea TEGDMA cu 3%POB la diferite viteze de încălzire

Pentru verificarea modelului cinetic Sestak – Berggren se folosește algoritmul Malek.

Energiile de activare calculate prin această metodă sunt redată în tabelul III.2.2.47

Tabelul III.2.2.47 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polymerizarea TEGDMA cu 3% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	111,00	144,08	174,88	176,35	130,36	-	-	-

Se constată obținerea unor valori foarte mari și foarte diferite pentru energiile de activare calculate la conversiile considerate. Aceste valori nu permit calcularea unei valori medii pentru energia de activare care să fie utilizată pentru verificarea ecuației de viteză Sestak – Berggren.

În figura III.2.2.30 sunt prezentate 3 din dreptele obținute conform algoritmului Malek din panta cărora se poate determina energia de activare. Se poate remarca faptul că valorile

care trebuie corelate sunt extrem de dispersate, de exemplu în cazul conversiei de 70% coeficientul de corelare este 0,83926.

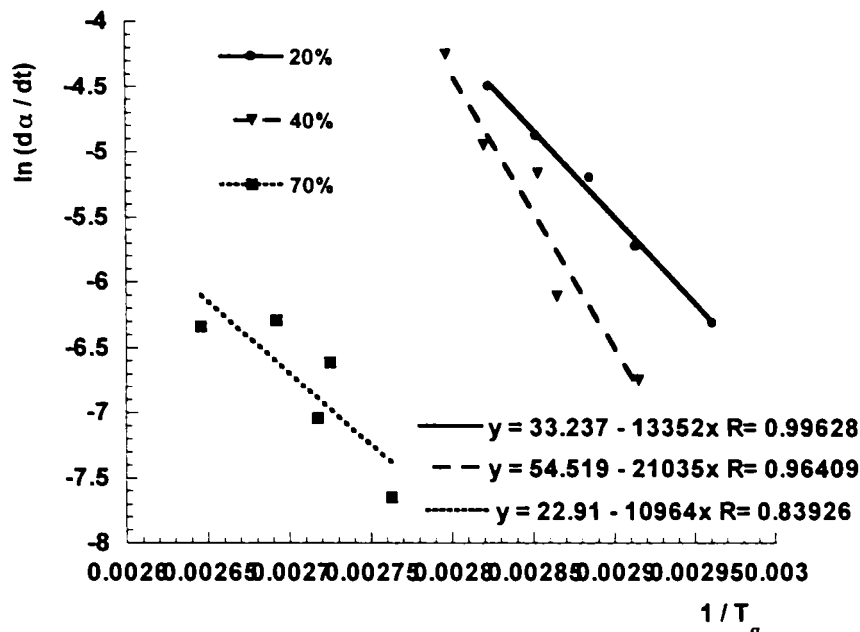


Figura III.2.2.30 Dreptele Malek pentru determinarea energiei de activare a procesului de polimerizare a TEGDMA cu 3% POB

Aceste considerații conduc la ipoteza că reacția de polimerizare a TEGDMA nu poate fi descrisă prin ecuația de viteză Sestak – Berggren și că energia de activare medie a procesului de polimerizare nu poate fi determinată prin metoda Malek.

### III.2.2.6.A Studiul polimerizării inițiate termic a etilenglicol dimetacrilatului (TEGDMA) cu 1% inițiator (POB)

Variația vitezei de reacție pentru polimerizarea TEGDMA cu 1% POB pentru vitezele de încălzire utilizate sunt ilustrate în figura III.2.2.31

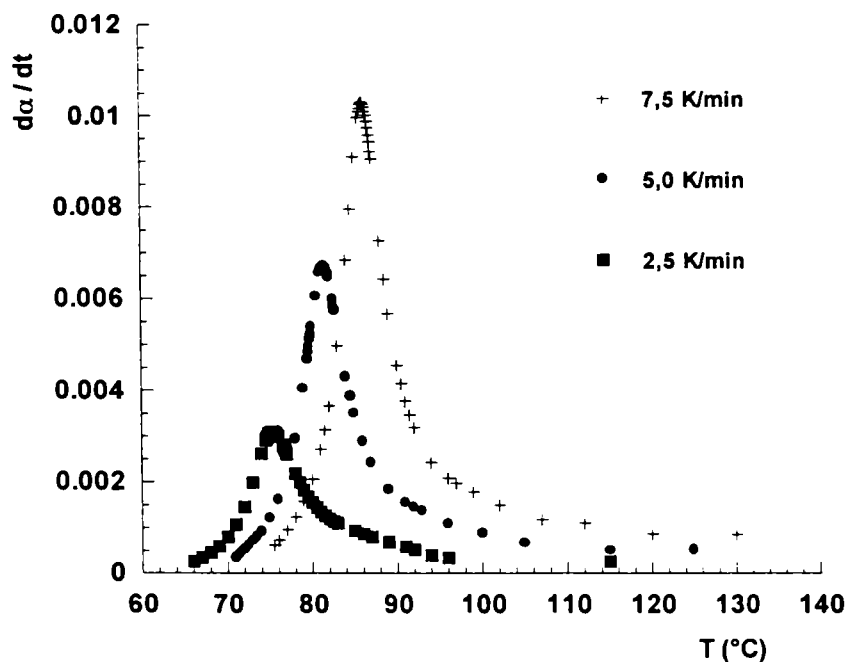


Figura III.2.2.31 Viteza de reacție pentru polimerizarea TEGDMA cu 1%POB la diferite viteze de încălzire

Pentru concentrația de 1% POB, energia de activare determinată prin metodele Kissinger și Ozawa este redată în tabelul III.2.2.48

Tabelul III.2.2.48 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Kissinger și Ozawa pentru polimerizarea TEGDMA cu 1%POB

Viteza de încălzire (K/min)	Temperatura la maximul picului (°C)	Energia de activare Kissinger (kJ/mol)	Energia de activare Ozawa (kJ/mol)
2,5	75,3	101,44	102,05
5,0	81,4		
7,5	86,0		

Comparativ cu polimerizarea TEGDMA cu 3%POB, nu se observă o mare diferență între valorile energiei de activare ceea ce ne permite să emitem ipoteza că pentru acest monomer concentrația inițiatorului nu are o influență foarte mare asupra energiei de activare.

Dreptele rezultate prin aplicarea metodei Barrett sunt prezentate în figura III.2.2.32

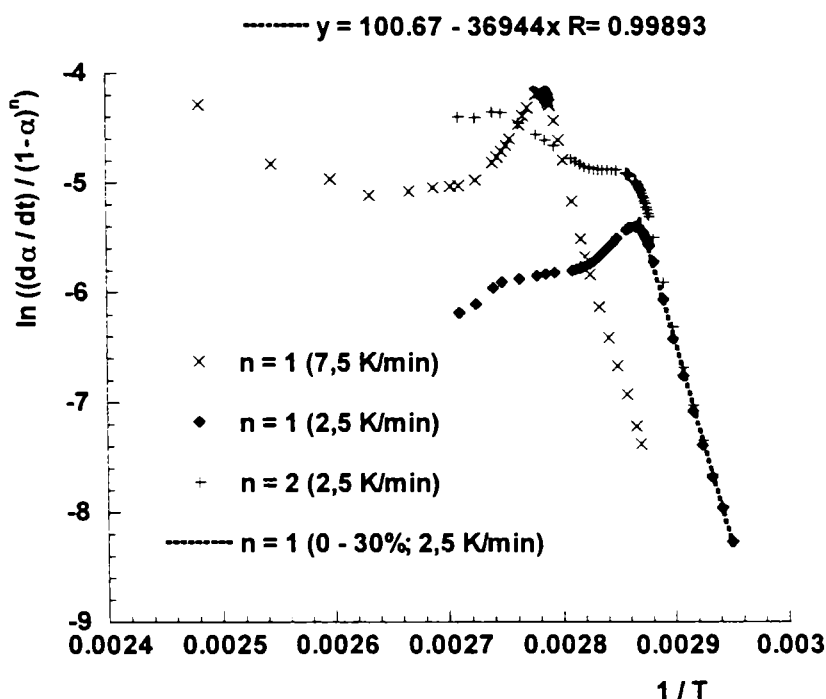


Figura III.2.2.32 Dreptele Barrett pentru determinarea energiei de activare pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB la diferite viteze de încălzire

Se poate remarca același aspect neregulat și neliniar pentru dreptele obținute prin reprezentarea valorilor obținute prin algoritmul Barrett. Datorită acestor aspecte se poate considera că modelul cinetic de ordinul  $n$  nu este caracteristic polimerizării TEGDMA cu 1%POB. Ca o consecință a acestor observații nu s-a mai aplicat metoda Borchard – Daniel care presupune că reacția studiată se desfășoară după o ecuație de viteză ordinul  $n$ .

Prin metoda KAS s-au obținut valorile energiei de activare ilustrate în tabelul III.2.2.49.

Tabelul III.2.2.49 Valorile energiei de activare determinate prin metoda KAS pentru polimerizarea TEGDMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>102,67</u>	<u>104,59</u>	<u>107,56</u>	<u>111,10</u>	<u>107,04</u>	<u>104,84</u>	78,69	<b>106,3</b>

Valorile rezultate nu variază semnificativ cu conversia, cu excepția valorii obținute pentru conversia de 80%. pentru celelalte 6 valori eroarea între valoarea maximă și cea minimă este de 4%. Se observă că valoarea medie calculată este apropiată de valorile calculate prin metodele anterioare.

Metoda Li – Tang a furnizat valorile energiilor de activare redade în tabelul III.2.2.50

Tabelul III.2.2.50 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Li - Tang pentru polimerizarea TEGDMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	100,84	105,43	110,31	112,97	113,12	109,47	104,09	<b>108,03</b>

Analizând rezultatele obținute se poate constata o variație a energiei de activare cu conversia, dar această variație este mai redusă decât în cazul metodei KAS, eroarea pentru valorile extreme fiind de 5,7 %. Valoarea medie calculată este ușor mai ridicată decât cea obținută prin metoda KAS.

Energiile de activare determinate prin metoda Malek sunt prezentate în tabelul III.2.2.51

Tabelul III.2.2.51 Valorile energiei de activare determinate prin metoda Malek pentru polimerizarea TEGDMA cu 1% POB

Conversia (%)	20	30	40	50	60	70	80	Medie
Energia de activare (kJ/mol)	<u>109,48</u>	<u>121,09</u>	<u>128,73</u>	<u>120,89</u>	95,41	83,68	62,62	<b>120,04</b>

La fel ca și în cazul sistemului TEGDMA – 3%POB se observă o variație semnificativă a energiei de activare cu conversia, valoarea maximă pentru energiile de activare calculate cu metoda Malek se întâlnește în regiunea maximului cubei DSC.

Pentru calcularea valorii medii a energiei de activare care să fie utilizată pentru determinarea parametrilor cinetici s-au utilizat valorile din domeniul 20 – 50% pentru care eroarea între valoarea maximă și cea minimă este mai mică de 10%.

Se poate observa că energia medie calculată este cu mult mai mare decât cele calculate prin celelalte metode.

După determinarea coeficienților  $\alpha_M$  și  $\alpha_p$  cu ajutorul funcțiilor auxiliare  $Y(\alpha)$  și  $Z(\alpha)$  s-a trecut la reprezentarea grafică pentru determinarea exponenților cinetici ai ecuației de viteză. În figura III.2.2.33 este prezentată ca și exemplu cuba rezultată pentru determinarea lui  $n$  în cazul procesului studiat la vitezele de încălzire de 2,5 K/min și 5,0 K/min.

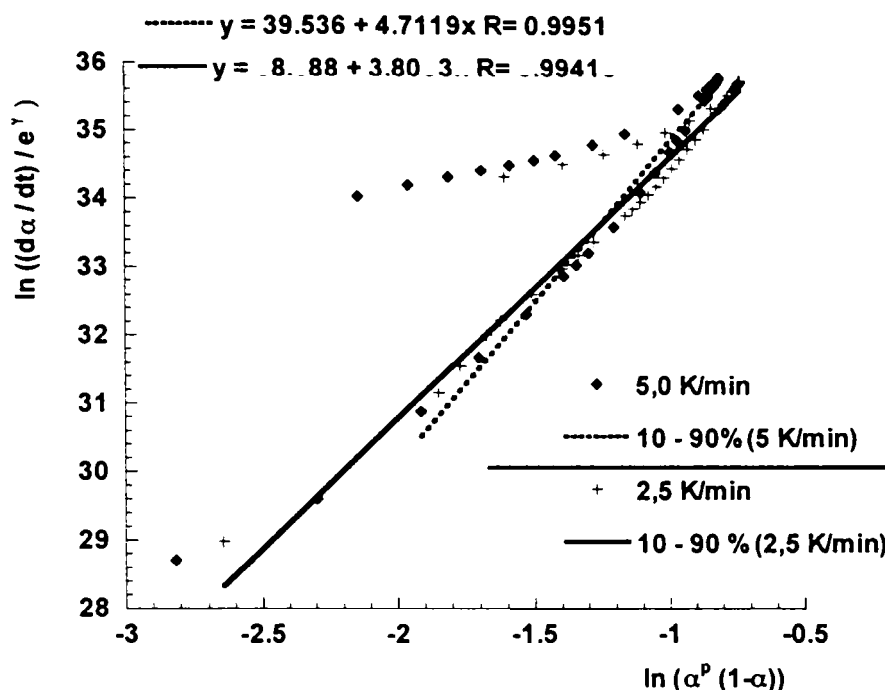


Figura III.2.2.33 Reprezentarea grafică pentru determinarea exponentului cinetic  $n$  al ecuației Sestak – Berggren pentru polimerizarea TEGDMA cu 1%POB la vitezele de încălzire de 2,5 K/min și 5,0 K/min

Se poate remarca aspectul liniar al curbelor pentru domeniul de conversie cuprins între 10 și 90% pentru care panta dreptei reprezintă exponentul cinetic  $n$ . Se observă că pentru ambele situații prezentate valorile rezultate sunt ridicate și combinarea acestor valori cu valorile coeficientului  $p$  determinat cu ajutorul funcției  $Y(\alpha)$  conduc la obținerea unor valori supraunitare pentru exponentul cinetic  $m$  care invalidează aplicarea ecuației de viteză de tip  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  pentru polimerizarea TEGDMA cu 1%POB realizată la diferite viteze de încălzire.

Pentru polimerizarea TEGDMA cu diferite concentrații de inițiator se pot prezenta următoarele concluzii:

- energia de activare este puțin mai redusă pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB decât în cazul utilizării 1%POB;
- pentru polimerizarea TEGDMA cu 3% POB metodele izoconversionale au condus la obținerea unor valori ale energiei de activare care variază semnificativ cu conversia și cu tipul metodei utilizate;
- modelul cinetic de ordinul  $n$  nu se poate aplica proceselor de polimerizare pentru ambele sisteme analizate;

- pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB metodele KAS și LI – Tang au furnizat valori identice pentru energia de activare în domeniul de conversie din regiunea maximului curbei DSC;
- metoda Malek nu a putut fi aplicată pentru evaluarea ecuației de viteză Sestak – Berggren datorită variației foarte mari a energiei de activare calculate cu conversia;
- pentru polimerizarea TEGDMA cu 1% POB prin aplicarea algoritmului Malek s-au obținut pentru exponentul cinetic valori supraunitare care invalidează modelul cinetic descris de ecuația de tipul  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ .

### III.2.2.7 Concluzii pentru polimerizarea termică a monomerilor cu două duble legături

Metodele de studiu ale cineticii polimerizării monomerilor cu o dublă legătură examinați pot fi utilizate, între anumite limite și în urmărirea cineticii reticulării monomerilor analogi cu două duble legături.

În tabelul III.2.2.52 sunt prezentate valorile energiilor de activare calculate pentru monomerii studiați prin metodele de calcul utilizate

Analizând valorile obținute se pot prezenta următoarele considerații :

- valorile energiei de activare determinate sunt cuprinse în intervalul 40 – 155 kJ/mol, caracteristic acestor tipuri de reacții;
- ca și în cazul polimerizării termice a monomerilor acrilici și metacrilici cu o dublă legătură, s-a constatat o dependență a energiei de activare a proceselor studiate de concentrația inițiatorului și de natura monomerului:
  - cea mai mare energie de activare se regăsește pentru polimerizarea radicalică inițiată termic a dipropilenglicol diacrilatului (DPGDA) la o concentrație de inițiator (POB) de 3%;
  - cea mai mică energie de activare se regăsește pentru polimerizarea radicalică inițiată termic a dietilenglicol diacrilatului (DEGDA) la o concentrație de inițiator (POB) de 1%;
- pentru același monomer valorile energiei de activare obținute indică o influență importantă a concentrației inițiatorului asupra energiei de activare; de exemplu în cazul polimerizării tetraetilenglicol diacrilatului pentru concentrația de inițiator de 1% energia de activare este de două ori mai mică decât pentru polimerizarea aceluiași monomer cu o concentrație de 3% inițiator;
- în general (cu excepția sistemelor TPGDA, TTEGDA și TEGDMA cu 1%POB și TEGDMA cu 3%POB) energia de activare calculată prin metodele izoconversionale este mai mică decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa;
- se poate constata că pentru polimerizarea TPGDA, prin metodele Kissinger și Ozawa s-a obținut o valoare a energiei de activare medii aproape identică pentru ambele concentrații de inițiator, în timp ce prin metodele izoconversionale energia de activare pentru sistemul în care concentrația inițiatorului este de 3% energia de activare este mai redusă decât cea calculată prin metodele Kissinger și Ozawa;
- cu excepția polimerizării TPGDA pentru toate celelalte sisteme analizate energia de activare calculată prin toate metodele este mai mică în cazul utilizării unei concentrații de inițiator de 1%;



- pentru polimerizarea DEGDA, TTEGDA, EGDMA cu 1%POB și a TEGDMA la ambele concentrații de inițiator nu se poate calcula o valoare medie pentru energia de activare calculată prin metodele izoconversionale datorită erorii mai mari de 10% determinată pentru valorile extreme ale energiilor de activare medii;
- în cazul polimerizării cu o concentrație de inițiator de 1%POB se poate constata că în cazul unei catene mai scurte energia de activare are o valoare mai mică: DEGDA < TTEGDA; DPGDA < TPGDA; EGDMA < TEGDMA;
- pentru o concentrație de inițiator de 3%, se poate constata că pentru monomerii cu o catenă mai lungă reacțiile de polimerizare radicalică se desfășoară cu o energie de activare mai mică, cu excepția monomerilor DEGDA și TTEGDA;
- pentru polimerizarea DEGDA și a DPGDA, dacă se compară valoarea energiei de activare medii calculate pentru metodele Kissinger și Ozawa se poate observa că procesul de reticulare al DEGDA se desfășoară cu o energie de activare de aproape două ori mai mică indiferent de concentrația inițiatorului;
- pentru toate sistemele studiate metodele Barrett și Borchard – Daniel n-au putut fi aplicate pentru calculul energiei de activare, ecuația de viteză de ordinul n ( $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ) nefiind caracteristică polimerizării radicalice a acestor monomeri ;
- ca și în cazul monomerilor cu o dublă legătură se poate observa o oarecare diferență între valorile energiilor de activare determinate prin metodele Kissinger și Ozawa (care nu depind de conversia monomerului) și metodele izoconversionale pentru care se ține cont de conversia monomerului studiat, ceea ce impune utilizarea tuturor metodelor
- în ceea ce privește ecuația de viteză a reacțiilor de polimerizare a monomerilor cu două duble legături analizați se poate remarca faptul că ecuația de viteză a modelului autocatalitic (ecuația Sestak – Berggren:  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ ) nu este aplicabilă pentru majoritatea sistemelor studiate;
- pentru polimerizarea DPGDA și a TEGDMA la ambele concentrații de inițiator nici una dintre ecuațiile de viteză studiate nu descriu reacția respectivă;
- o situație particulară se regăsește la polimerizarea radicalică a TTEGDA unde pentru ambele concentrații de inițiator procesul de reticulare se desfășoară diferit în funcție de viteza de încălzire: pentru o viteză de încălzire de 2,5 K/min corelarea valorilor experimentale cu cele teoretice este foarte bună, în vreme ce pentru viteze mai mari de 2,5 K/min corelarea nu mai este posibilă pentru sistemul TTEGDA – 3%POB;

Tabelul III.2.2.52 Valorile energiilor de activare pentru monomerii acrilici și metacrilici cu două duble legături studiati

Monomer / Concentrație inițiator	Energie de activare (kJ/mol)										Ecuatia Sestak – Berggren		
	Metoda										Corelare		
	Kissinger	Ozawa	KAS	Li – Tang	Malek	Medie <sup>1</sup>	Medie <sup>2</sup>	Medie <sup>3</sup>	n <sup>4</sup>	m <sup>4</sup>			
DEGDA 3%	84,62	85,94	80,05	84,06	85,89	85,28	83,33	84,11	1,2034	0,7763	Da		
DEGDA 1%	38,53	42,11	40,07	50,52	64,41	40,32	-	-	-	-	Nu		
TTEGDA 3%	156,12	154,05	155,41	147,75	158,88	155,88	154,01	154,44	0,8241	0,0366	Numai pentru 2,5 K/min		
TTEGDA 1%	84,24	85,90	72,79	82,35	94,17	85,07	-	-	0,7539	0,0385	Da		
DPGDA 3%	147,47	145,71	175,53	192,95	-	146,59	-	-	-	-	Nu		
DPGDA 1%	79,64	81,30	75,27	74,67	75,14	80,47	75,02	77,20	1,9513	0,4156	Nu		
TPGDA 3%	101,96	102,36	96,06	93,35	89,68	102,16	93,03	96,68	2,0603	0,5874	Da		
TPGDA 1%	103,45	103,79	106,65	113,82	108,11	103,62	109,52	107,16	2,4485	0,9097	Da		
EGDMA 3%	101,89	102,54	103,38	98,69	106,26	102,21	102,77	102,55	-	-	Nu		
EGDMA 1%	75,97	78,01	57,83	70,69	56,23	76,99	-	-	1,9035	0,6066	Da		
TEGDMA 3%	92,96	93,88	109,84	131,76	-	93,42	-	-	-	-	Nu		
TEGDMA 1%	101,44	102,05	106,30	108,03	120,04	101,74	111,45	107,57	-	-	Nu		

<sup>1)</sup> s-a calculat valoarea medie pentru metodele Kissinger și Ozawa ;

<sup>2)</sup> s-a calculat valoarea medie pentru metodele izoconversionale ;

<sup>3)</sup> s-a calculat valoarea medie a energiei de activare din cele 5 valori rezultate prin metodele aplicate doar pentru cazul în care eroarea între valorile extreme este mai mică de 10%;

<sup>4)</sup> s-au calculat valorile medii

## *IV. CONCLUZII*

Studiul efectuat a permis evaluarea reactivității unor monomeri acrilici și metacrilici cu una și două duble legături în reacții de polimerizare radicalică inițiate fotochimic respectiv termic.

A) S-au avut în vedere următorii monomeri cu

- o dublă legătură: dodecil acrilat (DDA), dodecil metacrilat (DDMA), 2-etil-hexil-acrilat (EHA), 2-etil-hexil-metacrilat (EHMA), -2-hidroxil-etil-acrilat (HEA), 2-hidroxi-etil-metacrilat (HEMA);

- două duble legături: dietilenglicol diacrilat (DEGDA), tetraetilenglicol diacrilat (TTEGDA), dipropilenglicol diacrilat (DPGDA), tripropilenglicol diacrilat (TPGDA), etilenglicol dimetacrilat (EGDMA), trietilenglicol dimetacrilat (EGDMA).

B) În vederea evaluării reactivității s-au făcut studii privind cu deosebire cinetica procesului, respectiv determinarea energiilor de activare. În acest scop s-au folosit mai multe tehnici experimentale indicate de literatura de specialitate:

- pentru polimerizarea inițiată fotochimic de inițiatori caracteristici (Lucirin TPO și Irgacure 1700) s-a utilizat fotocalorimetria diferențială (DPC);

- pentru polimerizarea termică inițiată de peroxidul de benzoil (POB) s-a utilizat calorimetria diferențială (DSC).

C) Pentru valorificarea rezultatelor experimentale obținute prin DSC, s-au aplicat 7 metode analitice de calcul a energiei de activare și respectiv de determinare a modelului cinetic al reacției studiate: metoda Kissinger, metoda Ozawa, metoda Barrett, metoda Borchard – Daniel, metoda Kissinger – Akahira – Sunrose, metoda Li – Tang, metoda Malek.

Aceste metode au fost urmărite cu scopul de a aprecia aplicabilitatea lor în examinarea polimerizării radicalice a monomerilor prezentați (polimerizare liniară, respectiv polimerizare cu reticulare), având în vedere faptul că unele dintre aceste metode nu au mai fost utilizate pentru astfel de studii.

Trebuie subliniat faptul că metodele de studiu ale cineticii polimerizării monomerilor cu o dublă legătură examinați pot fi utilizate, între anumite limite și în urmărirea cineticii reticulării monomerilor analogi cu două duble legături.

D) datele experimentale permit formularea următoarelor concluzii generale:

1) atât pentru monomerii cu o dublă legătură cât și pentru cei cu două duble legături, indiferent de natura dublei legături (acrilică sau metacrilică), în reacțiile de polimerizare radicalică inițiate fotochimic energiile de activare ale proceselor respective sunt mult mai mici decât pentru procesele de polimerizare inițiate termic; (2 – 12 kJ/mol, față de 40 – 176 kJ/mol).

- 2) pentru monomerii cu o dublă legătură, cea mai mică valoare a energiei de activare s-a calculat pentru polimerizarea fotochimică a 2-hidroxi-etil-acrilatului (HEA) inițiată de Irgacure 1700 (1,90 kJ/mol), iar cea mai ridicată valoare a energiei de activare - la polimerizarea inițiată termic a aceluiași monomer la o concentrație de 1% inițiator (POB) (176,15kJ/mol);
- 3) pentru monomerii cu două duble legături, valorile extreme au fost obținute pentru fotopolimerizarea tetraetilenglicol diacrilatului inițiată de Irgacure 1700 (valoarea minimă = 2,60 kJ/mol), respectiv polimerizarea inițiată termic a aceluiași monomer la o concentrație de 3%POB (valoarea maximă = 155 kJ/mol);
- 4) în cazul polimerizării inițiate fotochimic atât pentru monomerii cu o dublă legătură cât și pentru cei cu două duble legături s-a remarcat o reactivitate superioară a grupării acrilice față de cea metacrilică;
- 5) pentru polimerizarea inițiată fotochimic a monomerilor cu o dublă legătură în cazul folosirii fotoinițiatorului Irgacure 1700 se poate observa o corelare a energiei de activare cu catena monomerului. Astfel ordinea de creștere a reactivității este următoarea: HEMA > EHMA > DDMA în cazul monomerilor metacrilici, respectiv: HEA > EHA > DDA în cazul monomerilor acrilici.
- 6) pentru polimerizarea inițiată termic a monomerilor acrilici și metacrilici cu o dublă legătură sau cu două duble legături valorile energiei de activare depind de metodele prin care s-a făcut calculul și de concentrația inițiatorului;
- 7) în cazul polimerizării DDMA cu 1% POB, prin toate metodele studiate s-au obținut valori apropiate ale energiei de activare, putându-se considera că energia de activare a procesului respectiv este în jurul valorii de 90,0 kJ/mol.
- 8) pentru polimerizarea EHMA cu 3% POB, valorile energiilor de activare determinate prin metodele analitice folosite sunt apropiate și cuprinse între 80 kJ/mol;
- 9) pentru polimerizarea inițiată termic a HEA, energia de activare este puternic influențată de concentrația inițiatorului, pentru concentrația de 1% valoarea energiei de activare fiind de două ori mai mare decât cea calculată pentru procesul de polimerizare a HEA la concentrația de 3% POB;
- 10) concentrația mai ridicată de inițiator favorizează procesul de polimerizare al HEMA, pentru sistemul cu 3% POB obținându-se valori mai mici pentru energia de activare decât pentru sistemul cu 1% POB;
- 11) polimerizarea termică a DEGDA cu o concentrație de inițiator de 1%POB este caracterizată printr-o energie de activare mai redusă decât în cazul concentrației de 3%POB;

- 12) concentrația inițiatorului influențează energia de activare; pentru polimerizarea TTEGDA cu 3% POB s-a obținut o energie de activare semnificativ mai ridicată decât pentru polimerizarea aceluiași monomer cu 1%POB;
- 13) pentru polimerizarea termică a TTEGDA la cele două concentrații de inițiator (3% și 1% POB) valorile energiilor de activare medii calculate prin metodele izoconversionale sunt apropiate ca valoare de cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa;
- 14) polimerizarea DPGDA cu 3%POB a condus la obținerea unor energii de activare ridicate și care au fost foarte diferite pentru fiecare metodă de calcul utilizată, în vreme ce în cazul sistemului cu 1%POB, valorile energiei de activare sunt mai reduse iar valorile medii calculate prin metodele analitice întrebuițate sunt mai apropiate;
- 15) energia de activare a procesului de polimerizare a TPGDA variază în funcție de concentrația inițiatorului utilizat; la o concentrație de inițiator de 3% valoarea energiei de activare este ușor mai redusă;
- 16) concentrația inițiatorului de 1% este favorabilă sistemului EGDMA / POB, în acest caz s-a obținut o valoare mai mică a energiei de activare comparativ cu sistemul EGDMA – 3%POB; pentru ambele situații studiate energia de activare depinde de conversia la care se calculează, diferența mai semnificativă s-a constatat la polimerizarea EGDMA cu concentrația de 1% POB;
- 17) energia de activare este puțin mai redusă pentru polimerizarea TEGDMA cu 3%POB decât în cazul utilizării 1%POB; pentru polimerizarea TEGDMA cu 3% POB metodele izoconversionale au condus la obținerea unor valori ale energiei de activare care variază semnificativ cu conversia și cu tipul metodei utilizate;
- 18) s-a putut stabili o corelație între natura catenei monomerilor și variația energiei de activare pentru monomerii cu o dublă legătură: se observă că cea mai mică valoare a energiei de activare o prezintă monomerul ce are catena cea mai scurtă (HEA și HEMA), în vreme ce energia de activare cea mai ridicată o prezintă monomerul cu catena cea mai lungă (DDA și DDMA), intermediar situându-se monomerul cu o catenă de lungime intermediară (EHA și EHMA);
- 19) ca și în cazul fotopolimerizării monomerilor metacrilici inițiate de Irgacure 1700 și în cazul polimerizării inițiate termic cu 1%POB se poate remarca aceeași variație a reactivității: HEMA > EHMA > DDMA;
- 20) s-a constatat o dependență a energiei de activare de natura catenei, pentru reacțiile de polimerizare inițiate cu 1%POB după cum urmează: monomerii cu două duble legături cu o

catenă mai scurtă sunt mai reactivi decât cei cu o catenă mai lungă: DEGDA > TTEGDA; DPGDA > TPGDA; EGDMA > TEGDMA;

În evaluarea modelelor cinetice ale proceselor urmărite se pot formula următoarele concluzii:

21) modelul cinetic de ordinul  $n$  ( $F(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ) nu este caracteristic pentru nici una dintre reacțiile de polimerizare termică urmărite; metodele Barrett și Borchard – Daniel furnizând valori extrem de diferite față de celelalte metode care nu presupuneau un model cinetic.

22) Pentru majoritatea sistemelor urmărite se poate observa în aplicarea metodei Barrett absența unui domeniu de liniaritate al reprezentării grafice caracteristice metodei respective pe întreg domeniul de conversie al monomerului, iar pentru domeniul în care există liniaritate, valorile calculate pentru energiile de activare sunt extrem de diferite față de celelalte valori calculate prin celelalte metode;

23) metoda Borchard – Daniel n-a fost aplicată decât pentru determinarea energiei de activare al proceselor de polimerizare a DDA și DDMA, pentru ceilalți monomeri datorită rezultatelor obținute prin metoda Barrett s-a renunțat la această metodă;

24) pentru modelul cinetic autocatalitic Sestak – Berggren ( $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ ) corelarea datelor teoretice cu cele experimentale este mult mai redusă pentru monomerii cu două duble legături față de cei cu o dublă legătură, și se poate constata o corelare bună mai ales până la maximul curbei DSC;

25) exponenții cinetici  $m$  și  $n$  au valori mai ridicate pentru polimerizarea monomerilor cu două duble legături față de cei cu o dublă legătură;

26) pentru polimerizarea inițiată termic a DDA exponenții  $m$  și  $n$  ai funcției de viteză au valori foarte diferite pentru cele două concentrații de inițiator, ceea ce confirmă influența concentrației inițiatorului asupra vitezei de polimerizare a DDA; corelarea valorilor teoretice cu cele experimentale este valabilă numai pentru un domeniu de conversie, respectiv intervalul 10 – 80%, pentru care funcția de viteză este cea corespunzătoare modelului autocatalitic

27) valoarea exponenților  $m$  și  $n$  depinde semnificativ de viteza de încălzire în cazul polimerizării DDMA cu 3% POB, pentru viteze mici de încălzire valorile fiind de două ori mai mici decât cele obținute pentru viteze de încălzire mai ridicate;

28) în cazul polimerizării DDMA cu 1% exponenții cinetici  $m$  și  $n$  nu sunt influențați de viteza de încălzire, valorile calculate fiind apropiate de 1, ceea ce explică rezultatele obținute prin aplicarea metodei Barrett;

- 29) pentru polimerizarea DDMA cu 1% funcția de viteză a modelului autocatalitic este aplicabilă pe întreg domeniul de conversie;
- 30) pentru polimerizarea termică a EHMA cu 3% POB modelul cinetic autocatalitic Sestak – Berggren nu descrie procesul de polimerizare, iar pentru sistemul EHMA – 1%POB modelul cinetic depinde de viteza de încălzire și anume este valabil polimerizării doar pentru situația în care viteza de încălzire a monomerilor este  $> 7,5\text{K/min}$ ;
- 31) exponenții cinetici  $m$  și  $n$  ai ecuației Sestak – Berggren sunt diferiți în cazul polimerizării HEA la cele două concentrații de inițiator, ceea ce confirmă faptul că viteza de reacție a procesului analizat depinde de concentrația inițiatorului;
- 32) corelarea pe baza modelului autocatalitic a valorilor experimentale cu cele calculate pentru viteza de reacție este foarte bună pentru polimerizarea HEA cu 3% POB la viteza de încălzire de  $2,5\text{ K/min}$  și cu ușoare diferențe în regiunea picului DSC pentru celelalte situații;
- 33) în cazul polimerizării termice a HEMA, rezultatele experimentale au condus la obținerea unor rezultate extrem de diferite, care au condus la ideea că modelul cinetic autocatalitic nu este caracteristic sistemului studiat;
- 34) pentru polimerizarea DEGDA cu 3% POB ecuația de viteză Sestak – Berggren permite corelarea valorilor experimentale cu cele teoretice, deci se poate considera că viteza de reacție este de tipul:  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ ; în timp ce pentru sistemul DEGDA cu 1% POB ecuația Sestak – Berggren nu poate fi aplicată;
- 35) pentru reacția de polimerizare a TTEGDA cu 3% POB ecuația de viteză Sestak – Berggren este aplicabilă sistemului doar pentru procesul desfășurat la viteza de încălzire de  $2,5\text{ K/min}$ , până la o conversie apropiată de valoarea corespunzătoare maximului curbei DSC, după această valoare corelarea valorilor experimentale cu cele teoretice nu se mai realizează;
- 36) pentru polimerizarea TTEGDA cu 1%POB ecuația de viteză Sestak – Berggren este valabilă în special pentru viteza de încălzire de  $7,5\text{ K/min}$ ;
- 37) modelul cinetic Sestak – Berggren nu este caracteristic polimerizării DPGDA indiferent de concentrația de inițiator; ceea ce se poate remarca și din aspectul curbelor DSC care sunt diferite de curbele înregistrate pentru ceilalți monomeri cu două duble legături studiați;
- 38) exponenții cinetici ai ecuației de viteză  $F(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$  sunt diferiți pentru cele două sisteme studiate, în cazul polimerizării TPGDA cu o concentrație de inițiator de 1%, exponenții au valori mai ridicate.
- 39) ecuația de viteză Sestak – Berggren este caracteristică procesului de polimerizare a TPGDA la ambele concentrații de inițiator pentru intervalul de conversie  $0 - 40\%$ , pentru care



corelarea rezultatelor experimentale cu cele teoretice este bună, pentru valori mai ridicate ale conversiei această corelare nu mai are loc.

40) pentru polimerizarea EGDMA la concentrația de 3% POB modelul Sestak – Berggren nu este valabil datorită obținerii unor valori foarte mari pentru exponentul cinetic  $n$ , care conduce la valori supraunitare pentru coeficientul  $m$ , ceea ce este în contradicție cu datele de literatură care limitează valorile lui  $m$  în intervalul  $0 - 1$ ;

41) pentru polimerizarea EGDMA la concentrația de 1% modelul cinetic Sestak – Berggren poate fi aplicat pentru descrierea vitezei de reacție. Se observă o corelare foarte bună a valorilor experimentale cu cele teoretice până la conversii maxime de 37 %, conversii care corespund maximului curbelor DSC;

## *V. BIBLIOGRAFIE*

1. I. Manovicu, *Chimia Compușilor Macromoleculari*, Institutul Politehnic Traian Vuia, Facultatea de Tehnologie Chimică, Vol. I, 1979.
2. C. Simionescu, Cleopatra Vasiliu Oprea, *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, Vol. I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973
3. D. Feldman, A. Barbalata, *Synthetic Polymers – Technology, properties, applications*, Chapman & Hall, 1996
4. S. P. Pappas, *UV - Curing : Science and Technology*, S.P. Pappas Ed ; Technology Marketing Corporation: Norwalk – USA, Vol. 1, 1980
5. S.P. Pappas. *UV - Curing : Science and Technology*, S.P. Pappas Ed ; Technology Marketing Corporation: Norwalk – USA, Vol. 2, 1980
6. G. C. Roffey, *Photopolymerization of Surface Coatings*, Wiley, New York, 1982
7. M. J. M. Abadie, B. K. Appelt, *Journal de Biomateriaux Dentaires*, **3**, 17, 1987
8. M. J. M. Abadie, B. K. Appelt, *Dental Research*, **5**, 6, 1989
9. V. B. F. Mathot, *Calorimetry and thermal analysis of polymers*, Hanser Publisher, 1994
10. V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, **26**, 337, 2001
11. E. Lopez Madruga, *Progress in Polymer Science*, **27**, 1879, 2002
12. K. Matyjaszewski, *Solid State & Materials Science*, **1**, 769, 1996
13. Cleopatra Vasiliu Oprea, V. Bulacovschi, *Polimeri- Teoria proceselor de sinteză*, Vol. I, Editura Tehnică, București, 1986
14. V. N. Kuleznev, V. A. Shershnev, *The Chemistry and Physics of Polymers*, Mir Publisher, Moscova, 1990
15. P. E. M. Allen, C. R. Patrick, *Kinetics and Mechanism of Polymerization Reactions*, Ellis Horwood Limited, 1974
16. D. Colombani, *Progress in Polymer Science*, **22**, 1649, 1997
17. M. Benbachir, D. Benjelloun, *Polymer*, **42**, 7727, 2001
18. L. Cavin, A. Rouge, Th. Meyer, A. Renken, *Polymer*, **41**, 3925, 2000
19. K. E. Russell, *Progres in Polymer Science*, **27**, 1007, 2002
20. M. Krajnc, I. Poljansek, J. Golob, *Polymer*, **42**, 4153, 2001
21. X. P. Chen, K. Y. Qiu, G. Swift, D. G. Westmoreland, S. Wu, *European Polymer Journal*, **36**, 1547, 2000
22. A. Butté, G. Storti, M. Morbidelli, *Chemica lEngineering Science*, **54**, 3225, 1999
23. B. Boutevin, D. Bertin, *European Polymer Journal*, **35**, 815, 1999

24. J. Wootthikanokkhan, M. Peesan, P. Phinyocheep, *European Polymer Journal*, **37**, 2063, 2001
25. M. Terazima, Y. Nogami, T. Tominaga, *Chemical Physics Letters*, **332**, 503, 2000
26. N. Emanuel, D. Knorre, *Cinétique chimique*, Editions de Moscou, 1974
27. M. Mousseron – Canet, J. C. Mani, *Photochimie et Réactions Moléculaires*, Dunod, Paris, 1969
28. Margareta Avram, *Chimie organică*, Vol. 1, Editura ZECASIN, București, 1995
29. A. Braun, Marie-Thérèse Maurette, Esther Oliveros, *Technologie Photochimique*, Presses Polytechniques Romandes, 1986
30. B.M. Monroe, G.C. Weed, *Chem. Rev.*, **93**, 435, 1993
31. N.S Allen, M. C. Marin, M. Edge, D. W. Davies, J. Garrett, F. Jones, S. Navaratnam, B. J. Parsons, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **126**, 135, 1999
32. C.M. McCloskey, J. Bond, *J. Ind. Chem. Chem.*, **47**, 2125, 1955
33. R. Havinga, P. Swaters, *U.S. Patent* 3 850 989, 1974 ; *Chem. Abstr.*, **80**, 49372, 1974
34. P. Swaters, R. Havinga, T. Van der Hauw, *U.S. Patent*, 4 001 098, 1977 ; *Chem. Abstr.* **86** 122302w, 1976
35. L. Avar, K. Hofer, *U.S. Patent*, 4 165 267, 1979, *Chem. Abstr.* **85**, 63666x, 1976
36. N.J. White, V. Kolodziejczyk, *U.S. Patent* 4 933 452, 1990 ; *Chem. Abstr.* **111**, 184224r, 1989
37. G. Buhr, R. Dammel, C.R. Lindley, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 269, 1989
38. N.S Allen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **100**, 101, 1996
39. A. Wrzyszczyński, H. Janota, J.F. Rabek *Polym. Bull.* **28**, 1992
40. F.D. Lewis, R.T. Lauterbach, H.G. Heine, W. Hartmann, *Journal of American Chemical Society*, **97**, 6, 1975
41. S. Adan, H. Gusten, D.S. Frohlinde, *Tetrahedron*, **30**, 4249, 1974
42. C.L. Osborn, M.R. Sandner, *Tetrahedron Lett.*, **415**, 1974
43. S.P. Pappas, L.H. Carblon, *Journal of Polymer Science*, **15**, 1381, 1977
44. V. Lemée, D. Burget, J.P. Fouassier, H. Tomioka, *European Polymer Journal*, **36**, 1221, 2000
45. R. S. Davidson, A. A. Dias, D. Illsley, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, **89**, 75, 1995
46. R. S. Davidson, H.J. Hageman, S.P. Lewis, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry*, **116**, 257, 1998

47. R. S. Davidson, H.J. Hageman, S.P. Lewis, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A : Chemistry*, **118**, 183, 1998
48. L. Angiolini, D. Caretti, C. Carlini, E. Corelli, E. Salatelli, *Polymer*, **40**, 7197, 1999
49. M.R. Sandner, C. Osborn, *U.S. Patent* 3 801 329, 1974, *Chem. Abstr.* **84**, 181722q, 1976
50. M.R. Sandner, C. Osborn, *Tetrahedron Lett.*, 415, 1974
51. G. Berner, J. Puglisi, R. Kirchmayr, G. Rist, *J. Radiation Curing*, **6**, 2, 1979
52. D.J. Gaber, *J. Coat. Technol.* **58**, 35, 1986
53. J.-P. Fouassier, D. Burr, F. Wieder, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **29**, 1319, 1991
54. J.-P. Fouassier, D. Lougnot, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 2935, 1987
55. H. Fischer, R. Baer, R. Hany, I. Verhoolen, M. Walbiner, *J. Chem. Soc., Perkin*, **2**, 797, 1990
56. J. Eichler, C.P. Hens, I. Naito, W. Schanabel, *J. Photochemistry*, **12**, 222, 1980
57. G.A. Delzenne ; U. Laridon ; H. Peeters, *Eur. Polym. J.*, **6**, 933, 1970
58. U. Laridon, W. DeWinter, H. Kokelenber, *U.S. Patent* 4 282 309, 1981; *Chem. Abstr.* **94**, 10033t, 1981
59. H. J. Hageman, P. Oosethoff, J. Verbeek, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **121**, 207, 1999
60. P. Lechtken, I. Buethe, M. Jacobi, *U. S. Patent*, 4 710 523, 1987, *Chem. Abstr.*, **94**, 103560c, 1981
61. P. Lechtken, B. Bronsert, G. Hoffman, R. Vyvial, J. Lynch, *U. S. Patent*, 4 292 152, 1981, *Chem. Abstr.*, **94**, 93671y, 1981
62. T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Lechtken, *Polymer*, **26**, 141, 1985
63. J. Baxter, R. Davidson, H. Hageman, T. Overeen, *Polymer*, **29**, 1575, 1988
64. J. Baxter, R. Davidson, H. Hageman, *Eur. Polym. J.*, **24**, 419, 1988
65. W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Kohler, L. Misev, U. Kolczak, G. Rist, *Progress in Organic Coatings*, **27**, 227, 1996
66. C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, Thi Viet, *Polymer*, **42**, 7551, 2001
67. N. S. Allen, T. Corrales, M. Edge, F. Catalina, C. Peinado, M.B. Pinar, A. Green, *European Polymer Journal*, **34**, 303, 1998
68. J. P. Fouassier, D. J. Lougnot, L. Avar, *Polymer*, **26**, 5005, 1995
69. X. Allonas, C. Grotzinger, J. Lalevee, J. P. Fouassier, M. Visconti, *European Polymer Journal*, **37**, 897, 2001
70. N. S. Allen, G. Pullen, M. Shah, M. Edge, I. Weddell, R. Stewart, F. Catalina, *Polymer*, **36**, 4665, 1995

71. G. Pullen, N. S. Allen, M. Edge, I. Weddell, R. Stewart, F. Catalina, S. Navaratnam, *European Polymer Journal*, **32**, 943, 1996
72. N. S. Allen, F. Catalina, A. Green, *European Polymer Journal*, **21**, 841, 1985
73. N. S. Allen, F. Catalina, A. Green, *European Polymer Journal*, **22**, 347, 1986
74. M. Shah, N. S. Allen, N. Salleh, T. Corrales, M. Edge, F. Catalina, P. Bosch, A. Green, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **111**, 229, 1997
75. D. G. Anderson, R. S. Davidson, J. J. Elvery, *Polymer*, **37**, 2477, 1996
76. S. P. Pappas, *J. Rad. Curing*, **8**, 28, 1981
77. C. Decker, T. Bendaikha, *European Polymer Journal*, **20**, 753, 1984
78. R. S. Davidson, R. J. Ellis, S. A. Wilkinson, *European Polymer Journal*, **23**, 105, 1987
79. R. S. Davidson, C. Lowe, *European Polymer Journal*, **25**, 159, 1989
80. E. Ahmed, A. Zegadi, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson, *Thin Solid Films*, **268**, 144, 1995
81. A. Zegadi, M. V. Yakushev, E. Ahmed, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42**, 295, 1996
82. S. P. Pappas, *Radiation Curing: Science and Technology*, Plenum Press New York, 1992
83. L. Alexandrovna, F. Diaz, M. Canseco, D. Likhatchev, R. Vera – Graziano, *Radiation Physics and Chemistry*, **51**, 101, 1998
84. C. Dispenza, F. Scrob, A. Valenza, G. Spadaro, *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 69, 2002
85. C. Peinado, A. Alonso, E.F. Salvador, J. Baselga, F. Catalina, *Polymer*, **43**, 5355, 2002
86. H. Le Châtelier, *Bull. Soc. Franç. Mineral. Cristallog.*, **10**, 204, 1887
87. H. F. Ferguson, D. J. Frurip, A. J. Pastor, L. M. Peerey, L. F. Whiting, *Thermochimica Acta*, **363**, 1, 2000
88. J. E. Moore, *Calorimetric Analysis of UV Curable Systems; UV Curing: Science and Technology*, Ed. Tech. Market Corp – USA, 1980
89. J. V. Crivello, D. Bi, *J. Polym. Science Part A : Polym. Chem.*, **31**, 3109, 1993
90. J. V. Crivello, D. Bi, *J. Polym. Science Part A : Polym. Chem.*, **32**, 683, 1994
91. P. H. Chung, J. V. Crivello, M. Fan, *J. Polym. Science Part A : Polym. Chem.*, **31**, 1741, 1993
92. B.K. Appelt, M.J.M. Abadie, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 25, 1987
93. A. Petrean, Marc J. M. Abadie, *European Polymer Journal*, trimis spre publicare

94. C. E. Hoyle, *Calorimetric Analysis of Photopolymerisation, Radiation Curing Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1992
95. L. Macarie, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, G. Deheleanu, A. Pascariu, A. Petrean, I. Manovicu. *Revista Română de Chimie*, **54** (5), 2003, acceptat spre publicare
96. L. Macarie, A. Petrean, G. Ilia, S. Iliescu, A. Popa, G. Dehelean, I. Manovicu, M. J. M. Abadie. Seventh International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Bucharest 10-15 June 2003, acceptat pentru comunicare
97. S. Sourour, M. R. Kamal, *Thermochimica Acta*, **14**, 41, 1976
98. A. Petrean, Marc J. M. Abadie, Journées des écoles doctorales de l'Université Montpellier 2, 1998
99. G. Bandur, A. Petrean, S. Florea, V. Manovicu, I. Manovicu, Ses. Com. Fac. Chim. Ind. Ing. Mediului Timișoara, oct. 1998, *Buletinul Științific al Univ. "Politehnica" Timișoara*, **44**, 1999
100. A. Petrean, Alina Petrean, Marc J. M. Abadie, 5<sup>eme</sup> Coloque Franco-Roumaine sur les Polymeres, 3-7 Septembre 2001, Timisoara, *Buletinul Științific al Univ. "Politehnica" Timișoara*, **46**, 2001
101. M. Rouby, M. J. M. Abadie, *European Polymer Journal*, **31**, 301, 1995
102. N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, *Thermochimica Acta*, **388**, 289, 2002
103. Chao-Rui Li, Tong B. Tang, *Thermochimica Acta*, **325**, 43, 1999
104. B.-D. Park, B. Riedl, E. W. Hsu, J. Shields, *Polymer*, **40**, 1689, 1999
105. Yi He, *Thermochimica Acta*, **367/368**, 101, 2001
106. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702, 1957
107. C. N. Cașcaval, D. Roșu, A. Stoleriu, *Polymer Degradation and Stability*, **55**, 281, 1997
108. J. M. Kenny, G. Pisaniello, F. Farina, S. Puzziello, *Thermochimica Acta*, **269/270**, 201, 1995
109. J-Y. Lee, M-J. Shim, S-W. Kim, *Thermochimica Acta*, **371**, 45, 2001
110. W. Z. Xia, W. Cook, *Polymer*, **44**, 79, 2003
111. H. Ishida, Y. Rodriguez, *Polymer*, **36**, 3151, 1995
112. R. Agrawal, N.S. Saxena, K.B. Sharma, S. Thomas, M. S. Sreekala, *Materials Science and Engineering*, **A277**, 77, 2000
113. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881, 1965
114. Ye-Shiu Li, Ming-Shiu Li, Feng-Chih Chang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 3614, 1999

115. B. Bartonicek, V. Hnat, V. Placek, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**, 799, 1999
116. K. P. Chuah, S. N. Gan, K. K. Chee, *Polymer*, **40**, 253, 1998
117. B. J. Holland, J. N. Hay, *Thermochimica Acta*, **388**, 253, 2002
118. A. Petrean, G. Bandur, Alina Petrean, I. Manovicu, Virginia Manovicu, M.J.M. Abadie, Zilele Academice Timișene, 23-25 mai 2003; acceptat spre comunicare
119. M. S. Elsabee, S. G. Ibrahim, *Polymer Testing*, **20**, 173, 2001
120. T. A. Siswoya, N. Morita, *Food Research International*, **35**, 737, 2002
121. J. L. Martin, A. Cadenato, J. M. Salla, *Thermochimica Acta*, **306**, 115, 1997
122. K. E. J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617, 1967
123. M. I. Miranda, C. I. D. Bica, D. Samios, *Polymer*, **38**, 4843, 1997
124. D. Roșu, F. Mustață, C. N. Cașcaval, *Thermochimica Acta*, **370**, 105, 2001
125. H. J. Borchard, F. J. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 41, 1957
126. R. B. Prime, *Polymer Engineering and Science*, **13**, 365, 1973
127. D. Feldman, D. Banu, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **26**, 973, 1988
128. K. Das, T. K. Bandyopadhyay, *Scripta Materialia*, **44**, 2597, 2001
129. N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elegant, *Thermochimica Acta*, **249**, 179, 1995
130. T. Akahira, T. Sunrose, *Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper No. 246*, 1969
131. R. Serra, J. Sempere, R. Nomen, *Thermochimica Acta*, **316**, 37, 1998
132. H. V. Shah, D. A. Babb, D. W. Smith Jr., *Polymer*, **41**, 4415, 2000
133. Chao-Rui Li, Tong B. Tang, *Thermochimica Acta*, **325**, 43, 1999
134. Jiri Malek, *Thermochimica Acta*, **355**, 239, 2000
135. S. Montserrat, J. Malek, P. Colomer, *Thermochimica Acta*, **313**, 83, 1998
136. J. Málek, J. M. Criado, *Thermochimica Acta*, **236**, 187, 1994
137. J. H. Flynn, *Thermochimica Acta*, **300**, 83, 1997
138. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68, 1964
139. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Polymer Letters*, **3**, 917, 1965
140. G. I. Senum, R. T. Yang, *J. Thermal. Anal.*, **11**, 445, 1977
141. J. Sestak, G. Berggren, *Thermochimica Acta*, **3**, 1, 1971
142. D. Roșu, C. N. Cașcaval, F. Mustață, C. Ciobanu, *Thermochimica Acta*, **383**, 119, 2002