

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI
INGINERIA MEDIULUI**

Ing. BANDUR GEZA-NICOLAE

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL OLIGOMERILOR
REACTIVI**

Conducător științific:

Prof.dr.ing. IONEL MANOVICIU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

L 624.114
181 C

1999

C U P R I N S

I Date de literatură	1
1. Introducere	1
2. Funcționalitatea și clasificarea oligomerilor reactivi	4
2.1. Funcționalitatea oligomerilor reactivi și distribuția tipurilor de funcțiuni	4
2.2. Clasificarea oligomerilor în conformitate cu tipurile de heterogenitate moleculară	7
2.3. Alte clasificări ale oligomerilor reactivi	10
3. Sinteza oligomerilor reactivi	11
3.1. Oligomeri reactivi obținuți prin policondensare	11
3.1.1. Utilizarea balanței stoichiometrice	12
3.1.1.1. Reacții conduse la echilibru stoichiometric	12
3.1.1.2. Reacții conduse în condiții nestoichiometrice	15
3.1.2. Utilizarea limitatorilor de lanț	19
3.2. Oligomeri reactivi obținuți prin modificarea chimică a grupelor terminale	24
4. Relații cantitative între caracteristicile oligomerilor reactivi și polimerii obținuți din ei	29
4.1. Influența distribuției tipurilor de funcțiuni a oligomerilor asupra proprietăților fizico-mecanice și fizico-chimice ale polimerilor reticulați	31
4.2. Influența M_n și a distribuției maselor molare a oligomerului inițial asupra caracteristicilor polimerului rezultat reticulat	37
5. Tendințe noi în sinteza și utilizarea monomerilor și polimerilor acrilici	40
5.1. Concluzii asupra datelor de literatură	48

II Contribuții originale	50
6. Sinteza oligomerilor reactivi	51
6.1. Sinteza α,ω -dihidroxipoliester-eterilor cu structură alifatic-aromatică	51
6.1.1. Concluzii la sinteza α,ω -dihidroxipoliesterilor	58
6.2. Sinteza dimetacriților de α,ω -dihidroxipoliester-eteri alifatic-aromatici	58
6.2.1. Concluzii la sinteza dimetacriților alifatic-aromatici	61
7. Caracterizarea oligomerilor reactivi	62
7.1. Caracterizarea α,ω -dihidroxipoliester-eterilor alifatic-aromatici	62
7.1.1. Determinarea maselor molare	62
7.1.2. Studiul viscozimetrie al soluțiilor de poliesteri	72
7.1.3. Determinarea punctului de picurare Ubbelohde pentru poliesterii sintetizați	81
7.1.4. Studiul variației indicelui de refracție pentru poliesterii sintetizați	86
7.1.5. Concluzii la caracterizarea α,ω -dihidroxipoliesterilor	87
7.2. Studiul ^1H -RMN al oligomerilor sintetizați	89
7.2.1. Concluzii la studiul ^1H -RMN al oligomerilor sintetizați	109
7.3. Caracterizarea dimetacriților obținuți din α,ω -dihidroxipoliesteri	110
7.3.1. Determinarea maselor molare	110
7.3.1.1. Concluzii la determinarea maselor molare ale dimetacriților	116
7.3.2. Studiul dilatometric al activității dimetacriților	116
7.3.2.1. Concluzii la studiul dilatometric al activității dimetacriților	124
7.3.3. Studiul activității dimetacriților cu ajutorul polimerizării în front	125
7.3.3.1. Aplicații ale polimerizării în front la sinteza materialelor polimerice	138
7.3.3.2. Concluzii la polimerizarea în front a dimetacriților	140
7.3.4. Fotopolimerizarea dimetacriților	142

7.3.4.1. Fotocopolimerizarea dimetaacriilaților	158
7.3.4.2. Concluzii la fotopolimerizarea dimetaacriilaților	165
8. Utilizarea dimetaacriilaților sintetizați în procese de copolimerizare cu cu metacrilat de metil	167
8.1. Concluzii la utilizarea dimetaacriilaților sintetizați în procese de copolimerizare cu metacrilat de metil	174
9. Concluzii finale	176
10. Bibliografie	183

1. INTRODUCERE

Oligomerii reactivi constituie un material de pornire pentru producerea de numeroase materiale polimerice cu proprietăți fizico-mecanice și fizico-chimice prestabilite.

Dezvoltarea a numeroase ramuri industriale care utilizează materiale polimerice a dus la numeroase studii referitoare la caracteristicile fizico-mecanice ale polimerilor, atât din punctul de vedere al îmbunătățirii lor, cât și din punctul de vedere al responsabilității acestor proprietăți.

Una dintre cele mai promițătoare metode de obținere a polimerilor, pentru scopuri variate, constă în polimerizarea macromonomerilor sau a oligomerilor reactivi, adică a polimerilor cu masă molară scăzută ($M=500-10.000$) de structuri diferite, care conțin două sau mai multe grupe funcționale, capabile să sufere în continuare transformări chimice în condiții relativ blânde. Această metodă de obținere a materialelor polimerice sau de obținere directă a produselor finite are un mare număr de avantaje față de utilizarea monomerilor [1].

(a). Oligomerii reactivi sunt de regulă lichizi sau ușor fuzibili, ca atare pot fi turnați normal în matrițe, pentru obținerea tuturor tipurilor de produse, prin polimerizare direct în matriță, în condiții blânde (temperatură și presiune).

(b). Datorită concentrației scăzute de grupe funcționale, valorile exotermicității și ^{concentrației} concentrației la polimerizarea oligomerilor reactivi sunt mici.

(c). Prin utilizarea fragmentelor cu legături multiple sau cicluri, ca și grupe

functionale (de ex. $-N=C=O$, $-C=C-$, $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{R} \end{array}$, etc.)

se poate elimina formarea produselor cu masă molară scăzută, care înrăutățesc proprietățile produselor finite.

(d). Datorită produselor gazoase rezultate (de ex. CO_2) sau prin adăugarea de substanțe puternic volatile (freon) utilizate ca agenți de expandare se pot obține spume rigide sau elastice.

(e). Un mare avantaj al acestei metode constă în posibilitatea creerii în macromonomerul propus a unor structuri capabile să asigure proprietățile cerute în materialul sau produsul finit.

(f). Pornind de la un oligomer reactiv cu o structură cunoscută, cunoscând de asemenea funcționalitatea precum și distribuția maselor molare, se pot obține polimeri liniari, ramificați sau reticulați cu o structură prestabilită și regulată.

(g). Prin combinarea oligomerilor reactivi de natură diferită având grupe funcționale care reacționează unele cu altele, se pot obține copolimeri cu un anumit conținut de secvențe de comonomeri.

Dintre numeroasele ramuri ale chimiei polimerilor și industriei chimice care utilizează larg oligomerii reactivi se vor menționa trei. Prima, care este cea mai veche, producția pe scară largă a rășinilor epoxi. În acest caz se utilizează macromonomeri care conțin două sau mai multe grupări epoxi. Cele mai răspândite (aproximativ 90% din totalul producției) sunt rășinile epoxi pe bază de dian sau difenilolpropan, având câte o grupare epoxi la capetele lanțului și câte un hidroxil în fiecare unitate structurală. Se produc rășinile epoxi de structuri variate, aromatice și alifatică, ele fiind utilizate în cele mai diverse ramuri. Toate sunt întărite (reticulate) ca rezultat al deschiderii ciclurilor epoxidice sub acțiunea diversilor agenți de întărire, cel mai frecvent amine aromatice, poliamine alifatică, anhidride ale acizilor dicarboxilici.

O altă varietate de polimeri, sintetizați pe bază de oligomeri reactivi cu aplicare largă în industrie, sunt poliuretanii liniari sau tridimensionali. Poliuretanii se obțin din reacția unui di- sau polioliol (având lanțul de tip polieteric, poliesteric sau hidrocarbonat) cu di- sau poliizocianați. Caracteristicile fizico-mecanice și fizico-chimice ale poliuretanilor depind de natura chimică, masa molară precum și de distribuția tipurilor de funcțiuni ale oligomerului inițial.

A treia cale importantă și promițătoare de materiale obținute din oligomeri reactivi este cea a poliacrilaților, respectiv producerea de oligoesteri acrilați sau

metaacilați, cu structuri diferite, polimerizabili prin mecanism radicalic. Acești macromonomeri se obțin pe bază de polieșteri cu grupe terminale acrilat sau metacrilat, dar lanțul poate să fie și de altă natură, de exemplu oligocarbonat sau oligourețan.

O caracteristică majoră a oligomerilor din care se obțin polimerii liniari sau reticulați este funcționalitatea lor. Macromonomerii strict bifuncționali cu grupele funcționale la capetele lanțurilor constituie un material ideal de pornire. Astfel de macromonomeri sunt denumiți și produși telechelici sau α,ω -oligomeri reactivi. În practica actuală sinteza unui astfel de macromonomer, de exemplu α,ω -polidiol de regulă nu duce la molecule strict bifuncționale. Pe lângă macromoleculele bifuncționale produsul conține, de asemenea, macromolecule zero-, mono- și polifuncționale, al căror raport depinde de calea și condițiile de sinteză.

2. FUNCȚIONALITATEA ȘI CLASIFICAREA OLIGOMERILOR REACTIVI

2.1. Funcționalitatea oligomerilor reactivi și distribuția tipurilor de funcțiuni

Conceptul de funcționalitate a monomerilor, a fost introdus de P.H.Kienle în 1930 [2] și a jucat un rol important în teoria proceselor de policondensare. O contribuție substanțială la studiul rolului funcționalității monomerului în procesele de policondensare a fost adusă de V.V.Korshak [3,4].

Funcționalitatea moleculară sau structurală f a unui compus, și în particular a monomerilor, este înțeleasă ca numărul de grupe funcționale legate la o moleculă a acestui compus. Dacă, în condițiile de reacție date, o parte din grupele funcționale sunt inactive, vorbim despre o funcționalitate practică sau realizabilă f_p care este mai mică decât f [1].

Compușii chimici pot diferi prin numărul de grupe funcționale reactive, precum și prin natura lor; aceste două caracteristici determină tipul funcționalității. Când compușii, caracterizați de un număr diferit de grupe funcționale reactive, iau parte la reacție se vorbește despre mono-, bi-, tri- etc. funcționalitate, respectiv $f=1,2,3...$. Moleculele care conțin grupe funcționale care sunt inactive în condițiile de reacție date, sau nu au grupe funcționale reactive cum ar fi cele prinse într-un macrociclu, sunt denumite nefuncționale.

Pentru compuși înalt moleculari conceptul de "funcționalitate" la fel ca și "masa molară" este o medie statistică. Este util să se ia în considerare funcționalitatea compușilor înalt moleculari, pentru că oligomerii cu grupe funcționale reactive, sunt larg utilizați în producția diferiților polimeri și proprietățile lor în procesul de polimerizare precum și compoziția polimerilor rezultați (de ex. un polimer format prin polimerizarea unui oligomer cu grupe funcționale reactive) sunt determinate de natura și numărul grupelor funcționale [1].

Majoritatea oligomerilor cu grupe funcționale reactive, utilizați ca materii de pornire în diverse procese de polimerizare, odată cu o distribuție a maselor molare

prezintă și o distribuție a tipurilor de funcțiuni, deci includ molecule cu diferite mase molare și diferite funcționalități.

Noțiunea de distribuție a tipurilor de funcțiuni, sau proporția de molecule cu funcționalitate moleculară diferită în oligomer, a fost introdusă de [5–7]. Această nouă caracteristică a oligomerilor reactivi se dovedește a fi un parametru extrem de important, determinând în mare parte proprietățile unui oligomer reactiv - ca și macromonomer și proprietățile polimerului obținut pe baza lui. De altfel, distribuția tipurilor de funcțiuni dă foarte multe informații atât la controlul calității în procesul de producție al oligomerilor cât și în studiile profunde ale mecanismelor de sinteză a oligomerilor reactivi cu structură prestabilită [1]

Pentru oligomerii reactivi (sau amestecuri de monomeri cu funcționalități diferite) se poate utiliza funcționalitatea medie numerică f_n ca expresie a raportului dintre numărul total de grupe funcționale la numărul total de molecule din sistem, sau numărul mediu de grupe funcționale reactive pe o moleculă inițială de reactant.

Valoarea lui f_n este determinată experimental din raportul maselor molare medii numerice, raport determinat prin metode fizice și chimice :

$$f_n = M_n / M_e \quad (2.1.)$$

unde, M_n - este masa molară medie numerică determinată prin metode fizice

M_e - este masa unui echivalent (masa molară medie care corespunde unei grupe funcționale).

$$M_e = M_{RFG} \left(100 / C_{RFG} \right). \quad (2.2.)$$

unde M_{RFG} și C_{RFG} sunt masele molare și concentrația (% greutate) grupelor funcționale respective în oligomer.

Valoarea f_n dă informații asupra funcționalității medii a oligomerilor dar nu caracterizează distribuția tipurilor de funcțiuni și polidispersia funcțională. De exemplu, $f_n=2$, o valoare ideală pentru un oligomer bifuncțional, poate fi simulat prin prezența unui număr egal de molecule mono- și trifuncționale. În acest caz policondensarea va da naștere la un polimer cu proprietăți diferite de cele anticipate.

Pentru a exclude astfel de situații ambigue și pentru a caracteriza lărgimea distribuției tipurilor de funcțiuni se propune [1] utilizarea (prin analogie cu masa molară medie) valorilor funcționalității medii numerice (f_n) și medii gravimetrice (f_w):

$$f_n = \sum n_i f_i / \sum n_i \quad (2.3.)$$

$$f_w = \sum n_i f_i^2 / \sum n_i f_i \quad (2.4.)$$

unde $n_i = p_i / M_i$ este numărul de moli de molecule i cu masă molară M_i și funcționalitate f_i , a căror masă este p_i .

Prezența moleculelor nefuncționale sau a ciclurilor ($f=0$) într-un oligomer afectează valoarea lui f_n dar nu influențează f_w . În acest caz dacă se utilizează raportul f_w / f_n pentru a caracteriza polidispersia funcțională, apare o necunoscută, care este cu atât mai pronunțată cu cât mai multe molecule nefuncționale sunt conținute în oligomer. De aceea, astfel de sisteme vor trebui să fie caracterizate de distribuția tipurilor de funcțiuni determinată pe cale cromatografică [1]

Variația distribuției tipurilor de funcțiuni poate fi reprezentată prin curbe de distribuție : de masă ($n_i f_i$ funcție de f_i), numerice (n_i în funcție de f_i) și integrale ($\sum n_i f_i$ în raport cu f_i).

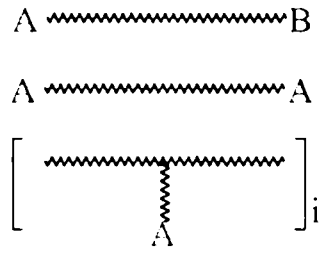
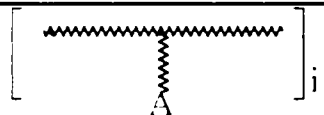
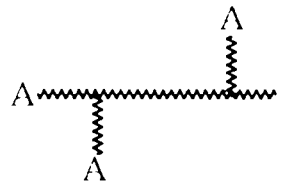
Pentru oligomerii compuși dintr-un singur tip de molecule (numai mono-, bi-, trifuncționale etc.), $f_w / f_n = 1$. Pentru un amestec de molecule cu funcționalități diferite, $f_w / f_n > 1$.

Trebuie arătat că pentru determinarea experimentală a lui f_w (spre deosebire de f_n) nu există metode directe, universale. În cazul general, este necesară o separare cromatografică a oligomerilor în funcție de tipul funcționalității lor, în scopul determinării f_w / f_n

2.2. Clasificarea oligomerilor în conformitate cu tipurile de heterogenitate moleculară

Aplicarea simultană a distribuției tipurilor de funcțiuni și a distribuției maselor molare face posibilă clasificarea tuturor oligomerilor cu grupe funcționale reactive cunoscuți în trei tipuri de bază (tabelul 2.1) [8.9]

Tabelul 2.1. Clasificarea oligomerilor după distribuția tipurilor de funcțiuni și distribuția maselor molare [8.9]

Tipul	Formula generală	Coeфициent de polidispersie	Cauza distribuției tipurilor de funcțiuni
1.		$M_w / M_n \geq 1$ $f_w / f_n \geq 1$	Defecțiuni funcționale
2.	 $M_t = M_{mer} f_i$	$f_n \sim M_n$ $f_w / f_n \sim M_w / M_n$	Defecțiuni funcționale Distribuția maselor molare
3.		$M_w / M_n \geq 1$ $f_w / f_n \geq 1$	Distribuția maselor molare Distribuția compoziției

1. Oligomeri cu funcționalitate strict definită, cel mai adesea bi- și mai rar tri- sau polifuncțional. În cazul ideal acești oligomeri trebuie să aibă $f_w / f_n = 1$ și $M_w / M_n \geq 1$. Oricum, chiar și mostrele special sintetizate au o masă molară polidispersă, ca și funcționalitatea, adică în realitate $f_w / f_n > 1$. Prezența distribuției tipurilor de funcțiuni în aceste tipuri de oligomeri rezultă din defecțiunile funcționale cauzate de reacțiile secundare în cursul sintezei, proceselor incomplete etc.

2. Oligomeri polifuncționali liniari și ramificați cu o alternare regulată a grupelor funcționale în lanț. Acești oligomeri sunt caracterizați printr-o dependență

liniară între masa molară M_i și funcționalitatea f_i și, pentru valori stabilite M_n , fiecare valoare M_w / M_n are o valoare specifică corespunzătoare f_w / f_n . Distribuția tipurilor de funcțiuni în acest caz se datorește atât prezenței defecțiunilor funcționale cât și polidispersității masei molare a oligomerului.

3. Oligomeri polifuncționali liniari sau ramificați cu alternare neregulată a grupelor funcționale în lanț. Oligomerii de acest tip pot avea cele mai diverse valori ale polidispersiei maselor molare și tipurilor de funcțiuni. Noțiunea de "defecțiune funcțională" poate fi aplicată la ei, dacă este exact cunoscută compoziția și distribuția compoziției. Dacă un oligomer telechelie cu grupe funcționale terminale (de tipul a) are în merul său grupe funcționale reactive de o altă natură chimică (tipul b), atunci atribuirea sa unui alt tip de oligomer și necesitatea analizelor distribuției maselor molare și distribuției tipurilor de funcțiuni este determinată de scopul propus.

Metode speciale de obținere a grupelor funcționale la capătul lanțului sunt în general aplicate pentru sinteza oligomerilor de tipul 1, și implică tehnici speciale de inițiere, telomerizare. Dar, în practică, oligomerii de acest tip prezintă întotdeauna nu numai o polidispersie a maselor molare dar și o polidispersie a funcționalității. Trebuie arătat că prezența distribuției tipurilor de funcțiuni în acest caz rezultă din defecțiunile funcționale.

Pentru oligomerii primului tip prezența grupelor funcționale reactive afectează în mod sigur valorile determinate experimental pentru (M_w/M_n) ; și în cazul general, pentru probe de oligomeri cu aceeași distribuție a maselor molare, $(M_w/M_n)f$ pentru molecule funcționale nu este egal cu M_w/M_n pentru molecule nefuncționale ($f=0$), dar depinde de M_{RFG} (masa grupărilor funcționale reactive), M_w și M_n [1].

Pentru al i -lea oligomer analog al unui oligomer funcțional

$$M_{if} = M_i + f M_{RFG} \quad (2.5.)$$

Atunci:

$$M_{if} = \frac{\sum n_i M_{if}}{\sum n_i} = M_n + f M_{RFG} \quad (2.6.)$$

$$M_{wf} = \frac{\sum n_i M_{if}^2}{\sum n_i M_{if}} = \frac{M_w + 2f M_{RFG} M_n + (f M_{RFG} M_n)^2}{1 + f M_{RFG} M_n} M_n \quad (2.7.)$$

$$\frac{M_{wf}}{M_{nf}} = \frac{M_w M_n + 2f M_{RFG} M_n + (f M_{RFG} M_n)^2}{1 + 2f M_{RFG} M_n + (f M_{RFG} M_n)^2} \quad (2.8.)$$

adică $(M_w/M_n)f = M_w/M_n$ în două cazuri : dacă $M_w/M_n = 1$ și dacă $M_n \gg 2fM_{RFG}$.

Prezența distribuției tipurilor de funcțiuni în oligomerii de tipul doi este cauzată de polidispersia masei molare, precum și datorită defecțiunilor funcționale prin formarea structurilor ciclice sau a gelului, precum și ca o consecință a dezactivării grupelor funcționale ducând la reacții secundare în timpul sintezei oligomerilor. Deviația rezultatelor experimentale ale dependențelor f_n de M_n și f_w/f_n de M_w/M_n față de cele calculate din formula structurală anticipată a oligomerului, poate servi ca o caracteristică calitativă a defecțiunilor funcționale.

Oligomerii de tipul trei pot avea cele mai diverse valori ale polidispersiei maselor molare și a tipurilor de funcțiuni; și în acest caz $f_w/f_n > 1$ respectiv $M_w/M_n > 1$. La oligomerii caracteristici acestui tip nu se poate vorbi despre defecțiuni funcționale fără o cunoaștere exactă a compoziției lor și a distribuției compoziției lor.

2.3. Alte clasificări ale oligomerilor reactivi

Căile de sinteză a macromerilor cuprind, practic, toate mecanismele de polimerizare a monomerilor. De aici rezultă un mod de clasificare după mecanismul de polimerizare [10,11]:

- a). sinteză prin polimerizare radicalică;
- b). sinteză prin polimerizare anionică;
- c). sinteză prin polimerizare cu transfer de grupă;
- d). sinteză prin polimerizare cationică;
- e). sinteză prin procese de policondensare;
- f). sinteză prin procese de poliadiție;
- g). sinteză prin modificarea grupelor funcționale.

O pondere importantă o au metodele ce utilizează polimerizarea prin mecanism "viu" (anionic, cationic), deoarece aceasta permite obținerea unei mase molare precise, a unei polidispersii apropiate de unitate, a unei purități funcționale avansate și a unei structuri bine definite.

Din punct de vedere al modalității de introducere a grupei funcționale pe lanțul oligomerului, se consemnează [11] existența a două posibilități :

a). introducerea grupei funcționale în timpul procesului de polimerizare (inițiere, întrerupere sau reacții de transfer în lanț);

b). prepararea unui polimer de dimensiunea dorită, conținând una sau două grupe funcționale și apoi atașarea grupei (grupelor) funcționale prin reacția pe polimer, alegerea uneia sau alteia dintre metode făcându-se funcție de natura monomerului, care determină și mecanismul de polimerizare, și de baza de materii prime.

3. SINTEZA OLIGOMERILOR REACTIVI

Până recent cercetătorii și producătorii de oligomeri funcționali și-au concentrat atenția asupra numărului și naturii grupelor funcționale. Dar pretențiile tot mai mari impuse de tehnologie, atât asupra produsului polimeric final cât și asupra intermediarului, necesită și rezolvarea problemei reproductibilității caracteristicilor dorite ale oligomerilor, adică masa molară, distribuția maselor molare, distribuția tipurilor de funcțiuni, microstructura lanțului și pentru copolimeri compoziția lor și distribuția compoziției [1] .

Din numeroasele procedee de sinteză, menționate la clasificarea oligomerilor reactivi, în continuare se vor prezenta doar cele utilizate în partea experimentală a tezei, respectiv procedeele de obținere a oligomerilor reactivi prin policondensare și cele prin modificare chimică a grupelor terminale.

3.1. Oligomerii reactivi obținuți prin policondensare

Policondensarea, cel mai vechi și mai comun proces de producere, modificare și transformare a oligomerilor cu grupe funcționale reactive a fost investigată și sistematizată în literatură cu suficiente detalii [12–16]. Motivele terminării lanțului macromolecular și dezactivării grupelor funcționale cauzate de reacții secundare în policondensare pot fi multiple. În [12–16] sunt date analize complete ale cercetărilor în acest sens, iar în continuare sunt prezentate probleme legate numai din punctul de vedere al obținerii oligomerilor cu grupe funcționale reactive.

Oprirea propagării lanțului polimer și a cursului reacțiilor secundare în procesele de policondensare sunt determinate de condițiile de reacție, precum și de structura chimică a substanțelor inițiale. Reacțiile secundare care duc la defecțiuni funcționale pot fi subdivizate în cele care împiedică formarea polimerului și cele care au loc în paralel cu policondensarea. Cele din primul tip includ reacțiile de

dezactivare a monomerului, de creștere pe grupele funcționale a lanțului polimer și reacțiile de ciclizare. Reacțiile paralele, de exemplu, cele de ramificare, au loc fără participarea grupelor funcționale, și schimbă structura polimerului obținut în comparație cu cele anticipate (aparitia "unităților diversificate", după V.V.Korshak [14]). Oligomeri reactivi se pot obține prin diverse procedee de policondensare : prin întreruperea oligocondensării înainte de conversia completă a grupelor funcționale, prin utilizarea balanței stoichiometrice, prin utilizarea limitatorilor de lanț, prin reacții de cuplare și în final prin modificare chimică a produșilor obținuți [17].

3.1.1. Utilizarea balanței stoichiometrice

Când policondensarea



este condusă în condiții nestoichiometrice, \bar{X}_n are valoarea în funcție de conversia grupei funcționale A, p_A , dată de relația 3.1.

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r_0}{1 + r_0 - 2r_0 p_A} \quad (3.1.)$$

unde $r_0 = [A]_0/[B]_0$ este astfel definit încât este totdeauna subunitar.

Controlul balanței stoichiometrice a fost mult timp utilizat pentru obținerea oligomerilor cu grupe funcționale terminale pentru : α,ω -dihidroxi și α,ω -dicarboxi oligoesteri [18–21], α,ω -diamino și α,ω -dicarboxi oligoamide [22–24].

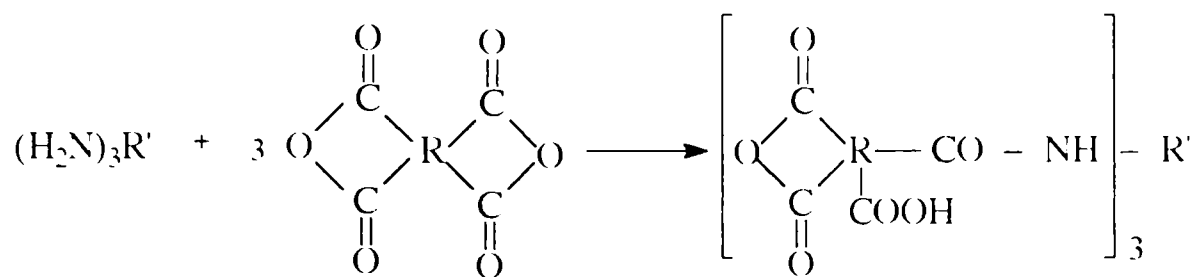
3.1.1.1. Reacții conduse la echilibru stoichiometric

Deși sinteza oligomerilor reactivi prin reacții de condensare conduse în condiții stoichiometrice sunt la granița între policondensare și modificare a grupelor terminale, ele sunt foarte caracteristice pentru trecut, în particular prin contribuția policondensării la dezvoltarea acestei clase de produse.

Mulți autori reclamă că au obținut oligomeri reactivi bine definiți prin

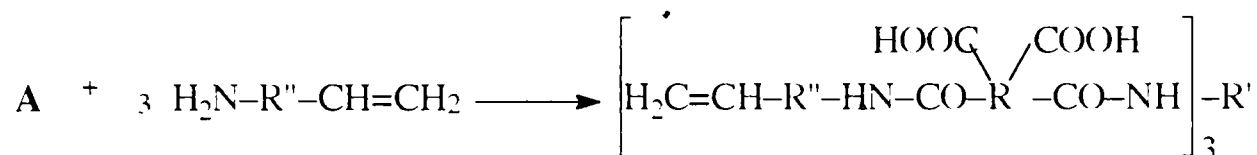
conducerea reacțiilor la echilibru stoichiometric. Totuși ei nu au făcut nici o determinare directă a funcționalității.

Astfel, Heilman și Hurley [25] au obținut oligoimide cu grupe terminale vinilice utilizând următoarele etape 3 moli de dianhidridă sunt puși să reacționeze cu o triamină aromatică :



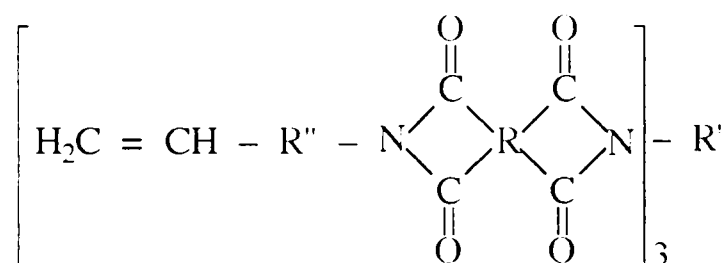
A

Apoi.

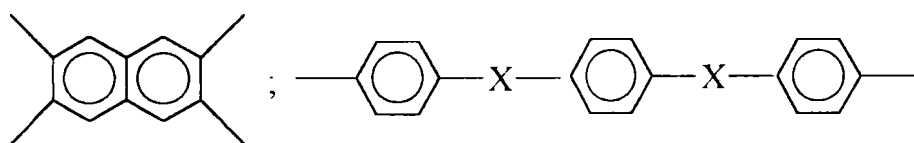


B

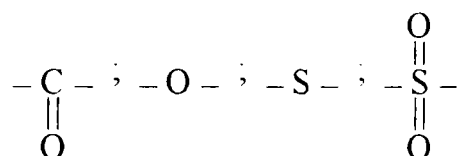
Deshidratarea lui **B** duce la triimida așteptată.



unde R, R^I, R^{II} sunt grupe aromatice de tipul,



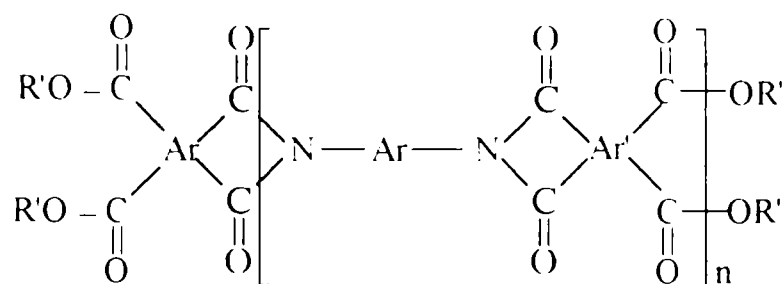
iar X este:



Este clar că în prima etapă, care este condusă într-un solvent polar (de ex. N-metil-2-pirolidonă, ciclohexanonă etc), multicondensările pot fi greu evitate, și

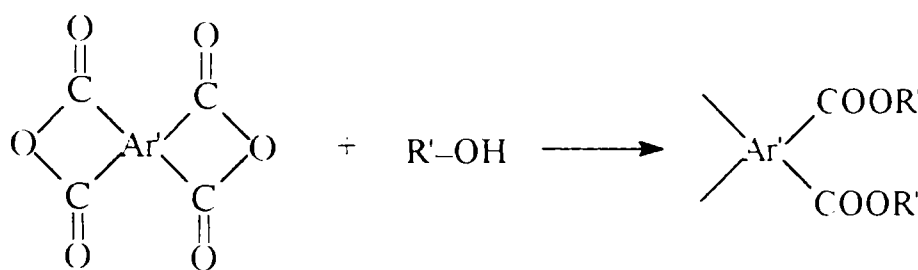
ele conduc la oligomeri mai înalți decât se așteaptă. Din păcate, datele din patent nu permit determinarea unei valori concrete a lui f .

D'Alelio [26] a preparat următoarea oligoimidă (C) printr-o metodă în care, fără a ține cont de reacțiile secundare, a făcut să-i scadă mult contribuția :



C

Se pune să reacționeze o dianhidridă cu un monoalcool, care duce la un acid-ester sau un ester, care ulterior este modificat pentru a da un compus nesaturat.



D

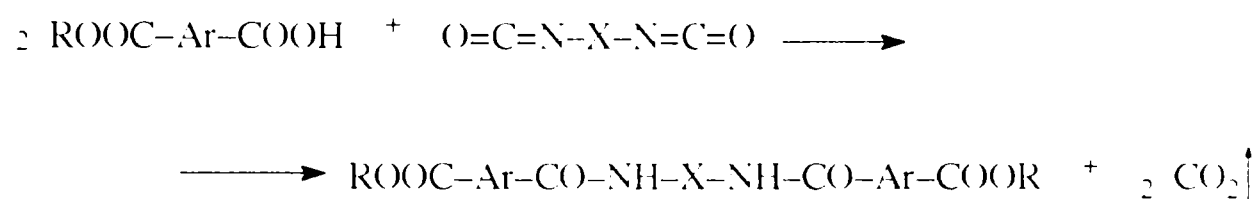
Apoi D este esterificat cu un alcool nesaturat $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}''-\text{OH}$ sau transesterificat cu un ester nesaturat ($\text{CH}_2=\text{CHOO}\text{CR}''$) pentru a da oligoimide cu grupe terminale vinilice. Alte căi cer utilizarea unui ester clorură de acid, derivat de la anhidrida anterioară (de ex. $\text{Ar}' \begin{matrix} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{matrix}$).

Deoarece se utilizează numai reactanți monofuncționali, policondensarea se poate evita. Totuși este evident că un control al funcționalității este foarte problematic. Totuși D'Alelio [26] a utilizat aceste oligoimide pentru obținerea de materiale reticulante, distribuția funcționalității fiind privită ca o caracteristică secundară.

Alegerea judicioasă a reactanților poate în mare măsură influența calitatea oligomerilor. Silliom [27] a observat că reacția diizocianatilor cu un ester-acid

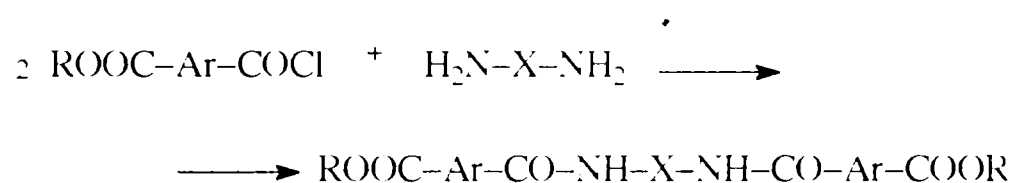
duce la produși care, sunt mai puri decât cei rezultați dintr-un ester-halogenură cu o diamină primară.

În prima reacție, un ester-acid se comportă ca un reactant monofuncțional față de diizocianat :



unde Ar este un radical bivalent aromatic cu 5 la 20 atomi de carbon și X este o grupare bivalentă (-CONH-, -SO₂- etc.).

Pe de altă parte când un ester-clorură este condensat cu o diamină primară,



grupa esterică ar putea reacționa cu amina dar clorura este mult mai reactivă și în consecință reacția are loc după schema prezentată.

3.1.1.2. Reacții conduse în condiții nestoichiometrice

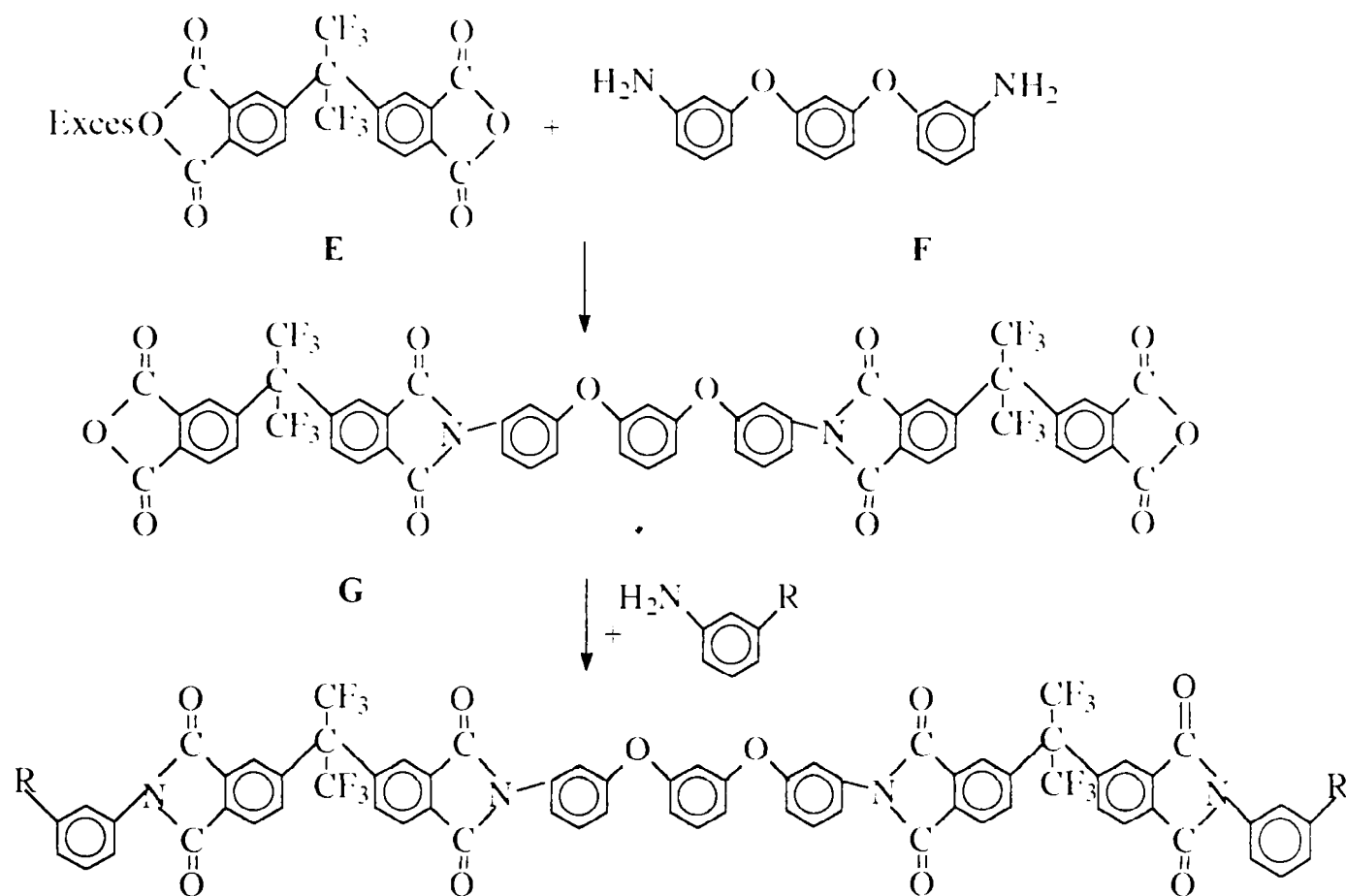
Aceasta este cea mai răspândită metodă, dar nu dă suficient control pentru structura oligomerilor reactivi obținuți [17]

Oligomerii înalt conjugați reprezintă o dezvoltare importantă pentru polimerii și compozitele termorigide. Este de mare importanță obținerea unor compuși cu structură bine definită ; de altfel, oligomerii cu o reactivitate înaltă și selectivă sunt mult doriți.

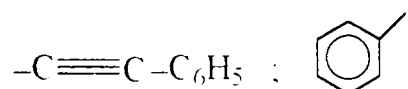
Din păcate mulți dintre compușii descriși în literatură nu sunt bine caracterizați. Aceste funcționalități rău definite nu au o importanță prea mare atât timp cât oligomerii sunt utilizați doar ca agenți de reticulare (deși este dificil de prevăzut efectul termic al grupelor terminale străine și necunoscute). Pe de altă

parte, astfel de defecte fac dificilă utilizarea lor în copolicondensare, copolimerizare și grefare.

Astfel, Harris și colab. [28] au preparat oligomeri foarte promițători prin reacția dianhidridelor cu diamine :



unde R = $-\text{C}\equiv\text{CH}$; $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$;

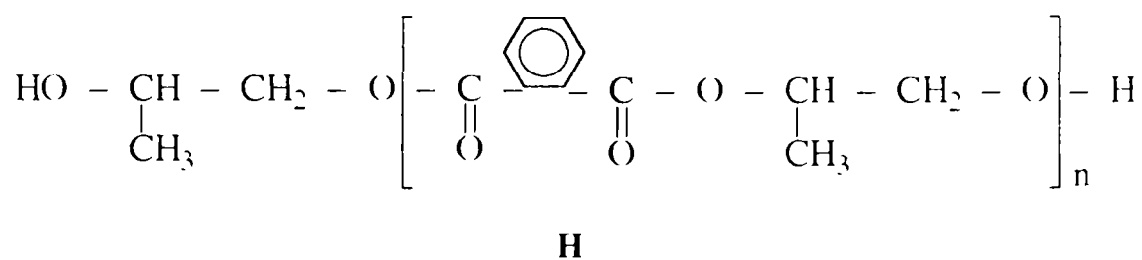


Policondensarea $\text{E} + \text{F} \rightarrow \text{G}$ este fără îndoială cel mai incert pas al sintezei. Autorii nu au făcut nici o determinare a funcționalității grupelor terminale prin titrare, în mod cu totul surprinzător, deoarece produsul este solubil și grupele terminale carboxilice pot fi ușor titratate [17].

Totuși ei au determinat masa molară medie numerică a acestor oligomeri prin osmometrie și au determinat valori apropiate de teorie. Aceasta nu permite concluzia că toate grupele terminale sunt anhidride, dar aproape suportă această ipoteză.

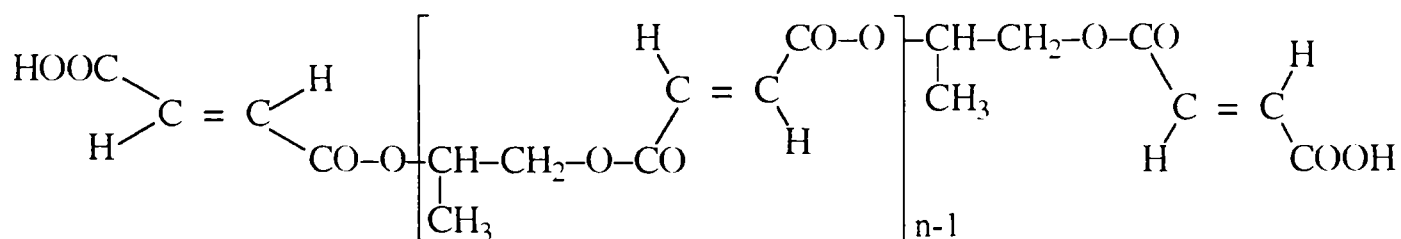
În majoritatea cazurilor concordanța dintre gradul de polimerizare experimental și cel calculat din bilanțul monomerului este foarte satisfăcătoare. După unii autori [29] discrepanța neînsemnată poate rezulta din utilizarea relației Mark-Houwink pentru determinarea maselor foarte mici.

Reacțiile între lanțuri pot fi foarte utile la prepararea oligomerilor bine definiți, utilizând în prima etapă, un echilibru nestoichiometric al reactanților. Astfel, Judas și colab. [30] au obținut următorul α,ω -dihidroxipoliester :



prin reacția anhidridei ftalice cu exces de 1,2-propandiol și apoi politransesterificare, în vid, a diolului rezultat. O astfel de sinteză în două etape permite un control eficient al policondensării și evită multe reacții secundare posibile. În cazul oligomerului H, conținutul de grupe carboxil este aproximativ 10^{-2} mol/kg și numărul de grupe hidroxil pe lanț este apropiat de 2.

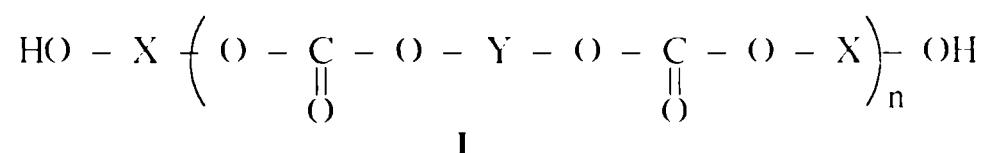
Natura moleculei influențează grupele terminale nefuncționale și au o mare influență în sinteză. Astfel, Judas și colab. [30] au obținut oligoesteri cu grupe terminale acizi aromatici sau nesaturați. Produsul a fost obținut prin reacția anhidridei ftalice cu 1,2-propandiol în raport molar 5/4, conducând la oligomeri cu conținut de carboxil de $2,02 \text{ mol/kg}$ care corespunde la $M_n = 990$. Totuși, masa molară determinată prin osmometrie a fost în jur de $M_n = 645$. Atât spectrul RMN ^{13}C cât și ^1H au arătat prezența grupelor reziduale hidroxilice cât și ale anhidridei ftalice. Este imposibilă evitarea prezenței acestor două componente și eliminarea lor presupune tratamente ulterioare. Pe de altă parte, poliesterul obținut prin reacția anhidridei maleice cu 1,2-propandiol în raport molar 6/5 [31] are conținut



624.114 / HIC

de hidroxil în jur de 0.1 mol/kg și nu are anhidridă liberă. Aceasta se datorește probabil conversiei totale a maleatului la fumarat care nu poate da anhidridă în condițiile experimentale ale sintezei.

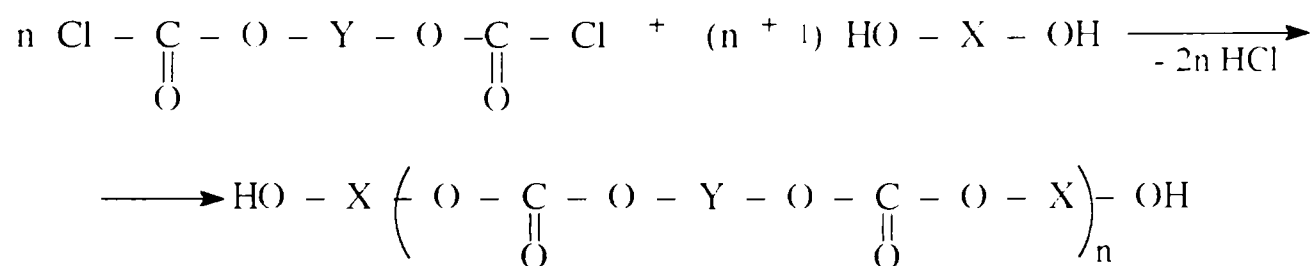
Aceste rezultate pot depinde considerabil, în unele cazuri, de tehnica de policondensare utilizată. Aceasta este clar demonstrată de Senet și colab. [32-36] în patentele în legătură cu sinteza și caracterizarea oligocarbonaților alifatici reactivi :



unde X și Y sunt radicali alifatici sau cicloalifatici care pot fi substituiți de radicali alifatici sau aromatici și pot conține heteroatomi ca, P sau halogeni.

În unele lucrări determinarea funcționalității oligomerului este foarte importantă, deoarece, în funcție de tehnica de reacție, pot avea loc reacții secundare care modifică drastic natura grupelor terminale. În toate cazurile autorii determină M_n prin CGP și conținut de OH prin titrare chimică, două metode complet independente.

Oligocarbonații **I** pot fi obținuți prin reacția fosgenului sau bisclorformiatului cu un diol :



Totuși, HCl rezultat poate reacționa cu grupele hidroxil pentru a forma alchil cloruri și apă care pot hidroliza funcțiunile cloroformiat. Ambele reacții aduc modificări în balanța stoichiometrică (și de asemenea la masa molară) și în natura

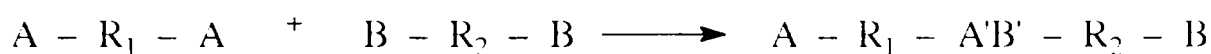
chimică a grupelor terminale (și astfel în funcționalitate). De aceea metodele de eliminare a HCl sunt foarte importante.

Utilizarea aminelor terțiare face ca ele să se lege în oligomer și astfel schimbă puternic reactivitatea grupelor terminale față de izocianați, de exemplu.

Utilizarea bazelor minerale presupune o reacție la o temperatură sub 0°C și poate duce la hidroliza cloroformiatului. Cele mai bune rezultate au fost obținute la eliminarea HCl cu ajutorul unui curent de azot.

3.1.2. Utilizarea limitatorilor de lanț

Se consideră următoarea reacție de policondensare :



S-a văzut că natura grupelor terminale și lungimea lanțului pot fi controlate prin raportul

$$N_A / N_B \quad (\text{balanța stoichiometrică})$$

Uzual se vorbește despre “balanța stoichiometrică” presupunând că ea este modificată prin schimbarea cantităților de monomeri A-R₁-A și B-R₂-B fără adăugarea unui alt component. Când se adaugă un alt component pentru limitarea lungimii lanțului, uzual se vorbește despre “limitarea lanțului” și “limitator de lanț” cu toate că, și aici, este o modificare a balanței stoichiometrice, dar prin introducerea unui component, altul decât A-R₁-A sau B-R₂-B

Astfel, Deleens și colab. [24] au obținut oligoamide-II cu grupări terminale amino sau acid prin utilizarea diacizilor sau diaminelor ca limitator de lanț. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.1.

Diferențele între $M_{n\text{teor}}$ și $M_{n\text{exp}}$ nu rezultă din determinările de masă molară după cum se arată în tabelul 3.2, unde este o concordanță perfectă între valorile M_n obținute prin titrarea grupelor terminale și cele obținute prin cromatografie pe gel permeabil (CGP). Aceasta arată că oligomerul este bifuncțional dar masa lor

molară este mai înaltă decât cea așteptată deoarece o parte a limitatorului de lanț este inefficientă (lipsă de omogenitate) sau se pierde.

Tabelul 3.1. Masele molare teoretice ($M_{n\text{ teo}}$) și experimentale ($M_{n\text{ exp}}$) ale poliamidei-11 obținută în prezența diversilor limitatori de lanț

Acid 11-amino undecanoic g (mol)	Limitator de lanț		$M_{n\text{ teo}}$	$M_{n\text{ exp}}$
	g	(mol)		
	Acid hexan dioic			
402 (2)	29	(0.2)	1969	2000
	10.8	(0.070)	4789	4480
	5.2	(0.036)	10275	8050
	3.6	(0.025)	15060	11400
	2.8	(0.019)	18117	14500
	1,6-Hexan diamină			
80 (0.40)	3	(0.026)	5813	5300

Tabelul 3.2. Valorile maselor molare la poliamida-11 determinată prin diverse metode

M_n (CGP)	M_w (grupe terminale)	M_w (CGP)	$I = M_w/M_n$
2075	2090	3620	1.74
4480	4540	8500	1.90
8050	8100	14830	1.94
11400	11500	23300	2.05
14500	14800	27500	1.90

Honore și colab. [37] au obținut o bună concordanță între experiment și teorie la prepararea α,ω -diamino oligoamidei-11 prin policondensarea acidului 11-aminoundecanoic în prezența hexametildiaminei.

Acste exemple sunt policondensări în condiții nestoichiometrice, dar utilizarea unui amino acid face ca unică metodă de modificare a balanței stoichiometrice, adăugarea unui alt compus.

Totuși, utilizarea relației 3.1. pentru determinarea lui X_n din balanța stoichiometrică r_0 , este valabilă numai când toate funcțiunile A (sau B) au reactivități de aceeași mărime. Acesta este cazul când acidul adipic se adaugă acidului 11-amino undecanoic. Este clar că situația nu este aceeași, dacă de exemplu un diacid A-R₃-A cu reactivitate mult mai mare sau mult mai mică decât A-R₁-A este adăugat un amestec A-R₁-A + B-R₂-B

Considerând policondensarea unui amestec echimolecular de A-A și B-B în prezență de n_B molecule de compus nefuncțional RB (R este inert) :

$$X_n = \frac{1+q}{1-p-q} \quad \text{unde } q = n_B \cdot NA \quad (3.2.)$$

Unii autori propun relația (3.3) în locul relației (3.2)

$$X_n = \frac{2+q}{2+q-p} \quad (3.3.)$$

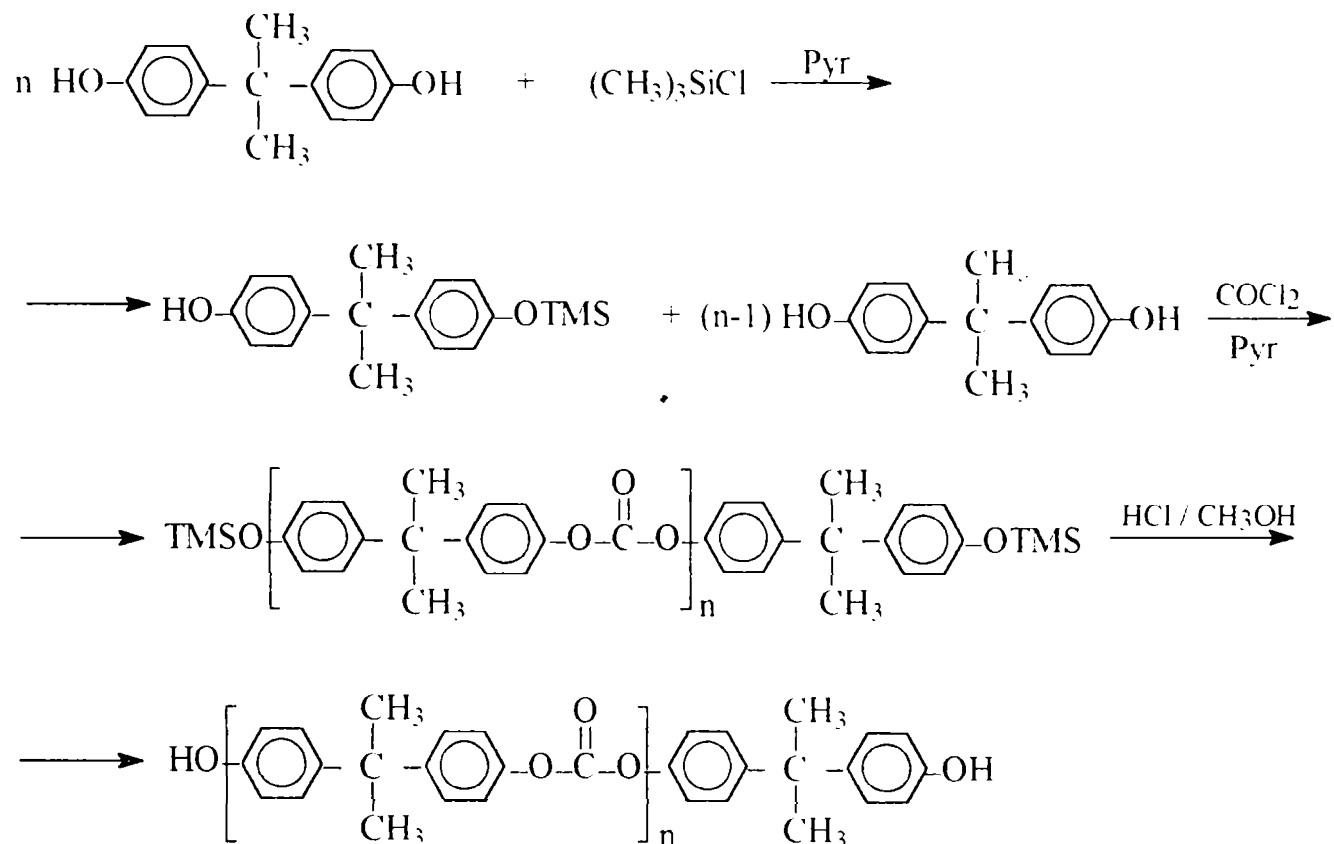
Relațiile (3.2) și (3.3) sunt de fapt echivalente, diferența aparentă între ele vine din faptul că (3.2) este stabilită considerând că RB nu este inclus în raportul stoichiometric (N_A/N_B), în timp ce în cazul relației (3.3), este inclus.

Folosind această relație, Deleens și colab.[24] au obținut oligoamide-11 monofuncționale cu grupări terminale amino sau acid. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.3

Tabelul 3.3. Valorile maselor molare teoretice ($M_{n\text{ teor}}$) și experimentale ($M_{n\text{ exp}}$) pentru grupe terminale α -carboxi sau α -amino

Acid 11-amino undecanoic g (mol)	Compus monofuncțional g (mol)	$M_{n\text{ teor}}$	$M_{n\text{ exp}}$
402 (2)	Acid octadecanoic	2013	2170
	57 (0,2)		
80 (0,22)	Dodecilamină	5213	5100
	3 (0,0166)		

Compusul nefuncțional se prepară, în unele cazuri, in situ. Astfel, Shehori și McGrath [38] au sintetizat oligocarbonați cu grupe terminale hidroxil cu M_n bine controlat utilizând un agent de blocare in situ pentru unele grupe fenolice înaintea fosgenării. Grupele protectoare pot fi ușor îndepărtate după ce fosgenarea este completă. Această operație poate fi condusă într-o singură fază conform cu :



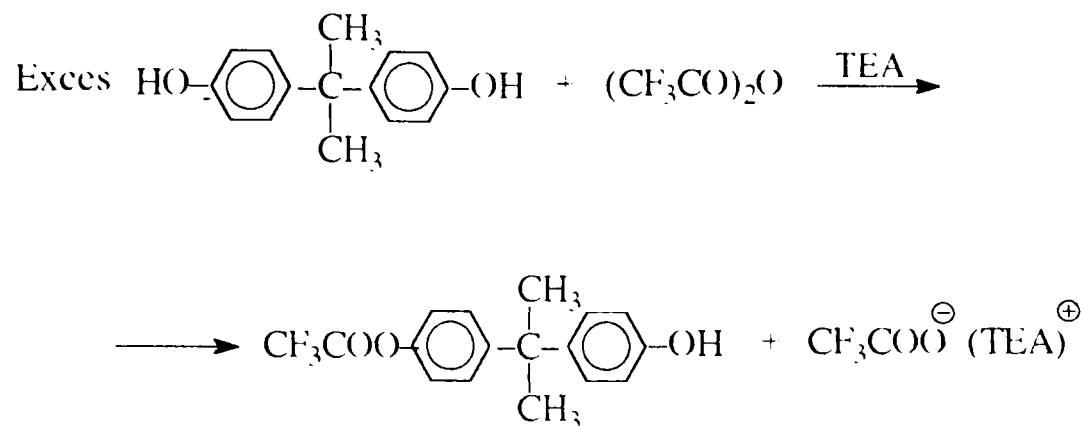
Gradul teoretic de polimerizare se calculează cu relația 3.4..

$$X_n = 2 / X \quad (3.4)$$

unde X este raportul molar al agentului de blocare și bisfenol.

Este o foarte bună concordanță între M_n determinat experimental și cel obținut cu relația (3.4) .

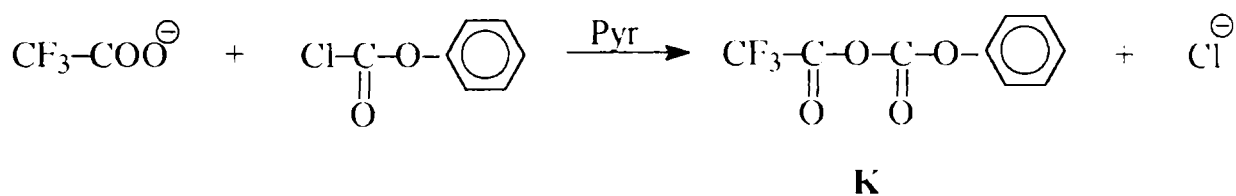
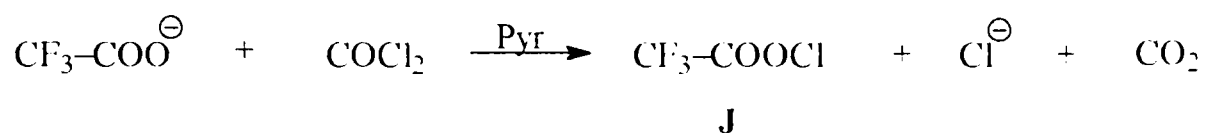
Pe de altă parte, când se utilizează ca agent de blocare anhidrida trifluoracetică (TFA) se obțin :



Unde TEA = Trietilamina

Masa molară a policarbonatului rezultat este numai jumătate din cea așteptată, exact ca și cum TFA s-ar comporta ca un compus bifuncțional.

De fapt, această bifuncționalitate aparentă rezultă din reacția dintre COCl_2 și anionul trifluoracetat :



Aceasta a fost confirmată de spectrul RMN ^{19}F al amestecului de reacție care prezintă doar un pic (esterul TFA) înainte de fosgenare. Este de menționat că aceleași rezultate au fost obținute când anhidrida este înlocuită cu acid, ceea ce face procesul mai ușor.

3.2. Oligomerii reactivi obținuți prin modificarea chimică a grupelor terminale

Modificarea chimică a grupelor terminale este adesea un pas obligatoriu în sinteza unui oligomer. În multe cazuri acest lucru este necesar deoarece grupele terminale inițiale nu pot reacționa cu celălalt component al sistemului. Deși reacția este posibilă, modificarea este uneori realizată pentru mărirea reactivității oligomerului, ceea ce duce la descreșterea temperaturii de reacție [17]

În ciuda diversității metodelor de sinteză a oligomerilor reactivi, numărul tipurilor de grupări funcționale care se pot introduce cu succes în oligomeri este limitat. Pentru a mări numărul oligomerilor reactivi, au fost dezvoltate metode bazate pe transformarea chimică a grupelor terminale. Un număr considerabil de date experimentale asupra producției de oligomeri cu diferite grupe funcționale obținuți prin modificare chimică a grupelor reactive, în special hidroxil și carboxil, a fost acumulată în literatura științifică și de patente [17]. Hidroliza, epoxidarea, formarea uretanilor, sunt cele mai utilizate la transformarea chimică a grupelor funcționale, putând fi acompaniate de asemenea de reacții secundare, și de aceea funcționalitatea oligomerilor în stadiul final va fi mai mică decât a celor inițiali. Din păcate, materialul nu a fost sistematizat și generalizat și este valabil doar pentru considerații separate. Cele mai tipice reacții de modificare a grupelor funcționale sunt prezentate în tabelul 3.4 .

Când un oligomer inițial A-R-A interacționează cu un compus bifuncțional B₁B₂, în cazul reactivității egale ale grupelor B₁ și B₂ față de reacția cu grupele funcționale A, adică, pentru $k_1 = k_2$, fracția de masă a r-merului, cu gradul de desăvârșire al reacției pentru grupele B egal cu 0,5 , poate fi exprimat printr-o relație simplă :

$$\bar{w}_r = r * 0,4^{r+1} \quad (3.5.)$$

În acest caz, gradul de polimerizare mediu gravimetric $r_w=3$ iar cel mediu numeric $r_n=2$, și $r_w/r_n=1,5$. Pentru oligomeri cu grupe funcționale modificate

$$\bar{M}_w = 4M_f + \bar{r}_w \bar{M} = 4M_f + 3\bar{M} \quad (3.6.)$$

$$\bar{M}_n = 3M_f + \bar{r}_n \bar{M} = 4M_f + 2\bar{M} \quad (3.7.)$$

unde M_f este masa molară a modificatorului bifuncțional BB, M este masa moleculară a oligomerului.

Tabelul 3.4. Metode de modificare a grupelor terminale a oligomerilor [17]

Oligomer inițial	Grupa funcțională inițială	Reacția de modificare	Grupa funcțională reactivă finală
Oligoester și oligoeter	-OH	diizocianat	-NCO
Oligobutadienă	-OH		-NCO
Oligoester	-NCO	glicidil	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$
Oligobutadienă	-NCO		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$
Oligoester	-NCO	glicidil metacrilat	-CH=CH ₂
Oligobutadienă	-NCO		-CH=CH ₂
Oligoester	-NCO	alchil hidrazină	-R NH-N-
Oligoizobutilenă	-(CH ₃) ₂ Cl	dehidroclorurare	CH ₂ =C(CH ₃)-
Oligoizobutilenă	CH ₂ =C(CH ₃)	BH ₃ , apoi H ₂ O ₂	-OH
Oligoester	-OH	Na,apoi Br(CH ₂) ₂ COOH	-COOH
Oligoester	-COOR	Hidroliză	-COOH
Oligoester	-OH	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	-COOH
Oligoeter	-NCO	aldehidă salicilică	-RCOH
Oligoester	-OH	clorură de diacil	-COCl
Oligoester	-OH	epiclorhidrină, NaOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$
Oligoester	-OH	diamină	H ₂ NR-
Oligoester	-COOH		H ₂ NR-
Oligoizobutilenă	CH ₂ =CH-	oxidare	-COOH
Oligobutadienă	-COOH	clorură de diacil	-COCl
	-COOH	diol	-OH
	-COOH	diepoxid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$

După cum se vede din figura 3.1, valoarea M_w/M_n variază de la 1.50 la 1.33, în funcție de raportul M/M_f

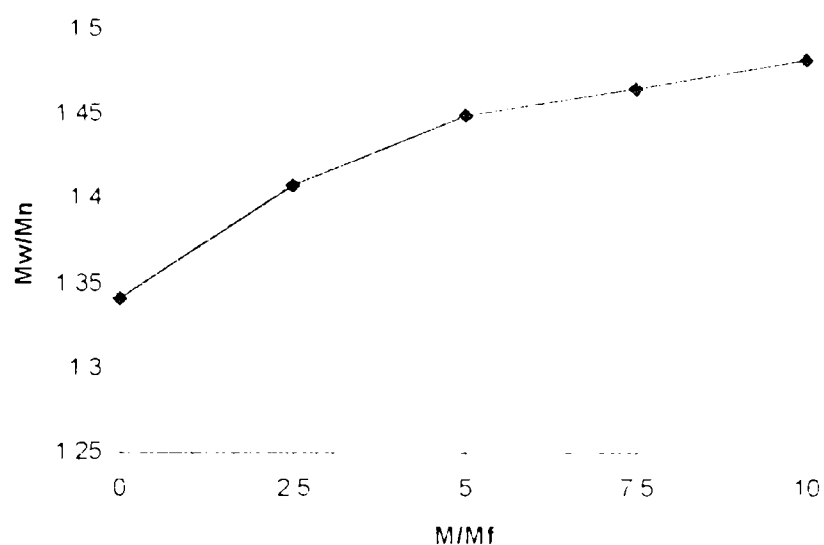


Fig. 3.1. Polidispersia oligomerului modificat în funcție de raportul de masă între grupele funcționale și oligomer

Când grupele B_1 și B_2 au reactivități diferite, cu creșterea raportului k_1/k_2 polidispersia oligomerului rezultat după cum se vede din figura 3.2, tinde spre 1, cu condiția $M_w/M_n=1$ pentru oligomerul inițial [39]. Din dependența de mai sus rezultă că pentru suprimarea reacției de propagare a lanțului, constantele de viteză trebuie să difere prin cel puțin trei ordine de mărime, sau dacă sunt egale, excesul de agent de modificare trebuie să fie de 1000 de ori.

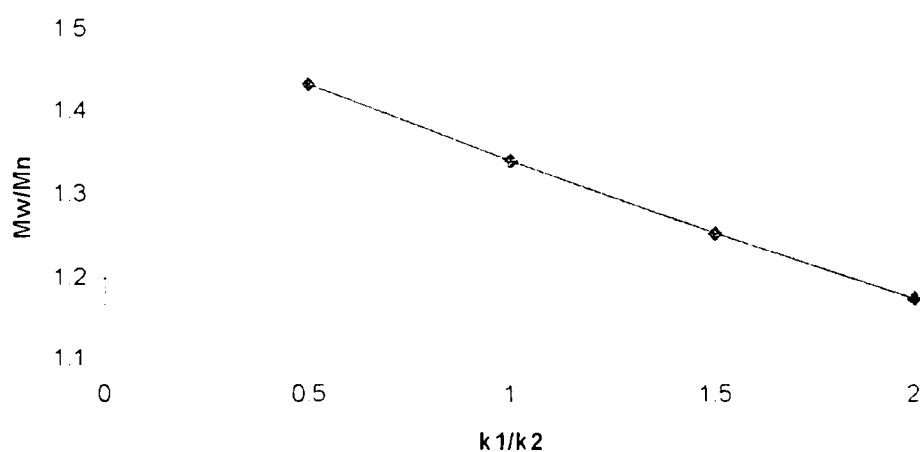


Fig.3.2. Polidispersia oligomerului final în funcție de reactivitatea relativă a grupelor funcționale modificatoare [17]

Rezultatele experimentale obținute pentru sisteme constând din diolii oligobutadienei și 2,4 toluien diizocianat, unde grupele izocianat în poziția para sunt de 15 ori mai reactive decât grupele din poziția orto, dau valoarea $M_w/M_n = 1,28$ pentru oligomerul rezultat [39], cu o concordanță exactă cu dependența teoretică prezentată în figura 3.2.

Funcționalitatea medie numerică a oligomerilor modificați la grupele terminale rămâne neschimbată în absența reacțiilor de creștere a lanțului. Când au loc reacții de creșterea lanțului valoarea f_n descrește dacă f_n^0 a oligomerului inițial este mai mică decât 2, rămâne nemodificată pentru oligomeri strict bifuncționali, și crește dacă $f_n^0 > 2$ (figura 3.3). Descreșterea funcționalității de la 1,86 la 1,80 și de la 1,56 la 1,40 este confirmată experimental [39].

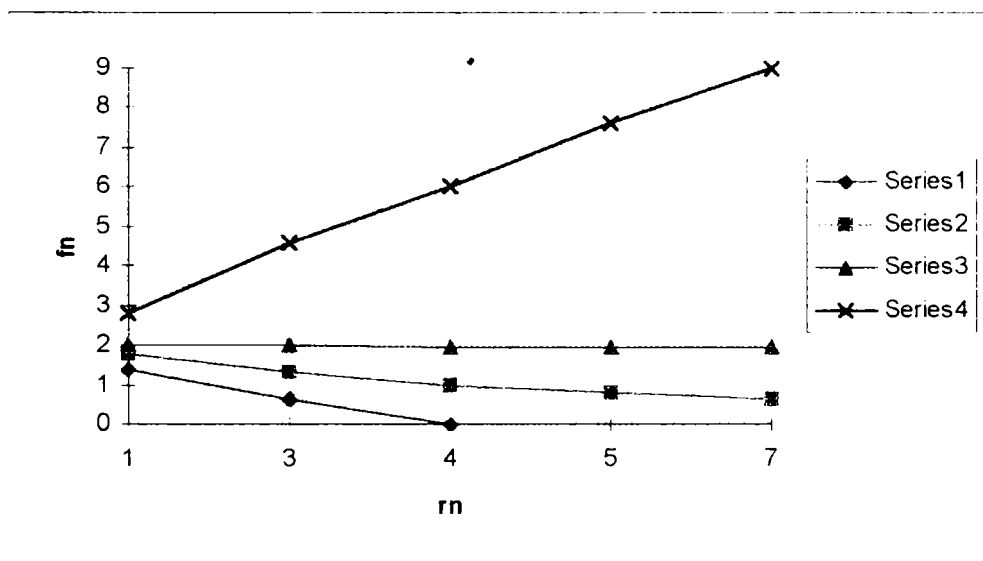


Fig.3.3. Funcționalitatea oligomerilor modificați în funcție de gradul de polimerizare și funcționalitatea de pornire în prezența reacțiilor secundare de creștere a lanțului, cu funcționalitatea de pornire 1,5 (1), 1,75 (2) și 2 (3), 3 (4)

În ciuda utilizării proceselor de producere a oligomerilor prin modificarea grupelor terminale, problemele legate de stabilirea distribuției tipurilor de funcțiuni au fost analizate în foarte puține lucrări. Totuși, din aceste lucrări rezultă că heterogenitatea moleculară a oligomerilor în cursul proceselor de modificare crește datorită reacțiilor secundare, și mărimea numărului lor mărește această creștere. Deci, această problemă cere pentru viitor studii cantitative. Trebuie arătat că în cazul când modificarea grupelor terminale presupune înlocuirea grupelor cu acțiune mică (de exemplu -OH, -COOH, -SH, -HN₂ etc.) cu grupe cu bi- sau multi-

acțiune ($-C = C-$, $-C \equiv C-$, $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C - C \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$, etc.) pierderea funcționalității

grupelor cu acțiune mică este compensată prin formarea grupelor multi-acțiune capabile să formeze două sau chiar mai multe legături.

Au fost realizate diferite tipuri de modificări chimice, și practic orice reacție organică poate fi utilizată pentru modificarea grupei terminale a polimerului. De altfel, unele reacții de modificare chimică au fost realizate utilizând o succesiune de etape și nu pot fi legate de un anumit tip de reacție.

4. RELAȚII CANTITATIVE ÎNTRE CARACTERISTICILE OLIGOMERILOR REACTIVI ȘI POLIMERII OBTINUȚI DIN EI

Studiile de corelare ale caracteristicilor oligomerilor și ale polimerilor bazați pe ei, cunoscute în literatură, sunt predominant de natură calitativă și sunt în mare parte dedicate influenței exercitate de structura și M_f a oligomerului asupra proprietăților fizico-chimice și fizico-mecanice ale polimerilor liniari și reticulați bazați pe ei. Se poate afirma acum că unele reguli stabilite anterior, de exemplu cea care corelează masa oligomerului cu proprietățile fizico-mecanice ale polimerului este neconcludentă dacă modificarea funcționalității cu modificarea altor parametri nu este luată în seamă. Totuși, la ora actuală au apărut lucrări, unde influența funcționalității, a distribuției tipurilor de funcțiuni și a distribuției maselor molare a oligomerilor inițiali, asupra acestor proprietăți ale produsului final, este estimată cantitativ [1].

După cum este prezentat în [1] majoritatea covârșitoare a studiilor cromatografice ale distribuției tipurilor de funcțiuni în oligomerii reactivi au fost realizate pentru compuși cu grupări terminale -OH din polieteri, poliesteri și oligobutadiene, utilizate în producția de poliuretani. De aceea majoritatea rezultatelor referitoare la relațiile între caracteristicile moleculare (distribuția maselor molare și distribuția tipurilor de funcțiuni) ale oligomerului inițial și polimerul final, precum și cele ale influenței distribuției maselor molare și distribuției tipurilor de funcțiuni asupra parametrilor cinetici ai procesului de reticulare și asupra unor proprietăți fizico-mecanice ale vulcanizatelor, au fost obținute pentru sisteme poliuretanic, mai cu seamă la elastomeri poliuretanic. Studii teoretice și experimentale ale acestor conexiuni au ca rezultat concluzia că distribuția tipurilor de funcțiuni are un rol important în stabilirea proprietăților produsului polimeric final [1]

Deviația funcționalității medii a oligomerului inițial, f_n , de la cea anticipată, duce la o scădere a densității de reticulare ($f_n < r$), datorită creșterii fracției de reacții secundare sau creșterea macromoleculelor liniare, dar f_n poate să fie în

multe cazuri mai mare ca f . În ambele cazuri se observă schimbări mari în parametri cinetici ai procesului (conținutul fracției sol, W_s ; timpul începerii gelifierii t_{gel} , conversia grupelor funcționale la punctul de gel, η_{gel} etc.) și în numeroase proprietăți ale produsului polimeric final.

Se știe că proprietățile fizico-chimice și fizico-mecanice ale elastomerilor depind de mai mulți factori: densitatea efectivă de reticulare, prezența macro- și microheterogenităților în polimerul reticulat, structura chimică a lanțului polimeric și microstructura sa, natura formațiunilor supermoleculare etc. Influența acestor factori este descrisă suficient de cuprinzător în [40-42]. Aici se va acorda atenție influenței exercitate de distribuția tipurilor de funcțiuni ale oligomerului inițial (și a condițiilor procesului) asupra unor proprietăți fizico-chimice ale oligomerului ca atare, asupra principalilor parametri fizico-mecanici ai polimerului rezultat, asupra parametrilor cinetici ai procesului de polimerizare (W_s , t_{gel} , η_{gel} etc.), precum și a parametrilor structurali ai vulcanizatelor (concentrația experimentală efectivă a lanțului între punctele de ramificare v_p / v , concentrație, mase molare medii și distribuție a maselor molare funcție de moleculele liniare, lanțuri laterale și lanțuri între punctele de ramificare etc.)

În prezent sunt disponibile multe date cantitative în literatură, confirmând faptul că grupele funcționale reactive ale oligomerilor influențează un anumit număr din proprietățile lor fizico-chimice. Posibilitatea de adsorbție și mărimea efectivă, viscozitatea caracteristică, solubilitatea, indicele de refracție, presiunea vaporilor saturați deasupra soluțiilor de polimer etc., pot depinde de tipul funcționalității macromoleculelor [43]. De aceea măsurătorile parametrilor de mai sus stau la baza metodelor celor mai comune fizico-chimice de determinare a maselor molare (cromatografie de excluziune, adsorbție și precipitativă, viscozimetrie, ebulliometrie reversibilă etc.): distribuția tipurilor de funcțiuni poate duce la erori considerabile în determinarea heterogenității maselor molare.

Trebuie arătat că dacă măsurătorile distribuției maselor molare pentru oligomeri cu distribuție a tipurilor de funcțiuni sunt corecte, adică dacă condițiile de măsurare sunt ajustate în așa fel încât influența grupelor funcționale reactive asupra parametrilor mășurați să nu se mai manifeste, datele obținute sunt valori

relative, deoarece comportarea oligomerului ca și reactant, nu este determinată de distribuția maselor molare generală ci de distribuția maselor molare în diferitele zone de funcționalități diferite și de distribuția tipurilor de funcțiuni

Pentru studiile care urmează să fie prezentate, trebuie precizat că toate rezultatele utilizate pentru stabilirea corelațiilor între caracteristicile oligomerilor reactivi și polimerii obținuți din ei, sunt din domeniul poliuretanilor și în special al elastomerilor poliuretaniei, pentru care există numeroase date de literatură

4.1. Influența distribuției tipurilor de funcțiuni a oligomerilor asupra proprietăților fizico-mecanice și fizico-chimice ale polimerilor reticulați

Din punct de vedere practic, de maxim interes este studiul efectului produs de distribuția tipurilor de funcțiuni ale oligomerului inițial asupra parametrilor cinetici ai procesului și proprietăților fizico-mecanice ale produsului polimeric final obținut pe baza lui. Pentru prima dată, o astfel de corelare, a fost studiată cu suficientă precizie în [44]. Autorii iau în considerare influența adaosului de molecule monofuncționale asupra cineticii formării poliuretanilor, dinamicii gelifierii și proprietăților fizico-chimice ale elastomerilor reticulați pe bază de copolimer al tetrahidrofuranului cu propilenoxid, trimetilolpropan, butandiol-1.4 și 2.4-toluilendiizocianat. După cum se vede din tabelul 4.1 chiar și o mică lărgire a distribuției tipurilor de funcțiuni în oligomerul inițial, adică o creștere a conținutului de molecule monofuncționale de la 3 la 10% mol, exercită o influență puternică asupra cineticii și parametrilor fizico-mecanici ai sistemului investigat.

Tabelul 4.2 prezintă dependența unor caracteristici fizico-chimice și fizico-mecanice funcție de concentrația moleculelor monofuncționale (ρ_1) și a agentului de reticulare (ρ_3) pentru un copolimer industrial tetrahidrofuran-propilen oxid ($M_n=1340$, $M_w=2230$, conținutul de molecule non-funcționale 2.2% masă, monofuncționale 22.4%, bifuncționale 75.4), la care se adaugă un oligomer monofuncțional special sintetizat $M_n=1300$, $M_w=2150$, conținut de molecule : non-funcționale = 5% masă, monofuncționale = 85%, bifuncționale = 10% [45] .

Pentru fiecare lot pentru ρ_3 constant există o dependență aproape liniară a σ_r și E funcție de v_c/v , dar trecând de la un lot la altul panta acestei funcții se modifică : cu cât ρ_3 este mai mic cu atât panta este mai mare

Tabelul 4.1. Dependența parametrilor cinetici ai reacției, parametrilor structurali ai rețelei și proprietăți fizico-mecanice a elastomerilor poliuretaniei de fracția molară (ρ_1) a grupelor hidroxil a unui reactiv monofuncțional [44]

$[\text{OH}]_0$ (eq.g/1)	ρ_3	$\rho_1 \cdot 10^2$	t_{gel} (h)	η_{gel}	$v_c/v \cdot 10^4$ experim. (mol/cm ³)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)
2.01	0.28	2.8	72	0.91	1.94	1.20	226	1.0
1.95	0.27	4.4	85	0.92	1.88	1.12	233	0.8
1.91	0.27	5.7	104	0.93	1.34	0.93	264	0.7
1.79	0.26	8.8	138	0.94	0.99	0.69	420	0.36
1.73	0.26	10.8	190	0.96	0.86	0.59	532	0.18

Notă (1) ρ_3 - fracția molară a grupărilor hidroxil în tetrametilolpropan; $[\text{OH}]_0 = [\text{NCO}]_0$
 σ_r - rezistența la rupere ; ε_r - alungirea la rupere ; E - modulul de elasticitate

(2) Sistemul de reacție constă din copolimer bifuncțional ($M_n = 1700, f_n = 1.9$) și molecule monofuncționale ($M_n = 1400, f_n = 1$)

Tabelul 4.2. Proprietățile fizico-chimice și mecanice ale elastomerilor poliuretaniei reticulați [45]

$\rho_1 \times 10^2$	ρ_3	$v_c/v \times 10^4$ mol/cm ³	W_s % masă	σ_r MPa	ε_r %	E MPa	ρ_1^{cr}
0.081	0.369	1.36	10.8	0.84	260	0.60	
0.101	0.372	1.13	15.8	0.67	265	0.55	
0.110	0.374	1.03	16.5	0.75	305	0.50	
0.121	0.379	0.94	20.8	0.58	305	0.38	0.21
0.138	0.389	0.64	26.4	0.40	410	0.15	
0.066	0.499	2.42	8.0	1.50	140	1.10	
0.087	0.501	2.15	12.1	1.17	150	0.90	
0.105	0.505	1.61	15.7	0.89	190	0.70	0.19
0.122	0.511	1.31	19.9	0.70	220	0.50	
0.053	0.591	3.67	6.8	2.25	140	1.80	
0.085	0.603	2.82	12.0	2.10	160	1.50	0.19
0.130	0.607	1.29	23.8	1.04	210	0.75	
0.147	0.611	1.12	27.9	0.86	190	0.60	
0.158	0.616	1.02	32.9	0.72	190	0.40	
0.044	0.661	4.18	5.0	4.70	160	3.70	
0.088	0.674	2.81	12.7	4.07	170	2.70	0.19
0.116	0.691	2.11	19.0	3.10	160	1.80	
0.133	0.699	1.88	21.4	2.76	150	1.60	
0.142	0.701	1.32	26.9	2.25	160	1.20	

Un studiu detaliat al gelifierii arată că pentru fiecare șarjă individuală există o valoare critică $\rho_f^{cr} + 0.2$, peste care gelifierea nu are loc la $\rho_f \leq 0.7$. O astfel de cantitate de molecule monofuncționale nu poate fi compensată cu triol, prin urmare această șarjă de copolimer trebuie rebutată. Cantitatea de molecule monofuncționale în diolii poliesterici comerciali nu este constantă, aceasta poate fi cauza principală a frecvențelor nereproductibilității întâlnite în proprietățile elastomerilor poliuretaniei obținuți din astfel de oligomeri [1].

Prin compararea distribuției tipurilor de funcțiuni a amestecurilor artificiale de oligobutadiene cu grupări terminale hidroxilice și a proprietăților vulcanizatelor obținute cu cantități diferite de agent de reticulare [46-48], o descreștere la funcționalitatea medie, cauzată de o creștere a fracțiunii moleculelor monofuncționale, s-a arătat că duce la o creștere a defectelor în rețeaua reticulată și la scăderea modulului și a rezistenței. Și, vice versa, cu o creștere a fracției de molecule polifuncționale modulul crește și alungirea la rupere scade. Pentru densități mici de reticulare (fracțiuni mici de agent de reticulare) proprietățile elastomerilor devin în mod special sensibile la mici adăunări de molecule mono- și polifuncționale (<10%). Proprietățile vulcanizatelor pe bază de oligomeri cu o distribuție largă a tipurilor de funcțiuni sunt inferioare celor pe bază de vulcanizate a oligomerilor bifuncționali (telechelici). Aceasta se explică prin faptul că introducerea moleculelor polifuncționale nu poate compensa defecțiunile cauzate de moleculele monofuncționale, ceea ce este în concordanță calitativă cu datele obținute pentru copolimerul tetrahidrofuran-propilen oxid [45].

Influența distribuției tipurilor de funcțiuni a poliesterilor cu grupări terminale hidroxilice, obținuți din acid adipic și glicoli asupra caracteristicilor vulcanizatelor a fost investigată în [47,49]. În [49] autorii au studiat relația între funcționalitatea poli(etilen-propilen-adipatului) și proprietățile vulcanizatelor, sintetizate printr-un proces în două etape, pe calea unui prepolimer, cu utilizarea 2,4-toluidiizocianatului și a butandiolului ca agent de creștere a lanțului. Cauciucurile au fost reticulate cu ajutorul dicumilperoxidului la 80°C după 24 h. Analizele distribuției tipurilor de funcțiuni arată că oligomerul inițial conține macromolecule ciclice și monofuncționale (vezi tabelul 4.3).

Poliuretanii obținuți din probele 1 și 2, au caracteristici fizico-chimice satisfăcătoare, în timp ce probele 3 și 4 sunt inutilizabile pentru vulcanizare (polimerii rezultați pe baza probelor 3 și 4 au viscozitate Mooney de 20 unități și proprietățile lor fizico-mecanice nu pot fi determinate).

Tabelul 4.3. Caracteristicile probelor de poli(etilen-propilen-adipat)

Proba	M_n	f_n	Grupe OH (%)		Molecule (%molare)	
			primare	secundare	ciclice	monofuncționale
1	1830	1.94	88.5	11.5	7.0	-
2	2050	1.95	90.8	9.2	5.5	-
3	1860	1.71	96.0	4.0	8.5	8.0
4	1700	1.76	97.8	2.2	6.0	8.5

Se prezintă în continuare caracteristicile fizico-mecanice ale poliuretanilor bazați pe poli(etilen-propilen-adipat) (probele 1 și 2) :

rezistența la alungire 100% (Mpa)	-	4.7
rezistența la alungire 300% (Mpa)	6.0	4.7
rezistența la rupere (Mpa)	24.0	24.2
alungirea la rupere (%)	290	330
alungire reziduală (%)	0	0
elasticitate (%)	38	0
duritate după HM-2	70	60
rezistență la sfâșiere (kN/m)	35	26
viscozitate Mooney (unități)	53	48

Pe baza investigațiilor realizate, autorii lucrării trag concluzia că f_n al poliesterului constituie unul din principalii parametri care determină dacă este potrivit pentru sinteza poliuretanilor. În sinteza spumelor poliuretanică bazate pe poliesteri slab ramificați, obținuți din dietilenglicol, trimetilol propan și acid adipic, se arată de asemenea că variații ale caracteristicilor fizico-mecanice ale produsului final sunt asociate cu conținuturi diferite de impurități non- și monofuncționale din proba inițială.

Un studiu special al influenței conținutului de compuși ciclici în poliesteri asupra proprietăților poliuretanilor s-a realizat cu poli(dietileneter-adipatii) (PDEGA) [47]. Poliesterii utilizați inițial sunt probe de PDEGA cu $M_n=1400$ și conținut

cunoscut de compuși ciclici, precum și amestecuri de PDEGA cu 10% (masă) dimer ciclic al acidului adipic cu dietilenglicolul (tabelul 4.4). Poliuretanii se sintetizează într-un proces în două faze în prima se utilizează hexameten diizocianatul (exces dublu), iar în a doua trimetilol propan (0.66 mol la 1 mol poliester). Prepolimerul se sintetizează la 70°C iar maturarea la 100°C, două zile. O creștere a conținutului de molecule ciclice în poliesterul inițial ridică fracția sol în poliuretanul rezultat de la 1.6 la 11.3% (molare) și polidispersia maselor molare (M_w/M_n) de la 1.55 la 3.0. Dar, dacă se aplică o corecție a conținutului copuşilor în fracția sol, polidispersia pentru probele 2-5 se va apropia de cele ale probei 1.

Tabelul 4.4. Caracteristicile moleculare ale adipaților utilizați

N	M_n	f_n	M_w/M_n	Compuși ciclici	
				% molare	% masă
1 ¹	1630	2.0	1.18	-	-
2	1400	1.71	1.40	14.5	3.1
3	1440	1.73	1.41	13.5	2.8
4 ²	940	1.02 ³	1.52 ³	52.0	11.9
5 ²	960	1.01 ³	1.49 ³	51.0	11.5

¹ fracție de PDEGA

² PDEGA + 10% (masă) dimer ciclic

³ calculat ținând cont de compușii ciclici luați

Prin proprietățile de rezistență și alungire la rupere poliuretanii obținuți pentru probele 1-3 practic nu diferă de celelalte:

	1	2	3	4	5
Compuși ciclici (% masă)	-	2.27	2.11	7.1	7.1
Rezistența la alungire 100% (Mpa)	1.6	1.4	1.4	1.0	1.0
Rezistența la rupere (Mpa)	2.2	2.0	2.0	1.7	1.5
Alungirea la rupere (%)	100	105	110	140	150
Rezistența la rupere după Graves (kN/m)	3	2	2	2	2
Duritatea după HM-2	59	56	56	47	45
Elasticitate (%)	58	48	52	46	43
Temperatura de vitrifiere (°C)	-	-43.5	-42.5	-48	-48

Datele de mai sus ale influenței exercitate de distribuția tipurilor de funcțiuni a oligomerilor inițiali asupra proprietăților vulcanizatorilor se referă, în principal, la oligomerii liniari cu grupe terminale finale, așa numiții oligomeri telechelici având defecțiuni funcționale. Când se consideră influența exercitată de distribuția tipurilor de funcțiuni a oligomerilor polifuncționali ramificați asupra proprietăților vulcanizatorilor, de exemplu polioxipropilen polioli [50] sau copolimerii cu masă molară mică și grupe terminale $-COOH$ ai butadienei-1,3 cu acrilonitril și acid metacrilic [51], caracteristicile vulcanizatorilor s-a stabilit că sunt mai puțin sensibile la adăugarea de molecule cu funcționalitate diferită. Astfel, introducerea de 15% diol în polioxipropilen trioli cu $M_n=5000$ practic nu are nici un efect asupra proprietăților poliuretanilor [50]

Tabelul 4.5. Proprietățile vulcanizatorilor pe bază de copolimeri¹ ai butadienei-1,3 cu acrilonitril și acid metacrilic [51]

Proba	M_n	f_n	M_w/M_n	Raport gr.epoxi/ gr.carboxil	Modul convenț. de echilib. MPa	$\sigma_r^2-1.3-\epsilon_r^4$	W_s (to- luen)	(v_c/v) $\cdot 10^4$ mol/ cr
1	6840	3,89	1,64	1,0	1,6	1,3-180-5	3	-
				0,9	1,2	1,3-180-5	8	1,3
				0,8	1,0	1,4-180-5	10	1,2
				0,7	0,9	1,1-250-5	13	-
				0,6	0,4	1,0-290-5	19	0,6
2	3370	2,25	1,51	1,0	1,3	1,6-190-5	6	-
				0,9	1,0	1,2-210-3	7	1,2
				0,8	0,8	1,0-230-3	9	1,0
				0,7	0,5	0,9-300-3	15	0,5
				0,6	0,4	0,7-330-0	17	0,3
3	2920	2,09	1,57	1,0	1,0	1,3-240-4	9	-
				0,7	0,4	1,0-380-0	20	0,4
4	3040	2,03	2,57	0,7	0,4	0,8-320-0	24	0,6
5	2780	1,80	3,84	0,7	0,4	1,1-380-0	21	0,6
6	2900	2,00	2,73	1,0	0,9	1,3-260-5	12	-
				0,7	0,4	1,0-360-0	21	0,6

1- Probele 1-3 azodinitril, 4-6 inițiator peroxid

2- Rezistența la rupere (MPa)

3- Alungirea la rupere (%)

4- Alungirea reziduală (%)

Când copolimeri polifuncționali butadienă-acrilonitril-acid metaacrilic cu o suficient de largă distribuție a tipurilor de funcțiuni se reticulează cu rășini epoxi ED-20 în prezența de amină terțiară (dimetil anilină) drept catalizator, proprietățile vulcanizatorilor pot fi puțin modificate (cu un raport constant de grupări epoxi și carboxil) printr-o modificare simultană a f_n și M_n [51] (tabelul 4.5)

4.2. Influența M_n și a distribuției maselor molare a oligomerului inițial asupra caracteristicilor polimerului rezultat reticulat

În analiza influenței M_n și distribuția maselor molare a oligomerului inițial asupra caracteristicilor polimerului rezultat din lucrările existente se constată că alături de influența distribuției tipurilor de funcțiuni, și aceste caracteristici sunt de importanță majoră în formarea proprietăților vulcanizatorilor.

Ca o regulă, modificarea M_n și a distribuției maselor molare ale oligomerului este acompaniată de modificări în distribuția tipurilor de funcțiuni, de aceea este greu de estimat contribuția "pură" a distribuției maselor molare asupra proprietăților produselor finite. Influența dispersiei maselor molare a oligobutadienelor cu grupe terminale hidroxilice asupra proprietăților poliuretanilor obținuți din ele este prezentată în tabelul 4.6 (sunt utilizate amestecuri artificiale de oligobutadiene cu o distribuție a tipurilor de funcțiuni cunoscute) [47,48] După cum se vede din acest tabel, modificări în coeficientul de polidispersie nu exercită o influență decisivă asupra proprietăților poliuretanilor.

Rezultate similare au fost obținute în sinteza poliuretanilor, cu utilizarea sistemului diol-triol și 2,4 toluilen diizocianat, bazat pe poli(butilen-etilen-adipați) cu $M_n=1800-1900$ și Desmophen 2001 (Farbenfabriken Bayer AG, Germania) cu o distribuție a maselor molare similar de largă și funcționalitatea similară [47].

În [50] este studiată dependența proprietăților fizico-mecanice ale poliuretanilor de M_n și M_w/M_n ale polioxipropiltrioliilor pe epruvete sintetizate din polioxipropilen trioli și toluilen-diizocianați (80 : 20) [2,4 toluilen-diizocianat : 2,6 toluilen-diizocianat = 80:20 (% molare)] sub formă de filme și monoliți (înainte

de producerea filmelor, fracțiile mono- și bifuncționale au fost îndepărtate din poliesteri). Sunt utilizați polioxipropilen trioli cu diferite M_n , precum și amestecuri ale lor, cu $M_n=3000$ și $M_w/M_n=1.2\div 1.69$, preparate din probe cu $M_n=500-6200$

Tabelul 4.6. Influența polidispersiei oligobutadienelor asupra proprietăților fizico-mecanice ale vulcanizatorilor [48]

M_n	f_n	M_w/M_n	E la alungire 100% (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	ϵ_{rez} (%)
1780	1.94	1.37	1.9	4.9	520	0
1810	1.98	1.81	2.2	4.8	490	2
1850	2.03	2.28	1.2	4.5	550	2
1750	1.97	2.94	1.9	6.6	660	10

Cu lărgirea distribuției maselor molare de la 1 la 1.5 deformabilitatea crește, datorită creșterii fracției de poliester cu masă molară mare. Studii pe monoliți sintetizați din amestecul de polioxipropilen trioli cu $M_n \approx 1000$ și 2,4-tolulendiizocianat arată că în intervalul M_w/M_n de 1.12 la 2.0 tensiunea la rupere rămâne practic neschimbată, dar crește de două ori pentru probele de oligomeri cu o funcție a distribuției maselor molare bimodală și $M_w/M_n=2.95$. S-a tras concluzia că prin creșterea valorilor M_n și M_w/M_n în șarjele de poliester industrial nu se exercită o influență semnificativă asupra proprietăților poliuretanelor sintetizați pe baza lor și de aceea pentru o variație premeditată a unor proprietăți a vulcanizatorilor se poate utiliza un amestec de oligomeri cu diferite lărgimi ale distribuției maselor molare. În totalitate, datele din [47,48] susțin faptul că (pentru o distribuție a tipurilor de funcțiuni fixată) distribuția maselor molare nu exercită nici o influență decisivă asupra proprietăților produselor polimerice rezultate.

Trebuie notat, în mod special, că interrelația între caracteristicile oligomerului inițial și proprietățile polimerului rezultat trebuie studiată în concordanță cu reactivitățile grupelor funcționale în reacții inițiale [52-54]. În [52-54] a fost arătat că, controlul asupra reactivității relative a oligomerului și a

grupelor funcționale ale agenților de ramificare, obținut prin modificarea temperaturii sau concentrației catalizatorului, duc la considerabile modificări atât ale parametrilor cinetici ai procesului cât și ale proprietăților produsului rezultat (tabelul 4.7), cu optimul observat pentru egalizarea temperaturii și catalizatorului (echilibrări ale reactivităților oligomerului și grupelor funcționale ale triolilor). Prin urmare este de dorit ca această optimizare a parametrilor cinetici ai procesului și proprietățile polimerului rezultat în concordanță cu caracteristicile distribuției maselor molare și distribuției tipurilor de funcțiuni trebuie să includă optimizarea reactivității relative a grupelor funcționale în reacțanții inițiali.

Tabelul 4.7. Dependența timpului de reticulare, a parametrilor structurali ai rețelei și a proprietăților fizico-mecanice ale poliuretanilor în funcție de concentrația catalizatorului și temperatură

$C_{cat} \times 10^{-3}$ (mol/l)	η_{gel}	t_{gel}	W_s (fracție masică)	$v_c/v \times 10^4$ (mol/cm ³)	σ_t (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
$30^\circ C$ ¹							
0	1.0	-	1	0	-	-	-
3.4	0.97	360	0.48	0.28	0.76	2000	0.15
5.6	0.95	160	0.32	0.50	1.80	1200	0.30
7.2	0.94	100	0.19	0.80	2.50	840	0.55
11.3	0.93	48	0.21	0.90	2.75	960	0.61
26.1	0.92	20	0.15	1.09	2.70	920	0.54
$C_{cat}=0$ ²							
30	-	-	1.0	0	-	-	-
40	0.95	320	0.51	0.37	0.30	945	0.07
50	0.93	200	0.37	0.66	0.41	540	0.25
60	0.92	90	0.30	1.25	0.40	450	0.29
70	0.91	56	0.25	1.10	0.50	453	0.30
80	0.90	25	0.17	1.37	0.72	300	0.58

¹ copolimer tetrahidrofuran-propilen oxid ($M_n = 1500, f_n = 1,87$)
trimetilol propan (TMP), 2,4 toluilen-diizocianat $[OH] = 0,93$
echiv. g/l, $[OH_{TMP}] = 0,4, [NCO] = 1,33$; catalizator-staniu dibutil laureat.

² copolimer tetrahidrofuran - propilen oxid ($M_n = 1500, f_n = 1,87$)
trimetilol propan, butandiol, 2,4 toluilen-diizocianat; $[NCO]_0 = [OH]_0$; $\rho_3 = 0,3$.

5. TENDINȚE NOI ÎN SINTEZA ȘI UTILIZAREA MONOMERILOR ȘI POLIMERILOR ACRILICI

Studiul de literatură a prezentat noțiunile generale despre oligomerii reactivi, despre funcționalitatea și clasificarea lor. Au fost prezentate unele procedee de sinteză pentru acești oligomeri (în special cele care vor fi obiectul părții experimentale) precum și unele corelații între caracteristicile oligomerilor reactivi și polimerii obținuți pe baza lor. Deoarece oligomerii reactivi sunt de o varietate foarte mare, în partea de contribuții originale acest domeniu va fi restrâns și se va urmări sinteza și caracterizarea unor dimetaacrilati cu structură alifatic-aromatică. Din acest motiv s-a considerat a fi utilă prezentarea succintă a unor noi tendințe apărute în sinteza și utilizarea monomerilor și polimerilor acrilici.

a). O cale pentru a crea materiale noi, este modificarea arhitecturii chimice a materialului, renunțându-se în felul acesta la metoda clasică în care se modifică compoziția chimică. Un exemplu în acest sens, în care arhitectura moleculei determină proprietățile, sunt dendrimerii. Dendrimerii au molecule sferice, ca rezultat al unei structuri foarte puternic ramificate [55]. Polimerii obținuți pornind de la dendrimeri nu pot forma încolăcirii ale lanțurilor, iar interacțiunea lor cu mediul înconjurător este, în principal, un efect de suprafață. Toate acestea dau materialelor proprietăți deosebite. În general se încearcă obținerea unor structuri dendritice perfecte, însă s-a dovedit [55,56] că și structurile hiperramificate (superramificate) au proprietăți apropiate de cele ale polimerilor dendritici, având avantajul că se pot produce mult mai ușor la costuri mult mai reduse.

Obținerea acestor structuri superramificate este prezentată în figura 5.1. [55], pornind de la acid dimetilol propionic și trimetilol propan. În etape succesive se poate obține oligomer cu 6, 12, 24, 48, 96 grupe terminale hidroxilice. În realitate, pentru situația cu 24 de ramificări, pe baza determinărilor de mase molare, s-a stabilit că gradul de ramificare este aproximativ 92% din cel estimat. Oligomerii astfel obținuți au fost transformați în oligomeri acrilici superramificați cu ajutorul clorurii de acriloi.

Caracterizarea acestor oligomeri acrilici, a dovedit că viscozitatea este mai scăzută pentru rășinile ramificate față de cele liniare, pentru aceeași masă molară și aceeași funcționalitate și suplimentar performanțele de întărire (reticulare) sunt mai bune. Filmele obținute din acești oligomeri acrilici hiperramificați prin reticulare fotochimică prezintă proprietăți fizico-mecanice deosebite [56].

b). Un domeniu important de utilizare pentru monomerii și oligomerii acrilici îl reprezintă polimerizările și respectiv reticulările fotochimice. Produsele obținute prin aceste tehnologii sunt prezente în cele mai diverse forme. Vopselele pentru lemn, plastic și metal, cernelurile și emailurile sunt cele mai reprezentative exemple pentru tehnologiile fotochimice [57]. Aceste tehnologii prezintă o serie de

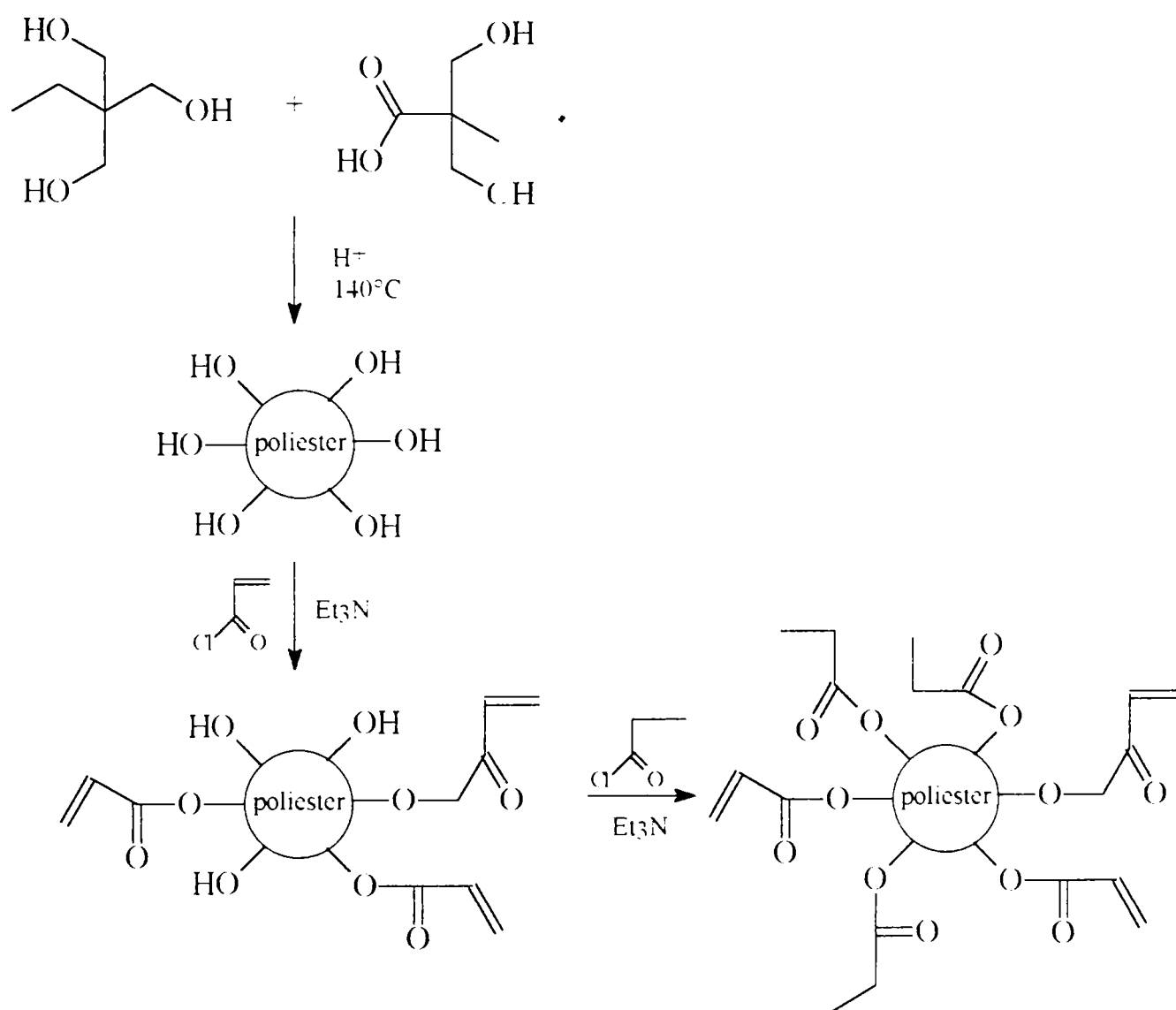


Figura 5.1. Schema obținerii structurilor superramificate pornind de la acid dimetilolpropionic și trimetilolpropan

avantaje față de cele clasice. Lucrând fără solvenți, poluarea atmosferei se reduce mult, ceea ce face ca ele să fie agreate din punct de vedere ecologic. Au o

productivitate ridicată, reacțiile de întărire fiind aproape instantanee (0.1÷10). Posibilitatea de a lucra cu substraturi sensibile la căldură , întrucât întărirea se face la temperatura camerei, iar creșterea de temperatură este minimă. Se obțin produse de calitate superioară, rezistență la abraziune și agenți chimici, luciu și tenacitate, toate acestea datorită structurii puternic reticulate. Nu sunt necesare cuptoare mari, deci se economisește energie și spațiu. În timpul procesului nu rezultă deșeuri [57].

Compozițiile fotochimice sunt constituite din amestecuri de oligomeri funcționali dizolvați în monomeri reactivi. Sunt preferați monomerii acrilici datorită varietății mari de astfel de materiale și datorită vitezei mari de întărire. După cum se cunoaște un dezavantaj al polimerizării radicalice este sensibilitatea față de oxigenul atmosferic. Impedimentul a fost depășit prin folosirea unor surse de energie mai puternice [58,59] , alegerea unor monomeri speciali [60-62] și în cazul utilizării radiațiilor UV, utilizarea unor inițiatori mai activi [60].

Inițial, pentru întăririle fotochimice, au fost utilizați unii monomeri acrilici așa numiți din "prima generație de monomeri", care prezintă o anumită toxicitate. Unii din ei sunt utilizați și astăzi, acest lucru fiind posibil printr-o bună organizare și prin cunoașterea efectelor lor. Monomerii mai noi, așa numiți din " a doua și a treia generație de monomeri" sunt mult mai puțin toxici. Unii se utilizează curent în practică, dar unii numai în laboratoare datorită prețurilor ridicate [57].

Prima generație de monomeri a fost reprezentată de esterii obișnuiți ai acizilor acrilic și metacrilic [63-68] . Acești monomeri mono- și difuncționali au asigurat o vâscozitate bună pentru aplicare, o adeziune bună, dar datorită volatilității și reactivității ridicate afectează sănătatea. Exemple de produse mono- și difuncționale sunt prezentate în continuare,

Monomeri monofuncționali		Monomeri difuncționali	
CA	ciclohexilacrilat	EGDA	etilenglicoldiacrilat
IBA	izobornilacrilat	HDDA	1,6-hexandioldiacrilat
2-EHA	2-etilhexilacrilat	BDDA	1,4-butandioldiacrilat
HA	n-hexilacrilat	TPGDA	tripropilenglicoldiacrilat

Compușii trifuncționali au proprietatea de a produce o întărire rapidă, dar dau filme casante și cu o adeziune slabă, iar toxicitatea lor este medie. Exemple de (met)acriilați trifuncționali ar fi :

TMPTA	trimetilolpropantriacrilat
PETA	pentaeritritol triacrilat
TMPTMA	trimetilolpropan trimetaacrilat

Monomerii din a doua generație sunt esteri acrilici ai alcoolilor etoxilaxiți sau propoxilați [29-32], având proprietatea de a se întări rapid, au contracție mai mică decât cei din prima generație, iar toxicitatea este scăzută până la medie.

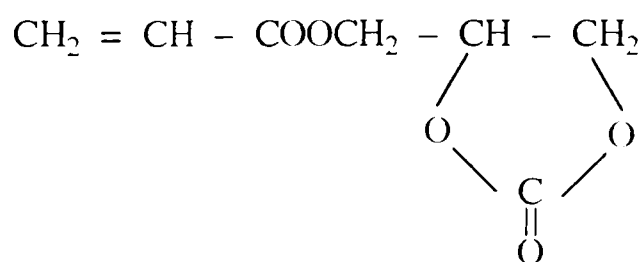
Exemple în acest sens ar fi :

TMP(EO)TA	triacrilat de trimetilolpropan etoxilat
TMP(PO)TA	triacrilat de trimetilolpropan propoxilat
G(PO)TA	triacrilat de glicerină propoxilată
NPG(PO)DA	diacrilat de neopentilglicol propoxilat .

Cea de a treia generație cuprinde mai multe familii de produse. De exemplu, metoxiacriilații au întărire rapidă, vâscozitate intrinsecă redusă, contracție mică și bune proprietăți de solvatare [72,73]. Exemple în această categorie sunt :

HDOMEMA	monoacrilat de metoxi 1,6-hexandiol
TPGMEMMA	monoacrilat de metoxi tripropilenglicol
TMP(EO)MEDA	diacrilat de metoxi trimetilolpropan propoxilat
NPG(EO)MEMA	monoacrilat de metoxi neopentilglicol etoxilat

Prezența grupărilor carbamat, oxazolidonă sau a carbonaților ciclici [61,74-78] într-o unitate structurală acrilat, mărește mult reactivitatea monoacrilatului și îi permite să polimerizeze fără fotoinițiatori, chiar în prezența oxigenului. De exemplu, 2-oxo-1,3-dioxolan-4-metil acrilatul, are o viteză ridicată de întărire precum și grad mare de conversie



c). În ultimii ani în domeniul acesta au apărut dezvoltări care au revoluționat polimerizările fotochimice. De exemplu, sistemul de întărire dual, în care polimerizarea are loc în două etape, prin același mecanism de reacție, sau print-un mecanism diferit, cum ar fi un proces radicalic urmat de o reacție de policondensare [79]. Au fost puse la punct și sisteme de întărire hibride, unde după expunerea la radiații UV, simultan au loc reacții de polimerizare în două mecanisme diferite, de exemplu radicalic și cationic [80-82]. Un pas important a fost realizat și în domeniul sistemelor disperse în apă, în care macromerii sunt dispersați în apă și nu conțin diluanți reactivi, ei putând fi întăriți prin expunere la o sursă de radiații [83-87]. Aceasta reprezintă o alternativă interesantă pentru sistemele fotochimice și se pretează la acoperiri pe substraturi poroase (lemn, hârtie, mucava, textile). Apa este absorbită de substratul poros, iar filmul subțire obținut poate fi întărit fără probleme în continuare pe cale fotochimică. Avantajele procesului sunt majore, în sensul reducerii costurilor, depunere prin stropire, viscozitate redusă, inflamabilitate practic nulă.

d). Un alt domeniu în care sunt utilizate vopselele cu întărire în UV, este cel al textilelor [88], în care se utilizează oligomeri diaerilici, cu restul dintre grupările reactive, de tip poliester, polieter, uretan, precum și un monomer reactiv. Procedul asigură o serie de avantaje, între care se amintesc : nu este necesar solvent sau apă, libertate în formulări, consum redus de energie, întărire rapidă, poluare redusă, pot fi vopsite substraturi sensibile la căldură, se pot aplica straturi groase de vopsea într-un proces cu o singură etapă, pot fi realizate acoperiri pe ambele fețe printr-o singură operație.

e). Materialele polimerice cu proprietăți optice neliniare de ordinul doi sunt de mare interes datorită utilizării lor ca și materiale ghid de unde optice, precum și materiale de dublare a frecvenței [89]. La început acestea se realizau din soluții de polimer/dopant care se depuneau pe o suprafață, se evaporă solventul, după care temperatura se ridică peste temperatura de vitrifiere a polimerului. La această temperatură, dopantul devine mobil, se cuplează câmpul de polarizare, care se menține câteva ore sau câteva zile, în funcție de sistemul folosit [90]. Filmul se răcește apoi la temperaturi mult mai mici decât temperatura de vitrifiere și este

capabil să genereze armonice secundare, dar materialul nu poate să mențină stabile în timp aceste semnale, mai ales dacă temperatura de vitrifiere nu este foarte înaltă. Aceste observații au dus la concluzia că pentru a satisface aceste cerințe este necesară reticularea structurii polimerice [91], iar ultimele cercetări au dovedit avantajul obținerii acestor materiale pornind de la monomeri [92]. Utilizând diverși dimetaacrilati (de dietilenglicol, polietilenglicol), utilizând dopanți corespunzători, printr-o polimerizare fotochimică, sub acțiunea câmpului de polarizare se obțin in situ materiale capabile să genereze armonice secundare. Spre deosebire de materialele obținute prin procedee clasice acestea sunt capabile să mențină semnal constant pe o perioadă, verificată până în prezent, de ordinul anilor.

f). O metodă de analiză medicală foarte exactă, dezvoltată la sfârșitul anilor '80 este LMIA (*laser magnetic immunoassay*). Metoda utilizează particule fine de magnetită (diametrul particulelor 100 \AA) ca reactiv de marcarea pentru captarea virusilor. Particulele se leagă cu ajutorul γ -globulinei de microsferă (diametrul 10000 \AA) prin intermediul grupelor amino. Anticorpul - conjugatul magnetită marcată - se strânge pe o suprafață apoasă și se detectează prin procedee magnetice. Înălțimea microprotuberanței care se formează deasupra apei este proporțională cu numărul virusilor analizați (diametru aproximativ 10 \AA) marcați cu magnetită [92]. Microsferele utilizate sunt de natură polimerică și trebuie să satisfacă următoarele patru condiții :

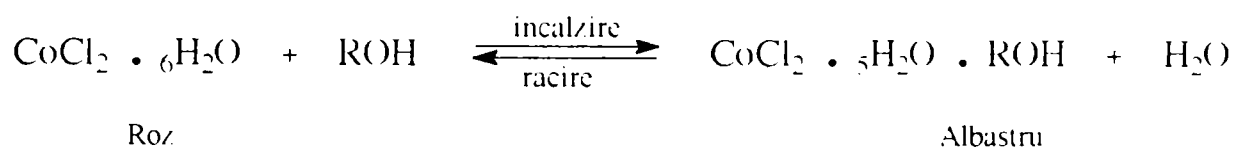
- să aibă proprietăți hidrofile,
- să nu fie contaminate magnetic,
- să fie monodisperse și
- suprafața lor să includă o grupare amino care se va atașa de antigenul I_gG care la rândul său va lega virusul țintă. Pentru a obține microsfere necontaminate pe suprafață, se propune folosirea procedurii de polimerizare cu precipitare. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin copolimerizarea glicidil metacrilatului, cu 2-hidroxiethyl metacrilat și trietilenglicol dimetaacrilat prin polimerizare radicalică [93].

g). În ultimul deceniu, interesul pentru IPN-uri (*interpenetrating polymer networks*) a crescut continuu, aceasta datorită domeniului larg de proprietăți pe

care aceste materiale le prezintă. IPN-urile sunt o clasă de materiale polimerice compuse dintr-o rețea reticulată care conține un al doilea polimer care este reticulat separat. În cazul în care cel de-al doilea polimer este liniar și nereticulat materialele sunt denumite semi-IPN-uri, sau dacă cel de-al doilea polimer este grefat de prima structură reticulată sunt denumite graft-semi-IPN-uri. IPN-urile au de aceea posibilitatea de a combina proprietățile a doi polimeri reticulați diferiți. Proprietățile acestor materiale depind de componenții polimerici utilizați, de asemenea proprietățile fizice și chimice pot fi "croite" prin alegerea componentelor și prin realizarea rețelelor tridimensionale corespunzătoare [94,95]. IPN-uri se pot obține prin polimerizarea unui monomer multifuncțional care a fost introdus într-o rețea polimerică gonflată [96]. Dacă acest monomer este dispersat într-un polimer liniar, cum ar fi policlorura de vinil (PVC), polistiren (PS) sau polimetacrilat de metil (PMMA) se obțin semi-IPN-uri. Numeroase studii s-au referit în acest sens la reticularea monomerilor metacrilat într-o matrice polimer solid. Compatibilitatea componentelor este esențială pentru asigurarea proprietăților mecanice sau optice. Drept monomer monofuncțional se recomandă trimetilolpropan triacrilatul, care se caracterizează prin marea sa reactivitate [94]. Pentru polimerizare s-a recurs la inițierea fotochimică, reticularea având loc în timp scurt (fracțiuni de secundă) cu formarea unui material polimeric dur și foarte rezistent. Aceste semi-IPN-uri sunt insolubile în solvenți organici, aceasta indicând faptul că rețeaua acrilat este grefată pe matricea polimer, probabil ca urmare a unor reacții de transfer de lanț. Materialele astfel obținute sunt recomandate a fi folosite în aplicații industriale unde se impun rezistență, duritate, precum și rezistență chimică și termică, în particular, în materiale compozite sau în acoperiri protectoare [94]. Poli(etilenglicolul) (PEG) este utilizat ca modificator de suprafață pentru multe materiale pentru creșterea hidrofilicității sau pentru a limita adeziunea biologică. Suprafețele care conțin PEG pot reduce adsorbția proteinelor și rezistă adeziunii celulelor bacteriale. Cunoscând aceste calități ale PEG, pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice s-au realizat semi-IPN-uri din topituri de PEG și trimetilolpropan triacrilat, reticularea realizându-se radicalic. Materialul astfel obținut

este recomandat în aplicații biologice, unde PEG a fost utilizat pentru reducerea interacțiunilor biologice [95].

h). Materialele termocromice își modifică spectrul de absorbție în vizibil în funcție de temperatură. Exemplele cele mai clasice în acest sens îl reprezintă cristalele lichide cholesterice, care au numeroase aplicații, pornind de la măsurători de temperatură și până la termografie medicală. Un alt tip de material termocromic poate fi preparat pe baza dependenței de temperatură a echilibrului de complexare la metalele tranzitionale. De exemplu,



Folosind această informație, a fost realizat un material termocromic care își modifică culoarea pe un interval mare de temperatură 80÷140^oC cu o rezoluție bună (0,5^oC) [97,98].

Materialul se obține prin procedeul polimerizării în front, a amestecului trietilenglicol dimetacrilat, acrilamidă și soluție termocromică (CoCl₂ · 6H₂O în glicerină). După etalonare, produsul obținut, poate fi utilizat ca senzor de temperatură, măsurătorile făcându-se de la distanța de 1 m, cu o precizie de 0,50^oC. Produsul se poate obține și printr-o polimerizare în masă obișnuită, însă rezultatele nu sunt la fel de bune, deoarece amestecul termocromic, având duritate mare, se separă. Polimerizarea în front asigură o viteză mare și o excelentă metodă de obținere a materialelor omogene din componente care se separă în faze în timpul reacției [97,98].

Pe baza proprietăților cunoscute pentru materialele polimerice obținute din diverși di(met)acriilați sau poli(met)acriilați, precum și aplicațiile mai vechi și mai noi, în cele mai diverse domenii, prezenta lucrare și-a propus să aloce un spațiu important referitor la sinteza și caracterizarea unor dimetacriilați obținuți din α,ω-dihidroxipoliesteri de tip alifatic-aromatic.

5.1. Concluzii asupra datelor de literatură

1. Oligomerii reactivi constituie un valoros material de pornire pentru producerea unor materiale polimerice cu proprietăți fizico-mecanice și fizico-chimice prestabilite.

2. Obținerea materialelor polimerice din oligomerii reactivi prezintă numeroase avantaje față de utilizarea monomerilor (polimerizarea direct în matriță, în condiții blânde, exotermicitate redusă).

3. Pentru oligomerii reactivi conceptul de funcționalitate este o medie statistică : odată cu distribuția maselor molare trebuie avută în vedere și distribuția tipurilor de funcțiuni.

4. Distribuția tipurilor de funcțiuni determină proprietățile oligomerului reactiv, precum și pe cele ale polimerului obținut pe baza lui.

5. Deși sinteza oligomerilor reactivi prin reacții de policondensare duce la obținerea de produse cu o distribuție largă a maselor molare și a tipurilor de funcțiuni, aceste procedee sunt încă larg utilizate, existând numeroase studii recente în acest sens.

6. Dintre procedeele de policondensare, cel mai răspândit este cel al reacțiilor conduse în condiții nestoichiometrice.

7. În ciuda diversității metodelor de sinteză a oligomerilor reactivi, numărul tipurilor de grupări funcționale ce se pot introduce cu succes în oligomeri este limitat; pentru a mări numărul oligomerilor reactivi, au fost dezvoltate metode bazate pe transformarea chimică a grupelor terminale.

8. În general, studiile de corelare ale caracteristicilor oligomerilor și ale polimerilor bazați pe ei sunt de natură calitativă; au apărut totuși, la ora actuală lucrări, unde influența funcționalității, a distribuției tipurilor de funcțiuni și a distribuției maselor molare a oligomerilor inițiali asupra proprietăților produsului final este estimată cantitativ. Lucrările sunt în general din domeniul poliuretanilor și în special al elastomerilor poliuretani.

9. Din numărul mare de oligomeri reactivi descriși de literatura de specialitate, cu utilizări foarte diverse, sunt extrase câteva tendințe noi în sinteza și

utilizarea monomerilor și polimerilor acrilici (acesta fiind și obiectul studiului din partea de contribuții originale).

10. Din studiul de literatură a rezultat marea importanță a dimetacriților pentru cele mai diverse domenii de aplicații : în ceea ce va urma, în partea de contribuții originale, vor fi prezentate sinteze de noi tipuri de dimetacriți cu structură alifatic-aromatică și se vor stabili corelații structură-proprietăți.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Lucrarea de față și-a propus stabilirea unor corelații între structura chimică a unor oligomeri reactivi și proprietățile lor, precum și a materialelor obținute pe baza acestor oligomeri.

În etapele de sinteză se vor obține două tipuri de oligomeri reactivi:

- α,ω -dihidroxi poliesteri cu structură alifatic-aromatică.
- dimetacriilați cu structură alifatic-aromatică.

Prima etapă, în care vor fi sintetizați α,ω -dihidroxipoliesterii, face apel la procedeul de policondensare cu utilizarea balanței stoichiometrice. În scopul obținerii acestor oligomeri drept componentă diolică se va utiliza 2,2-bis[p - β (hidroxietoxi)fenilen]propan, iar drept componentă dicarboxilică, diverși acizi alifatici (malonic, succinic, adipic, pimelic, suberic, sebacic). Pentru obținerea compușilor α,ω -dihidroxicilici, toate sintezele vor fi realizate cu exces de componentă diolică. Producții astfel sintetizați vor fi caracterizați și se vor stabili corelații între structura oligomerilor și proprietățile lor. Elementele de structură se vor referi la lungimea lanțului (masa molară) precum și la dimensiunile restului alifatic din acidul dicarboxilic.

Etapa a doua de sinteză constă în transformarea α,ω -dihidroxipoliesterilor în dimetacriilați, folosind procedeul de esterificare directă cu acid metacrilic.

Dimetacriilații vor fi de asemenea caracterizați și se vor analiza corelațiile dintre elementele de structură și proprietățile acestor oligomeri. De importanță deosebită pentru dimetacriilați, este reactivitatea lor. De aceea acest aspect va fi analizat prin mai multe procedee: metoda dilatometrică, fotopolimerizare și polimerizare în front. Pe baza rezultatelor obținute prin aceste procedee, vor fi analizate proprietățile dimetacriilaților și se vor stabili posibilități de utilizare în procese de copolimerizare.

6. SINTEZA OLIGOMERILOR REACTIVI

Partea de sinteză cuprinde două etape:

1. sinteza α,ω -dihidroxipoliester-eterilor cu structură alifatic-aromatică
2. sinteza dimetacriilaților

Partea a doua, cea referitoare la sinteza dimetacriilaților, constă în transformarea α,ω -dihidroxipoliester-eterilor cu structură alifatic-aromatică în dimetacriilați, cu ajutorul acidului metaacrilic.

6.1. Sinteza α,ω -dihidroxipoliester-eterilor cu structură alifatic-aromatică

Pentru obținerea poliesterilor stau la îndemână toate procedeele de esterificare cunoscute din chimia organică, cum ar fi transesterificarea sau reacția directă între gruparea hidroxilică și carboxilică sau clorură acidă. Poliesterificarea este un proces vechi și comun de producere, modificare și transformare a oligomerilor reactivi, fiind sistematizată cu suficiente detalii în literatura de specialitate [1].

Oligomerii reactivi se pot obține prin diverse procedee: prin întreruperea oligocondensării înainte de conversia completă a grupelor funcționale, prin utilizarea balanței stoichiometrice, prin utilizarea limitatorilor de lanț, prin reacții de cuplare și, în final, prin modificarea chimică a produșilor obținuți [17]

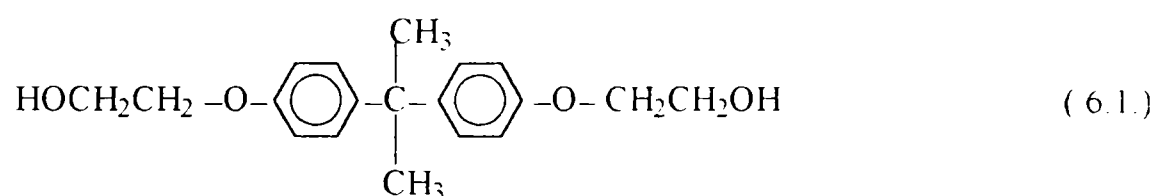
Pentru sinteza α,ω -dihidroxipoliester-eterilor cu structură alifatic-aromatică, în prezenta lucrare s-a propus folosirea balanței stoichiometrice, ea fiind una din cele mai utilizate metode pentru obținerea α,ω -dihidroxi- și α,ω -dicarboxipoliesterilor [18-21] chiar dacă nu dă suficient control asupra structurii oligomerilor reactivi [17].

Reacțiile între lanțuri pot fi foarte utile la prepararea oligomerilor bine definiți, utilizând în prima etapă, un echilibru nestoichiometric al reactanților. În

acest sens. Judas și colab. [30] au obținut α,ω -dihidroxi-poliesteri în reacții de esterificare între acizi dicarboxilici și dioli, cu exces de diol, urmat de o politransesterificare în vid. În felul acesta, printr-o sinteză în două etape se obține un control al procesului de policondensare și se evită reacțiile secundare.

Reacțiile de poliesterificare dintre glicoli și acizi dicarboxilici pot să aibă loc cu sau fără catalizatori. Drept catalizatori de esterificare, literatura de specialitate recomandă, în acest caz, acidul sulfuric sau acidul p-toluen-sulfonic, precum și săruri și oxizi ale diverselor metale cum ar fi calciu, stronțiu, zinc, aluminiu, bismut, fier, cobalt [99,100]. Pentru scopul urmărit în această lucrare, drept catalizator a fost utilizat acidul p-toluensulfonic.

În scopul obținerii de α,ω -dihidroxipoliester-eteri alifatic-aromatici s-au utilizat acizi alifatici dicarboxilici, iar ca și componentă diolică s-a utilizat 2,2 bis[p-(β -hidroxietoxi)fenilen]propan, denumit și dianol 2,2 (formula 6.1)



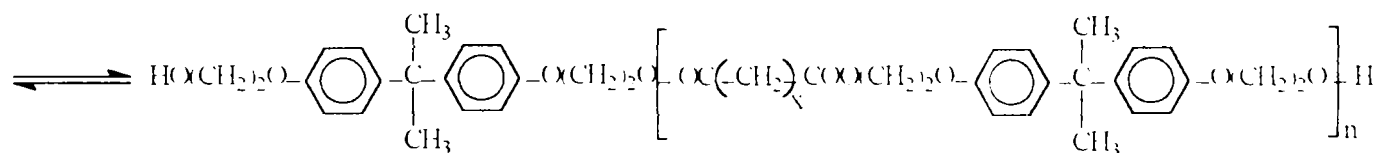
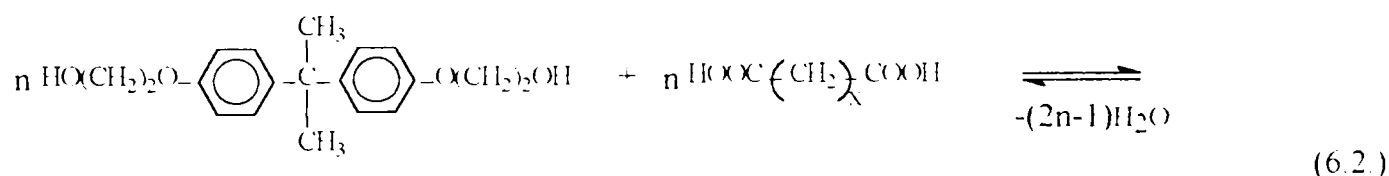
Pentru a obține compuși α,ω -dihidroxiilici toate sintezele au fost realizate cu exces de componentă diolică. Au fost realizate policondensări pentru următoarele raporturi molare dianol 2,2 (D 22) : acid dicarboxilic 1.5:1 , 1,25:1 și 1.2:1 . În tabelul 6.1 sunt prezentați acizii utilizați, raporturile molare utilizate precum și firma de la care provin acizii dicarboxilici respectivi. Numărul curent, corespunzător fiecărui poliester, va fi utilizat în continuare pentru identificarea lor (vezi și anexa 1).

Dianolul 2,2 utilizat este de proveniență Ketjen Olanda, iar acidul p-toluensulfonic, Merck.

Reacția de obținere a α,ω -dihidroxipoliester-eterilor este prezentată în formula (6.2).

Tabelul 6.1. Raporturile molare diol : acid dicarboxilic, utilizate pentru sinteza α,ω -dihidroxipoliester-eterilor alifatic-aromatici

Nr.crt.	Acid dicarboxilic	Raport D 2.2/Acid	Firma producătoare acid
1	Acid malonic	1,5 : 1	Reachim USSR
2	Acid malonic	1,25: 1	Reachim USSR
3	Acid succinic	1,5 : 1	Chemapol Prague
4	Acid succinic	1,25: 1	Chemapol Prague
5	Acid adipic	1,5 : 1	Chemapol Prague
6	Acid adipic	1,25: 1	Chemapol Prague
7	Acid adipic	1,2 : 1	Chemapol Prague
8	Acid pimelic	1,5 : 1	Merck
9	Acid pimelic	1,25: 1	Merck
10	Acid suberic	1,5 : 1	Merck
11	Acid suberic	1,25: 1	Merck
12	Acid sebacic	1,5 : 1	Reanal Budapest
13	Acid sebacic	1,25:	Reanal Budapest



Valoarea lui x în această reacție este 1, 2, 4, 5, 6 și respectiv 8, corespunzătoare acizilor malonic, succinic, adipic, pimelic, suberic și sebacic. În felul acesta la sinteza poliesterilor se modifică raportul între numărul grupărilor alifaticice și numărul grupărilor aromaticice, ceea ce la caracterizarea oligomerilor obținuți permite urmărirea influenței acestui parametru asupra caracteristicilor și proprietăților produselor obținute.

Condițiile de reacție au fost stabilite pe baza datelor de literatură prezentate anterior și a încercărilor de laborator [101]. Poliesterii s-au sintetizat în topitură, utilizând acidul p-toluensulfonic drept catalizator, 1% față de masa de reacție, temperatura s-a ridicat progresiv la 190°C timp de 5 ore, apoi s-a menținut la această temperatură aproximativ 7 ore. De menționat că până la temperatura 150-160°C poliesterificarea s-a realizat în condiții de echilibru (fără îndepărtarea apei de reacție), iar în ultima perioadă presiunea s-a micșorat treptat până la 10 mmHg. Scăderea presiunii este necesară pentru desăvârșirea reacției (eliminarea ultimelor cantități de apă de reacție) dar și pentru a asigura politransesterificarea și astfel reducerea distribuției maselor molare [30]. Reacțiile au fost realizate în mediu inert de azot, într-o instalație tipică de poliesterificare prevăzută cu agitare. Modificarea adusă instalației se referă numai la instalația de condensare a apei de reacție. Aceasta cuprinde două părți distincte: o primă parte care constă dintr-un refrigerent ascendent (de reflux) și o a doua parte un refrigerent descendent. Refrigerentul ascendent este un refrigerent intensiv care este răcit în prima parte a reacției (până la atingerea temperaturii de 150°C în masa de reacție) apoi este încălzit treptat până la 95°C. Refrigerentul descendent este de tip Liebig, obișnuit. Utilizarea refrigerentului ascendent s-a impus pentru a evita pierderea componentelor din sistem și în felul acesta modificarea raportului între componente, care ar avea un efect mare asupra maselor molare.

Încălzirea masei de reacție s-a realizat într-o baie de ulei pentru a asigura o încălzire uniformă. Scăderea presiunii s-a realizat treptat prin racordarea instalației la o trompă de apă și apoi, în final, la o pompă de vid preliminar.

Evoluția reacției s-a urmărit prin variația indicelui de aciditate, reacția fiind considerată terminată la valori ale indicelui de aciditate de aproximativ 2 mgKOH/g (valoare care corespunde de fapt acidității aduse de catalizator - acidul p-toluensulfonic). La început s-a încercat o urmărire a reacției și prin cantitatea de apă eliminată din sistem, însă rezultatele au fost neconcludente mai ales în ultima parte a sintezei când o mare parte a apei de reacție a condensat în vasele tampon intercalate înaintea pompei de vid. Pentru a preîntâmpina pierderi ale

Tabelul 6.2. Variația indicilor de aciditate pentru sintezele poliesterilor

Timp [h]	Indicele de aciditate [mgKOH/g] pentru poliesterul												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5.0	35.6	41.2	39.7	55.2	38.3	57.4	61.3	39.7	58.3	41.2	60.4	44.3	65.8
5.5	28.3	30.4	34.2	50.3	33.7	50.1	53.9	34.1	51.4	35.2	52.4	36.1	53.1
6.0	20.1	20.7	27.4	42.9	28.5	43.7	47.2	27.9	44.1	28.5	46.5	29.4	47.2
6.5	13.2	14.3	22.4	33.4	24.6	36.0	38.3	25.1	36.9	27.2	36.8	24.2	37.1
7.0	7.3	8.6	17.9	24.8	20.4	27.4	31.6	21.0	27.0	18.9	26.1	19.3	28.0
7.5	5.3	6.2	13.7	21.7	17.0	23.6	26.2	16.9	23.0	15.7	21.0	16.1	22.1
8.0	3.7	4.1	10.2	16.8	13.3	20.1	23.9	13.1	19.7	12.9	18.7	13.4	19.6
8.5	2.4	3.6	7.4	13.2	10.4	15.1	16.1	10.1	14.6	10.2	14.2	10.6	15.2
9.0	1.6	2.8	5.8	8.3	7.4	10.3	10.8	6.9	9.7	6.8	9.6	7.1	9.9
9.5	1.6	2.6	4.2	5.9	6.0	8.1	8.4	5.9	7.9	6.1	7.7	6.0	7.9
10.0	1.6	2.6	3.7	4.3	4.5	6.2	6.3	4.3	6.1	4.3	6.0	3.9	6.4
10.5	1.6	2.6	2.9	3.1	3.7	4.5	4.7	3.2	4.2	3.1	4.3	2.9	4.2
11.0	1.6	2.6	2.9	1.95	2.6	3.2	3.1	2.1	3.0	2.0	2.5	1.9	2.7
11.5	1.6	2.6	2.9	1.95	1.8	1.8	2.1	1.5	1.9	1.9	1.8	1.9	2.1
12.0	1.6	2.6	2.9	1.95	1.6	1.8	1.9	1.5	1.5	1.6	1.8	1.8	1.75

componentelor din sistem, urmărirea indicelui de aciditate nu s-a făcut decât după ce s-a trecut la eliminarea apei de reacție, respectiv după 5 ore. În tabelul 6.2 sunt prezentate variațiile indicilor de aciditate pentru cele 13 sinteze (după trecerea celor 5 ore, deci după trecerea la reacția de neechilibru).

Variația indicilor de aciditate este în conformitate cu valorile constantelor de aciditate ale acizilor dicarboxilici. În tabelul 6.3 sunt prezentate constantele de aciditate pentru acizii dicarboxilici utilizați.

După cum se observă din tabelul 6.3, primul termen al seriei, acidul malonic, este un acid mult mai tare decât omologii superiori, care sunt acizi de tărie aproximativ egală. Acesta este și motivul pentru care indicele de aciditate

scade puternic la început pentru acidul malonic, iar în a doua etapă scăderea este relativ lentă deoarece $K_2=2,0 \cdot 10^{-6}$ are o valoare mai scăzută decât omologii superiori.

Tabelul 6.3. Constantele de aciditate ale acizilor dicarboxilici utilizați [102]

Acidul	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
Acid malonic	149,0	2,0
Acid succinic	6,4	3,3
Acid adipic	3,8	3,9
Acid pimelic	3,3	3,8
Acid suberic	3,0	4,0
Acid sebacic	2,7	2,5

În figura 6.1 este prezentată variația indicilor de aciditate pentru sintezele în care raportul componentă dihidroxilică : componentă dicarboxilică este de 1,5 : 1 (poliesterii 1, 3, 5, 8, 10 și 12). Se observă că pe măsură ce numărul grupărilor metilen între grupele carboxilice este mai mare, scăderea indicelui de aciditate este mai lentă și pe măsură ce numărul grupărilor metilen este mai mare, pentru același timp de reacție, valoarea indicelui de aciditate este mai ridicată.

Pentru același acid dicarboxilic (acid adipic) pentru diverse raporturi molare, scăderea indicelui de aciditate este cu atât mai accentuată cu cât excesul de diol este mai mare ceea ce este în conformitate cu datele din literatura de specialitate [102]. Figura 6.2 prezintă variația indicelui de aciditate pentru sintezele D 22 cu acid adipic la raport molar 1,5 : 1 ; 1,25 : 1 și 1,20 : 1 (sintezele 5, 6, 7).

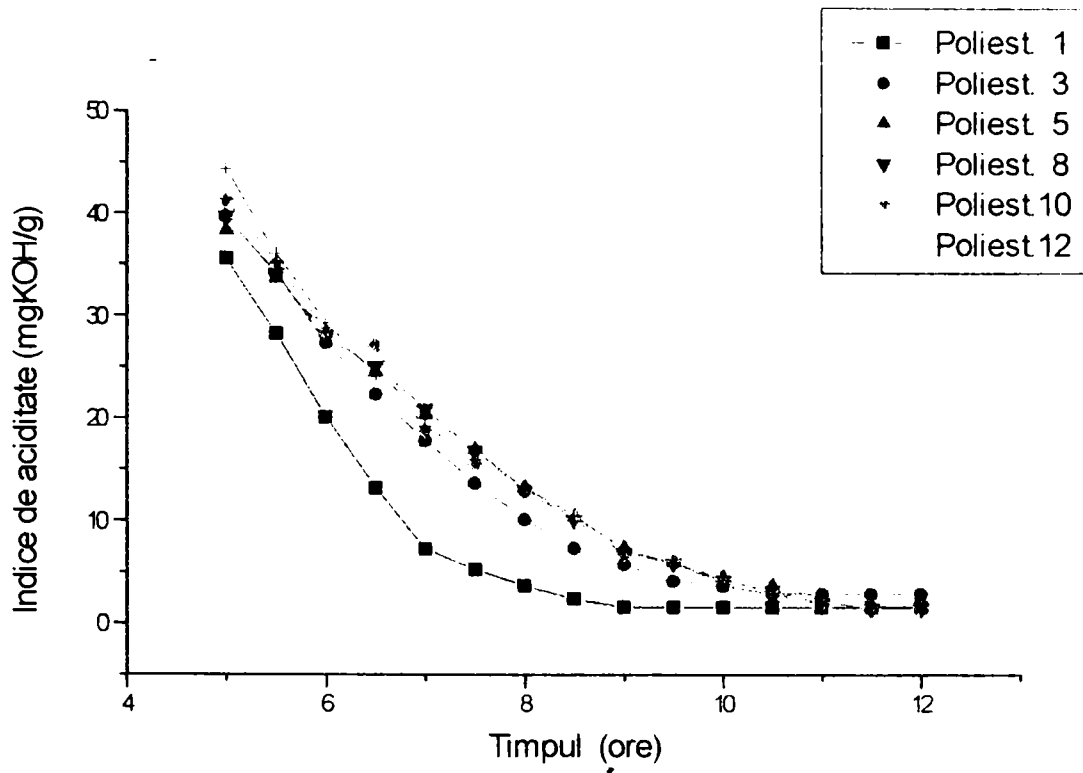


Figura 6.1. Variația indicelui de aciditate în timp pentru sintezele cu raportul diol : acid dicarboxilic, 1,5 : 1

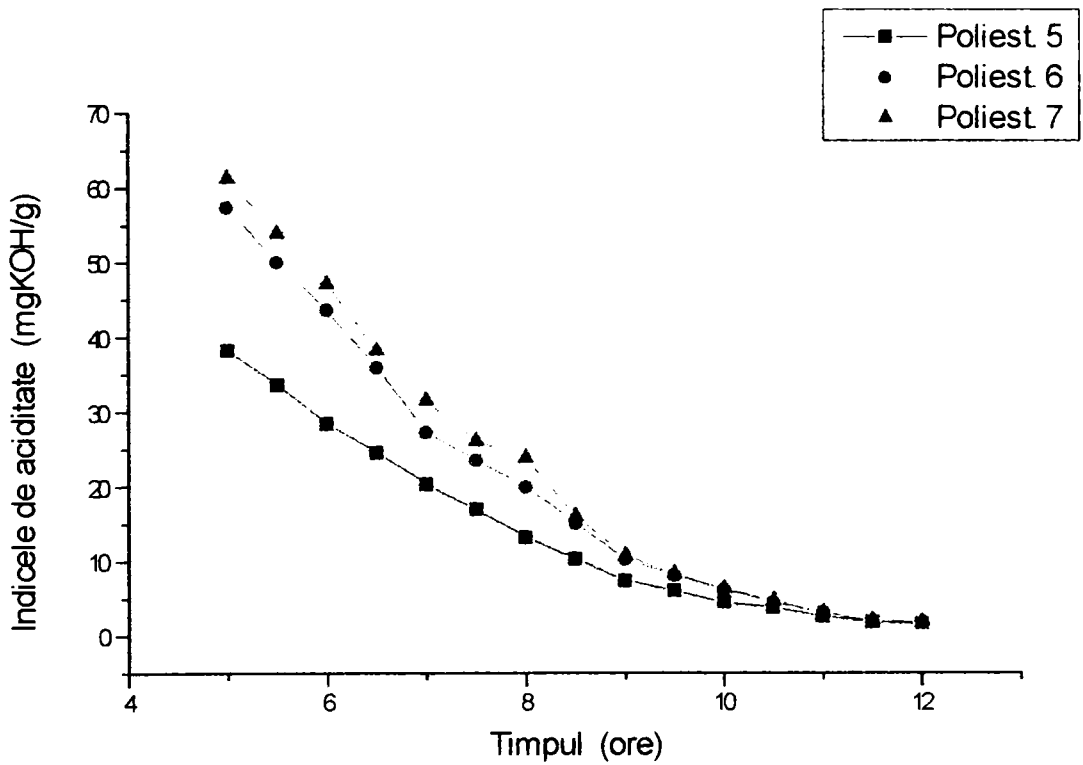


Figura 6.2. Variația indicelui de aciditate pentru poliesterii obținuți din D 22 și acid adipic

6.1.1. Concluzii la sinteza α,ω -dihidroxipoliesterilor

1. Au fost realizate sinteze de α,ω -dihidroxipoliesteri între 2,2 bis[p-(β -hidroxietoxi)fenilen]propan și diverși acizi dicarboxilici alifatici (malonic, succinic, adipic, pimelic, suberic și sebacic) pentru raporturi molare diol : acid dicarboxilic de 1,50 : 1; 1,25 : 1 și 1,20 : 1.

2. Reacțiile au fost urmărite prin variația indicelui de aciditate ; iar variația acestuia este în conformitate cu valorile constantelor de aciditate ale acizilor dicarboxilici.

3. Pe măsură ce numărul grupărilor metilen, din acidul dicarboxilic, crește, scăderea indicelui de aciditate este mai lentă.

4. Pentru același acid dicarboxilic, pentru diverse raporturi molare, scăderea indicelui de aciditate este cu atât mai accentuată cu cât excesul de diol este mai mare.

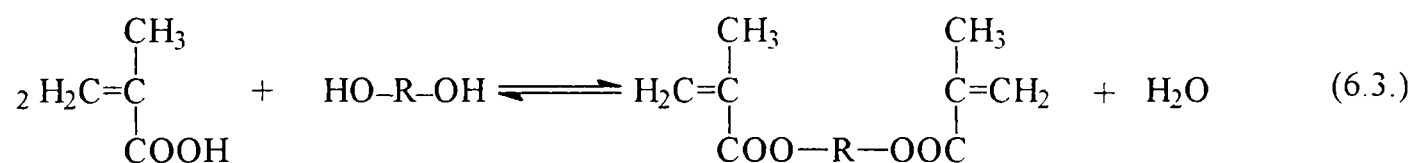
5. Pentru desăvârșirea reacțiilor dar și pentru a asigura politransesterificarea și astfel reducerea distribuției maselor molare, în ultima perioadă a reacției presiunea s-a micșorat treptat.

6. Reacțiile au fost conduse până la un indice de aciditate de aproximativ 2 mg KOH / g, ceea ce confirmă dispariția din sistem a grupelor carboxilice și deci obținerea α,ω -dihidroxi poliesterilor.

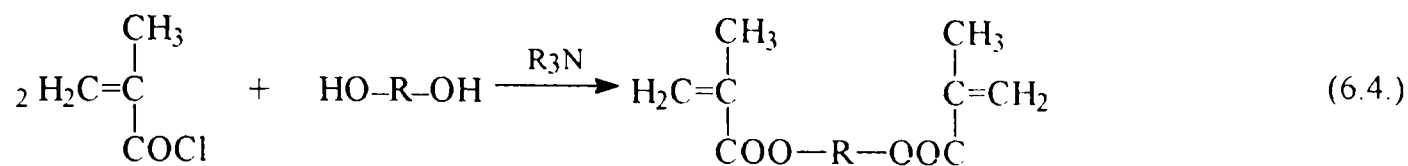
6.2. Sinteza dimetacriilaților de α,ω -dihidroxipoliester-eteri alifatic-aromatici

În literatura de specialitate sunt prezentate, în principal, trei căi de sinteză a dimetacriilaților:

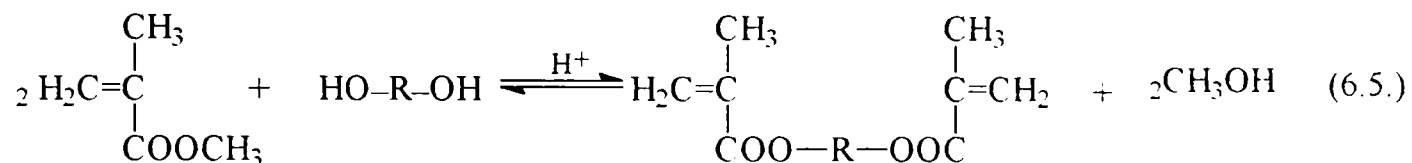
a). esterificarea diolilor cu acid metacrilic,



b). reacția dintre un diol și clorura de metacriloil în prezența unui acceptor de acid,



c). transesterificarea metacrilatului de metil cu un diol,



Literatura de specialitate acordă spații largi obținerii dimetacrialaților prin procedeele de transesterificare [103-111], folosind diverși compuși dihidroxilici și metacrilat de metil. Transesterificarea se poate efectua în cataliză bazică, folosind K_2CO_3 [103,104], fenoxizi de Na, K, Li [105] sau chiar NaOH [106] și în cataliză acidă utilizând H_2SO_4 [106]. Raportul molar metacrilat de metil:compuși dihidroxilici variază în limite foarte largi (3÷8 moli metacrilat metil : 1 mol diol) [103-107]. Metanolul rezultat în reacția de transesterificare se îndepărtează fie cu excesul de metacrilat de metil cu care formează azeotrop [108], fie cu un antrenant, în special benzen [109].

Reacția de obținere a dimetacrialaților folosind clorura de metacriloil și dioli și-a găsit în ultimul timp o largă utilizare. Deși costurile sunt foarte ridicate, iar toxicitatea reactanților este mare, ceea ce reprezintă un real dezavantaj, în schimb se obțin dimetacrialați foarte puri, iar reacția având loc la temperaturi scăzute nu sunt necesari inhibitorii [112]. Condițiile tehnologice optime sunt proprii fiecărui caz în parte, dar o serie de caracteristici generale trebuie luate în considerație spre a putea ajunge la produsele dorite. Astfel, solventul (solvenții), gazul inert și reactanții trebuie să fie perfect uscați pentru a evita descompunerea clorurii de metacriloil [113-116].

Esterificarea directă a acidului metacrilic cu diverși compuși dihidroxilici reprezintă calea cea mai utilizată și mai la îndemână [107,117-126]. Reacția de esterificare se realizează cu exces de acid metacrilic, în cataliză acidă (H_2SO_4 sau acid p-toluensulfonic) în proporție de 1-5 % față de acidul metacrilic. Apa de reacție se îndepărtează cu ajutorul unui antrenant (toluen, tetraclorură de carbon, dicloretan, benzen) sau fără antrenant. Randamentele în dimetacriilați, utilizând acest procedeu, sunt în general mari (chiar până la 95%) [125], spre deosebire de procedeele de transesterificare unde ele sunt mult mai mici, de obicei aproximativ 65% sau chiar mai mici [103].

În cadrul sintezei dimetacriilaților de α,ω -dihidroxipoliester-eteri alifatic-aromatici s-a optat pentru varianta esterificării directe cu acid metacrilic.

Esterificarea s-a realizat într-un balon echipat cu barbotor de gaz inert, termometru, dispozitiv pentru recircularea agentului de antrenare a apei din sistem (Dean-Stark) și agitator. Sinteza a fost condusă la un raport acid metacrilic : α,ω -dihidroxipoliester-eter mare pentru a asigura o conversie cât mai bună. Deoarece în momentul realizării acestor sinteze, α,ω -dihidroxipoliesterii încă nu au fost caracterizați din punct de vedere al maselor molare, ele au fost estimate pe baza raporturilor molare utilizate la sinteză, ca fiind cuprinse între 1300 și 1400. Pentru această masă molară s-a calculat un raport acid metacrilic α,ω -dihidroxipoliester de 10 : 1, respectiv pentru fiecare sinteză s-au utilizat 50 g de α,ω -dihidroxipoliester și 32 g acid metacrilic. Acidul metacrilic a fost întotdeauna distilat înainte de utilizare. Drept agent de antrenare a fost utilizat benzenul, care având temperatura de fierbere scăzută ($80^\circ C$), permite conducerea reacției fără utilizarea inhibitorilor. Folosirea inhibitorilor ar fi necesitat purificări suplimentare foarte laborioase. Cantitatea de benzen utilizată în fiecare sinteză a fost de 100 ml. A fost necesar un exces mare de acid metacrilic și de agent de antrenare deoarece poliesterii au masă molară relativ mare și astfel viscozitate mare. Folosind o cantitate mare de benzen sistemul devine mai fluid, agitarea este eficientă și nu se creează gradienti de concentrație care ar putea duce la reacții secundare. Pentru o separare eficientă a apei în dispozitivul pentru recircularea

agentului de antrenare s-a introdus CaCl_2 sicc. Temperatura s-a menținut la temperatura de reflux timp de 12 ore. După 12 ore s-a mărit debitul de gaz inert (CO_2), iar dispozitivul pentru recircularea agentului de antrenare este îndepărtat, trecându-se la condensarea și colectarea benzenului și acidului metacrilic în exces.

Purificarea dimetacriilaților se realizează prin îndepărtarea produselor volatile din sistem prin distilare în vid. Încălzirea masei de reacție s-a realizat treptat într-o baie de apă, iar presiunea a fost scăzută și ea treptat prin racordarea instalației la o trompă de apă și apoi la o pompă de vid, menținându-se presiunea de 4-5 mmHg pentru 60 minute. În ultimele 30 minute masa de reacție este adusă la 95°C .

Pentru identificare dimetacriilații corespunzători fiecărui α,ω -dihidroxipoliester-eter vor primi în continuare aceeași cifră urmată de litera a. De exemplu, pentru α,ω -dihidroxipoliesterul 1, obținut din dianol 2,2 și acid malonic la raport molar 1,5 : 1, dimetacrilatul corespunzător va fi notat 1 a (notațiile complete sunt prezentate în anexa 1).

6.2.1. Concluzii la sinteza dimetacriilaților alifatic-aromatici

1. Pentru transformarea α,ω -dihidroxipoliesterilor în dimetacriilați s-a optat pentru esterificarea directă cu acid metacrilic, folosind drept antrenant, benzenul.

2. Pentru a asigura o transformare eficientă s-au folosit raporturi molare mari, acid metacrilic : α,ω -dihidroxipoliester.

3. Purificarea dimetacriilaților s-a făcut prin îndepărtarea produselor volatile în vid.

7. CARACTERIZAREA OLIGOMERILOR REACTIVI

După cum s-a arătat anterior au fost obținute două tipuri de oligomeri reactivi α,ω -dihidroxipoliesteri, respectiv dimetacriilați. Dimetacriilații au fost obținuți prin transformarea α,ω -dihidroxipoliesterilor cu ajutorul acidului metacrilic. Pentru a urmări în sens evolutiv aceste produse, caracterizarea lor va cuprinde trei părți, și-anume:

1. caracterizarea oligomerilor reactivi de tip α,ω -dihidroxipoli(ester-eteri) alifatic-aromatici;
2. studiul $^1\text{H-RMN}$ al tuturor oligomerilor reactivi (metodă care va permite confirmarea transformării α,ω -dihidroxipoliesterilor în dimetacriilați);
3. caracterizarea oligomerilor reactivi de tip dimetacrilat.

7.1. Caracterizarea α,ω -dihidroxipoliester-eterilor alifatic-aromatici

7.1.1. Determinarea maselor molare

Dacă un polimer conține grupe terminale identificabile analitic, masa sa molară poate fi determinată prin metode chimice [100]. În acest caz este importantă cunoașterea grupei terminale și a numărului de grupe din tipul respectiv pentru fiecare macromoleculă. Este necesară aplicarea unor metode analitice foarte exacte pentru dozarea grupelor terminale, deoarece cantitatea de grupe terminale reprezintă numai o fracțiune mică din macromoleculă (uneori mai puțin de 0,5%, depinzând de masa molară). Există câteva metode analitice corespunzătoare, de exemplu, analiza de halogen (când se utilizează inițiatori halogenați cum ar fi peroxidul de dibrombenzoil) [127], analiza ^{14}C [128] (când se utilizează pre-compuși marcați) și metode spectroscopice (când inițiatorii sunt azo-compuși care au benzi de absorbție caracteristice) [129]. Metoda dozării grupelor terminale poate fi aplicată și polimerilor de policondensare. În special, în cazul poliesterilor

este posibil să se determine foarte exact grupele terminale hidroxil și carboxil fie prin titrare, fie prin colorimetrie [130].

Din conținutul de grupe terminale determinat analitic se poate calcula masa molară medie numerică M_n în conformitate cu relația:

$$\overline{M}_n = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e} \quad (7.1.)$$

unde E este masa molară a grupei terminale, z este numărul acestor grupe terminale pe moleculă, și e este conținutul în procente al acestor grupe determinat experimental.

Pentru α,ω -dihidroxipoliesterii sintetizați metoda este perfect aplicabilă, având în vedere faptul că indicele de aciditate a fost deja determinat (deci au fost titrate grupările carboxilice), urmând numai dozarea grupărilor hidroxil. Masele molare, calculate teoretic pe baza raporturilor molare, indică valori cuprinse între 1084 și 2446 u.a.m., deci valori relativ scăzute. Aceasta permite să apreciem că erorile sunt mici pentru acest caz și metoda aplicabilă. Dozarea grupelor hidroxil s-a realizat prin metoda acetilării cu anhidridă acetică în piridină [131].

Rezultatele obținute pentru indicele de hidroxil, precum și masele molare medii numerice M_n calculate pe baza acestor valori sunt prezentate în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1. Indicele de hidroxil și masele molare medii numerice M_n pentru poliesterii sintetizați

Poli-ester	Acid dicarboxilic	Raport D 22/Acid	Iac mgKOH/g	I_{OH} , mgKOH/g		M_n	
				teor.	exper.	teor.	exper.
1	Ac.malonic	1,5 : 1	1,6	103,3	91,8	1084	963
2		1,25: 1	2,6	60,5	38,2	1852	1169
3	Ac.succinic	1,5 : 1	2,9	100,7	123,6	1112	1365
4		1,25: 1	1,95	58,7	57,9	1908	1883
5	Ac. adipic	1,5 : 1	1,6	95,9	132,7	1168	1617
6		1,25: 1	1,8	57,0	67,2	1964	2315
7		1,2 : 1	1,9	45,8	39,6	2446	2113
8	Ac.pimelic	1,5 : 1	1,5	93,6	111,5	1196	1425
9		1,25: 1	1,5	53,9	56,6	2076	2179
10	Ac.suberic	1,5 : 1	1,6	91,5	110,8	1224	1483
11		1,25: 1	1,8	52,5	55,6	2132	2257
12	Ac. sebacic	1,5 : 1	1,8	87,5	111,5	1280	1632
13		1,25: 1	1,75	49,9	48,2	2244	2169

Se observă că, în general, valorile pentru indicii de hidroxil calculat (teoretic) sunt apropiate de cele determinate experimental. În figura 7.1 este prezentată variația indicilor de hidroxil teoretici și experimentali în funcție de numărul grupărilor metilen dintre grupările carboxil pentru raport molar D 22 : acid = 1,25:1, de unde se observă clar diferențele mici între aceste valori, excepție făcând doar poliesterul cu acidul malonic. De altfel, din tabelul 7.1 se observă că și diferențele dintre masele molare medii numerice teoretice și experimentale sunt mici, în general ele se încadrează în limitele erorilor experimentale.

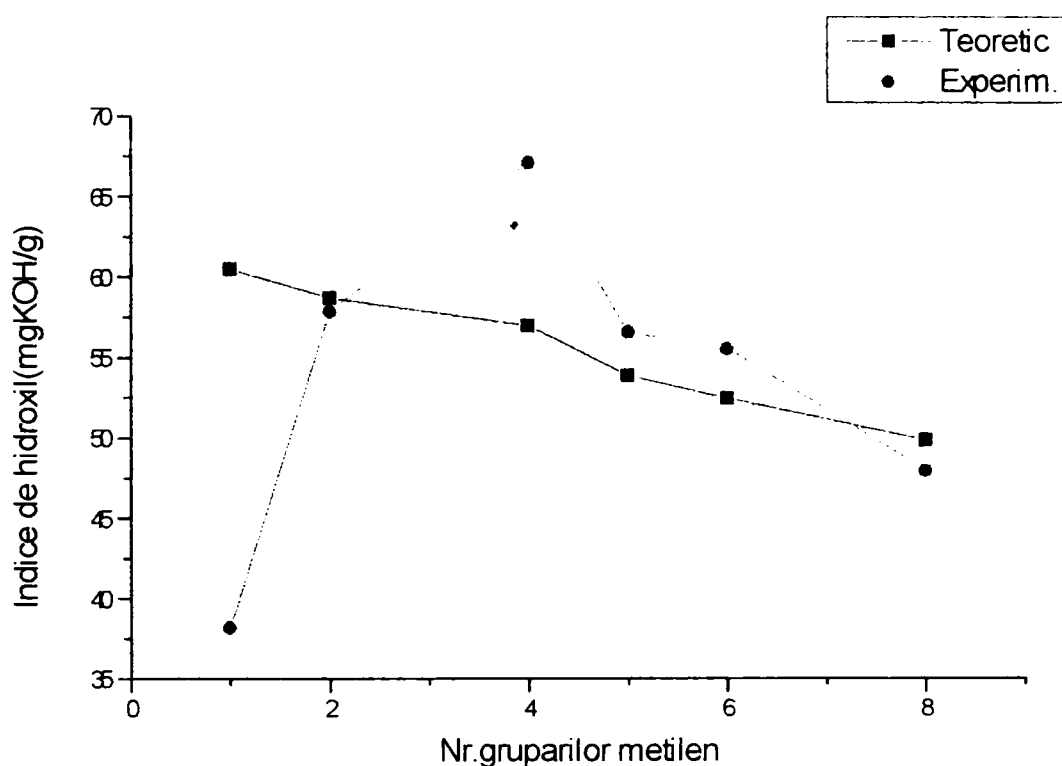


Figura 7.1. Variația indicilor de hidroxil teoretici și experimentali pentru poliesterii sintetizați, în funcție de numărul grupărilor metilen dintre grupările carboxil la un raport molar D 22 : acid = 1,25:1

Pentru confirmare, masele molare au fost determinate și cu un cromatograf pe gel permeabil, "Evaporative light scattering detector ; PL-EMD 950" cuplat la un detector. S-au folosit coloane 2XPL gel MIXEDC 300x7,5 mm, temperatura 40°C și solvent cloroform. % în figurile 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 sunt prezentate, ca exemplu, diagramele obținute pentru poliesterii 2, 6, 9, 13.. Rezultatele obținute pentru toți poliesterii, precum și distribuția maselor molare M_w/M_n sunt prezentate în tabelul 7.2.

Unknown
2

POG1.002

Acquired 09:56 Mon Nov 24 1997
Operator

Concentration :
Injection Volume :
Solvent : CLOROFORM
Column Set :

Detector :
Temperature : 40° C
Flow Rate : 0.7 ul/min
Standards :

Method 88

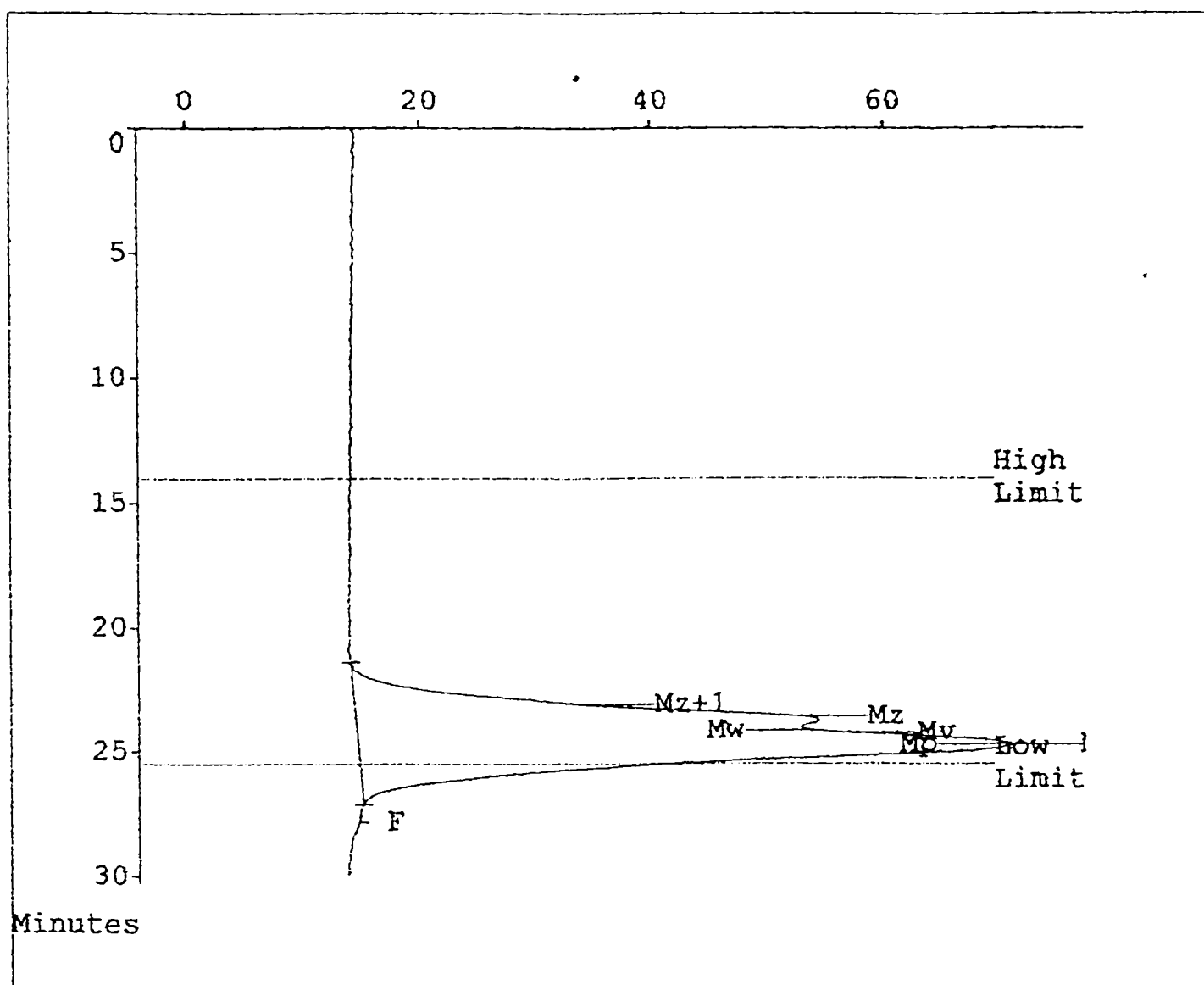
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 14.03 to 25.52 Mins

Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997

Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.83Mins
in Standards at 26.92Mins

Broad Peak Start : 21.38 End : 27.12 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	1108	Mz =	2597
Mn =	1072	Mz+1 =	3639
Mw =	1701	Mv =	1589
Polvdispersity =	1.586	Peak Area	1487030

Figura 7.2. Diagrama maselor molare pentru poliesterul 2.

Unknown
 6

POG3.003

Acquired
 Operator

10:27 Tue Nov 25 1997

Concentration :
 Injection Volume :
 Solvent : CLOROFORM
 Column Set :

Detector :
 Temperature : 40°C
 Flow Rate : 0.7 ml/min
 Standards :

Method 88

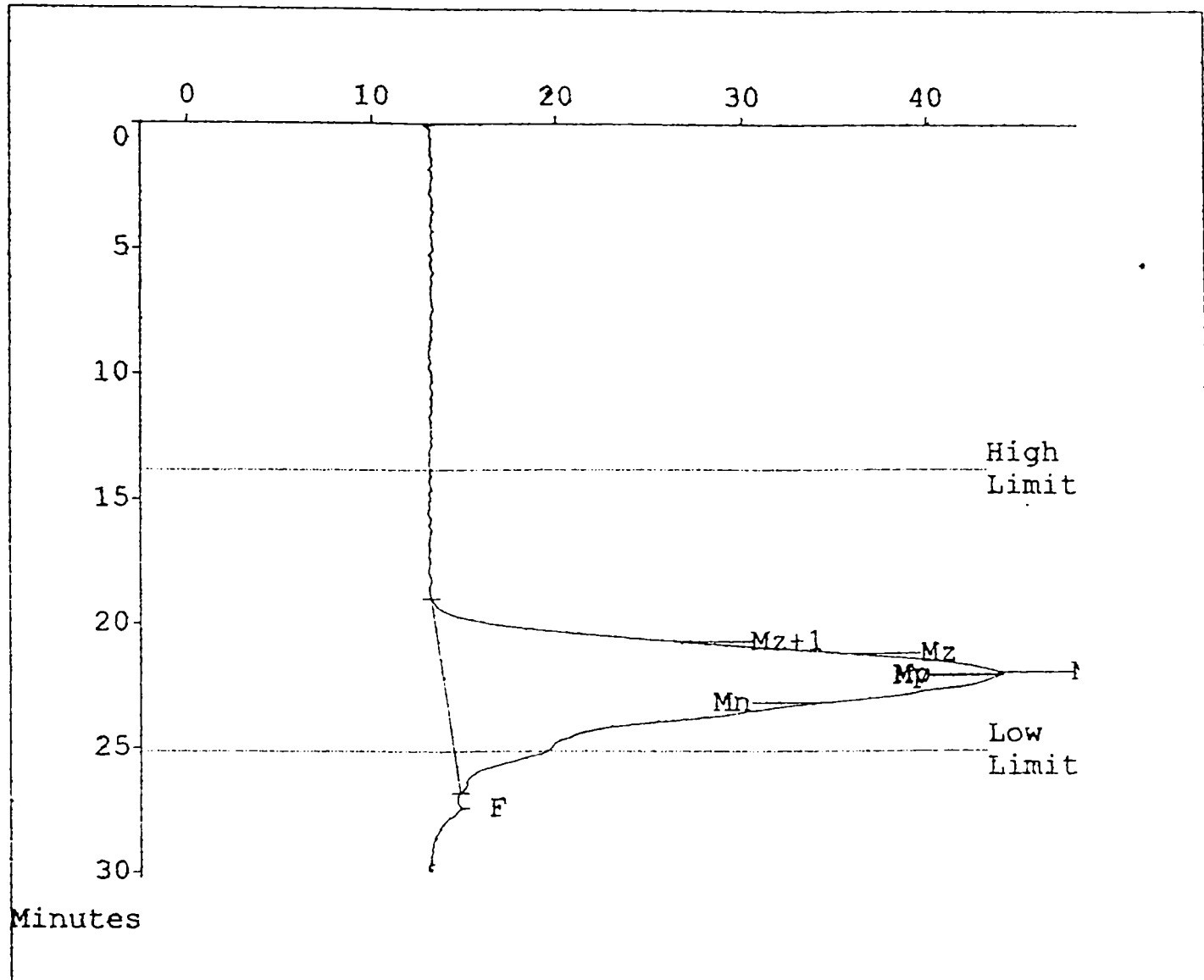
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 13.85 to 25.17 Mins

Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997

Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.47Mins
 in Standards at 26.92Mins

Broad Peak Start : 19.03 End : 26.85 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	6100	Mz =	10849
Mn =	2742	Mz+1 =	15322
Mw =	6494	Mv =	5915
Polvdispersity =	2.368	Peak Area	1117581

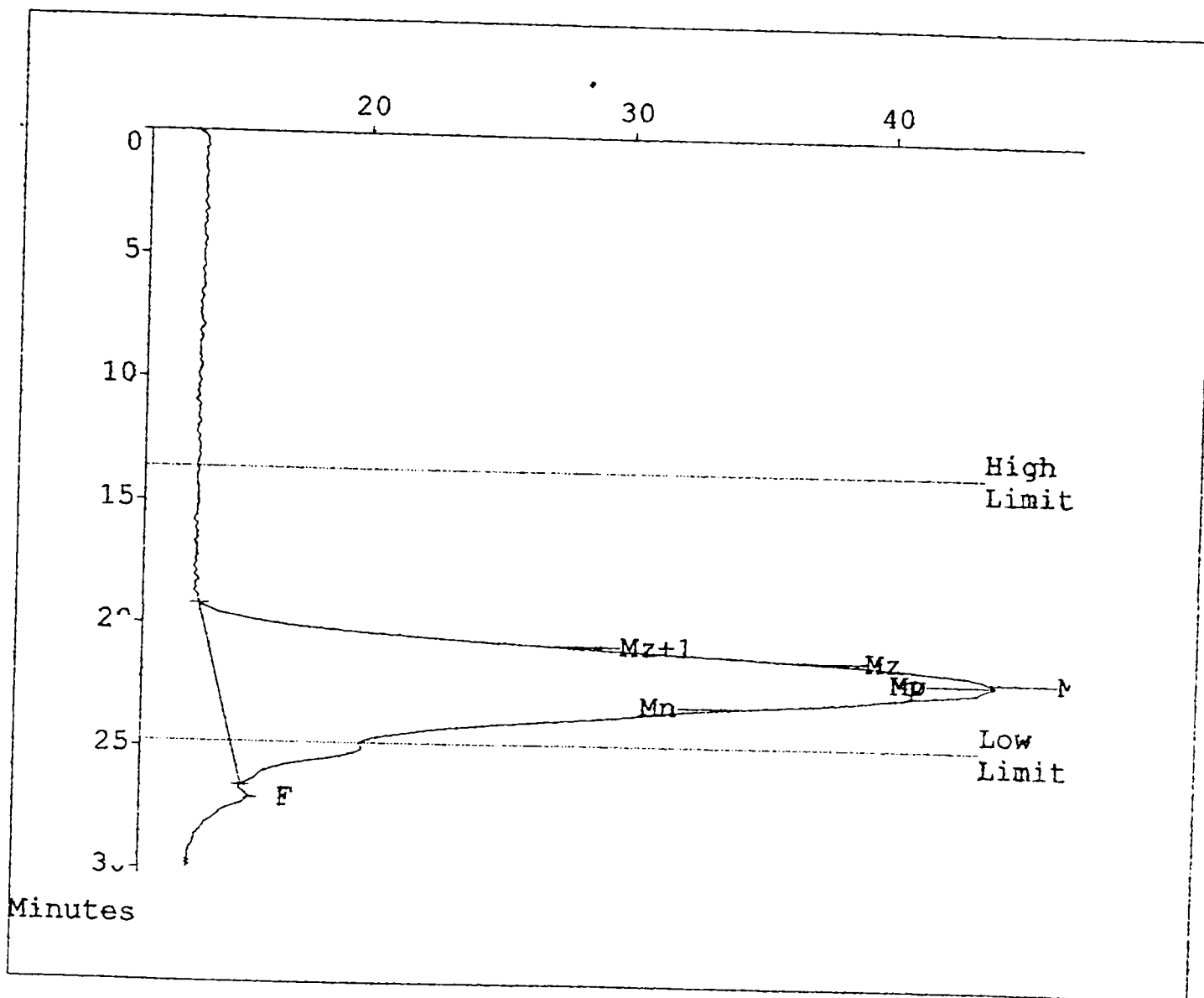
Figura 7.3. Diagrama maselor molare pentru poliesterul 6.

Unknown 9 POG501.001 Acquired Operator 09:49 Wed Nov 26 1997

Concentration :
Injection Volume :
Solvent : CLOROFORM
Column Set :
Method 88
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Detector :
Temperature : 40°C
Flow Rate : 0.7 ml/min
Standards :

Calibration Limits 13.65 to 24.80 Mins
Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997
Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.07Mins
in Standards at 26.92Mins
Broad Peak Start : 19.20 End : 26.58 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	4959	Mz =	9013
Mn =	2219	Mz+1 =	12665
Mw =	5376	Mv =	4891
Polvdispersity =	2.422	Peak Area	1095691

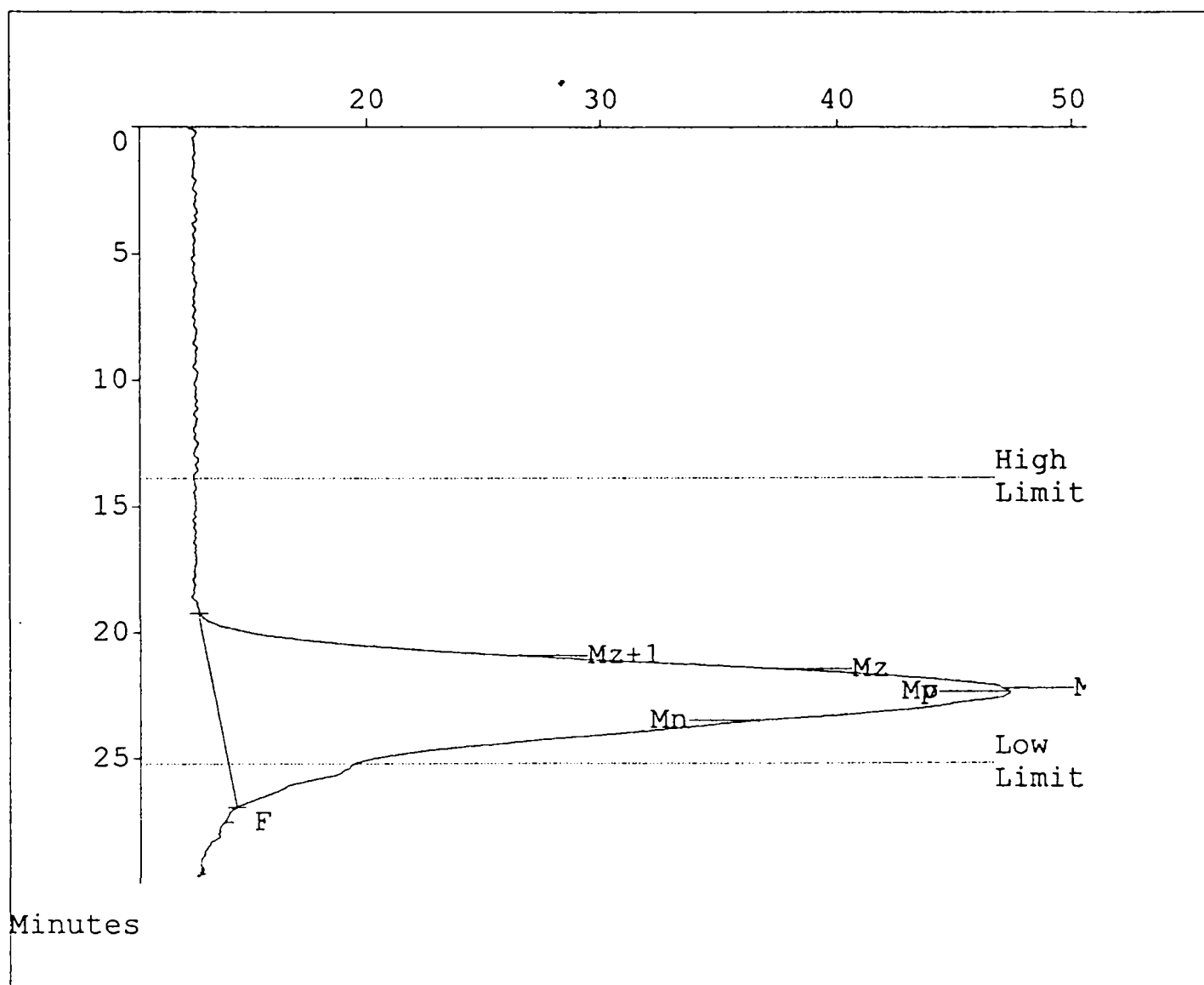
Figura 7.4. Diagrama maselor molare pentru poliesterul 9.

Unknown 13 POG3.010 Acquired 14:02 Tue Nov 25 1997
 Operator

Concentration : Detector :
 Injection Volume : Temperature : 40 °C
 Solvent : CLOROFORM Flow Rate : 0.7 ul/min
 Column Set : Standards :

Method 88
 Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomia

Calibration Limits 13.88 to 25.23 Mins
 Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997
 Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.53Mins
 in Standards at 26.92Mins
 Broad Peak Start : 19.23 End : 26.95 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	5128	Mz =	9754
Mn =	2288	Mz+1 =	14109
Mw =	5647	Mv =	5116
Polvdispersity =	2.468	Peak Area	1293566

Figura 7.5. Diagrama maselor molare pentru poliesterul 13.

Tabelul 7.2. Masele molare și distribuția maselor molare pentru poliesterii sintetizați

Poli- esterul	M_p	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v	M_w/M_n
1	902	820	1208	1761	2448	1140	1,473
2	1108	1072	1701	2597	3639	1589	1,586
3	3556	1721	4016	7043	10163	3626	2,333
4	4859	2155	5250	8918	12422	4756	2,436
5	3989	1886	4370	7280	9903	3971	2,317
6	6100	2742	6494	10849	15322	5915	2,368
7	5606	2222	5902	10450	15199	5315	2,656
8	3119	1459	3432	5806	8209	3117	2,352
9	4959	2219	5376	9013	12665	4891	2,422
10	3599	1681	4214	7237	10267	3813	2,506
11	5227	2355	5695	9473	13149	5185	2,417
12	4028	1946	5049	8746	12581	4563	2,594
13	5128	2288	5647	9754	14109	5116	2,468

Comparând rezultatele din tabelul 7.1 și tabelul 7.2 pentru masa molară medie numerică, determinată prin metode diferite, se observă o bună concordanță a valorilor.

Urmărind distribuția maselor molare M_w/M_n din tabelul 7.2, se observă că ea este în concordanță cu literatura de specialitate pentru astfel de procese, majoritatea valorilor fiind cuprinse în intervalul $2,3 \div 2,5$. De altfel, literatura de specialitate [132] indică, pentru procesele de policondensare conduse la raport stoichiometric al grupelor funcționale și la un grad de desăvârșire al reacției de 1, o distribuție a maselor molare de 2.

La policondensări liniare, când nu se respectă raportul stoichiometric al reactanților B-W-B și A-V-A dacă se consideră exces de grupe funcționale de tip B, respectiv de monomer B-W-B, se poate defini raportul inițial al grupelor funcționale $r_0 = n_A^0/n_B^0 < 1$, unde, n_A^0 , n_B^0 reprezintă numărul inițial al grupelor funcționale. Pentru această situație, literatura de specialitate [133] prezintă o

abordare teoretică pentru calculul distribuției maselor molare. În cazul în care gradul de desăvârșire al reacției referitor la grupa funcțională A este complet ($p_A=1$) se obține pentru fracția de masă a componentei i , $(W_i)_R$ din amestecul de reacție următoarea expresie (7.2) :

$$(w_i)_R = X_i \cdot (r_0)^{\frac{i-1}{2}} \cdot \frac{(1-r_0)^2}{1+r_0} \quad (7.2.)$$

unde în afara monomerului B-W-B nereacționat nu pot exista decât produși B-(W-V)-_NW-B, deci cu grad de polimerizare impar, $x_i = 2N + 1$

Pentru exemplificare, autorul [133] prezintă următorul calcul. Dacă se pun să reacționeze 1 mol de A-V-A cu 2 moli B-W-B (deci $r_0=1/2$) la o conversie completă a grupelor funcționale A ($p_A=1$), ar trebui să se obțină ca produs principal trimerul cu formula B-W-V-W-B. În conformitate cu relația (7.2) trimerul reprezintă o fracție de masă $w_3=0,250$; iar fracția numerică corespunzătoare se calculează prin relația (7.3) .

$$x_i = w_i \cdot \frac{(X_R)_n}{X_i} \quad (7.3.)$$

Conform acestei relații $x_3=0,250 \cdot 3/3=0,250$.

Deși condițiile sunt optime pentru obținerea trimerului se constată că el reprezintă 25% din cantitatea de produși obținuți. Pe lângă produsul dorit se obțin pentameri ($w_5=0,209$; $x_5=0,125$), și monomer B-W-B nereacționat în proporție de $w_1=0,167$ și $x_1=0,250$.

Situația prezentată este valabilă pentru sinteza α,ω -dihidroxipoliesterilor. Sintezele au fost efectuate la exces mare de componentă dihidroxilică, deci $r_0 < 1$, iar indicii de aciditate la terminarea sintezei au fost de aproximativ 2 mgKOH/g (ceea ce corespunde acidității aduse de catalizator - acidul p-toluensulfonic)

indicând în felul acesta o conversie totală a grupelor carboxilice. Aplicând formulele (7.2) și (7.3) se pot calcula fracțiile de masă și fracțiile numerice pentru componentele fiecărei sinteze. În tabelul 7.3 sunt prezentate calculele pentru fracțiile de masă, respectiv fracțiile numerice ale produșilor de reacție la sinteza unui poliester, pentru un raport molar diol : acid dicarboxilic 1,5 : 1, deci pentru $r_0 = 2/3 = 0,67$.

Se observă din tabelul 7.3 că distribuția masei molare este foarte largă. De altfel, tabelul se încheie la compusul cu grad de polimerizare 19, dar acesta nu încheie în fapt distribuția maselor molare, pentru fracția gravimetrică mai există un rest de 9,4%, iar pentru fracția numerică un rest de 3,5% .

Calculând masele molare medii numerice și medii gravimetrice pe baza fracțiilor numerice și gravimetrice se obține o distribuție a masei molare $M_w/M_n = 3,43$ (folosind relațiile 7.2 și 7.3 până la componenta 29).

Tabelul 7.3. Frațiile de masă și fracțiile numerice ale produșilor de reacție la sinteza unui poliester pentru un raport molar diol : acid dicarboxilic 1,5 : 1

Componenta i	Fracția gravimetrică w_i	Fracția numerică x_i
1	0,065	0,325
3	0,131	0,218
5	0,146	0,146
7	0,137	0,098
9	0,118	0,065
11	0,096	0,043
13	0,076	0,029
15	0,059	0,019
17	0,045	0,013
19	0,033	0,009
TOTAL	0,906	0,965

Prin urmare rezultatele experimentale obținute, în care distribuția maselor molare este în general cuprinsă între 2,3 și 2,5 sunt superioare celor deduse teoretic, ceea ce confirmă eficiența politransesterificării la vid pentru reducerea distribuției maselor molare [30] .

7.1.2. Studiul viscozimetric al soluțiilor de poliesteri

În sistemele condensate (polimeri sau oligomeri solizi sau în topitură) interacțiunile dintre lanțurile macromoleculare sunt atât de puternice, încât din determinarea proprietăților fizice și fizico-mecanice ale polimerului, nu se pot trage concluzii asupra particularităților structurale ale macromoleculilor deoarece acestea formează o rețea foarte complexă.

Metoda cea mai utilizată pentru studiile referitoare la particularitățile structurale ale macromoleculilor este cea a soluțiilor diluate. Studiile în soluții diluate fac posibile determinările de masă molară medie, de dimensiune medie și alte determinări referitoare la forma lanțului macromolecular precum și a ghemului statistic.

Relațiile de solubilitate în sistemele polimer-solvent sunt mai complexe decât cele de la compușii cu masă molară mică datorită dimensiunilor moleculelor de polimer, viscozității soluțiilor și a eventualei cristalinități.

Având în vedere teoriile referitoare la parametrul de solubilitate, dizolvarea se poate realiza dacă moleculele dizolvatului și dizolventului se aseamănă din punct de vedere chimic și structural, dacă cele două molecule au polaritate similară [134]. Cu toate acestea, diverși autori [135-140] recomandă pentru poliesteri o gamă foarte largă de solvenți cu structuri și polarități foarte diferite între ele. Dintre solvenții propuși se vor aminti: benzenul, tetrahidrofuranul, acetona, acetatul de etil, diclorețanul, cloroformul, clorbenzenul, dioxanul, toluenul.

Pentru a stabili solvenții utili pentru studiul viscozimetric, a fost necesară determinarea parametrului de solubilitate. Deoarece determinarea experimentală a acestui parametru este dificilă s-a făcut apel la relația stabilită de Small [141] de forma (7.4).

$$\delta = \frac{\rho \cdot \sum G}{M} \quad (7.4.)$$

unde ρ reprezintă densitatea, G constantele de atracție molară, iar M masa molară (pentru cazul polimerilor se consideră masa merului).

În tabelul 7.4 sunt prezentate valorile determinate ale densităților poliesterilor sintetizați precum și valorile parametrilor de solubilitate calculate pe baza constantelor de atracție molară [142].

Tabelul 7.4. Valorile densităților și a parametrilor de solubilitate pentru poliesterii sintetizați

Poliester	Densitate g/cm ³	Parametru de solubilitate, δ (cal/cm ³) ^{1/2}
1	1,313	10,52
2	1,309	10,48
3	1,291	10,41
4	1,289	10,39
5	1,259	10,27
6	1,248	10,18
7	1,256	10,24
8	1,240	10,17
9	1,232	10,10
10	1,223	10,08
11	1,219	10,04
12	1,201	9,98
13	1,196	9,94

Din tabelul 7.4 se observă că valorile parametrilor de solubilitate se încadrează între limitele 9,94 și 10,52 (cal/cm³)^{1/2}.

Urmărind influența numărului de grupări metilen din acizii dicarboxilici utilizați la sinteza poliesterilor, asupra densităților determinate experimental și a parametrilor de solubilitate calculați pe baza relației lui Small, se observă că la

creșterea numărului de grupări metilen scade atât densitățile cât și parametrii de solubilitate. Variația celor doi parametri este prezentată în figura 7.6 .

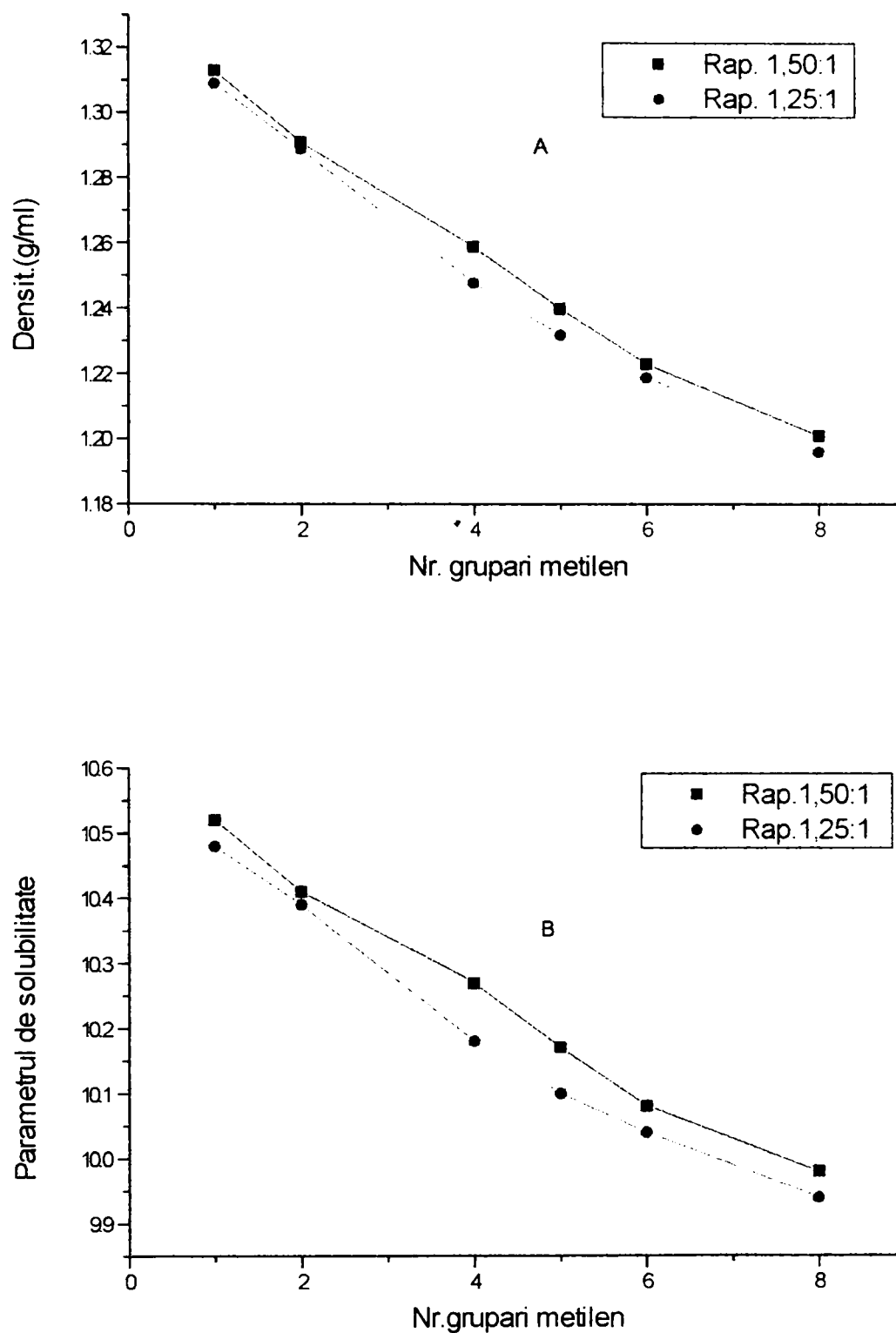


Figura 7.6. Variația densității (A) și a parametrului de solubilitate (B) funcție de numărul grupărilor metilen din acidul dicarboxilic utilizat la sinteza poliesterilor

Având în vedere că în structura poliesterilor există grupe polare (esterice și eterice) cât și grupe polarizabile (fenilen) alături de resturi alifactice nepolare, dar fără posibilitatea stabilirii legăturilor de hidrogen, s-a optat pentru solvenți care au posibilități slabe sau moderate de a stabili legături de hidrogen.

În cadrul solvenților cu capacitate redusă de a stabili legături de hidrogen s-a optat pentru benzen cu $\delta=9,2(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, iar în cazul solvenților cu capacitate medie de a stabili legături de hidrogen la acetonă cu $\delta=9,9(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, ciclohexanonă cu $\delta=9,9(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ și acetat de etil cu $\delta=9,1(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$.

Pe baza calculelor de parametru de solubilitate a rezultat că, pentru poliesterii sintetizați, ciclohexanona este un solvent bun (valorile parametrilor de solubilitate fiind foarte apropiate).

Studiul viscozimetric s-a realizat prin intermediul cifrei de viscozitate limită $[\eta]$. În acest scop s-au preparat soluții de aproximativ 0,5 g la 100 ml solvent. Pentru calculul cifrei de viscozitate limită s-a utilizat relația (7.5) [143].

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \left(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel} \right)^{1/2} \quad (7.5.)$$

unde $\eta_{rel} = \eta / \eta_0$ și $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$, iar η este viscozitatea soluției și η_0 viscozitatea solventului.

S-a lucrat cu un singur viscozimetru și, în consecință, pentru calculul lui η_{rel} s-a putut utiliza raportul între timpul de scurgere a soluției prin aparat și timpul de scurgere a solventului pur.

În tabelul 7.5. sunt prezentate rezultatele obținute pentru cifrele de viscozitate limită la soluțiile de poliesteri sintetizați în ciclohexanonă la 20°C.

În figura 7.7 sunt prezentate variațiile cifrei de viscozitate limită în funcție de numărul grupărilor metilen din acidul dicarboxilic folosit la sinteza poliesterului.

Din tabelul 7.5 și figura 7.7. se observă că pe măsură ce numărul grupelor metilenice din acidul dicarboxilic, utilizat la sinteza poliesterilor, crește apare o scădere a cifrei de viscozitate limită. Acest fapt este în concordanță cu studiile de literatură [144,145], întrucât la un număr mic de grupări metilenice în lanțul

Tabelul 7.5. Cifrele de viscozitate limită în ciclohexanonă pentru poliesterii sintetizați, la 20°C

Poli-ester	Concen- trație. 10 ² [g/cm ³]	t [s]	t ₀ [s]	η_{rel}	η_{sp}	$[\eta]$ [cm ³ /g]
1	0,4782	49,6	41,2	1,2039	0,2039	40,0
2	0,4983	50,1	41,2	1,2160	0,2160	40,6
3	0,5017	49,3	41,2	1,1966	0,1966	36,9
4	0,4763	49,1	41,2	1,1917	0,1917	37,9
5	0,4523	48,1	41,2	1,1731	0,1731	35,1
6	0,4685	48,7	41,2	1,1820	0,1820	36,7
7	0,5243	49,6	41,2	1,2039	0,2039	36,5
8	0,4987	48,8	41,2	1,1845	0,1845	34,9
9	0,5271	49,4	41,2	1,1990	0,1990	35,5
10	0,5189	48,9	41,2	1,1869	0,1869	34,0
11	0,4777	48,4	41,2	1,1748	0,1748	36,6
12	0,5002	48,5	41,2	1,1772	0,1772	33,5
13	0,4627	48,1	41,2	1,1731	0,1731	34,3

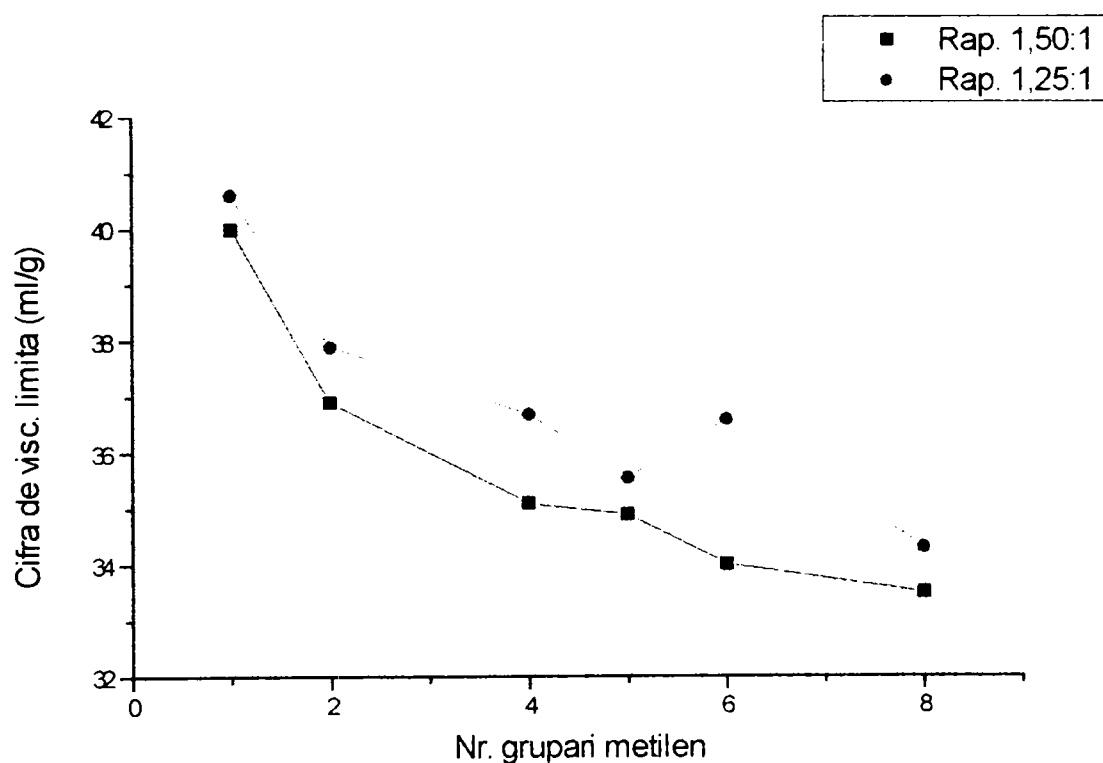


Figura 7.7. Variația cifrei de viscozitate limită în funcție de numărul grupărilor metilen din acidul dicarboxilic utilizat la sinteza poliesterilor. Solvent:ciclohexanonă; temp.: 20°C

macromolecular, lanțul nu prezintă flexibilitate, deci volumul ghemului statistic este mare, densitatea medie echivalentă $\rho_{\text{echiv}[\eta]}$ este mică, în consecință cifra de viscozitate limită este mare. Singurul poliester care nu se încadrează în această variație pentru cifra de viscozitate limită este poliesterul nr. 11. În acest caz este posibil ca influența masei molare să fie mai importantă (întrucât acest poliester prezintă masa molară cea mai mare). De altfel, se observă că pentru același număr de grupe metilenice cifra de viscozitate limită crește cu creșterea masei molare (perechiile 1 cu 2, 3 cu 4, 5 cu 6 și cu 7, 8 cu 9, 10 cu 11 și 12 cu 13), ceea ce este în conformitate, de asemenea, cu literatura de specialitate [144-146], deoarece cifra de viscozitate limită este în corelație directă cu masa molară medie viscozometrică [142], în conformitate cu relația (7.6)

$$[\eta] = K_{[\eta]} \cdot \overline{M_V^a} \quad (7.6)$$

unde $K_{[\eta]}$ și a sunt niște constante care depind de natura polimerului, de natura solventului și de temperatură, iar $\overline{M_V}$ este masa molară medie viscozometrică.

S-a făcut un studiu de viscozitate și pentru soluțiile poliesterilor în benzen. În conformitate cu calculele parametrului de solubilitate, acest solvent este un solvent mai slab pentru poliesterii sintetizați. Pentru solvenții slabi forțele de interacțiune între segmentele de lanț și moleculele de solvent sunt mai slabe, deci lanțurile nu sunt rigidizate de acțiunea de solvire, și în consecință valorile lui $[\eta]$ trebuie să fie mai mici.

În tabelul 7.6 sunt prezentate rezultatele obținute pentru cifra de viscozitate limită la soluțiile poliesterilor în benzen la 20°C, comparativ cu cele obținute în ciclohexanonă.

Tabelul 7.6 confirmă aceleași observații referitoare la rigiditatea lanțului și la masa molară, respectiv lanțurile mai rigide (cu un număr mai mic de grupe metilen) au o cifră de viscozitate limită mai mare, iar la poliesterii cu masă molară mai mare, pentru același număr de grupe metilen în mer, cifra de viscozitate limită crește de asemenea.

Prin rezultatele obținute se confirmă și faptul că benzenul este un solvent mai slab, pentru poliesteri, decât ciclohexanona.

Se știe [145] că mărirea temperaturii duce la îmbunătățirea capacității de solvatare, în consecință un solvent slab la temperatură ordinară poate deveni un solvent bun la creșterea temperaturii. În acest scop pentru poliesterii 3 și 4 au fost determinate valorile cifrelor de viscozitate limită la diverse temperaturi pentru cei doi solvenți : benzen și ciclohexanonă.

Tabelul 7.6. Valorile cifrelor de viscozitate limită pentru poliesterii sintetizați, folosind solvenții ciclohexanonă și benzen la 20°C

Poliester	$[\eta]$ în ciclohexanonă [cm ³ /g]	$[\eta]$ în benzen [cm ³ /g]
1	40,0	7,2
2	40,6	7,3
3	36,9	6,8
4	37,9	7,1
5	35,1	6,3
6	36,7	6,8
7	36,5	6,6
8	34,9	6,0
9	35,5	6,5
10	34,0	5,9
11	36,6	6,5
12	33,5	5,7
13	34,3	6,1

Tabelul 7.7. Valorile cifrei de viscozitate limită pentru poliesterul 3, la diverse temperaturi, pentru benzen și ciclohexanonă

Solvent	Cifra de viscozitate limită [cm ³ /g] la temperatura de:			
	20°C	30°C	40°C	50°C
ciclohexanonă	36,9	37,0	36,9	37,1
benzen	6,8	7,2	8,5	9,1

Tabelul 7.8. Valorile cifrei de viscozitate limită pentru poliesterul 4, la diverse temperaturi, pentru benzen și ciclohexanonă

Solvent	Cifra de viscozitate limită [cm ³ /g] la temperatura de:			
	20°C	30°C	40°C	50°C
ciclohexanonă	37,9	38,0	38,0	38,1
benzen	7,1	7,9	9,1	9,8

Se observă din tabelele 7.7 și 7.8 că în cazul solvenților buni (ciclohexanonă) influența temperaturii asupra cifrei de viscozitate limită este neînsemnată (diferențele se încadrează de altfel în limita erorilor experimentale), în schimb pentru un solvent mai slab (benzen) influența temperaturii este însemnată, în conformitate cu datele de literatură [144-146]. Cu creșterea temperaturii interacțiunile solvent - segment de lanț macromolecular devin mai puternice, în consecință lanțul se rigidizează, volumul ghemului crește, densitatea echivalentă a ghemului scade iar cifra de viscozitate limită crește.

De altfel, pe baza cifrei de viscozitate limită se poate calcula densitatea viscozometrică a ghemului ($\rho_{echiv[\eta]}$) sau densitatea sferei echivalente ghemului [147], utilizând relația lui Einstein stabilită pentru soluțiile coloidale cu particule sferice, și adaptată pentru soluțiile de polimeri (7.7)

$$[\eta] = \frac{2,5}{\rho_{echiv[\eta]}} \quad (7.7.)$$

În tabelul 7.9 sunt prezentate densitățile sferelor echivalente ghemului pentru soluțiile în ciclohexanonă și benzen pentru poliesterii sintetizați.

Tabelul 7.9. Densitățile sferelor echivalente ghemului, $\rho_{echiv[\eta]}$, pentru poliesterii sintetizați în soluție de ciclohexanonă și benzen.

Poli- ester	Soluția în CH-onă		Soluția în benzen	
	$[\eta]$ (cm ³ /g)	$\rho_{echiv[\eta]}$ (g/cm ³)	$[\eta]$ (cm ³ /g)	$\rho_{echiv[\eta]}$ (g/cm ³)
1	40,0	0,0625	7,2	0,347
2	40,6	0,0615	7,3	0,342
3	36,9	0,0677	6,8	0,367
4	37,9	0,0665	7,1	0,352
5	35,1	0,0712	6,3	0,397
6	36,7	0,0681	6,8	0,367
7	36,5	0,0685	6,6	0,379
8	34,9	0,0716	6,0	0,417
9	35,5	0,0704	6,5	0,385
10	34,0	0,0735	5,9	0,424
11	36,6	0,0683	6,5	0,385
12	33,5	0,0746	5,7	0,438
13	34,3	0,0729	6,1	0,410

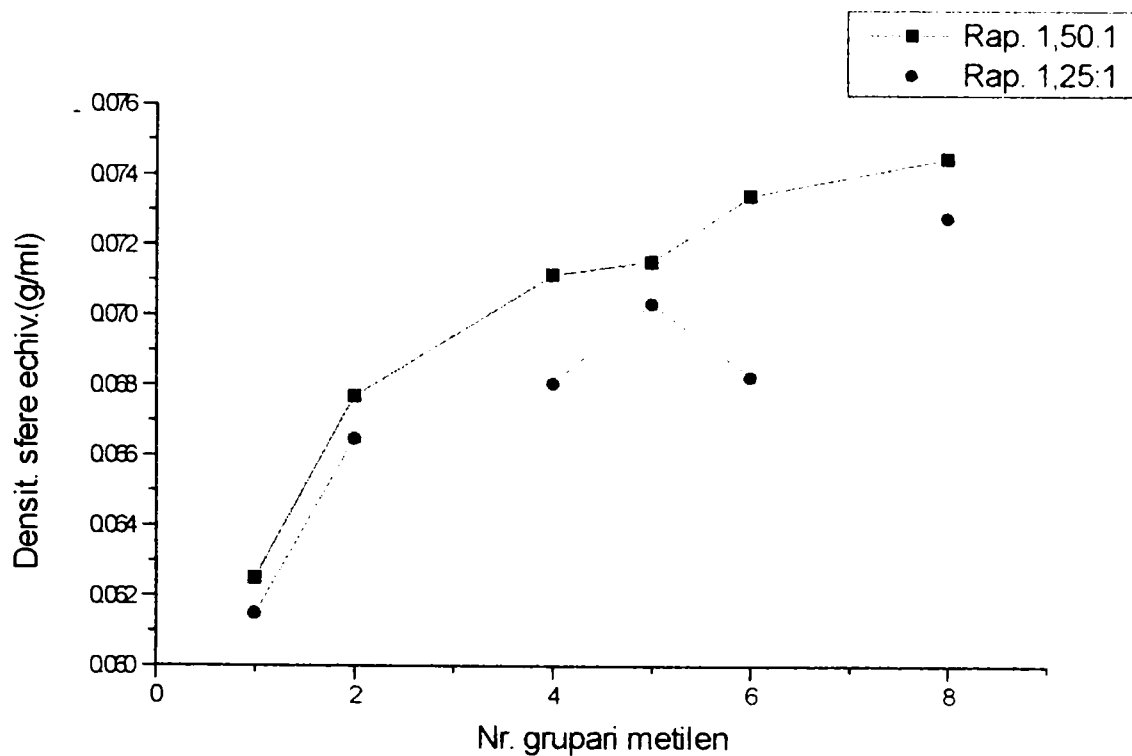


Figura 7.8. Variația densităților sferelor echivalente ghemului pentru soluțiile în ciclohexanonă a poliesterilor sintetizați în funcție de numărul grupărilor metilice din acidul dicarboxilic utilizat

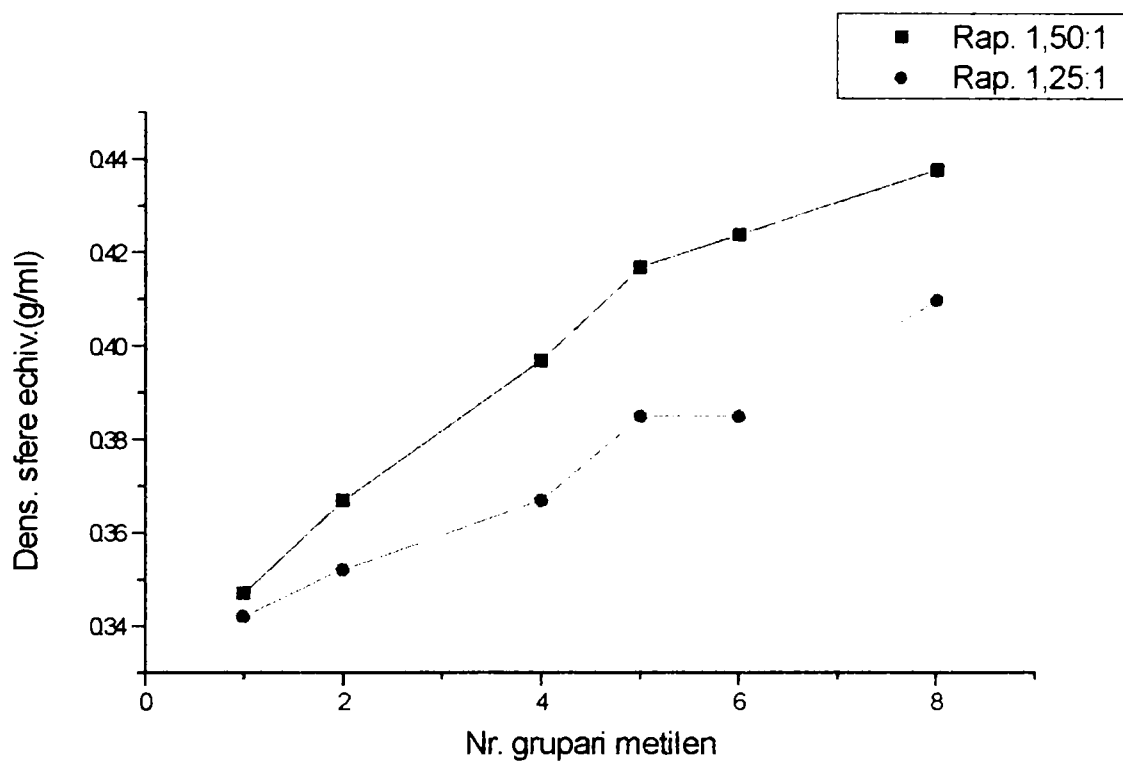


Figura 7.9. Variația densităților sferelor echivalente ghemului pentru soluțiile în benzen a poliesterilor sintetizați în funcție de numărul grupărilor metilenice din acidul didarboxilic utilizat

În figurile 7.8 și 7.9 sunt prezentate variațiile densităților sferelor echivalente ghemului pentru soluțiile poliesterilor, în ciclohexanonă respectiv în benzen.

Din tabelul 7.9 și figurile 7.8 și 7.9 se observă că pe măsură ce numărul grupelor metilice din restul acidului carboxilic crește, crește și densitatea sferelor echivalente ghemului. Creșterea masei molare are ca efect scăderea densității sferelor echivalente ghemului, fapt observabil pentru fiecare pereche în care s-a utilizat același acid la sinteza poliesterului. În schimb dacă se au în vedere și rezultatele din tabelul 7.2, unde sunt prezentate masele molare medii pentru poliesterii sintetizați, se observă că influența asupra densității a numărului de grupări metilenice din restul acidului dicarboxilic este preponderentă. De exemplu, pentru poliesterii 1 și 3 care au masele molare medii numerice de 820 și respectiv 1721, densitățile sferelor echivalente ghemului în ciclohexanonă sunt de 0,0625 și respectiv 0,0677, ceea ce nu poate fi explicat decât prin creșterea flexibilității lanțului prin creșterea numărului de grupe metilen din restul acidului dicarboxilic.

7.1.3. Determinarea punctului de picurare Ubbelohde pentru poliesterii sintetizați

Punctul de picurare a fost determinat conform STAS 37-67. Punctul de picurare este o expresie a temperaturii de topire respectiv a temperaturii de curgere pentru polimeri [131]. Punctul de picurare poate fi pus în corelație directă cu temperatura de topire respectiv cu temperatura de curgere a polimerilor. Pentru condițiile normale de temperatură, poliesterii sintetizați sunt vitroși sau prezintă o viscozitate înaltă ceea ce nu permite determinarea temperaturilor de topire; din acest motiv s-a apelat la determinarea punctului de picurare. Analizele datelor experimentale privind punctele de topire ale polimerilor, conduc la următoarele concluzii [148] :

- în cazul polimerilor aciclici, liniari înserarea în catenă a unei grupări uree, amidă, uretan, sulfonamidă și sulfonă duce la o mărire, în timp ce grupele ester,

eter, fosfat -NR-, siloxan, -S-S-, tioamidă și tiouree, la o scădere a punctelor de topire. Primele măresc energia de coeziune, iar ultimele favorizează posibilitatea rotației în jurul legăturilor:

- cu creșterea numărului grupelor metilenice, punctele de topire converg către aceeași limită pentru serii mult diferite chimic. În general, între primul și cel de al doilea membru al seriei se înregistrează frecvent anomalii:

- legăturile duble rigidizează catena și, în consecință, ar trebui să ducă la o creștere a punctelor de topire. Concomitent, însă, se mărește posibilitatea rotației în jurul legăturilor simple, adiacente dublei legături, de aceea mulți polimeri cu duble legături în catenă manifestă proprietăți tipice elastomerilor:

- orice grupare ciclică (aromatică, hidroaromatică sau heterociclică) introdusă în catenă duce la o creștere marcantă a punctelor de topire.. Creșterea este mai pronunțată când ciclurile sunt legate în para. Ea se datorează restricțiilor de modificare a conformației și nu unei creșteri a coeziunii:

- neregularitățile structurale ale catenei duc la o micșorare accentuată a punctelor de topire datorită impedimentelor ce se introduc în structură. Ca neregularități se pot cita : capetele de catenă, ramificațiile, structuri cap la cap etc.

Deoarece poliesterii reprezintă o clasă importantă de polimeri, a fost studiată și pentru ei influența naturii constituenților asupra punctelor de topire.

Numeroși autori [136,149-152] au acordat spații largi studiului influenței numărului de atomi de carbon din constituenți, asupra punctelor de topire. Din aceste studii rezultă că în cazul poliesterilor care conțin un număr nul sau mic de grupe metilen în acidul dicarboxilic (polioxalați, polimalonați, polisuccinați) evoluția punctelor de topire prezintă un minim la creșterea numărului de grupe metilenice din componenta diolică.

Deși dependența punctelor de topire de numărul atomilor de carbon din lanț a fost observată de mult, ea a suferit diverse modificări în concepția cercetătorilor. Astfel, în timp ce R.Hill și E.E.Walker [153] au arătat că punctele de topire ale poliesterilor sunt determinate de numărul total de grupe metilen din catena poliesterului și nu depind de distribuția lor, F.Würstlin [154] prezintă dependența

punctului de topire de numărul de termeni (grupe metilen) între grupele ester, iar V.V.Korşak [149-151] demonstrează că punctele de topire ale poliesterilor depind nu numai de numărul general al grupelor metilen, ci și de distribuția acestora față de gruparea esterică. O influență care s-a evidențiat pregnant este variația bruscă a temperaturii de topire în funcție de factorul de paritate sau imparitate a grupelor metilen. H.V.Boenig [152] sistematizând aceste efecte arată că :

- măririi numărului de grupe metilen de la un număr par la unul impar, punctele de topire scad ;

- adăugarea unei grupări metilen la o catenă cu număr impar duce, de obicei, la o creștere a punctului de topire peste cel al catenei cu număr par anterioare;

- diferența între punctele de topire ale unui termen cu număr par de grupe metilen și al termenului următor cu număr impar devine mai mică, pe măsură ce numărul de grupe metilen crește. Această afirmație este valabilă și pentru diferențe de puncte de topire între un termen cu număr impar de grupe metilen și imediat următorul cu număr par de grupe metilen;

- diferența punctelor de topire a doi termeni consecutivi devine mai mică pe măsură ce molecula de glicol devine mai lungă;

- punctele de topire cresc, în general, cu creșterea lungimii moleculei de glicol;

- pe măsură ce numărul de grupe metilen crește atât în acid cât și în glicol, punctele de topire se apropie din ce în ce mai mult de cel al etilenei.

A.S.Carpenter [155] ocupându-se de efectul factorului de paritate a arătat că polimerii derivați din monomeri conținând un număr par de atomi, au moleculele mai drepte, au puncte de topire mai înalte, pe când cei alcătuiți din unități monomere conținând un număr impar de atomi de carbon au puncte de topire mai scăzute, din cauza unghiurilor de valență înclinate, care au dus la formarea de spirale elicoidale, care se opun coeziunii intercatenare.

Studiile röntgenografice ale lui C.S.Fuller [156,157] și L.Pauling [158] au indicat că perioada de identitate a fibrei polimerilor cu punct de topire înalt, deci cu număr par de grupe metilen, este egală cu perioada lor de repetiție chimică, pe când în cazul poliesterilor cu număr impar de grupe metilen, deci cu punct de

topire scăzut, este dublul acestei mărimi. Deci, se poate arăta, că punctele de topire ale poliesterilor depind nu numai de numărul grupelor metilenice din elementul fundamental, ci și de distribuția acestora între restul de acid și glicol și că în această situație factorul parității are o mare importanță în evoluția acestor caracteristici.

Introducerea legăturilor eterice, fie în acid, fie în glicol, duce la scăderea punctelor de topire ca urmare a măririi flexibilității catenci [159]. Dacă se urmărește, de exemplu, punctul de topire pentru poliesterii obținuți din acid adipic cu 1,5-pentandiol și dietilenglicol (deci aproximativ aceeași distanță între grupele hidroxil) valorile sunt de 36°C, respectiv -25°C, deci o diferență de 61°C [152].

Succesul extraordinar obținut de J.R.Whinfield și J.T.Dickson [160] prin sinteza polietilentereftalatului a deschis drumul cercetărilor privitoare la influența constituției chimice asupra proprietăților fizice într-o serie nouă de poliesteri liniari, care conțin în macromoleculă cicluri aromatice. Pentru comparație poliesterii alifatici care au elementul fundamental aproximativ egal ca lungime cu elementul fundamental din poliesterii aromatici, poli(etilenadipat) și poli(etilentereftalat) au temperaturile de topire 47°C și respectiv 256°C [161].

Nucleele aromatice pot fi introduse în lanțul poliesterului nu numai prin acid, dar și prin componenta diolică. Ca și în cazul schimbării acidului alifatic cu unul aromatic și la schimbarea diolului alifatic cu fenoli bifuncționali are loc o creștere bruscă a temperaturilor de topire în comparație cu poliesterul alifatic corespondent. Valorile pentru punctele de topire ale polimalonatului de 1,6-hexandiol sunt de -48°C [161] în timp ce pentru polimalonat de hidrochinonă ajung la 230°C [162].

Utilizând un diol alifatic-aromatic de tipul p-xililenglicolului se obțin poliesteri cu puncte de topire mai înalte decât corespondenții alifatici. Pentru comparație poliesterul obținut din acid oxalic cu 1,6-hexametilenglicol are punctul de topire 66°C [140], în timp ce utilizând același acid cu p-xililenglicol punctul de topire ajunge la 210-214°C [152].

În tabelul 7.10 sunt prezentate valorile pentru punctele de picurare a poliester-eterilor sintetizați.

Tabelul 7.10. Punctele de picurare și indicii de refracție pentru poliesterii sintetizați

Poli-esterul	Acid dicarboxilic	Raport D 22 : acid	M _n	Punct picurare [°C]	n _D ⁵⁰
1	Ac.malonic	1,5 : 1	820	50,0	1,5598
2		1,25: 1	1072	60,5	1,5593
3	Ac.succinic	1,5 : 1	1721	100,5	1,5591
4		1,25: 1	2155	104,0	1,5586
5	Ac.adipic	1,5 : 1	1886	105,5	1,5584
6		1,25: 1	2742	109,5	1,5577
7		1,20: 1	2222	108,0	1,5580
8	Ac.pimelic	1,5 : 1	1459	101,0	1,5563
9		1,25: 1	2119	104,5	1,5540
10	Ac.suberic	1,5 : 1	1681	109,5	1,5530
11		1,25: 1	2355	113,0	1,5512
12	Ac.sebacic	1,5 : 1	1946	112,5	1,5485
13		1,25: 1	2288	114,5	1,5451

Se observă din tabelul 7.10 că punctele de picurare sunt relativ ridicate, ceea ce este în concordanță cu observațiile din literatura de specialitate [148,162] în care se arată că la introducerea în lanțurile poliesterilor liniari de grupe aromatice, temperatura de topire crește semnificativ. Aceste puncte de picurare sunt ridicate deși, după cum rezultă din tabelul 7.10, masele molare sunt scăzute, corespunzătoare unui grad de polimerizare cuprins între 5 și 9. În conformitate cu concluziile lui Boenig [152] pentru poliesterii sintetizați se poate observa că :

- măbind numărul de grupe metilen din acidul dicarboxilic de la un număr par la un număr impar punctele de picurare scad pentru aceleași condiții de sinteză (poliesterul 5 în comparație cu poliesterul 8 și poliesterul 6 comparativ cu poliesterul 9);

- adiția unei grupări metilen la acidul dicarboxilic la o catenă cu număr

impar duce la creșterea punctului de picurare pentru poliesterii sintetizați în aceleași condiții (comparație poliesterul 8 cu 10 și 9 cu 11):

- în seria poliesterilor cu număr par de grupări metilen în acidul dicarboxilic, creșterea punctului de picurare devine tot mai puțin accentuată cu creșterea numărului de grupări metilen (de exemplu, între poliesterii 3, 5, 10 și 12 creșterea punctului de picurare este de 5°C apoi 4°C și 3°, sau între poliesterii 4, 6, 11 și 13 creșterea este de 5,5°C apoi 4,5°C și 1,5°C).

Punctele de picurare cresc semnificativ cu creșterea maselor molare, ceea ce este de asemenea în conformitate cu literatura de specialitate [144-146].

7.1.4. Studiul variației indicelui de refracție pentru poliesterii sintetizați

Refracția luminii în polimeri interesează atât pentru unele aplicații practice cât și pentru scopuri analitice și de caracterizare [163]. În general, trebuie avut în vedere că pentru fiecare polimer, indicele de refracție reprezintă o proprietate medie [164,165]. Orientarea, conformația, precum și modificările de fază, toate contribuie la modificări ale indicelui de refracție al unui polimer cu o structură chimică dată. Astfel, în general, indicele de refracție nu este egal după toate direcțiile moleculei [166]. În consecință, indicele de refracție măsurat este o valoare medie a refracțiilor diferitelor legături chimice care fac parte din moleculă.

Variația indicelui de refracție este prezentată în tabelul 7.10 și figura 7.10. Se observă că pentru poliesterii sintetizați în aceleași condiții, indicele de refracție scade cu creșterea numărului de grupe metilen din restul acidului dicarboxilic, aceeași variație fiind valabilă și la creșterea maselor molare.

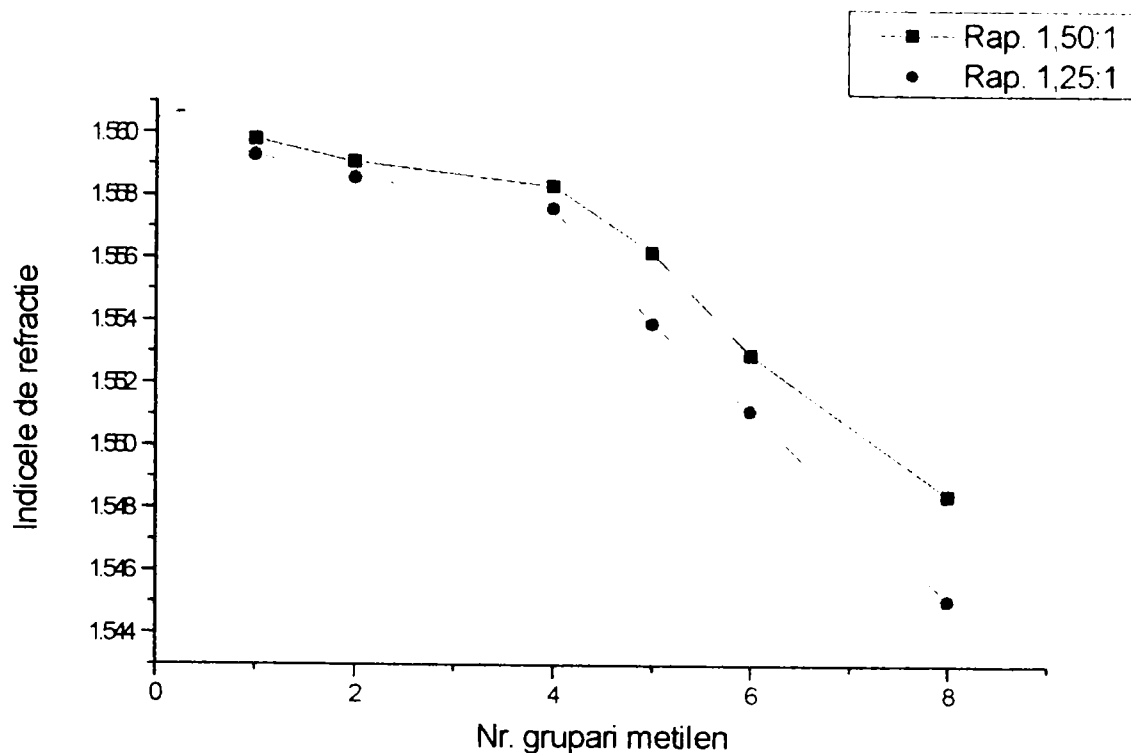


Figura 7.10. Variația indicelui de refracție n_D^{50} , în funcție de numărul grupelor metilen din acidul dicarboxilic, pentru poliesterii sintetizați

7.1.5. Concluzii la caracterizarea α,ω -dihidroxipoliesterilor

1. Pentru masele molare medii numerice determinate prin dozarea grupelor terminale se observă o bună concordanță între valorile stabilite teoretic și cele experimentale.
2. Valorile maselor molare au fost confirmate prin determinările de cromatografie pe gel permeabil.
3. Urmărind distribuția maselor molare se observă că ea este în concordanță cu literatura de specialitate pentru astfel de procese.
4. Determinările de parametru de solubilitate au arătat că acesta scade odată cu creșterea numărului de grupări metilen din restul acidului dicarboxilic.
5. După cum este cunoscut, cifra de viscozitate limită nu este influențată de temperatură pentru solvenții buni. Pentru soluțiile în ciclohexanonă s-a constatat că cifra de viscozitate limită nu este influențată de temperatură, deci ciclohexanona

este un solvent bun pentru α,ω -dihidroxipoliesteri: aceasta confirmă rezultatele obținute pentru parametrul de solubilitate [poliesterii au parametrul de solubilitate de $9,94 \div 10,52 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ iar ciclohexanona $9,9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$].

6. Cu creșterea numărului de grupări metilenice din acidul dicarboxilic , utilizat la sinteza poliesterilor, cifra de viscozitate limită scade, ceea ce aduce în mod implicit o creștere a densității sferelor echivalente.

7. În coformitate cu literatura de specialitate, la creșterea masei molare, pentru poliesterii obținuți din același acid dicarboxilic, cifra de viscozitate limită crește, iar densitatea sferelor echivalente ghemului scade; trebuie precizat însă că influența asupra celor doi parametri a numărului de grupări metilen, din restul acidului dicarboxilic, este mai puternică decât a maselor molare.

8. Punctele de picurare sunt relativ ridicate, aceasta datorându-se grupelor aromatice din catena poliesterilor.

9. Mărind numărul de grupări metilen din acidul dicarboxilic de la un număr par la unul impar, punctele de picurare scad pentru aceleași condiții de sinteză.

10. Adiția unei grupări metilen la catena acidului dicarboxilic cu un număr impar de atomi de carbon, duce la creșterea punctului de picurare pentru poliesterii sintetizați în aceleași condiții.

11. În seria poliesterilor cu număr par de grupări metilen în acidul dicarboxilic, creșterea punctului de picurare devine tot mai puțin accentuată odată cu creșterea numărului de grupări metilen.

12. Punctele de picurare cresc semnificativ cu creșterea maselor molare.

13. Pentru poliesterii sintetizați în aceleași condiții, indicele de refracție scade cu creșterea numărului de grupe metilen din restul acidului dicarboxilic.

7.2. Studiul ^1H -RMN al oligomerilor sintetizați

Dintre metodele fizice implicate în analiza structurală organică și în studiul reactivității compușilor organici, fără îndoială Rezonanța Magnetică Nucleară ocupă o poziție cu totul privilegiată în topul acestor metode [167]. Începând cu studiul chimiei organice la nivel elementar și sfârșind cu cele mai sofisticate cercetări în acest domeniu, extins actualmente și la studiul biomedical al țesuturilor organismelor vii, rezonanța magnetică a devenit în scurt timp metoda experimentală fără de care cercetarea în domeniul chimiei organice (și nu numai) nu mai poate fi concepută [168]. În chimia analitică instrumentală modernă a polimerilor cele mai importante metode de analiză cantitativă a microstructurii au devenit cele de ^{13}C - și ^1H -RMN. Ca o regulă, spectrele de proton au o rezoluție mai slabă decât spectrele ^{13}C -RMN, deoarece în ^1H -RMN domeniul pentru deplasările chimice este de numai 0-10 ppm în timp ce în cazul ^{13}C -RMN acesta este 0-250 ppm (referitor la TMS). Din acest motiv rezoluția este mult mai bună în ^{13}C -RMN unde structurile parțiale ale lanțului polimeric sunt mai bine rezolvate în spectru față de ^1H -RMN. Un alt avantaj este că, informațiile despre structură se obțin direct de pe lanțul atomilor de carbon și interacțiunile intermoleculare sunt numai de influență redusă. Totuși avantajul ^1H -RMN constă în sensibilitatea mai mare de $(5-6) \times 10^3$ față de rezonanța atomului de carbon. Din acest motiv, pentru cercetările de constituție este metoda cea mai potrivită. De altfel, în majoritatea cazurilor pentru analizele de structură s-a impus o combinație a celor două metode [169].

Pentru oligomerii sintetizați spectrul ^1H -RMN au fost realizate cu un spectrometru JEOL C-60 MHz, în soluții de CDCl_3 , filtrate, la temperatura camerei.

Pentru început s-au realizat spectrele RMN pentru poliester-eterii dianolului 2,2 cu acizii dicarboxilici alifatici $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$. În schema 7.8 este prezentată formula generală estimată pentru α,ω -dihidroxipoliesterilor și sunt identificați protonii neechivalenți, adică cei care au ambiențe magnetice diferite.

Dintre spectrele celor 13 poliesteri au fost selectate șapte (pentru poliesterii 1, 4, 5, 9, 10, 11 și 13) care sunt prezentate în figurile 7.11 ÷ 7.17.

Din cele 13 spectre RMN au fost identificate următoarele deplasări chimice δ (ppm, față de TMS ca standard intern):

$\delta = 1,57$: singlet, pentru protonii H_E

$\delta = 2,02$: singlet, pentru protonii H_G (pentru $x=1$ acid malonic) sau

$\delta = 2,25$: triplet, pentru protonii H_G (pentru $x>1$)

$\delta = 3,2 \div 3,7$ (la valori diferite pentru fiecare spectru în parte)

singlet (uncori larg) pentru protonii H_M

$\delta = 3,8 \div 4,0$, multiplet, pentru protonii H_A și H_B

$\delta = 4,20 \div 4,30$, multiplet, pentru protonii H_F

$\delta = 6,60$, dublet, pentru protonii aromatici H_C

$\delta = 6,95$, dublet, pentru protonii aromatici H_D .

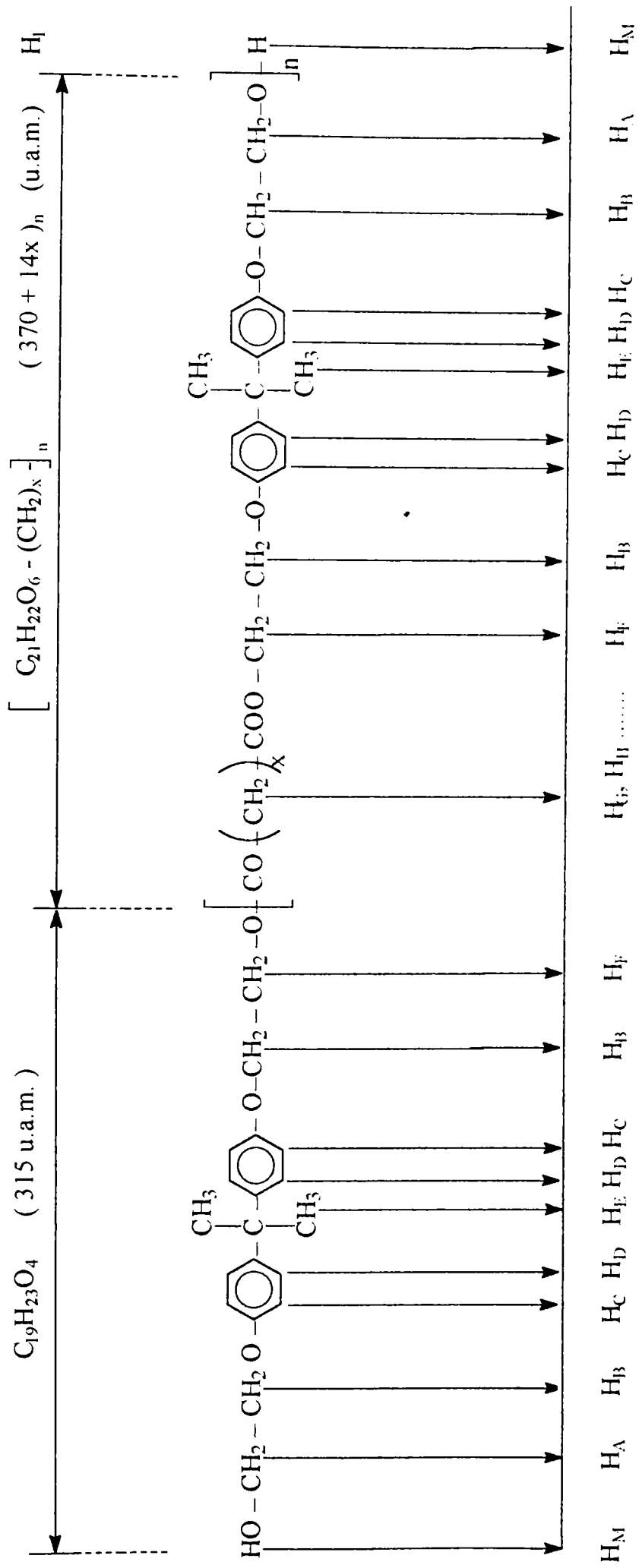
Toate spectrele pentru probele 1-13 conțin aceste semnale la care se adaugă (vezi figurile 7.14-7.17) semnalul de la 1,23 ppm : caracteristici grupelor $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ din restul acidului dicarboxilic saturat cu peste 6 atomi de carbon (deci poliesterii acidului pimelic, suberic și sebacic).

Din spectre au fost determinate și constantele de cuplaj de ordinul I prin măsurare directă. Valorile obținute sunt în concordanță cu datele de literatură [167], respectiv :

$${}^3J_{\text{alifatic}} \cong 7 \text{ Hz}$$

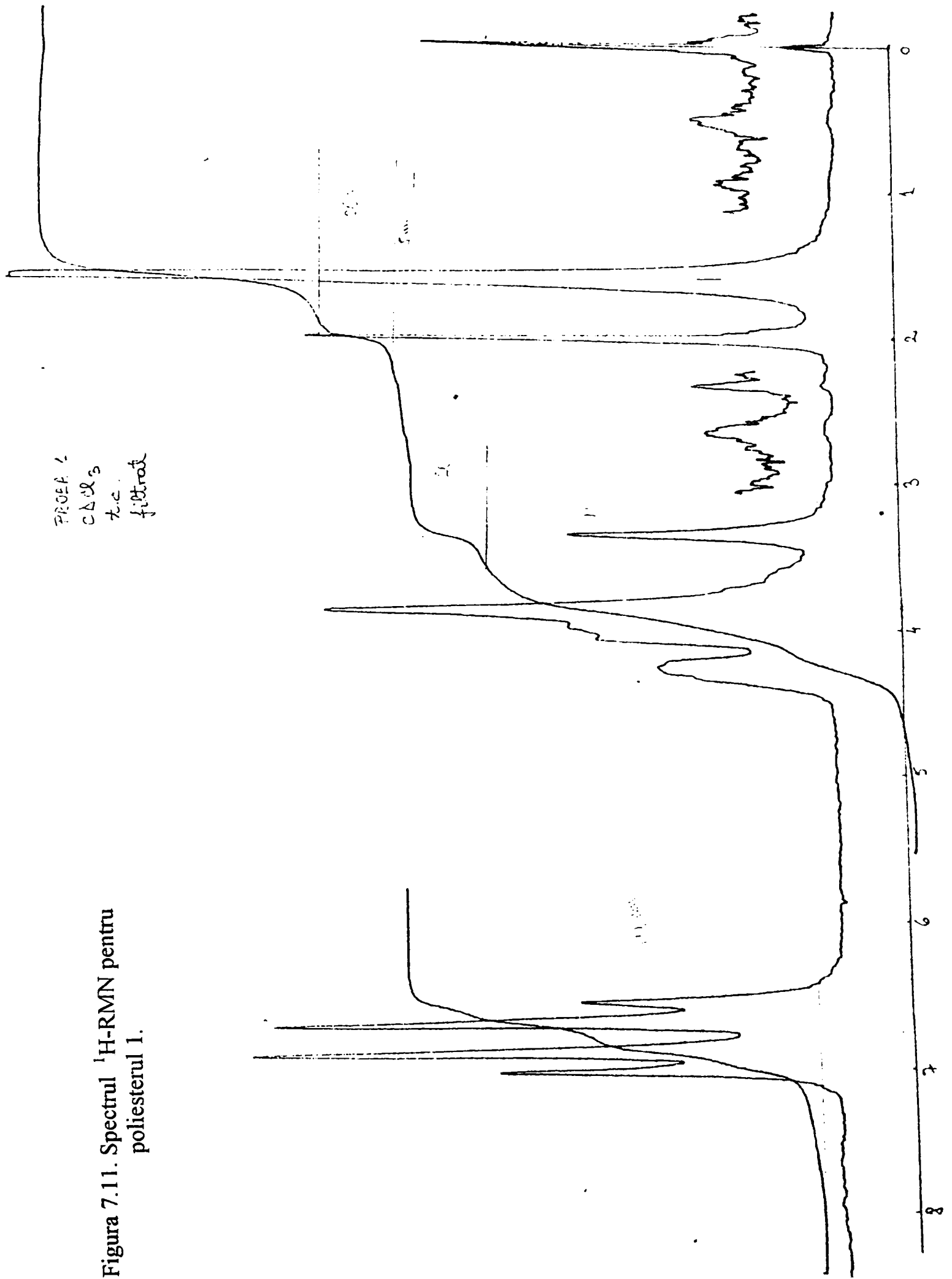
$${}^3J_{\text{aromatic}} \cong 8,0 \div 8,5 \text{ Hz}$$

În spectrele ${}^1\text{H}$ -RMN apar semnale specifice pentru protonii din unitatea structurală care se repetă (mer), dar și semnale specifice din grupele terminale. Ținând cont de această observație, precum și de formula generală (prezentată în schema 7.8), este posibilă o determinare aproximativă a gradului de polimerizare (policondensare) n . Pentru această determinare trebuie luate în considerare următoarele:



Schema 7.8.

Figura 7.11. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ pentru poliesterul 1.



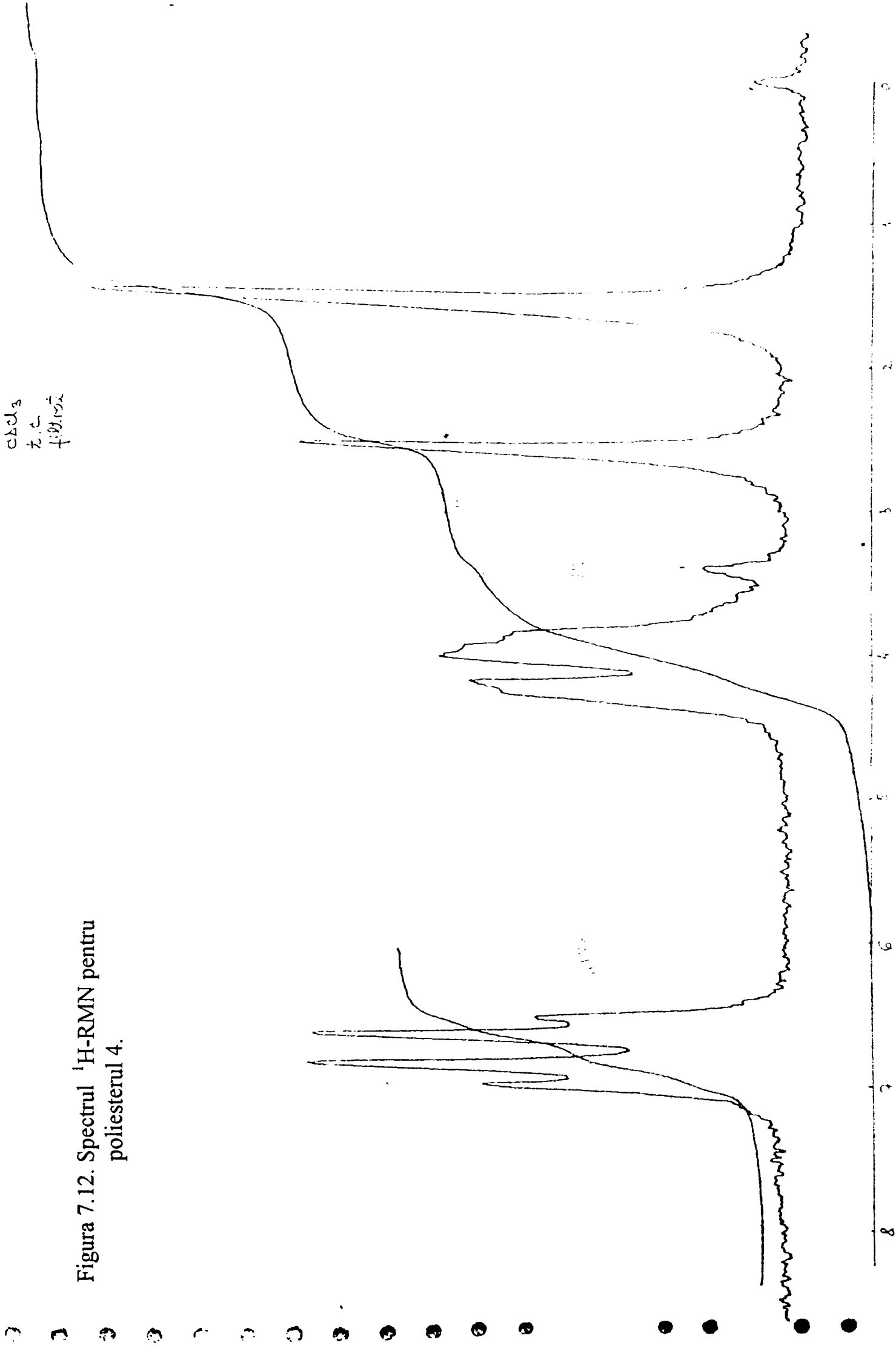


Figura 7.12. Spectrul 1H -RMN pentru poliesterul 4.

PROBA 5
C₁₂H₂₂O₄
Et₂O
K₂SO₄

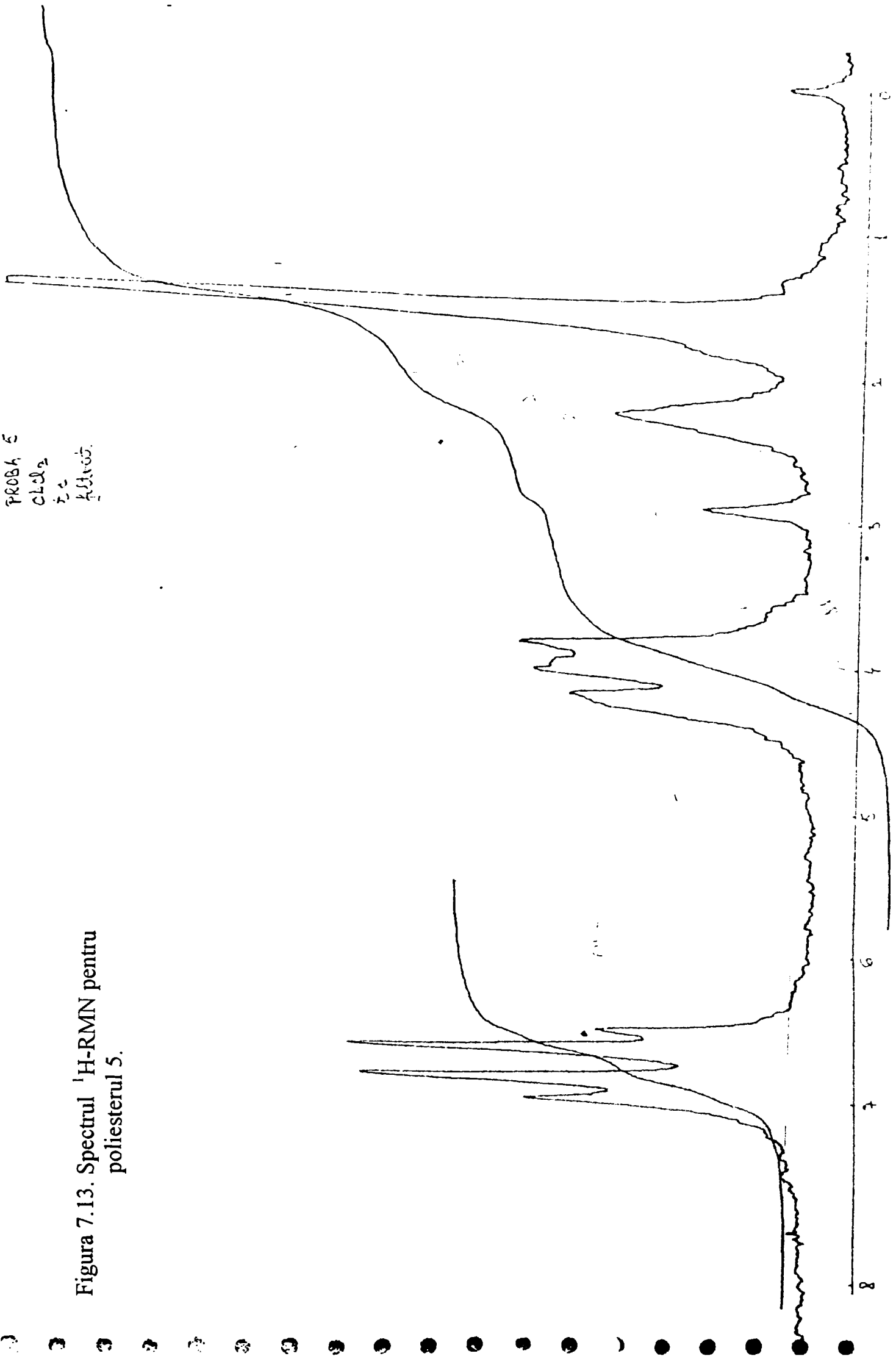
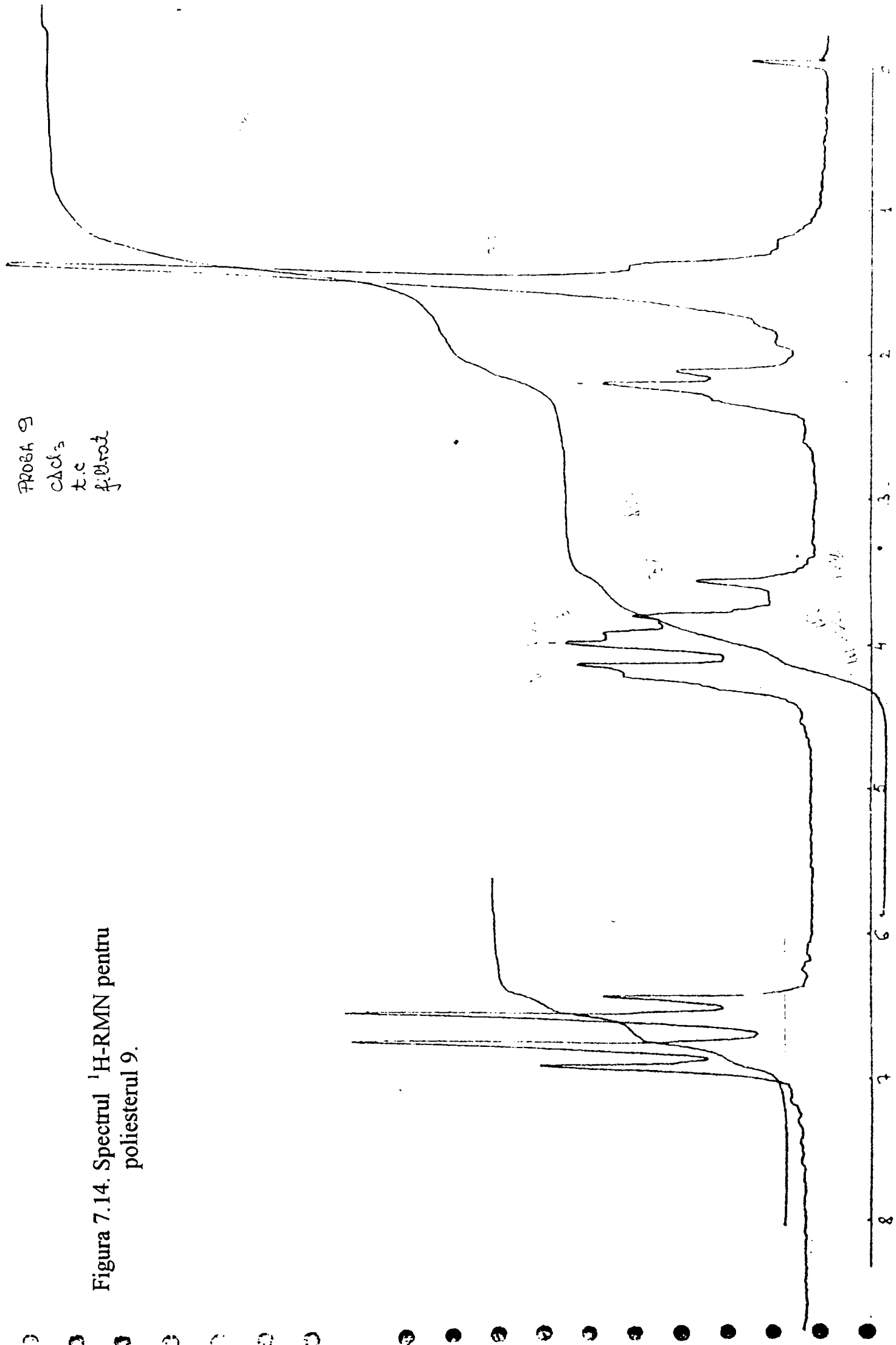


Figura 7.13. Spectrul ¹H-RMN pentru poliesterul 5.

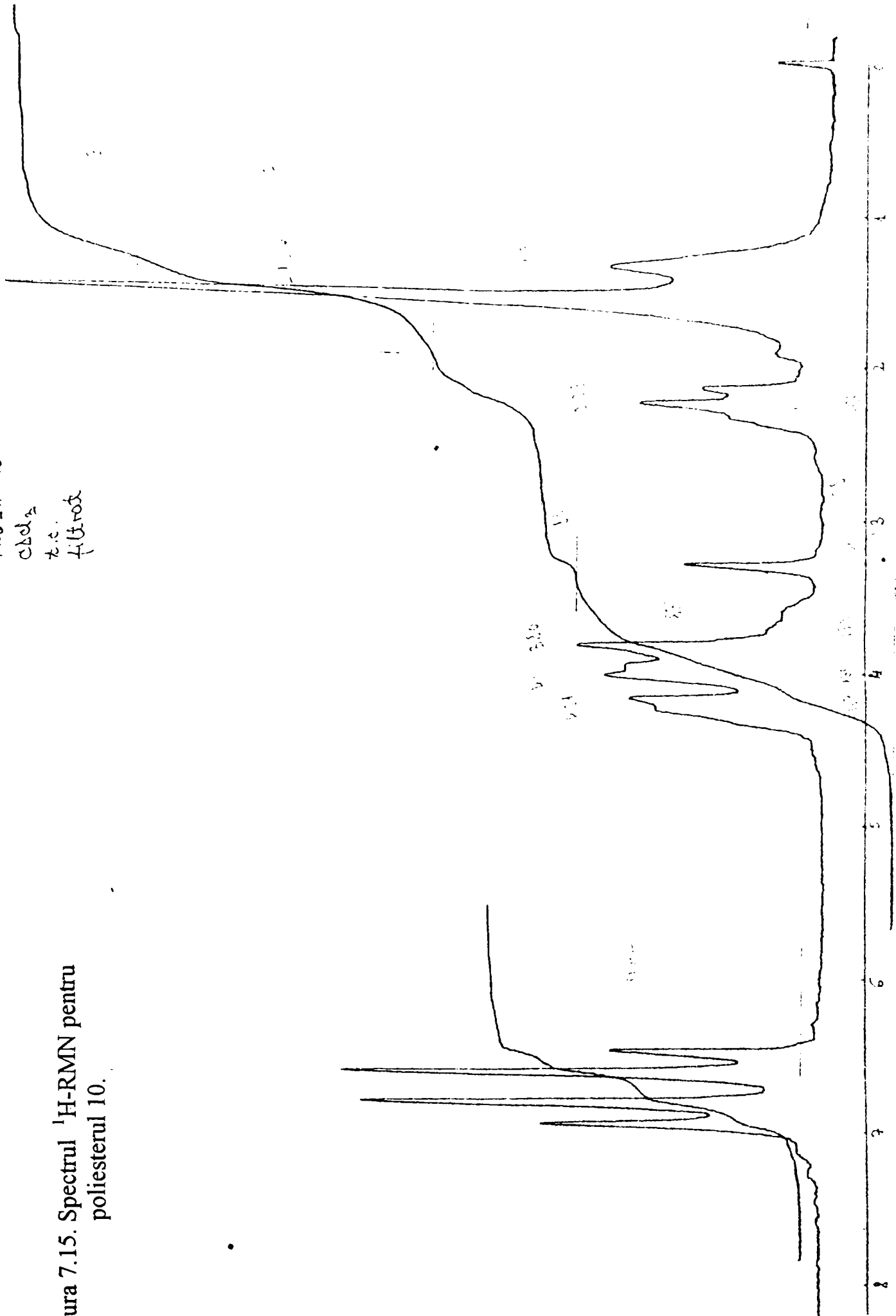
PROBA 9
CaCl₂
t.c
filtrat

Figura 7.14. Spectrul ¹H-RMN pentru polimerul 9.



FRDA 10
C6d₂
t.c.
f. (t) r. o. s.

Figura 7.15. Spectrul ¹H-RMN pentru poliesterul 10.



PROBA 11
CHCl₃
T.C.
4.6.10.02

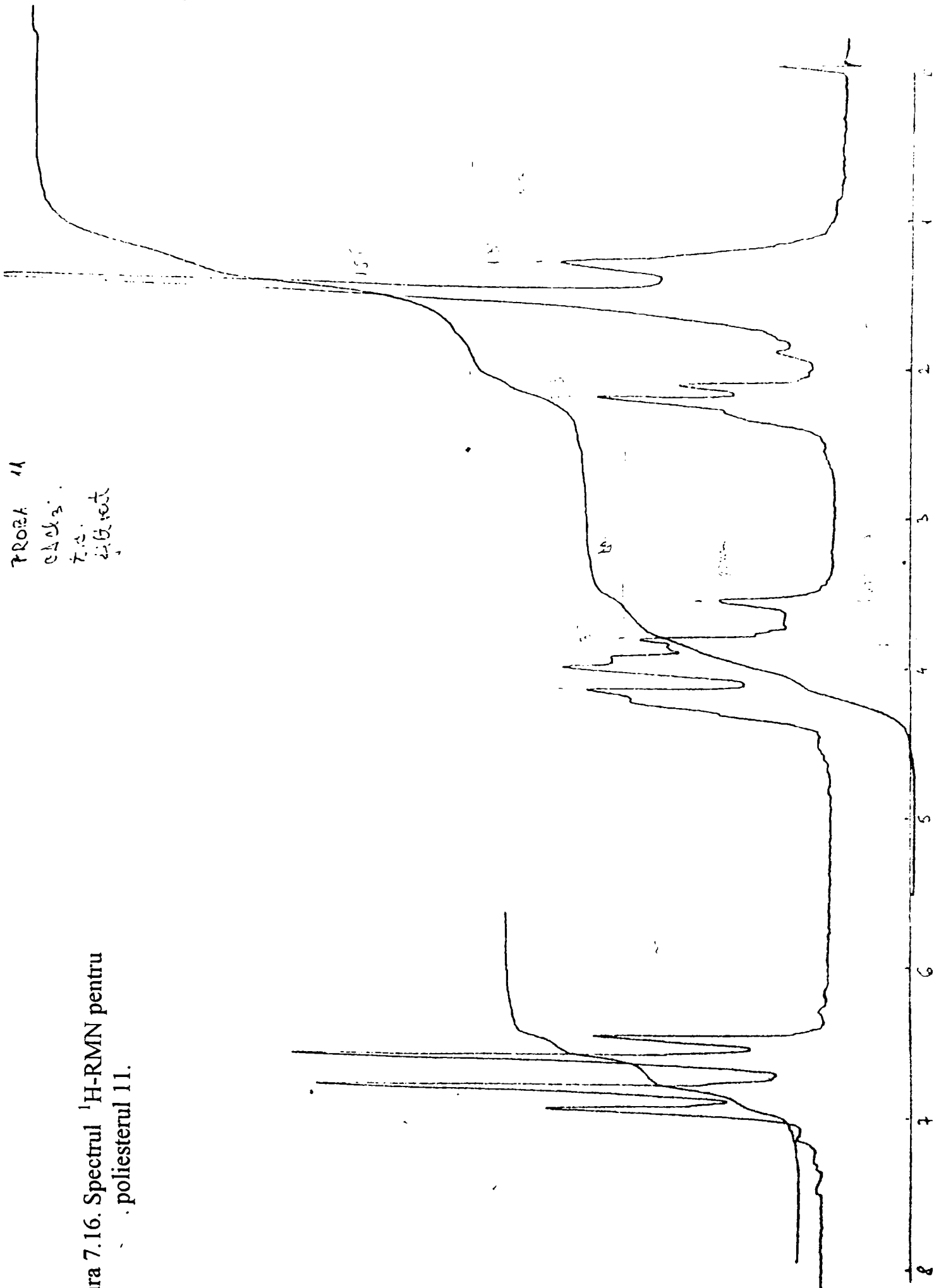
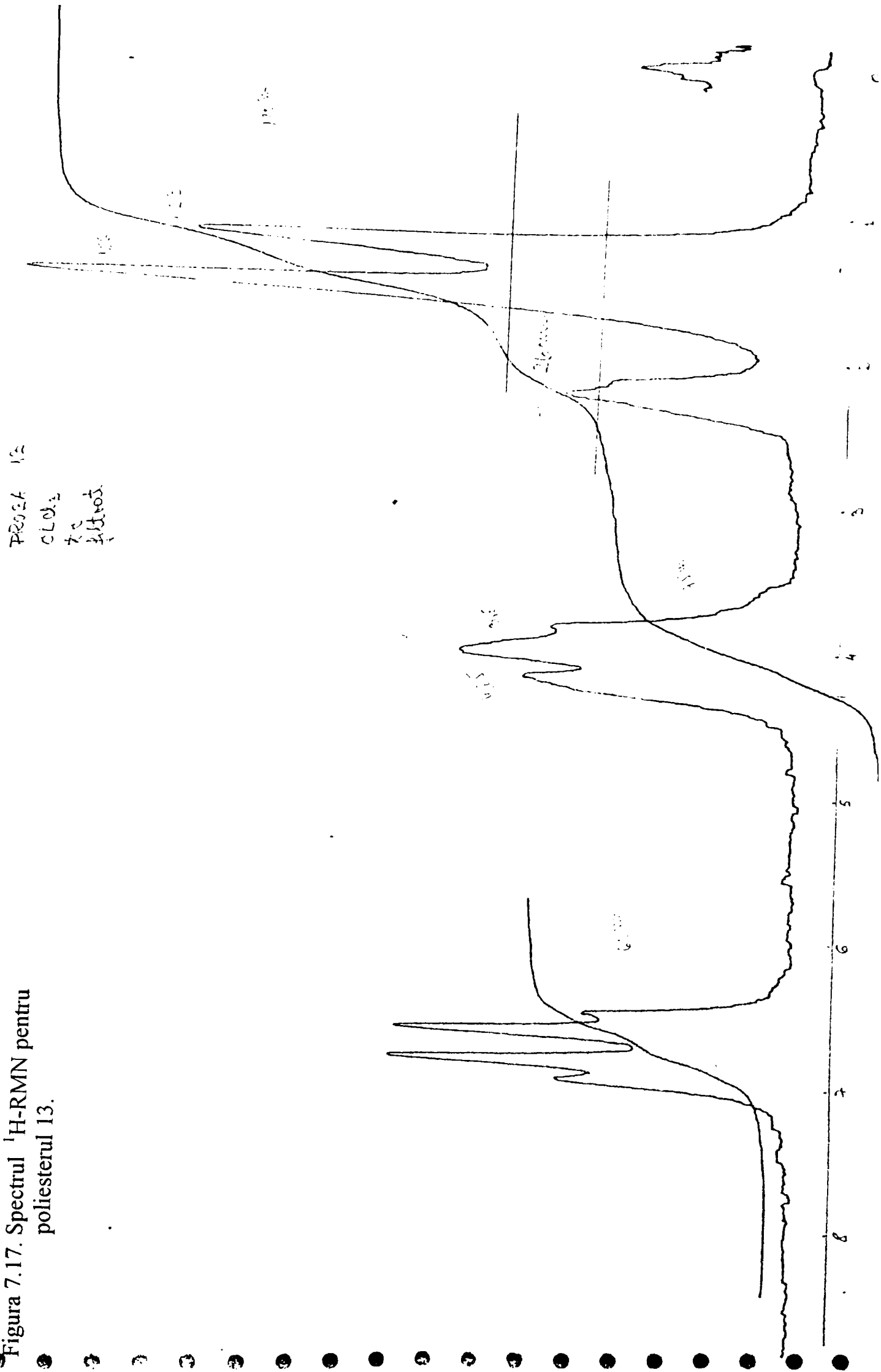


Figura 7.16. Spectrul ¹H-RMN pentru
poliesterul 11.

Figura 7.17. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ pentru poliesterul 13.



- integrala semnalului de la $\delta = 2.00 \div 2.25$ ppm caracteristică (în funcție de natura acidului dicarboxilic) grupei (grupelor) $-\text{CH}_2\text{-CO}-$ din restul acidului dicarboxilic și care apare numai pentru fragmentul care se repetă în poliesteri (unitatea cu formula generală $[\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6 + (\text{CH}_2)_x]_n$ și cu masa molară $(370 + 14x)_n$ -integrala semnalelor protonilor aromatici $\delta=6.60$ ppm și $\delta = 6.95$ ppm care reprezintă cei 8 protoni aromatici din fiecare rest de dianol. Aceste semnale apar atât în fragmentul care se repetă cât și în unitatea marginală cu formula generală $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4$ și masa molară 315 u.a.m.

Prin scăderea din integrala totală a semnalelor protonilor aromatici a valorii care reprezintă integrala calculată pentru protonii aromatici din unitatea care se repetă, care reprezintă dublul integralei protonilor grupelor $-\text{CH}_2\text{-CO}-$, se obține integrala care corespunde protonilor aromatici din fragmentul marginal și care reprezintă 8 atomi de H pentru fiecare macromoleculă. Împărțind valoarea astfel obținută la 4 se obține integrala corespunzătoare pentru o grupă CH_2 din spectrul global al poliesterului. Ținând cont că pentru unitatea care se repetă se poate măsura direct integrala semnalului grupelor $-\text{CH}_2\text{-CO}-$ se poate calcula valoarea n a gradului de policondensare precum și masa molară medie numerică.

Pentru exemplificare vor fi prezentate calculele de grad de policondensare n și masă molară medie numerică din spectrele $^1\text{H-RMN}$ pentru probele 1 și respectiv 13.

Din spectrul $^1\text{H-RMN}$ al poliesterului obținut din dianol 2.2 și acid malonic (proba 1) au fost identificate următoarele semnale, la care s-au măsurat și integralele:

- pentru semnalul $\delta=2.02$ ppm (singlet) integrala este 20 mm , ceea ce corespunde la o grupă $\text{CH}_2\text{-CO}$ din unitatea care se repetă,
- semnalele protonilor aromatici de la $\delta=6.60$ ppm și $\delta=6.95$ ppm, au o integrală totală de 111 mm .

Dacă se face diferența $111 - 4 \times 20$ (valoarea care trebuie să corespundă protonilor din unitatea repetitivă) se obține 31 mm pentru 8 protoni aromatici din partea marginală. Pentru 2H vor corespunde $31 \times 2/8 = 7.75\text{ mm}$. Valoarea gradului de policondensare se obține $7.75 \times n = 20$, deci $n=2.60$, iar masa molară

medie numerică corespunzătoare este $315 + (370 - 14 \cdot 1) \cdot 2,60 + 1 = 1314 \text{ u.a.m.}$

În mod similar din spectrul $^1\text{H-RMN}$ al poliesterului obținut din dianol 2.2 cu acidul șebacic (proba 13) au fost identificate următoarele semnale, la care s-au măsurat și integralele:

- pentru semnalul de la $\delta=2,25$ ppm (multiplet) integrala este de 26 mm ceea ce corespunde la 2 grupe $\text{CH}_2\text{-CO}$ din unitatea care se repetă; se poate calcula deci integrala pentru o grupă $\text{CH}_2\text{-CO}$ din unitatea repetitivă $26:2=13 \text{ mm}$.
- semnalele protonilor aromatici de la $\delta=6,60$ ppm și $\delta=6,95$ ppm au o integrală totală de 65 mm .

Dacă se face diferența $65-2 \times 26$ (valoare care trebuie să corespundă protonilor aromatici din unitatea care se repetă) se obține 13 mm pentru 8H aromatici din grupele terminale. Pentru 2H vor corespunde $13 \times 2 \cdot 8 = 3,25 \text{ mm}$. Valoarea gradului de policondensare n se obține $3,25n=13$, deci $n=4$, iar masa molară medie numerică corespunzătoare este $315 + (370 - 14 \cdot 8) \cdot 4 + 1 = 2244 \text{ u.a.m.}$

Analiza spectrelor $^1\text{H-RMN}$ pentru poliesterii 1÷13, efectuată prin metoda prezentată anterior, permite calculul gradului de policondensare și a maselor molare medii numerice. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.11.

Tabelul 7.11. Gradul de polimerizare și masa molară medie numerică, determinate din spectrele $^1\text{H-RMN}$, pentru poliesterii sintetizați

Nr. probă	x din $(\text{CH}_2)_x$	Integralele [mm]			n	M_n
		$(\text{CH}_2\text{-CO})_2$	CH_{arom}	pt. 1 gr CH_2		
1	1	20	111	7,75	2,60	1314
2	1	22	106	4,50	4,90	2198
3	2	28	94	9,50	1,50	913
4	2	43	101	3,75	5,73	2597
5	4	30	91	7,75	1,94	1142
6	4	38	83	1,75	10,80	4917
7	4	37	87	3,25	5,70	2744
8	5	29	85	6,75	2,15	1262
9	5	33	80	3,50	4,71	2388
10	6	30	81	5,25	2,86	1614
11	6	33	78	3,00	5,50	2813
12	8	27	72	4,50	3,00	1762
13	8	26	65	3,25	4,00	2244

Din rezultatele obținute în tabelul 7.11 apare confirmarea directă a procesului de policondensare, prin faptul că gradul de policondensare n este cuprins între 1,50 și 10,80. Metoda de determinare a maselor molare fiind diferită de cele anterioare (dozarea grupelor terminale și cromatografie pe gel permeabil) rezultatele nu pot fi comparate. Totuși comparând rezultatele obținute pentru masele molare medii numerice din tabelele 7.1, 7.2 și 7.11 diferențele se încadrează în limitele erorilor experimentale. De exemplu, pentru proba 10, masele molare medii numerice au următoarele valori : 1483 u.a.m prin dozarea grupelor terminale, 1681 u.a.m prin cromatografie pe gel permeabil și 1614 u.a.m prin $^1\text{H-RMN}$. Diferențele mai mari apar la acizii inferiori, unde erorile de măsurare a integralelor pentru semnalul corespunzător protonilor din grupa $\text{CH}_2\text{-CO}$ sunt afectate de erori (aceasta deoarece au valori mici).

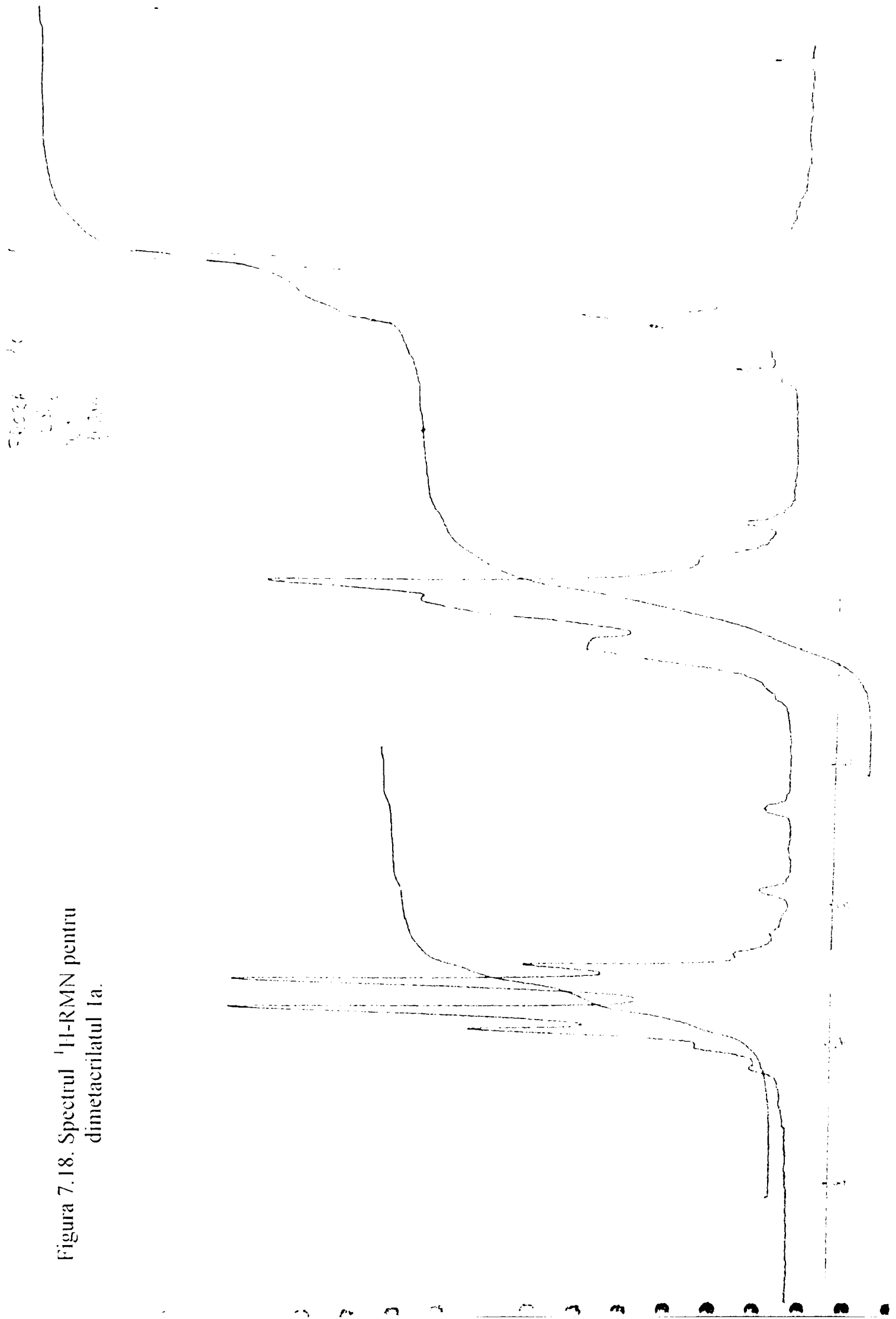
Din tabelul 7.11 se observă și influența raportului molar asupra maselor molare, lucru de altfel confirmat și de rezultatele din tabelele 7.1 și 7.2, inclusiv anomalia apărută în seria acidului adipic (probele 5, 6 și 7).

Spectrele $^1\text{H-RMN}$ pentru probele 1a÷13a confirmă obținerea unor esteri ai acidului metacrilic cu poliesterii inițiali. Astfel, în spectrele pentru probele 1a÷13a pe lângă semnalele prezentate anterior caracteristice poliesterilor dianolului 2.2 cu acizii decarboxilici alifatici mai apar și semnalele corespunzătoare resturilor metacrilice. În schema 7.9 este prezentată formula restului metacrilic precum și identificarea protonilor neechivalenți



În mod similar ca și pentru cazul α,ω -dihidroxipoliesterilor și pentru produsele modificate au fost selectate pentru prezentare spectrele pentru produșii 1a, 4a, 5a, 9a, 10a, 11a și 13a care sunt prezentate în figurile 7.18÷7.24.

Figura 7.18. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ pentru dimetacrilatul Ia.



100%
100%
100%

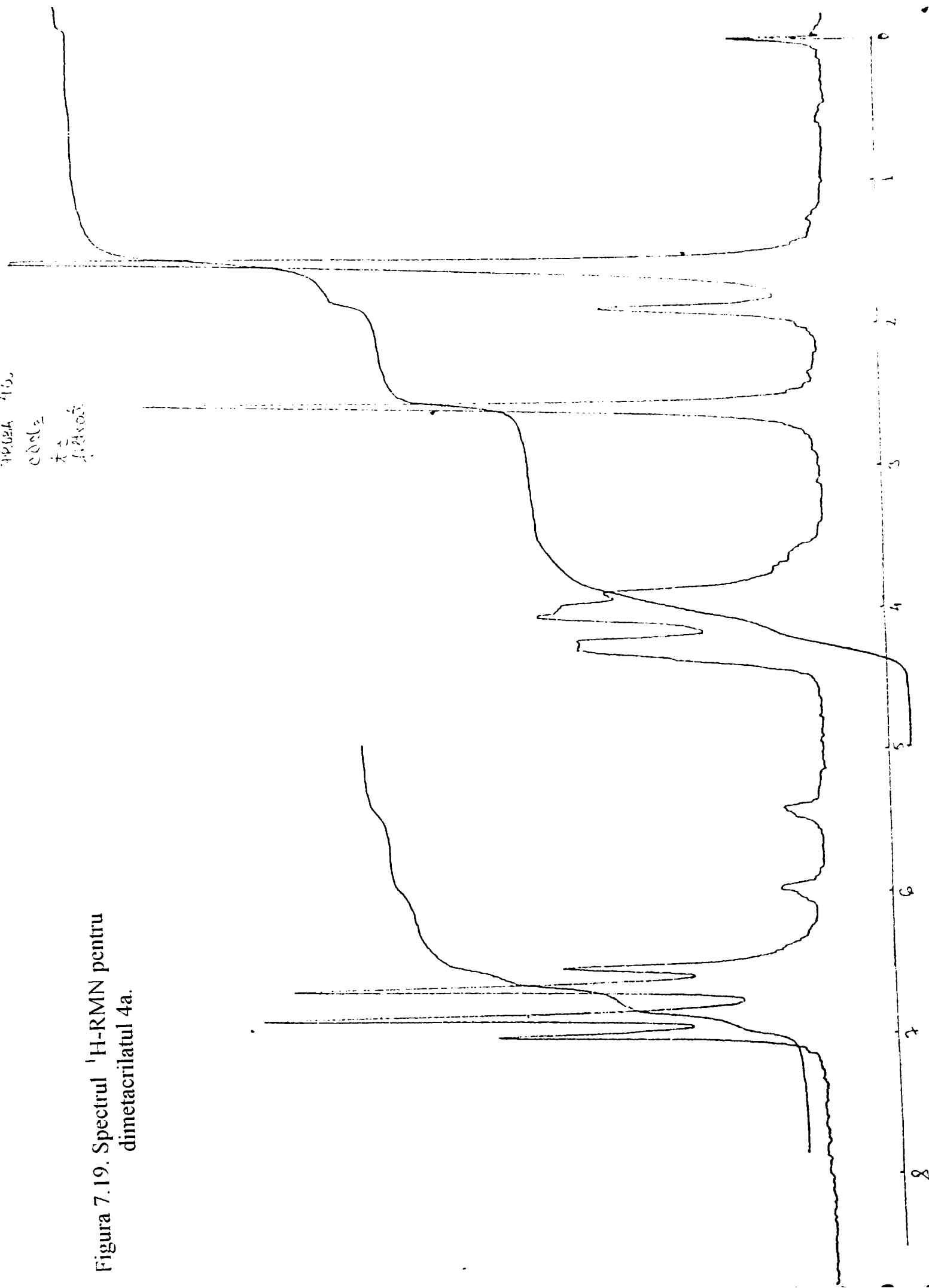


Figura 7.19. Spectrul ¹H-RMN pentru dimetacrilatul 4a.

Figura 7.20. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ pentru dimetacrilatul 5a.

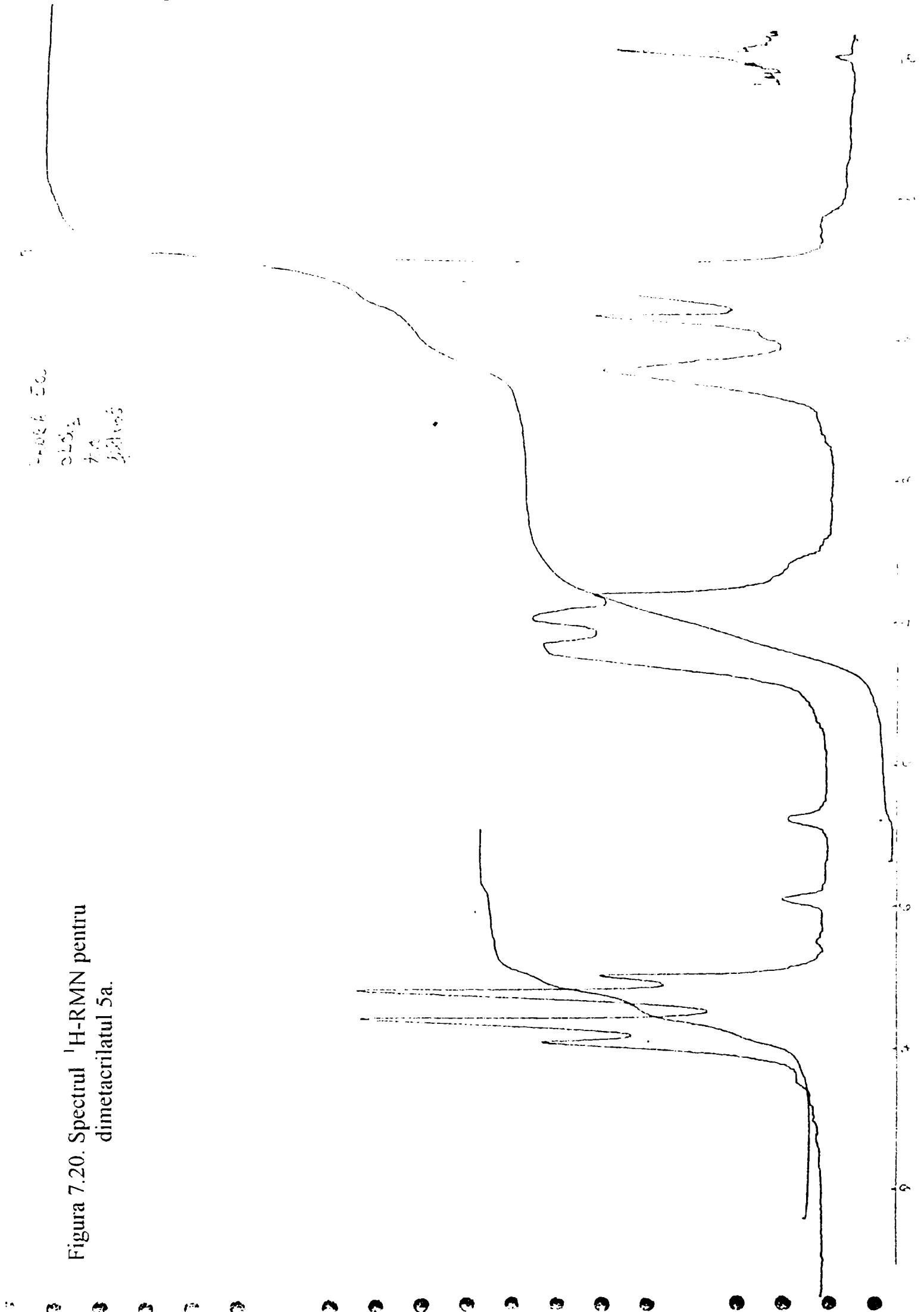
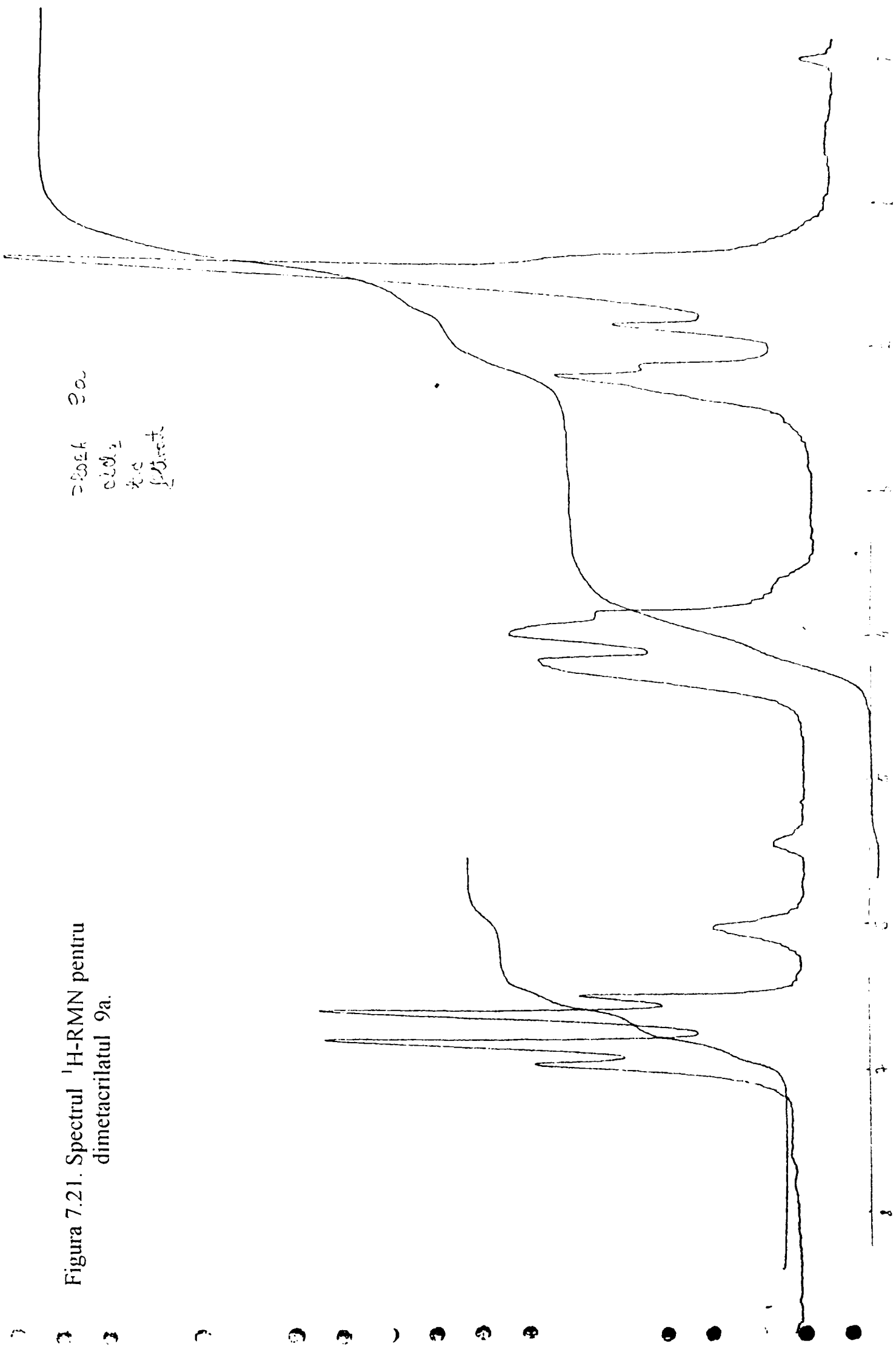


Figura 7.21. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ pentru dimetacrilatul 9a.



DMMA 10a
2403
t.c.
filtered

Figura 7.22. Spectrul ¹H-RMN pentru dimetacrilatul 10a.

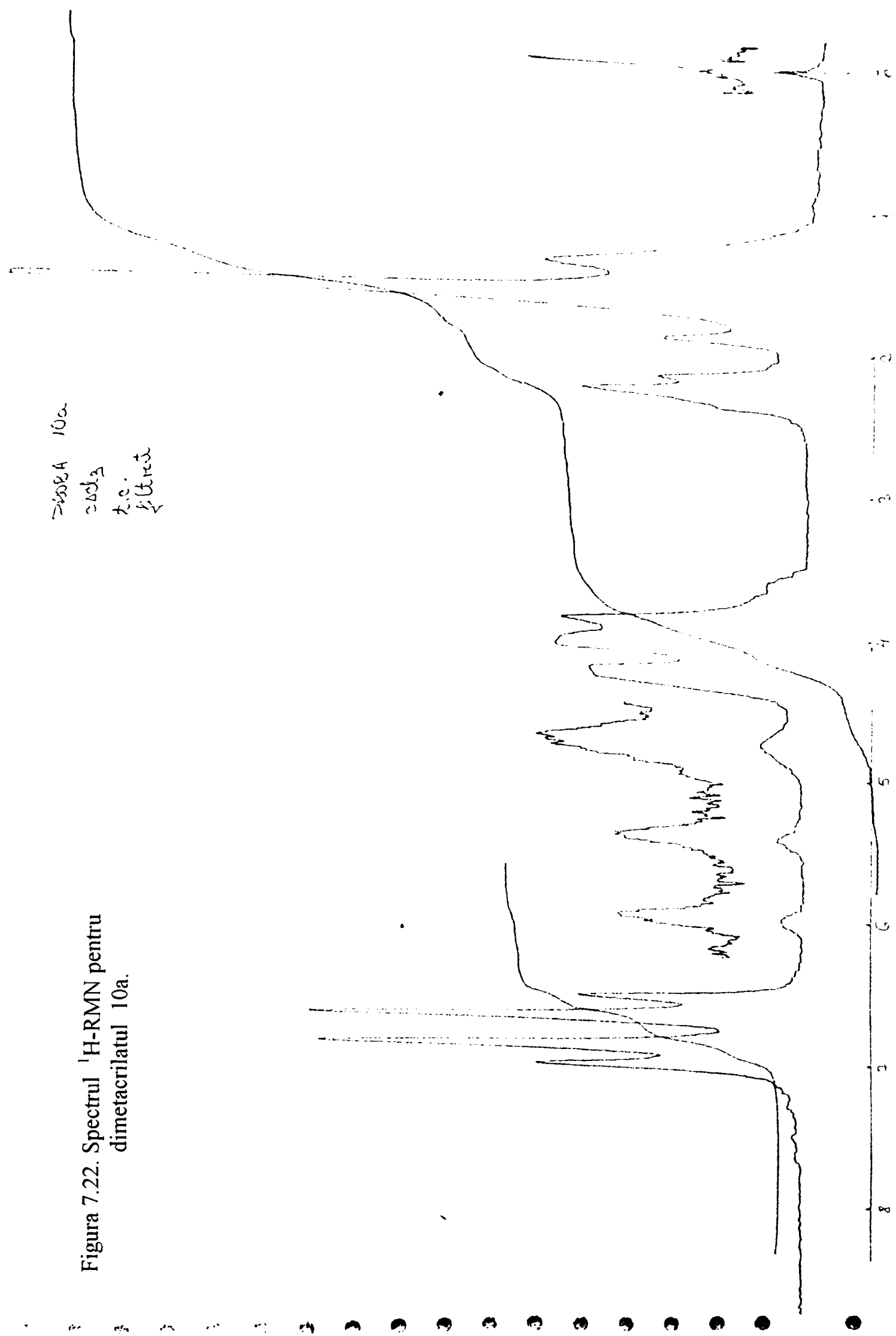
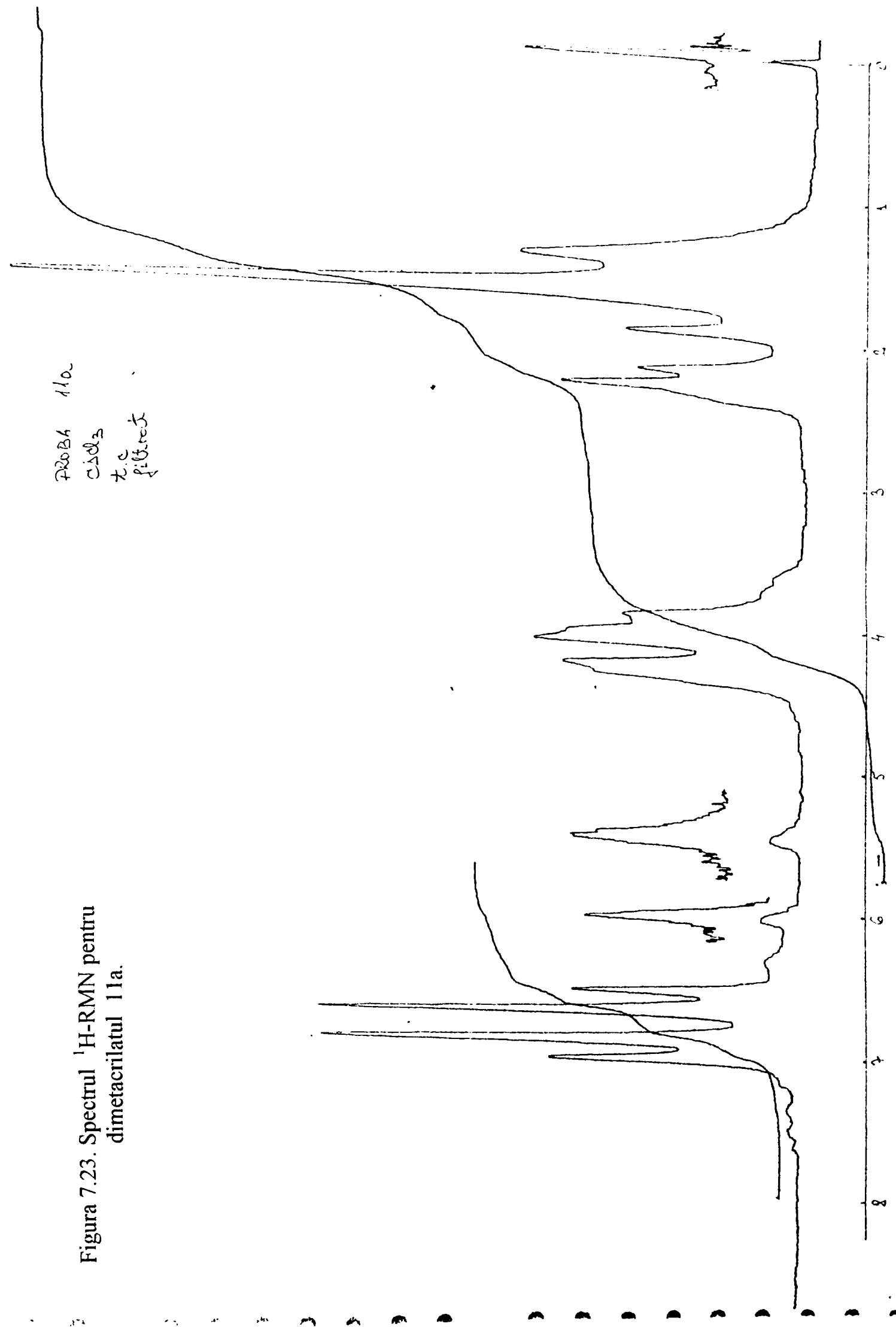
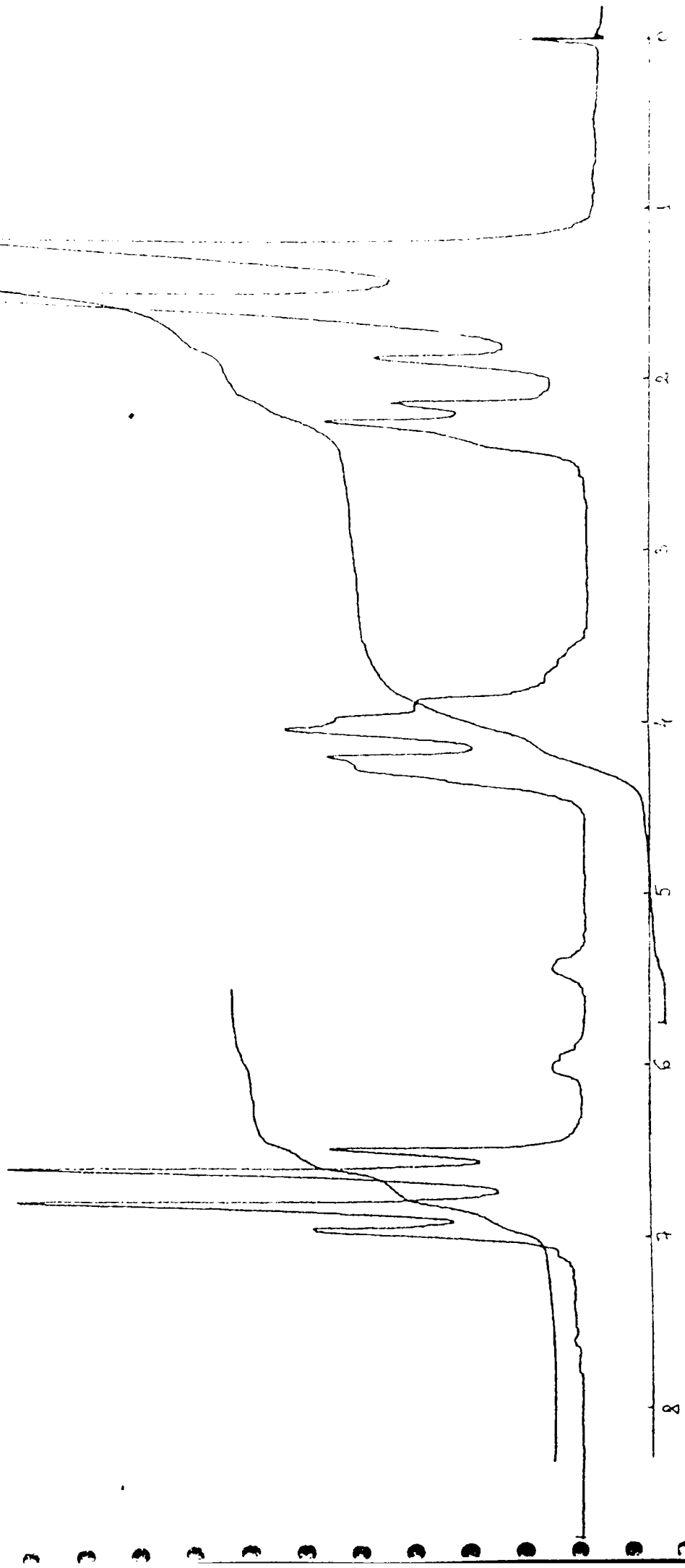


Figura 7.23. Spectrul ¹H-RMN pentru dimetacrilatul 11a.



PROEA 120
02002
7.0
Aldred

Figura 7.24. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ pentru dimetacrilatul 13a.



Din toate cele 13 spectre RMN au fost identificate următoarele deplasări chimice caracteristice restului metacrilic:

$\delta = 5,3$ ppm pentru 1H olefinic : X

$\delta = 5,9$ ppm pentru 1H olefinic : Y

$\delta = 1,8\div 1,9$ pentru 3H din gruparea CH_3 : Z

De remarcat însă faptul că în toate spectrele poate fi identificat și un semnal larg în regiunea 3-4 ppm, specific pentru protonii din grupele OH, aceasta arată că α,ω -dihidroxipoliesterii nu sunt complet diesterificați, alături de dimetacriilați coexistă și monometacriilați, rămânând astfel grupe OH libere.

Însă rezoluția scăzută a spectrelor și erorile mari în măsurarea integralelor nu permit aprecieri cantitative referitoare la compoziția probelor (conținutul în dimetacriilați și monometacriilați). În, general, din aspectul spectrelor, se poate deduce că pentru probele 5a-13a (adică începând de la poliesterii acidului adipic) conținutul în grupe OH libere este relativ mai scăzut, semnalul caracteristic acestora având o intensitate mult mai mică.

Spectrele ^1H -RMN pentru probele 1a-13a confirmă în mod direct obținerea dimetacriilaților, confirmare care nu a fost realizată de nici o altă metodă.

7.2.1. Concluzii la studiul ^1H -RMN al oligomerilor sintetizați

1. Din spectrele ^1H -RMN pentru α,ω -dihidroxipoliesteri au fost identificate deplasările chimice caracteristice, ceea ce a confirmat structura poliesterilor.

2. Deoarece în spectrele ^1H -RMN apar semnale specifice pentru protonii din unitatea structurală care se repetă, dar și semnale specifice grupărilor terminale, utilizând integralele acestor semnale, este posibilă determinarea masei molare : valorile obținute prin acest procedeu sunt în concordanță cu valorile obținute anterior (prin dozarea grupelor terminale și prin cromatografie pe gel permeabil).

3. Din spectrele ^1H -RMN pentru dimetacriilați au fost identificate deplasările chimice caracteristice, ceea ce a confirmat structura dimetacriilaților.

4. Privită ca o concluzie generală, pentru acest subcapitol, spectrele ^1H -RMN au fost cele care au confirmat structura tuturor oligomerilor sintetizați, adică atât a α,ω -dihidroxipoliesterilor, cât și a dimetacriilaților corespunzători acestora.

7.3. Caracterizarea dimetacriilaților obținuți din α,ω -dihidroxipoliesteri

7.3.1. Determinarea maselor molare

Pentru dimetacriilați masele molare au fost determinate pe un cromatograf de gel permeabil, "Evaporative light scattering detector : PL-EMD 950" cuplat la un detector. S-au folosit coloane 2 x PL gel MIXEDC 300x7,5mm, temperatura 40°C, solvent cloroform și viteza de curgere 0,7ml/min. În figurile 7.25 ÷ 7.28 sunt prezentate, ca exemplu, diagramele obținute pentru dimetacriilații 1a, 2a, 9a și 13a.

Rezultatele complete pentru masele molare medii corespunzătoare dimetacriilaților sintetizați sunt prezentate în tabelul 7.12 .

Analizând rezultatele din tabelul 7.12 se constată că sunt valabile aceleași concluzii ca cele stabilite pentru tabelul 7.2 unde au fost caracterizați din punct de vedere al maselor molare α,ω -dihidroxipoliesterii care ulterior au fost utilizați pentru sinteza dimetacriilaților. Suplimentar, comparând rezultatele din cele două tabele (7.2 și 7.12) se constată că pentru sintezele 1a÷7a polidispersia (M_w/M_n) crește față de sintezele corespunzătoare 1÷7, iar pentru sintezele 8a÷13a polidispersia (M_w/M_n) scade față de sintezele corespunzătoare 8÷13. Deci pentru dimetacriilații obținuți din α,ω -dihidroxipoliesteri care au radicalul alifatic mai mic sau egal cu patru grupări metilen între grupările carboxilice, dispersia maselor molare crește față de cea a dihidroxipoliesterului de pornire. La creșterea numărului de grupări metilen (5,6,8) dintre grupările carboxilice ale α,ω -dihidroxipoliesterului, dispersia maselor molare pentru dimetacriilații obținuți scade în comparație cu cel al poliesterilor. Se observă, de asemenea, pentru aceiași

Unknown POG2.001 Acquired 13:04 Mon Nov 24 1997
 1a Operator

Concentration : Detector :
 Injection Volume : Temperature : 40°C
 Solvent : CLOROFORM Flow Rate : 0.7 ml/min
 Column Set : Standards :

Method 88

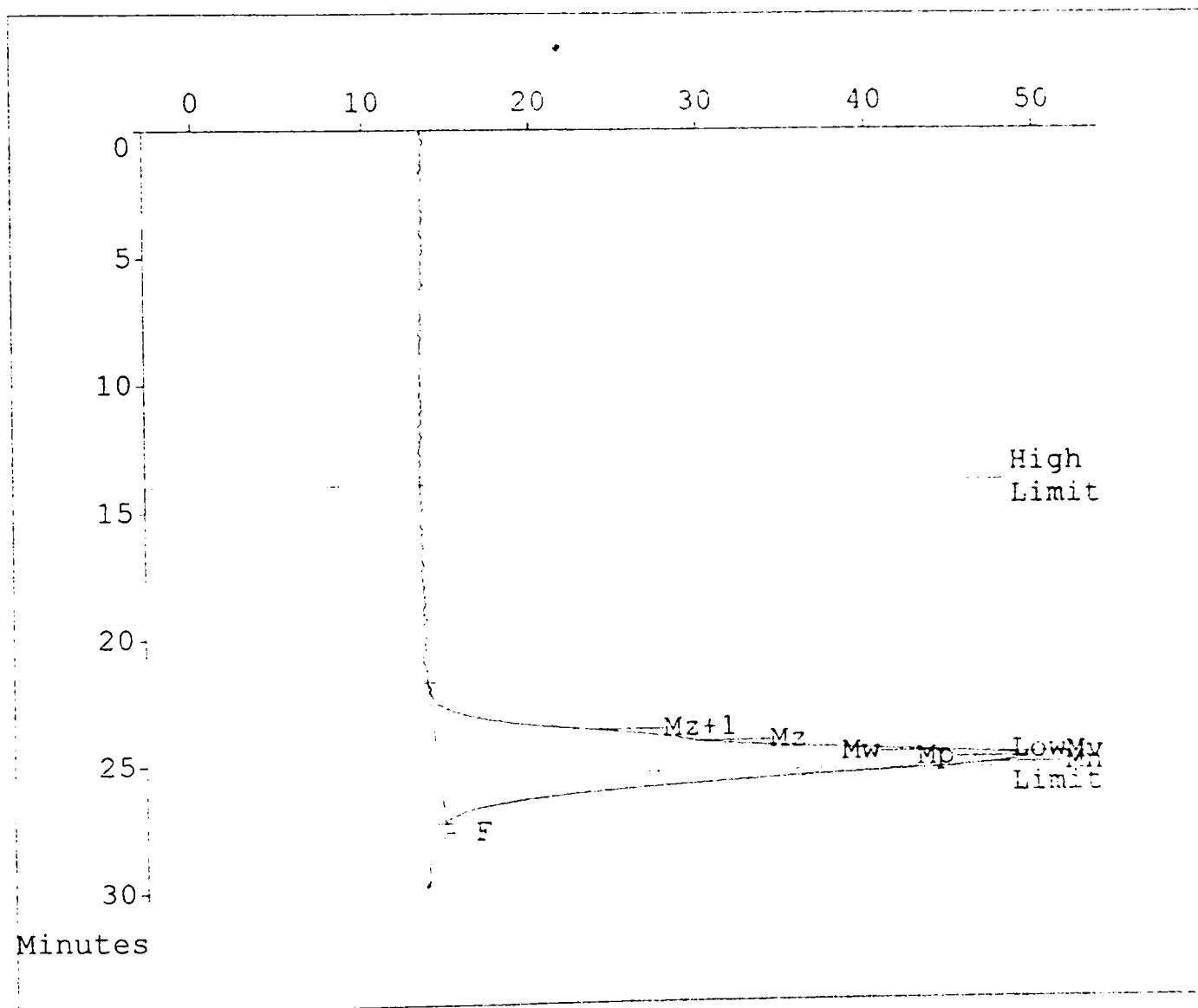
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynom:

Calibration Limits 14.00 to 25.45 Mins

Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997

Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.77Mi
 in Standards at 26.92Mi

Broad Peak Start : 21.80 End : 27.40 Mins



Molecular Weight Averages

Mp = 809 Mz = 1502
 Mn = 672 Mz+1 = 2216
 Mw = 1001 Mv = 942
 Polydispersity = 1.490 Peak Area 762914

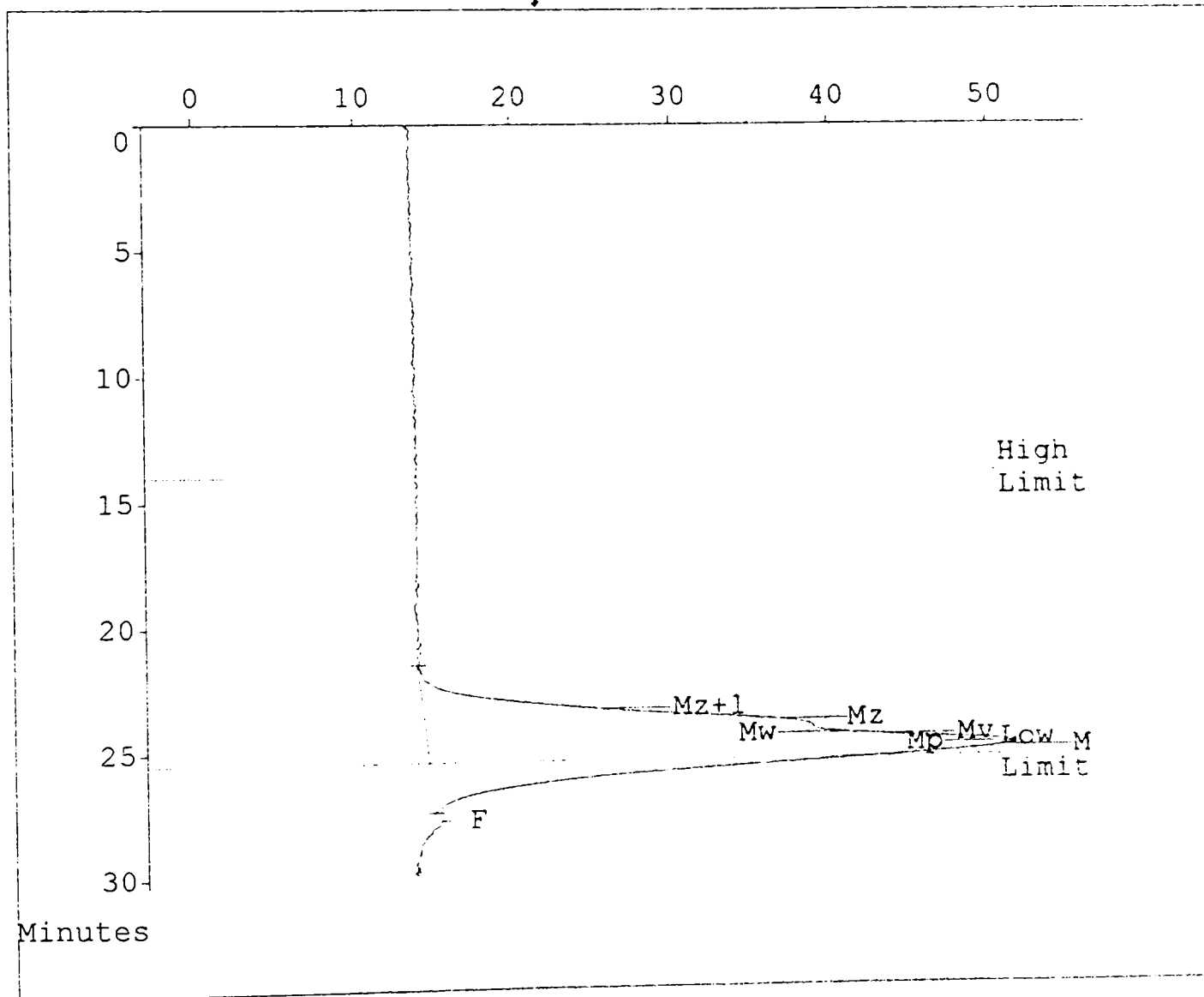
Figura 7.25. Diagrama maselor molare pentru dimetacrilatul 1a.

Unknown POG2.002 Acquired 13:34 Mon Nov 24 1997
 2a Operator

Concentration : Detector :
 Injection Volume : Temperature : 40°C
 Solvent : CLOROFORM Flow Rate : 0.7 ml/min
 Column Set : Standards :

Method 88
 Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomi

Calibration Limits 14.02 to 25.48 Mins
 Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997
 Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.80 Mi:
 in Standards at 26.92 Mi:
 Broad Peak Start : 21.55 End : 27.50 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	886	Mz =	2001
Mn =	783	Mz+1 =	2906
Mw =	1275	Mv =	1187
Polvdispersity =	1.628	Peak Area	948029

Figura 7.26. Diagrama maselor molare pentru dimetacrilatul 2a.

Unknown
 9a

POG5.002

Acquired
 Operator

10:21 Wed Nov 26 1997

Concentration :
 Injection Volume :
 Solvent : CLOROFORM
 Column Set :

Detector :
 Temperature : 40°C
 Flow Rate : 0.7 ml/min
 Standards :

Method 88

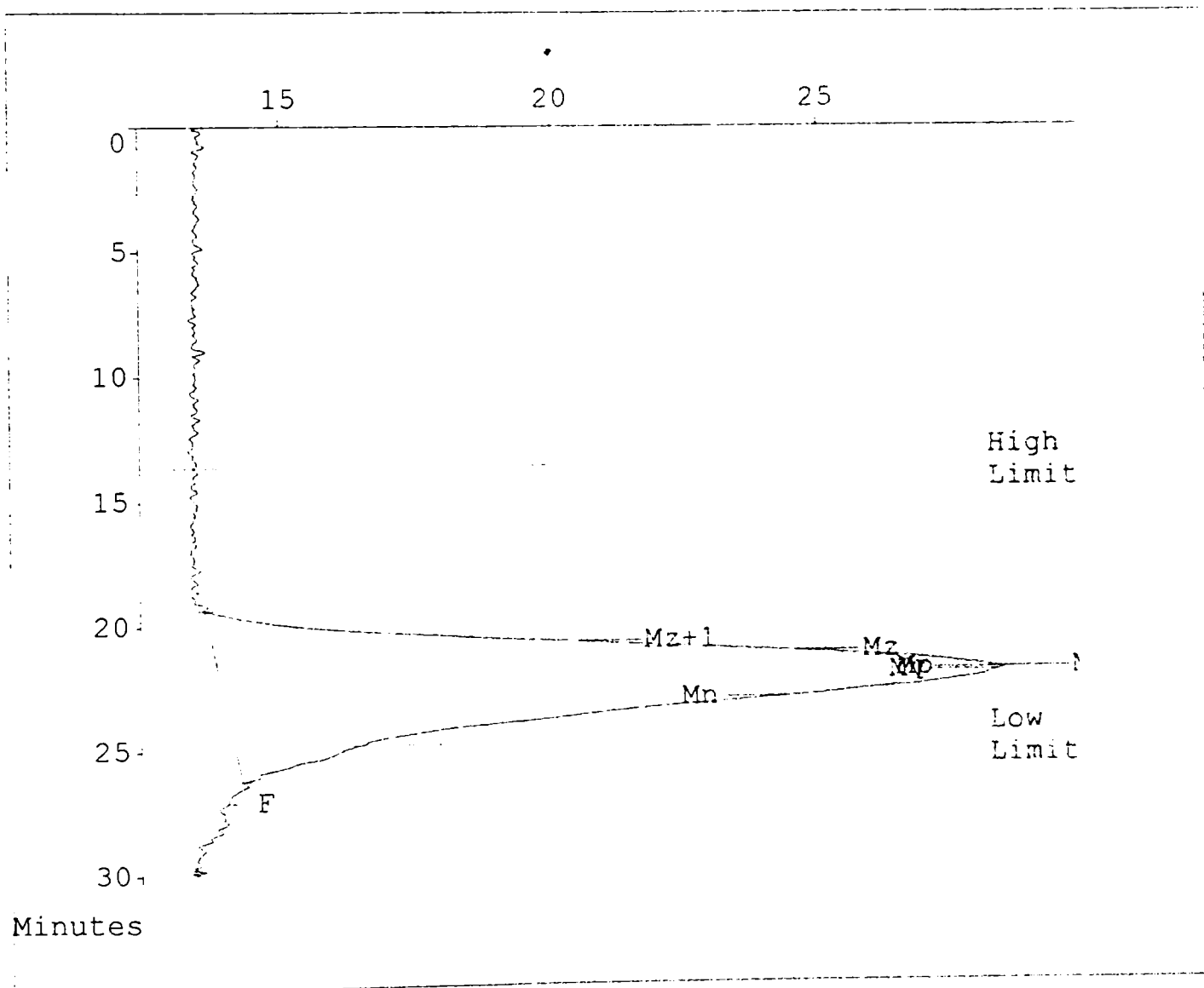
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 13.67 to 24.85 Mins

Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997

Flow Rate Marker : ALCOOL found at 27.12 Mins
 in Standards at 26.92 Mins

Broad Peak Start : 19.38 End : 26.25 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	5422	Mz =	9226
Mn =	2449	Mz+1 =	12822
Mw =	5563	Mv =	5073
Polvdispersity =	2.272	Peak Area	527551

Figura 7.27. Diagrama maselor molare pentru dimetacrilatul 9a.

Unknown
13a

POG5.006

Acquired
Operator

12:27 Wed Nov 26 1997

Concentration :
Injection Volume :
Solvent : CLOROFORM
Column Set :

Detector :
Temperature : 40°C
Flow Rate : 0.7 ml/min
Standards :

Method 88

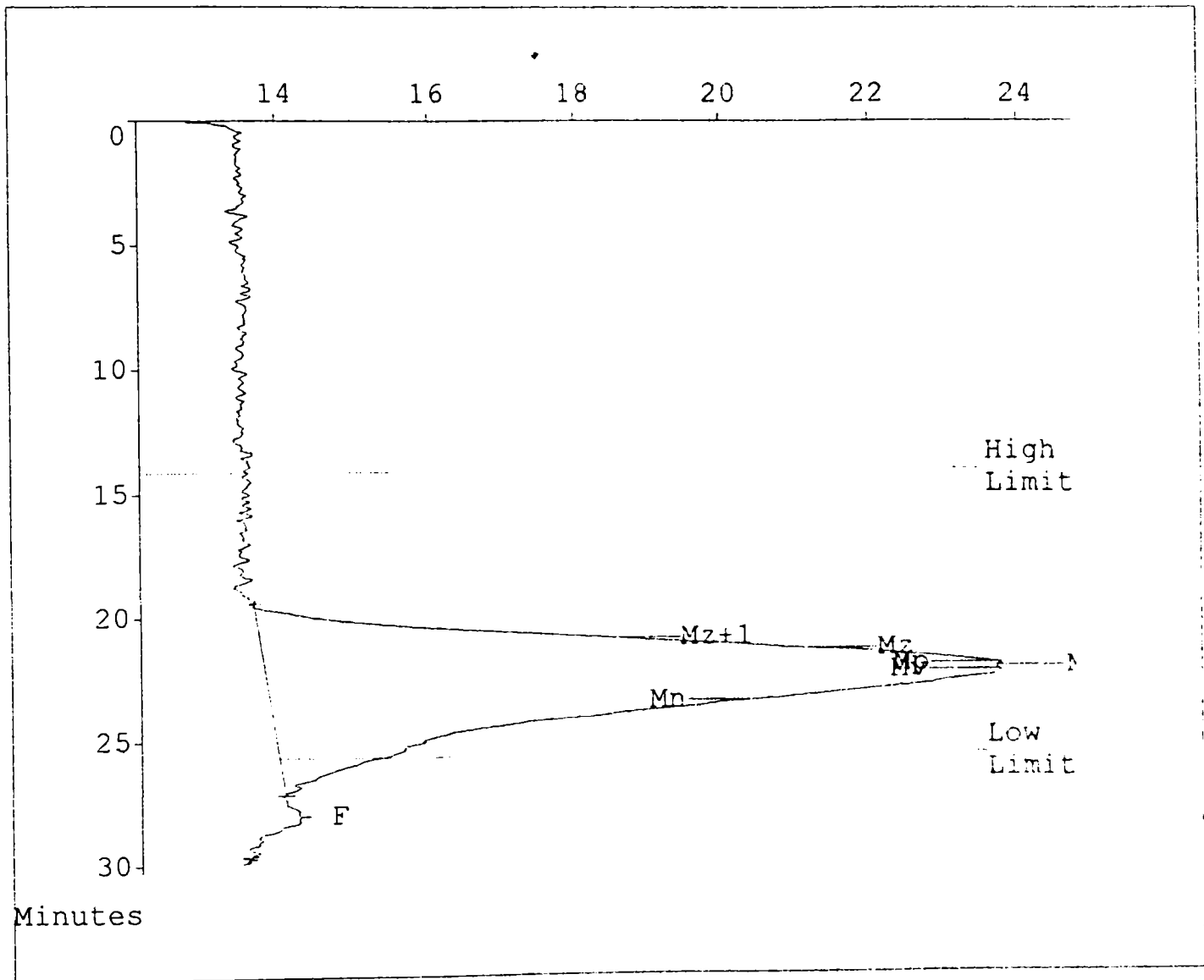
Calibration Using Narrow Standards Curve Used 3rd Order Polynomial

Calibration Limits 14.15 to 25.72 Mins

Last Calibrated : Thu Apr 24 10:20:44 1997

Flow Rate Marker : ALCOOL found at 28.05 Mins
in Standards at 26.92 Mins

Broad Peak Start : 19.45 End : 27.18 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	8598	Mz =	13112
Mn =	3179	Mz+1 =	18109
Mw =	7849	Mv =	7137
Polvdispersity =	2.469	Peak Area	387875

Figura 7.28. Diagrama maselor molare pentru dimetacrilatul 13a.

Tabelul 7.12. Masele molare medii corespunzătoare dimetacriilaților sintetizați

Proba	\bar{M}_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v	M_w/M_n
1a	672	1001	1502	2216	942	1,490
2a	783	1275	2001	2906	1187	1,628
3a	1374	3455	6185	9015	3106	2,514
4a	1260	2732	4672	6557	2480	2,168
5a	1644	3669	6255	8970	3335	2,231
6a	2663	6130	9863	14521	5809	2,302
7a	2115	5378	9625	14315	5187	2,543
8a	1571	3610	6132	8624	3341	2,298
9a	2449	5563	9226	12822	5073	2,272
10a	1244	3032	5321	7810	2740	2,436
11a	3980	8412	13626	19094	7723	2,113
12a	1730	3841	6480	9242	3498	2,220
13a	3179	7849	13112	18109	7137	2,469

dimetacriilați 1a÷7a că, masele molare medii sunt mai scăzute decât pentru dihidroxipoliesterii corespunzători. În schimb la sintezele 8a÷13a masele molare medii ale dimetacriilaților sunt mai mari decât cele ale poliesterilor corespunzători (8÷13), excepție sinteza 10a și 12a. Sintezele 10a și 12a pornesc de la poliesteri cu masă molară mai mică decât ceilalți din grupul din care fac parte. Scăderea maselor molare poate fi atribuită fie urmelor de acid metacrilic sau benzen (cu posibilități reduse de a fi validă prin purificarea care s-a realizat), fie datorită ruperilor în lanțul dihidroxipoliesterului în procesul de esterificare cu acid metacrilic.

7.3.1.1. Concluzii la determinarea maselor molare ale dimetacrilatilor

1. Masele molare pentru dimetacrilati au fost determinate prin cromatografie pe gel permeabil.

2. Concluziile stabilite la determinarea maselor molare ale α,ω -dihidroxipoliesterilor, prin aceeași metodă, sunt valabile și în cazul dimetacrilatilor.

3. Pentru dimetacrilatii obtinuti din α,ω -dihidroxipoliesterii care au radicalul alifatic mai mic sau egal cu patru, dispersia maselor molare crește față de cea a dihidroxipoliesterului de la care s-a plecat.

4. Pentru dimetacrilatii obtinuti din α,ω -dihidroxipoliesterii care au radicalul alifatic mai mare (5 ÷ 8 grupari metilen) dispersia maselor molare scade față de cea a dihidroxipoliesterului de pornire.

7.3.2. Studiul dilatometric al activității dimetacrilatilor

Literatura de specialitate a dovedit că există o relație liniară între gradul de desăvârșire al reacției și volum, într-un sistem care polimerizează, cu singura condiție ca dizolvarea polimerului în monomer să se facă fără modificarea de volum [170]. Modificarea de volum la polimerizare este o mărime constantă caracteristică fiecărui monomer. Între procesele chimice cu variație de volum, polimerizarea este de departe cel mai important proces în chimia compușilor macromoleculari. De aceea, dilatometria este utilizată pentru studiul desfășurării a numeroase procese, pentru că datele dilatometrice oglindesc într-o măsură sau alta, anumite caracteristici specifice unui polimer dat sau în formare (dacă ne referim la procesele de polimerizare). Pentru studiul cineticii proceselor de polimerizare, dilatometria reprezintă o tehnică unanim acceptată în cercetare. În procesele de polimerizare, trecerea moleculei de monomer de la forma cu o legătură dublă, la forma cu două legături simple poate fi însoțită de o contracție de volum de până la 20-30%. Contractia poate fi calculată teoretic pe baza

parametrilor moleculari ai monomerului înainte și după transformarea în compus macromolecular, sau, mai simplu, pe baza volumelor molare ale monomerului și polimerului la temperatura de polimerizare [171].

Utilizând volumele specifice V (inversul densității) exprimate în ml/g. și adoptând notația 1 pentru monomer, 2 pentru polimer și p pentru amestec la un grad de desăvârșire al reacției p , regula aditivității volumelor la amestecare conduce la

$$\bar{V}_p = c_1 \bar{V}_1 + c_2 \bar{V}_2 \quad (7.10.)$$

unde c este concentrația, iar într-un sistem monomer și polimer $c_1 + c_2 = 1$. Prin rezolvare se obține [170] :

$$c_2 = p = \frac{\bar{V}_p - \bar{V}_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1} \quad (7.11.)$$

Deoarece numitorul este o constantă, concentrația polimerului, care este conversia, este proporțională cu modificarea de volum care însoțește procesul. Dacă există un diluant în sistem, se poate arăta că proporționalitatea se menține, dar valoarea constantă a numitorului se modifică [170].

Măsurătorile de modificare de volum sunt complicate dacă în monomer sau polimer sunt dizolvate gaze, care vor produce bule la temperatura de polimerizare. La fel se întâmplă și în cazul în care gazul este generat în reacție, cum ar fi, de exemplu, descompunerea AIBN. Gazele dizolvate trebuie îndepărtate prin degazarea monomerului și a diluantului înainte de polimerizare.

În practică modificarea de volum se detectează prin măsurarea înălțimii h a meniscului de lichid în capilara dilatometrului. Menținând aceleași notații, este ușor de demonstrat că ecuația 7.11 se transformă în :

$$p = \frac{h_p - h_1}{h_2 - h_1} \quad (7.12.)$$

Deoarece h_2 nu este, în general, disponibilă, este convenabil să se rețină numitorul din ecuația (7.11), obținându-se [170] :

$$p = \frac{(h_p - h_1) \cdot s}{(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \cdot m} \quad (7.13.)$$

unde s este aria secțiunii transversale a capilarei și m masa probei.

Într-o lucrare precedentă [172] a fost definit un timp de gel convențional τ_{GD} , care reprezintă timpul necesar atingerii unei conversii de 5%. Acest timp de gel convențional (obținut prin metode dilatometrice) a fost utilizat pentru caracterizarea activității unor dimetacriilați cu diverși inițiatori.

Metoda a fost utilizată pentru caracterizarea activității dimetacrilatului de trietilenglicol utilizând drept inițiatori peroxidul de benzoil, peroxidul de lauroil, hidroxiperoxidul de cumil și ciclohexanonperoxidul. Deoarece în acest caz se lucrează în sistem diluat (cu metacrilat de metil) se propune pentru acest caz ca timp de gel convențional (dilatometric), τ_{GD} , timpul necesar atingerii unei conversii de 10% .

Pentru determinările dilatometrice a fost utilizat un dilatometru de construcție proprie.

Deoarece monomerii utilizați sunt dimetacriilați, și deci produșii de polimerizare sunt reticulați, pentru protejarea capilarei, proba de analizat s-a introdus în partea inferioară a dilatometrului, iar în partea superioară și în capilară s-a utilizat ulei de parafină.

Dimetacriilații sintetizați prezintă o viscozitate ridicată care nu permite o bună omogenizare cu inițiatorul, de aceea s-a trecut la dizolvarea lor într-un solvent reactiv (metacrilat de metil), folosind un raport masic între dimetacrilat și metacrilat de metil de 1:1.

Pentru calcule este necesar volumul specific al monomerilor respectiv al polimerilor la temperatura de lucru (70°C). În acest scop s-au determinat densitățile atât pentru monomeri cât și pentru polimeri la 70°C prin metoda picnometrică.

În tabelul 7.13 sunt prezentate densitățile și volumele specifice pentru amestecurile de monomeri (dimetacrilat : metacrilat de metil, 1:1 masic) și pentru polimerii obținuți, la temperatura de 70°C.

Pentru realizarea determinărilor dilatometrice a fost dizolvat în prealabil inițiatorul în metacrilat de metil. Deoarece, ulterior, s-au utilizat raporturi dimetacrilat : metacrilat de metil 1:1 (masic) întotdeauna s-a dizolvat cantitatea de inițiator în așa fel încât în final să se obțină concentrația de inițiator, pentru întreaga cantitate ce urmează a fi polimerizată.

Tabelul 7.13. Densitățile și volumele specifice, pentru amestecurile de monomeri și polimerii obținuți, la temperatura de 70°C

Dimetacrilat utilizat	Densitate dimetacrilat + metacrilat de metil [g/cm ³]	Volum specific dimetacrilat + metacrilat de metil [cm ³ /g]	Densitate polimer [g/cm ³]	Volum specific polimer [cm ³ /g]
1a	1,062	0,942	1,200	0,833
2a	1,061	0,942	1,199	0,834
3a	1,052	0,951	1,189	0,841
4a	1,051	0,951	1,188	0,842
5a	1,037	0,964	1,172	0,853
6a	1,032	0,969	1,166	0,858
7a	1,036	0,965	1,171	0,854
8a	1,028	0,973	1,162	0,861
9a	1,025	0,976	1,158	0,864
10a	1,020	0,980	1,153	0,867
11a	1,018	0,982	1,150	0,870
12a	1,010	0,990	1,141	0,876
13a	1,007	0,993	1,138	0,879

Pentru început s-a urmărit activitatea dimetacrilatilor utilizând drept inițiator peroxidul de benzoil (POB) în proporție de 1% față de amestecul de polimerizat. În acest scop s-a preparat o soluție 2% POB în metacrilat de metil (proaspăt distilat). S-a cântărit proba de dimetacrilat, peste care s-a adăugat aceeași cantitate de metacrilat de metil (cu POB), după care s-a realizat o omogenizare cu un agitator magnetic (aproximativ 4 ore pentru a avea garanția dizolvării complete).

Soluția astfel obținută a fost introdusă în dilatometru și cântărită. Pentru îndepărtarea bulelor de aer incluse în soluție proba din dilatometru a fost legată la o pompă de vid. După degazare peste probă se adaugă uleiul de parafină și dilatometrul se introduce în termostat la 70°C. Drept moment zero (de când se fac citirile) se consideră momentul când începe polimerizarea, respectiv când începe contracția pe dilatometru.

În tabelul 7.14 sunt prezentate valorile pentru variația de înălțime a meniscului de lichid în capilara dilatometrului, $\Delta h = h_p - h_l$, pentru cele 13 probe. Pe baza rezultatelor din tabelele 7.13 și 7.14, utilizând relația (7.13) și cunoscând aria secțiunii transversale a capilarei ($s = 5,26 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$), precum și masele probelor supuse studiului dilatometric se pot determina conversiile corespunzătoare în funcție de timp. Rezultatele calculelor sunt prezentate în tabelul 7.15.

Pentru stabilirea timpului de gel convențional (determinat dilatometric) τ_{GD} , este necesară reprezentarea grafică a conversiei în funcție de timp. În figura 7.29 este reprezentată conversia în funcție de timp pentru probele 1a÷7a, iar în figura 7.30 pentru probele 8a÷13a.

Pe baza figurilor 7.29 și 7.30 se pot stabili valorile pentru τ_{GD} . Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.16

Din tabelul 7.16 se observă că pe măsură ce numărul grupărilor metilen. din restul acidului dicarboxilic, crește, valorile pentru timpul de gel convențional (dilatometric) τ_{GD} scad, excepție de la această regulă probele 5a, 6a și 7a care provin de la dimetacrilatul obținut din poliesterul cu acid adipic. Valorile τ_{GD} pentru dimetacrilatii de același tip dar mase molare diferite sunt apropiate (1a cu 2a, 3a cu 4a, 5a cu 6a și 7a, 8a cu 9a, 10a cu 11a, 12a cu 13a). Pentru dimetacrilatii de la începutul seriei, până la dimetacrilatii proveniți de la poliesterii pe bază de acid adipic, creșterea masei molare a dimetacrilatului duce la creșterea timpului de gel convențional τ_{GD} , iar pentru dimetacrilatii care provin de la poliesterii acizilor pimelic, suberic și succinic creșterea masei molare duce la scăderea timpului de gel convențional.

Tabelul 7.14. Variația de înălțime a meniscului de lichid în capilara dilatometrului, Δh

Proba cu dimeta- cristalul	Δh [cm] după timpul de																					
	1,0 min	2,0 min	3,0 min	3,5 min	4,0 min	4,5 min	5,0 min	5,5 min	6,0 min	6,5 min	7,0 min	7,5 min	8,0 min	8,5 min	9,0 min	9,5 min	10,0 min	10,5 min	11,0 min	11,5 min	12,0 min	12,5 min
1a	0,10	0,15	0,20	0,25	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,05	1,20	1,35	1,50	1,75	2,20	2,80	-
2a	0,05	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,20	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,55	0,60	0,70	0,80	0,90	1,05	1,20	1,55	2,00
3a	0,10	0,15	0,25	0,30	0,35	0,50	0,65	0,90	1,15	1,40	1,65	1,95	2,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4a	0,15	0,30	0,50	0,60	0,75	0,90	1,05	1,25	1,45	1,70	1,90	2,10	2,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5a	0,10	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,45	0,55	0,70	0,80	0,95	1,20	1,45	1,70	1,90	2,20	-	-	-	-	-
6a	0,05	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,20	0,30	0,35	0,45	0,60	0,85	1,15	1,45	1,70	2,00	-	-	-
7a	0,15	0,25	0,40	0,50	0,55	0,65	0,75	0,85	1,00	1,15	1,30	1,45	1,60	1,75	1,95	2,15	2,35	2,60	-	-	-	-
8a	0,05	0,10	0,25	0,30	0,35	0,45	0,55	0,70	0,90	1,20	1,60	2,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9a	0,05	0,15	0,30	0,35	0,45	0,60	0,80	1,00	1,40	1,80	2,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10a	0,10	0,20	0,45	0,60	0,75	0,95	1,20	1,55	1,95	2,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11a	0,15	0,30	0,65	0,85	1,15	1,40	1,70	2,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12a	0,10	0,20	0,35	0,45	0,60	0,80	1,00	1,30	1,70	2,20	2,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13a	0,10	0,20	0,35	0,45	0,65	1,10	1,50	1,90	2,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelul 7.15. Variația conversiei (p) în funcție de timp

Proba cu dimeta- cristalul (masa probei)	p.10 ² după timpul de																					
	1,0 min	2,0 min	3,0 min	3,5 min	4,0 min	4,5 min	5,0 min	5,5 min	6,0 min	6,5 min	7,0 min	7,5 min	8,0 min	8,5 min	9,0 min	9,5 min	10,0 min	10,5 min	11,0 min	11,5 min	12,0 min	12,5 min
1a (9,8372)	0,50	0,74	0,98	1,23	1,23	1,47	1,72	1,96	2,21	2,45	2,95	3,44	3,93	4,42	5,15	5,89	6,63	7,36	8,59	10,8	13,7	-
2a (7,3846)	0,33	0,66	0,66	0,66	0,99	0,99	1,32	1,32	1,65	1,98	2,31	2,64	2,96	3,62	3,95	4,61	5,27	5,93	6,92	7,91	10,2	13,2
3a (8,6388)	0,55	0,83	1,38	1,66	1,94	2,76	3,59	4,98	6,36	7,74	9,12	10,8	12,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4a (9,4326)	0,77	1,54	2,56	3,07	3,84	4,61	5,38	6,40	7,42	8,70	9,73	10,7	12,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5a (8,4276)	0,56	0,56	0,84	1,12	1,40	1,69	1,97	2,53	3,09	3,93	4,49	5,34	6,74	8,15	9,55	10,7	12,4	-	-	-	-	-
6a (7,9866)	0,30	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,89	1,19	1,78	2,08	2,67	3,56	5,04	6,82	8,60	10,1	11,9	-	-	-
7a (10,0784)	0,70	1,17	1,88	2,35	2,58	3,05	3,52	4,00	4,70	5,40	6,11	6,81	7,52	8,22	9,16	10,1	11,0	12,2	-	-	-	-
8a (8,4496)	0,28	0,56	1,40	1,69	1,97	2,53	3,09	3,93	5,06	6,74	8,99	12,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9a (9,2346)	0,25	0,76	1,52	1,78	2,29	3,05	4,06	5,08	7,11	9,14	11,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10a (8,4616)	0,55	1,10	2,47	3,30	4,13	5,22	6,60	8,53	10,7	12,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11a (7,6870)	0,92	1,83	3,97	5,19	7,03	8,55	10,4	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12a (9,2680)	0,50	0,99	1,74	2,24	2,29	3,98	4,91	6,47	8,47	10,9	12,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13a (8,6210)	0,53	1,07	1,87	2,41	3,48	5,89	8,02	10,2	11,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelul 7.16. Timpul de gel convențional (dilatometric) τ_{GD}

Proba cu dimetaacrilatul	τ_{GD} (min.)
1a	11,35
2a	11,95
3a	7,25
4a	7,15
5a	9,20
6a	10,45
7a	9,45
8a	7,15
9a	6,60
10a	5,80
11a	4,85
12a	6,35
13a	5,45

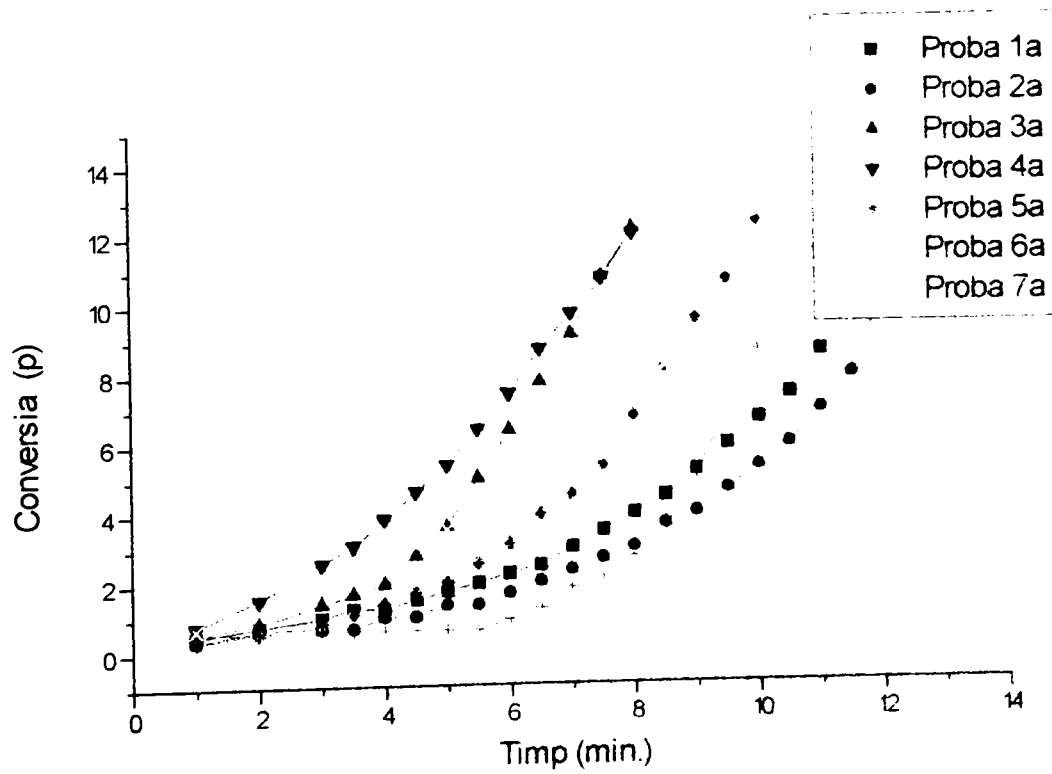


Figura 7.29. Variația conversiei în timp pentru probele 1a÷7a

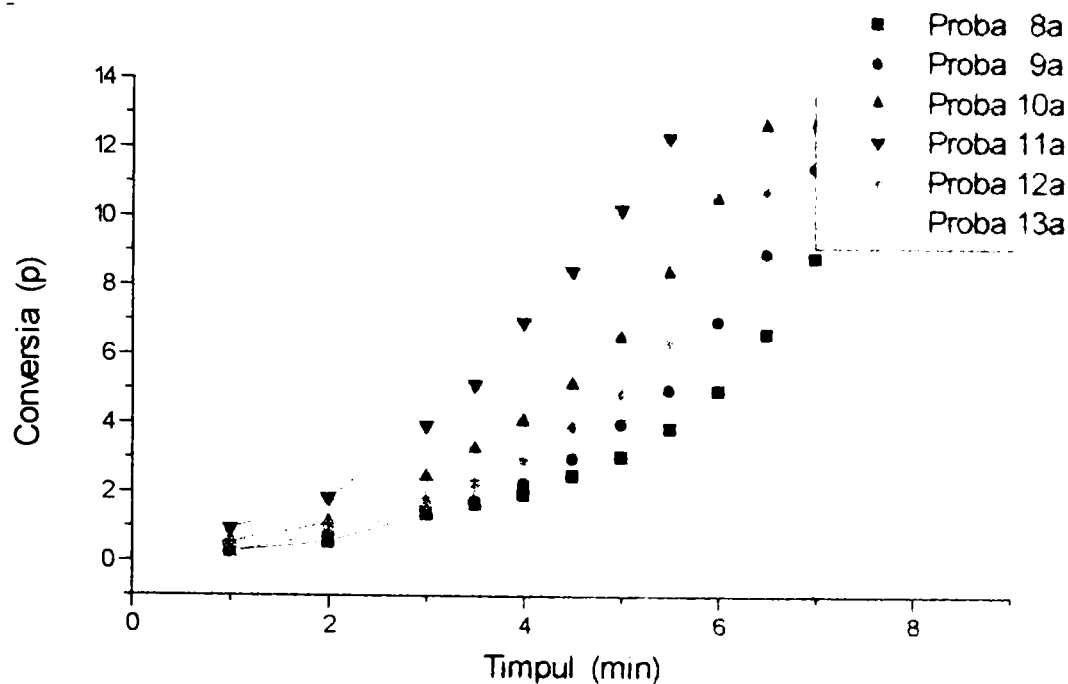


Figura 7.30. Variația conversiei în timp pentru probele 8a÷13a

În literatura de specialitatea [173,174] se arată că reactivitatea macromonomerilor scade cu creșterea maselor molare, pentru cazul în care gradul de polimerizare mediu numeric este de cel puțin 25. Sub această valoare, reactivitatea dublelor legături este puțin dependentă de lungimea macromonomerului. Deci rezultatele obținute nu sunt în contradicție cu cele din literatura de specialitate.

7.3.2.1. Concluzii la studiul dilatometric al activității dimetacriilaților

1. Ca metodă de studiu s-a adoptat metoda timpului de gel convențional (dilatometric), τ_{GD} .
2. Pentru studiul dilatometric s-a folosit un amestec 1 : 1 cu metacrilat de metil, 1% POB și temperatura de 70°C.
3. Creșterea numărului de grupe metilen din restul acidului dicarboxilic, duce la scăderea timpului de gel convențional (dilatometric), τ_{GD} .

4. Valorile timpilor de gel pentru dimetacrilatii de același tip, dar de mase molare diferite, sunt apropiate, ceea ce este în concordanță cu literatura de specialitate care, arată ca pentru macromonomeri cu grad de polimerizare mai mic de 25, reactivitatea dublelor legături este puțin dependentă de lungimea macromerului.

7.3.3 Studiul activității dimetacrilatilor cu ajutorul polimerizării în front

Polimerizarea în front este un mod de transformare a monomerului în polimer, printr-o zonă de reacție localizată, care se propagă. Terminologia de polimerizare în front (*frontal polymerization*) a fost preluată de la cercetătorii din fosta URSS, care au realizat primele cercetări în acest domeniu. Au fost utilizate și alte terminologii, de exemplu front progresiv de polimerizare (*travelling fronts of polymerization*) sau front de propagare a polimerizării (*propagating fronts of polymerization*), dar din respect pentru prioritate a fost adoptată terminologia de polimerizare în front [175].

Fronturile termice de reacție în medii condensate sunt fenomene foarte interesante și importante din multe rațiuni. Fronturile termice au fost descoperite și utilizate în 1967 de Merzhanov și Borovinskaya [176], denumite sinteze la temperaturi înalte cu autoîntreținere (*self-propagating high-temperature synthesis SHS*), pentru obținerea unor compounduri ceramice sau intermetalice [177-182].

Primii care au studiat polimerizarea în front, la începutul deceniului opt al secolului XX, au fost Chechilo și colab. [183] în fosta URSS. Ei au studiat polimerizarea metacrilatului de metil utilizând POB drept inițiator, în reactoare metalice sub presiune, astfel că nu au fost capabili să urmărească frontul în mod direct. Ulterior [184], ei au observat că se desprind picături de polimer din front, care suferă astfel o destrămare convectivă. Aceasta se datorează instabilității Taylor și/sau instabilității dublu-difuzive deoarece produsul este un polimer topit.

Un mare număr de reacții de polimerizare radicalică sunt puternic exoterme și sunt capabile să suporte regimul polimerizării în front. Se consideră mecanismul de autocataliză ca fiind o condiție necesară pentru existența modului de propagare în front [175].

O polimerizare radicalică, cu inițiator cu descompunere termică, poate fi prezentată printr-un mecanism în trei etape : inițiere, propagare și întrerupere. Cantitatea majoritară de căldură este eliberată în etapa de propagare. Totuși, reacția de propagare nu trebuie să aibă o energie de activare prea mare, pentru a asigura un regim în front, adică o diferență de viteză de reacție semnificativă între zona de reacție și cea rece. Astfel căldura nu poate fi prea mare și deci activator direct cum este în reacțiile SHS. Polimerizarea în front are loc prin etapa descompunerii inițiatorului, deci concentrația radicalului de inițiator este controlul principal pentru viteza totală de polimerizare, dar efectul de gel sau polimerizarea termică (prezente în proces) au un aport semnificativ. Adoptarea stării staționare în modelul polimerizării dă o relație aproximativă între energia de activare efectivă a întregului proces de polimerizare (E_{ef}) și energia de activare a reacției de descompunere a inițiatorului (E_i) :

$$E_{ef} = E_p + (E_i/2) - (E_t/2) \quad (7.14.)$$

unde E_p este energia de activare în etapa de propagare și E_t cea pentru etapa de întrerupere [175].

Termenul al doilea din ecuația (7.14) depinde în mare măsură de inițiator, deoarece el este cu valoarea cea mai mare. De aceea, inițiatorul joacă un rol important în determinarea dacă un front va exista sau nu, și, de asemenea, va determina viteza de deplasare a frontului.

Se impun anumite cerințe (condiții) pentru proprietățile fizice ale mediului de polimerizare. În lucrările de început ale polimerizării în front, autorii [183-186] au aplicat presiuni mari (peste 5000 atm) pentru a elimina fierberea monomerului (metacrilat de metil) și căderea zonei de reacție datorită gradientului de densitate

în zona de reacție (instabilitate Taylor). Ei au realizat fronturi de propagare descendente, deoarece convecția naturală disipează rapid căldura pe un front ascendent, ceea ce duce la distrugerea frontului. Însușind rezultatele de literatură [183-190] se pot prezenta cazurile când polimerizarea în front este de așteptat să aibă loc. Primul caz este pentru monomerii care reticulează, cum ar fi dimetaacrilatul de trietilenglicol sau dietilenglicol. Polimerizarea radicalică a acestor monomeri produce un polimer reticulat și rigid, care susține o interfață netă. Unii din aceștia (de exemplu dimetaacrilatul de trietilenglicol) sunt foarte viscoși și de aceea permit chiar fronturi de polimerizare ascendente sau orizontale deoarece convecția este redusă. Al doilea grup de monomeri îl formează cei care produc polimeri care sunt insolubili în monomer. Exemple bune sunt acidul acrilic și metacrilic [188-190]. Particulele insolubile de polimer aderă una la alta în timpul formării lor și se prind de peretele reactorului sau tubului de testare, formând o fază rezistentă mecanic și o interfață distinctă polimer/monomer. Al treilea grup de monomeri include monomerii foarte reactivi care produc polimeri termoplastici, care sunt topiți la temperatura frontului. Astfel de fronturi se distrug datorită instabilității Taylor. Deși acești polimeri sunt solubili în monomerii lor (în timp suficient), pe durata înaintării frontului ei sunt nemiscibili cu monomerul. Adăugând o umplutură inertă cum ar fi silicagelul ultra-fin (Carbosil) sau un polimer solubil crește viscozitatea și astfel se evită distrugerea frontului. Unii monomeri, cum ar fi stirenul sau metacrilatul de metil necesită presiuni moderate (20-30 atm) pentru a evita fierberea monomerului. Monomerii cu temperaturi de fierbere mai înalte (cum ar fi metacrilatul de butil sau acrilatul de butil) suportă regimul în front la presiune normală.

Dimetaacriilații sintetizați și prezentați în cap.6.2. sunt de viscozitate ridicată și nu permit dizolvarea inițiatorului. Din acest motiv inițiatorul a fost dizolvat la început într-un monomer cu reactivitate mare și temperatură de fierbere ridicată metacrilat de butil (BMA), acrilat de 2-etilhexil (2EHA) și hidroxipropil metacrilat (HPMA). Pentru vizualizarea frontului în amestecul de copolimerizat s-a introdus și acid metacrilic (MAA). Pentru situațiile când amestecul ternar de copolimerizat prezenta o viscozitate prea scăzută s-a adăugat un material de umplutură inert

(foarte fin) Ultrasil. Amestecurile ternare pregătite pentru polimerizare în front au fost degazate înainte de pornirea procesului. Degazarea s-a realizat cu ajutorul vidului (10 mm Hg) timp de 10 minute.

Drept inițiator s-a utilizat azo-bis-izobutironitril (AIBN). Literatura de specialitate [190] propune inițierea frontului prin adăugarea la partea superioară a 0.5 ml soluție de peroxid de benzoil în acid metacrilic și a 0.5 ml dimetilanilină, sau cu ajutorul unui ciocan de lipit încălzit. În încercările realizate s-a optat pentru utilizarea unui ciocan de lipit încălzit, cu care frontul de polimerizare a fost inițiat de la partea superioară a tubului, deci frontul obținut a fost de tip descendent.

Pentru determinări s-au utilizat tuburi Sovirel cu diametrul exterior de 10mm, diametrul interior de 8 mm, iar lungimea de 25 cm. Deoarece tuburile au un diametru relativ redus, cantitatea de căldură eliberată este mică și se pierde ușor, din acest motiv pe lângă tub, în timpul reacției, se trece aer la temperatură constantă, de jos în sus. Controlul temperaturii aerului a fost de $\pm 1K$.

Observarea evoluției fronturilor s-a realizat cu ajutorul unei rigle gradate și un echer (pentru a asigura coliniaritatea punctului de observare, a frontului și a gradației de pe riglă).

În paralel s-a determinat și temperatura frontului. Aceasta s-a realizat cu ajutorul termocuplelor fier-constantan și a unui înregistrator RECORDER MTA Kutesz Budapest.

Pentru stabilirea condițiilor optime de polimerizare în front s-au realizat încercări pentru dimetacriilații 1a, 2a, 5a și 6a. Cu această ocazie s-au stabilit și influențele diversilor factori asupra vitezei de înaintare a frontului, precum și componentele necesare pentru ca frontul să se mențină, respectiv să nu apară picături de polimer care să cadă prin masa de monomeri nepolimerizați, fenomen denumit în literatura de specialitate "fingering" [175].

În tabelul 7.17 sunt prezentate încercările realizate pentru dimetacrilatul 1a, precum și rezultatele obținute. Concentrațiile sunt calculate în procente de masă, iar concentrația inițiatorului (AIBN) este calculată față de monomeri fără Ultrasil. Temperatura exterioară este cea a aerului din jurul tubului, iar temperatura

interioară este cea măsurată în interiorul probei în momentul trecerii frontului. Pentru a mări precizia determinării vitezei de înaintare a frontului deplasarea frontului s-a urmărit pe parcursul a cinci minute și din aceste determinări s-a stabilit viteza.

Din tabelul 7.17 se pot trage următoarele concluzii. Nici chiar mărirea concentrației dimetacrilatului la 30% (masic) nu asigură un front clar și net. Introducerea Ultrasilului (care mărește viscozitatea) permite obținerea unor fronturi clare și nete, fără apariția fenomenului de "fingering", însă creșterea cantității de material inert duce la reducerea vitezei de înaintare a frontului. De asemenea, creșterea cantității de dimetacrilat produce scăderea vitezei de înaintare a frontului (lucru explicabil prin scăderea numărului de duble legături pe unitatea de masă). Se observă, de asemenea, că utilizarea HPMa aduce viteze de înaintare a frontului mai mari decât în cazul utilizării BMA. Cea mai importantă concluzie este că pentru susținerea frontului este necesară o concentrație a dimetacrilatului de cel puțin 20% și a Ultrasilului de 10% sau a dimetacrilatului de 25% și a Ultrasilului de 5%.

Rezultatele obținute pentru dimetacrilatul 1a au fost verificate în continuare pentru dimetacrilatul 2a. Încercările efectuate, precum și rezultatele pentru dimetacrilatul 2a sunt prezentate în tabelul 7.18.

Respectând condițiile stabilite pentru dimetacrilatul 1a, se observă că pentru dimetacrilatul 2a nu a mai apărut fenomenul de "fingering". La fel ca în tabelul 7.17 și în tabelul 7.18 se observă că odată cu creșterea concentrației de dimetacrilat viteza frontului scade. Analizând influența concentrației de inițiator (AIBN) se observă o creștere a vitezei de înaintare a frontului cu creșterea concentrației de inițiator. Se poate constata că pentru o concentrație de inițiator de 0,4% (masic) polimerizarea nu are loc. De fapt, literatura de specialitate [190] arată că viteza de înaintare a frontului depinde de concentrația inițiatorului după o relație care poate fi exprimată printr-o funcție putere cu exponenți cuprinși între 0,25 și 0,29. De altfel, AIBN este un inițiator puțin stabil la încălzire și de aceea produce un front puternic. Un inițiator mai stabil (t-butilperoxidul sau

Tabelul 7.17. Polimerizarea în front a dimetacrilatului Ia (materiale și rezultate)

Nr. crt.	Cantitate Ia [%]	Cantitate MAA [%]	Comonomer		Ultrasil [%]	AIBN [%]	Temp. ext. [°C]	Vit. front [cm/min]	Temp. int. [°C]	(Observații
			Tip	Cant[%]						
1.	20	40	BMA	40	-	1	70	0,74	140	Fingering
2.	20	40	HPMA	40	-	1	70	0,80	142	Fingering
3.	25	37,5	BMA	37,5	-	1	70	0,70	138	Fingering
4.	25	37,5	HPMA	37,5	-	1	70	0,80	143	Fingering
5.	30	35	BMA	35	-	1	70	0,70	132	Fingering
6.	30	35	HPMA	35	-	1	70	0,75	138	Fingering
7.	25	35	BMA	35	5	1	70	0,75	142	-
8.	20	35	BMA	35	10	1	70	0,725	138	-
9.	30	32,5	BMA	32,5	5	1	70	0,70	136	Front clar
10.	30	30	BMA	30	10	1	70	0,68	134	Front clar

hidroperoxidul de cumen) produce un front mai lent. Cu cât inițiatorul este mai stabil, cu atât este mai mare energia de activare globală a frontului, rezultatul fiind un front lent. Motivul pentru care s-a ales AIBN-ul pentru aceste studii, este tocmai energia globală de activare globală necesară scăzută, deoarece tuburile utilizate având diametre mici, disiparea căldurii prin convecție este mare. De altfel, se observă în tabelele 7.17 și 7.18 că temperaturile interioare (corespunzătoare momentului trecerii frontului) sunt de ordinul 130-145°C. Aceste temperaturi interioare scăzute sunt avantajoase pentru că monomerii utilizați au temperaturi de fierbere mult mai ridicate, și în felul acesta se evită riscul formării bulelor în interiorul amestecului de polimerizat. Formarea și mai ales creșterea bulelor cauzează o convecție mărită pentru un front descendent și poate afecta semnificativ viteza de înaintare a frontului. Bulele pot mări viteza frontului prin forțarea monomerului nereacționat în jurul dopului de polimer încălzit, dar pot și să întrerupă propagarea atunci când se acumulează o bulă mare izolând frontul în propagare de soluția de monomer [190].

Pe de altă parte bulele din interiorul polimerului obținut în felul acesta afectează puternic proprietățile fizico-mecanice ale acestuia. Oricum în masa de polimer obținut vor exista bule pentru că toți inițiatorii comerciali, în procesul de descompunere termică, produc co-produse volatile.

A fost analizată în continuare valabilitatea observațiilor obținute pentru dimetacrilatii 1a și 2a și pentru dimetacrilatii 5a și 6a. În tabelul 7.19 sunt prezentate încercările realizate pentru dimetacrilatul 5a, precum și rezultatele obținute, iar în tabelul 7.20 pentru dimetacrilatul 6a.

Concluziile desprinse din tabelele 7.17 și 7.18 se verifică și pentru datele obținute pentru dimetacrilatii 5a și 6a în tabelele 7.19 și 7.20. Suplimentar se observă că micșorarea temperaturii exterioare aduce după sine o scădere a vitezei de înaintare a frontului.

Se poate stabili și o corelație între viteza de înaintare a frontului și temperatura interioară, cu cât viteza este mai mare cu atât este mai mare temperatura interioară, lucru de așteptat deoarece cantitatea de căldură eliberată în

Tabelul 7.18. Polimerizarea în front a dimetaacrilatului 2a (materiale și rezultate)

Nr. crt.	Cantitate 2a [%]	Cantitate MAA [%]	Comonomer		Ultrasil [%]	AIBN [%]	Temp. ext. [°C]	Vit. front [cm/min]	Temp. int. [°C]	Observații
			Tip	Cant[%]						
1.	25	32.5	BMA	32.5	10	1.0	70	0.78	137	-
2.	25	32.5	BMA	32.5	10	0.7	70	0.64	130	-
3.	25	32.5	BMA	32.5	10	0.4	70	-	-	N-a polimerizat
4.	30	30	BMA	30	10	1.0	70	0.76	138	-
5.	25	32.5	BMA	32.5	10	1.3	70	0.83	140	-
6.	30	30	HPMA	30	10	1.0	70	0.86	142	-
7.	30	30	2EHA	30	10	1.0	70	0.88	144	-

unitatea de timp este mai mare, ceea ce duce în final la autoaccelerarea procesului.

Utilizarea celor trei comonomeri BMA, HPMA și 2EHA dă viteze de înaintare a frontului diferite: vitezele cele mai mari obținându-se cu 2EHA, apoi HPMA și cele mai lente sunt cele în care drept comonomer este utilizat BMA.

De altfel și temperaturile interioare, pentru compoziții de același tip, se așează în aceeași ordine. Valorile diferite pentru temperaturile interioare se datorează în primul rând entalpiei de polimerizare, care este mai mare pentru 2EHA și mai scăzută pentru HPMA și respectiv BMA [142], ceea ce explică de altfel și vitezele de înaintare diferite.

Dimetacrilatii 1a și 2a au aceeași structură, diferind numai ca masă molară, lucru valabil și pentru dimetacrilatii 5a și 6a. Comparând rezultatele pentru situații identice, de exemplu poziția 10 din tabelul 7.17 și poziția 4 din tabelul 7.18, se observă că viteza de înaintare a frontului este mai mare pentru dimetacrilatul 2a. Similar dacă se compară pozițiile 5, 6 și 4 din tabelul 7.19 cu pozițiile 1, 2 și 3 din tabelul 7.20 se observă că vitezele de înaintare a frontului sunt mai mari pentru dimetacrilatul 6a. Dimetacrilatul 2a are masă molară mai mare decât dimetacrilatul 1a, iar dimetacrilatul 6a mai mare decât 5a. Aceasta duce la concluzia că dimetacrilatii cu masă molară mai mare (pentru aceeași structură) dau viteze de înaintare a frontului mai mari [191]. După unii autori [173], reactivitatea macromonomerilor rămâne neschimbată la creșterea lungimii lanțului, dar în multe cazuri s-a dovedit că la creșterea maselor molare, reactivitatea scade. Această însușire a fost atribuită următorilor doi factori

- a). influența substratului legat de nesaturarea de la capătul lanțului,
- b). influența lungimii macromonomerului.

Cel de-al doilea factor necesită un comentariu suplimentar. Influența lungimii lanțului a fost explicată prin :

- reacția dintre radical și macromonomer se presupune a fi controlată de difuzie,

Tabelul 7.19. Polimerizarea în front a dimetaacrilatului 5a (materiale și rezultate)

Nr. crt.	Cantitate 5a [%]	Cantitate MAA [%]	Comonomer		Ultrasil [%]	AIBN [%]	Temp. ext. [°C]	Vit. front [cm/min]	Temp. int. [°C]	Observații
			Tip	Cant[%]						
1.	25	32,5	BMA	32,5	10	1,3	70	0,80	140	-
2.	25	32,5	BMA	32,5	10	1,0	70	0,74	136	-
3.	25	32,5	BMA	32,5	10	0,7	70	0,70	134	-
4.	30	30	BMA	30	10	1,0	70	0,78	142	-
5.	30	30	2EHA	30	10	1,0	70	0,92	150	-
6.	30	30	HPMA	30	10	1,0	70	0,84	146	-
7.	20	35	BMA	35	10	1,0	70	0,66	132	-
8.	35	37,5	BMA	37,5	-	1,0	70	0,90	146	-
9.	30	30	2EHA	30	10	1,0	61	0,80	138	-
10.	30	30	2EHA	30	10	1,0	57	0,76	134	-

Tabelul 7.20. Polimerizarea în front a dimetaacrilatului 6a (materiale și rezultate)

Nr. crt.	Cantitate 6a [%]	Cantitate MAA [%]	Comonomer		Ultrasil [%]	AIBN [%]	Temp. ext. [°C]	Vit. front [cm/min]	Temp. int. [°C]	Observații
			Tip	Cant[%]						
1.	30	30	2EHA	30	10	1	70	1,02	144	Fingering
2.	30	30	HPMA	30	10	1	70	0,98	142	Fingering
3.	30	30	BMA	30	10	1	70	0,86	140	Fingering

- limitarea accesului la grupa reactivă se datorează efectului volumului exclus.

- au loc respingeri termodinamice între lanțurile în creștere și grele care sunt, în general, diferite din punct de vedere chimic [173].

Pentru dimetacriilații studiați, însă, creșterea masei molare favorizează activitatea. Acest fapt a fost observat, de altfel, și la studiile dilatometrice, când a fost determinat timpul de gel dilatometric $\tau_{(d)}$. De altfel, după cum s-a arătat și anterior, după unii autori [174], pentru grade de polimerizare mai mici de 25, reactivitatea dublelor legături rămâne nemodificată indiferent de lungimea macromonomerului. Numeroși autori [192-194] au accentuat efectul substituentului la nesaturare asupra reactivității acestuia. Efectele polare - respectiv prezența grupărilor donoare sau acceptoare de electroni asociate cu nesaturarea - determină reactivitatea acestora. Deci pe baza acestor date se poate spune că nu masa molară este cea care determină modificările de reactivitate, aceasta deoarece dimetacriilații sintetizați și analizați prezintă grade de policondensare mici (de ordinul unităților), iar modificările de reactivitate sunt legate de efectele substituenților la dublele legături, de distanța dintre grupările metacrilat, precum și de flexibilitatea lanțurilor prin creșterea numărului de grupări metilen din restul acidului dicarboxilic din care a fost sintetizat dimetacrilatul respectiv.

În continuare s-au realizat copolimerizări în front pentru toți dimetacriilații obținuți, utilizând condițiile optime stabilite pentru dimetacriilații 1a, 2a, 5a și 6a. Temperatura exterioară a fost stabilită la 70°C, concentrația de dimetacrilat la 30% (masic), de acid metacrilic 30% (masic), comonomer (BMA, HPMA și 2EHA) 30% (masic), Ultrasil 10% (masic). Inițiatorul utilizat AIBN 1% (masic) față de amestecul de monomeri.

În tabelul 7.21 sunt prezentate vitezele de înaintare a fronturilor pentru toți dimetacriilații, respectând condițiile prezentate anterior.

Tabelul 7.21. Vitezele de înaintare a frontului pentru dimetacrilatii sintetizați

Dimetacrilatul	Viteza de înaintare a frontului folosind comonomerul		
	BMA [cm/min]	HPMA [cm/min]	2EHA [cm/min]
1a	0.68	0.80	0.82
2a	0.76	0.86	0.88
3a	0.84	0.86	0.90
4a	0.90	0.94	0.96
5a	0.78	0.84	0.92
6a	0.86	0.98	1.02
7a	0.80	0.92	0.96
8a	0.88	0.90	0.98
9a	0.96	0.98	1.04
10a	0.94	0.98	1.06
11a	1.04	1.08	1.12
12a	0.94	0.96	1.00
13a	1.00	1.04	1.06

Comparând rezultatele din tabelul 7.16, unde sunt prezentați timpii de gel convențional (determinați dilatometric) și din tabelul 7.21, unde sunt prezentate vitezele de înaintare a fronturilor se constată o bună corelare a rezultatelor. Respectiv dimetacrilatii cu timp de gel τ_{gel} mic prezintă vitezele de înaintare a fronturilor mari și invers când timpul de gel este mare atunci viteza de înaintare a frontului este mică.

Trebuie remarcat că pentru toate determinările, vitezele de înaintare a fronturilor au fost constante, neexistând creșteri sau scăderi pe parcursul întregii polimerizări de-a lungul tubului. Pentru exemplificare în figura 7.31 sunt prezentate deplasările fronturilor pentru copolimerizarea dimetacrilatului 6a, cu cei trei comonomeri (BMA, HPMA, 2EHA).

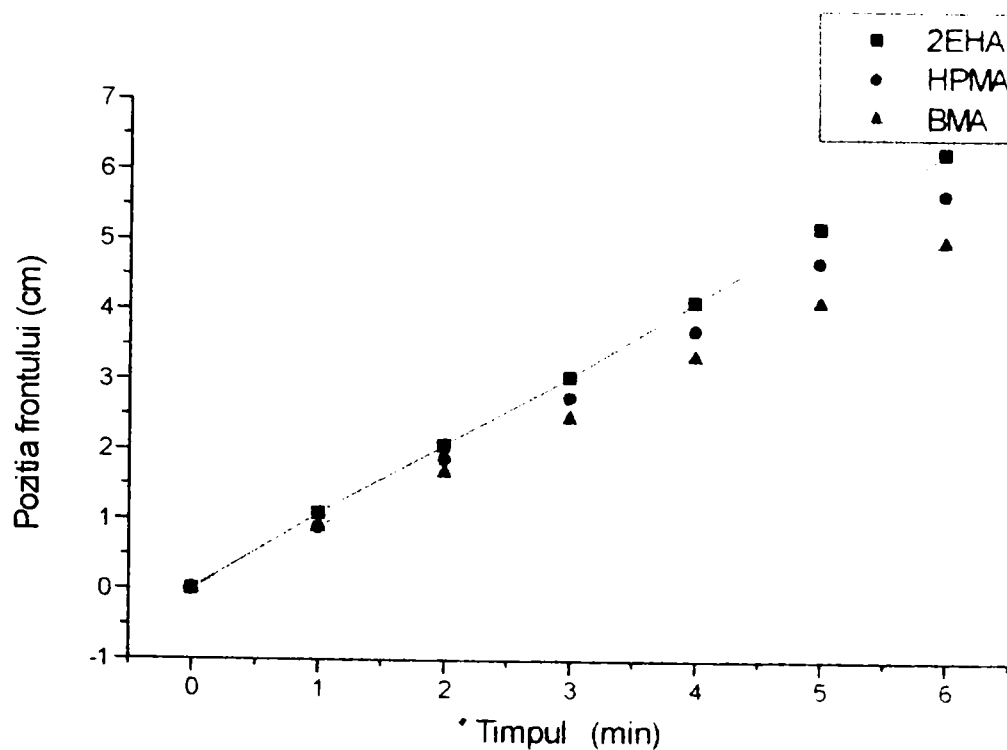


Figura 7.31. Deplasările fronturilor pentru copolimerizarea dimetacrilatului 6a cu BMA, HPMA și 2EHA

O problemă a fronturilor de propagare este că la creșterea rapidă a temperaturii se produce o descompunere rapidă a inițiatorului, el se "arde", ceea ce poate conduce la conversii scăzute [195]. Dacă se dorește o utilitate practică pentru fronturile de polimerizare, este necesar să se atingă conversii ridicate. O metodă posibilă de realizare a acestui deziderat este utilizarea a doi inițiatori cu energii de activare suficient de diferite, astfel încât unul din inițiatori să pornească descompunerea după ce primul s-a consumat. Literatura propune sisteme duale de inițiere, de exemplu peroxid de benzoil și t-butilperoxid [191]. Există și un efect al dimensiunii tubului asupra conversiei. De exemplu [191], conversia în tuburi cu diametrul interior de 1.5 cm este cu 10% mai bună decât conversia pentru procese de polimerizare în front realizate în tuburi cu diametru interior 2,2 cm. Aceasta se datorează temperaturii medii a frontului mai scăzută în tuburile mai înguste din cauza pierderilor mari de căldură. Deci, fronturile de propagare pentru reacțiile de polimerizare pot produce polimeri cu masă molară ridicată, depinzând de temperatura inițială, tipul și concentrația inițiatorului și dimensiunea tubului. La ora

actuală influența acestor parametri nu este încă complet clarificată și mai ales cuantificată, iar rezolvarea acestor probleme va asigura o largă utilizare pentru acest procedeu.

7.3.3.1. Aplicații ale polimerizării în front la sinteza materialelor polimerice

Polimerizarea în front este un mod interesant de studiu pentru dinamica fronturilor termice dar și pentru sinteza polimerilor. Se estimează [175] că acest mod de abordare va avea în final trei avantaje asupra metodelor tradiționale de sinteză a polimerilor – costuri energetice reduse, deșeurii puține și morfologie unică. O trăsătură importantă este conversia rapidă și uniformă a monomerului în polimer. De asemenea, lipsa solventului elimină necesitatea separării polimerului de solvent și de monomerul rezidual. Pentru cantitățile mari de polimeri uzuali, polimerizarea în front nu oferă încă suficiente avantaje care să justifice implementarea sa.

O direcție care face apel la polimerizarea în front este obținerea rețelelor de interpenetrare (IPN-uri). Proprietățile macroscopice ale unui polimer nu sunt determinate numai de masa molară ei și de morfologia materialului, în special la termorigide. Polimerii reticulați trebuie preparați în situ deoarece polimerul are o viscozitate infinită și nu va curge. Rețelele polimerice de interpenetrare (IPN-uri) constau din doi polimeri, din care cel puțin unul trebuie să fie reticulat, rețelele fiind împletite la nivel molecular sau aproape molecular. Prepararea IPN-urilor este normal acompaniată de gonflarea unui polimer reticulat cu un alt monomer, care este apoi polimerizat pentru sine, uzual cu reticulare [196]. O altă metodă presupune reticularea simultană a doi monomeri independenți care nu interacționează. Egalizarea vitezelor de polimerizare poate fi dificilă, dar fără această egalizare a vitezelor vor avea loc separări de fază. Elean și colab. au argumentat că temperatura înaltă din front poate face ca vitezele celor două reacții să devină aproape egale [197]. Ei au studiat fronturi de polimerizare binare pentru a dezvolta o nouă metodă de producere a noi aliaje și compozite polimerice.

A doua direcție de valorificare a polimerizării în front este obținerea compozitelor groase. Obținerea lor este dificilă deoarece temperatura din interior este în urma temperaturii de la suprafață și în felul acesta suprafața se întărește mai repede, rășina fiind captată în interior, ceea ce conduce la compoziții neuniforme și goluri. Vitezele de încălzire foarte lente pot rezolva această problemă, ceea ce aduce însă o creștere a timpului de procesare și deci scăderea productivității. Un grup de cercetători au pus la punct procedee de producere continuă a compozitelor prin polimerizare în front [198,199]. Ei au obținut în felul acesta obiecte de mare valoare, cum ar fi rotoare de elicopter sau volanți pentru înmagazinarea energiei. Procedeele constă în bobinarea fibrei impregnate în rășină pe un dorn încălzit cu o viteză egală cu viteza frontului de întărire.

O altă direcție în care s-au obținut rezultate bune prin utilizarea polimerizării în front a fost obținerea de materiale cu umplutură. Sedimentarea este o problemă serioasă pentru materialele cu umplutură, care conțin fibre scurte sau particule. La temperaturi de procesare normale, viscozitatea rășinii este scăzută și umpluturile se sedimentează cauzând gradienti de compoziție și de proprietăți. Aceasta este o problemă mai mică pentru materialele termoplastice deoarece umplutura este adăugată topiturii viscoase. Termorigidele obținute prin reticularea monomerilor, cer ca umplutura să existe chiar în timpul polimerizării. Există câteva căi pentru aceasta : fotopolimerizarea și întărirea termică. Fotopolimerizarea are dezavantajul că umplutura absoarbe lumina făcând imposibilă polimerizarea obiectelor groase. La întărirea termică, temperatura ridicată face ca monomerii să ajungă la viscozitate scăzută ceea ce duce la sedimentarea umpluturii. Nagy și Pojman [97,98] au demonstrat că polimerizarea în front poate fi utilizată pentru a depăși aceste probleme. Ei au preparat un material nou, un compozit termocromic cu tranziție de temperatură între 80 și 140°C. O mixtură cobalt-glicerină a fost încorporată într-un copolimer acrilamidă-trietilenglicoldimetaacrilat. Compozitul este durabil și prelucrabil, modificarea de culoare indusă de temperatură este reversibilă de peste 100 ori. Procesele discontinue dau un produs inferior din cauza separării fazelor și sedimentării în timpul polimerizării. Compozitul produs cu un front de propagare este un produs uniform, deoarece viteza mare de reacție în front

“îngheață” fazele în ne-echilibru. Acesta este primul exemplu de material produs astfel cu calități superioare celor produse tradițional în procese discontinue

S-a încercat în laborator obținerea unor astfel de materiale termocromice utilizând dimetacriilați sintetizați în cadrul lucrării. În acest scop clorura de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a fost dizolvată în glicerină la cald (soluție de 5% masic). S-a realizat apoi un amestec de 3 p dimetacrilat, 3 p 2EHA, 2 p Ultrasil și 2 p soluție de clorură de cobalt în glicerină. În prealabil, s-a dizolvat inițiatorul (AIBN) în 2EHA în proporție de 1% față de monomeri. Omogenizarea s-a realizat într-un mojar cu pistil, deoarece amestecul trebuie să fie foarte viscos (altfel se sedimentează glicerina cu clorura de cobalt). După o omogenizare eficientă (~ 2 ore) amestecul se introduce în tubul de polimerizare, iar frontul este inițiat cu un ciocan de lipit. În punctul de inițiere culoarea se transformă din roz-liliachiu în albastru. Înaintarea frontului se poate urmări prin modificarea culorii pe măsură ce are loc polimerizarea. Culoarea compozitului revine la roz în momentul în care temperatura compozitului scade. Compozitul obținut a fost încălzit și răcit de câteva ori, observându-se o modificare reversibilă a culorii. Nu au fost efectuate teste cantitative ci numai calitative referitoare la aceste compozite termocromice.

7.3.3.2. Concluzii la polimerizarea în front a dimetacriilaților

1. Polimerizarea în front este un mod de transformare a monomerului în polimer, printr-o zonă de reacție localizată, care se propagă.
2. Dimetacriilații sintetizați, având viscozități ridicate, nu permit dizolvarea inițiatorului; din acest motiv este necesară dizolvarea lui într-un monomer lichid.
3. Monomerii utilizați în acest scop trebuie să prezinte reactivitate mare și temperatură de fierbere ridicată.
4. Pentru vizualizarea frontului a fost necesară introducerea acidului metacrilic ceea ce în final a dus la scăderea viscozității amestecului; în aceste condiții frontul prezintă adesea fenomenul de “fingering”; pentru mărirea viscozității s-a adăugat un material de umplură inert, foarte fin (Ultrasil).

5. Proporția, care a dat cele mai bune rezultate pentru toți dimetacriilații, a fost 30% dimetacrilat, 30% acid metacrilic, 30% un alt monomer (BMA, HPMA, 2EHA) și 10% Ultrasil (totul în procente de masă).

6. Din încercările efectuate pentru stabilirea condițiilor optime de polimerizare s-a stabilit că la mărirea concentrației de metacrilat, viteza de înaintare a frontului scade, ca urmare a scăderii concentrației dublelor legături pe unitatea de masă.

7. Analizând influența concentrației de inițiator (AIBN) se observă o scădere a vitezei de înaintare a frontului cu scăderea concentrației de inițiator, iar la concentrații mai mici de 0,4%, procesul nu are loc.

8. Utilizarea tuburilor cu diametre reduse asigură o disipare a căldurii prin convecție, ceea ce face ca temperaturile interioare să fie mai mici decât temperaturile de fierbere a monomerilor utilizați (în felul acesta se evită formarea bulelor în interiorul amestecului polimerizat) iar propagarea fronturilor să nu fie afectată de astfel de factori.

9. Prin micșorarea temperaturii exterioare, viteza de înaintare a frontului scade.

10. Utilizarea celor trei comonomeri, BMA, HPMA și 2EHA, duce la viteze diferite de înaintare a frontului: vitezele cele mai mari obținându-se cu 2EHA, apoi cu HPMA și cele mai mici cu BMA. Aceste viteze de înaintare a frontului sunt în corelație directă cu temperatura interioară, care de asemenea este influențată, în mare măsură, de entalpia de polimerizare, care este maximă pentru 2EHA și minimă pentru BMA.

11. Pentru dimetacriilații cu aceeași structură, viteza frontului este mai mare pentru cei cu masă molară mai mare: vitezele de înaintare a fronturilor pot fi corelate cu rezultatele obținute pentru timpul de gel convențional (determinat dilatometric), τ_{GD} .

12. Pentru toate determinările vitezele de înaintare a fronturilor au fost constante.

13. În practică pentru a preîntâmpina "arderea" prematură a inițiatorului (ceea ce ar conduce la conversii reduse) se recomandă sisteme duale de inițiere.

14. Polimerizarea în front va prezenta trei avantaje asupra metodelor tradiționale de sinteză a polimerilor : costuri energetice reduse, deșeuri puține și morfologie unică.

15. Drept direcții de utilizare se prevede ca acest procedeu să fie folosit pentru obținerea : IPN-urilor, a compozitelor cu pereți foarte groși, a materialelor polimerice cu conținut ridicat de material de umplură (umplură care are tendință de separare).

7.3.4. Fotopolimerizarea dimetacriților

Cinetica reticulării monomerilor acrilici multifuncționali poate fi urmărită prin mai multe tehnici. Ele pot fi împărțite însă în două categorii: cele în care evoluția reacției este urmărită punct cu punct și cele continue. Dintre metodele punct cu punct, cele mai utilizate sunt RMN-ul [200], spectroscopia fotoacustică [201] și spectroscopia IR [202]. Aceste tehnici prezintă inconvenientul că necesită măsurători punct cu punct, lungi și laborioase, fiind necesară integrarea în rezultate a post-polimerizării care intervine între momentul luării probei și analiză. În ultima perioadă metodele punct cu punct au fost înlocuite progresiv cu metodele de analiză continuă. Printre metodele cele mai răspândite trebuie amintite fotocalorimetria [203-207], interferometria laser [208], precum și spectroscopia RT-FTIR [209].

În cadrul acestei lucrări s-a utilizat ca metodă de analiză continuă, fotocalorimetria. Ea a permis urmărirea cantitativă și în timp real a proceselor de polimerizare care se derulează în câteva secunde. Prin această metodă este posibilă cunoașterea directă în toate momentele a valorilor pentru viteza de polimerizare precum și a gradului de nesaturare rezidual.

Ideea studierii reacțiilor fotochimice prin metode calorimetrice nu este recentă. Magge și Daniels [203] la începutul anilor '40 au utilizat calorimetria pentru determinarea valorilor variației entalpiei și randamentului în reacțiile de

fotoclorurare și fotobromurare a vinil cianamatului. Rezultatele nu au fost cele mai bune deoarece componentele electrice nu asigurau o măsurare fiabilă. Abia la sfârșitul anilor '70, datorită interesului pentru formulările fotosensibile cu utilizări industriale, au fost realizate ameliorări importante asupra calorimetrelor

Primele fotocalorimetre moderne reunesc într-un singur aparat o unitate de iradiere (în general echipată cu o lampă cu vapori de mercur) și un calorimetru diferențial cu compensare de putere (DSC). Utilizarea fotocalorimetrelor a permis pentru prima dată realizarea in situ a studiilor asupra reacțiilor și determinarea parametrilor cinetici.

Wright și colab. [210,211] au fost primii care au modificat un calorimetru diferențial atașându-i o sursă UV pentru studiul efectului inhibitor al oxigenului asupra fotopolimerizării poliacriilaților. În aceeași perioadă Moore, Tryson și Schultz [206,212] au studiat cu ajutorul calorimetriei fotopolimerizarea radicalică a numeroși monomeri acrilici multifuncționali. Abadie și Appelt [213-215] au fost primii care au utilizat un fotocalorimetru diferențial cu compensare de putere, DPC, pentru studiul cineticii fotopolimerizării rășinilor utilizate ca și fotorezist, precum și a reactivității diferitelor compozite cu utilizare dentară.

Studiile cinetice de fotopolimerizare a dimetaacriilaților au fost realizate cu ajutorul unui fotocalorimetru DuPont de Nemours 930 DPC cuplat la unitatea de expunere a unui calorimetru diferențial cu compensare de putere DuPont 912 DSC. Fotocalorimetrul diferențial permite măsurarea căldurii de reacție degajate în timpul procesului ca urmare a ruperii dublelor legături sub acțiunea radiațiilor UV (200-400 nm). Metoda constă în măsurarea fluxului termic degajat de un eșantion iradiat, în comparație cu o referință inertă iradiată identic de un flux de intensitate și spectru de emisie cunoscut. Această determinare se efectuează în interiorul unei incinte izoterme, într-o atmosferă riguros controlată. Aparatul este în întregime asistat de calculator, care permite de asemenea, controlul și urmărirea experiențelor cu ajutorul a două module principale modulul de expunere 930 DPC și celula calorimetrică diferențială 912 DSCPC cu unitățile de măsură [216,217].

Programul utilizat pentru realizarea acestor studii comportă următoarele etape: -

1. echilibrarea aparatului la temperatura dorită ($T^{\circ}\text{C}$);
2. începerea stocării și înregistrării datelor;
3. izotermă de un minut;
4. deschiderea obturatorului;
5. izotermă de n minute (iradiere UV);
6. închiderea obturatorului;
7. izotermă de un minut;
8. terminarea procesului de stocare și înregistrare a datelor.

Programul începe prin echilibrarea sistemului la temperatura aleasă, înainte de începerea înregistrării datelor. Timp de un minut, se înregistrează o linie de bază. Apoi se deschide obturatorul pentru a expune conținutul eșantioanelor precum și referința la radiațiile UV, pe o perioadă de timp prestabilită. După expunere, se închide obturatorul și se înregistrează timp de un minut o linie de bază corespunzătoare sfârșitului reacției.

Datorită maselor molare ridicate și a structurii lor, dimetacrilatii prezintă o vâscozitate ridicată, motiv pentru care ei au fost dizolvați. În acest scop s-au preparat soluții în toluen din fiecare dimetacrilat de concentrație aproximativ 50% (masă). Eșantioanele supuse fotoreticulării sunt amestecuri din aceste soluții și fotoinițiator (IGRACURE 651 provenit de la Ciba Geigy) în proporție de 3% (masă). După omogenizare, cu ajutorul unei microbalanțe CAHN model C 30, se cântăresc probe de 1.2-1.5 mg și o masă de 1 mg pentru referință, în microcapsule de aluminiu de diametru 6.0 mm.

O folie subțire transparentă de polietilentereftalat de grosime 2.5 μm este apoi aplicată peste picătură, pentru a permite întinderea omogenă pe suprafața întregii capsule. Referința se obține prin iradierea probei timp de 15 minute, în scopul obținerii unui polimer inert total reticulat.

Eșantioanele și referința sunt, apoi, plasate în încălțura aparatului, pe cele două unități de măsură a celulei calorimetrice, pentru a fi expuse iradierii UV.

Pentru toate reacțiile de fotopolimerizare studiate fascicolul de radiații UV a avut intensitatea 4 mW/cm^2 , iar temperatura de lucru a fost 30°C . Datele acumulate de-a lungul întregii reacții, sunt transmise, cu ajutorul unei interfețe, la un calculator care le înregistrează și le analizează.

Rezultatele obținute se prezintă sub forma unor termograme fotocalorimetrice, a căror analiză permite realizarea studiilor cinetice pentru reticularea diferitelor sisteme supuse iradierii UV.

Formarea rețelelor tridimensionale are loc cu degajare de căldură (reacții exoterme); aceasta permite urmărirea și înregistrarea căldurii degajate în timp real, sub formă de curbe care descriu evoluția în timp (minute), a entalpiei de reacție (J/g). Termogramele permit observarea clară a faptului că reacția are loc în primele momente ale iradierii și aceeași chiar la temperatura ambiantă.

Termograma obținută este prelucrată cu ajutorul unui program de calcul (DPC 4.1.A) care permite determinarea ariei de sub curbă și obținerea parametrilor de reactivitate (notați în dreapta termogramelor), a conversiei și a constantelor de viteză.

Parametrii de reactivitate sunt următorii :

- entalpia procesului ΔH (J/g) care este direct proporțională cu numărul grupelor funcționale implicate în reacția de fotopolimerizare (fotoreticulare);
- picul maxim (s) care reprezintă timpul trecut între deschiderea obturatorului și atingerea energiei maxime a reacției;
- timpul de inducție (s) care se definește ca fiind timpul necesar atingerii unei conversii de 1% a amestecului analizat.

După ce s-a calculat entalpia, programul utilizat (DPC 4.1.A) permite determinarea conversiei pentru reacția de polimerizare în funcție de timp. Conversia la momentul t este definită de raportul dintre aria determinată de curbă la momentul t (entalpia la momentul t) și suprafața totală (entalpia totală) măsurată la sfârșitul reacției.

Conversia (α) la momentul t este egală cu :

$$\alpha_t = \frac{\text{suprafata ariei la momentul } t}{\text{suprafata totala}} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{teoretic}} \quad (7.15)$$

Valorile conversiei sunt calculate, ținând cont de entalpia teoretică, calculată cu formula :

$$\Delta H_{teoretic} = (1/M) \cdot E \cdot f \quad (7.16)$$

în care : M - este masa molară a prepolimerului;

E - energia necesară ruperii dublei legături;

f - funcționalitatea prepolimerului.

Viteza de reacție la momentul t este derivată în funcție de timp a conversiei, și este de asemenea evaluată de calculator.

Calculul constantelor de viteză face apel la modelul autocatalitic. În general, studiile cinetice se bazează pe viteza de consumare a unui reactiv ($d\alpha/dt$) : la o temperatură dată, aceasta variază proporțional cu o funcție $f(\alpha)$ care se bazează pe concentrația reactanților, în conformitate cu relația

$$d\alpha/dt = k f(\alpha) \quad (7.17)$$

unde : k - este constanta de viteză;

$f(\alpha)$ - este o funcție care depinde de mecanismul de reacție.

Pentru studiul cineticii reacției de fotoreticulare se pot avea în vedere două modele: reacțiile de ordin n [218] sau reacțiile autocatalitice [219]. Pentru materialele termoplastice care se supun unei cinetici de ordinul n , viteza de reacție este proporțională cu cantitatea de monomer rămasă (nereacționată) și este

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (7.18)$$

relație în care α este conversia și n este ordinul de reacție.

În conformitate cu această relație (7.18), pentru reacțiile de fotoreticulare, care se supun unei cinetici de ordinul n , viteza este maximă la momentul inițial $t = 0$ ($\alpha = 0$).

În cazul modelului autocatalitic (care a fost utilizat pentru studiul cinetic al fotoreticulării dimetacrilatilor), viteza de reacție este maximă în mod sigur pentru conversii $\alpha > 0$ și prezintă un profil tipic de clopot. Modelul propus neglijează reacțiile de întrerupere și consideră că reacțiile au loc în primele momente ale procesului. În acest caz, expresia vitezei de reacție este :

$$d\alpha/dt = k \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (7.19)$$

unde : m, n - ordinele parțiale pentru reacțiile de inițiere și propagare

α - conversia

k - constanta de viteză

Programul de calcul al parametrilor cinetici aparține societății DuPont (DPC 4.1.A). El permite realizarea unui studiu rapid și facil al parametrilor cinetici și utilizează forma logaritmică a ecuației (7.19):

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln k + n \ln \left[\alpha^{m/n} (1 - \alpha) \right] \quad (7.20)$$

Pentru calculul constantei de viteză, se impune pentru n valoarea 1.5 și m rămâne variabil. Reprezentarea grafică a ecuației (7.20) este o dreaptă, din a cărei pantă se poate determina parametrul m , iar din ordonata la origine constanta de viteză. Această dreaptă este cea mai bună aproximare pentru modelul autocatalitic.

Studiile de fotopolimerizare s-au realizat pentru dimetacrilatii 1a, 2a, 3a, 4a, 5a, 9a, 10a, 11a, 12a și 13a.

În figurile 7.32 la 7.36 sunt prezentate termogramele pentru dimetacrilatii 1a, 2a, 4a, 9a și 11a, iar în tabelul 7.22 sunt prezentate datele complete pentru toți dimetacrilatii analizați. Din figurile prezentate precum și din tabelul 7.22 se

Operator: GEZA IRIS 651

Size: 1.41 mg

Method: AVI

Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.31mg Fiola 1

Operator: LEMP/MAO -AVI

Run Date: 10-Jun-98 16:53

DSC

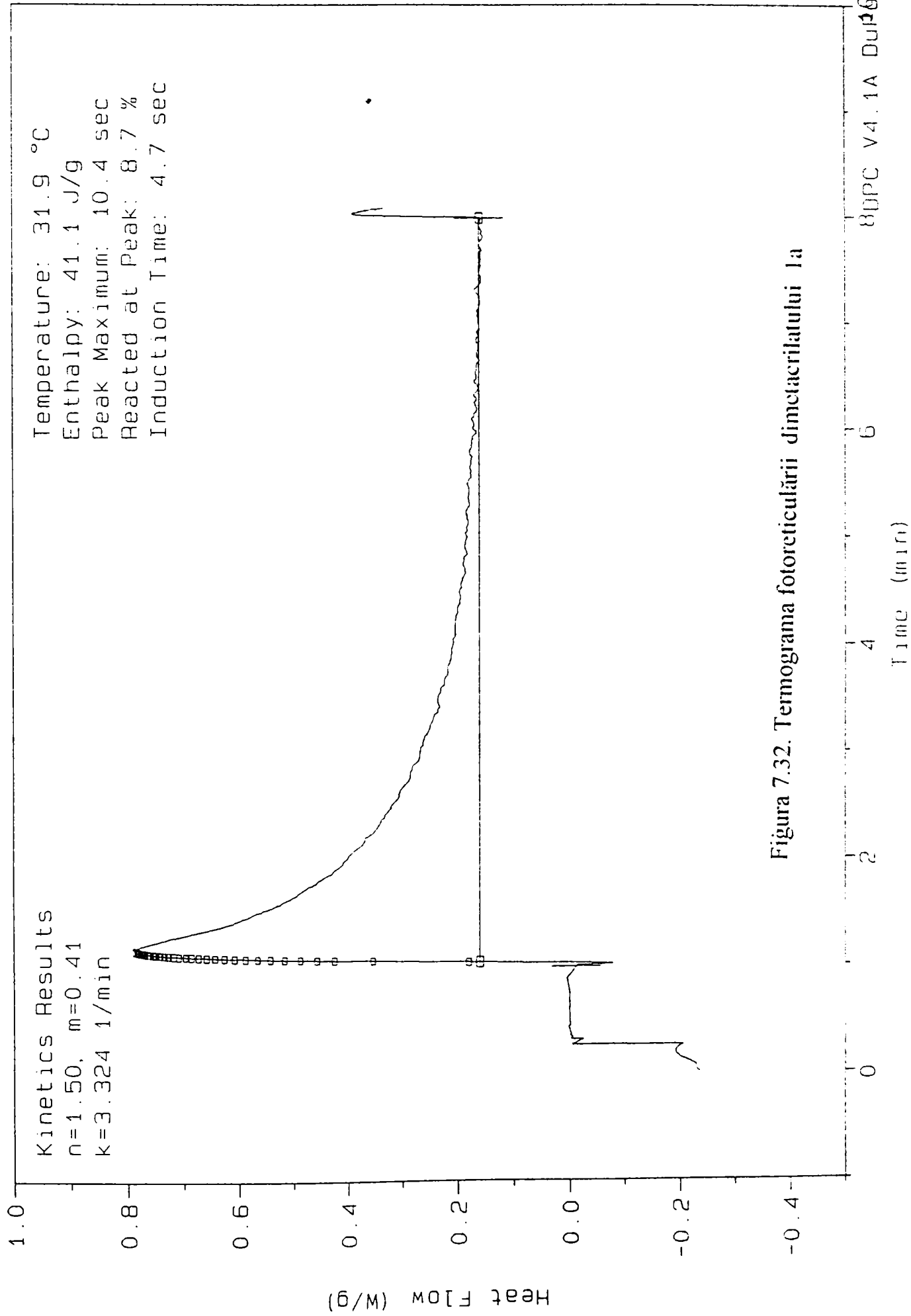


Figura 7.32. Termograma fotoreticului dimetacrilatului Ia

Size: 1.39 mg
Method: AVI
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.07mg Fiola 2

DSC

Operator: LEMP/MAO -AVI
Run Date: 10-Jun-98 15:50

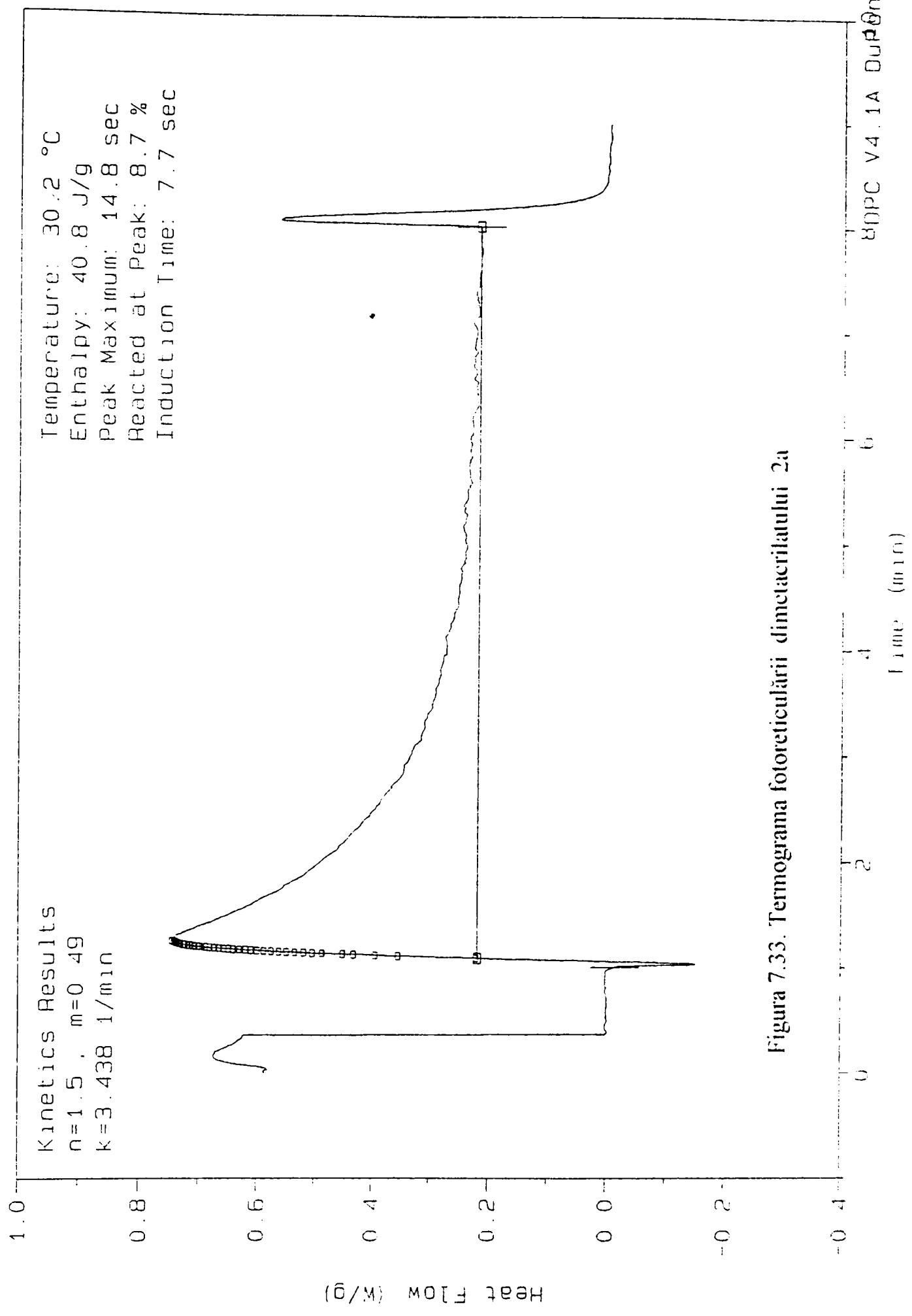


Figura 7.33. Termograma fotoreticării dimetacrilatului 2a

DSC

Size: 1.73 mg
Operator: LEMP/MAU - AVI
Method: AVI
Run Date: 14-Jun-98 16:55
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.01mg Fiola 4

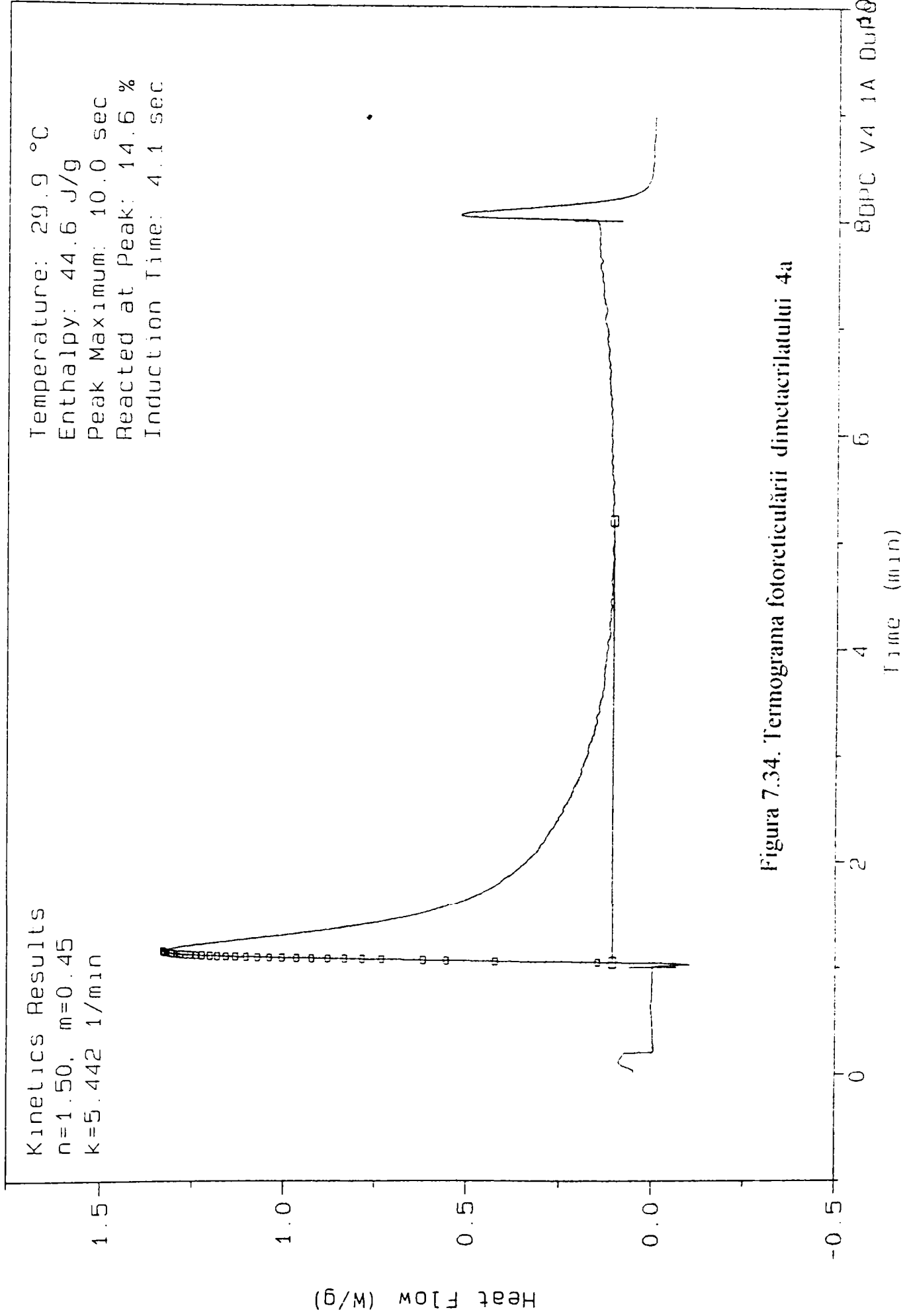


Figura 7.34. Termograma fotoreticului dimetacrilatului 4a

Size: 1.34 mg
Method: AVI
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.21mg Fiola 6

DSC

Operator: LMP/MKH AVI
Run Date: 14 Jun 98 17:43

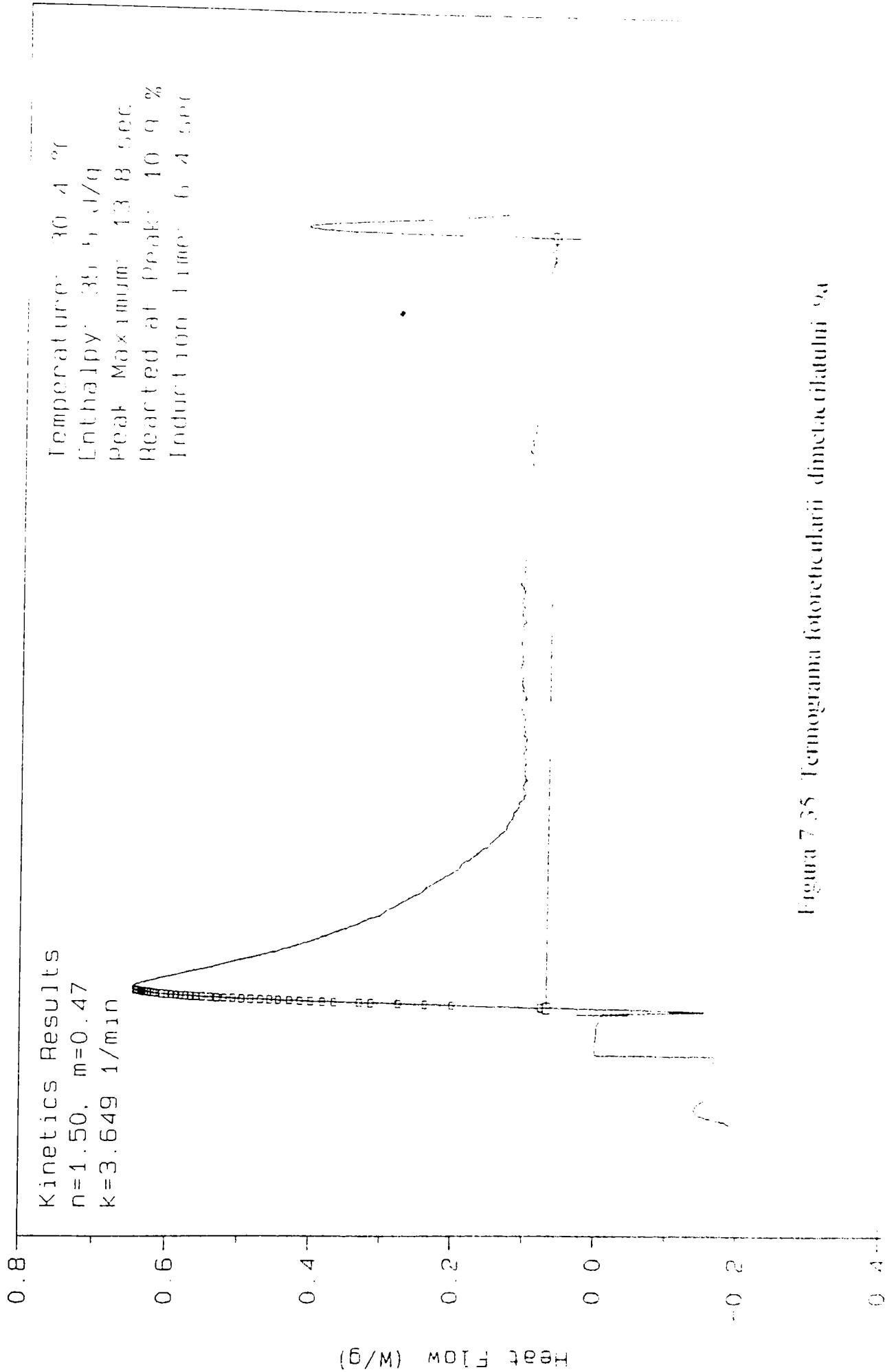


Figura 7.35 Termograma fotoreticulării dimetacrilatului 94

Sample: GEZA IRG 651
Size: 2.20 mg
Method: AVI
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.20mg Fiola 8

DSC

Operator: LEMP/MAO -AVI C
Run Date: 13-Jun-98 07:50

FILE:

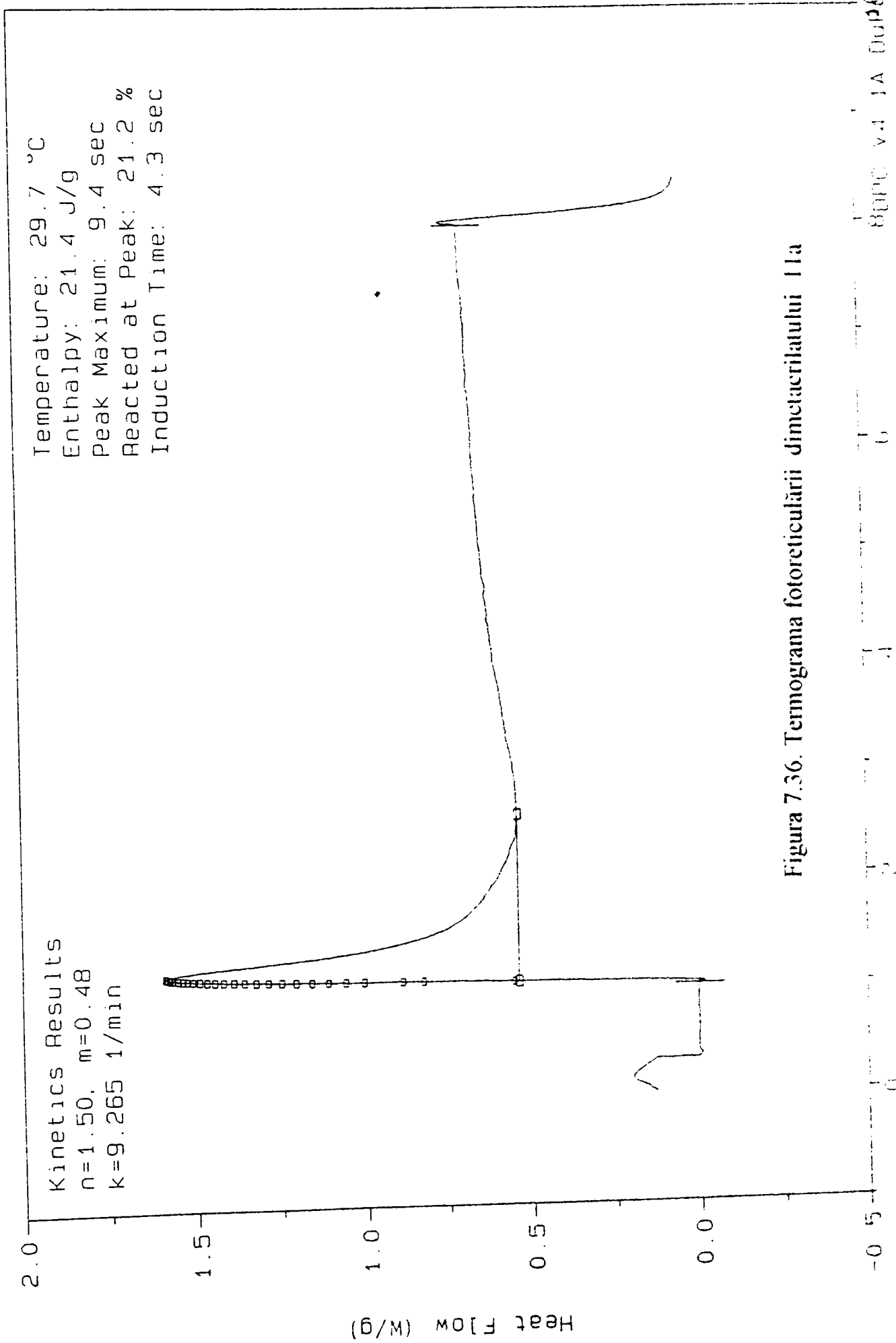


Figura 7.36. Termograma fotoreticului dimetacrilatului I Ia

8000 v.1 IA Dupont 2100

11
11
16
6

observă că valorile pentru parametri de reactivitate sunt relativ mici, în schimb constantele de viteză prezintă valori ridicate, ceea ce pune în evidență o reactivitate particulară pentru acești compuși.

Evoluția parametrilor de reactivitate este prezentată pe o scară arbitrară în funcție de tipul dimetacrilatului în figura 7.37.

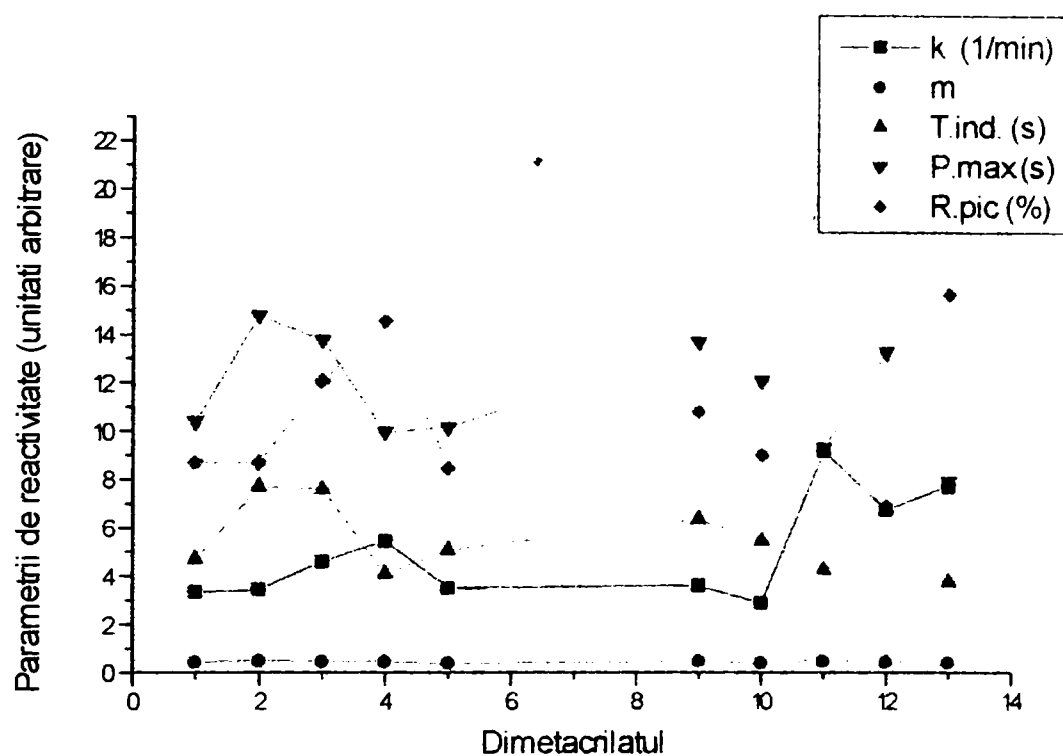


Figura 7.37. Evoluția parametrilor de reactivitate pentru dimetacrilatii sintetizați

Tabelul 7.22. Parametrii cinetici și parametrii de reactivitate obținuți din termogramele de fotopolimerizare pentru dimetaacrilatii sintetizați

Dimetaacrilatul	Concentrația [%masă]	Constanta de viteză, k [1/min]	m	Timp de inducție [s]	Pic maxim [s]	Reacțional la pic [%]
1a	53,8	3,324	0,41	4,7	10,4	8,7
2a	48,9	3,438	0,49	7,7	14,8	8,7
3a	41,8	4,610	0,46	7,6	13,8	12,1
4a	41,2	5,442	0,45	4,1	10,0	14,6
5a	45,6	3,513	0,40	5,1	10,2	8,5
9a	51,6	3,649	0,47	6,4	13,8	10,9
10a	54,1	2,911	0,41	5,5	12,2	9,1
11a	51,9	9,265	0,48	4,3	9,4	21,2
12a	54,1	6,809	0,46	6,9	13,4	20,5
13a	47,1	7,789	0,43	3,8	8,0	15,8

Pe baza datelor obținute din termogramele de fotoreticulare au fost trasate curbele de variație a vitezei de polimerizare în funcție de timp, precum și în funcție de conversie. ele sunt prezentate în figurile 7.38 - 7.41.

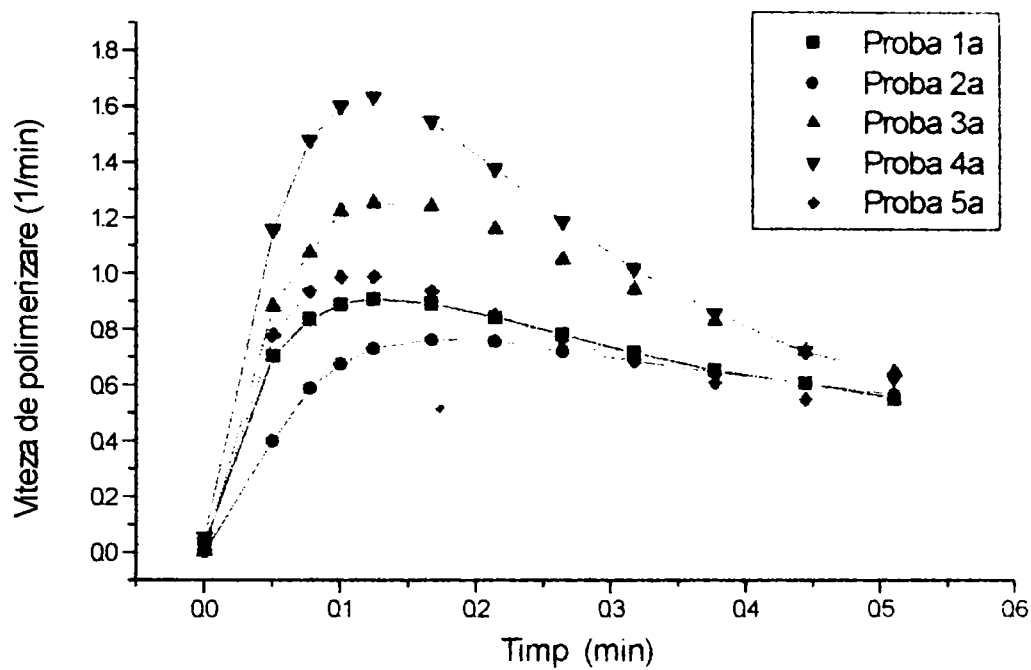


Figura 7.38. Viteza de polimerizare în funcție de timp pentru dimetacriilații 1a ÷ 5a

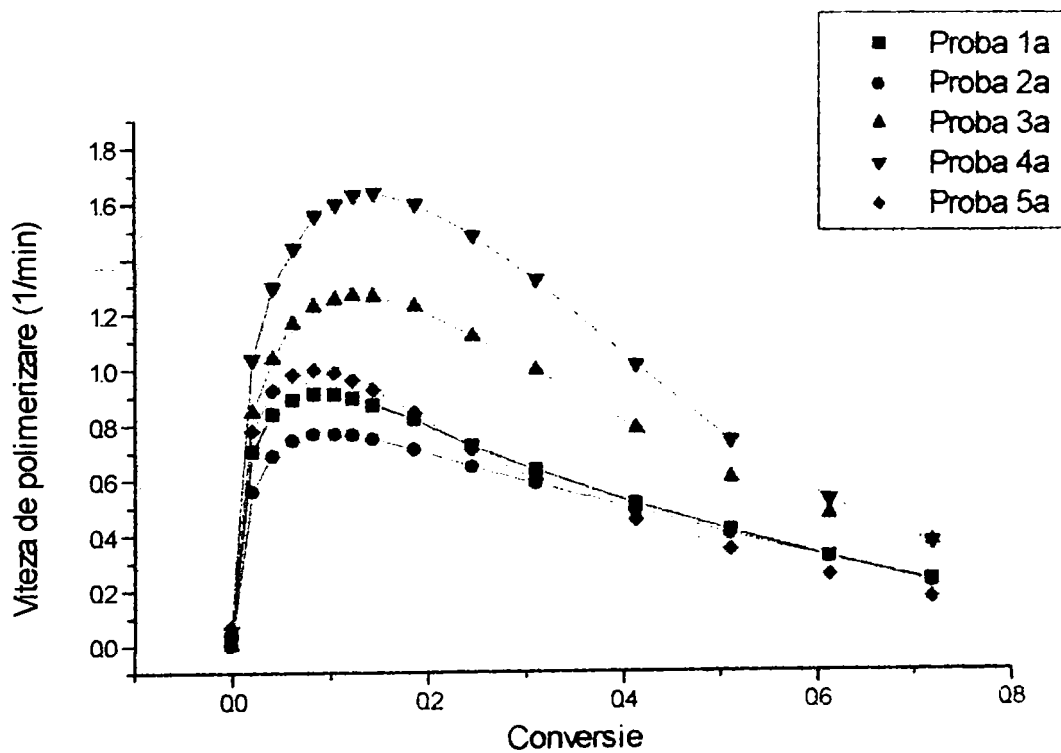


Figura 7.39. Viteza de polimerizare în funcție de conversie pentru dimetacriilații 1a ÷ 5a

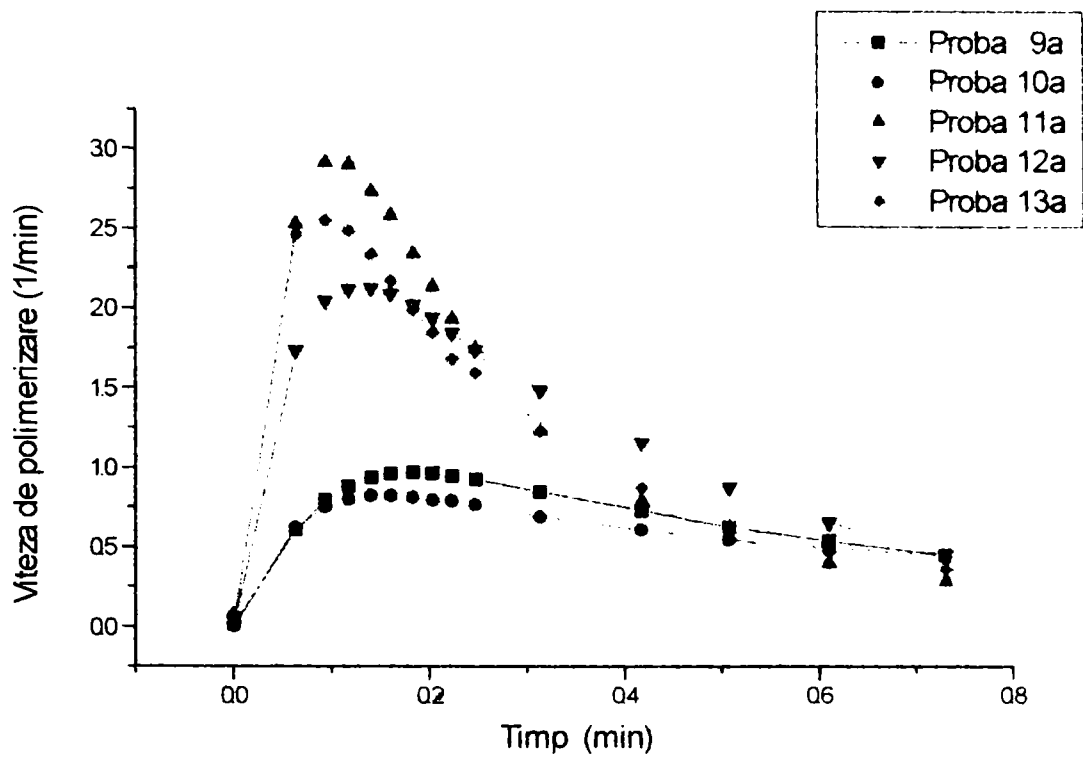


Figura 7.40. Viteza de polymerizare în funcție de timp pentru dimetacrilatii 9a ÷ 13a

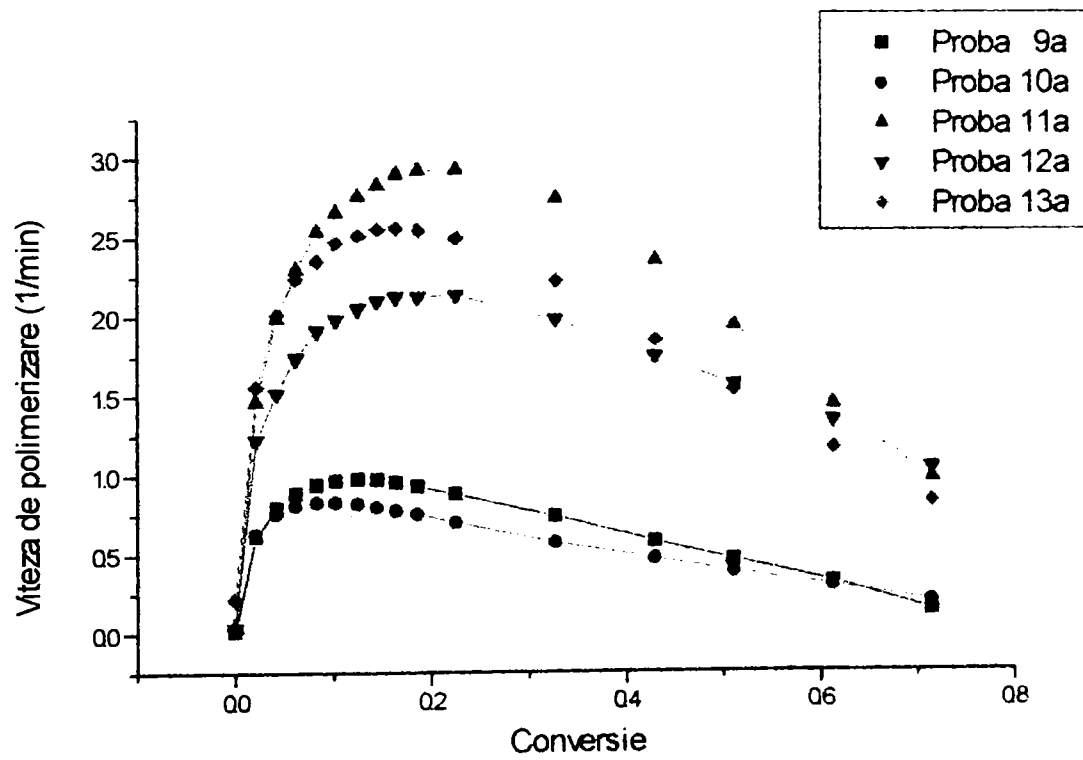


Figura 7.41. Viteza de polymerizare în funcție de conversie pentru dimetacrilatii 9a ÷ 13a.

Analizând termogramele de fotoreticulare precum și figurile 7.38 și 7.41 se observă că fotopolimerizarea are loc în patru etape succesive foarte distincte din punct de vedere cinetic [220]. În prima etapă, imediat după deschiderea obturatorului, polimerizarea are loc lent din cauza efectului inhibitor al oxigenului. În acest caz acest efect inhibitor a fost minimalizat prin utilizarea filmului transparent de polietilenterestalat care împiedică contactul direct al aerului cu proba expusă. După această scurtă perioadă în care oxigenul dizolvat în soluție este totalmente consumat, reacția trece în a doua fază, unde transformarea monomerului în polimer are loc foarte rapid. Această etapă se caracterizează printr-o creștere rapidă și liniară a vitezei de polimerizare în funcție de timp. Aceasta se poate explica în felul următor. În primele secunde ale reacției concentrația monomerului nereacționat precum și concentrația radicalilor liberi ai inițiatorului sunt la valorile lor maxime. În plus monomerul se găsește într-o stare de viscozitate redusă, ceea ce favorizează reacția de propagare. La fotopolimerizările reticulante, cum este cazul dimetacriilaților, această situație inițială favorabilă din punct de vedere cinetic nu durează decât câteva secunde, din cauza creșterii viscozității datorate formării rapide a unui material puternic reticulat. Creșterea viscozității duce, la început, la suprimarea reacțiilor de întrerupere, ceea ce se traduce printr-un efect de autoaccelerare ; din contră pe măsură ce polimerul se formează, mobilitatea speciilor reactive (moleculele de monomer nereacționat, radicalii liberi eliberați de inițiator și macroradicali susceptibili propagării) scade. Reacția ajunge deci în cea de a treia etapă marcată de apariția unui fenomen de decelerare, când procesul intră într-un regim unde cinetica este controlată de difuzie [221]. Începutul acestei etape corespunde picurilor observate pe curbele din figurile 7.38 și 7.40, ceea ce corespunde valorilor maxime pentru vitezele de polimerizare. Este clar că pe măsură ce reacția avansează, coeficientul de difuziune scade mult, iar sistemul trece în starea de gel. Este de remarcat că fenomenul de gelifiere intervine foarte rapid (undeva în apropierea a 10 secunde), moment în care nesaturarea reziduală este încă mare. De altfel și în literatura de specialitate [222] se precizează că fotoreticularea totală, într-un mediu atât de viscos are loc foarte greu. Pe figurile

7.38 - 7.41 se constată o scădere continuă a vitezei de polimerizare după gelificare, și aceasta până când temperatura de vitrifiere a polimerului format este inferioară temperaturii la care are loc reacția, deci se ajunge la vitrifierea materialului. Vitrifierea cauzează blocajul total al speciilor reactive care sunt prinse în polimer. Această etapă este ușor vizibilă pe curbele din figurile 7.38 și 7.40 și se traduce prin oprirea progresivă a reacției.

7.3.4.1. Fotocopolimerizarea dimetacriilaților

Pentru studiul comportării acestei clase de macromonomeri în reacții de fotocopolimerizare s-au ales dimetacriilații cu cele mai bune valori pentru parametrii de reactivitate, respectiv dimetacriilații 11a și 13a. Drept comonomeri au fost utilizați 1,6-hexandiol-dimetacrilatul (HDDMA) și 1,6-hexandiol-diacrilatul (HDDA). Raportul utilizat dimetacrilat : comonomer, a fost 1:1 (masic), restul condițiilor fiind identice : dizolvat în toluen, fotoinițiator IRGACURE 651 (3% masic), temperatura 30°C [224].

În figurile 7.42 - 7.45 sunt prezentate termogramele pentru fotoreticularea amestecurilor prezentate, iar în tabelul 7.23 sunt prezentate valorile pentru parametri de reactivitate.

Tabelul 7.23. Valorile parametrilor de reactivitate pentru fotocopolimerizarea dimetacriilaților 11a și 13a cu HDDA și HDDMA

Dimetacrilat	Comonomer	Const.viteza k[min^{-1}]	Timp inducție [s]	Pic maxim [s]	Reacționat la pic [%]
11a	HDDA	40,818	1,7	4,0	32,0
11a	HDDMA	24,335	2,1	6,0	35,3
13a	HDDA	33,969	2,0	5,2	34,1
13a	HDDMA	25,681	1,7	6,8	41,3

Size: 1.33 mg
Method: AVI
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.22mg IRG 651 50% HDDA

DSC

Operator: CEM7 MAU AVI
Run Date: 24-Jun-98 08:07

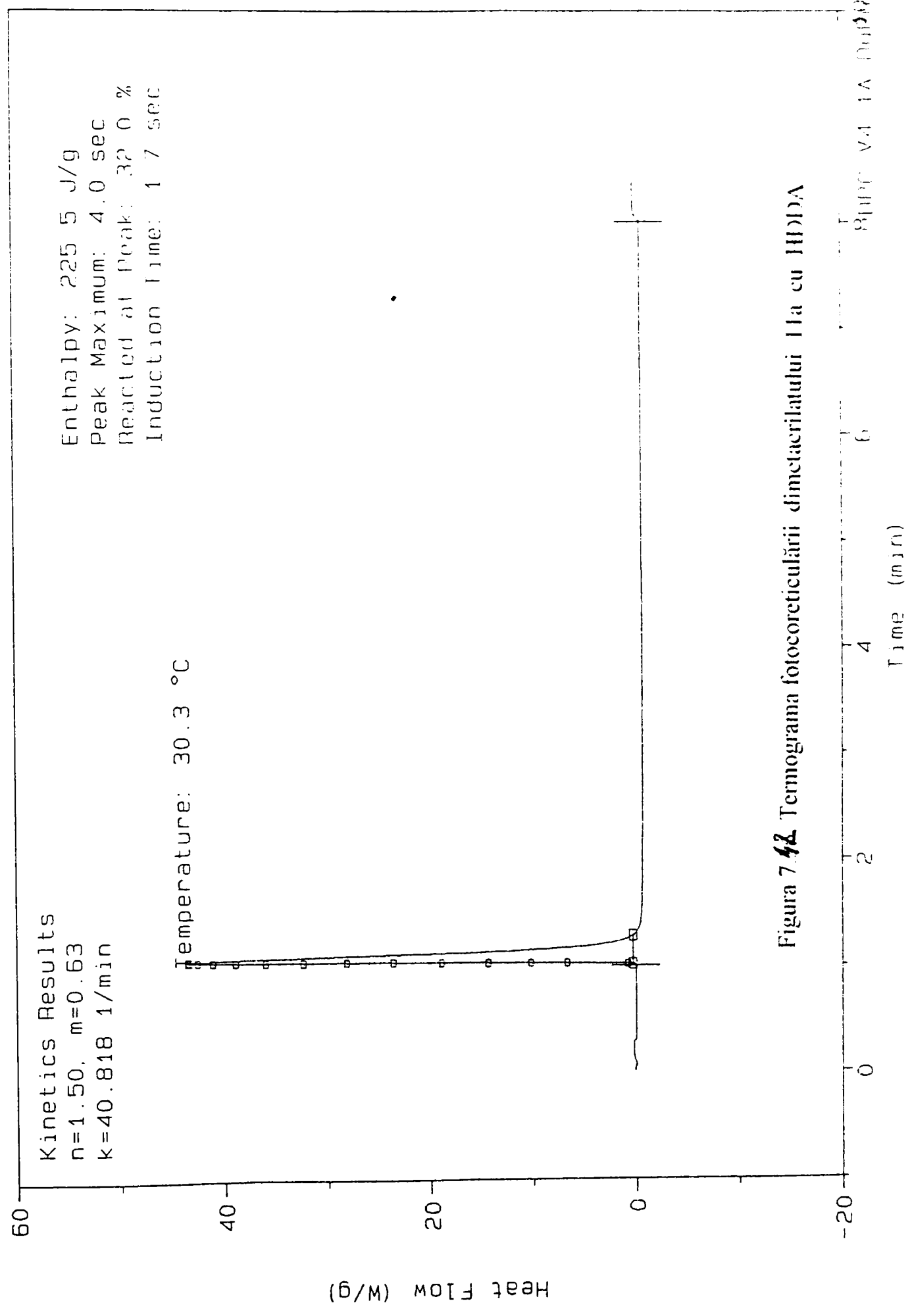


Figura 7.42 Termograma fotocorecturării dimetaacrilatului I la cu HDDA

COMPUTER: FIJULA 0
Size: 1.23 mg
Method: AVI
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.13mg IRG 651 50% HDDMA

DSC

Operator: LEMP/MAO - AVI
Run Date: 24-Jun-98 08:37

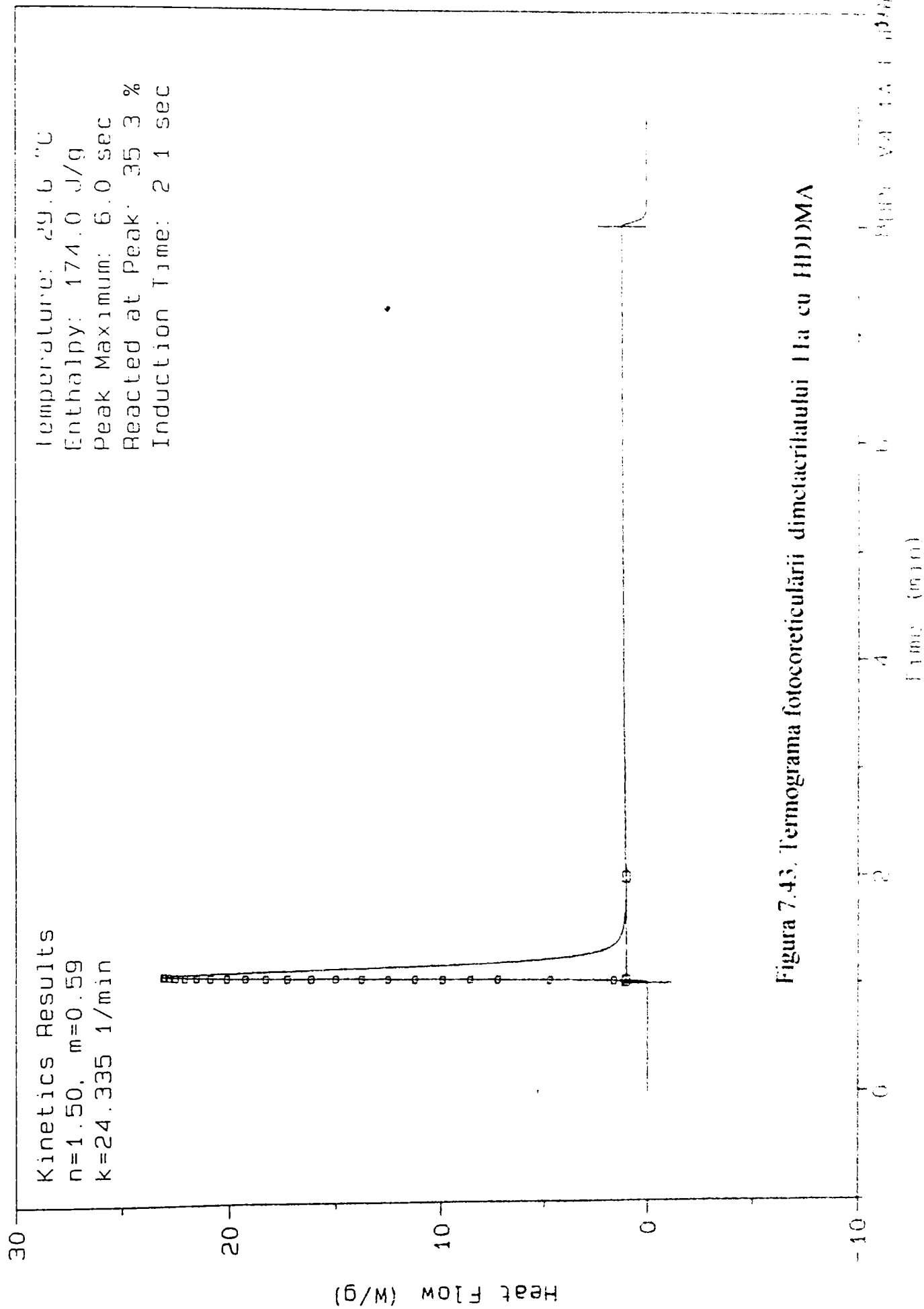


Figura 7.43. Termograma fotocorecturării dimelaacrilatului Ha cu HDDMA

Size: 1.50 mg
Method: AVI
Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.19mg IRG 651 50% HDDA

Operator: L. M. ...
Run Date: 24-Jun-98 09:12

DSC

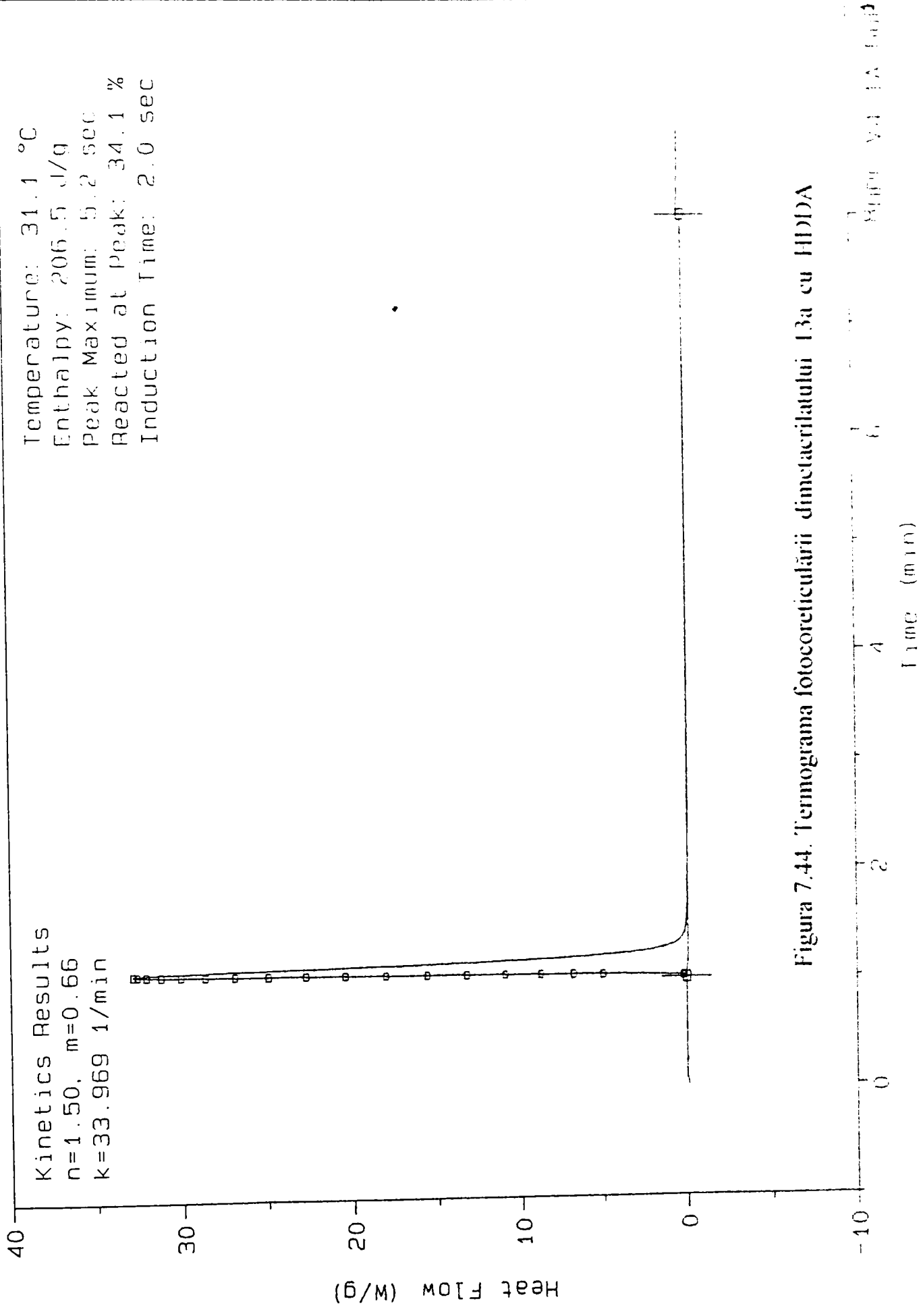


Figura 7.44. Termograma fotocorecturării dimetaacrilatului 13a cu HDDA

Sample: FIOLA 10
Size: 1.22 mg
Method: AVI

DSC

Operator: LEMP/MAO - AVI
Run Date: 24-Jun-98 09: 46

Comment: T=30°C PA 3% Ref=1.07mg IRG 651 50% HDDMA

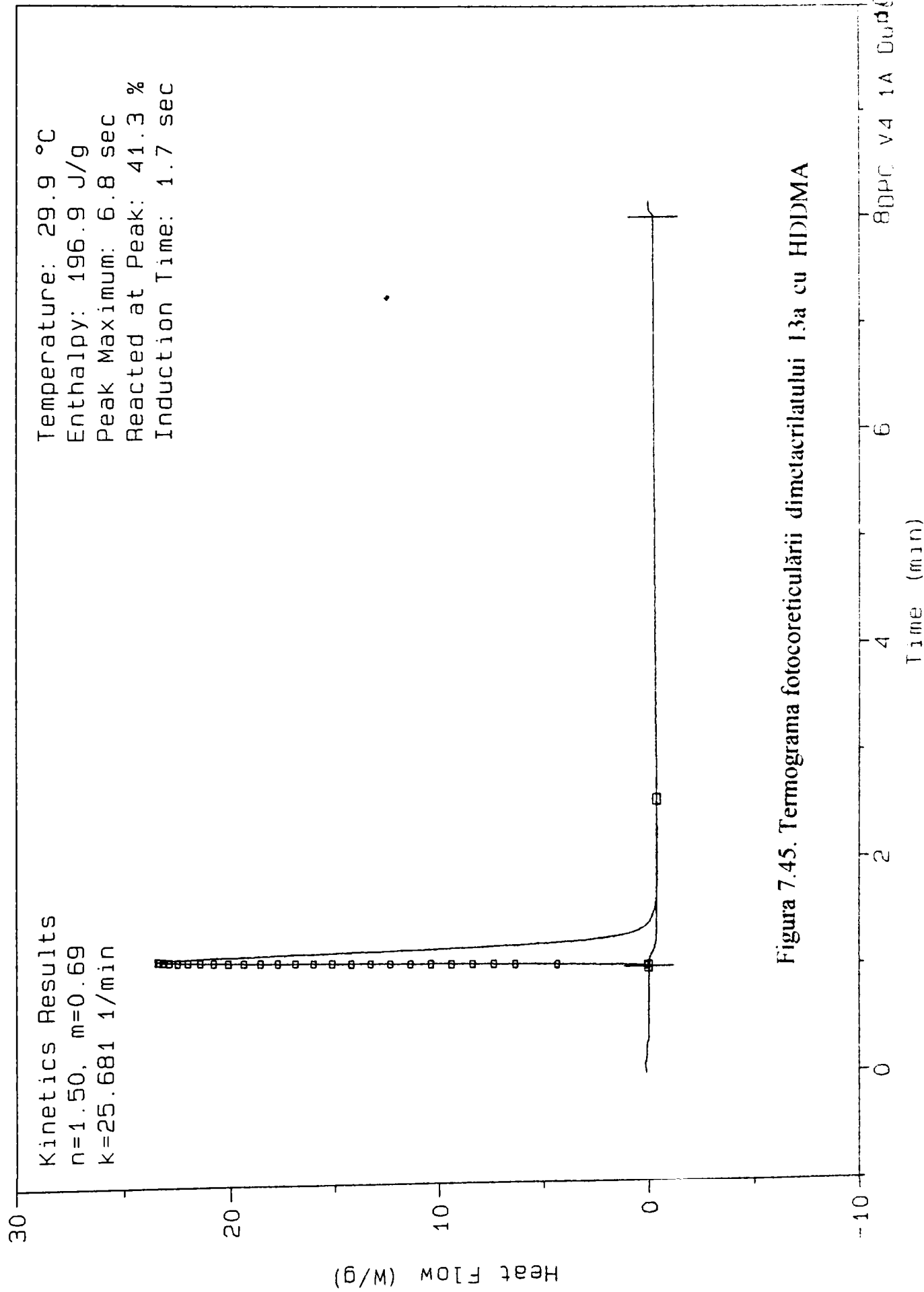


Figura 7.45. Termograma fotocoreticării dimetacrilatului I.3a cu HDDMA

Pe baza datelor obținute în procesul de fotocorecturare în figura 7.46 este prezentată variația conversiei în timp pentru aceste procese, iar în figura 7.47 evoluția vitezelor de reacție pentru aceleași procese.

Din compararea termogramelor de la homofotopolimerizare cu cele de la fotocopolimerizare se observă că acestea din urmă sunt mult mai înguste, procesele până la gelifiere având loc mult mai rapid.

Din analiza rezultatelor se observă că la toate procesele de fotocopolimerizare parametri de reactivitate sunt superiori celor de la homopolimerizare, lucru explicabil prin micșorarea viscozității amestecului inițial și prin mărirea numărului de grupări reactive (acrilat, metacrilat) pe unitatea de masă.

După cum era de așteptat rezultatele cele mai bune, atât din punctul de vedere al reactivității cât și al conversiei, au fost obținute pentru copolimerizările cu HDDA (atât pentru dimetacrilatul 11a cât și pentru 13a). Reactivitatea mai mare a HDDA în comparație cu HDDMA se explică prin două procese concurente : pe de o parte viteza de formare a radicalului este mai rapidă pentru acrilati față de metacrilati și pe de altă parte, radicalul metacrilat este un radical terțiar, deci mai stabil decât radicalul acrilat care este secundar [225].

Din figurile 7.46 și 7.47 se observă că s-au obținut rezultate mai bune pentru copolimerizările cu dimetacrilatul 11a față de dimetacrilatul 13a. Aceleași rezultate au fost obținute și la studiul dilatometric al copolimerizării cu metacrilat de metil. Explicarea acestui fenomen se poate face, fie acceptând că în aceste limite ale maselor molare, creșterea lor favorizează reactivitatea (deoarece dimetacrilatul 11a prezintă cea mai mare masă molară), fie acceptând că dimetacrilatii obținuți din poliesteri pe bază de acid suberic prezintă un optim în această serie.

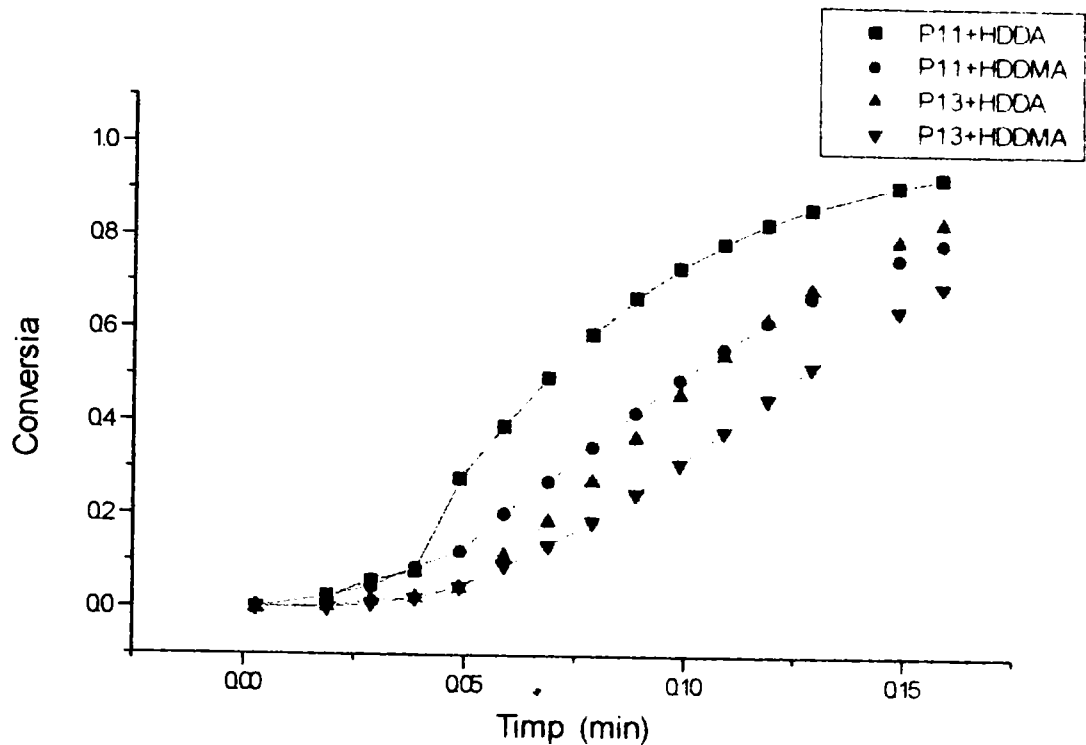


Figura 7.46. Variația conversiei în timp pentru procesele de fotocopolimerizare

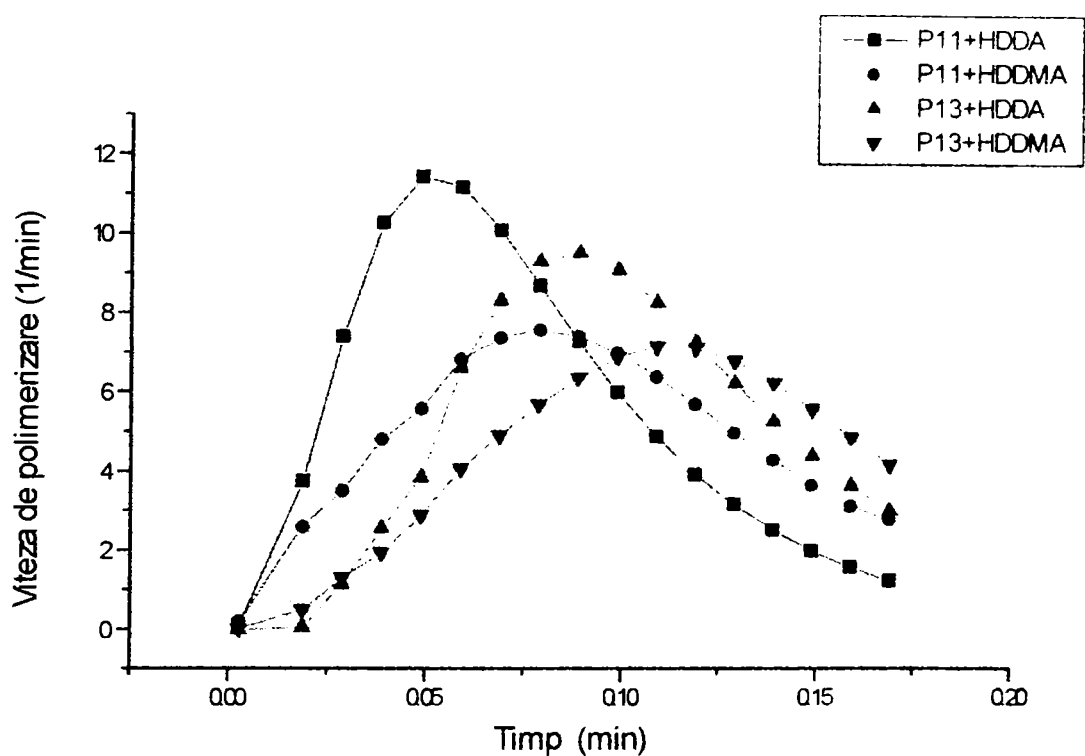


Figura 7.47. Variația vitezei de polimerizare în funcție de timp pentru procesele de fotocorecturare

procesele

7.3.4.2. Concluzii la fotopolimerizarea dimetacriilaților

1. Cinetica polimerizării (reticulării) monomerilor acrilici poate fi urmărită prin procedee punct cu punct și prin procedee continue; din procedeele continue, fotocalorimetria este unul dintre cele mai importante.

2. Analiza termogramelor de fotopolimerizare a dimetacriilaților permite identificarea a patru etape succesive, distincte din punct de vedere cinetic (1°- perioada de inducție ca urmare a efectului inhibitor al oxigenului; 2°- transformarea monomerului în polimer, când viteza de polimerizare crește rapid; 3°- etapa de decelerare, când procesul intră într-un regim unde cinetica este controlată de difuzie; 4°- etapa când se produce vitrifierea materialului care cauzează blocajul total al speciilor reactive).

3. Valorile parametrilor de reactivitate și ale constantelor de viteză pun în evidență o reactivitate particulară pentru dimetacriilații sintetizați.

4. La homopolimerizarea dimetacriilaților s-a constatat că raportul molar diol : acid dicarboxilic din prima etapă de sinteză, a poliesterilor, influențează reacțiile de polimerizare. Pentru dimetacriilați sintetizați din poliesteri cu același acid (perechile 3a - 4a, 10a - 11a și 12a - 13a) au fost obținute rezultate mai bune pentru parametrii de reactivitate (constantă de viteză, timp de inducție, pic maxim) la un raport diol : acid de 1,25 : 1 (deci pentru mase molare medii mari). Explicația constă în faptul că lanțul macromolecular dintre grupările metacrilat fiind mai lung, acestea sunt mai ușor accesibile deoarece gelifierea intervine mai târziu.

5. Mărirea numărului de grupe metilen dintre grupările carboxilice, din acidul utilizat la sinteza poliesterilor, favorizează obținerea unor dimetacriilați mai reactivi (rezultatele cele mai bune pentru parametrii de reactivitate fiind obținute pentru dimetacriilații proveniți de la acidul suberic, respectiv sebacic). Prin creșterea numărului de grupe metilen, lanțurile macromoleculare devin mai flexibile (raportul grupe alifatică / grupe aromatice crește) și în consecință grupele metacrilice devin mai accesibile, gelifierea intervenind mai târziu.

6.- Toți parametrii de reacție se încadrează în domeniul valorilor normale pentru dimetacrilatii de acest tip.

7. Rezultatele obținute la fotoreticulare au confirmat rezultatele obținute la studiul activității acestor dimetacrilati prin metoda dilatometrică și prin intermediul fronturilor de polimerizare.

8. Pentru fotocopolimerizarea cu HDDA și HDDMA au fost utilizați cei mai reactivi dimetacrilati sintetizați (11a și 13a).

9. Procesele de gelificare la fotocopolimerizare sunt mult mai rapide, iar parametrii de reactivitate superiori celor de la homopolimerizare; acest lucru este explicabil prin scăderea viscozității amestecului inițial și prin creșterea numărului de grupări reactive (acrilat, metacrilat) în unitatea de masă.

10. Atât din punct de vedere al reactivității cât și al conversiei, rezultatele cele mai bune au fost obținute pentru HDDA.

11. Rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru fotocopolimerizările cu dimetacrilatul 11a, ceea ce confirmă rezultatele de la homofotopolimerizare și dilatometrie. Explicarea acestui fenomen se poate face, fie acceptând că în aceste limite creșterea maselor molare favorizează reactivitatea (dimetacrilatul 11a prezentând masa molară cea mai ridicată), fie acceptând că dimetacrilatii obținuți din poliesteri pe bază de acid suberic prezintă un maxim în această serie.

8. UTILIZAREA DIMETACRILAȚILOR SINTETIZAȚI ÎN PROCESE DE COPOLIMERIZARE CU METACRILAT DE METIL

Prezentul capitol își propune să stabilească unele din posibilitățile de utilizare ale dimetacrialaților sintetizați, în procese de copolimerizare cu metacrilatul de metil și să illustreze proprietățile copolimerilor obținuți.

Copolimerizarea metacrilatului de metil cu dimetacrialați duce la obținerea unor copolimeri cu structură tridimensională care prezintă o importanță practică deosebită. Acesta este motivul pentru care literatura de specialitate acordă spații largi studiilor din acest domeniu [226-235]. Datorită diferențelor de reactivitate a diverșilor componenți ai copolimerizării, compoziția, structura și proprietățile copolimerilor obținuți variază în limite foarte largi [233].

Au existat și alte preocupări ale colectivului pentru utilizarea dimetacrialaților, în special ca și plastifianți reactivi pentru PVC [236,237].

Studiile de literatură recomandă concentrații scăzute pentru dimetacrialați în scopul obținerii de produse de calitate și cu o conversie ridicată a grupelor metacrilat [233]. Din acest motiv, pentru aceste studii au fost utilizate concentrații de 5, 10 și respectiv 15% (masic) de dimetacrilat.

Metacrilatul de metil s-a distilat înainte de utilizare. Pentru inițierea procesului de copolimerizare s-a utilizat sistemul redox peroxid de benzoil (POB) 0,5% și dimetil anilină (DMA) 0,025%. Dimetacrilatul și POB-ul se dizolvă în prealabil în metacrilatul de metil, apoi se adaugă DMA, se omogenizează, iar amestecul obținut s-a introdus într-o eprubetă. Aceste probe s-au introdus într-un termostat la 50°C unde au fost menținute 6 h. Pentru desăvârșirea procesului de copolimerizare, probele au fost transferate într-o etuvă, la 120°C, unde s-au menținut timp de 6 ore.

Probele astfel obținute au fost supuse testelor de solubilitate și comportare la cald, iar apoi caracterizate prin putere de gonflare, conținut de gel și punct de curgere. Puterea de gonflare și conținutul de gel au fost determinate în scopul

stabilirii gradului de reticulare al produselor obținute iar punctul de curgere în vederea testării unor proprietăți fizico-mecanice.

Puterea de gonflare determinată pe baza metodei descrise de G.Schwadula și F.Wolf [238], se exprimă în cm^3 solvent/gram copolimer și se obține prin introducerea copolimerilor măcinați în dicloretan timp de 72 ore, urmată de filtrare și cântărire după 5 minute.

Conținutul de gel s-a determinat cu ajutorul aparatului Soxhlet, folosind drept solvent cloroformul. S-a adoptat metoda încălzirii pe o perioadă de 10 ore, care corespunde în medie la 15 sifonări.

Punctul de curgere prin metoda conului (duritatea) s-a determinat cu ajutorul consistometrului Höppler utilizând dispozitivul IV. Acesta constă dintr-un con metalic standardizat, care sub o anumită forță pătrunde în probă până la atingerea valorii punctului de curgere. Conul este construit în așa fel încât diametrul suprafeței bazei, la pătrundere, este egal cu înălțimea (adâncimea de pătrundere). Dacă T este adâncimea cu care a pătruns conul în material (cm), iar F este suprafața bazei (de pătrundere) a conului (cm^2), avem relația:

$$F = \frac{\pi T^2}{4} \quad (8.1.)$$

După Höppler duritatea se definește ca

$$F_K = \frac{G}{F} = \frac{4G}{\pi T^2} \quad (8.2.)$$

unde G este încărcarea (kg)

Pentru identificarea în continuare a copolimerilor obținuți se vor folosi notațiile din tabelul 8.1.

În tabelele 8.2, 8.3 și 8.4 sunt prezentate caracteristicile copolimerilor obținuți pentru 5%, 10% și respectiv 15% dimetacrilat.

Pentru toate probele obținute s-au efectuat testele de solubilitate și comportare la cald. S-a constatat că probele sunt insolubile în solvenți uzuali (benzen, acetonă, dicloretan, cloroform) și sunt infuzibile, ceea ce confirmă reticularea copolimerilor obținuți.

Tabelul 8.1. Denumirea prescurtată a copolimerilor sintetizați

Dimetacrilat	Simbolizare	Proporția de dimetacrilat (%)	Prescurtare copolimer
1a	1 DM	5	C 1 DM 05
		10	C 1 DM 10
		15	C 1 DM 15
2a	2 DM	5	C 2 DM 05
		10	C 2 DM 10
		15	C 2 DM 15
3a	3 DM	5	C 3 DM 05
		10	C 3 DM 10
		15	C 3 DM 15
4a	4 DM	5	C 4 DM 05
		10	C 4 DM 10
		15	C 4 DM 15
5a	5 DM	5	C 5 DM 05
		10	C 5 DM 10
		15	C 5 DM 15
6a	6 DM	5	C 6 DM 05
		10	C 6 DM 10
		15	C 6 DM 15
7a	7 DM	5	C 7 DM 05
		10	C 7 DM 10
		15	C 7 DM 15
8a	8 DM	5	C 8 DM 05
		10	C 8 DM 10
		15	C 8 DM 15
9a	9 DM	5	C 9 DM 05
		10	C 9 DM 10
		15	C 9 DM 15
10a	10 DM	5	C 10 DM 05
		10	C 10 DM 10
		15	C 10 DM 15
11a	11 DM	5	C 11 DM 05
		10	C 11 DM 10
		15	C 11 DM 15
12a	12 DM	5	C 12 DM 05
		10	C 12 DM 10
		15	C 12 DM 15
13a	13 DM	5	C 13 DM 05
		10	C 13 DM 10
		15	C 13 DM 15

Tabelul 8.2. Caracteristicile copolimerilor cu conținut de 5% dimetacrilat

Copolimer	Putere gonflare [cm ³ / g]	Conținut de gel [%]	Punct de curgere [kg / cm ²]
C 1 DM 05	1,2424	83,7	4799,13
C 2 DM 05	1,3238	81,9	4923,17
C 3 DM 05	1,2527	94,3	4636,08
C 4 DM 05	1,3328	90,2	5052,09
C 5 DM 05	1,2683	83,8	4156,82
C 6 DM 05	1,3584	86,3	4829,70
C 7 DM 05	1,3417	85,7	4768,85
C 8 DM 05	1,2881	88,7	5564,50
C 9 DM 05	1,3583	86,2	5433,90
C 10 DM 05	1,3186	91,8	5186,13
C 11 DM 05	1,3571	89,7	4481,20
C 12 DM 05	1,3256	86,5	4481,46
C 13 DM 05	1,3643	85,9	4360,19
Etalon PMMA	-	-	3760,00

Tabelul 8.3. Caracteristicile copolimerilor cu conținut de 10% dimetacrilat

Copolimer	Putere gonflare [cm ³ / g]	Conținut de gel [%]	Punct de curgere [kg / cm ²]
C 1 DM 10	0,7533	95,4	5003,16
C 2 DM 10	0,8327	94,7	4814,38
C 3 DM 10	0,7695	95,2	5152,13
C 4 DM 10	0,8629	91,6	5085,11
C 5 DM 10	0,7715	94,2	5085,11
C 6 DM 10	0,8987	87,6	4426,80
C 7 DM 10	0,8825	92,7	4939,02
C 8 DM 10	0,7921	91,3	4536,61
C 9 DM 10	0,9127	90,9	5181,53
C 10 DM 10	0,8217	89,6	4386,65
C 11 DM 10	0,9325	87,3	5415,62
C 12 DM 10	0,8391	88,9	4193,86
C 13 DM 10	0,9275	87,5	4768,85

Tabelul 8.4. Caracteristicile copolimerului cu conținut de 15% dimetacrilat

Copolimer	Putere gonflare [cm ³ / g]	Conținut gel [%]	Punct de curgere [kg / cm ²]
C 1 DM 15	0,4323	95,7	4269,42
C 2 DM 15	0,4581	94,8	4650,56
C 3 DM 15	0,4330	96,3	4607,33
C 4 DM 15	0,4673	95,5	5101,74
C 5 DM 15	0,4405	93,2	4650,56
C 6 DM 15	0,4783	90,9	4333,96
C 7 DM 15	0,4671	91,6	4347,04
C 8 DM 15	0,4515	96,5	5152,13
C 9 DM 15	0,4713	94,2	5397,43
C 10 DM 15	0,4565	95,9	5085,11
C 11 DM 15	0,4798	91,6	4391,09
C 12 DM 15	0,4586	92,3	4048,63
C 13 DM 15	0,4828	92,4	4001,80

În figurile 8.1. ÷ 8.3. sunt prezentate variațiile pentru puterea de gonflare, în funcție de numărul grupărilor metilen din restul acidului dicarboxilic, a copolimerilor la conținut diferit de dimetacrilat (5; 10; 15% masic) pentru două tipuri de dimetacrilat (obținut din poliester la raport diol : acid dicarboxilic de 1,5 : 1, respectiv 1,25 : 1).

În figura 8.4. sunt prezentate variațiile conținutului de gel în funcție de aceiași parametri, pentru conținut de 10 masic dimetacrilat.

Analizând rezultatele din tabelele și figurile prezentate se pot trage următoarele concluzii. În primul rând se observă că toate probele au un conținut ridicat de gel, ceea ce confirmă un grad de reticulare mare. Aceasta explică de fapt insolubilitatea probelor în solvenții uzuali, precum și infuzibilitatea lor.

După cum arată și datele de literatură [239-241] puterea de gonflare cât și conținutul de gel sunt puternic influențate de conținutul agentului de reticulare (pentru cazul de față dimetacrilatii). În concordanță cu aceste date creșterea

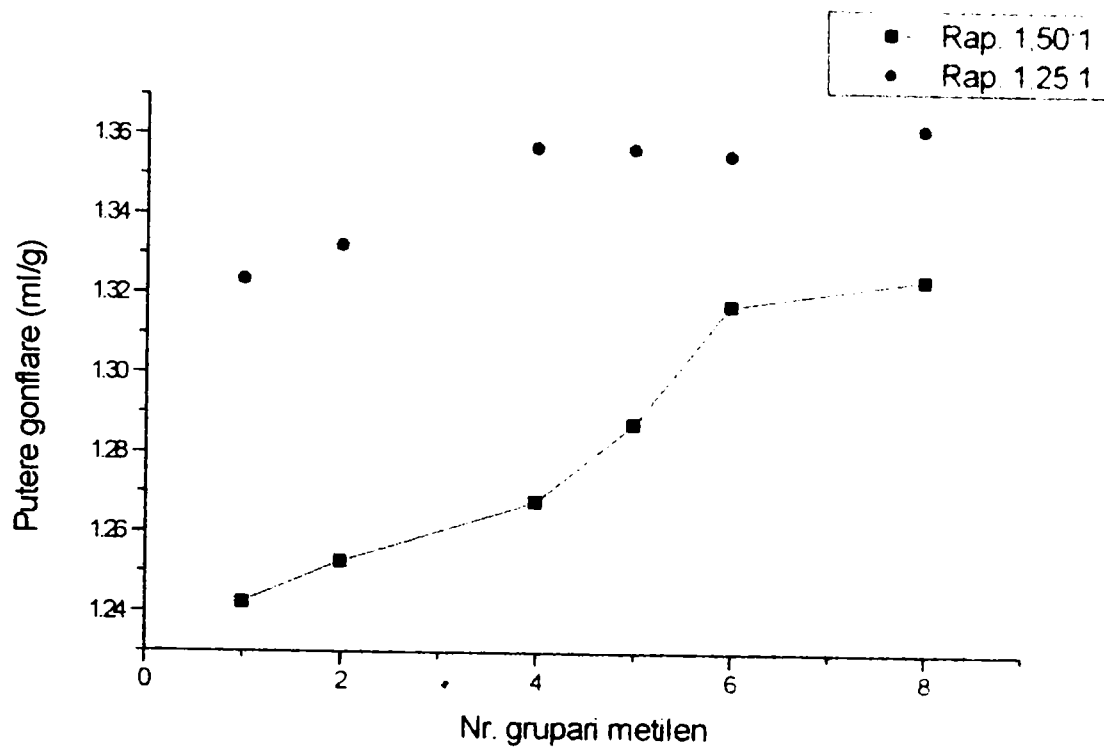


Figura 8.1. Variația puterii de gonflare în funcție de numărul grupărilor metilen din restul acidului dicarboxilic, pentru un conținut de 5%(masic) dimetacrilat

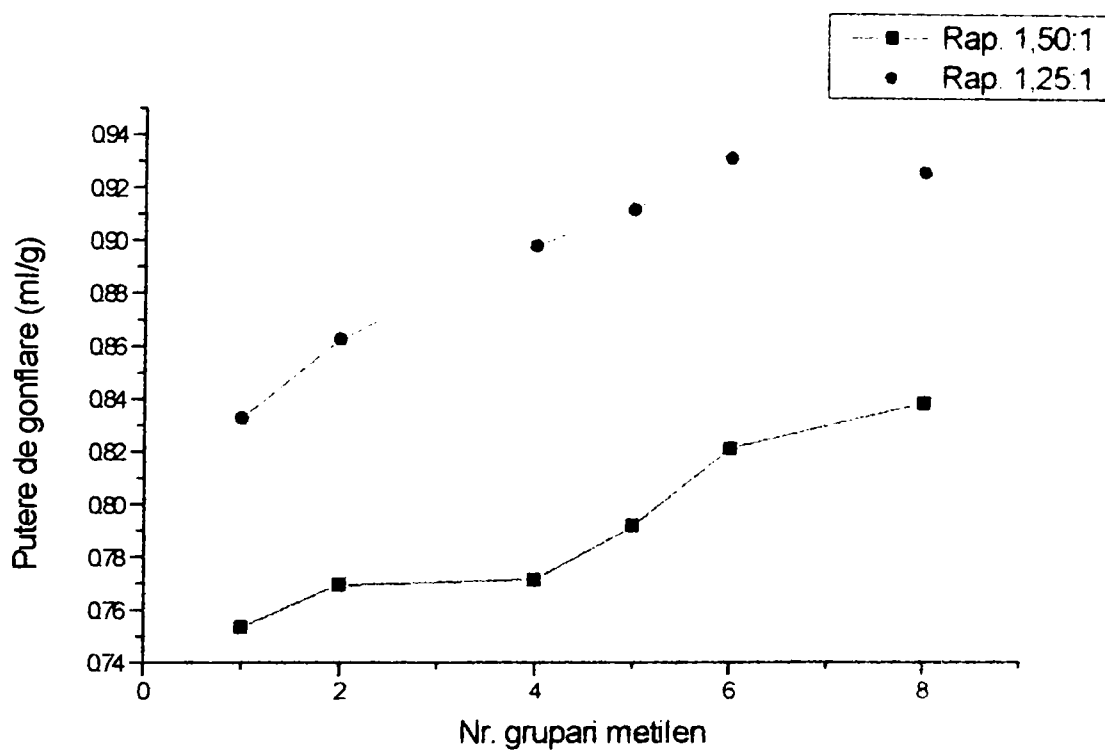


Figura 8.2. Variația puterii de gonflare în funcție de numărul grupărilor metilen din restul acidului dicarboxilic, pentru un conținut de 10%(masic) dimetacrilat

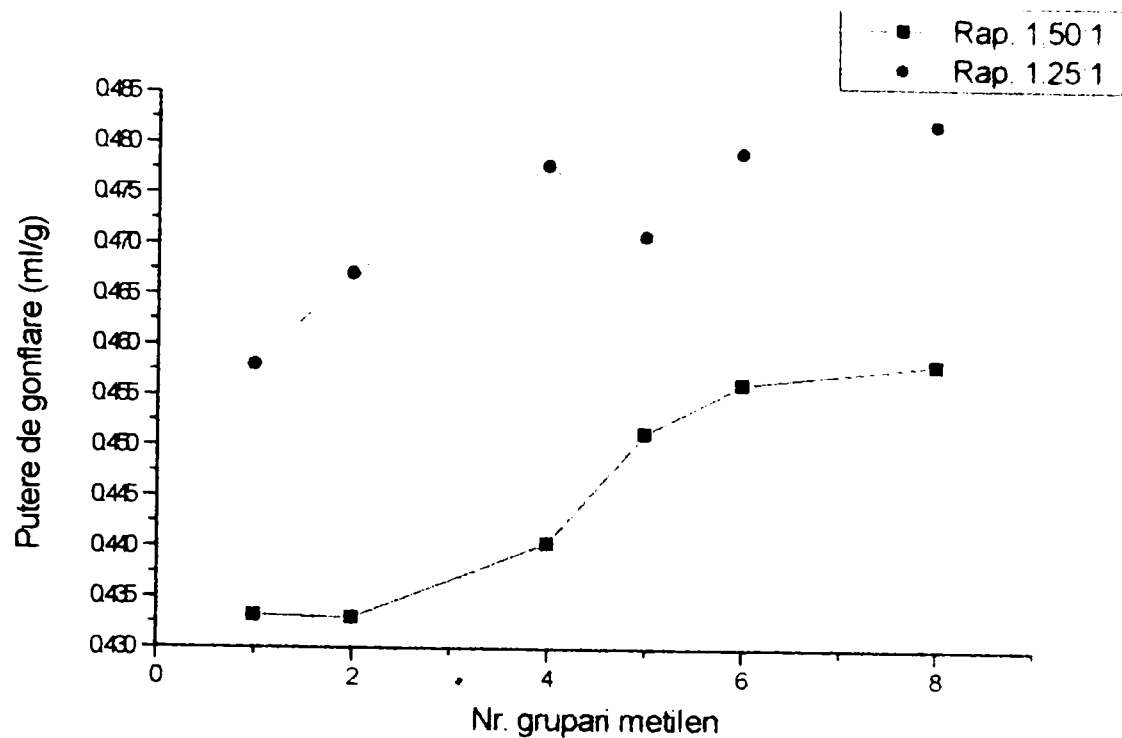


Figura 8.3. Variația puterii de gonflare în funcție de numărul grupărilor metilen din restul acidului dicarboxilic, pentru un conținut de 15%(masic) dimetacrilat

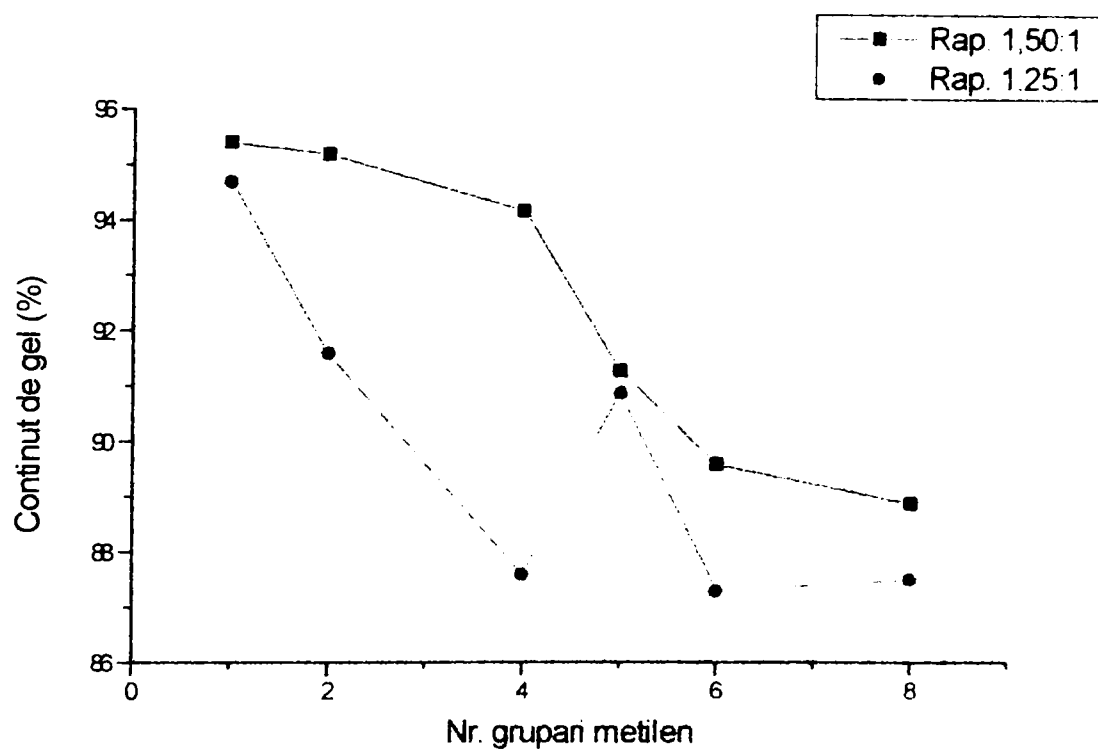


Figura 8.4. Variația conținutului de gel în funcție de numărul grupărilor metilen din restul acidului dicarboxilic, pentru un conținut de 10%(masic) dimetacrilat

conținutului de agent de reticulare conduce la scăderea puterii de gonflare și la mărirea conținutului de gel, lucru confirmat și la copolimerizările efectuate. Suplimentar s-a observat că la creșterea masei molare, pentru dimetacriilați cu structură identică, puterea de gonflare crește iar conținutul de gel scade. Acest lucru este de așteptat, deoarece dimetacrilatul este adăugat metacrilatului de metil în raport de masă, iar creșterea masei molare a dimetacrilatului aduce o scădere a densității de reticulare. Prin mărirea numărului de grupări metilen la diacidul din care s-a obținut dimetacrilatul, lanțul macromonomerului se flexibilizează, ceea ce are de asemenea o influență asupra puterii de gonflare și a conținutului de gel.

Pentru punctul de curgere determinat prin metoda conului nu au putut fi stabilite legități general valabile, ceea ce se poate însă observa este că valorile sunt mai mari decât cele pentru proba etalon de PMMA obținută similar ca și celelalte probe.

8.1. Concluzii la utilizarea dimetacriilaților sintetizați în procese de copolimerizare cu metacrilat de metil

1. Au fost sintetizați și caracterizați copolimeri cu conținut de 5, 10 și respectiv 15% dimetacrilat.

2. Pentru toate probele obținute s-au efectuat testele de solubilitate și comportare la cald ; s-a constatat că toate probele sunt insolubile în solvenții uzuali și sunt infuzibile, ceea ce confirmă reticularea copolimerilor obținuți.

3. Toate probele au un conținut ridicat de gel, ceea ce confirmă un grad de reticulare mare.

4. Atât puterea de gonflare cât și conținutul de gel sunt influențate de cantitatea de dimetacrilat ; creșterea acesteia produce creșterea conținutului de gel și scăderea puterii de gonflare.

5. Creșterea maselor molare, pentru dimetacriilați cu structură identică, face ca puterea de gonflare să crească, iar conținutul de gel să scadă.

6. Adăugarea unei grupe metilen în structura unității de bază a dimetacrilatului duce la creșterea puterii de gonflare și la scăderea conținutului de gel.

7. Valorile pentru punctele de curgere, determinate prin metoda conului, pentru copolimerii sintetizați, sunt mai mari decât cele pentru proba etalon de PMMA obținută similar ca și celelalte probe.

9. CONCLUZII FINALE

În urma studiilor de literatură și a rezultatelor experimentale se pot trage următoarele concluzii referitoare la studiul oligomerilor reactivi:

1. Oligomerii reactivi constituie un valoros material de pornire pentru producerea unor materiale polimerice cu proprietăți fizico-mecanice și fizico-chimice prestabilite; obținerea materialelor polimerice din oligomerii reactivi prezintă numeroase avantaje față de utilizarea monomerilor (polimerizarea direct în matriță, în condiții blânde, exotermicitate redusă).

2. Pentru oligomerii reactivi conceptul de funcționalitate este o medie statistică ; odată cu distribuția maselor molare trebuie avută în vedere și distribuția tipurilor de funcțiuni; distribuția tipurilor de funcțiuni determină proprietățile oligomerului reactiv, precum și pe cele ale polimerului obținut pe baza lui.

3. Deși sinteza oligomerilor reactivi prin reacții de policondensare duce la obținerea de produse cu o distribuție largă a maselor molare și a tipurilor de funcțiuni, aceste procedee sunt încă larg utilizate, existând numeroase studii recente în acest sens; dintre procedeele de policondensare, cel mai răspândit este cel al reacțiilor conduse în condiții nestoichiometrice.

4. În ciuda diversității metodelor de sinteză a oligomerilor reactivi, numărul tipurilor de grupări funcționale ce se pot introduce cu succes în oligomeri este limitat; pentru a mări numărul oligomerilor reactivi, au fost dezvoltate metode bazate pe transformarea chimică a grupelor terminale.

5. În general, studiile de corelare ale caracteristicilor oligomerilor și ale polimerilor bazați pe ei sunt de natură calitativă; au apărut totuși, la ora actuală lucrări, unde influența funcționalității, a distribuției tipurilor de funcțiuni și a distribuției maselor molare a oligomerilor inițiali asupra proprietăților produsului final este estimată cantitativ. Lucrările sunt în general din domeniul poliuretanilor și în special al elastomerilor poliuretani.

6. Din numărul mare de oligomeri reactivi descriși de literatura de specialitate, cu utilizări foarte diverse, s-au extras câteva tendințe noi în sinteza și utilizarea monomerilor și polimerilor acrilici și metacrilici (acesta fiind și obiectul studiului din partea de contribuții originale); din studiul de literatură a rezultat marea importanță a dimetacriților pentru cele mai diverse domenii de aplicații: în ceea ce va urma, vor fi prezentate sinteze de noi tipuri de dimetacriți cu structură alifatic-aromatică și se vor stabili corelații structură-proprietăți pentru acești oligomeri reactivi.

7. Au fost realizate sinteze de α,ω -dihidroxipoliesteri între 2,2 bis[p-(β -hidroxietoxi)fenilen]propan și diverși acizi dicarboxilici alifatici (malonic, succinic, adipic, pimelic, suberic și sebacic) pentru raporturi molare diol : acid dicarboxilic de 1,50 : 1; 1,25 : 1 și 1,20 : 1; reacțiile au fost urmărite prin variația indicelui de aciditate; variația acestuia este în conformitate cu valorile constantelor de aciditate ale acizilor dicarboxilici; pe măsură ce numărul grupărilor metilen, din acidul dicarboxilic, crește, scăderea indicelui de aciditate este mai lentă; pentru același acid dicarboxilic, la diverse raporturi molare, scăderea indicelui de aciditate este cu atât mai accentuată cu cât excesul de diol este mai mare.

8. Pentru desăvârșirea reacțiilor, dar și pentru a asigura politransesterificarea și astfel reducerea distribuției maselor molare, în ultima perioadă a reacției presiunea s-a micșorat treptat; reacțiile au fost conduse până la un indice de aciditate de aproximativ 2 mg KOH / g, ceea ce confirmă dispariția din sistem a grupelor carboxilice și deci obținerea α,ω -dihidroxipoliesterilor.

9. Pentru transformarea α,ω -dihidroxipoliesterilor în dimetacriți s-a optat pentru esterificarea directă cu acid metacrilic, folosind drept antrenant, benzenul; pentru a asigura o transformare eficientă s-au folosit raporturi molare mari, acid metacrilic α,ω -dihidroxipoliester; purificarea dimetacriților s-a realizat prin îndepărtarea produselor volatile în vid.

10. Caracterizarea α,ω -dihidroxipoliesterilor s-a realizat în primul rând prin determinarea masei molare. Pentru masele molare medii numerice determinate prin dozarea grupelor terminale se observă o bună concordanță între valorile stabilite teoretic și cele experimentale; valorile maselor molare au fost confirmate prin

determinări pe un cromatograf pe gel permeabil; urmărind distribuția maselor molare se observă că ea este în concordanță cu literatura de specialitate pentru astfel de procese.

11. Determinările de parametru de solubilitate, pentru α,ω -dihidroxipoliesteri, au arătat că acesta scade odată cu creșterea numărului de grupări metilen din restul acidului dicarboxilic; studiile de viscozitate au confirmat că valorile determinate pentru parametrul de solubilitate sunt corecte; variația cifrei de viscozitate limită, pentru soluțiile în ciclohexanonă, nefiind influențată de temperatură [poliesterii au parametrul de solubilitate de $9,94 \div 10,52 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ iar ciclohexanona $9,9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$]; cu creșterea numărului de grupări metilenice din acidul dicarboxilic, utilizat la sinteza poliesterilor, cifra de viscozitate limită scade; pentru același număr de grupări metilenice, cifra de viscozitate limită crește, în conformitate cu literatura de specialitate, cu creșterea masei molare.

12. Pe măsura creșterii numărului de grupe metilenice din restul acidului dicarboxilic, utilizat la sinteza poliesterilor, crește și densitatea sferelor echivalente ghemului, iar mărirea masei molare are ca rezultat scăderea densității acestora; influența numărului de grupări metilenice este, însă, preponderentă.

13. Punctele de picurare pentru α,ω -dihidroxipoliesteri sunt relativ ridicate, aceasta datorându-se grupelor aromatice din catena poliesterilor; mărirea numărului de grupări metilen din acidul dicarboxilic de la un număr par la unul impar, punctele de picurare scad pentru aceleași condiții de sinteză; adăugarea unei grupări metilen la catena acidului dicarboxilic cu un număr impar de atomi de carbon, duce la creșterea punctului de picurare pentru poliesterii sintetizați în aceleași condiții: în seria poliesterilor cu număr par de grupări metilen în acidul dicarboxilic, creșterea punctului de picurare devine tot mai puțin accentuată odată cu creșterea numărului de grupări metilen; punctele de picurare cresc semnificativ cu creșterea maselor molare.

14. Pentru poliesterii sintetizați în aceleași condiții, indicele de refracție scade cu creșterea numărului de grupe metilen din restul acidului dicarboxilic.

15. Din spectrele $^1\text{H-RMN}$ pentru α,ω -dihidroxipoliesteri cât și pentru dimetacriilați au fost identificate deplasările chimice caracteristice; spectrele $^1\text{H-}$

RMN au fost cele care au confirmat structura α,ω -dihidroxipoliesterilor, dar și transformarea lor în dimetacriilați.

16. Deoarece în spectrele $^1\text{H-RMN}$ apar semnale specifice pentru protonii din unitatea structurală care se repetă, dar și semnale specifice grupărilor terminale, utilizând integralele acestor semnale, este posibilă determinarea masei molare; valorile obținute prin acest procedeu sunt în concordanță cu valorile obținute anterior (prin dozarea grupelor terminale și prin cromatografie pe gel permeabil).

17. Masele molare pentru dimetacriilați au fost determinate cu un cromatograf pe gel permeabil; pentru dimetacriilații obținuți din α,ω -dihidroxipoliesterii care au radicalul alifatic mai mic sau egal cu patru, dispersia maselor molare crește față de cea a dihidroxipoliesterului de la care s-a plecat; pentru dimetacriilații obținuți din α,ω -dihidroxipoliesterii care au radicalul alifatic mai mare ($5 \div 8$ grupări metilen) dispersia maselor molare scade față de cea a dihidroxipoliesterului de pornire.

18. La studiul dilatometric al activității dimetacriilaților ca metodă s-a adoptat metoda timpului de gel convențional (dilatometric). τ_{GD} : s-a folosit un amestec 1 : 1 cu metacrilat de metil, 1% POB și temperatura de 70°C ; creșterea numărului de grupe metilen din restul acidului dicarboxilic, duce la scăderea timpului de gel convențional (dilatometric). τ_{GD} : valorile timpilor de gel pentru dimetacriilații de același tip, dar de mase molare diferite, sunt apropiate, ceea ce este în concordanță cu literatura de specialitate care, arată ca pentru macromonomeri cu grad de polimerizare mai mic de 25, reactivitatea dublelor legături este puțin dependentă de lungimea macromerului.

19. Polimerizarea în front este un mod de transformare a monomerului în polimer, printr-o zonă de reacție localizată, care se propagă; dimetacriilații sintetizați, având viscozități ridicate, nu permit dizolvarea inițiatorului; din acest motiv este necesară dizolvarea lui într-un monomer lichid; monomerii utilizați în acest scop trebuie să prezinte reactivitate mare și temperatură de fierbere ridicată; pentru vizualizarea frontului a fost necesară introducerea acidului metacrilic ceea ce în final a dus la scăderea viscozității amestecului; în aceste condiții frontul

prezintă adesea fenomenul de "fingering": pentru mărirea viscozității s-a adăugat un material de umplură inert, foarte fin (Ultrasil); proporția, care a dat cele mai bune rezultate pentru toți dimetacilații, a fost 30% dimetacrilat, 30% acid metacrilic, 30% un alt monomer (BMA, HPMA, 2EHA) și 10% Ultrasil (totul în procente de masă).

20. Din încercările efectuate pentru stabilirea condițiilor optime de polimerizare în front s-a stabilit că la mărirea concentrației de metacrilat, viteza de înaintare a frontului scade, ca urmare a scăderii concentrației dublelor legături pe unitatea de masă; analizând influența concentrației de inițiator (AIBN) se observă o scădere a vitezei de înaintare a frontului cu scăderea concentrației de inițiator, iar la concentrații mai mici de 0,4%, procesul nu are loc: utilizarea tuburilor cu diametre reduse duce la o dispariție a căldurii prin convecție, ceea ce face ca temperaturile interioare să fie mai mici decât temperaturile de fierbere a monomerilor utilizați (în felul acesta se evită formarea bulelor în interiorul amestecului polimerizat) iar propagarea fronturilor să nu fie afectată de astfel de factori; prin micșorarea temperaturii exterioare, viteza de înaintare a frontului scade; utilizarea celor trei comonomeri, BMA, HPMA și 2EHA, duce la viteze diferite de înaintare a frontului: vitezele cele mai mari obținându-se cu 2EHA, apoi cu HPMA și cele mai mici cu BMA: aceste viteze de înaintare a frontului sunt în corelație directă cu temperatura interioară, care de asemenea este influențată, în mare măsură, de entalpia de polimerizare, care este maximă pentru 2EHA și minimă pentru BMA; pentru dimetacilații cu aceeași structură, viteza frontului este mai mare pentru cei cu masă molară mai mare: vitezele de înaintare a fronturilor pot fi corelate cu rezultatele obținute pentru timpul de gel convențional (determinat dilatometric), τ_{GD} .

21. Pentru toate determinările vitezele de înaintare a fronturilor au fost constante; în practică pentru a preveni "arderea" prematură a inițiatorului (ceea ce ar conduce la conversii reduse) se recomandă sisteme duale de inițiere: polimerizarea în front prezintă trei avantaje asupra metodelor tradiționale de sinteză a polimerilor: costuri energetice reduse, deșeuri puține și morfologie unică: drept direcții de utilizare se prevede ca acest procedeu să fie folosit pentru obținerea:

IPN-urilor, a compozitelor cu pereți foarte groși, a materialelor polimerice cu conținut ridicat de material de umplură (umplură care are tendință de separare).

22. Cinetica polimerizării (reticulării) monomerilor metacrilici s-a urmărit printr-un procedeu continuu, fotocalorimetria, unde determinările se realizează în timp real: analiza termogramelor de fotopolimerizare a dimetacrilatilor permite identificarea a patru etape succesive, distincte din punct de vedere cinetic (1°- perioada de inducție ca urmare a efectului inhibitor al oxigenului; 2°- transformarea monomerului în polimer, când viteza de polimerizare crește rapid; 3°- etapa de decelerare, când procesul intră într-un regim unde cinetica este controlată de difuzie; 4°- etapa când se produce vitrifierea materialului care cauzează blocajul total al speciilor reactive); valorile parametrilor de reactivitate și a constantelor de viteză obținute la fotopolimerizare pun în evidență o reactivitate particulară pentru dimetacrilatii sintetizați; la homopolimerizarea dimetacrilatilor s-a constatat că raportul molar diol : acid dicarboxilic din prima etapă de sinteză, a poliesterilor, influențează reacțiile de polimerizare; pentru dimetacrilatii sintetizați din poliesteri cu același acid (perechile 3a - 4a, 10a - 11a și 12a - 13a) au fost obținute rezultate mai bune pentru parametrii de reactivitate (constantă de viteză, timp de inducție, pic maxim) la un raport diol : acid de 1,25 : 1 (deci pentru mase molare medii - mari); explicația constă în faptul că lanțul macromolecular dintre grupările metacrilat fiind mai lung, acestea sunt mai ușor accesibile deoarece gelifierea intervine mai târziu; mărirea numărului de grupe metilen dintre grupările carboxilice, din acidul utilizat la sinteza poliesterilor, favorizează obținerea unor dimetacrilatii mai reactivi (rezultatele cele mai bune pentru parametrii de reactivitate fiind obținute pentru dimetacrilatii proveniți de la acidul suberic, respectiv sebacic); prin creșterea numărului de grupe metilen, lanțurile macromoleculare devin mai flexibile (raportul grupe alifatice / grupe aromatice crește) și în consecință grupele metacrilice devin mai accesibile - gelifierea intervenind mai târziu.

24. Toți parametrii de reacție se încadrează în domeniul valorilor normale pentru dimetacrilatii de acest tip; rezultatele obținute la fotoreticulare au confirmat

rezultatele obținute la studiul activității acestor dimetacrilati prin metoda dilatometrică și prin intermediul fronturilor de polimerizare.

25. Pentru fotocopolimerizarea cu HDDA și HDDMA au fost utilizați cei mai reactivi dimetacrilati sintetizați (11a și 13a); procesele de gelificare la fotocopolimerizare sunt mult mai rapide, iar parametrii de reactivitate superiori celor de la homopolimerizare; acest lucru este explicabil prin scăderea viscozității amestecului inițial și prin creșterea numărului de grupări reactive (acrilat, metacrilat) în unitatea de masă; în conformitate cu datele de literatură HDDA a prezentat reactivitate superioară HDDMA; rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru fotocopolimerizările cu dimetacrilatul 11a, ceea ce confirmă rezultatele de la homofotopolimerizare și dilatometrie; explicarea acestui fenomen se poate face, fie acceptând că în aceste limite creșterea masei molare favorizează reactivitatea (dimetacrilatul 11a prezentând masa molară cea mai ridicată), fie acceptând că dimetacrilatii obținuți din poliesteri pe bază de acid suberic prezintă un maxim în această serie.

26. Pentru procesele de copolimerizare cu metacrilat de metil au fost sintetizați și caracterizați copolimeri cu conținut de 5, 10 și respectiv 15% dimetacrilat; pentru toate probele obținute s-au efectuat testele de solubilitate și comportare la cald ; s-a constatat că toate probele sunt insolubile în solvenții uzuali și sunt infuzibile, ceea ce confirmă reticularea copolimerilor obținuți; toate probele au un conținut ridicat de gel, ceea ce confirmă un grad de reticulare mare; atât puterea de gonflare cât și conținutul de gel sunt influențate de cantitatea de dimetacrilat ; creșterea acesteia produce creșterea conținutului de gel și scăderea puterii de gonflare; creșterea masei molare, pentru dimetacrilati cu structură identică, face ca puterea de gonflare să crească, iar conținutul de gel să scadă; creșterea numărului de grupe metilen în structura unității de bază a dimetacrilatului duce la creșterea puterii de gonflare și la scăderea conținutului de gel; valorile pentru punctele de curgere, determinate prin metoda conului, pentru copolimerii sintetizați, sunt mai mari decât cele pentru proba etalon de PMMA obținută similar ca și celelalte probe.

10. BIBLIOGRAFIE

1. S.G.Entelis, V.V.Evreinov, A.I.Kuzayev, "Reactive Oligomers". VSP Utrecht, The Netherlands, 1989.
2. P.H.Kienle, *Ind.Eng.Chem.*, **22**, 1930, p.590.
3. V.V.Korshak, *Vysokomol.soyed.*, **A 24**, 1982, p.1571.
4. V.V.Korshak, Yu.V.Korshak, *Vysokomol.soyed.*, **A 26**, 1984, p.16.
5. V.V.Evreinov, *Candidate thesis Moscow*, IKhF AN SSSR, 1970.
6. S.G.Entelis et al., *J.Prakt.Chem.*, 313, 1971, p.484.
7. A.I.Kuzayev, S.G.Entelis, *Abst. of Papers. 3rd Conf. on the Chemistry and Physical Chemistry of Polyurethanes*, Kiev, Nauk.dumka., 1971, p.13.
8. S.G.Entelis, V.V.Evreinov, A.I.Kuzayev, "Uspekhi khimii i fiziki polimerov", Khimiya, Moscow, 1973, p.201.
9. V.V.Evreinov et al., *Vysokomol.soyed.*, **A 16**, 1974, p.1884.
10. M.Dimonie, M.Teodorescu, "Macromonomeri". Ed.Tehnică, București, 1991.
11. Hung Anh Nguyen, E.Marechal, *J.Macromol.Sci., Rev.Macromol.Chem.P, C* **28(2)**, 1988, p.1874.
12. V.V.Korshak, S.V.Vonogradova, "Ravnovesnaya policondensatsiya". Nauka, Moscow, 1968, p.442.
13. L.B.Sokolov, "Polikondensatsionniy method sinteza polimerov", Khimiya, Moscow, 1970, p.332.
14. V.V.Korshak, "Raznozvenost' polimerov", Nauka, Moscow, 1977, p.301.
15. V.V.Korshak, "Uspekhi Khimii polimerov", Khimiya, Moscow, 1966, p.294.
16. V.V.Korshak, S.V.Vonogradova, "Uspekhi Khimii polimerov". Khimiya, Moscow, 1966, p.389.
17. S.G.Entelis, *J. Prakt.Chem.*, **313**, 1971, p.484.
18. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
19. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, "Equilibrium Polycondensation", Nauka, Moscow, 1968.

20. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, "Unequilibrium Polycondensation", Nauka, Moscow, 1972.
21. L.B.Sokolov, "Polycondensation Methods of Polymer Synthesis Khimija", Nauka, Moscow, 1966.
22. J.M.Huet, E.Marechal, *Eur.Poly.J.*, **10**, 1974, p.757.
23. M.Goulay, E.Marechal, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **7**, 1971, p.854.
24. G.Deleens, P.Foy, E.Marechal, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **13**, 1977, p.337
25. W.J.Heilman, D.J.Hurley (Gulf Oil Corp.), *Patent S.U.A.* 4,251,419 (17 February 1981).
26. G.F.D'Alelio (Plastics Engineering Co.), *Patent S.U.A.* 4,168,366 (18 September 1979).
27. R.Salle, B.Sillion (IEP), *Patent francez* 2,350,330 (2 December 1977).
28. F.W.Harris, A.Pamidimukkala, R.Gupta, S.Das, T.Wu, G.Mock, *J.Macromol. Sci.Chem.*, **A1**, 1984, p.1117.
29. J.P.Droske, J.K.Stille, *Macromolecules*, **17**, 1984, p.1.
30. D.Judas, A.Fradet, E.Marechal, *Macromol.Chem.*, **184**, 1983, p.1129.
31. D.Judas, A.Fradet, E.Marechal, *Macromol. Chem.*, **185**, 1984, p.2583.
32. J.P.Senet, J.Deweerd, *Patent francez* 73 36,841 (16 October 1973).
33. A.Cau, J.P.Senet, *Patent francez* 74 40,838 (11 Dec.1974) si J.P.Senet, *Patent francez* 74 40,839 (11 December 1974).
34. J.P.Senet, P.Le Roy, B.Mallasine Jr., *Patent francez* 76 12,713 (29 April 1976).
35. Cl.Passagne, J.P.Senet, R.Lippler, J.Plazanet, *Patent francez* 76 37,196 (10 December 1976) si *Patent francez* 76 38,823 (23 December 1976).
36. J.K.Mondet, M.Piteau, J.P.Senet, *Patent francez* 77 37,911 (15 December 1977).
37. P.Honore, G.Deleens, E.Marechal, *Eur.Polym.J.*, **16**, 1980, p.909.
38. E.Shchori, J.E.McGrath, *Polym.Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.*, **20**, 1979, p.634.
39. E.V.Stovbun et al., *Vysokomol. soyed.*, **A 26**, 1984, p.1449.
40. A.A.Berlin, G.V.Korolev, "Akriloviye oligomery i materialy na ich osnove", Khimiya, Moscow, 1983, p.232.

41. V.I.Irzhak, B.A.Rozenberg, N.S.Enikolopyan. "Setchatiye polymer". Nauka, Moscow, 1979, p.248.
42. T.E.Lipatova, "Kataliticheskaya polimerizatsiya oligomerov i formirovaniye polimernykh setok", Nauk.dumka, Kiev, 1974, p.204.
43. S.G.Entelis, V.V.Evreinov, A.I.Kuyayev, "Uspekhi khimii i fiziki polimerov", Khimiya, Moscow, 1973, p.201.
44. Yu.A.Ol'khov et al., *Vysokomol. soyed.*, A **14**, 1972, p.2662.
45. S.G.Entelis, *Proc. I All-Union Conf. on the Chem. and Phys.Chem. of Polymerizational Oligomers.*, Chernogolovka. OIKhF AN SSSR, vol.1, 1977, p.179.
46. V.I.Valuyev, F.B.Novoselok, R.A.Shliakhter. *Kauchuk i rezina*, **12**, 1974, p.3.
47. V.G.Garmonov (Ed.). "Sintez i svoistva uretanovykh elastomerov". Khimiya, Leningrad, 1976, p.411.
48. R.A.Shliakhter, V.I.Valuyev, "Sintez i fiziko-khimiya polimerov". Issue 21, Nauk. dumka, Kiev, 1977, p.22.
49. I.P.Tiutiundyhan et al., *Kauchuk i rezina*, **12**, 1977, p.11.
50. O.G.Tarakanov, I.A.Vakhtina, in "Sintez i fiziko-khimiya polimerov". Issue 21, Nauk.dumka, Kiev, 1977, p.28.
51. V.I.Valuzev et al., *Prom. SK*, **8**, 1978, p.12.
52. Yu.A.Ol'khov et al., *Vysokomol. soyed.*, A **15**, 1973, p.2758.
53. V.I.Valuyev et al., "Uretanoviye elastomery". Khimiya, Leningrad, 1971, p.53.
54. Yu.A.Ol'khov, S.M.Baturin, S.C.Entelis, *Vysokomol. soyed.*, A **15**, 1973, p.2058.
55. A.Hult, E.Malmström, M.Johansson, *Polym.Mater.Sci.Eng.*, **71**, 1995, p.528.
56. A.Hult, E.Malmström, M.Johansson, *Polym.Mater.Sci.Eng.*, **73**, 1995, p.173.
57. M.Uminski, L.M.Saija, *Surf. Coat. Int.*, **6**, 1995, p.244.
58. K.Efsen, *Surf. Coat. Int.*, **5**, 1994, p.234.
59. C.Decker, K.Moussa, *Polym.Mater.Sci.Eng.*, **60**, 1989, p.547.
60. C.Decker, K.Moussa, *J.Coat.Techn.*, **65**(819), 1993, p.49.
61. C.Decker, K.Moussa, *Makromol.Chem.Rapid.Commun.*, **11**(4), 1990, p.159.
62. R.J.Himics, *J.Rad.Curing*, **7**, 1975, p.100.

63. K.L.Shantha, N.Krishnamurti, *A.Appl.Polym.Sci.*, **37**(10), 1989. p.2987
64. J.Naga Rupa Vani, V.Vijayalakshmi, B.S.Sitaraman, N.Krishnamuri, *Pigment and Resin Technol.*, **16-17**, 1992, p.109.
65. T.M.Powanda, R.H.Imes, G.L.Collins (Hoechst Celanese), *Patent european 0331845 A3*, 1989.
66. J.Schmidt, H.Mai, K.Weidig (Akademie der Wissenschaften der DDR), *Patent german 288592 A5*, 1991.
68. J.Meixner, J.Pedain, P.Höhlein, M.Dieter (Bayer AG), *Patent german 3514402 A1*, 1986.
69. F.Merger, J.Liebe, W.Weiss (BASF), *Patent european 0317913 A2*, 1989.
70. J.V.Sinka, F.A.Higbie, R.A.Liesserman (Diamond Shamrock), *Patent S.U.A. 4,382,135*, 1983.
71. F.A.Higbie, R.A.Liesserman, I.M.Rose (Henkel AG), *Patent european 0222059 A3*, 1987.
72. R.Mullin, *Spotlight on Radiation Curing-Formulating for New Applications*, Chem Week, 22-26 August 1992, p.5.
73. F.S.Stowe, R.Lieberman, *Surface Coatings (Australia)*, **23**(8), 8, 1986.
74. G.F.D'Alelio, T.Huemmer, *J.Polym.Sci., Part.A-1*, **5**, 1967, p.307.
75. H.E.Katz, *Macromolecules*, **20**, 1987, p.2026.
76. G.Grahe, A.Lachowicy (Dai Nippon), *Patent german 3723782 C2*, 1989.
77. J.C.Brosse, S.Chevalier, D.Couvret, C.Decker, K.Moussa (Soc.Nat. des Poudres et Expl.), *Patent francez 8908651 A1*, 1991.
78. C.Decker, K.Moussa, *Makromol.Chem.*, **192**(3), 1991, p.507.
79. J.J.Gummesson, *Rad.Curing Polym.Mater.*, ACS Symp.Ser. **417**, 1990, p.176.
80. J.A.Dougherty, F.J.Vara, *Modern Paint and Coatings*, June 1991, p.42.
81. D.R.Bloch, *Modern Paint ant Coatings*, August 1994, p.44.
82. G.J.Wilkins, *Surf. Coat. Int.*, **3**, 1992, p.105.
83. R.Günsel, *Surf. Coat. Int.*, **4**, 1993, p.366.
84. P.H.Stenson, *Modern Paint and Coatings*, June 1990, p.44
85. E.Beck, E.Keil, M.Lokai, *Farbe und Lack*, **98**, 1992, p.165.

86. K.A.Wood, *Modern Paint and Coatings* , September 1994, p.68.
87. J.C.Padget, *J.Coat.Techn.*, **68**(839), December 1994, p.89.
88. E.Krýnen, M.Marsman, R.Holweg, *Journal of Coated Fabrics*, **24**, 1994, p 152.
89. A.R.Kannurpatti, C.M.Bowman, *Polym.Prepr.(Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)*, **35**(2), 1994, p.270.
90. C.A.Walsh, D.M.Burland, V.Y.Lee, R.D.Miller, B.A.Smith, R.J.Twieg, W.Wolksen , *Macromolecules*, **23**, 1993, p.3720.
91. B.K.Mandal, J.Kumar, J-C Huang, S.K.Tripathy, *Makromol.Chem. Rapid Commun*, **12**, 1991, p.63.
92. P.Kitipichai, R.La Puerta, G.M.Korenowski, G.E.J.Wnek, *Poly.Sci.Polym.Chem.*, **31**, 1993, p.1365.
93. M.Hoshino, K.Arishima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**(8), 1995, p.921.
94. H.Kazmak, C.Decker, *J.Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1994), 2147
95. P.D.Drumheller, J.A.Hubbell, *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem.*, **32**, 1994, p.2715.
96. S.Tsunoda, Y.Suzuki, în "Advances in Interpenetrating Polymer Networks", vol.2, D. Klempner and K.C.Frisch,Eds, Technomic, Lancaster(PA). 1990, p.177.
97. I.P.Nagy, L.Sike, J.A.Pojman, *Adv.Mater*, **7**(12), 1995, p.1038.
98. I.P.Nagy, L.Sike, J.A.Pojman, *J.Am.Chem.Soc.*, **117**(12), 1995, p.3611.
99. W.R.Gorensen, W.Campbell, "Präparative Methoden der Polymeren- Chemie". Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1962.
100. D.Braun, H.Cherdron, W.Kern, "Techniques of Polzmer Synthesis and Characterization", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
101. V. Manovicu, I. Manovicu, G.Bandur, S. Florea, Zilele Academice Timisene, 22-24 Mai 1997.
102. C.D. Nenitescu, "Chimie organica", Editura Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1980.
103. Gerecs Arpad, Decsei Lajos, *Patent maghiar 144594*, (4 martie 1967).
104. T.R.Manley, *Patent britanic 962629*, (1 July 1964).

105. D.Young & Co., *Patent britanic 976304*, (25 November 1964).
106. J.V.Schmitz, *J.Amer.Chem.Soc.*, **77**(7), 1955, p.194.
107. S.M.Jivuhin, M.V.Barcova, I.P.Losev, *J.O.H.*, **26**/8, 1956, p.2250-2254.
108. J.K.Haken, "Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification". Noyes Development Corp., Park Ridge, 1967, p.14.
109. V.O.Reinsfeld, N.A.Filipov, G.I.Javscic, *J.Prict.him.*, **43**, 1970, p.101.
110. V.O.Reinsfeld, N.A.Filipov, G.I.Javscic, *J.pricl.him.*, **43**, 1970, p.467.
111. N.A.Ghanem, A.B.Moustafa, R.Mohsen, *Chemistry and Industry*, **8**, 1971, p.513.
112. Gh.Hubca, M.Dimonie, D.Racoți, *Rev.Roum.Chem.*, **26**(8), 1981, p.1185.
113. P.W.Morgan, "Policondenșațiune pe procesul sinteza polimerov", *Iyd.Himia*, Leningrad, 1970, p.22.
114. V.V.Korșak, T.M.Frunze, V.V.Kurasev, G.V.Kotrelev, *Vysokomol.soyed.*, **A5**, 1963, p.979.
115. P.W.Morgan, *Him. i tehn. polimerov*, **10**, 1959, p.77.
116. T.M.Frunze, V.V.Kurasev, L.V.Kozlov, *Uspehi himii*, **30**(5), 1961, p.606.
117. A.A.Berlin, N.B.Mirenskaia, V.Sașkova, *Plaste u. Kautschuk*, **18**(1), 1971, p.12.
118. I.A.Arbusova, L.I.Medvedeeva, S.K.Zoharev, *J.O.H.*, **36**/8, 1963, p.1833.
119. G.A.Gareev, V.P.Menșutkin, *Kinetika i Kataliz*, **8**(6), 1967, p.1369.
120. H.Kleinert, *Plaste u. Kautschuk*, **17**(1), 1970, p.42.
121. *Patent DDR, 1806564*, (10 iulie 1969).
122. H.Kleinert, H.Fürst, *J.Prakt.Chem.*, **36**, 1967, p.252.
123. C.Aso, K.Sadakata, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 1960, p.188.
124. I.M.Sivergin, N.B.Mirenskaia, V.T.Sașkova, T.I.Kafeli, *Int.Symp.Makromol. Chem.Prepr.*, **3**, 1969, p.215.
125. M.Mihailov, N.Tantilov, G.Nenkov, *Izv.Otd.Chim.Nauki. Bulg.Akad.Nauk.* **4**(4), 1971, p.693.
126. G. Bandur, S. Florea, L. Florea, "Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University", Arad, 16-17 Mai, 1996, p.226.

127. W.Kern, H.Kämmerer, *Makromol.Chem.*, **2**, 1948, p.127.
128. J.C.Bevington, *Advances Polymer Sci.*, **2**, 1960, p.1.
129. H.Kämmerer, F.Rocaboy, K.G.Steinfort, W.Kern, *Macromol Chem.*, **53**, 1962, p.80.
130. W.Kern, R.Munk, A.Sabel, K.H.Schmidt, *Makromol.Chem.*, **17**, 1955/56, p.201.
131. *** "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", vol XIV/2. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
132. I. Manovicu, "Chimia compusilor macromoleculari". Lito Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timisoara, 1979.
133. H.G. Elias, "Makromoleküle", Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1990.
134. O.Fuchs, *Farbe und Lack*, **71**, 1965, p.104.
135. W.H.Carothers, J.A.Arvin, G.L.Dorough. *J.Amer.Chem.Soc.*, **52**, 1930, p.3292.
136. V.V.Korşak, S.V.Vinogradova, "Geteroşepnîie poliefirî", Izdat.Akad.Nauk, SSSR, Moscova, 1958, p.262.
137. H.Staudinger, *J.Prakt.Chem.*, **155**, 1940, p.129.
138. C.S.Marvel, F.C.Diety, H.I.Copley, *J.Amer.Soc.*, **62**, 1940, p.2273.
139. S.H.Maron, N.Nakajima, I.M.Krieger, *J.Polym. Sci.*, **37**, 1957, p.1.
140. H.Batyer, H.Lang, *Makromol.Chem.*, **16**, 1955, p.211.
141. P.A.Small, *J.Appl.Chem.*, **3**, 1953, p.71.
142. J. Brandrup, E.H. Immergut, "Polymer Handbook". John Wiley & Sons, New York, 1989.
143. H.Tompa, "Polymer Solutions", Butterwoths Scientific Publications. London. 1956.
144. L.A.Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science". John Wiley & Sons, New York, 1988.
145. L.Halasy, M.Zringi, "Bevezetes a Polimer/Fizikaba". Müsyaki Könyvkiado. Budapest, 1989.
146. U.Eisele, "Introduction to Polymer Physics", Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.

147. C.Vasiliu-Oprea, V.Bulacovschi, A.Constantinescu, "Polimeri. Structură și proprietăți", vol.II, Ed.Tehnică, București, 1986.
148. C.Vasile, E.M.Călugăru, A.Stoleriu, M.Șabliovschi, E.M.Mai, "Comportarea termică a polimerilor", Editura Academiei, București, 1980.
149. V.Boboescu, *Teză de doctorat*, I.P."Traian Vuia" Timișoara, 1968.
150. V.V.Korșak, S.V.Vinogradova, *Izvest Akad.Nauk*, SSSR, Otdel.Khim.Nauk., 1953, p.1121.
151. V.V.Korșak, S.V.Vinogradova, E.S.Vlasova, *Izvest Akad.Nauk.*, SSSR, Otdel Khim.Nauk, 1954, p.1097.
152. H.V.Boenig, "Unsaturated polyesters: Structure and Properties", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York, 1964, p.55.
153. R.Hill, E.E.Walker, *J.Polym. Sci.*, **3**, 1948, p.609.
154. F.Würstlin, *Z. Angew. Physik*, **2**, 1950, p.131.
155. A.S.Carpenter, *J.Soc.Dyers Colourists*, **65**, 1949, p.469.
156. C.S.Fuller, *Che.Rev.*, **26**, 1940, p.143.
157. C.S.Fuller, W.O.Baker, *J.Chem.Educ.*, **20**, 1943, p.3.
158. L.Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ.Press, Ithaca, New York, 1944, cap.V.
159. C.W.Bunn, *J.Polym. Sci.*, **16**, 1955, p.323.
160. J.R.Whinfield, J.T.Dickson (I.C.I.,Ltd), *Patent britanic* .578079, 1960.
161. V.V.Korșak, S.V.Vinogradova, T.M.Frunze, *Zhur.obshchei Khim.*, **27**, 1957, p.1600.
162. V.V.Korșak, S.V.Vinogradova, V.I.Volkov, *Visokomol.soed.*, **1**, 1959, p.804.
163. T.Volintiru, G.Ivan, "Introducere în fizico-chimia polimerilor", Ed.Tehnică, București, 1980.
164. J.C.Seferis, R.J.Samuels, *Polym.Eng.Sci.*, **19**, 1979, p.975.
165. A.R.Wedgewood, J.C.Seferis, *Polym.Eng.Sci.*, **24**, 1984, p.324.
166. R.S.Stein, G.L.Wilkes, "Structure and Properties of Oriented Polymers", I.M.Ward, (Ed), J.Wiley, New York, 1975.
167. S.Mager, "Analiză structurală organică", Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1979.

168. I.Grosu, S.Mager, M.Dărăbanțu, "Aplicații ale RMN în analiza structurală organică", Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 1996.
169. K.F.Arndt, G.Müller, "Polymerecharakterisierung", Carl Hanser Verlag, München, 1996.
170. E.A.Collins, J.Bares, F.W.Billmeyer, "Experiments in Polymer Science", John Wiley & Sons, New-York, 1973.
- 171.* * * "Enciclopedia de chimie", vol.5, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1988.
172. I.Manoviciu, G.Bandur, *Bul.Șt.Tehn.IPTV Timișora, Chimie*, **34**(48), 1989, p.11
173. Y.Gnanou, P.Lutz, *Makromol.Chem.*, **190**, 1989, p.577.
174. K.Ito, S.Yocoyama, F.Arakawa, *Polym.Bull.*, **16**, 1986, p.345.
175. J.A.Pojman, V.M.Ilyashenko, A.M.Khan, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **92**(16), 1996, p.2825.
176. A.G.Merzhanov, I.P.Borovinskaya, *Dokl.Nauk.SSSR*, **204**, 1972, p.336.
177. A.G.Merzhanov, *Archiv.Comb.*, **1**, 1981, p.23.
178. A.Varma, J.P.Lebrat, *Chem.Eng.Sci.*, **47**, 1992, p.2179.
179. J.Puszynski, J.Degreve, V.Hlavacek, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **26**, 1987, p.1424.
180. U.Anselm-Tamburini, Y.A.Munir, *J.Appl.Phys.*, **66**, 1989, p.5039.
181. A.G.Merzhanov, *Int.J.Self-Propagating High Temp.Synth.*, **2**, 1993, p.113.
182. A.G.Merzhanov, *Combust. Sci. Technol.*, **98**, 1994, p.307.
183. N.M.Cechilo, R.J.Khvilivitskii, N.S.Enikolopyan, *Dokl.Akad.Nauk.SSSR*, **204**, 972, p.180.
184. N.M.Cechilo, N.S.Enikolopyan, *Dokl.Phys.Chem.*, **230**, 1976, p.840.
185. N.M.Cechilo, N.S.Enikolopyan, *Dokl.Phys.Chem.*, **214**, 1974, p.174.
187. G.B.Manelis, L.P.Smirnov, *Combust.Explos.Shock Waves*, **5**, 1976, p.665.
188. J.A.Pojman, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, 1991, p.6284.
189. J.A.Pojman, A.M.Khan, W.West, *Polym.Prepr.Am.Chem.Soc.Div.Polym.Chem.*, **33**, 1992, p.1188.
190. J.A.Pojman, J.Willis, D.Fortenberry, V.Ilyashenko, A.M.Khan, *J.Polymer Sci., Part.A: Polymer Chem.*, **33**, 1995, p.643.

191. G.Bandur, S.Florea, V.Manovicu, I.Manovicu , *Simpozion Fac.Chimie Ind.*,
Octombrie 1998.
192. T.Hamaide, A.Revillon, A.Guyot, *Eur.Polym.J.*, **20**, 1984, p.855.
193. T.Hamaide, A.Revillon, A.Guyot, *Eur.Polym.J.*, **23**, 1987, p.27.
194. Y.Tsukahara, M.Tanaka, Y.Yamashita, *Polym.J.*, **19**(9), 1987, p.1121.
195. S.P.Davtyan, P.V.Yhirkov, S.A.Vol'fson, *Russian Chem.Rev.*, **53**, 1984, p.150
196. J.A.Manson, L.H.Sperling, "Polymer Blends and Composites". Plenum, New
York, 1976.
197. J.A.Pojman, W.Elcan, A.M.Chan, L.Mathias, *J.Polym.Sci., Part. A*
Polym.Chem., in the press.
198. R.S.White, C.Kim, *J.Reinforced Plastics Comp.*, **12**, 1993, p.520.
199. C.Kim, H.Teng, C.L.Tucker, S.R.White, *J.Comp.Mater.*, **29**, 1995, p.1222.
200. H.Vankerckhoven, P.Lambrechts, M.Van Beylen, G.Vanherlen, *J.Dent.Rest.*,
60(12), 1997, p.1981.
201. M.S.Salim, R.Cundall, A.Davies, Y.Dandikan, M.Slifkin, *Radcure Conference*,
Bâle, *Technical paper* FC85-422.
202. D.Wang,L.Carrera,M.J.M.Abadie, *Eur.Polym.J.*, **29**(10), 1993, p.379.
203. J.L.Magge, F.Daniels, *Journal of American Society*, **62**, 1940, p.2825.
204. M.J.M.Abadie, B.K.Appelt, *J.Biomat.Dentaires*, **3**(1), 1987.
205. M.J.M.Abadie, *EuroCoat* , **7-8**, 1993, p.518.
206. J.E.Moore, "Calorimetric Analysis of UV Curable Systems, UV Curing:
Science and Technology", Ed.Tech.Market Corp-USA,1980, p.133-159.
207. C.E.Hoyle, "Calorimetric Analysis og Photopolymerization, Radiation Curing
Science and Technology", Ed.S.P.PAPPAS;Plenum Press, New York. 1992.
p.57-133.
208. C.Decker, "Radiation Curing of Polymers", Edite par R.Randel, Royal
Soc.Chem., 1987, p.64.
209. C.Decker, "Kinetics Analysis and Performance of UV-Curable Coating
„Radiation Curing Science and Technology", Ed.S.P.PAPPAS; Plenum Press.
New York, 1992, p.135-179.

210. F.R.Wright, G.W.Hicks, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1978, p.378.
211. F.R.Wright, *J. Polym. Sci., Polymer Letters Ed.*, **16**, 1978, p.121.
212. G.R.Tryson, A.R.Shulty, *J.Polym.Sci., Polymer Physics Edition*, **17**, 1979, p.2059.
213. M.J.M.Abadie, B.K.Appelt, *Advances in Dental Composites*, 1989, p.6.
214. B.K.Appelt, M.J.M.Abadie, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1985, p.931.
215. B.K.Appelt, M.J.M.Abadie, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1987, p.25.
216. M.Rouboy, *Teză doctorat*, Univ.Montpellier II, 01.12.1995.
217. M.Neamțu Ropot, *Teză doctorat*, Univ.Montpellier II, 08.12.1997.
218. W.J.Sichina, *Thermal Analysis*, Apl.Brief Nr.TA-93.
219. S.Sourour, M.R.Kamal, *Thermochem.Acta*, **14**, 1976, p.41.
220. L.C.Marques Carrera, *These de Doctorat*, Chimie des Materiaux Montpellier II Mars, 1993.
221. M.R.Kamal, S.Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**(1), 1973, p.237.
- 222.-J.G.Kloosterboer, *Advances in Polymer Science* , 1988, p.84.
223. G.Bandur, V.Manovicu, I.Manovicu, S.Florea, *Simpozion Fac.Chimie Ind.*, Octombrie 1998.
224. M.J.M.Abadie, G.Bandur, A.Petrean, *Eur.Polym.J.*, spre publicare.
225. J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, "Les Radicaux Libres en Chimie Organique". MASSON, Paris, 1993.
226. R.Ciopor, G.Bandur, S.Florea, *Zilele Academice Timișene*, 22-24 Mai, 1997, Timișoara.
227. S.K.Zaharov, L.I.Medvedeeva, I.A.Arbusova, E.V.Kuvsinski, *Visokomolek.soedin.*, **7/9**, 1965, p.1554.
228. C.C.Allen, W.Oraby, D.R.Squire, E.P.Stahel, V.Stanett, *J.Makromolec.Sci.Chem. A* **8**(5), 1974, p.965.
229. O.Okay, N.Y.Naghosh, *Polym. Bull.*, **33**, 1994, p.665.
230. Y.U.Chiu, L.J.Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem.*, **33**(2), 1995, p.269.
231. T.Matynia, R.Kutyla, K.Bukat, B.Pienkowska, *J.Appl.Polym.Sci.*, **55**(11), 1995, p.1583.

232. D.L.Kurdikov, N.A.Peppas, *Polymer*, **36**(11), 1995, p.2249.
233. * * * "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol.I, Interscience Publishers, New York, p.246.
234. H.Kaczmarek, C.Decker, *J.Appl.Polym.Sci.*, **54**(13), 1994, p.2147.
235. M.Uminski, L.M.Saija, *Surface Coatings International*, **78**(6), 1995, p.244.
236. V.Manoviciu, I.Manoviciu, G.Bandur, *Bul.Șt.Tehn.IPTV Timișoara*, **35**(49), 1990, p.117.
237. V.Manoviciu, I.Manoviciu, G.Bandur, *Simp.II Apl.Calc.Fac.Ch.Ind.Timișoara* 5 Noiembrie 1993, p.44.
238. G.Schwadula, F.Wolf, *Plaste u Kautschuk*, **11**, 1967, p.802.
239. K.F.Arndt, G.Müller, "Polymer-characterisierung", Carl Hanzer Verlag, München, 1996.
240. K.Dusek, *Adv.Polymer Sci.*, 1993, p.11.
241. M.Aharoni, S.F.Edwards, *Adv.Polymer Sci.*, 1994, p.118.

ANEXA 1. Notațiile folosite pentru α,ω -dihidroxipoliesteri și dimetacrilatii corespunzători

Nr. crt.	Acid dicarboxilic	x nr-grupe metilen din acid	Raport D2,2 : Acid	Notație pentru α,ω -dihidroxipoliester	Notație pentru dimetacrilatul corespunzător
1.	malonic	1	1,50 : 1	1	1a
2.	malonic	1	1,25 : 1	2	2a
3.	succinic	2	1,50 : 1	3	3a
4.	succinic	2	1,25 : 1	4	4a
5.	adipic	4	1,50 : 1	5	5a
6.	adipic	4	1,25 : 1	6	6a
7.	adipic	4	1,20 : 1	6	7a
8.	pimelic	5	1,50 : 1	8	8a
9.	pimelic	5	1,25 : 1	9	9a
10.	suberic	6	1,50 : 1	10	10a
11.	suberic	6	1,25 : 1	11	11a
12.	sebacic	8	1,50 : 1	12	12a
13.	sebacic	8	1,25 : 1	13	13a