

**Universitatea "Politehnica" din Timișoara**

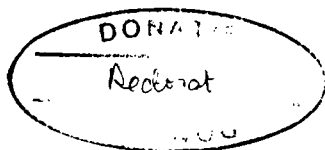
**Obținerea în sistem continuu a rășinilor  
acrilice pentru acoperiri organice**

**Teză de doctorat**

**Conducător științific:  
Prof.Dr. Carol Csunderlik**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

**Doctorand:  
Ing.Mihai Aurelian Blaga**



**1998**

621282  
366 B

---

---

## **Procese de polimerizare**

	<b>Introducere</b>	<b>i</b>
<b>Cap.1</b>	<b>Procese de polimerizare</b>	<b>1</b>
	1.1 Polimerizare cu radicali liberi	3
	1.1.1 Inițierea	5
	1.1.2 Propagarea	7
	1.1.3 Terminarea	8
	1.1.4 Transferul de lanț	9
<b>Cap.2</b>	<b>Polimerizări radicalice</b>	<b>11</b>
	2.1 Polimerizarea stirenului	11
	2.1.1 Polimerizarea prin inițiere termică	12
	2.1.2 Polimerizarea prin inițiere chimică	12
	2.2 Polimerizarea metacrilatului de metil	15
	2.3 Copolimerizarea stirenului cu metacrilatul de metil	20
<b>Cap.3</b>	<b>Promotori statici de amestecare</b>	<b>23</b>
	3.1 Definiții și clasificare	23
	3.1.1 Tipuri și mecanisme de amestecare	24
	3.1.2 Proprietăți de amestecare	27
	3.1.3 Pierderi de presiune	32
	3.2 Selectarea amestecătoarelor continue	34
	3.2.1 Criterii de comparare energetică	37
<b>Cap.4.</b>	<b>4 Contribuții originale</b>	<b>43</b>
	4.1 Argumentarea schemei logice	43
	4.2 Materia primă	48
	4.2.1 Monomeri	48
	4.2.1.1 Stirenul	48
	4.2.1.2 Metacrilatul de metil	49
	4.2.2 Inițiatori	50
	4.2.2.1 Peroxidul de benzoil	50
	4.2.2.2 Peroxidul de dilauroil	51
	4.2.3 Solvenți	52
	4.2.3.1 Toluen	52
	4.3 Prezentarea procesului și a metodelor de analiză	52
	4.3.1 Instalația de polimerizare continuă și modul de operare	52
	4.3.2 Sinteze de polimerizare	54

4.3.3 Metode de analiză	56
4.3.3.1 Determinarea vâscozității	56
4.3.3.2 Determinarea monomerilor reziduali și a conversiei	57
4.3.3.3 Analiza polimerilor	58
4.3.3.3.1 Determinarea distribuției de mase moleculare prin metoda cromatografiei de lichide prin gel permeabil	58
4.3.3.3.2 Determinarea structurii și configurației polimerilor prin RMN	60
4.3.3.3.2.1 Determinarea și confirmarea structurii polimerilor	62
4.3.3.3.2.2 Determinarea compoziției polimerilor sau copolimerilor	68
4.3.3.3.2.3 Determinarea configurației polimerilor	68
4.3.3.3.2.4 Analiza spectrelor $^1\text{H}$ - și $^{13}\text{C}$ -RMN ale polimerilor și copolimerilor obținuți	76
4.3.3.3.2.5 Determinarea cantitativă a raportului molar al monomerilor în copolimerii studiați	86
4.3.3.3.2.6 Studiul configurației homo și copolimerilor metacrilat de metil - stiren obținuți prin polimerizare în soluție, în sistem continuu	86
4.3.3.3.2.6.1 Studiul configurației polimetilmetacrilatului de metil obținut prin polimerizare în soluție în sistem continuu	87
4.3.3.3.2.6.2 Studiul configurației polistirenului obținut prin polimerizare în soluție în sistem continuu	96
4.3.3.3.2.6.3 Studiul structurii și configurației copolimerilor metacrilat de metil - stiren obținuți prin polimerizare radicalică în soluție în sistem continuu	97
4.4 Rezultate și interpretări	100
4.4.1 Homopolimerizarea stirenului și a metilmetacrilatului	101
4.4.1.1 Influența debitului și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor	101
4.4.1.2 Influența debitului și a lungimii reactorului asupra distribuției maselor moleculare	101
4.4.1.3 Influența tipului de inițiator și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor	106
4.4.1.4 Influența tipului de inițiator și a lungimii reactorului asupra distribuției maselor moleculare ale polimerilor	106
4.4.2 Copolimerizarea stirenului cu metilmetacrilatul	106
4.4.2.1 Influența debitului și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor	106
4.4.2.2 Influența debitului și a lungimii reactorului asupra	

	distribuției maselor moleculare	107
4.4.2.3	Influența tipului de inițiator și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor	107
4.4.2.4	Influența tipului de inițiator asupra distribuției maselor moleculare ale copolimerilor	107
4.4.2.5	Influența temperaturii asupra conversiei și a distribuției maselor moleculare ale copolimerilor	107
4.5	Interpretări	108
4.6	Modelul matematic al reactorului	109
4.6.1	Modelul matematic al polimerizării stirenului	109
4.6.2	Modelul matematic al polimerizării metilmetacrilatului	111
4.6.3	Modelul matematic al copolimerizării metilmetacrilat - stiren	112
4.7	Rezultatele simulării proceselor de homopolimerizare și copolimerizare	115
<b>Cap.5.</b>	<b>Concluzii</b>	<b>129</b>
	<b>Bibliografie</b>	<b>132</b>

## **Introducere**

Materialele peliculogene se aplică în calitate de acoperiri organice în scopuri funcționale sau/și decorative. Funcția de protecție cuprinde rezistența la mediul înconjurător, la produse chimice agresive și totodată realizează o îmbunătățire a proprietăților mecanice de suprafață, respectiv o duritate mai mare sau o mai bună rezistență la abraziune. Metodele de acoperire apelează la un domeniu larg de materiale peliculogene. Selectarea unei anumite metode depinde de caracteristicile produsului, de instalația de aplicare și de preferințele beneficiarului.

Acoperirile organice utilizează o plajă foarte diversificată de compuși. Aceștia sunt prezentați pe larg în literatură [1-4].

Principalele probleme asupra cărora se focalizează atenția cercetătorilor și a producătorilor se referă la calitatea produselor, scăderea costurilor de fabricație prin reducerea valorii investițiilor, a manoperei specifice, mărirea reproductibilității caracteristicilor tehnice și reducerea la minimum a noxelor.

În această perspectivă, teza abordează modificarea unui proces de fabricare a unor polimeri vinilici și acrilici din varianta discontinuă într-o variantă continuă. Rezultatele obținute atestă posibilitatea utilizării unor reactoare tubulare echipate cu elemente de amestecare statică, ceea ce constituie o soluție pentru dezideratele menționate mai sus.

Producția mondială de polimeri sintetici este de cca.  $100 \cdot 10^6$  t/an și continuă să crească. În ultimele două decenii s-a pus un accent deosebit pe ingineria reacțiilor de polimerizare. Parametrii de proces ca: distribuția timpilor de staționare, microamestecarea și curgerea cu segregare, a căror influență asupra productivității și selectivității în reacțiile moleculelor mici a fost studiată de mulți ani, s-au dovedit mai importanți pentru reactoarele de polimerizare unde pot influența substanțial proprietățile polimerilor.

În contrast cu chimia organică a moleculelor mici există două aspecte care sunt tipice în reacțiile de polimerizare. Primul, datorat mărimii moleculei apărute în urma procesului de polimerizare, și al doilea ca urmare a creșterii vâscozității în timpul procesului, ce influențează cinetica difuziei proceselor și totodată condițiile reacțiilor locale.

Începând din anul 1980 modelarea reactoarelor de polimerizare a devenit mai cuprinzătoare. Interesul s-a focalizat asupra prezicerii proprietăților polimerilor (compoziție chimică și distribuția maselor moleculare, ramificări cu lanțuri lungi, densitate de reticulare, distribuția mărimii particulelor de polimer și morfologia particulelor). Pentru a dezvolta un model predictiv trebuie luate în considerare pe lângă proprietățile fizice, cele termodinamice și constantele cinetice ale vitezei de reacție (factori de frecvență și energiile de activare), [5-7].

Problemele deosebite ale ingineriei reacțiilor de polimerizare sunt cauzate de creșterea vâscozității sistemului în timpul procesului, creștere ce poate prezenta în unele cazuri valori foarte ridicate, care influențează cinetica reacției, transferul de căldură, transferul de masă, procesul de amestecare și timpul de staționare în procesele continue. Datorită faptului că majoritatea proceselor de polimerizare sunt exoterme și ele sunt efectuate la temperaturi constante, o cantitate mare de căldură trebuie eliminată din reactorul de polimerizare. Acest lucru poate fi realizat prin transferul căldurii prin pereții reactorului, prin evaporare sau prin eliminarea polimerului obținut în procesele continue de polimerizare.

Construcția reactorului are o importanță deosebită în procesele de polimerizare. Parametrii polimerului obținut ca: distribuția masei moleculare, ramificarea, reticularea polimerului pot fi influențate de timpul de reactor.

Polimerii odată obținuți cu caracteristici bine definite nu mai pot fi modificați prin alte operații unitare. Proprietățile unui polimer sunt predeterminate de condițiile de reacție și de tipul reactorului.

Polimerii pot fi obținuți prin diferite tehnici de polimerizare. În general procesele de polimerizare se subdivid în sisteme omogene și heterogene. În timp ce polimerizările în suspensie și emulsie sunt întodeauna sisteme heterogene, procesele în masă pot fi sisteme omogene sau heterogene. Polimerizările în soluție sunt întodeauna sisteme omogene. Din punct de vedere cinetic, procesele de polimerizare în masă, suspensie și soluție sunt identice, în timp ce cinetica polimerizărilor în emulsie este total diferită și determină natura sistemului dispers.

Folosirea tehnicii de polimerizare depinde în primul rând de caracteristicile polimerului dorit. Cea mai importantă metodă de polimerizare folosită este polimerizarea în emulsie, dar și polimerizarea în masă sau suspensie sunt aplicate larg în industrie.

Majoritatea polimerizărilor prin radicali liberi se realizează în fază lichidă. Ca atare, în tehnica curentă, cel mai folosit tip de reactor este cel cu agitare care poate fi operat discontinuu, semicontinuu sau continuu, în general sub forma unor reactoare în cascadă.

Principala caracteristică a ingineriei reacțiilor de polimerizare este proiectarea corepunzătoare a reactorului de polimerizare, care cuprinde performanțele necesare, selectivitatea și buna funcționare în condiții de securitate ale acestuia. Tipul și mărimea reactorului și metodele de operare sunt factorii principali pentru obținerea polimerului în condițiile de calitate și în cantitatea dorită. Cunoștințele asupra problemelor ce apar datorită creșterii vâscozității și scăderii transferului de căldură în timpul procesului de polimerizare și a fenomenelor "non-ideale" ale cineticii ce cuprind fenomenele de inhibiție, gelifiere și vitrifiere, nucleere a particulelor și procese de coagulare, de separare de faze ș.a. sunt imperios necesare pentru proiectarea unui reactor de polimerizare.

Una din cele mai importante particularități ale reacției de polimerizare este creșterea vâscozității ce are loc odată cu conversia monomerului în polimer. Vâscozitatea masei de reacție crește de câteva ori ca ordin de mărime, în special în timpul polimerizării în sisteme omogene ca și în cazul polimerizării în masă sau în soluție. Comparativ, în cazul polimerizării în emulsie, creșterea vâscozității este moderată, iar în cazul polimerizării în suspensie vâscozitatea datorită dispersiei practic nu se schimbă. Ca atare cinetica reacției și totodată transferul de căldură și de masă ale reactorului de polimerizare sunt influențate puternic cu variația vâscozității. Creșterea vâscozității masei de reacție duce la o scădere a coeficientului de transfer de căldură și la o creștere a consumului de energie necesară procesului de agitare și în consecință capacitatea de răcire a reactorului scade. Din acest motiv, controlul parametrilor de funcționare a reactorului devine mult mai dificil. Alte consecințe ale creșterii vâscozității masei de reacție sunt

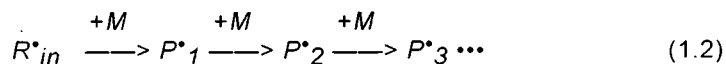
reducerea difuziei moleculare și a coeficientului de transfer de masă. Agitarea masei trebuie să ajungă la o anumită valoare pentru a crește gradul de omogenitate, raportul dintre macroagitare și microagitare fiind redus. În consecință, masa de reacție devine segregată ca atare, performanțele reactorului sunt puternic influențate.

Cea mai importantă grupă de polimeri realizată prin creșterea lanțului cu ajutorul unor radicali liberi ca purtători de lanț, pornește de la monomeri ce conțin duble legături între atomii carbon - carbon. Radicalii liberi pot fi generați prin descompunere termică, fotochimică, prin iradiere, prin reacții de oxido - reducere și inițiere electrochimică.

Astfel, este inițiată o specie reactivă,  $R^*_{in}$  produsă de un inițiator sau catalizator:



Specia  $R^*_{in}$  se adăunează la un monomer și generează o reacție de propagare:



sau în general,



unde:

$k_p$ : constanta vitezei de propagare a lanțului.

### 1.1. Polimerizarea cu radicali liberi

În general, polimerizarea cu radicali liberi cuprinde patru tipuri de reacții principale [8-9]:

1 Reacții de inițiere, când se generează radicali liberi:





unde:

$k_d$ : constanta vitezei de descompunere a inițiatorului;

$k_a$ : constanta vitezei de adiție a radicalului la monomer.

Radicalul liber  $R^*_{in}$  derivat din inițiator este denumit radical primar sau radical inițiator.

**2** Reacții de propagare care duc la creșterea lanțului polimeric prin adiția de monomeri la capătul lanțului în formare.



**3** Reacții de întrerupere între doi centri radicalici și care pot avea loc prin cuplare sau disproporționare.



unde:

$k_{td}$ : constanta vitezei de terminare prin disproporționare;

$k_{tc}$ : constanta vitezei de terminare prin cuplare;

$P_r$ : polimer fără centru radicalic, de lungime r;

$P^*_r$ : polimer cu centru radicalic, de lungime r.

**4** Reacții de transfer de lanț la un polimer radicalic sau la o moleculă mică saturată (solvent, inițiator sau agent de transfer al lanțului) ce duc la formarea de molecule de polimer adiționale pentru fiecare radical inițiat. Transferul la polimer și transferul la monomer cu polimerizarea în consecință a dublei legături duc la formarea de macromolecule ramificate. Transferurile la monomer sunt pronunțate numai la puțini monomeri, stirenul și alți monomeri uzuali la temperaturi de 60°C prezintă transferuri minore, o reacție având loc odată la  $10^4$  -  $10^5$  trepte de creștere. Transferurile la polimer duc însă la structuri ramificate cu consecințe asupra proprietăților fizice ale polimerului. Transferurile de acest tip apar în special în faza finală a polimerizării când concentrația polimerului este ridicată. Efectul lor asupra vitezei de polimerizare și asupra masei moleculare medii numerice nu este mare, dar se constată mărirea distribuției de mase moleculare pentru că moleculele cele mai mari sunt acelea care participă în procesul de transfer înainte de a crește în dimensiune.



unde:

X: inhibitor sau retardant;

$k_{tx}$ : constanta vitezei de transfer la specia X;

$k'_p$ : constanta vitezei de creștere generată de specia X\*.

Când  $k'_p$  este aproximativ zero, adică X\* este un radical stabil, specia "X" este denumită inhibitor. Dacă  $k'_p$  este mai mică decât constanta de viteză de propagare  $k_p$ , specia "X" se numește retardant.

"X" poate fi monomer, moleculă de solvent sau agent de transfer al lanțului. Când "X" este o moleculă de polimer, se formează ramificații cu lanțuri lungi.

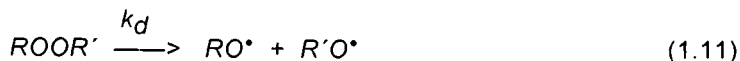
### 1.1.1. Inițierea

Radicalii liberi pot fi generați prin mai multe căi. Cea mai folosită metodă și cu rezultatele cele mai bune este producerea radicalilor prin disocierea termică a unor compuși ca de ex. peroxizi sau azo derivați.

Valoarea  $k_d$  a unui inițiator poate fi măsurată prin urmărirea dispariției inițiatorului sau a apariției unui produs stabil. Valoarea lui  $k_d$  depinde în general de natura solventului și din acest motiv nu este sigur dacă valoarea găsită folosind un solvent inert este aplicabilă unui sistem de monomer. Acest efect al solventului apare datorită diferențelor de solvatare prin trecerea de la faza de reactant la starea de tranziție în masa de reacție. Este de asemenea necesar a se lua în considerare eficiența inițiatorului; de obicei radicalii care inițiază polimerizarea intră în polimer și formează grupe terminale. Are loc un efect de cușcă [8] ce disociază inițiatorii în faza lichidă, chiar dacă sunt sau nu sunt prezenți monomeri. Separarea radicalilor este împiedicată de către moleculele ce înconjură mediul respectiv așa încât interacțiunea lor este favorizată. În majoritatea cazurilor inițiatorii de polimerizare în polimerizarea vinilice prezintă o eficiență între 0,6 și 1,0. Cauza scăzută a eficienței este datorată recombinații perechilor de radicali înainte ca ele să se îndepărteze unele de altele [10,11].

Inițiatorii chimici folosiți la generarea radicalilor liberi se folosesc în concentrații de sub 1% față de monomeri. Sub acțiunea efectului termic inițiatorul se descompune generând radicali liberi care acționează ca centrii

activi pentru adiția de monomeri. În cazul peroxizilor organici, prin descompunere termică se rupe legătura O - O pentru a produce doi radicali de inițiatori:



Cunoașterea lui  $k_D$  pentru un inițiator permite calcularea timpului de înjumătățire:

$$t_{1/2} = -\ln(0,5)/k_D = 0,693/k_D \quad (1.12)$$

Deoarece  $k_D$  are o dependență de temperatură de tip Arrhenius, atât  $k_D$  cât și  $t_{1/2}$  depind de temperatură.

Energiile de activare pentru inițiatorii de tip peroxidic sau azo sunt de cca.120 kJ/mol, așa încât viteza de descompunere este puternic dependentă de temperatură, iar domeniul util de temperatură este relativ mic. Pentru a completa etapa de inițiere, radicalii de inițiatori ( $R^*_{in}$ ) trebuie să se aditioneze la dubla legătură a unei molecule de monomer pentru a genera un radical polimeric de lungime unitară de lanț  $R^*_1$ . În majoritatea polimerizărilor radicalice această etapă (ec.1.5) este mult mai rapidă decât viteza de descompunere a inițiatorului (ec.1.4). Homoliza inițiatorului este etapa determinată de viteză în secvența de inițiere, iar viteza de inițiere  $v_i$  este dată de :

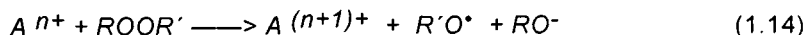
$$v_i = 2 k_D f[I] \quad (1.13)$$

unde:

$f$ : factorul de eficiență a inițierii.

La selectarea unui tip de inițiator se ia în considerare în principal constanta de viteză de descompunere, solubilitatea în apă și în ulei și stabilitatea fragmentelor de inițiator la capetele lanțului. Vitezele de descompunere ale compușilor peroxi și azo pot fi mărite prin iradiere cu UV. Spre deosebire de descompunerea fotochimică, energia de activare pentru inițierea fotochimică este aproximativ zero, așa încât polimerizarea poate fi inițiată la temperaturi mai scăzute.

O altă metodă de scădere a energiei de activare a reacției de descompunere a peroxizilor constă în utilizarea sistemelor de inițiere redox. Adăugarea unui agent de reducere conduce la formarea radicalilor într-o reacție de oxido - reducere :



unde:

A: agent de reducere;

ROOR': peroxid.

Iradieră cu UV, electroni de înaltă energie sau raze gama poate iniția polimerizarea cu sau fără prezența inițiatorilor. Atât razele UV cât și electronii au o adâncime de penetrare mică și din acest motiv pot fi utilizați în special pentru polimerizări în strat subțire.

### 1.1.2. Propagarea

Reacția de propagare determină viteza de creștere și structura lanțului polimeric. În general reacția de creștere are loc prin adiții "cap/coadă", reacția având loc în favoarea produsului mai stabil, fiind influențată de natura substituentului existent în monomerul vinilic. Ocazional se pot obține polimeri de tip "cap/cap", în special în cazul polimerizărilor la temperaturi înalte, dar care sunt urmate apoi de polimerizări "coadă/coadă" pentru a produce din nou un macroradical mai stabil. Procesele de polimerizare prin radicali liberi nu formează în mod special structuri stereospecifice. În cazul metacrilatului de metil și a altor monomeri având substituenți de volum mai ridicat, se pot obține structuri sindiotactice și care cresc pe măsură ce temperatura de polimerizare este mai scăzută.

Pentru majoritatea polimerilor cu creștere de lanț, reacțiile de propagare sunt reversibile la temperaturi ridicate, iar viteza de propagare este semnificativă:



unde:

$k_{dp}$ : constanta vitezei de depolimerizare.

În procesul de polimerizare la o anumită temperatură, prin pierderea treptată de unități monomerice are loc un proces reversibil de depolimerizare. Energia de activare a depolimerizării este relativ ridicată comparativ cu aceea a propagării, cu toate acestea la o anumită temperatură, viteza de polimerizare și de depolimerizare devin egale. Această temperatură este denumită "temperatură de plafon" peste care radicalii liberi polimerici, în prezență de monomer la o presiune de 1 atm, depolimerizează într-o proporție mai ridicată decât să crească. De exemplu, în cazul polistirenului temperatura de plafon este de cca. 300°C.

Bazat pe argumente termodinamice temperatura de plafon poate fi corelată cu concentrația de monomer la echilibru prin relația:

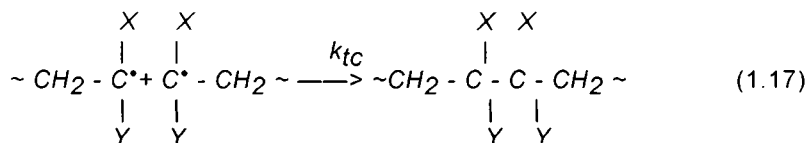
$$T_C = dH/(dS^\circ + RT \ln[M]_C) \quad (1.16)$$

unde  $dH$  este căldura de polimerizare,  $dS^\circ$  modificarea entropiei la polimerizarea unui mol de monomer, iar  $R$  este constanta gazelor.

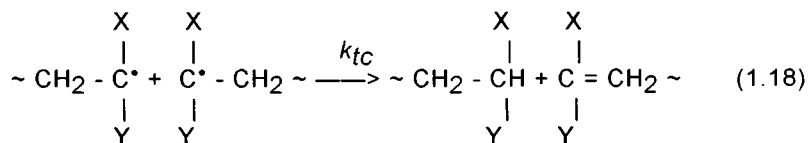
Temperatura de plafon ( $T_C$ ) nu este o valoare singulară ci este o funcție de concentrația monomerului. La orice temperatură există o concentrație a monomerului la care reacția din ec.(1.15) este la echilibru. Existența acestei concentrații la echilibru împiedică atingerea unor conversii de 100%.

### 1.1.3. Terminarea

Propagarea va continua până când se va consuma toată cantitatea de monomer. Terminarea bimoleculară poate avea loc pe două căi și anume prin "cuplare":



sau prin disproporționare, în care caz un atom de hidrogen este transferat de la un lanț polimeric la altul. Rezultatul este formarea a două molecule de polimeri, una având o dublă legătură terminală:



Terminarea prin cuplare sau prin disproporționare pot avea loc simultan, modul de terminare fiind funcție de tipul de monomer și de temperatura de polimerizare. Studii asupra proceselor de terminare au arătat că în cazul polimetacrilatului de metil terminarea are loc în întregime prin disproporționare la temperaturi de polimerizare peste 60°C și parțial prin acest mecanism la temperaturi mai scăzute, iar în cazul polistirenului terminarea are loc exclusiv prin cuplare.

### 1.1.4. Transferul de lanț

În timpul procesului de polimerizare cu radicali liberi reactivitatea radicalului poate fi transferată la o altă specie, care va fi capabilă să continue reacția de polimerizare. Reacția cuprinde transferul unui atom între radical și o moleculă mică, care poate fi inițiator, monomer, agent de transfer al lanțului, inhibitor sau diverse impurități. Dacă molecula este saturată, ca de ex. cu un solvent sau un aditiv, atomul este transferat la radical (ec.1.9), iar dacă molecula este nesaturată, cazul unui monomer, transferul atomului (de obicei hidrogen) poate merge în orice direcție (ec.1.10). Efectul major al transferului de lanț la o moleculă mică saturată este diminuarea drastică a maselor moleculare, în timp ce transferul la polimer sau monomer conduce la ramificarea compușilor macromoleculari rezultați. În cel mai simplu caz, un retardant poate fi un radical liber, ca de ex. trifenilmetil, care este mult prea nereactiv pentru a iniția polimerizarea lanțului. Dacă retardantul este foarte eficient, nu se mai formează polimer și în aceste condiții, produsul este denumit *inhibitor*. Comportarea ideală a inhibitorilor și retardanților este arătată schematic în figura 1.1. Cineticile de inhibare și retardare au fost tratate de Eastmond [12].

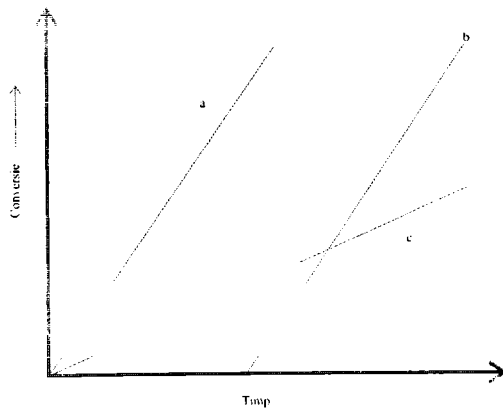


Fig. 1.1. Efectul inhibitorilor și retardanților  
a - fără retardant sau inhibitor  
b - cu retardant  
c - cu inhibitor

Pentru ca o substanță adăugată să fie un agent de transfer al lanțului,  $k'_p$  trebuie să fie aproximativ egal cu  $k_p$ . Ca atare, agenții de transfer de lanț reduc masele moleculare dar nu afectează vitezele de polimerizare.

Constantele de viteză pentru transferul de lanț sunt de cca.  $10^4 - 10^5$  ori mai mici decât constata de viteză de propagare ( $k_{tm}/k_p = 10^{-5} - 10^{-4}$ ).

Deoarece prezența moleculelor de monomeri este inevitabilă, valoarea pentru  $k_{tm}/k_p$  impune o limită superioară a masei moleculare a polimerului ce poate fi obținută cu un monomer dat ( $k_{tm}$  fiind constanta de transfer la monomer).

#### **2.1. Polimerizarea stirenului**

Familia polimerilor stirenici cuprinde polistirenul, copolimeri ai stirenului cu alți monomeri vinilici, polimeri ai derivaților stirenului și produse de compundare cu alți elastomeri. Polistirenul este primul polimer termoplastic fabricat la scară industrială. Întreaga producție de polistiren este realizată prin mecanism radicalic. Principalele procedee de obținere sunt polimerizarea în bloc și în suspensie. Polimerizarea stirenului are loc prin toate procedeele de polimerizare, prin inițiere termică sau în prezența unui inițiator. Procesul de polimerizare are loc și în prezența solvenților sau a altor materiale inerte, materiale de umplură, coloranți, pigmenți, plastifianți sau a altor polimeri. Structura polimerului este lineară.

Viteza de polimerizare în bloc sub influența căldurii crește exponențial cu temperatura, timpul necesar fiind de luni de zile la temperatura normală și de numai câteva ore la 150°C. Cu creșterea temperaturii, polimerii formați prezintă o masă moleculară mai redusă. Ca și în cazul majorității polimerilor, produsele cu masa moleculară mai scăzută sunt moi și sfărâmicioase, spre deosebire de cele cu masa moleculară mai ridicată care sunt dure și mai greu de prelucrat. Prin modificarea condițiilor de reacție și a cantității de inițiator este posibil de a se obține un domeniu foarte larg de mase moleculare. Astfel, se pot produce sortimente de polistiren cu mase moleculare de peste 10<sup>6</sup>, dar cele mai uzuale domenii sunt de cca. 125.000 pentru prelucrarea prin injecție și de cca. 35.000 pentru industria acoperirilor organice.

Polistirenul este o masă plastică clară, transparentă, termoplastică, capabilă de a transmite peste 90% lumina vizibilă. În proprietățile sale, polistirenul se aseamănă cu polimerii metacrilici. Polistirenul are un punct de înmuiere de peste 100°C și devine fluid la cca. 185°C. Are o temperatură de distorsionare termică între 75 - 85°C, absoarbe apa în 24 de ore într-o proporție de cca. 0,04% și are o densitate de 1,05 fiind unul dintre cele mai ușoare materiale plastice. Este rezistent la acizi, alcalii, uleiuri vegetale, grăsimi și ceruri. Se dizolvă foarte ușor în solvenți aromatici și în mulți esteri și cetone, dar este numai gonflat și nu dizolvat în hidrocarburi alifatiche și acetonă. Deși este un polimer termoplastic, polistirenul are o bună stabilitate



dimensională la temperatura normală. Este un izolator electric excelent, având proprietăți dielectrice echivalente cu cele ale cuarțului

Polistirenul se folosește industrial în primul rând pentru obținerea prelucratelor de injecție și extrudere, sub formă expandată și la fabricarea copolimerilor acrilici și acrilonitrilici, a cauciucului sintetic etc. Acoperirile organice sunt un consumator major de stiren, în special prin copolimerizarea acestuia cu monomeri acrilici, în realizarea de uleiuri stirenate și în reticularea cu poliesteri nesaturați.

### 2.1.1. Polimerizarea prin inițiere termică

Mecanismul cel mai larg acceptat în polimerizarea cu inițiere termică este cel propus de Mayo [13]. În faza de inițiere, prima etapă este o dimerizare Diels-Alder reversibilă a două molecule de stiren pentru formarea 1-fenil-1,2,3,9-tetrahidronaftalinei. În etapa următoare produsul obținut reacționează cu o a treia moleculă de stiren într-o reacție homolitică în care se produc radicali stiril și 1-feniltetralil. Acești doi radicali inițiază apoi polimerizarea, fazele de propagare, întrerupere și transfer de lanț decurgând după mecanismul clasic al polimerizării radicalice

### 2.1.2. Polimerizarea prin inițiere chimică

Polimerizarea stirenului prin inițiere chimică în prezență de compuși azo sau peroxidici se realizează la temperaturi joase de 50 - 100°C. Schema cinetică a polimerizării inițiate termic se păstrează cu diferența etapei de inițiere [14]. Pentru această etapă în cazul peroxidului de benzoil, între 70 - 100°C acesta se scindează în radicali benzoiloxi, care prin eliminare de CO<sub>2</sub> se transformă în radicali fenil. Ambii radicali pot iniția lanțul de polimerizare, dar pot induce și scindarea peroxidului. Se crede că scindarea peroxidului poate fi realizată și de radicalii polimeri

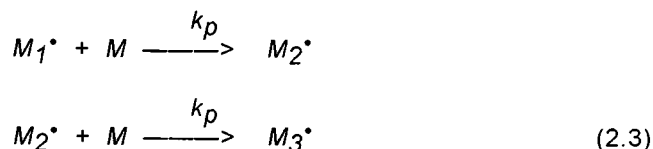
Inițierea în prezența inițiatorului poate deci fi considerată în două trepte: prima, viteza ce determină descompunerea inițiatorului în radicali liberi R\*,



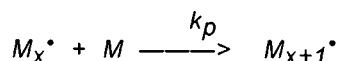
și a doua, adăugarea unității monomerice pentru a forma lanțul radicalic, M\*<sub>1</sub>



Treptele succesive ale propagării sunt:

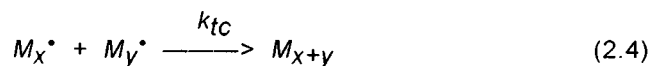


sau în general :

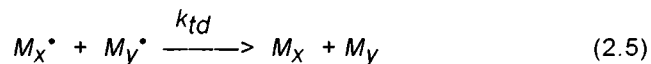


toate având aceeași constantă de viteză  $k_p$ , presupunându-se că reactivitatea radicalului este independentă de lungimea lanțului.

Treapta de terminare are loc prin cuplare :



sau disproporționare :



Pentru simplificare constanta vitezei de terminare se notează cu  $k_t$ .

Vitezele celor trei faze pot fi scrise în termeni de concentrații ale speciilor ce iau parte la reacție și ale constantelor de viteză. Viteza de inițiere este:

$$v_i = - \frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] \tag{2.6}$$

Viteza de terminare este:

$$v_t = - \frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2k_t[M^\bullet]^2 \tag{2.7}$$

Concentrația radicalilor liberi  $[M^\bullet]$  devine constantă aproape imediat după începutul reacției pe măsură ce radicalii sunt formați și descompuși la

viteze identice. În aceste condiții  $v_i = v_t$  și ecuațiile 2.6 și 2.7 pot fi folosite pentru a determina  $[M^*]$ :

$$[M^*] = \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Viteza de propagare cât și viteza de dispariție a monomerului este esențială pentru că numărul de monomeri folosiți în ec.2.2 trebuie să fie mic în comparație cu cel folosit în ec.2.3. Astfel

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*] \quad (2.9)$$

sau substituind din ec.2.8,

$$v_p = k_p \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (2.10)$$

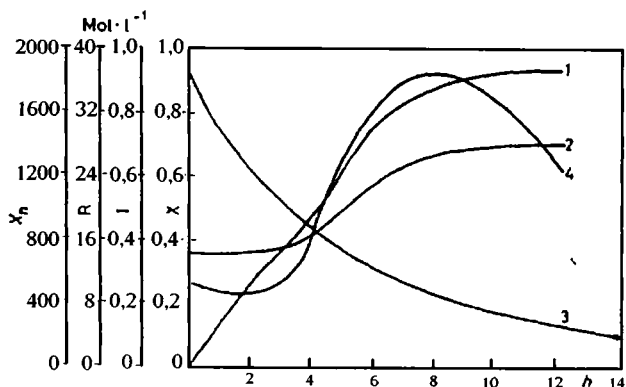
Astfel, viteza generală de polimerizare în primele faze ale reacției este proporțională cu rădăcina patrată a concentrației inițiatorului și dacă  $f$  este independent de  $[M]$ , cu concentrația monomerului la puterea întâia. Acest lucru este adevărat dacă eficiența inițiatorului este mare. Cu eficiențe foarte scăzute,  $f$  poate fi proporțional cu  $[M]$ , făcând  $v_p$  proporțional cu  $[M]^{3/2}$ .

Proportionalitatea vitezei generale cu rădăcina patrată a concentrației inițiatorului a fost confirmată experimental în numeroase cazuri.

În fig.2.1 se prezintă variația concentrației totale de radicali cu timpul, respectiv conversia în polimerizarea stirenului în prezență de peroxid de benzoil, la  $T = 85^\circ\text{C}$ , concentrația inițială de monomer = 8,123 [mol/l] și concentrația inițială de inițiator =  $0,934 \times 10^{-2}$  [mol/l].

În figura 2.1, sunt reprezentate pe ordonată:

- Xn: gradul de polimerizare
- R: concentrația totală de radicali
- I: concentrația inițiatorului
- X: concentrația monomerului



**Fig.2.1.** Polimerizarea stirenului cu PBO [15]

- 1 – conversia monomerului                      2 - gradul de polimerizare  
 3 - concentrația inițiatorului                4 - concentrația totală de radicali

## 2.2. Polimerizarea metacrilatului de metil

Polimetacrilatul de metil este o masă plastică transparentă, cu un punct de înmuiere mai ridicat și cu o rezistență superioară la intemperii decât polistirenul. Se folosește în obținerea de prelucrate prin extrudere și injecție, turnare și în acoperiri organice. Polimerizarea metacrilatului de metil urmează schema generală a polimerizării radicalice. Atât la procedeele în suspensie, cât și mai ales la cele în masă, efectul de gel se face simțit de la conversii relativ mici. Acest efect este independent de inițiator și se datorează scăderii vitezei în care moleculele polimerului difuzează prin mediul vâscos, împiedicând astfel ca două lanțuri lungi de radicali să se întâlnească și să termine procesul. Dependența vitezei de difuzie de vâscozitatea mediului duce de fapt la efectul de gel în special la concentrații ridicate de polimer, în cazul polimerilor cu masă moleculară ridicată, sau în prezența diluanților ce cresc vâscozitatea mediului. Vorbim în acest caz de atingerea unei conversii limită mai mică decât cea totală. (fig.2.2.). Valoarea conversiei limită depinde de temperatura de polimerizare. Apariția conversiei limită constituie o manifestare a unui proces complex în care difuzia speciilor moleculare se suprapune reacțiilor de propagare și întrerupere. În apropierea temperaturii de tranziție  $T_g$ , difuzia devine etapa determinantă de viteză a procesului, iar polimerizarea decurge în stare "solidă", cu o scară de timp mult mai mare decât cea a unei polimerizări normale. După cum se observă din fig.2.2, conversia limită scade cu micșorarea temperaturii de polimerizare. Datorită acțiunii plastifiante a monomerului asupra polimerului temperatura de tranziție  $T_g$  este cu atât mai mică cu cât conținutul de

monomer este mai mare. Executând o polimerizare la o temperatură specifică mai mică decât  $T_g$  a monomerului pur, pe măsura creșterii conversiei se atinge starea de tranziție. Astfel temperatura polimerizării coincide cu  $T_g$  pentru amestecul de monomer - polimer care a atins conversia limită.

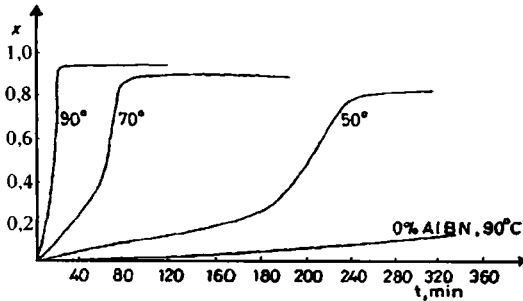


Fig.2.2. Conversie limită la polimerizarea metacrilatului de metil cu 0,5% AIBN (azobisisobutilonitril) [16]

Dintre constantele de viteză ale reacțiilor elementare de polimerizare cea de propagare este mai puțin sensibilă la efectul de difuziune datorită mobilității moleculelor mici de monomer. Constanta de întrerupere este însă puternic dependentă de difuziunea lentă a macroradicalilor. Încă mult înainte de atingerea stării de tranziție, "împiedicarea" macroradicalilor, care își pierd mobilitatea translatională, determină o scădere rapidă a constantei de întrerupere. Apariția împiedicării lanțurilor macromoleculare depinde de concentrația și masa moleculară a polimerului și de temperatură. Micșorarea vitezei reacției de întrerupere, care se poate constata în multe cazuri chiar la conversii de 15 - 20%, duce la o creștere explozivă a populației de macroradicali și în consecință a vitezei de polimerizare. Rezultă că durata polimerizării până la conversia limită poate fi divizată în trei intervale reprezentate în fig.2.3 [16].

Este evident faptul că pentru construcția unui model matematic este absolut necesară descrierea dependenței constantelor cinetice  $k_p$  și  $k_t$  de concentrația polimerului (conversie), temperatură și masa moleculară medie gravimetrică.

a) *Determinarea constantei vitezei de terminare  $k_t$*

Dependența constantelor  $k_p$  și  $k_t$  de concentrație a polimerului  $M_W$  și temperatură trebuie să țină seama în acest caz de un coeficient de împiedicare [17]  $K_C$  și care poate fi exprimat ca produsul fracției de volum a polimerului  $\phi_p$  și a mediei numerice a gradului de polimerizare  $x_N$ :

$$K_C = \phi_p \cdot x_N \quad (2.11)$$

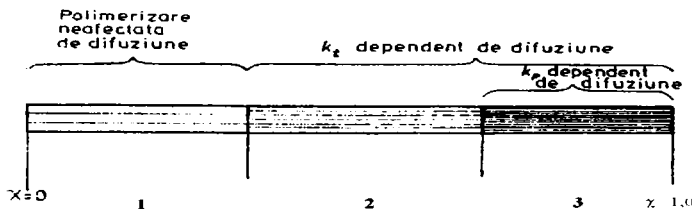


Fig. 2.3. Intervale de conversie [16]

Dacă se pleacă de la ipoteza că prin creșterea concentrației și mărimii catenei polimerului se diminuează volumul liber în mediul de reacție, se poate căuta o relație între  $k_t$  și volumul în care mișcările catenelor sau segmentelor de catenă macromoleculară sunt posibile [18]. Dezvoltarea relației pleacă de la proporționalitatea dintre  $k_t$  și coeficientul de difuzie al macroradicalilor,

$$k_t = k_1 D_p \quad (2.12)$$

în care  $D_p$  este coeficientul de difuzie al macroradicalilor la limită când apare împiedicarea, iar  $k_1$  este o constantă de proporționalitate pentru zona 1, valorile celor două mărimi fiind denumite critice:

$$k_{t,cr} = k_1 D_{p,cr} \quad (2.13)$$

Bueche [18] dă următoarea relație pentru evaluarea coeficientului de difuzie:

$$D_p = \Phi_0 \delta^2 / k_2 M \exp(-A/V_L) \quad (2.14)$$

în care  $M$  este masa moleculară a polimerului, iar  $V_L$  este volumul liber,  $\Phi_0$  este frecvența de salt și  $\delta$  este distanța de salt, noțiuni dezvoltate în teoria cinetică a vâscozității Eyring [19],  $k$  și  $A$  sunt constante.

Substituind ec.2.14 în ec.2.12 se obține:

$$k_t = k_1 (\Phi_0 \delta^2 / k_2 M_w^m) \exp(-A/V_L) \quad (2.15)$$

Coeficientul de difuzie al macroradicalilor depinde de vâscozitatea mediului, iar acesta de  $M_w$ . Astfel  $M$  utilizat în ec. 2.15 este de fapt  $M_w$  la un exponent ( $m$  sau  $n$ ) care depinde de absența sau prezența împiedicării. Se

obțin următoarele relații:

(i) în absența împiedicării,

$$k_t = k_1(\Phi_0\delta^2/k_2M_w^m) \exp(-A/V_L) \quad (2.16)$$

(ii) în prezența împiedicării,

$$k_t = k_1(\Phi_0\delta^2/k_2M_w^n) \exp(-A/V_L) \quad (2.17)$$

La marginea din partea dreaptă a intervalului 1 (fig.2.3), unde  $k_t$  s-a apropiat de valoarea  $k_{t,cr}$ , ec.2.16 poate fi combinată cu ec. 2.12 rezultând:

$$k_{t,cr} = k_1(\Phi_0\delta^2/k_2M_{w,cr}^m) \exp(-A/V_L) \quad (2.18)$$

sau:

$$k_{t,cr} \cdot k_2 M_{w,cr.1}^m \exp(+A/V_{L,cr.1}) = k_1 \Phi_0 \delta^2 \quad (2.19)$$

rezultând:

$$M_{w,cr.1}^m \exp(+A/V_{L,cr.1}) = \frac{k_1/k_2 \Phi_0 \delta^2}{k_{t,cr}} = \frac{\psi_1}{k_{t,cr}} = k_3 \quad (2.20)$$

unde mărimile având ca indice "cr" sunt caracteristice zonelor critice respective.

În intervalul 2, curând după ce  $k_t$  a devenit sensibil la rezistența la transport prin difuzie a macroradicalilor, se poate scrie prin analogie:

$$k_t = \frac{\psi_2}{\bar{M}_w^n} \exp(-A/V_L) \quad (2.21)$$

relație care la marginea din partea stângă a acestui interval devine:

$$k_{to} = k_{t,cr} = \left( \frac{\psi_2}{\bar{M}_{w,cr.1}^n} \right) \exp(-A/V_{L,cr.1}) \quad (2.22)$$

Raportul expresiilor (2.21) și (2.22):

$$\left(\frac{k_t}{k_{t0}}\right) = \left(\frac{\bar{M}_{w,cr.1}^n}{\bar{M}_w}\right) \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_L} - \frac{1}{V_{L,cr.1}}\right)\right] \quad (2.23)$$

constituie o relație pentru calculul lui  $k_t$  în intervalele 2 și 3.

b) *Determinarea constantei vitezei de polimerizare*

Difuzia devine etapă determinantă în reacția de propagare la care participă moleculele de monomer, la o conversie mai mare decât pentru reacția de întrerupere. Conversia la care fenomenul devine sensibil, delimitează intervalele 2 și 3. În intervalul 3  $k_p$  scade cu creșterea concentrației polimerului, deci a conversiei.

Analog cu ec. 2.13, se presupune proporționalitatea între  $k_{p0}$ , constanta de viteză a reacției de propagare înaintea conversiei critice și  $D_{Mcr}$ , coeficientul de difuzie al monomerului la conversie critică, deci la marginea din dreapta a intervalului 2:

$$k_{p0} = k_3 D_{Mcr} \quad (2.24)$$

$k_3$  fiind coeficientul de proporționalitate. Coeficientul de difuzie al unei molecule mici este dat de ecuația lui Dolittle [18]:

$$D_M = (\Phi_2 \delta_0^2/6) \exp(-B/V_L) \quad (2.25)$$

valoarea curentă a lui  $D_M$  în intervalul 3, und  $B$  este o constantă.

La conversia critică:

$$D_{Mcr} = (\Phi_2 \delta_2^2/6) \exp(-B/V_{L,cr.2}) \quad (2.26)$$

$D_{Mcr}$  este egal cu valoarea minimă a lui  $D_M$  la limita intervalelor 2 și 3, iar peste conversia critică expresia constantei de propagare va fi:

$$k_p = k_3 (\Phi_2 \delta_2^2/6) \exp(-B/V_{L,cr.2}) \quad (2.27)$$

Raportul relațiilor 2.27 și 2.24, și ținând cont de relația 2.25 duce la

$$\frac{k_p}{k_{p0}} = \exp\left[-B\left(\frac{1}{V_L} - \frac{1}{V_{L,cr.2}}\right)\right] \quad (2.28)$$



c) Ecuatia de conversie

Din teoria generală a polimerizării radicalice rezultă următoarea ecuație de conversie a monomerului:

$$\frac{dX}{dt} = \left(\frac{k_p}{k_t}\right)^{1/2} \left(\frac{f \cdot k_d I_0}{1 - X}\right)^{1/2} (1 - X) \exp\left(-\frac{k_d \cdot t}{2}\right) \quad (2.29)$$

### 2.3. Copolimerizarea stirenului cu metacrilatul de metil

În procesul copolimerizării este de mare importanță raportul reactivității monomerilor și compoziția lor diferențială. Ecuatia copolimerizării la conversii scăzute poate fi scrisă sub forma [20]:

$$\left(\frac{M_1}{M_2}\right)_p = \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1(r_1 M_1 + M_2)}{M_2(M_1 + r_2 M_2)} \quad (2.30)$$

unde:

$M_1$  și  $M_2$ : concentrația molară a monomerului;

$r_1$  și  $r_2$ : raportul reactivității monomerilor;

$(M_1/M_2)_p$ : compoziția polimerului.

Raportul care exprimă constanta de viteză a reacției de propagare în structura și reactivitatea monomerilor, respectiv a radicalilor, ia forma:

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1 e_1) \quad (2.31)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad (2.32)$$

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2)) \quad (2.33)$$

cu expresii și ecuații similare pentru  $k_{22}$ ,  $k_{21}$  și  $r_2$ . Valorile relative  $Q_1$  și  $Q_2$  reprezintă factori ce exprimă reactivitatea celor doi monomeri iar  $P_1$  și  $P_2$  sunt mărimile similare pentru radicalii corespunzători celor doi monomeri. Constantele empirice  $e_1$  și  $e_2$  exprimă dependența reactivității celor doi monomeri ca și a aducților cu caracter radicalic ai acestora, de structura lor electronică (polaritatea moleculei). Din reacțiile de mai sus se poate deduce că:

$$e_2 = (+/-)e_1(-\ln r_1 r_2)^{1/2} \quad (2.34)$$

Pentru principalii monomeri valorile lui  $Q$  și  $e$  sunt calculate în raport cu stirenul pentru care se presupune că  $Q = 1$  și  $e = -0,80$ . Din acest calcul pentru metilmetacrilat  $Q = 1,46$  și  $e = 1,24$  [21].

Compoziția copolimerului obținut poate fi reprezentată grafic ca o funcție a conversiei în termenii fracției molare a lui  $M_1$  în polimerul  $F_1$  după ecuația

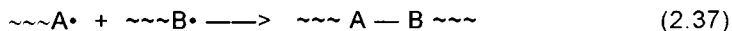
$$\frac{\ln M}{M_0} = \int_{f_{10}}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)} \quad (2.35)$$

$M_0$  și  $M$  sunt concentrațiile totale ale celor doi monomeri inițiali și la orice conversie  $f_{10}$  și  $f_1$  sunt fracțiunile molare corepunzătoare ale lui  $M_1$  în monomeri. Rescriind ecuația de polimerizare avem :

$$F_1 = [r_1 f_1 + f_1(1 - f_1)] / [r_1 f_1 + 2f_1(1 - f_1) + r_2(1 - f_1)]^2 \quad (2.36)$$

Utilitatea acestor ecuații de compoziții este demonstrată în Fig.2.4 și Fig.2.5. Figura 2.4 ilustrează compoziția instantanee a copolimerului  $F_1$  în comparație cu fracția molară a stirenului din amestecul de monomeri iar Fig.2.5, variația compoziției copolimerului în funcție de conversia stirenului.

Terminarea reacției de copolimerizare are loc atunci când lanțurile de copolimer reacționează cu unități diferite de monomer.



Producerea acestei reacții nu are loc în general în limita reacțiilor corepunzătoare de homopolimerizare, cu excepția cazului când A și B sunt foarte apropiati în structura copolimerului. De obicei este mult mai rapidă iar factorul vitezei de terminare, notat cu  $\Phi$ , poate fi definit astfel :

$$\Phi = \frac{K_t(AB)}{(K_t(AA)K_t(BB))^{1/2}} \quad (2.38)$$

unde  $K_t(AB)$ ,  $K_t(AA)$  și  $K_t(BB)$  sunt vitezele de terminare ale celor trei reacții.

Valoarea lui  $\Phi$  este de 14 pentru stiren/metacrilat de metil.

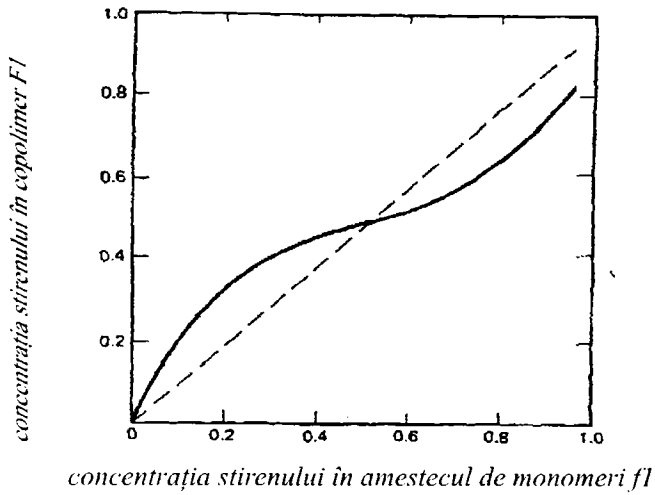


Fig.2.4.Compoziția copolimerului stiren - metacrilat de metil [22].

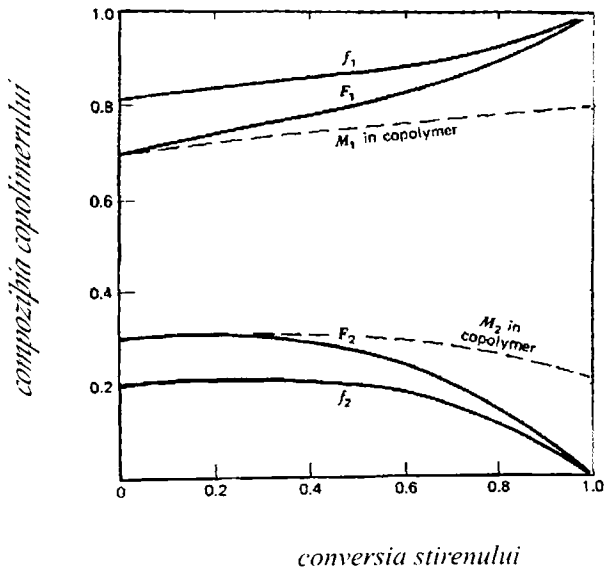


Fig.2.5. Variația compoziției copolimerului cu conversia stirenului și a metilmetacrilatului [23]

---

### ***Promotori statici de amestecare***

---

Marea majoritate a proceselor industriale impune realizarea unor amestecuri omogene sau eterogene din materiale aflate inițial în stări de agregare identice sau diferite. Procesul de amestecare mai poate avea drept scop omogenizarea câmpurilor de temperatură, vâscozitate, etc.

În sens tehnologic termenul de amestecare definește operația de dispersare a unui material în altul, prin mișcare forțată, indiferent de natura sau starea de agregare a materialelor supuse omogenizării.

De regulă macroamestecarea, care este cauzată de mișcarea pe scară largă a fluidelor în amestecător, este determinată de viteză, indiferent de regimul de curgere și determină alegerea tipului de instalație. Fac excepție procesele în care sunt implicate reacții competitive rapide pentru care microamestecarea este de asemenea extrem de importantă, iar dispersia inversă trebuie minimalizată pentru a limita formarea produșilor secundari care diminuează randamentul [24, 25].

Procesul de amestecare a componentelor este realizat de obicei cu ajutorul unor amestecătoare ce conțin elemente dinamice. În cazul amestecătoarelor statice omogenizarea are loc prin folosirea energiei fluxului materialelor ce trec printr-o conductă cu ajutorul unor elemente fixate în interiorul acesteia.

### **3.1. Definiții și clasificare**

Promotorii statici de amestecare sau de turbulentă [26] sunt elemente mecanice dispuse fix în conducte sau coloane, care realizează efectul de amestecare prin secționarea fluxului principal în două sau mai multe fluxuri care sunt apoi răsucite, deplasate, comprimate și decomprimate, și în final recombinate, utilizând numai energia cinetică a fluidului în mișcare.

Primele amestecătoare statice denumite "motionless mixers" au fost realizate în urmă cu peste 35 de ani, fiind destinate amestecării fluidelor. Se pot aminti amestecătorul ISG (Interfacial Surface Generator) al firmei Dow Chemical Co și amestecătorul static al firmei Kenics-Corp., Danvers/Mass.

După o perioadă de stagnare, începând cu anul 1970, cercetările în acest domeniu au dus la proiectarea unui număr mare de tipuri de promotori statici, cu aplicabilitate în foarte multe domenii.

Amestecătorul static este o conductă (coloană) echipată cu promotori statici de amestecare dispuși în serie, alăturat sau la intervale fixe. Comparativ cu alte tipuri de amestecătoare, efectul de amestecare se realizează, în general, cu un consum de energie mai redus deoarece pentru omogenizarea fluidelor mutual solubile forțele de forfecare necesare sunt reduse [27], iar lungimile de amestecare (respectiv timpii de amestecare) sunt relativ mici. Face excepție amestecarea materialelor cu viscozitate ridicată, însă și în acest caz rezultatele sunt net superioare comparativ cu dispozitivele clasice.

Comparativ cu amestecătoarele dinamice clasice, aceste noi tipuri de amestecătoare prezintă o serie de avantaje dintre care amintim [28]: spectru îngust al timpilor de staționare, aplicabilitate pe un domeniu larg de viscozități, bună adaptabilitate la sistemul de conducte existent, nu necesită alocarea unui spațiu suplimentar pentru dispunere; necesită cheltuieli de investiții și exploatare mici și nu necesită întreținere suplimentară.

Promotorii statici de amestecare sunt eficienți atât în regim de curgere laminar, cât și în regim turbulent, dar importanță deosebită prezintă efectele de amestecare în regim laminar pentru care nu există o variantă cu eficiență comparabilă. În continuare se vor prezenta mai multe tipuri de amestecătoare statice care se compară între ele din punct de vedere al pierderii de presiune, al calității amestecării, al consumului de energie și al distribuției duratelor de staționare.

### **3. 1. 1. Tipuri și mecanisme de amestecare**

În funcție de forma suprafeței amestecătoarele statice se clasifică în:

- a. elemente cu suprafețe plane (Sulzer SMV, SMX);
- b. elemente cu suprafețe elicoidale (Kenix, Helax);
- c. elemente cu suprafețe combinate (puțin utilizate).

În funcție de lungimea elementelor și pierderea de presiune, amestecătoarele statice se pot grupa în:

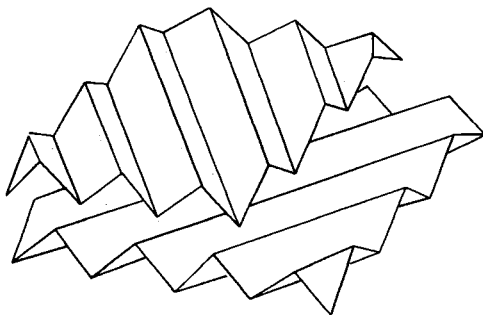
- a. amestecătoare cu lungime constructivă mare și pierdere de presiune mică pe unitatea de lungime (elementele elicoidale, SMV, etc. )
- b. amestecătoare cu lungime constructivă mică și pierderi mari de presiune pe unitatea de lungime (SMX, Hi-Mixer, etc).

Toate tipurile de promotori statici de amestecare cunoscute, constau din elemente mecanice având forme geometrice determinate - două elemente adiacente fiind identice sau nu - care se dispun de-a lungul axei conductei. Planele de simetrie a două elemente alăturate formează un anumit unghi între ele, pentru marea majoritate acesta fiind de 90°. Această decalare este

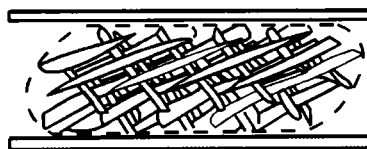
necesară pentru a asigura amestecarea spațială a materialului, concomitent cu asigurarea unor lungimi de amestecare mici, întrucât - cu puține excepții - un element sau un pachet de elemente își exercită acțiunea numai în direcții situate în plane paralele între ele și care sunt sau nu paralele cu planul de simetrie al elementului (pachetului).

De la început trebuie menționat că un grad de omogenitate mare se poate obține numai prin asigurarea unei lungimi de amestecare corespunzătoare pentru fiecare tip de promotor static de amestecare, acceptând însă apriori o pierdere de presiune aferentă acestor lungimi, pierdere care crește cu creșterea viscozității fluidului supus amestecării.

**A. Amestecătoarele Sulzer SMV și SMX.** Elementul de amestecare tip SMV al firmei Sulzer constă din plăci striate dispuse în planuri paralele cu axa conductei și formând canale deschise și încrucișate (fig. 3.1). Atât unghiul format de axa canalelor și axa conductei (coloanei), cât și mărimea secțiunii triunghiulare a acestora se adaptează funcție de domeniul de utilizare [28 - 31]. Lungimea unui element de amestecare este egală cu diametrul interior al conductei dacă acesta este mai mic de 100 mm, respectiv reprezintă fracțiuni din acesta dacă dimensiunea conductei este mai mare [31], (pentru diametre ale conductei în intervalul 100 - 200 mm,  $L = 1/2 D$ ).



**Fig. 3.1.** Plăcile striate ale elementelor de amestecare Sulzer SMV [31]



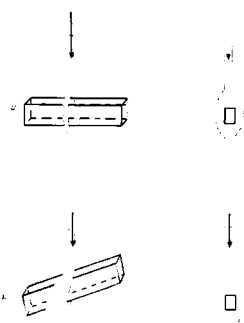
**Fig. 3.2.** Amestecător Sulzer SMX [32]

În sistemul de canale al amestecătorului fluxul principal este divizat și dirijat pe direcții paralele cu planul de simetrie al elementului, dispersia spațială fiind obținută numai după parcurgerea de către flux a încă unui element, al cărui plan de simetrie este rotit cu  $90^\circ$ .

Elementul de amestecare Sulzer SMX (fig. 3.2) este produs de firmă sub licență [33]. Acesta constă dintr-un schelet de punți înclinate legate, a căror axă principală este perpendiculară sau formează un anumit unghi cu

axa conductei. Mai multe elemente, rotite unul față de altul cu  $90^\circ$ , formează amestecătorul.

Efectul de amestecare rezultă prin ocolirea punților dispuse înclinat față de direcția de curgere [27, 34].



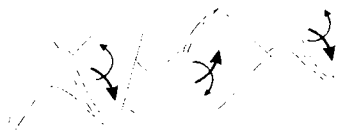
**Fig. 3.3.** Curgerea laminară peste o punte  
a.  $a = 90^\circ$  b.  $a < 90^\circ$

Se știe că dacă o punte este atacată perpendicular de către un fluid în curgere laminară, curenții parțiali formați se

reunesc în spatele punții fără a se modifica (fig. 3.3. a). Dacă puntea se dispune înclinat față de direcția de curgere cu un unghi mai mic de  $90^\circ$ , fluxul se dirijează ca în fig. 3.3. b. Ca urmare, se generează un gradient de presiune în avalul punții și se formează un curent secundar care intensifică amestecarea. În aval, pe fiecare din următoarele punți are loc o nouă divizare a fluxurilor. Atât lățimea punților, cât și unghiul format de acestea cu axa conductei și distanța dintre ele în direcția curgerii (adică dimensiunile ochiurilor) se adaptează scopului urmărit. Posibilitatea de

modificare a caracteristicilor geometrice ale elementelor face ca, pentru un același grad de amestecare, să se poată folosi atât utilaje având o lungime de amestecare mare și pierderi de presiune mici pe unitatea de lungime, cât și amestecătoare cu lungime de amestecare mică, dar cu pierderi de presiune mari.

**B. In amestecătoare elicoidale** apar modificări ale mecanismului de amestecare care se datoresc formei curbe a suprafețelor. Apare o creștere graduală a ariei interfaciale între subfluxurile generate prin secționare care este rezultatul subțierii acestora prin acțiunea combinată a forțelor vâscoase și inerțiale. Se adaugă, așa cum s-a menționat deja, rotirea fluxurilor, însă importanța acestuia este majoră numai în regim de curgere turbulent.



**Fig. 3.4.** Elemente statice Kenics [40]

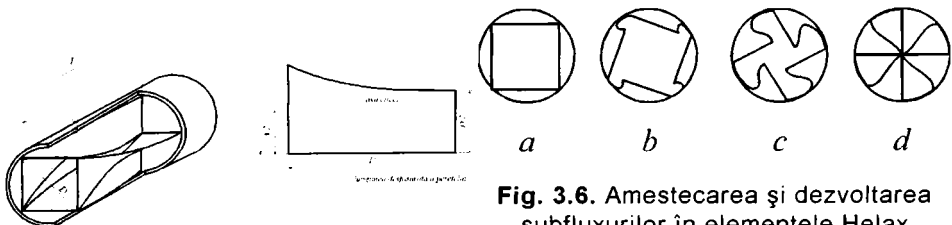
**a. Amestecătorul Kenics.** Cel mai vechi și cel mai utilizat amestecător static elicoidal este cel al firmei Kenics [35 - 43]. Dispozitivul constă din benzi răsucite cu un unghi de  $180^\circ$  (semispirale), două elemente adiacente fiind perpendiculare și răsucite în sensuri diferite (fig. 3.4.). Raportul

dintre lungimea elementului și diametrul conductei este cuprins între 1,5 - 2,5 sau chiar mai mult. Fluxul principal este divizat de fiecare element în doi curenți parțiali care suferă o rotire în jurul axului hidraulic. Următorul element divide, la rândul lui, fiecare flux parțial, îl răsuștește în sens invers anteriorului și îl combină cu un alt subflux provenind din cel de al doilea flux parțial generat de elementul anterior. Elementele sunt eficiente atât în regim de curgere laminar, cât și în regim turbulent de curgere.

**b. Amestecătorul Helax** (fig. 3.5) a fost proiectat de către Universitatea Tehnică Cehă [44]. Elementul de amestecare este un corp prismatic ai cărui pereți au fost deformați prin răsucire. Sensul de răsucire este același pentru toți cei patru pereți, iar lățimea acestora a fost ajustată de o asemenea manieră încât să se asigure contactul fiecăruia cu peretele conductei pe întreaga lungime a elementului. Lungimea optimă a elementului s-a ales astfel încât să se minimizeze alunecarea și accelerarea fluidului care trece prin element, ceea ce impune ca suma ariilor secțiunilor canalelor longitudinale formate între pereții prisme și conductă să fie egală cu cea a secțiunii de intrare în element. Se minimizează astfel pierderile de presiune în amestecător.

Modul de acțiune a acestui tip de element, care rezultă și din schemele prezentate în fig. 3.6, este următorul:

Prin secționare, din fluxul principal se formează 5 subfluxuri parțiale care sunt rotite individual. Fiecare dintre cele patru subfluxuri formate între pereții corpului prismatic și cei ai conductei, în secțiunea de intrare a elementului, se combină individual cu o parte a subfluxului care curge prin secțiunea centrală a corpului prismatic.



**Fig. 3. 5** Geometria amestecătorului static Helax

**Fig. 3.6.** Amestecarea și dezvoltarea subfluxurilor în elementele Helax

- a - secțiune de intrare;
- b,c - secțiuni intermediare;
- d - secțiune de ieșire

### 3. 1. 2. Proprietăți de amestecare

Similar cu amestecarea în conducte netede și în amestecătoarele cu jet, în amestecătoarele statice concentrația se modifică exponențial în



direcția curgerii atât timp cât nu se induc distorsiuni ale fluxului după încetarea cauzelor care produc aceste distorsiuni (fig. 3.7 și 3.8). Construcțiile diferite ale amestecătoarelor statice determină moduri de acțiune diferite a căror intensitate depinde de regimul de curgere, respectiv de valorile criteriului Reynolds. Datele experimentale indică însă valori aproximativ constante ale lungimilor de amestecare, atât în regim de curgere laminar cât și în regim turbulent (fig. 3.9). În cazul curgerii turbulente omogenitatea  $I_s \geq 10^{-4}$  se obține pentru lungimi de amestecare foarte mici, respectiv  $L/D \cong 2-8$ , în care  $L$  este lungimea amestecătorului și  $D$  este diametrul conductei, în timp ce în regim laminar aceasta este de câteva ori mai mare pentru același tip de amestecător.  $l_s$  este definit ca:

$$I_s = \frac{(C - C')^2}{C'(1 - C')}$$

în care

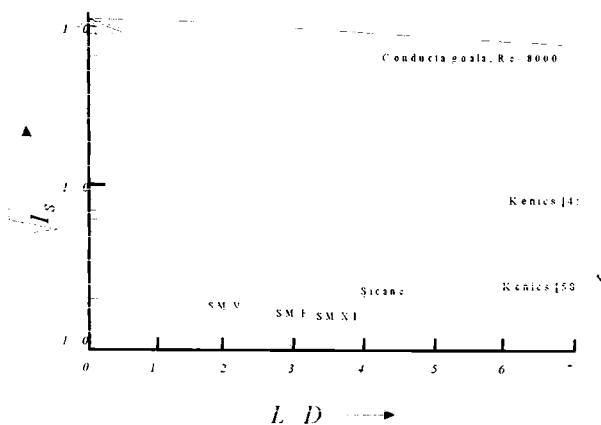
$$C = \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2}$$

unde  $\dot{V}_i$  este debitul volumetric al fluxului  $i$ .

Diferențele între lungimile de amestecare determinate de diferiți cercetători pentru un același tip de elemente (a se compara curbele pentru amestecătoarele Kenics și Helax în fig. 3.7 - 3.9) se datoresc pe de o parte unor diferențe în geometria elementelor folosite, iar pe de altă parte folosirii unor tehnici diferite de măsurare.

Amestecătoarele echipate cu elemente Kenics au o eficiență mai scăzută pentru valori ale criteriului Reynolds în intervalul  $Re \in (2, 300)$  deoarece în direcție axială apare o intensificare a amestecării, care este mult mai mare decât cea a amestecării radiale. Un comportament similar, dar mai puțin pregnant, a fost observat și pentru alte tipuri de promotori statici de amestecare [45]. Fenomenul este caracteristic regimului de tranziție și poate fi eliminat prin instalarea unor structuri adiționale care să diminueze amestecarea axială.

Tauscher și Streiff [46] arată că în utilaje echipate cu elemente Sulzer SMV, la amestecarea gazelor în regim turbulent, raportul debitelor fluxurilor care se amestecă nu are practic nici o influență asupra gradului de omogenitate. Trebuie subliniat că în literatură [47] și în prospectele producătorilor de elemente statice de amestecare [48] se arată că și în regim de curgere laminar raportul debitelor nu afectează omogenitatea, însă dovezi experimentale în acest sens nu există. În practică se consideră însă că amestecarea este corespunzătoare dacă coeficientul de variație  $\sigma/\bar{c}$  a



**Fig. 3.7.** Aplatizarea neomogenităților în conductă netedă și amestecătoare statice, (regim de curgere turbulent  $Re = 5 \cdot 10^3$ )

concentrațiilor atinge anumite valori limită, însă acest coeficient nu este independent de raportul debitelor (vezi tabelul 3.1):

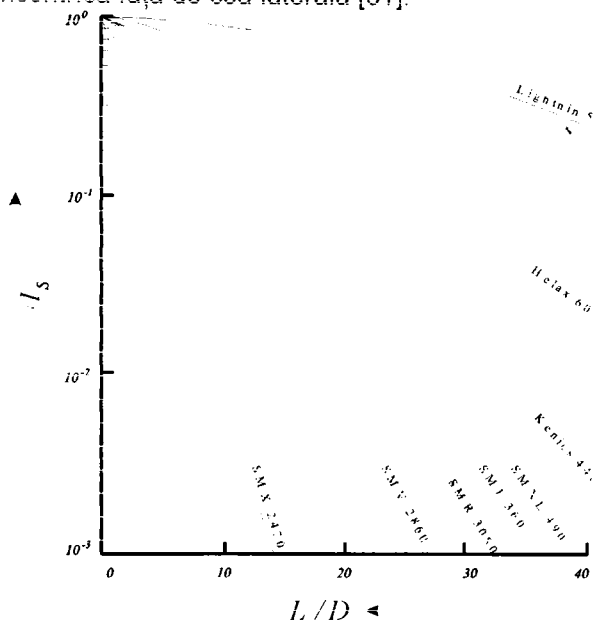
$$\frac{\sigma}{c} = I_s \sqrt{\frac{V_1}{V_2}} \quad (3.1)$$

unde  $V_1$  și  $V_2$  reprezintă debitele de amestecare, iar  $\delta = \sqrt{(c' - \bar{c})^2}$

**Tabelul 3.1** Eficiența amestecătoarelor statice  
( $\Delta\rho/\rho$  reprezintă variația densității în timpul amestecării)

Nr.	Dispozitiv intern	Mediul	$\Delta\rho/\rho$	$V_1/V_2$	Lit.	
	conductă netedă				[49]	
1	șicane	lichid	0	1	[37]	
8	Kenics				[38]	
4	Sulzer	CO <sub>2</sub> /ae	cca. 0.5	0.11	[50]	
5						SMXL
						SMF
2	SMV	gaz	0.53-1.71	0.005-0.43	[46]	
	SMV/9 elem.					

În practică s-a constatat că atunci când raportul debitelor este diferit de 1, componenta cu debit mai mic trebuie să fie distribuită cât mai uniform la alimentare. O soluție este divizarea acesteia în mai multe fluxuri mici, distanțate între ele. În cazul unei alimentări unice se preferă alimentarea axială sau concentrică față de cea laterală [51].



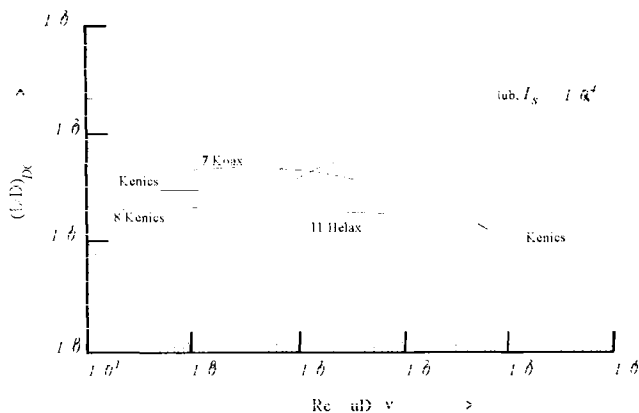
**Fig.3.8.** Aplatizarea neomogenității lor în conducte echipate cu promotori statici de amestecare, în regim de curgere laminar ( $V_1/V_2 = 0.4$ )

Tauscher și Streiff [46] arată că - în regim de curgere turbulent și pentru  $Fr > 2.5$  - diferențele de densitate între fluxurile alimentate nu afectează calitatea amestecării, unde  $Fr$  reprezintă criteriul lui Froude. Conform lui Henzel [52], acest fenomen a fost observat și la tipuri de amestecătoare statice în care amestecarea radială este intensă.

Pentru un regim de curgere turbulent, efectul de amestecare indus de promotori se manifestă și în aval de aceștia pe o anumită porțiune de conductă; pentru elementele Suizer SMV, Tauscher și Streiff [46] menționează că amestecarea este continuă pe o lungime egală cu dublul diametrului conductei (fig. 3.9).

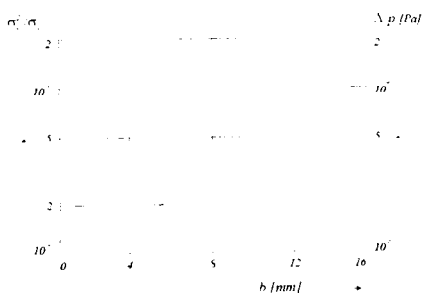
Dificultăți suplimentare în realizarea unei omogenități impuse apar atunci când există diferențe semnificative între viscozitățile materialelor care

se supun amestecării. În cazul elementelor Sulzer SMX, lungimile de amestecare necesare pentru înglobarea unei componente cu viscozitate mică ( $\eta_2$ ) într-una cu viscozitate ridicată ( $\eta_1$ ) sunt cu ceva mai mari decât cele determinate pentru regim laminar în absența unor diferențe de viscozitate între cele două fluxuri alimentate în amestecător [53]:



**Fig. 3.9.** Lungimea de amestecare pentru diverși promotori statici de amestecare (date în tabelul 3.3)

$$\frac{L}{D} = \left(\frac{L}{D}\right)_l + a \log\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) \quad (3.2)$$



**Fig. 3.10.** Coeficientul de variație și căderea de presiune pentru elementele de amestecare Sulzer SMXL

Coeficientul  $a$  are valoarea 1 pentru elemente SMX și 2 pentru elemente SMXL.

Pentru un anumit tip de amestecător, proprietățile de amestecare depind și de caracteristicile geometrice ale acestuia (în fig. 3.10 se exemplifică această dependență în cazul amestecătoarelor Sulzer SMX)

Atunci când există diferențe de densitate sau de viscozitate între fluidele care se amestecă, elementele elicoidale

trebuie montate cu atenție pentru a evita formarea de spații libere între peretele conductei și elementele de amestecare ceea ce ar favoriza apariția de defecte de curgere (scurtcircuit) și în consecință o amestecare mult mai puțin intensă.

### 3. 1. 3. Pierderi de presiune

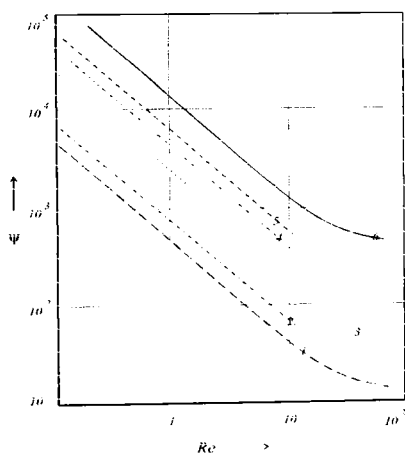
Datele experimentale arată că pentru regim de curgere turbulent, căderile de presiune sunt practic identice pentru cele mai diferite forme ale conductelor, dacă diametrul hidraulic este același [54]. Geometriile foarte complicate ale promotorilor statici de amestecare nu au permis dezvoltarea unor ecuații generalizate pentru calculul căderilor de presiune bazate pe diametrul hidraulic și care să țină seama de forma specifică a canalelor [55, 56].

Pentru simplificare se obișnuiește exprimarea pierderii de presiune prin raportare la conducta goală. Se știe [36, 52, 57, 58] că pentru promotorii statici de amestecare căderile de presiune se apreciază prin intermediul unui coeficient independent de lungimea conductei, dar care depinde de geometria amestecătorului și de regimul de curgere (exprimat prin valorile criteriului Reynolds):

$$\psi = Ne = Eu / (L D) = f(1/Re, l) \quad (3.3)$$

$$\Delta p = \psi \frac{L}{D} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot \bar{w}^2 \quad (3.4)$$

în care  $\psi$ : coeficientul căderii de presiune;  
valorile fiind de obicei prezentate sub formă grafică, de ex.fig. 3. 11.



**Fig. 3.11.** Factorul de rezistență pentru diferiți promotori statici de amestecare:

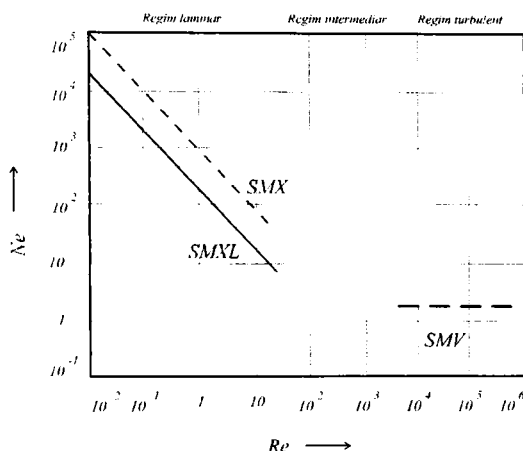
- 1 - Ross ISG;
- 2 - Sulzer SMV;
- 3 - Sulzer SMX standard;
- 4 - Hi - Mixer;
- 5 - Sulzer SMX, Ross LPD;
- 6 - Kenics;

Pentru calculul căderilor de presiune induse de elementele de amestecare SMV, firma Sulzer utilizează ecuații derivate din definiția criteriului  $Ne$  [31]:

$$\Delta p = Ne \cdot \rho \cdot u^2 \cdot \frac{L}{D} \quad (3.5)$$

unde  $Ne$ : criteriul lui Newton, iar  $u$ : viteza medie a fluxului.

Valorile criteriului  $Ne$  sunt caracteristice fiecărui amestecător în parte și depind de numărul Reynolds (fig. 3. 12). Pe măsură ce crește valoarea



criteriului Reynolds dependența devine tot mai puțin pronunțată, fiind de așteptat valori constante ale criteriului ( $Ne \approx 2$  pentru elementele SMV) atunci când curgerea turbulentă este complet dezvoltată. Ca urmare ecuația se reduce la:

$$\Delta p_t = \frac{16}{\pi^2} Ne \frac{\rho V^2 L}{D^4} \quad (3.6)$$

În regim laminar valorile criteriului  $Ne$  sunt invers proporționale cu cele ale numărului  $Re$  și ca urmare produsul celor două este constant [31]:

**Fig. 3. 12.** Dependența  $Ne = f(Re)$  pentru elemente Sulzer

- pentru elemente SMX  $NeRe_D \approx 1200$
- pentru elemente SMXL  $NeRe_D \approx 250$

Valori mai exacte ale produsului se pot calcula pe baza datetelor din fig. 3. 11, iar căderile de presiune se estimează cu ecuația:

$$\Delta p_t = \frac{4}{\pi} NeRe_D \frac{\eta V L}{D^3} \quad (3.7)$$

Se indică următoarele domenii pentru căderile de presiune ale elementelor statice de amestecare [31, 48]: gaze -  $\Delta p \approx 50-500$  Pa; lichide cu viscozitate mică -  $\Delta p \approx 0.05-0.5$  bar; medii înalt viscoase (topituri de materiale plastice)  $\Delta p \approx 5-50$  bar.

Pentru regim de curgere laminar diferiți autori [36] compară pierderile de presiune experimentale cu cele calculate cu ecuația Hagen-Poiseuille pentru conducta goală și arată că:

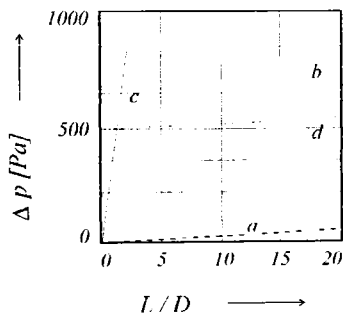
$$\Delta p = z \cdot \Delta p_{HP} = 32z \frac{L}{D^5} \bar{w} \cdot \eta \quad (3.8)$$

valorile coeficientului  $z$  fiind prezentate în tabelul 3.2, care indică pentru dispozitivul Kenics creșteri importante ale  $\Delta p$  comparativ cu conducta netedă (valorile sunt în concordanță cu datele experimentale - fig. 3.13).

**Tabelul 3.2.** Valorile coeficientului  $z$  din ecuația 3.8

Tipul amestecătorului	$z$	Observații
Kenics	$7.2 + Re/3$	
Sulzer SMX	10 - 100	tipic 50
Sulzer SMV	65 - 300	tipic 110

Mai mulți autori [44, 45, 55, 56, 59, 60] apreciază că regimul turbulent se atinge pentru valori  $Re \approx 10^4$ . Kalbitz [59] arată că, similar cu coeficientul de fricțiune utilizat pentru calculul pierderii de presiune la curgerea în conducte  $\lambda$ , coeficientul  $\psi$  prezintă o creștere bruscă la începutul curgerii turbulente. Întrucât în intervalul  $1,3 \cdot 10^3 < Re < 5 \cdot 10^3$  curbele de variație ale celor doi coeficienți sunt similare (fig. 3.14), căderile de presiune în amestecătoare statice pot fi calculate ca un multiplu (factor de multiplicare  $\psi/\lambda$ ) al celor din conductele netede (tabelul 3.3).



**Fig. 3.13.** Comparatie între căderile de presiune ale unor dispozitive de amestecare:  
a - conducta netedă  
b - dispozitive Kenics  
c - dispozitive Schaschlik  
d - dispozitiv radial

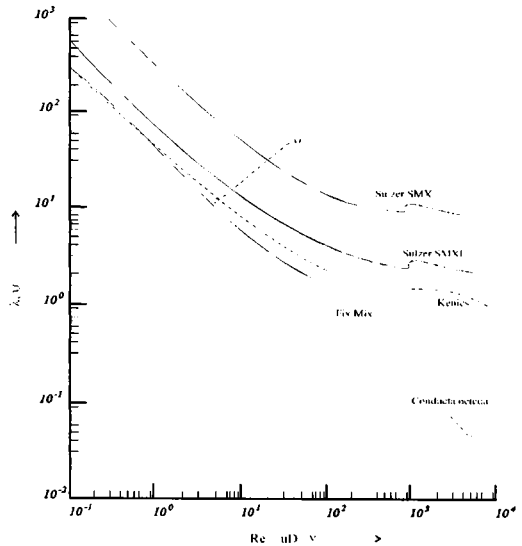
### 3. 2. Selectarea amestecătoarelor continue

Pentru un proces dat, selecția echipamentului de amestecare este determinată de timpul de staționare necesar, distribuția duratelor de staționare și domeniul de curgere (valorile criteriului Reynolds).

**Tabelul 3.3. Coeficienții căderilor de presiune pentru amestecătoare statice**  
(unde  $R_e$ : criteriul lui Reynolds;  $\lambda$ : coeficientul de fricțiune)

Nr	Tip	$\frac{L}{D}$	Regim laminar		Regim turbulent		Bibliografie	
			Re	$\psi/\lambda$	Re	$\psi$		$\psi/\lambda$
1		1		>4500	7		[38]	
2	Sulzer	SMV	2860	45			[38, 61]	
3		SMX	1893	31	>1350	6.8	230	[60]
			2470		1000	10	[33]	
4	SMXL		502	8	>1530		58	[60]
				590		1000	2	
5	SMF		360	5.6	1000	2		
6	SMR	0.5	3080				[35]	
7	Koax	0.87	830	13	>5000	3.5	[45]	
8	Kenics		281	4.4	>2145		31	[60]
				420	6.5			14
9	Fix Mix	1.5	271	4.2	> 850		19	[60]
10	Lightnin		580	9	<100			[33]
11	Helax	1.3	805	12.5	>10 <sup>4</sup>	1		[44]
				600	9.4			[33]





**Fig. 3.14.** Dependența numărului  $Eu$  de numărul  $Re$  pentru diverse elemente statice de amestecare

Echipamentul adecvat pentru timpi de staționare scurți include: amestecătoarele cu jet, amestecătoare cu dispozitive interne staționare și amestecătoare in-line, iar pentru timpi de staționare mai mari, se recomandă utilizarea vaselor cu jet sau a celor cu agitator. Distribuția duratelor de staționare se ajustează modificând numărul vaselor înseriate sau al agitatoarelor, respectiv prin montarea în vase a unor dispozitive interne adecvate.

În contrast cu amestecătoarele cu elemente interne mobile și fixe care pot fi utilizate în orice regim de curgere, amestecătoarele cu jet și vasele alimentate cu sisteme cu jet dau rezultate bune numai la amestecarea în regim de curgere turbulent ( $Re > 10^3$ ).

În amestecătoarele de capacitate mică, este necesară alimentarea cu un debit mediu constant al tuturor componentelor supuse amestecării pentru a evita fluctuațiile în timp ale concentrației. Pentru a obține o amestecare corespunzătoare a fluxului, raportul dintre viteza medie a acestuia  $u$  și frecvența fluctuațiilor concentrației ( $f_p$ ) în fluxul de alimentare trebuie să satisfacă inegalitatea  $u/f_p < D$  [62]. Dacă această condiție nu este îndeplinită, trebuie fie ales un amestecător cu altă capacitate, fie adăugat - în amonte - un vas tampon în care componentele să fie preamestecate.

Amestecătoarele cu jet și cele statice trebuie utilizate mai ales în scopul amestecării propriu zise, deci unde nu este necesar un timp de staționare lung, pentru a netezi fluctuațiile de concentrație. Amestecătoarele dinamice sunt mai flexibile deoarece în acestea calitatea produsului poate fi separată de performanța amestecării (pentru a obține o anumită calitate a amestecării se poate prelungi durata procesului), fiind de preferat ori de câte ori trebuie efectuată o operație unitară adițională cum sunt, de exemplu, producerea de suspensii și dispersii.

Utilizatorii sunt interesați de amestecătoare care prezintă costurile cele mai mici de investiții și operare. Aceste costuri depind, printre alți factori, de performanța de amestecare cerută și de mărimea echipamentului (volum, diametru, lungime). Pentru o calitate impusă a produsului, amestecătoarele cu consumul de energie cel mai scăzut sunt favorizate.

Cel mai frecvent utilizat criteriu de selecție îl constituie compararea sistemelor din punct de vedere energetic, fiind considerat ca optim utilajul cu cel mai mic efect specific; pentru un anumit set de condiții, acesta oferă avantaje economice maxime.

### 3. 2.1. Criterii de comparare energetică

Compararea energetică a diferitelor tipuri de amestecătoare continue se poate face cel mai ușor utilizând grupurile adimensionale care se pot pune în evidență în ecuația de calcul a efectului specific (puterea necesară pe unitatea de masă de produs).

Se va analiza mai întâi cazul amestecătoarelor cu dispozitive interne fixe.

Prin transformări simple, din ecuația (3.9) se obține relația (3.10), în care se pot pune în evidență grupurile adimensionale (marcate prin paranteze patrate):

$$P = Ne \rho n^3 d^5 \quad (3.9)$$

în care  $P$ : puterea netă a fluxului prin amestecător  
 $\rho$ : densitatea fluxului  
 $n$ : numărul de elemente de amestecare  
 $d$ : diametrul conductei

$$\frac{P}{\rho V} = [Ne] \frac{V^2}{D^4} = \left[ Ne \left( \frac{L}{D} \right)^4 \right] \cdot \frac{V^2}{L^3} = \left[ Ne \frac{V^{4.3}}{D^4} \right] \frac{V^2}{V^{4.3}} \quad (3.10)$$

Aceste grupuri adimensionale au fost introduse de Henzler [63] și ulterior

utilizate și de alți cercetători [47, 51, 53, 56, 61]. Selectarea grupului care se utilizează pentru compararea energetică a unor amestecătoare diferă de la caz la caz, în principal alegerea făcându-se în funcție de mărimile fixate tehnologic.

Pentru proiectarea unui amestecător continuu, debitul volumic  $\dot{V}$  este întotdeauna dat. Grupurile adimensionale, puse în evidență în ecuația (3.11), se pot utiliza pentru a calcula consumul de energie pe unitatea de masă de produs, numai dacă se specifică încă una dintre caracteristicile geometrice ale utilajului (diametrul, lungimea, volumul sau timpul de staționare). Se va analiza în detaliu numai cazul în care se fixează volumul amestecătorului  $V$ :

$$c_{PHV} = Ne \left( \frac{V^{1/3}}{D} \right)^4 = \frac{PV^{4/3}}{\rho V^{1/3}} \quad (3.11)$$

în care  $C_{PHV}$ : criteriul puterii (volumul amestecătorului)  
Deoarece, în diferite regimuri de curgere, atât valoarea criteriului Newton și lungimea de amestecare pot depinde de criteriul Reynolds aceste grupuri adimensionale ar trebui exprimate ca funcții ale numerelor Reynolds modificate. Pentru diametru dat:

$$c_{PHV} = f(Re'_{r*}) \quad Re'_{r*} = \frac{\dot{V}}{V^{1/3} \nu} \quad (3.12)$$

în care  $Re'_{r*}$ : criteriul lui Reynolds modificat pentru curgerea prin conducte.

S-a arătat anterior că pentru amestecătoarele statice, care în regim de curgere laminar, sunt caracterizate de o lungime de amestecare constantă, produsul dintre oricare dintre criteriile de putere definite pentru amestecare ( $c_{PH}$ ) și criteriul Reynolds modificat corespunzător este o constantă ( $Ne \cdot Re = constant$ ). Utilizând pentru calculul căderii de presiune ecuația (3.4) în care coeficientul căderii de presiune  $\psi$  este definit în ecuația (3.3), se obține următoarea relație (3.13) care caracterizează energetic amestecătoarele statice utilizate în regim de curgere laminar:

$$c_{PHV} \cdot Re'_{r*} = \frac{2}{\pi} \cdot \psi \cdot Re \cdot \left( \frac{L}{D} \right)^2 = \frac{PV}{\eta^2} \quad (3.13)$$

În cazul în care energia necesară pentru amestecare provine din energia cinetică a fluidului în curgere prin conductă și din cea furnizată de agitatoare în mișcare, energia consumată reprezintă suma celor două. Dacă se impune volumul amestecătorului, prin transformări simple și rearanjare se obține relația:

$$\frac{P_{tot}}{\rho V} = \left( Ne \cdot \frac{V^{4.3}}{D^4} + Ne_n \cdot c_{II}^3 \cdot \frac{d^5}{V^{5.3}} \right) V^{0.2} \quad (3.14)$$

unde:

$$c_{PHV} = \left( Ne \cdot \frac{V^{4.3}}{D^4} + Ne_n \cdot c_{II}^3 \cdot \frac{d^5}{V^{5.3}} \right) = \frac{P_{tot} V^{4.3}}{\rho^3} = \frac{P_{tot} I^{-4.3}}{\rho^{5.3}} \quad (3.15)$$

În ecuația criteriului puterii la amestecare  $c_{PHV}$ , definit de ecuația (3.15) termenul din dreapta descrie energia transformată prin curgere, în timp ce termenul din stânga reprezintă energia furnizată de agitator. Aceste mărimi (adimensionale) și altele deduse similar sunt cele potrivite pentru a compara între ele diferitele tipuri de amestecătoare analizate anterior: conductele în care are loc amestecare, amestecătoarele statice și amestecătoarele dinamice.

Tabelele 3.4 și 3.5 și fig. 3.15 și 3.16 reprezintă baza pentru a compara câteva sisteme diferite. În această analiză comparativă, Henzler utilizează grupurile adimensionale prezentate anterior [63].

În regim de curgere turbulent, necesarul de energie pentru amestecare descrește cu creșterea lungimii de amestecare (fig. 3.15). Deoarece turbulența are un rol decisiv, curbele obținute sunt similare pentru tipurile de amestecătoare care se compară. Pentru curgere turbulentă, amestecătoarele statice consumă mai puțină energie decât cele cu jet sau cu șicane. Consumul minim de energie corespunde conductelor netede din punct de vedere hidraulic, deși pentru acestea lungimile de amestecare sunt extrem de mari.

Pentru o lungime sau un volum impuse, consumul minim de energie corespunde amestecătoarelor statice și, respectiv, pentru un consum de energie impus, acestea au cea mai mică lungime sau cel mai mic volum (Tabelul 3.5).

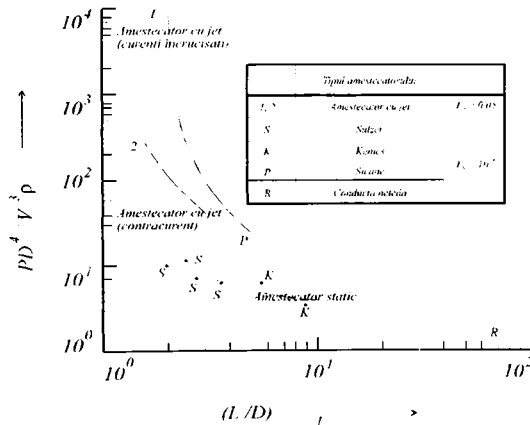
Pentru  $Re < 2300$ , în curgerea laminară, nu se poate obține o amestecare corespunzătoare în conducte netede; nici amestecătoarele cu jet nu sunt eficiente, decât dacă se depășesc valorile limită ale criteriului Reynolds. În acest regim de curgere se recomandă utilizarea amestecătoarelor statice.

Absența turbulenței indică că secționarea și stratificarea eficientă a fluxului de fluid stă la baza mecanismului de omogenizare, eficiența procesului de amestecare variind în limite largi în funcție de tipul de elemente. Ca urmare, consumul de energie poate lua valori în limite largi (Tabelul 3.5). Amestecătoarele Sulzer SMF și SMXL precum și cele de

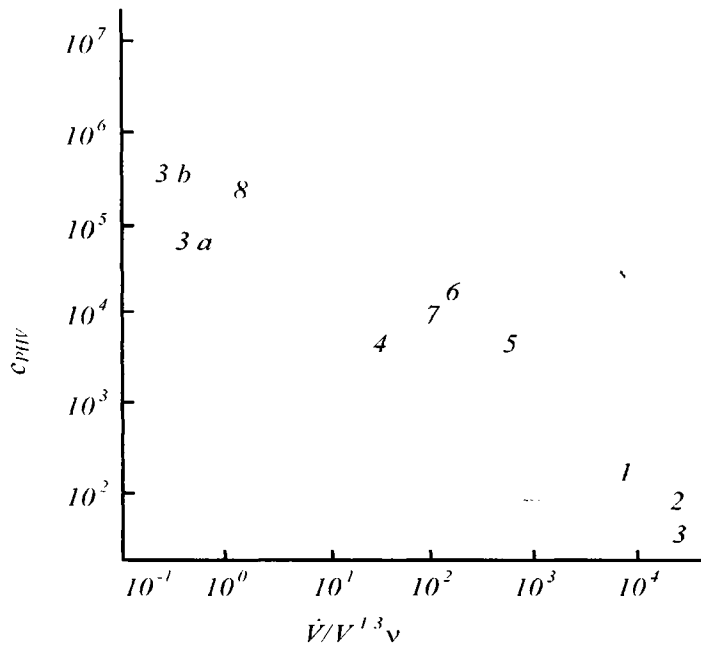
tip Kenics au cel mai scăzut necesar de energie, în timp ce amestecătoarele Sulzer SMX și SMF oferă lungimea minimă și, respectiv, cel mai mic volum pentru un consum de energie impus.

**Tabelul 3.4** Comparație energetică între câteva amestecătoare statice  $Re < 2, l_S = 10^{-4}$

Comparație energetică			Diametru	Lungime	Volum
Tip	$(l/D)_{l_S}$	$\psi \cdot Re$	$c_{PHD} Re_{D_s}^3 \times 10^3$	$c_{PHL} Re_{L_s}^3 \times 10^3$	$c_{PHV} Re_{V_s}^3 \times 10^3$
Sulzer SMX	9	2470	14	10	10
Sulzer SMV	18	2860	33	190	46
Sulzer SMR	23	3080	45	550	81
Sulzer SMF	25	360	6	90	11
Sulzer SMXL	26	490	8	140	17
Kenics	29	440	8	200	19
Helax	42	600	16	1190	53



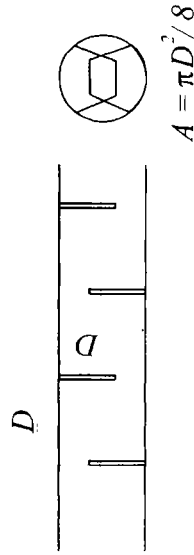
**Fig. 3.15.** Comparație energetică a a unor amestecătoare de diametru dat utilizate pentru amestecare în regim de curgere turbulent



**Fig. 3.16.** Comparare energetică a diferitelor tipuri de amestecătoare  
 ( $I_2 = 0.05$ ,  $\dot{V}_1/\dot{V}_2 = \rho_1/\rho_2 = \nu_1/\nu_2 \approx 1$ )

**Tabellul 3.5** Comparație energetică a amestecătoarelor continue în regim de curgere turbulent (pentru amestecătoare cu jet  $I = I_2 = 0.05$ ; pentru celelalte tipuri:  $I = I_2 = 10$ )

Amestecător	Diametru		Lungime	Volume		Re
	$(L/D)_1$	$c_{PHD}$		$c_{PHL} \cdot 10^3$	$c_{PHV}$	
cu jeturi încrucișate	$d_j/D = 0.3$	25	102	135		
cu jeturi în contracurent	$d_j/D = 0.175$	216	11	269		$> 5 \cdot 10^3$
	$d_j/D = 0.25$	52	20	127		
Sulzer SMV	1.90	10.5	1.4	18		$> 5 \cdot 10^3$
Sulzer SMF	3.00	4.9	3.9	15		$10^3$
Sulzer SMXL	3.60	5.8	9.7	23		
Kenics	7.20	6.5	175	65		$6 \cdot 10^3$
cu șicane (vezi figura alăturată)	4.25	24.1	79	120		$> 5 \cdot 10^3$
Kenics	8.50	3.5	181	44		$6 \cdot 10^3$
Conducta netedă	85.00	2.5	$1.3 \cdot 10^2$	670		$6 \cdot 10^3$



Amestecător cu șicane

#### 4.1. Argumentarea schemei logice

Studiul tezei se axează pe realizarea unei instalații pentru polimerizarea continuă a unor monomeri vinilici prin inițiere radicalică. Așa cum s-a văzut și în capitolul 2, ideea în sine a preocupat mulți cercetători în decursul anilor. Realizarea polietilenei de înaltă presiune, deși un succes industrial de mare anvergură, nu a fost urmată de o dezvoltare a altor procese de polimerizare în reactoare tubulare. Apariția elementelor de amestecare statică a condus la o reevaluare a șanselor unor asemenea reactoare [64-67]. Alte variante au fost luate de asemenea în considerare [68-69].

După cum este cunoscut, reactoarele tubulare sunt preferate în procesele de polimerizare, datorită simplității lor și a costurilor de investiție și de exploatare mult mai scăzute. Cu toate acestea, problemele legate de transferul de masă și de căldură limitează folosirea lor în producția polimerilor. Aplicarea reactoarelor tubulare convenționale este împiedicată de apariția unor gradienti radiali mari de temperatură și a unor viteze de distorsiune datorită vâscozității ridicate și a unei conductivități termice scăzute a mediului de reacție.

Primele încercări de polimerizare a stirenului într-un reactor tubular prevăzut cu elemente de agitare statică au fost realizate de către Nguyen-Khac-Tien ș.a. în anul 1980 [70], reactor în care se asigură o amestecare radială puternică a soluției de polimer obținută și în consecință un comportament de reactor cu amestecare perfectă. În plus, transferul de căldură este crescut ducând la un profil radial uniform de temperatură. Drept profile de amestecare s-au folosit elemente de tip Sulzer SMX. Polimerizarea termică a stirenului în acest tip de reactor a dus la obținerea unor calități asemănătoare cu tipurile convenționale.

Tot în anul 1980 Synres International [71] brevetează un procedeu de polimerizare în bloc a monomerilor nesaturați în prezență de inițiatori de polimerizare, în reactoare tubulare prevăzute cu elemente de amestecare statică. Procesul are loc în prezența unui solvent. Polimerizarea în bloc are



loc prin alimentarea continuă a monomerului sau a amestecului de monomeri nesaturați împreună cu inițiatorii și aditivii respectivi. Reactorul tubular este prevăzut în interior cu elemente statice de agitare. Se realizează la o trecere o conversie de cca. 75%, efluentul fiind reintrodus în reactor. După a doua trecere polimerul conține sub 2% monomer nereacționat.

În anul 1983 Gebrüder Sulzer A.G. [72] brevetează un procedeu de polimerizare continuă pentru medii înalt vâscoase, folosit cu precădere pentru polimerizarea stirenului. Reactorul tubular este format dintr-un tub ce conține în interior elemente de amestecare statică. Instalația asigură o uniformitate constantă a temperaturii pe lungimea tubului, o omogenitate a amestecului de reacție pe parcursul traseului, rezultând un optim de distribuție a masei moleculare, respectiv a distribuție Schulz - Flory. Procedeu este apt și pentru realizarea unor copolimeri cu structuri superioare.

În anul 1985 Bayer A.G. [73] publică un brevet referitor la polimerizarea caprolactamei în procedeu continuu. Reactorul folosit este de tip tubular în care volumul inițial în proporție de 60%, conține elemente de agitare statică cu plăci amplasate paralel. Prin folosirea acestui tip de reactor randamentul de polimerizare a caprolactamei crește cu peste 20%. În reactorul tubular au fost montate profile de amestecare statică realizate după D.P.232895.8. Aceste profile asigură realizarea unui flux ce permite o omogenizare locală în direcția fluxului și care totodată realizează și o agitare în direcție radială. Aceste avantaje ale reactorului tubular permit o uniformitate în masa amestecului de reacție, un gradient de temperatură constant pe toată lungimea reactorului, o stăpânire a condițiilor de reacție și obținerea constantă a unui polimer cu caracteristici structurale identice.

Din analiza datelor de literatură toate procedeele folosind reactoare tubulare cu amestecătoare statice propuse până în prezent, nu realizează la polimerizarea polimerilor vinilici o conversie superioară la o singură trecere, fiind necesară recircularea totală sau parțială a polimerului obținut.

Studiul din prezenta teză are drept scop alegerea unui reactor tubular prevăzut cu amestecătoare statice, în care profilul acestora, condițiile de reacție, debitul de alimentare a monomerilor, gradientul de temperatură, inițiatorii folosiți ș.a., să asigure obținerea unui polimer vinilic cu o distribuție optimă a masei moleculare.

În vederea stabilirii condițiilor optime de polimerizare în reactoare tubulare prevăzute cu elemente de agitare statică s-au ales procesele de polimerizare în prezență de inițiatori ale stirenului, a metacrilatului de metil și a unui copolimer stiren - metacrilat de metil.

De la bun început, putem spune că utilizarea unui reactor tubular echipat cu elemente de amestecare statică pentru polimerizarea continuă a monomerilor vinilici în soluție, prezintă comparativ cu procesele de polimerizare discontinue o serie de avantaje potențiale:

- a. Un randament spațiu-timp mult mai mare decât al unui reactor discontinuu sau semicontinuu. Prezentarea unui ciclu de polimerizare semicontinuu este sugestivă în acest sens. Exemplul din tabelul 4.1 prezintă multitudinea de timpi morți constatați la polimerizarea semicontinuuă într-un reactor cu capacitatea de 2400 kg / șarjă [74].
- b. Posibilitatea unui control mult mai riguros al parametrilor de operare;
- c. Urmărirea "on-line" a principalelor caracteristici ale polimerului (vâscozitate, masă moleculară, distribuție a maselor moleculare, monomeri și inițiatori

**Tabel 4. 1.** Ciclu de polimerizare semicontinuuă

Operațiuni	Ore standard
Încărcare materiale și purjare	1/2
Încălzire	1
Polimerizare	8
Striparea monomerilor nereacționați	1
Răcire	1
Descărcare	1/2
Inertizare reactor și curățare	1
Întreținere	1/2
Ineficiență	1/2
Timp total de operare	14
kg / oră operare	172

prezenți, etc.), analizele efectuându-se cromatografic, spectrofotometric sau în alte variante;

- d. Asigurarea unui transfer de căldură foarte eficient spre și prin pereții țevii, ceea ce permite un control foarte riguros al temperaturilor de lucru pe toate tronsoanele;
- e. Posibilitatea ajustării concentrațiilor de monomeri, inițiatori sau agenți de transfer de lanț de-a lungul reactorului;
- f. Reducerea masivă a cantităților de reactanți și solvenți aflați în același timp în spațiile de producție, ceea ce scade considerabil problemele de siguranță a procesului și de protecție a mediului;
- g. Asigurarea unor conversii ridicate fără pericolul unor efecte de gel marcante;
- h. Simplitatea constructivă deosebită, eliminarea problemelor de etanșare a sistemelor dinamice de agitare, ușurința în întreținere și costurile scăzute de investiții și operare;
- i. Față de reactoarele tubulare convenționale (țevi goale), a căror utilizare este limitată de apariția unui gradient radial de temperatură foarte mare

datorită conductivității termice scăzute a mediului de reacție, precum și a distorsionării profilelor de viteză datorită viscozității ridicate [75 - 77], reactoarele cu amestecare statică asigură amestecări radiale puternice, curgeri tip piston reale, deci un profil radial plat al temperaturii, căderile de presiune fiind mici sau cel mult medii.

Cu toate aparențele de simplitate, stabilirea unui optim de proiectare și funcționare a unui asemenea reactor este extrem de complexă și presupune o bună cunoaștere atât a mecanismelor proceselor de polimerizare, cât și a influenței reactorului și parametrilor de operare asupra proprietăților polimerilor.

În polimerizările continue, reactorul trebuie să asigure o distribuție îngustă a timpilor de staționare, absența spațiilor moarte pentru a împiedica colmatarea reactorului, o suprafață mare de transfer de căldură, posibilitatea de a lucra la presiune, facilități pentru introducerea în cât mai multe puncte de pe lungimea acestuia a monomerilor, a inițiatorilor, a agenților de transfer de lanț, ș.a..

Reactoarele de polimerizare continue prezintă adesea comportări dinamice și de stare staționară puternic neliniare care fac controlul reactorului foarte dificil. În multe sisteme de polimerizare pot să apară, în anumite condiții, stări staționare multiple, oscilații întreținute și fenomene de pierdere a controlului reacției. De aceea reactoarele continue trebuie proiectate și controlate în așa fel încât să fie evitate comportările dinamice nedorite [78 - 81].

Compoziția chimică în sine nu poate determina univoc o serie de proprietăți ale polimerilor care se corelează apoi cu aplicabilitatea, calitatea și valoarea economică a produselor. Unele din aceste proprietăți, cum sunt procesabilitatea și performanțele mecanice sunt funcții directe de distribuția maselor moleculare (MWD) și sunt, în mare măsură, determinate de condițiile de reacție. În consecință, conversia în sine nu poate fi considerată un obiectiv important dacă este separată de specificarea proprietăților produsului, în mare parte derivate din existența unei anumite MWD.

O serie de proprietăți importante ale produsului sunt caracterizate de sensibilitatea lor față de condițiile de reacție. Ca urmare, orice perturbare sau îndepărtare de la starea prescrisă a reactorului poate afecta proprietățile moleculare critice precum MWD, compoziția copolimerului (CCD) și distribuțiile secvențiale (CSD), gradul de ramificare, reticularea și stereoregularitatea. Unii din acești factori sau combinațiile acestora determină comportarea reologică, morfologia, performanțele mecanice, distribuția mărimilor de particule, etc. La acestea se adaugă interacțiunile fizice de natură difuzională care conduc la efectul de gel.

Alegerea sistemului de reacție determină MWD. De remarcă că, în situația ideală, reactorul discontinuu prezintă comportări similare cu reactorul tubular cu curgere tip piston (D), spre deosebire de reactorul continuu cu amestecare perfectă (R). Într-o lucrare clasică [82], Denbigh a arătat că

MWD este determinat de mărimea relativă a duratei de viață a speciilor care propagă reacția în raport cu timpul mediu de staționare în reactor. Acest efect este vizualizat în figurile 4. 1 și 4. 2.

$W(i)$

Continuu

Discontinuu

**Fig. 4. 1.** Influența timpului mediu de staționare asupra distribuției maselor moleculare în reactoare ideale discontinue și continue - **D** (timpul de viață a speciei active este mic în comparație cu  $\bar{t}$ )

$W(i)$

Discontinuu

Continuu

**Fig. 4. 2.** Influența timpului mediu de staționare asupra distribuției maselor moleculare în reactoare ideale discontinue și continue - **R** (timpul de viață a speciei active este mare în comparație cu  $\bar{t}$ )

Evoluția concentrațiilor este un alt efect adițional care poate influența rezultatul unei reacții în privința distribuției masei moleculare. Gradul de amestecare și cel de segregare influențează modul în care moleculele reactive întâlnesc alte molecule pentru o eventuală reacție în timpul staționării în reactor. Reluând ideea echivalenței dintre un reactor discontinuu (DC) și un reactor cu deplasare (D) în regim staționar și considerând schemele cinetice simple ale homopolimerizării liniare, se poate

alcătui un tabel cu combinații posibile de diferite reacții și reactoare și cu distribuțiile de mase moleculare care rezultă (tabelul 4.2).

**Tabelul 4. 2.** Distribuțiile maselor moleculare rezultate cu diferite mecanisme cinetice și reactoare [82]

Reactor	D sau DC	R	SR
Reacție Cuplarea monomerilor Cuplarea monomerilor cu întrerupere	<b>1.1</b> mai largă decât Schulz-Flory	<b>1.2</b> distribuție Schulz-Flory	<b>1.3</b> mai largă decât 1.1
Cuplarea monomerilor fără întrerupere	<b>2.1</b> distribuție Poisson sau Gold	<b>2.2</b> distribuție Schulz-Flory	<b>2.3</b> între 2.1 și 2.2
Cuplarea polimerilor	<b>3.1</b> distribuție Schulz-Flory	<b>3.2</b> mult mai largă decât Schulz-Flory	<b>3.3</b> între 3.1 și 3.2

Fiecare din momentele ce compun procesul continuu de polimerizare, poate afecta, în egală măsură, proprietățile unui polimer și buna funcționare a reactorului.

## 4.2. Materia primă

### 4.2.1. Monomeri

Monomerii aleși pentru studiul polimerizării în reactoare continue cu agitare statică sunt Stirenul (ST) și metacrilatul de metil (MMA).

Monomerii utilizați au fost purificați prin redistilare.

#### 4.2.1.1. Stirenul

Se obține prin dehidrogenarea etilbenzenului, este un lichid incolor, cu miros specific, toxic, cu o masă moleculară de 104,14, densitate la 25°C de 0,9019, indice de refracție la 20°C de 1,546, temperatura de fierbere 144 - 146°C, temperatura de inflamabilitate de 30°C și căldura de polimerizare de 160,2 cal/g. În vederea eliminării pericolului de polimerizare la depozitare, stirenul conține 10 p.p.m. terț-butilcatechină sau hidrocchinonă. Depozitarea se face la temperaturi sub 20-25°C, recipientul fiind ferit de expunerea directă la razele solare. Recipientele folosite la transportul stirenului trebuie să fie aburite și perfect uscate înainte de fiecare utilizare, pentru a se evita

contaminări cu peroxizi și/sau polimeri formați anterior. Spațiul liber de deasupra stirenului trebuie ocupat cu gaz inert. La încărcare și descărcare recipientul trebuie legat la pământ pentru evitarea scânteilor. Durata de depozitare este limitată și la durate lungi se impune controlul periodic al prezenței inhibitorului.

Îndepărtarea inhibitorului din monomer poate fi realizată prin extracție cu acizi sau alcalii diluate, în funcție de tipul inhibitorului. După spălare ulterioară cu apă distilată, monomerul se usucă cu un agent de uscare și apoi se fracționează prin distilare în atmosferă inertă. În sintezele de polimerizare efectuate s-a lucrat cu stiren inhibat având următoarele caracteristici tehnice:

**Tabelul 4.3. Caracteristici tehnice ale stirenului**

Gr.Mol	104,11
Aspect	lichid limpede
p.f. °C	145,2
p.t. °C	- 30,6
d 25°C	0,9019
p.inf. °C	30

#### 4.2.1.2. Metacrilatul de metil

Este un lichid incolor cu miros specific, volatil, are o masa moleculară de 100,12, densitatea la 20°C de 0,9431, indicele de refracție la 20°C de 1,415, temperatura de fierbere de 100 - 102°C, temperatura de inflamabilitate de 11°C și căldura de polimerizare de 13 kcal/mol. Produsul industrial este stabilizat cu 25 mg/l hidrochinonă. Metacrilatul de metil este greu solubil în apă, ușor solubil în alcool și eter, este inflamabil, irită pielea. Se obține din acetonihihidrină, metanol și acid sulfuric. Se folosește în principal pentru obținerea sticlei organice, a unor copolimeri cu alți monomeri nesaturați pentru mase plastice și a unor lianți pentru acoperiri organice, sub formă de polimeri în soluție sau emulsie. Metacrilatul de metil folosit în sinteze a avut următoarele caracteristici tehnice:

**Tabelul 4.4. Caracteristici tehnice ale metacrilatului de metil**

Formula	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
Gr.mol.	100,1
Aspect	lichid incolor
p.f. °C	100-101
p.t. °C	- 48,2
d	0,940

#### 4.2.2. Inițiatori

Pentru un proces dat, un anumit inițiator va avea o viteză de descompunere convenabilă într-un domeniu relativ îngust de temperatură. Inițiatorii sunt adesea caracterizați după timpul de înjumătățire la o temperatură dată. Ei pot fi utilizați și la temperaturi mai joase când devin parte a unui sistem fotochimic sau redox. Studii recente arată că indiferent de modul de generare a radicalilor, sursele de radicali trebuie clasificate conform cu tipurile de radicali formați și cu compatibilitatea cu anumiți monomeri, solvenți și agenți de transfer prezenți în mediul de reacție [83].

Drept inițiatori pentru procesele de polimerizare a monomerilor stiren și metacrilat de metil s-au ales, în funcție de caracteristicile specifice ale inițiatorilor, peroxidul de benzoil (PBO) și peroxidul de dilauril (LP). Acești doi peroxizi prezintă timpi de înjumătățire adecvați pentru polimerizarea monomerilor aleși și anume:

**Tabelul 4.5. Timpi de înjumătățire (h)**

Inițiator	70°C	80°C	90°C	100°C
Peroxid de benzoil (PBO)	13	4	1,2	0,4
Peroxid de dilauril (LP)	3,4	0,9	-	0,2

Conform studiilor AKZO, realizând procesul de polimerizare în mediu de toluen la ca. 90°C, rezultă că viteza de înjumătățire este de ca. 10 min în cazul peroxidului de lauril (LP) și la 100°C de ca.20 min în cazul peroxidului de benzoil (PBO).

În tabelul 4.6 se prezintă constantele vitezelor de scindare homolitică a inițiatorilor.

**Tabelul 4.6. Constantele vitezelor de scindare homolitică a inițiatorilor**

Inițiator	°C	$k_d$ s <sup>-1</sup>	$E_d$ kJ/mol
PBO	80	$3,1 \cdot 10^{-5}$	125,7
LP	70	$4,32 \cdot 10^{-5}$	-

##### 4.2.2.1. Peroxidul de benzoil.

Viteza de scindare a radicalilor benzoiloxi generați termic este mică în comparație cu viteza de scăpare din cușca de solvent, iar formarea radicalilor depinde de structura chimică. În prezența unui substrat reactiv,

repectiv a unui monomer, formarea radicalilor benzoiloxi, la conversii mici ale monomerului, poate fi aproape de o eficiență de 100%. Singura reacție importantă în cușca de solvent este de fapt reformarea peroxidului de benzoil [84], în mult mai mică măsură formându-se benzoat de fenil și/sau bifenil [85-87].

Vitezele de descompunere ale peroxizilor de diacil arată o dependență marcantă la solvent [88]. Aceasta este atribuită în mare măsură susceptibilității decompunerii induse. Din acest motiv, nu este de mirare că transferul la inițiator este o complicație majoră în polimerizările inițiate de peroxidul de benzoil (PBO).

Studii privind polimerizarea stirenul cu PBO inițiată cu 0,1 %, la 60°C, arată că 70% din lanțuri s-au întrerupt prin transfer la inițiator sau radicalul primar, la conversii între 30-75%. Aceasta explică formarea unui polimer cu distribuția masei moleculare (MWD) mai îngustă decât a celui inițiat în condiții asemănătoare cu azobisisobutironitril (AIBN).

În procesele de polimerizare studiate s-a folosit drept inițiator Lucidol (PBO) de 75% în apă, de la AKZO Chemie, având următoarele caracteristici tehnice:

**Tabelul 4.7 Caracteristici tehnice ale PBO Lucidol BW 75**

Masă moleculară	242,23
p.t. °C	105
Conținut %	75 în apă
Oxigen activ %	3,25
Temp.scindare °C	70

#### 4.2.2.2. Peroxidul de dilauroil

S-a întrebuințat în procesele de polimerizare Laurox (LP) de 99% de la firma AKZO Chemie, având următoarele caracteristici tehnice:

**Tabelul 4.8. Caracteristici tehnice ale LP**

Conținut %	99,7	
Temp.scindare °C	79	
Oxigen activ %	3,93	
Timp de înjumătățire la	55°C,h	25,4
	65°C,h	6,6
	75°C,h	1,7



### **4.2.3. Solvenți**

#### **4.2.3.1. Toluen**

Toluenul este un lichid transparent și incolor, cu miros specific, cu o masă moleculară 92, densitate la 25°C de 0,866 - 0,870, indice de refracție la 20°C de 1,4969, temperatura de fierbere de 110°C. Toluenul este inflamabil și iritant, se obține prin reformarea catalitică a benzinei. Se folosește ca solvent. S-a întrebuințat toluen redistilat.

### **4.3. Prezentarea procesului și a metodelor de analiză**

#### **4.3.1. Instalația de polimerizare continuă și modul de operare**

Instalația realizată în vederea studiului de obținere în sistem continuu a polimerilor vinilici folosind reactoare tubulare prevăzute cu elemente de agitare statică, se compune din următoarele părți componente (fig.4.3):

1. Sistem de preamestecare și preîncălzire;
2. Pompă dozatoare;
3. Reactor tubular;
4. Sistem de termostatare.

Amestecul de monomeri, inițiator și solvent este dozat în vasul de preamestecare "VR" având următoarele caracteristici :

- volum 2.000 cm<sup>3</sup>;
- turația sistemului de agitare : 2.000 - 3.000 rot / min;
- precizia sistemului de termostatare : +/- 2 grade.

Prin pompa dozatoare "PD", masa organică aflată la temperatura de 40 +/- 2° C este trecută prin vasul tampon "VT" și introdusă în coloană.

Reactorul tip coloană a fost realizat din oțel inox, având următoarele caracteristici :

- număr de tronsoane : 5;
- diametrul interior : 4,3 cm;
- înălțime totală : 72 cm.

Cele cinci tronsoane ale reactorului au fost prevăzute cu rezistori electrici de încălzire și izolate cu ceramică. Termostatarea coloanei s-a realizat folosind trei termocuple "TC-1", "TC-2", "TC-3" din Cr - Ni cu diametrul tecii de 2,5 mm, conectate la trei regulatoare de temperatură de tip SHIMADEN SR 3C.

Probele de polimer au fost culese prin intermediul a trei robineti - "R-1, R-2, R-3" - poziționați la baza, mijlocul și vârful coloanei.

Produsul final a fost colectat în vasul colector "VP".

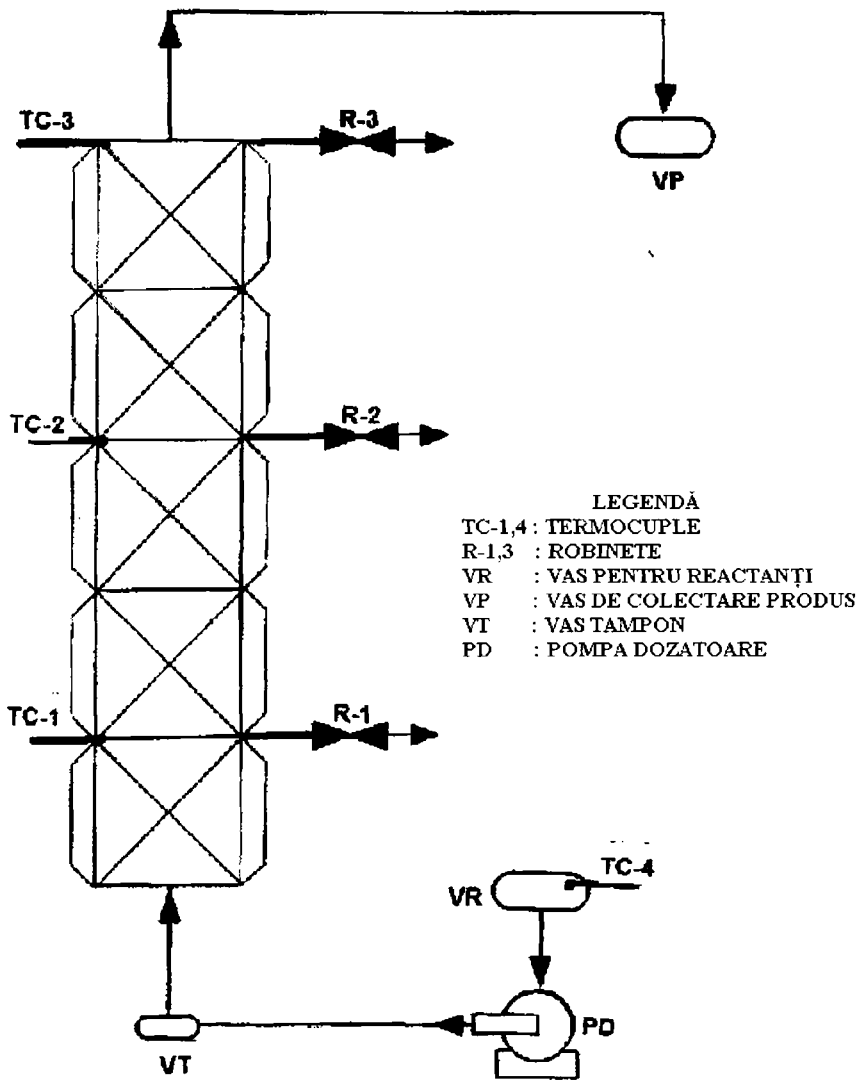


Fig. 4.3. Schema instalației

### 4.3.2. Sinteze de polimerizare

Sintezele de polimerizare, respectiv de copolimerizare au fost realizate folosind monomeri purificați prin distilare, toluen redistilat și inițiatori de puritate p. a., în următoarele condiții :

- raportul masic monomeri / solvent = 1/1;
- rapoarte masice MMA / ST = 1/1; 7/3;
- concentrația inițiatorului față de monomeri = 2 %;
- temperatura amestecului în vasul de preamestecare : 40° C.

Debitul mediu al masei organice prin reactor a fost calculat pentru un timp mediu de staționare de 30 min., la un volum total al reactorului de 875 cm<sup>3</sup>, fiind de 29,5 cm<sup>3</sup> / min.

În tabelul 4.9 sunt prezentate condițiile în care au fost efectuate cele 19 de teste de polimerizare și copolimerizare.

**Tabelul 4.9. Sinteze de polimerizare**

Nr. probei	Monomeri	Debit ml/min	Inițiator 2 %	Temperatura °C
A1	ST - MMA	Regim discontinuu	PBO	95-100
A2	ST - MMA	Regim discontinuu	PBO	100-105
1/I	ST	12	PBO	95-100
1/III	ST	12	PBO	95-100
1/V	ST	12	PBO	95-100
2/I	ST	20	PBO	95-100
2/III	ST	20	PBO	95-100
2/V	ST	20	PBO	95-100
3/I	ST	38,4	PBO	95-100
3/III	ST	38,4	PBO	95-100
3/V	ST	38,4	PBO	95-100
4/I	ST	40	LP	95-100
4/III	ST	40	LP	95-100
4/V	ST	40	LP	95-100
5/I	MMA	12	PBO	95-100
5/III	MMA	12	PBO	95-100
5/V	MMA	12	PBO	95-100
6/I	MMA	20	PBO	95-100
6/III	MMA	20	PBO	95-100
6/V	MMA	20	PBO	95-100

Nr. probei	Monomeri	Debit ml/min	Inițiator 2 %	Temperatura °C
7/I	MMA	40	PBO	95-100
7/III	MMA	40	PBO	95-100
7/V	MMA	40	PBO	95-100
8/I	MMA	40	LP	95-100
8/III	MMA	40	LP	95-100
8/V	MMA	40	LP	95-100
9/I	ST - MMA	12	PBO	95-100
9/III	ST - MMA	12	PBO	95-100
9/V	ST - MMA	12	PBO	95-100
10/I	ST - MMA	19,2	PBO	95-100
10/III	ST - MMA	19,2	PBO	95-100
10/V	ST - MMA	19,2	PBO	95-100
11/I	ST - MMA	38,4	PBO	95-100
11/III	ST - MMA	38,4	PBO	95-100
11/V	ST - MMA	38,4	PBO	95-100
12/I	ST - MMA	40	LP	95-100
12/III	ST - MMA	40	LP	95-100
12/V	ST - MMA	40	LP	95-100
13/I	ST - MMA	19,2	PBO	100-105
13/III	ST - MMA	19,2	PBO	100-105
13/V	ST - MMA	19,2	PBO	100-105
14/I *	ST - MMA	38,4	PBO	100-105
14/III *	ST - MMA	38,4	PBO	100-105
14/V *	ST - MMA	38,4	PBO	100-105
15/I *	ST - MMA	17	PBO	100-105
15/III *	ST - MMA	17	PBO	100-105
15/V *	ST - MMA	17	PBO	100-105
16/I *	ST - MMA	40	PBO	100-105
16/III *	ST - MMA	40	PBO	100-105
16/V *	ST - MMA	40	PBO	100-105
17/I *	ST - MMA	12	PBO	95-100
17/III *	ST - MMA	12	PBO	95-100
17/V *	ST - MMA	12	PBO	95-100

Notații:

PBO: peroxid de benzoil;

LP: peroxid de dilauroil;

MMA: metilmetacrilat;

ST: stiren;

ST-MMA: copolimeri stiren - metilmetacrilat.

Tronsoanele de pe care s-au cules probele au fost simbolizate astfel:

- I: baza coloanei;

- III: mijlocul coloanei;

- V: vârful coloanei.

Probele A-1 și A-2 au fost realizate în sistem discontinuu, în vederea comparării rezultatelor obținute.

Toate probele de copolimerizare marcate cu "\*" au fost realizate la un raport masic MMA / ST = 7/3.

Restul probelor de copolimerizare au fost realizate la un raport masic MMA / ST = 1/1

### 4.3.3. Metode de analiză

#### 4. 3. 3. 1. Determinarea vâscozității

*Aparatură:*

Vâscozimetrul Höppler.

*Mod de lucru:*

Se termostatează vâscozimetrul la 25°C. În aparatul perfect uscat se introduce soluția de rășină astfel încât să nu se formeze bule de aer. Se introduce bila și se închide etanș aparatul. Se termostatează 15 minute la temperatura de lucru. Se cronometrează timpul de cădere al bilei între cele două repere. Se repetă operația de 3-4 ori, luându-se în calcul media aritmetică a valorilor determinate.

*Formula de calcul:*

$$\eta = k \cdot (\rho_b - \rho_l) \cdot t_m \quad (4.1)$$

în care:

$k$  - constanta bilei;

$t_m$  - timpul mediu de cădere a bilei, s;

$\rho_b$  - densitatea bilei, g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_l$  - densitatea soluției la  $t = 25^\circ\text{C}$ , g/cm<sup>3</sup>.

Variația vâscozității cu temperatura s-a calculat cu relația:

$$\ln \eta = a + \frac{b}{T} \quad (4.2)$$

în care:

$h$  - vâscozitatea, cP;

$a, b$  - constante;

$T$  - temperatura, K.

Constantele  $a$ ,  $b$  s-au determinat pentru fiecare probă pe baza datelor experimentale la temperaturi de 25, 35, 40, 45, 50°C, prin regresie liniară.

În tabelul 4.10 sunt exemplificate datele reologice experimentale pentru patru probe de soluții polimere.

**Tabelul 4.10. Determinarea vâscozității soluțiilor polimere**

Nr. probă	$k$	$\rho_b$	$\rho_l$	$t_m$	$\eta$
5/I	0,4436	7,1852	1,0045	12,8	35,1
5/III	0,4436	7,1852	1,0053	84	230
5/IV	0,4436	7,1852	1,0048	146,4	401
9/I	0,4436	7,1852	1,0032	1,9	5,1

#### 4. 3. 3. 2. Determinarea monomerilor reziduali și a conversiei

Determinarea monomerilor reziduali și a conversiei s-a realizat prin metoda precipitării polimerilor din soluțiile - test culese.

♦ **Reactivi:**

- eter de petrol

*Mod de lucru:*

Într-un pahar Erlenmeyer se cântăresc la balanța analitică circa 20 g de soluție - test. Se adaugă 20 g de eter de petrol. Se agită conținutul în vederea precipitării complete a polimerilor.

Se filtrează proba prin creuzet filtrant de tip G - 3, spălându-se cantitativ paharul cu eter de petrol. Polimerul separat este adus la masă constantă prin menținere în etuvă, la temperatura de 50 +/- 5° C.

Se cântărește în final proba de polimer la balanța analitică.

Conversia și conținutul de monomeri reziduali se calculează cu relațiile :

$$\chi = \frac{2 \times m_p}{m} \times 100; \quad (4.3)$$

$$m_r = 100 - \chi; \quad (4.4)$$

în care:

$\chi$  conversia monomerilor; %;

- $m_r$     conținutul de monomeri reziduali, %;  
 $m_p$     masa polimerului precipitat, g;  
 $m$       masa probei de soluție - test, de concentrație 50 %, g.

Rezultatele tuturor determinărilor sunt cuprinse în tabelul 4.27.

#### 4.3.3.3.    Analiza polimerilor

##### 4.3.3.3.1.    Determinarea distribuției de mase moleculare prin metoda cromatografiei de lichide prin gel permeabil

Cromatografia de lichide prin gel permeabil este cea mai extinsă metodă cromatografică de determinare a distribuției maselor moleculare a polimerilor. Se bazează pe difuzia diferită, într-o fază staționară de tip gel, a macromoleculilor, în funcție de mărimea acestora. Datorită acestui fapt, se pot determina cu relativă precizie masele moleculare, atât ale unor molecule de oligomeri cât și ale unor molecule de polimeri. În plus, este posibilă și separarea cantitativă a diverselor fracțiuni, în funcție de masa moleculară a componentelor.

Trebuie menționat faptul că metoda cromatografiei de lichide prin gel permeabil, neavând caracter absolut, necesită o calibrare inițială în funcție de o substanță polimerică standard, de masă moleculară cunoscută. Polistirenul fracționat prin cromatografie de lichide în gel permeabil constituie, de obicei, materialul standard de calibrare.

Probele de polimer sunt dizolvate în solvenți adecvați și trecute printr-o coloană ce conține materialul de umplură. Umplutura constă dintr-un gel (copolimer stiren - divinilbenzen) având un diametru al porilor ce se situează între 5 și 500 de nm. În procesul de eluție, moleculele cu dimensiuni mici vor fi reținute mai mult decât cele cu dimensiuni mari. Este evident că proprietățile cromatografice ale unui polimer depind numai de mărimea moleculelor sale, respectiv de masa moleculară.

Probele de polimeri au fost analizate pe un cromatograf de tip WATERS, în următoarele condiții :

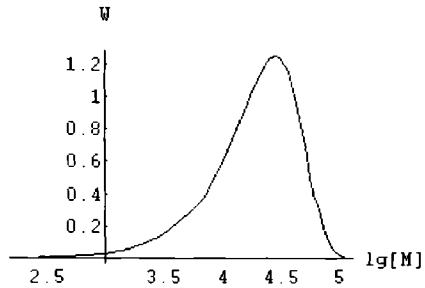
- solvent : tetrahidrofuran;
- coloane : trei microcoloane în serie;
- domeniu de măsură : 5000 - 150.000 u.a.m.;
- temperatura coloanei : 30 ° C;
- standarde de referință : polistiren cu indice de polidispersie mai mic de 1,10;
- concentrația soluțiilor de calibrare : 1,0 g / l;
- volumul probelor injectate ; 50  $\mu$ l.

Cromatogramele au fost înregistrate și prelucrate automat, determinându-se următorii parametri :

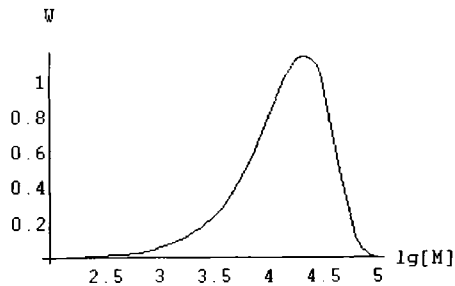
- masa moleculară medie numerică  $M_n$ ;

- masa moleculară medie gravimetrică  $M_w$ ;
- indicele de polidispersie.

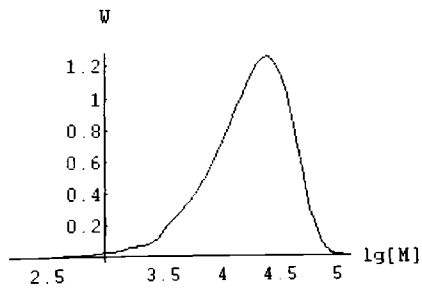
În figurile 4.4 - 4.8 sunt prezentate cromatogramele unor probe reprezentative de polimeri și copolimeri sintetizați.



**Fig. 4. 4.** Cromatograma probei 5/V - PoliMMA;  $\bar{M}_n=9300$ ;  $\bar{M}_w=24300$

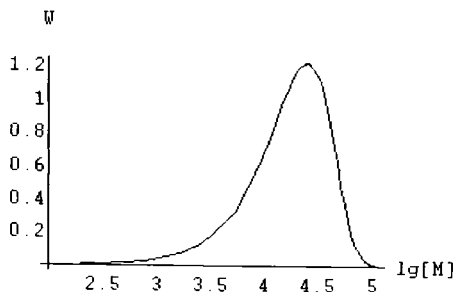


**Fig. 4. 5.** Cromatograma probei 15/I - Poli(ST - MMA);  $\bar{M}_n=10700$ ;  $\bar{M}_w=22000$

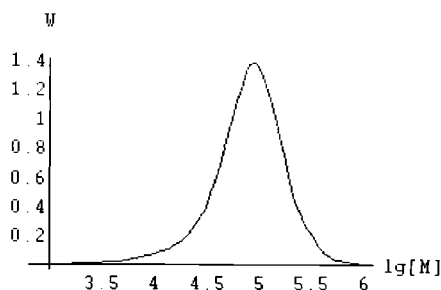


**Fig. 4. 6.** Cromatograma probei 15/III - Poli(ST - MMA);  $\bar{M}_n=8600$ ;  $\bar{M}_w=21700$





**Fig. 4. 7.** Cromatograma probei 15/V - Poli(ST - MMA);  $\bar{M}_n=7200$ ;  $\bar{M}_w=18700$



**Fig. 4. 8.** Cromatograma probei A1 - Poli(ST - MMA) sintetizată în sistem discontinuu;  $M_n=23800$ ;  $M_w=60500$

Valorile maselor medii numerice, gravimetrice și ale indicilor de polidispersie ale polimerilor și copolimerilor sintetizați sunt prezentate în tabelul 4.27

#### 4.3.3.3.2. Determinarea structurii și configurației polimerilor prin RMN

Rezonanța magnetică nucleară ( $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ - RMN) este în prezent una dintre cele mai performante metode utilizate pentru determinarea și studiul structurii compușilor organici în general și în particular al compușilor macromoleculari naturali sau sintetici. În principiu, se poate considera că metoda RMN permite obținerea următoarelor informații asupra structurii compușilor macromoleculari:

- I. Determinarea și confirmarea structurii, prin măsurarea deplasărilor chimice din spectrele de  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN, ca și a constantelor de cuplaj, mai ales H - H din spectrele  $^1\text{H}$ -RMN.

2. Determinarea compoziției polimerilor, prin posibilitatea de analiză cantitativă a diverșilor aditivi (antioxidanți, stabilizatori UV, plastifianți, coloranți, etc.) dar și prin determinarea compoziției unor copolimeri. Metoda se aplică aproape exclusiv în  $^1\text{H}$ -RMN, datorită faptului că în  $^{13}\text{C}$ -RMN, suprafețele sau intensitățile semnalelor sunt, în mod obișnuit, deformate de efectul nuclear Overhauser (N.O.E.) care se manifestă în spectrele de  $^{13}\text{C}$ -RMN obținute cu decuplare de bandă largă a protonilor ("*BB proton decoupling*") [89].
3. Determinarea configurației polimerilor, pentru cei care prezintă atomi de carbon chirali în moleculă, fiind posibil să se determine din spectrele  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN, stereochimia catenei macromoleculare, care poate fi regulată (*izotactică* sau *sindiotactică*) sau neregulată (*atactică* sau *heterotactică*). RMN este singura metodă fizică directă prin care este posibil studiul configurației compușilor macromoleculari, difracția de raze X fiind relativ puțin aplicabilă datorită caracterului amorf al polimerilor.

Cu toate că aspectele prezentate mai sus sunt cunoscute de destul de mult timp [90,91], totuși rezonanța magnetică nucleară este relativ puțin aplicată în studiul compușilor macromoleculari și aceasta se datorează următoarelor aspecte legate de posibilitățile de obținere și de interpretare a spectrelor  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN:

- spectrele RMN de înaltă rezoluție se obțin aproape exclusiv în soluții de solvenți organici, soluții care trebuie să fie și relativ diluate mai ales în cazul  $^1\text{H}$ -RMN, datorită timpilor de relaxare spin-rețea foarte mari pe care le prezintă nucleele de  $^1\text{H}$  ca și a dependenței acestora de vâscozitatea soluțiilor [92]. În aceste condiții spectre suficient de bune pentru a obține informațiile dorite, pot fi realizate doar cu aparate deosebit de sensibile așa cum sunt cele cu iradiere în pulsuri și cu transformare Fourier (P-FT-RMN). În cazul spectrelor de  $^{13}\text{C}$ -RMN, la nucleele de  $^{13}\text{C}$  relaxarea spin rețea este mai puțin importantă, fiind posibilă obținerea unor spectre de înaltă rezoluție și în cazul folosirii unor soluții mai concentrate, cum de altfel este și necesar datorită conținutului relativ mic în izotopul  $^{13}\text{C}$  al carbonului natural (cca 1%). Pe de altă parte, obținerea unor soluții de polimeri în solvenți organici este de multe ori o problemă dificilă, mulți compuși macromoleculari fiind foarte greu solubili, pentru unii dintre aceștia fiind aproape imposibil de găsit un solvent potrivit. Aparatele moderne permit chiar, obținerea unor spectre de înaltă rezoluție pentru probe nedizolvate [93], dar în literatură sunt descrise puține cazuri de utilizare a unor astfel de metode pentru polimeri, aceasta datorându-se și prețului foarte ridicat al echipamentelor necesare.

- spectrele  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN ale polimerilor diferă destul de mult de spectrele compușilor organici simpli; chiar dacă sunt obținute cu rezoluție înaltă, ele prezintă inerent o lărgire apreciabilă a semnalelor de rezonanță, în

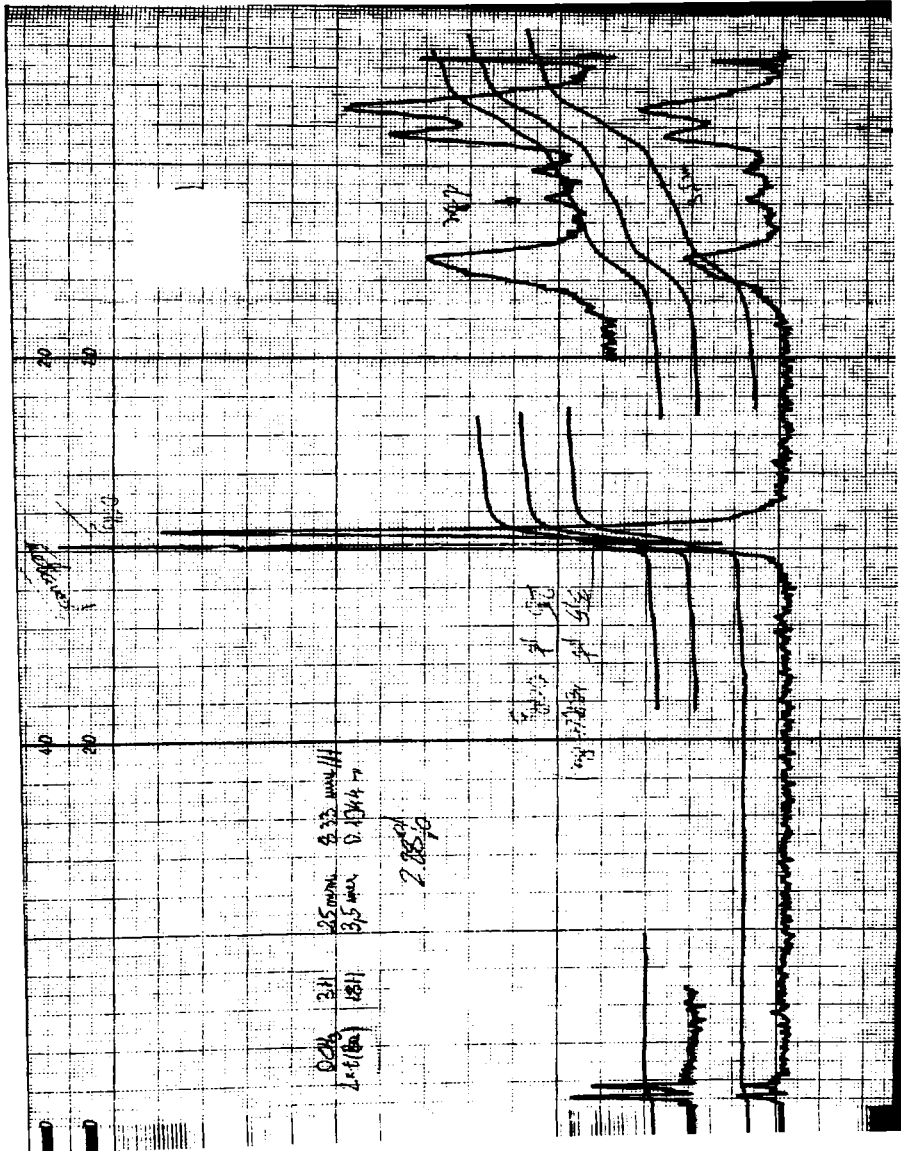
primul rând datorită compoziției neunitare, statistice a unei probe de polimer. În fond nici un compus macromolecular, natural sau sintetic, nu este format dintr-o singură specie de molecule ci dintr-un ansamblu complex, care respectă în mod obișnuit distribuția gaussiană, cu un maxim corespunzător masei moleculare medii. Semnalele din spectrele  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN sunt însă diferite, teoretic pentru fiecare moleculă în parte, fiind însă practic identice pentru molecule de mărimi apropiate. Rezoluția obișnuită a aparatelor RMN, mai redusă pentru spectrele de  $^1\text{H}$ -RMN și mai bună pentru cele de  $^{13}\text{C}$ -RMN, este totuși insuficientă pentru a distinge între diverse tipuri de molecule individuale, astfel încât spectrul  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN, va fi de fapt o medie ponderată a spectrelor tuturor moleculelor prezente în probă. Aceasta duce, mai ales în cazul spectrelor  $^1\text{H}$ -RMN, la o lărgire semnificativă a semnalelor și, în consecință, la o micșorare a rezoluției; cuplajele spin-spin, care aduc atât de multe informații asupra structurii în cazul moleculelor obișnuite, sunt aproape imposibil de determinat în cazul polimerilor.

- complexitatea spectrelor  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN la polimeri este de multe ori descurajantă pentru cel care dorește o interpretare completă. Pe de altă parte, tehnica experimentală în  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN a evoluat în ultimii ani în mod spectaculos, metodele care pot fi utilizate fiind atât de numeroase și de variate [94], încât este uneori foarte dificil de stabilit care dintre acestea sunt cele mai eficiente. Nu trebuie uitat în acest context și preturile foarte mari ale echipamentelor RMN, extrem de sofisticate și sensibile, ceea ce limitează destul de mult utilizarea lor.

#### 4.3.3.2.1. Determinarea și confirmarea structurii polimerilor.

Aspecte legate de constituția polimerilor (atomii sau grupele prezente în catena macromoleculară și respectiv în ramificațiile acesteia) pot fi obținute relativ ușor analizând deplasările chimice determinate din spectrele experimentale și comparându-le cu valorile prezise, utilizând relațiile semiempirice dintre deplasările chimice și structură [95,96].

Din spectrele  $^1\text{H}$ -RMN ale unor polimeri ai metacrilatului de metil (cu cca 2% antioxidant - *acid 3,5-diterțbutil-4-hidroxicinamic*) "BHC" pot fi atribuite relativ ușor semnalele caracteristice următoarelor grupe (fig.4.9):



**Fig. 4.9.** Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al unei probe de polimetacrilat de metil  
 cu un conținut de cca 2% antioxidant –  
 acid 3,5-diterțbutil-4-hidroxicinamic (BHC).

**Tabelul 4.11** Deplasări chimice în spectroscopia RMN

Nr.	$\delta_H$ (ppm)	Aspect*	Integrala (mm)	Raport integrale (mm/1H)	Atribuire
1.	0,89; 1,05	m; larg	26	8,666 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> -C; pMA
2.	1,48	s	3,5	0,194 <sup>b</sup>	3,5 di-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C- BHC
3.	1,88	m; larg	17	8,500 <sup>a</sup>	-CH <sub>2</sub> -; pMA
4.	3,62	s; larg	25	8,333 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> O-; pMA
5.	3,72	s	21	-	Dioxan; solv.
6.	6,80	~d	~0,5	-	-CH=CH- BHC
7.	7,27	s	~1	-	CHCl <sub>3</sub> ; solv.
8.	7,36	s	~1,5	~0,500 <sup>b</sup>	CH <sub>Ar</sub> ; BHC
9.	7,65	~d	~0,5	-	-CH=CH- BHC

\* aspectul semnalelor: m - multipliet; s - singlet; ~d - dublet aproximativ

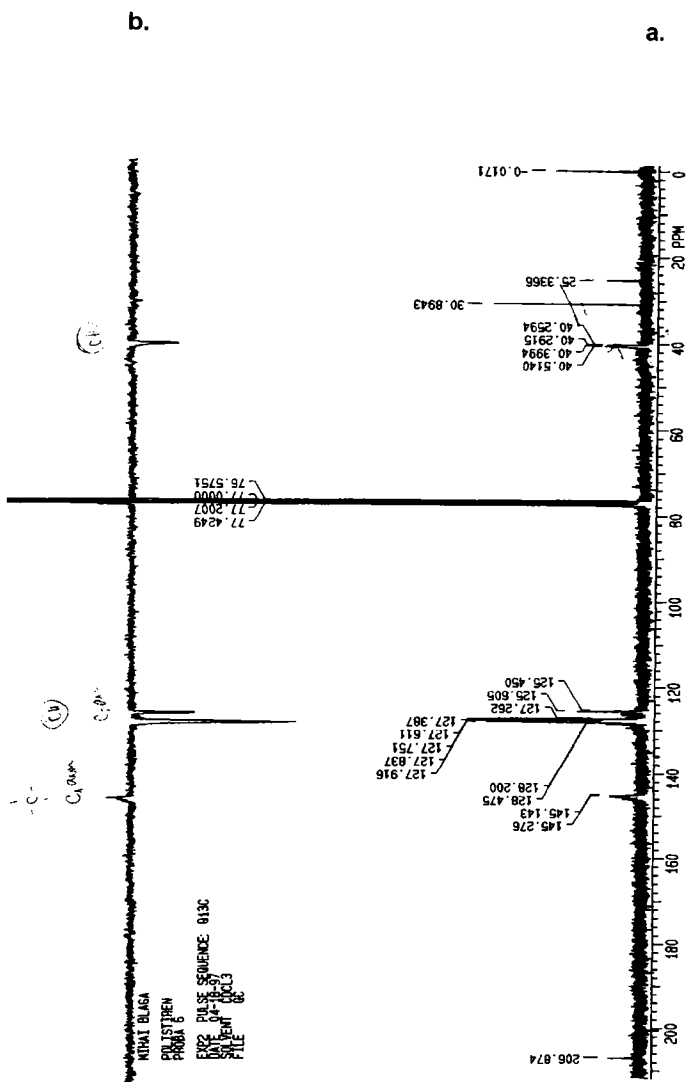
<sup>a</sup> semnalele caracteristice pentru *polimetacrilat de metil* (PMMA)

<sup>b</sup> semnalele caracteristice pentru *acid 3,5-diterțbutil-4-hidroxicinamic* (BHC)

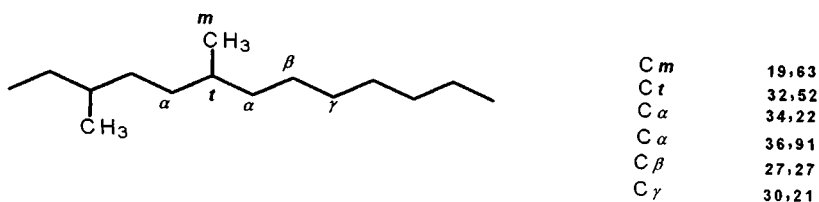
Spectrele de <sup>13</sup>C-RMN, care reprezintă semnalele RMN ale atomilor de C din catena macromoleculară sau din catenele laterale, sunt mult mai utile pentru corelări cu structura. De obicei aceste spectre se obțin utilizând decuplarea completă a nucleelor de <sup>1</sup>H ("*BB-decoupling*") ceea ce permite obținerea unor spectre <sup>13</sup>C-RMN relativ simple, în care practic fiecare tip de atom de carbon ecranat diferit prezintă câte un singur semnal. (vezi fig. 4.10). Pe de altă parte însă, din aceste spectre lipsesc informațiile legate de cuplajele directe <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H care permit identificarea grupelor CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, și a atomilor de carbon cuaternari. Diversele procedee moderne de P-FT-RMN [89], permit însă identificarea acestor grupe. Astfel, utilizând metoda APT ("*Attached Proton Test*"), pentru care se obțin semnale cu intensitate pozitivă (pe axa ordonatelor) pentru grupele CH<sub>2</sub> și pentru atomii de C cuaternari și semnale negative pentru grupele CH<sub>3</sub> și CH pot fi identificate foarte ușor semnalele din spectrul <sup>13</sup>C-RMN al polimetacrilatului de metil (fig.4.10).

Spectrele <sup>13</sup>C-RMN pot să aducă informații mult mai complete asupra structurii polimerilor. Astfel, prin compararea deplasărilor chimice obținute din spectrul experimental cu cele calculate utilizând relațiile semiempirice ale lui Lindemann și Adams [90,97] de exemplu, pot fi obținute date destul de amănunțite asupra structurii catenei macromoleculare la polimeri sau copolimeri. Un exemplu prezentat în figura 4.13 arată modul în care poate fi stabilită structura catenei unui copolimer etenă - propenă prin compararea spectrului experimental cu cel calculat cu ajutorul relației semiempirice a lui Lindemann și Adams: în fig. 4.12 sunt prezentate valorile  $\delta_C$  calculate pentru atomii de C dintr-o catenă macromoleculară care conține blocuri de monomer etilenic și respectiv propilenic, cele din urmă fiind legate prin polimerizare cap-cap. În figura 4.13 este prezentat spectrul experimental <sup>13</sup>C-RMN al copolimerului etenă-propenă și lista deplasărilor chimice. Comparând valorile obținute astfel cu cele prezise (tabelul 4.12) pot fi atribuite semnalele din spectrul experimental și poate fi presupusă cu o aproximație destul de bună, pentru copolimerul studiat, structura din fig.4.12.

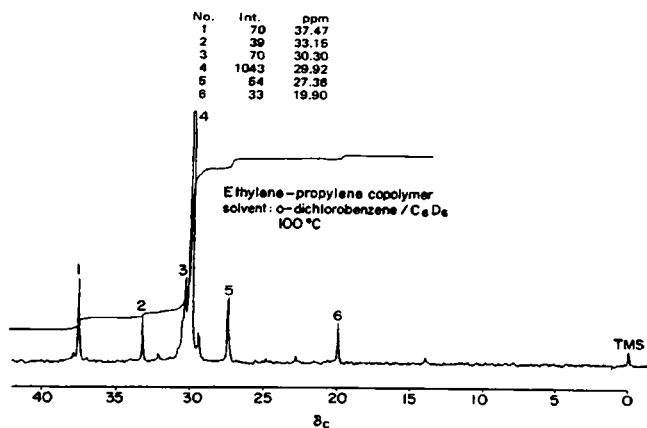




**Fig. 4.11.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al polistirenului (proba 3/V) în  $\text{CDCl}_3$ , la 75,46 mhz;  
 a: spectrul *BB-decoupling*;  
 b: spectrul *APT*. Atribuirile semnalelor sunt indicate pe spectru.



**Fig. 4.12.** Fragment din structura catenei unui copolimer etenă-propenă și valorile  $\delta_c$  calculate cu relația semiempirică a lui Lindemann și Adams.



**Fig. 4.13.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al unui copolimer etenă-propenă și lista deplasărilor chimice deduse experimental [98].

**Tabelul 4.12.** Deplasări chimice calculate și experimentale pentru copolimerul etenă - propenă

Nr. Semnal	Atribuire	$\delta_c$ (calc.)	$\delta_c$ (obs.)
4.	-CH <sub>2</sub> -	29,96	29,92
6.	C <sub>m</sub>	19,63	19,90
2.	C <sub>t</sub>	32,52	33,15
1.	C <sub>α</sub>	36,91	37,47
5.	C <sub>β</sub>	27,27	27,37
3.	C <sub>γ</sub>	30,21	30,30



#### 4.3.3.3.2.2. Determinarea compoziției polimerilor sau copolimerilor.

Prin măsurarea integralelor din spectrele  $^1\text{H-RMN}$  și raportarea lor la numărul de protoni care corespund acestor semnale se poate determina compoziția unui polimer sau copolimer. O astfel de analiză depinde de precizia cu care pot fi măsurate integralele (suprafețele) semnalelor și este în general destul de aproximativă. Totuși, din punct de vedere practic ea este singura metodă nedestructivă și relativ simplă și rapidă de analiză cantitativă a unor polimeri sau copolimeri, fiind condiționată doar de posibilitatea de a obține spectre  $^1\text{H-RMN}$  relativ bune și de necesitatea ca semnalele componentelor analizați să aibe deplasări chimice diferite. O îmbunătățire a preciziei poate fi realizată prin utilizarea unui standard intern. Un exemplu de determinarea concentrației procentuale a unui antioxidant conținut într-o probă de polimetacrilat de metil este prezentat în fig. 4.9 și tabelul 4.11. Considerând integralele semnalelor de la  $\delta=1,48\text{ppm}$  (3,5mm, caracteristic pentru grupele *terț*-butil din antioxidant) și  $\delta=3,62\text{ppm}$  (25mm, caracteristic pentru grupa  $\text{CH}_3\text{O}$ - esterică din polimetacrilat de metil) și ținând cont de numărul de protoni pentru fiecare semnal se obțin următoarele valori:

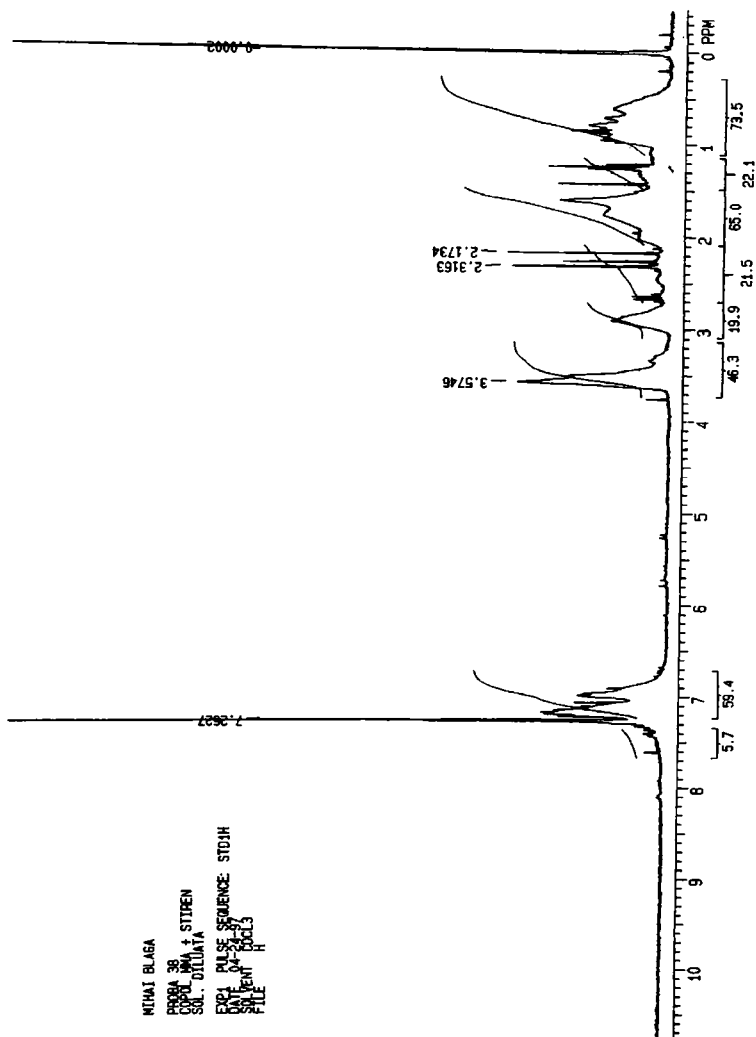
$$3,5/18 = 0,1944\text{mm}/1\text{H din antioxidant}; 25/3 = 8,3333\text{mm}/1\text{H din pMA}$$

Conținutul în procente molare de antioxidant va fi:  $0,1944 * 100/ 8,5277 = 2,28\%$

În cazul copolimerilor metoda  $^1\text{H-RMN}$  permite determinarea conținutului din fiecare monomer în copolimer (de fapt a raportului molar al celor doi monomeri) din integralele semnalelor caracteristice pentru fiecare monomer, cu condiția ca cel puțin unul dintre semnale  $^1\text{H-RMN}$  ale fiecărui monomer să fie distinct. Din punct de vedere practic, metoda este cea mai simplă și eficientă pentru determinarea compoziției unui copolimer. Un exemplu de utilizare a acestei metode este prezentat în fig.4.14, pentru un copolimer stiren-metacrilat de metil obținut prin polimerizare în soluție, pornind de la un raport molar inițial metacrilat de metil-stiren de 0,708/0,292. Din spectrul copolimerului obținut se disting semnalele caracteristice celor 5 atomi de H ai nucleului aromatic din stiren  $\delta=7,14 - 7,18\text{ppm}$ , cu o integrală de 64,9mm (12,9mm/1H) și semnalele grupei  $\text{CH}_3\text{O}$ - din metacrilatul de metil  $\delta=3,57\text{ppm}$  și 2,90ppm integrala totală de 66,2mm (22,07mm/1H). Raportul integralelor arată un raport al monomerilor de **0,369 stiren și 0,631 metacrilat de metil**, în copolimerul obținut și separat din soluție prin precipitare.

#### 4.3.3.3.2.3 Determinarea configurației polimerilor.

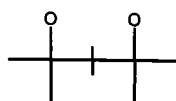
În cazurile în care în catena macromoleculară apar atomi de carbon chirali (ca de exemplu pentru polimerii obținuți din monomeri vinilici) semnalele din spectrele RMN depind de configurațiile posibile ale acestor atomi de carbon. În funcție de rezoluția spectrului RMN pot fi identificate secvențe de monomeri pentru care vor apare semnale diferite în spectrul experimental. Astfel, pentru o secvență simplă de doi monomeri de tip vinilic, care au câte un atom de carbon chiral, sunt posibile două configurații (care constituie de fapt, în cazul unei molecule simple, configurații diastereoizomere, de tip RR, RS/SR și SS) pentru care deplasările chimice din spectrele  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C-RMN}$  trebuie să fie



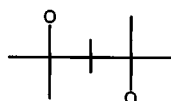
**Fig. 4.14.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al unui copolimer metilmetacrilat-stiren obținut prin polymerizare în sistem continuu; raport molar inițial MMA/St= 0,708/0,292 - proba 15/III

diferite, ca urmare a ecranărilor diferite ale nucleelor respective. O secvență de acest tip este denumită ca o **“diadă”** și poate fi formulată schematic astfel:

### DIADE



**meso ( m )**  
 $P_m$

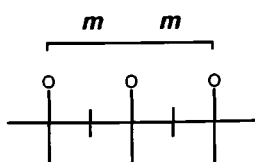


**racemic ( r )**  
 $(1 - P_m)$

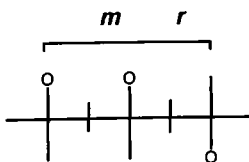
Pentru cele două configurații **“diastereoizomere”** (notate cu ***m*** și respectiv ***r***) nucleele de  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  sunt ecranate diferit. Ca urmare în spectrele  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$ -RMN vor apărea semnale diferite, iar integralele sau intensitățile corespunzătoare semnalelor, vor fi proporționale cu probabilitățile teoretice  $P_m$  și respectiv  $(1 - P_m)$  conform unei distribuții statistice de tip Bernoulli [90]. Valoarea  $P_m$  reprezintă de fapt **probabilitatea** cu care într-o catenă macromoleculară, care prezintă atomi de carbon chirali, să se întâlnească o secvență de doi monomeri în care **cei doi atomi de carbon chirali au o configurație de tip meso (*m*)**.

O secvență de trei monomeri, denumită ca o **“triadă”** prezintă trei posibilități diferite de aranjare a configurațiilor atomilor de carbon care corespund celor două variante de catene cu configurație regulată: **izotactică** și **sindiotactică** și respectiv unei configurații neregulate: **atactică** sau **heterotactică**:

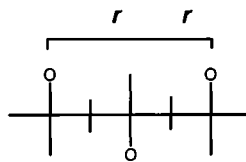
### TRIADE



**Izotactic**  
 $P_m^2$



**Heterotactic**  
 $2P_m(1-P_m)$



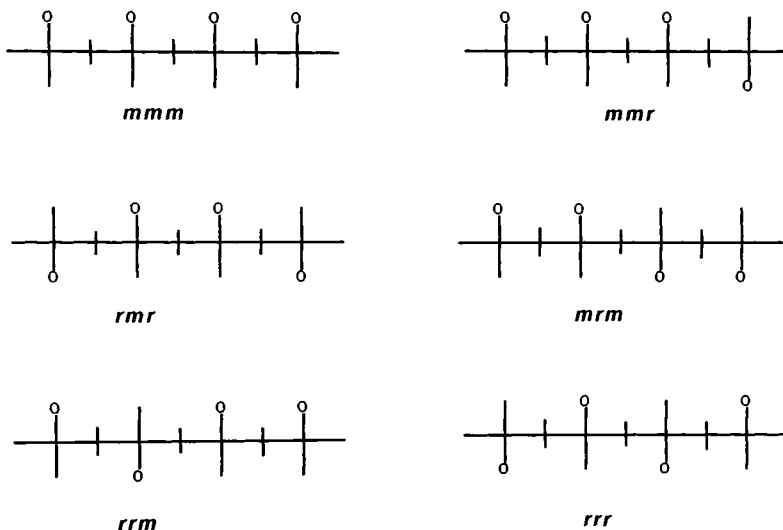
**Sindiotactic**  
 $(1-P_m)^2$

Pentru o astfel de secvență în spectrele  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$ -RMN vor apărea trei semnale diferite a căror integrale sau intensități trebuie să corespundă cu probabilitățile din schema de mai

sus. Valoarea  $P_m$  reprezintă și în acest caz, probabilitatea cu care poate fi întâlnită în catena macromoleculară o **secvență succesivă de doi atomi de carbon cu configurație de tip meso (m)**. Această valoare poate fi determinată prin compararea intensităților sau integralelor din spectrul experimental cu probabilitățile calculate pentru fiecare semnal conform relațiilor teoretice de mai sus.

În cazul spectrelor  $^{13}\text{C}$ -RMN, rezoluția mult mai bună, permite identificarea unor secvențe superioare de tipul **“tetradelor”** și chiar a **“pentadelor”**. În schemele de mai jos sunt prezentate cele 6 variante (corespunzătoare la 6 semnale în spectru) pentru **“tetrade”** și respectiv pentru cele 10 variante în cazul **“pentadelor”**.

### TETRADE

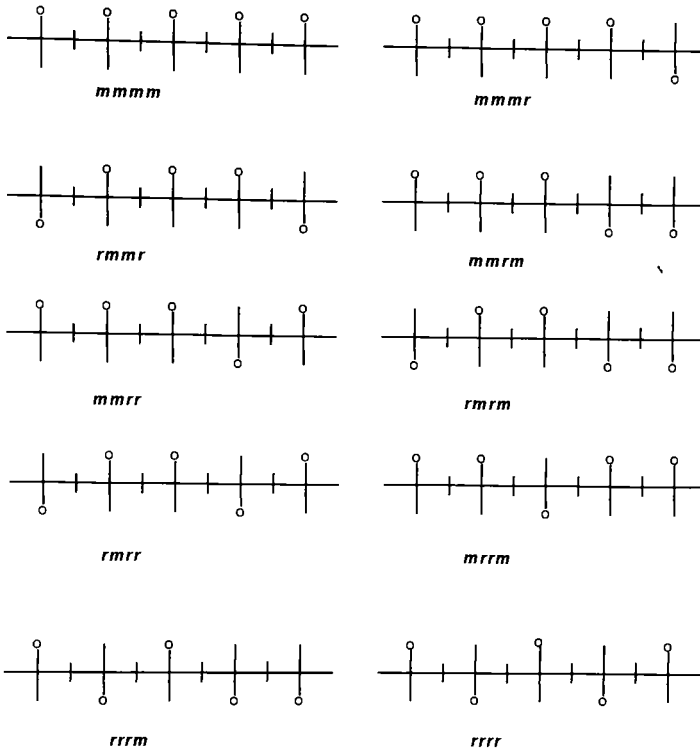


Probabilitățile pentru o statistică de tip Bernoulli, corespunzătoare acestor secvențe sunt prezentate în tabelul 4.13.

**Tabelul 4.13** Probabilități pentru diferite tipuri de secvențe

Nr.	Tipul	Probabilitatea
1.	<b>mmm</b>	$P_m^3$
2.	<b>mmr</b>	$2P_m^2(1-P_m)$
3.	<b>rmr</b>	$P_m(1-P_m)^2$
4.	<b>mrm</b>	$P_m^2(1-P_m)$
5.	<b>rrm</b>	$2P_m(1-P_m)^2$
6.	<b>rrr</b>	$(1-P_m)^3$

## PENTADE

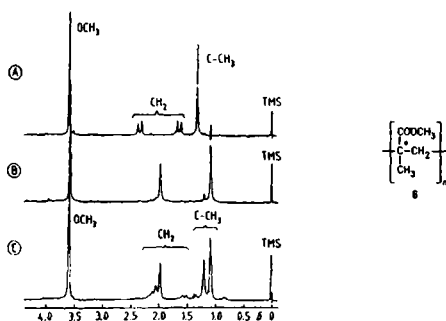


Probabilitățile calculate pentru fiecare din cele 10 semnale sunt cuprinse în tabelul 4.14

**Tabelul 4.14** Probabilități pentru diferite tipuri de secvențe

Nr.	Tipul	Probabilitatea
1.	<i>mmmm</i>	$P_m^4$
2.	<i>mmmr</i>	$2P_m^3(1-P_m)$
3.	<i>rmmr</i>	$P_m^2(1-P_m)^2$
4.	<i>mmrm</i>	$2P_m^3(1-P_m)$
5.	<i>mmrr</i>	$2P_m^2(1-P_m)^2$
6.	<i>rrmr</i>	$2P_m^2(1-P_m)^2$
7.	<i>rmrr</i>	$2P_m(1-P_m)^3$
8.	<i>mrrm</i>	$P_m^2(1-P_m)^3$
9.	<i>rrrm</i>	$2P_m(1-P_m)^3$
10.	<i>rrrr</i>	$(1-P_m)^4$

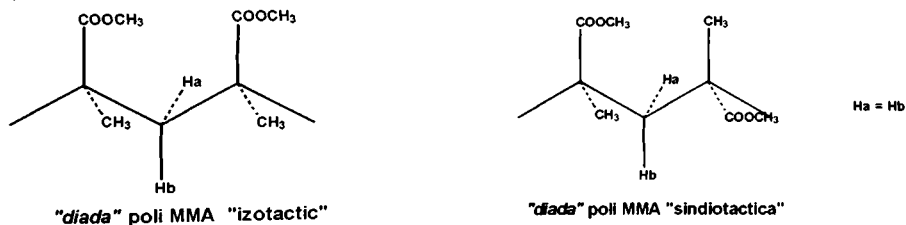
Această corelare a spectrelor RMN cu configurația a fost aplicată mai ales pentru studiul tacticității polimerilor obținuți prin polymerizare stereospecifică. Astfel, de exemplu, spectrele  $^1\text{H-RMN}$  ale unui polimetacrilat de metil izotactic, sindiotactic și atactic diferă semnificativ (fig. 4.15).



**Fig. 4.15.** Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  la 220MHz al polimetacrilatului de metil: A: izotactic; B: sindiotactic; C: atactic; [91].

Spectrul polymerului izotactic prezintă un semnal pentru grupa  $\text{CH}_3$  la o valoare  $\delta=1,40\text{ppm}$  și pentru grupa  $\text{CH}_2$ , diastereotopică în condițiile în care cei doi atomi de carbon cuaternari și chirali vecini, au o configurație opusă (*meso*), apar două semnale sub formă de dublet (un sistem aproximativ de tip AX) cu valorile  $\delta$  de cca 1,6 și respectiv 2,3ppm și constanta de cuplaj de  $\sim 9\text{Hz}$ .

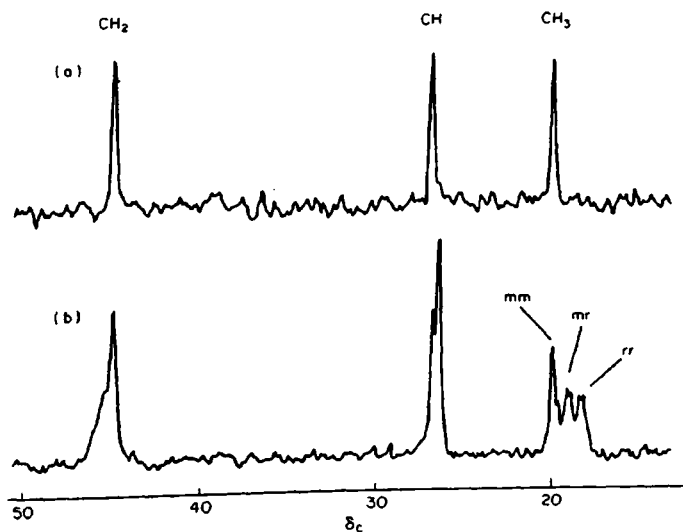
În spectrul polymerului sindiotactic grupa  $\text{CH}_3$  prezintă o deplasare chimică de 1,00ppm iar grupa  $\text{CH}_2$  apare ca un singur semnal la  $\delta=1,95\text{ppm}$ . Explicația acestei diferențe poate fi găsită în reprezentarea stereochimică a celor două configurații (fig. 4.16).



**Fig. 4.16.** Diade izotactice și sindiotactice dintr-o catenă de polimetacrilat de metil; se observă ecranarea diferită a grupelor  $\text{CH}_3$  și a protonilor grupei  $\text{CH}_2$

Spectrul polimetacrilatului de metil atactic din fig. 4.15 prezintă trei semnale de intensitate diferită pentru grupa  $\text{CH}_3$ , dintre care două se suprapun peste semnalele din spectrele polimerilor izotactici și respectiv sindiotactici (corespunzând astfel unor **triade** de tip **mm** și **rr**) și un semnal la  $\delta=1,20\text{ppm}$  care corespunde unei **triade** heterotactice de tip **mr/rm**. Ținând cont de intensitățile celor trei semnale se poate afirma că polimerul atactic conține în proporție destul de mare secvențe sindiotactice și heterotactice și doar puține secvențe izotactice. Aceste aspecte sunt confirmate și de semnalele din regiunea protonilor grupei  $\text{CH}_2$ .

Un alt exemplu semnificativ pentru o astfel de analiză se referă la semnalele din spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN pentru polipropilenă izotactică și atactică (fig.4.17). Polimerul izotactic prezintă câte un singur semnal pentru nucleele de  $^{13}\text{C}$  din grupele  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$  (fig. 4.17.a). În spectrul polimerului atactic semnalele nucleelor  $^{13}\text{C}$  sunt mai complexe, pentru cele din grupa  $\text{CH}_3$  observându-se trei semnale distincte cu intensități diferite care pot fi atribuite unor **triade** de tip **mm**, **mr/rm** și **rr**. Deplasările chimice și corelarea acestora cu structura, au dus la atribuirile prezentate în figură [90], respectiv semnalul cu  $\delta \sim 18\text{ppm}$  corespunde **triadelor** de tip **rr**, cel cu  $\delta \sim 19\text{ppm}$  **triadelor** **mr/rm** și cel cu  $\delta \sim 20,5$  **triadelor** de tip **mm**. Semnalele grupelor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$ , deși relativ complexe, nu pot fi analizate ca **triade**, **tetrade**, etc., datorită faptului că rezoluția spectrului nu este corespunzătoare. Pe de altă parte o analiză conform unei statistici de tip Bernoulli nu duce la o singură valoare  $P_m$  pentru cele trei semnale, ceea ce înseamnă că polimerizarea nu decurge după această statistică.



**Fig. 4.17.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al polipropenei:  
a) polimer izotactic, soluție 5% în *o*-diclorbenzen la  $60^\circ\text{C}$ ;  
b) polimer atactic 30% în *o*-diclorbenzen la  $60^\circ\text{C}$ .

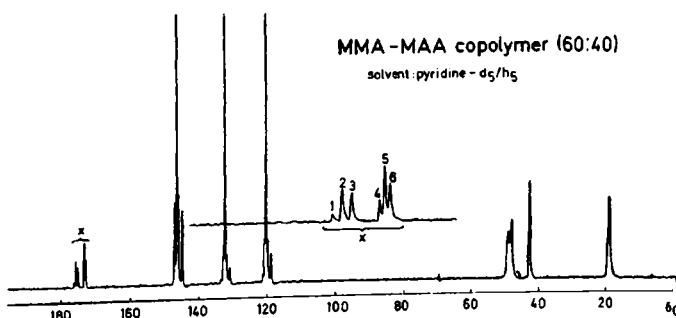
Spectrele  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN pot fi utile și pentru determinarea secvenței unor monomeri diferiți în copolimeri. Astfel, spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al unui copolimer metacrilat de metil - acid metacrilic (fig. 4.18) [90], prezintă în regiunea  $\delta \sim 170 - 180\text{ppm}$ , două grupe de semnale, fiecare cu aspect de **triadă** care corespund rezonanței nucleelor  $^{13}\text{C}$  din grupa C=O esterică și respectiv carboxilică. Atribuirea grupelor de semnale se poate face ușor ținând cont de ecranările specifice: cele cu valori  $\delta \sim 173\text{ppm}$  corespund grupei esterice și cele de la  $\delta \sim 176\text{ppm}$  corespund grupei carboxil. Analiza cantitativă a celor doi monomeri din copolimer indică un raport molar metacrilat de metil/ acid metacrilic de 0,6/0,4. Notând cu **A** unitatea de acid metacrilic și cu **B** unitatea de ester, pot fi identificate combinațiile de monomeri la nivel de **triade**, prezentate în tabelul 4.15.

**Tabelul 4.15** Combinații de monomeri la nivel de triade

Nr.	Tipul triadelor de copolimer A și B	
1.	AAA	BBB
2.	AAB / BAA	ABB / BBA
3.	BAB	ABA

În mod similar cu analiza configurației, se pot calcula probabilitățile conform unei statistici de tip Bernoulli pentru cele două tipuri de **triade**, considerând în acest caz valoarea  $P_A$  ca reprezentând **probabilitatea** ca semnalul  $^{13}\text{C}$ -RMN din fiecare triadă să provină de la o grupă carbonil de tip **acid carboxilic**.

Considerând cele șase **triade** posibile, conform tabelului 4.15 și probabilitățile calculate pentru fiecare dintre acestea, utilizând valoarea  $P_A = 0,4$  (conform compoziției copolimerului determinată prin analiză) se pot atribui cele șase semnale din spectru conform tabelului 4.16.



**Fig.4.18.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al unui copolimer metacrilat de metil/ acid metacrilic într-un raport molar de 0,60/0,40 (soluție în piridină  $d_5$ ) [90].



**Tabelul 4.16.** Intensitatea semnalelor spectrale pentru diferite tipuri de triade

Tipul <i>triadei</i>	Probabilitatea	Intensitatea semnalului; $P_A=0,4$	Atribuirea semnalului Nr. (fig.9)
AAA	$P_A^3$	0,064	1.
AAB/BAA	$2P_A^2(1-P_A)$	0,192	2.
BAB	$P_A(1-P_A)^2$	0,144	3.
BBB	$(1-P_A)^3$	0,216	6.
ABB/BBA	$2P_A(1-P_A)^2$	0,288	3.
ABA	$P_A^2(1-P_A)$	0,096	4.

În ceea ce privește structura copolimerului, din datele de mai sus se poate presupune că acesta este alcătuit în majoritate din unități de tip **ABB** sau **BBA**, urmate de unități de tip **BBB** și apoi **AAB/BAA**. În ansamblu este destul de corect să se considere că se obține un copolimer statistic cu o repartiție întâmplătoare a unităților de monomer.

#### 4.3.3.2.4. Analiza spectrelor $^1\text{H}$ - și $^{13}\text{C}$ -RMN ale polimerilor și copolimerilor obținuți.

După cum s-a arătat în capitolul 4.3, pe reactorul de polimerizare în sistem continuu au fost studiată polimerizarea radicalică a metacrilatului de metil, stirenului ca și copolimerizarea acestora, în soluție (utilizând ca solvent toluen).

Dintre cele 19 sinteze efectuate (vezi tabelul 4.9) au fost studiați prin  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN, polimerii obținuți prin precipitare din soluție, pentru 9 sinteze, dintre care 8 obținuți în sistem continuu și unul obținut discontinuu (proba A1). Spectrele  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN au fost obținute în soluție (solvent  $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ ), cu un spectrometru RMN de tip "**VARIAN - GEMINI**" de 300MHz la temperatură obișnuită.

Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polimetacrilatului de metil (fig. 4.19), prezintă semnalele caracteristice grupelor  $\text{CH}_3\text{-C}$ ,  $\text{CH}_3\text{-OOC}$  și  $-\text{CH}_2-$  specifice cu următoarele deplasări chimice (cu TMS ca referință):

$\delta=0,843$  ppm (integrala 45,4mm);  $\delta=1,020$  ppm (integrala 30,7mm);  $\delta=1,219$  ppm (integrala 8,5mm) pentru grupele  **$\text{CH}_3\text{-C}$** ;

$\delta=1,410$  ppm (integrala 7,8mm);  $\delta=1,814$  ppm și  $\delta=1,897$  ppm (integrala 44,5mm), pentru grupele  **$-\text{CH}_2-$**  din catena macromoleculară;

$\delta=3,594$  ppm (integrala 77,9mm) pentru grupele  **$\text{CH}_3\text{OOC-}$**  din grupa esterică;

Raportul integralelor semnalelor este de: 84,6mm ( $\text{CH}_3\text{-C}$ ) : 52,3mm ( $\text{CH}_2$ ) : 77,9mm ( $\text{CH}_3\text{OOC}$ ) = 1,61 : 1 : 1,489 sau 3,22 : 2 : 2,978 - destul de apropiat de cel teoretic, de 3 : 2 : 3 - ținând cont și de erorile posibile datorate semnalelor destul de intense ale urmelor de solvent înglobate inevitabil în polimerul separat prin precipitare și care se suprapun peste unele semnale din spectru ( $\delta=1,219$  ppm de exemplu).

Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  al polistirenului (fig. 4.20) prezintă semnale mult mai largi dar care pot fi atribuite relativ ușor, astfel:

$\delta=1,425$  ppm (integrala 74mm în spectrul extins, fig. 4.20.b), pentru grupele  $-\text{CH}_2-$  din catenă;

$\delta=1,846$  ppm (integrala 35,7mm în spectrul extins, fig. 4.20.b), pentru grupele CH din catenă; integrala totală pentru grupele  $\text{CH}_2$  și CH din spectrul din fig. 4.20. a este de 47,5mm.

$\delta=4,623$  ppm și  $6,577$  ppm pentru nucleele  $^1\text{H}$  din pozițiile 2 și 6 ale nucleului benzenic (integrala 16,1mm în spectrul extins, fig. 4.20.c și 32,6mm în spectrul normal fig. 4.20.a)

$\delta=7,037$  ppm și  $7,086$  ppm pentru nucleele  $^1\text{H}$  din pozițiile 3,4,5 ale nucleului benzenic (integrala 24,4mm în spectrul extins, fig 10c și 49,0mm în spectrul normal, fig. 4.20.a).

Raportul integralelor în spectrul complet este de 47,5mm ( $\text{CH}_2$  și CH) : 32,6mm ( $\text{CH}_{\text{AR}}$ , din pozițiile 2,6) : 49,0mm ( $\text{CH}_{\text{AR}}$ , din pozițiile 3,4,5) = 1,457 : 1 : 1,503 sau 2,914 : 2 : 3,006 ceea ce corespunde, în limita erorilor experimentale, destul de bine cu structura polimerului.

Spectrele  $^1\text{H-RMN}$  ale copolimerilor metacrilat de metil - stiren (fig. 4.14) prezintă semnalele caracteristice ale celor doi meri existente și în spectrele homopolimerilor, dar și semnale specifice existente numai în copolimeri:

$\delta \sim 0,5 - 1,0$  ppm (integrala 48,6mm) semnal sub formă de multiplet larg, corespunzător grupelor  $\text{CH}_3 - \text{C}$  din metacrilatul de metil;

$\delta \sim 1,5 - 2,5$  ppm (integrala 40,4 + 11,4 = 51,8mm) multiplet larg pentru grupele  $\text{CH}_2$  și CH din catena macromoleculară, provenind atât din metacrilat cât și din stiren;

$\delta \sim 2,7 - 3,05$  ppm și  $3,2 - 3,7$  ppm (integrala 13,5 + 31,4 = 44,9mm) două semnale largi pentru grupele  $\text{CH}_3\text{O-CO}$  din metacrilatul de metil; de remarcat că semnalul larg de la 2,7 - 3,05 ppm, nu apare în spectrul polimetacrilatului de metil homopolimer;

$\delta \sim 6,8 - 7,0$  ppm și  $7,0 - 7,3$  ppm (integrala totală 50,0mm) pentru cele două semnale corespunzătoare protonilor aromatici din nucleul benzenic al stirenului.

Raportul integralelor semnalelor este de: 48,6mm ( $\text{CH}_3-\text{C}$  din MMA) : 51,8mm ( $\text{CH}_2$ , CH din catenă, pentru MMA și St.) : 44,9mm ( $\text{CH}_3\text{OOC}$  din MMA) : 50,0mm ( $\text{C}_6\text{H}_5-$  din St.) = 1,0824 : 1,1537 : 1 : 1,1136. Se observă un raport practic de 1 : 1 pentru semnalele celor două grupe  $\text{CH}_3$  din metacrilat, raportul ponderat al integralelor semnalelor separate din cei doi meri, făcând posibilă și o analiză cantitativă (vezi tabelul 4.20).

Spectrele  $^{13}\text{C-RMN}$ , pentru homo- și copolimerii studiați, confirmă de asemenea structura. Astfel, semnalele din spectrul  $^{13}\text{C-RMN}$  al polimetacrilatului de metil (fig. 4.10), pot fi interpretate, ținând cont de relațiile semiempirice dintre deplasările chimice și structură [90,91,97], conform tabelului următor, 4.17.

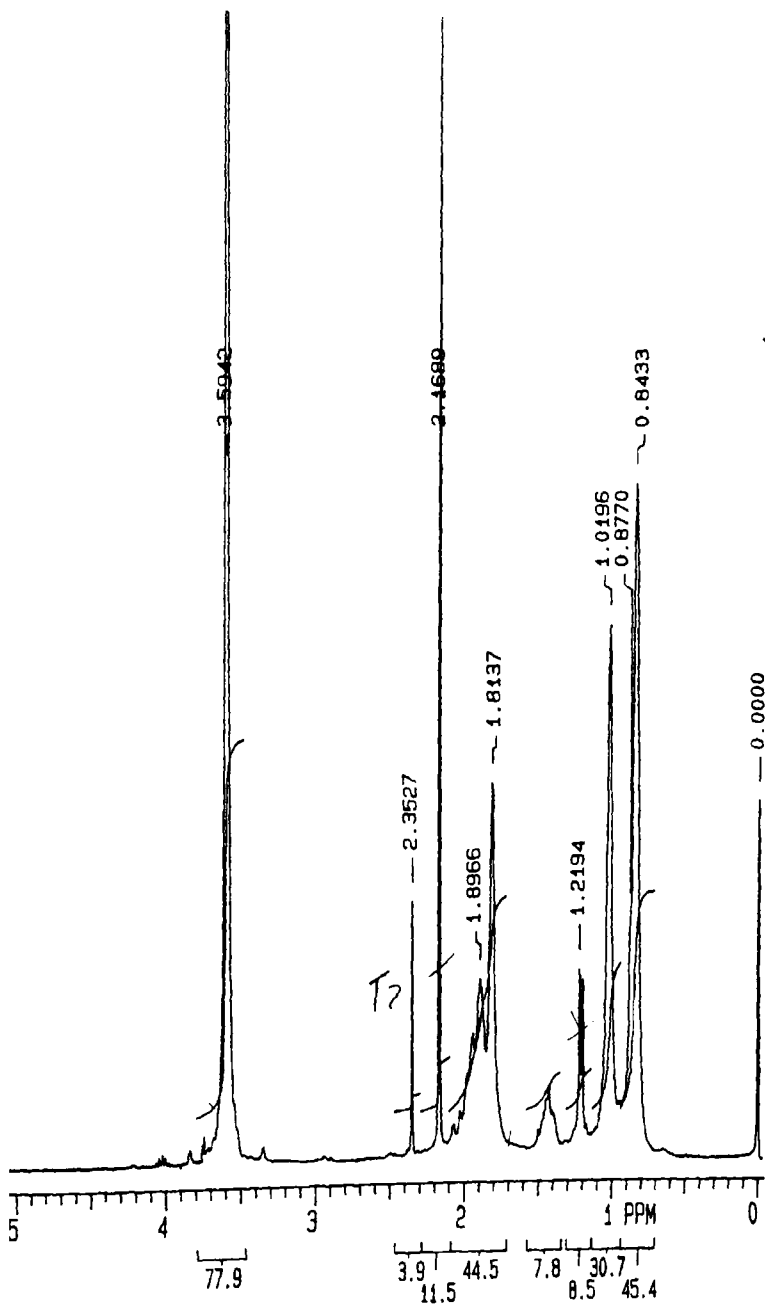
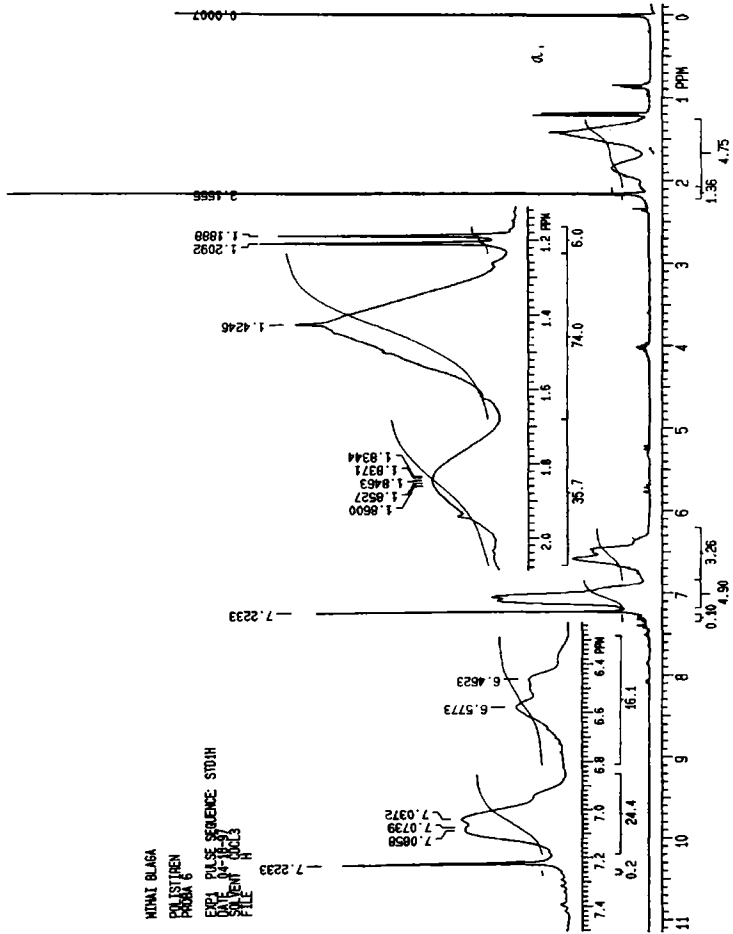


Fig. 4.19. Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al polimetacrilatului de metil, proba nr. 6/V

Exp 1



**Fig. 4.20.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polistirenului, proba 3V;  
 a) spectrul complet;  
 b) spectrul extins în domeniul 1,2 - 2,0ppm;  
 c) spectrul extins în domeniul 6,4 - 7,4 ppm.

**Tabelul 4.17.** Atribuirea semnalelor spectrale RMN

Nr.	$\delta_{13C}$ (ppm)	Sp. "APT" ( $\pm$ )*	Atribuire	Observații**
1.	16,418	(-)	CH <sub>3</sub> - C	Trei semnale de tip "triadă"
2.	18,634	(-)		
3.	18,892	(-)		
4.	44,451	(+)	- CH <sub>2</sub> - (catenă)	Trei semnale de tip "triadă"
5.	44,797	(+)		
6.	51,596	(-)	CH <sub>3</sub> O- (ester)	
7.	52,597	(+)	- C - (catenă)	Trei semnale de tip "triadă"
8.	54,115	(+)		
9.	54,331	(+)		
10.	176,766	(+)	- C = O (ester)	Semnale de tip "pentadă"
11.	176,948	(+)		
12.	176,615	(+)		
13.	176,904	(+)		

\* În spectrul "APT" semnalele CH<sub>3</sub> și CH apar ca negative (-), iar grupele CH<sub>2</sub> și C<sub>cuaternar</sub> apar ca semnale pozitive (+).

\*\* Vezi paragraful 4.3.3.2.3. pentru semnificația termenilor

Spectrul <sup>13</sup>C-RMN al polistirenului confirmă de asemenea structura presupusă - vezi Fig. 4.11 și tabelul 4.18:

**Tabelul 4.18.** Semnale spectrale <sup>13</sup>C-RMN ale polistirenului

Nr.	$\delta_{13C}$ (ppm)*	Sp. "APT" ( $\pm$ )	Atribuire
1.	40,2 - 40,5 (4 semnale)	(-)	- CH- (catenă)
2.	~ 42	(+)	- CH <sub>2</sub> - (catenă)
3.	125,4 - 125,6 (2 semnale)	(-)	CH <sub>AR</sub> (poz. 2,6)
4.	127,2 - 128,4 (8 semnale)	(-)	CH <sub>AR</sub> (poz. 3,4,5)
5.	145,1 - 145,4 (3semnale)	(+)	C <sub>AR</sub> (poz. 1)

\* Semnalele sunt mult prea apropiate pentru ca să fie posibilă identificarea unor sisteme de tip "triadă", "tetradă", "pentadă"; totuși în spectrele lărgite pot fi identificate astfel de sisteme.

Spectrele <sup>13</sup>C-RMN ale copolimerilor metacrilat de metil - stiren prezintă semnalele caracteristice pentru cei doi meri (vezi Fig. 4.21 și tabelul 4.19).

După cum se poate observa din tabelul 4.19, în spectrul copolimerului obținut (proba 15/V) se pot observa semnalele corespunzătoare grupelor specifice atât din metacrilatul de metil cât și din stiren. În comparație cu spectrele homopolimerilor se observă unele deplasări semnificative datorate

**Tabelul 4.19.** Semnale spectrale  $^{13}\text{C}$ -RMN ale copolimerilor MMA - ST

Nr.	$\delta_{13\text{C}}$ (ppm)*	Sp. "APT" ( $\pm$ )	Atribuire
1.	16,0 - 19,0	(+)	$\text{CH}_3$ - C (MMA)
2.	37,5 - 40,0	(-)	- CH - (catenă ST)
3.	43,5 - 46,5	(+)	- $\text{CH}_2$ - (catenă MMA+ST)
4.	50,0 - 52,1	(-)	$\text{CH}_3\text{O}$ - (MMA)
5.	52,8 - 54,5	(+)	- C - (catenă MMA)
6.	125,5 - 126,2	(-)	$\text{CH}_{\text{AR}}$ (poz. 2,6 - ST)
7.	127,5 - 129,8	(-)	$\text{CH}_{\text{AR}}$ (poz. 3,4,5 - ST)
8.	145,0 - 146,8	(+)	$\text{C}_{\text{AR}}$ (poz. 1 - ST)
9.	175,5 - 178,2	(+)	- C=O (MMA)

\* Pentru fiecare domeniu de mai sus apar mai multe semnale; de exemplu pentru domeniul 175,5 - 178,2 apar cel puțin 12 semnale în spectrul lărgit (fig. 4.21.c).

probabil succesiunii specifice ale celor doi monomeri diferiți în copolimer ca și modului de legare (cap -coadă sau cap -cap).

Pentru interpretarea spectrelor s-a încercat o corelare cu deplasările chimice calculate cu ajutorul relațiilor semiempirice [95,97], pentru diverse variante și utilizând programul **ChemWindow** pentru reprezentarea formulelor de structură și configurație. Câteva dintre rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 4.22.

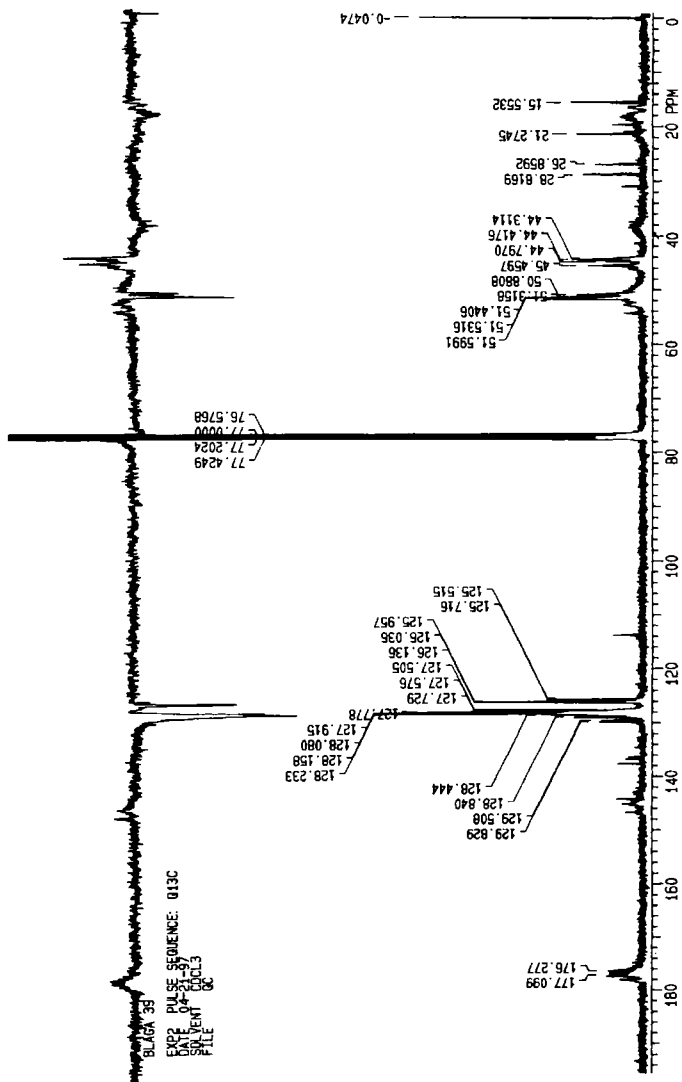


Fig. 4.21.a. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN (inclusiv "APT") al copolimerului MMA-ST (proba 15V); spectrul complet:

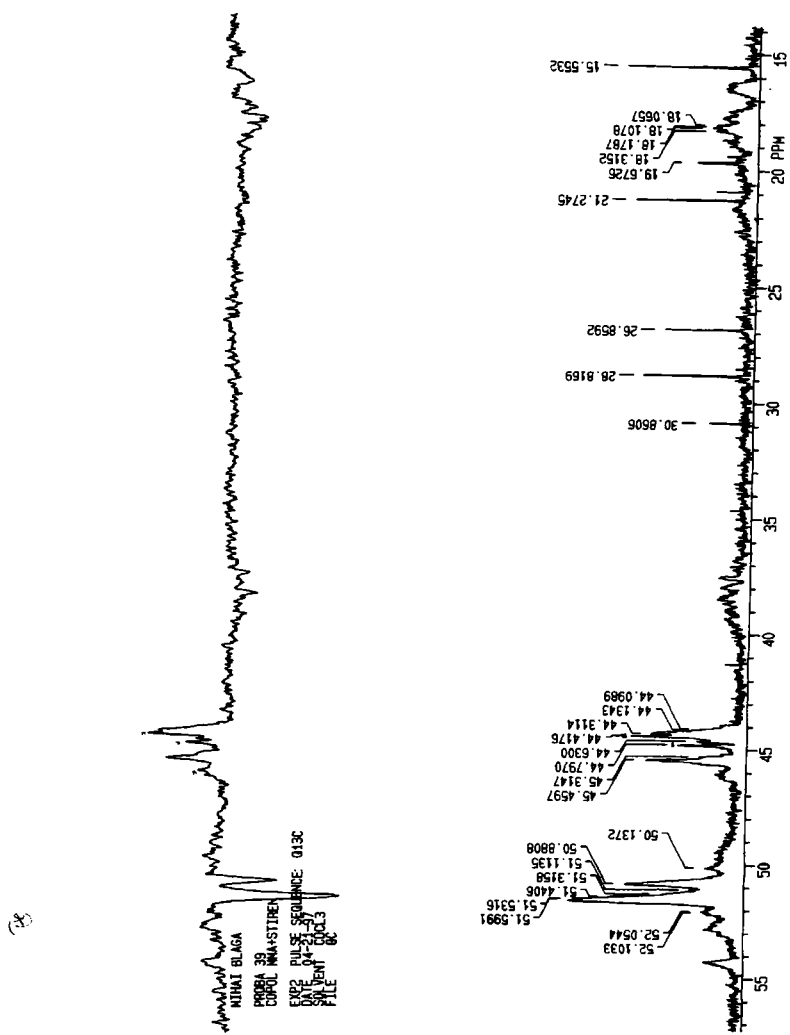


Fig. 4.21.b. Spectrul <sup>13</sup>C-RMN (inclusiv "APT") al copolimerului MMA-ST (proba 15V); domenii 15-55 ppm extins;



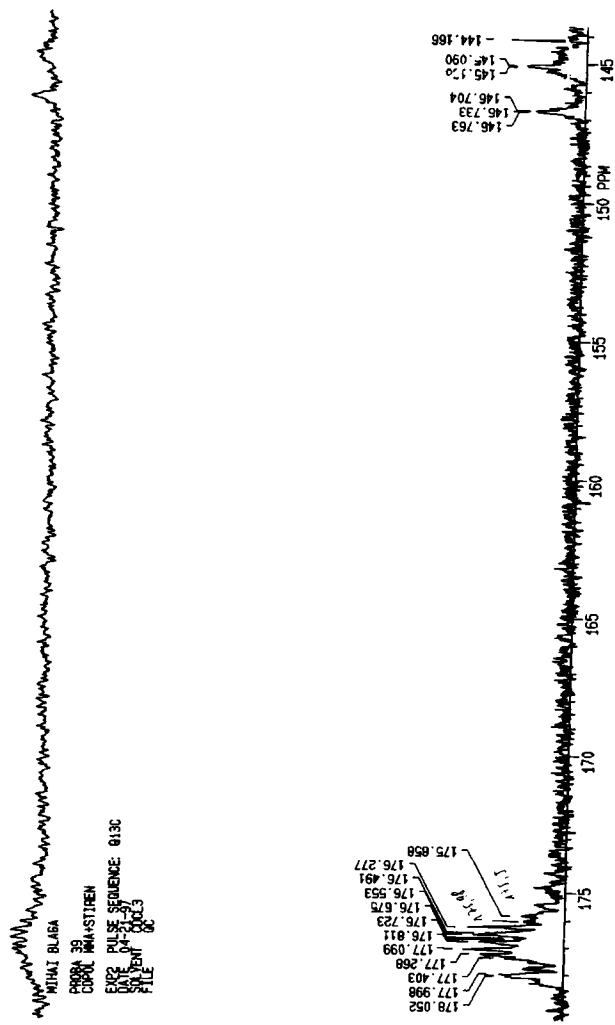
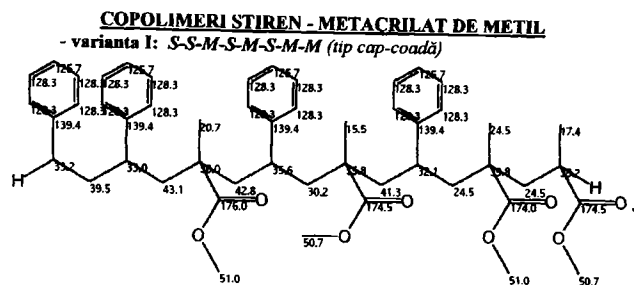
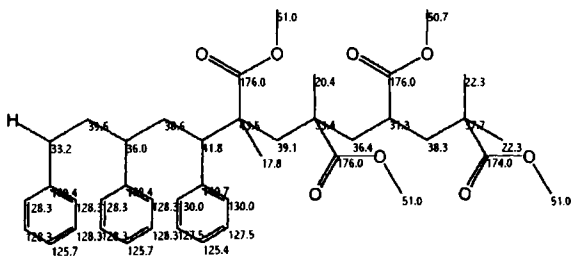


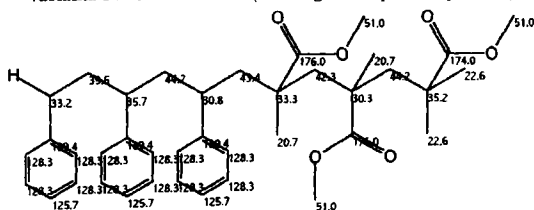
Fig. 4.21.c. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN (inclusiv "APT") al copolimerului MMA-ST (proba 15V); domeniul 140-180 ppm extins.



- varianta III: *S-S-S-M-M-M* (bloc, legături cap-cap, între blocuri, cap-coadă între monomerii de același tip)



varianta IV: *S-S-S-M-M-M* (bloc, legături cap-coadă peste tot)



**Fig. 4.22.** Diverse variante de copolimeri MMA - ST și deplasările chimice  $^{13}\text{C}$  calculate cu programul *ChemWindow*.

#### 4.3.3.2.5. Determinarea cantitativă a raportului molar al monomerilor în copolimerii studiați.

După cum s-a arătat, spectroscopia  $^1\text{H-RMN}$  este utilă și pentru analiza cantitativă a copolimerilor, prin determinarea raportului sau a procentelor molare a monomerilor. Analiza cantitativă a probelor de copolimeri, utilizând integralele semnalului celor 5 protoni aromatici din restul stirenic ( $\delta=7,14 - 7,18$ ) și integrala semnalului grupei  $\text{CH}_3\text{O-}$  din restul metacrilic ( $\delta=2,90$  și  $3,57\text{ppm}$ ), duce la rezultatele cuprinse în tabelul 4.20.

**Tabelul 4.20.** Compoziția copolimerilor sintetizați, determinată prin spectroscopie RMN

Proba	Monom.*	Debit ml/min	Conv.** %	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	[MMA]/[ST]	Obs.
3/V.	ST	38,4	20	11,3	55,0	-	cont.
6/V.	MMA	20,0	80	10,3	24,6	-	cont.
6/I.	MMA/ST	40,0	38	9,1	20,9	0,58/0,42	cont.
6/III.	MMA/ST	40,0	40	10,8	21,8	0,62/0,32	cont.
6/V.	MMA/ST	40,0	65	11,3	22,4	0,60/0,40	cont.
15/I.	MMA/ST	17,0	47	7,1	18,7	0,60/0,40	cont.
15/III.	MMA/ST	17,0	58	10,7	22,0	0,63/0,37	cont.
15/V.	MMA/ST	17,0	78	8,6	21,7	0,60/0,40	cont.
A1.	MMA/ST	-	89	23,8	60,5	0,38/0,62	discont

\* Pentru probele 3/V, 6/V și 15/I,III,V - 16/I,III,V raportul molar inițial al monomerilor a fost de  $[\text{MMA}]/[\text{ST}] = 0,708/0,292$ ; pentru proba A1 raportul molar  $[\text{MMA}]/[\text{ST}]$  a fost de:  $0,5098/0,4902$ ;

\*\* Conversia în copolimer, determinată prin precipitarea copolimerului din soluție.

După cum se observă din tabel, toți copolimerii obținuți în sistem continuu, care au fost analizați, prezintă rapoarte molare relativ apropiate ( $\sim 0,6\text{MMA}/0,4\text{ST}$ ) ale celor doi monomeri și care diferă de raportul inițial ( $\sim 0,7/0,3$ ) prin creșterea cantității de stiren în copolimer. Proba obținută în sistem discontinuu (proba A1), prezintă o diferență și mai mare în favoarea stirenului, în comparație cu raportul molar utilizat inițial.

#### 4.3.3.2.6. Studiul configurației homo- și copolimerilor metacrilat de metil - stiren obținuți prin polymerizare în soluție, în sistem continuu.

Homo- și copolimerii obținuți prin polymerizarea radicalică în soluție, în sistem continuu sunt polimeri atactici, fără o configurație regulată a atomilor de carbon chirali care rezultă în urma reacției de poliadiție radicalică din cei doi monomeri. Pentru homopolimerii care pot rezulta sunt prezentate mai jos două exemple cu configurații statistice ale atomilor de carbon chirali, polimeri denumiți în mod obișnuit ca fiind atactici:

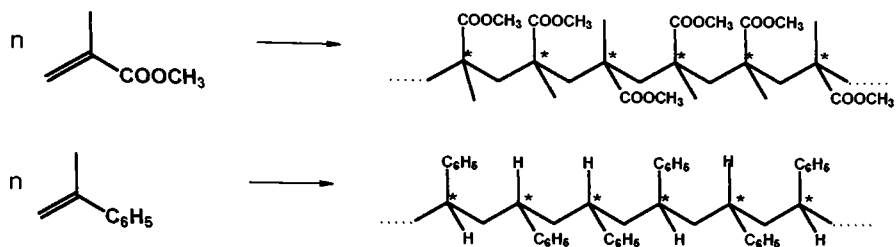


Fig. 4.23. Secvența monomerilor în polistiren și polimetacrilat

În cazul copolimerilor, intervine în plus și secvența monomerilor din catena macromoleculară fiind posibile diverse variante, dintre care câteva sunt prezentate în figura 4.23.

#### 4.3.3.3.2.6.1. Studiul configurației polimetacrilatului de metil obținut prin polimerizare în soluție în sistem continuu.

Spectrele  $^1\text{H-RMN}$  ale polimetacrilatului de metil cu configurații ale atomului de carbon cuaternar din catenă, cunoscute (vezi fig. 4.15), prezintă grupe de semnale specifice pentru un polimer izotactic, sindiotactic și o repartiție statistică pentru polimerul atactic (fig. 4.24).

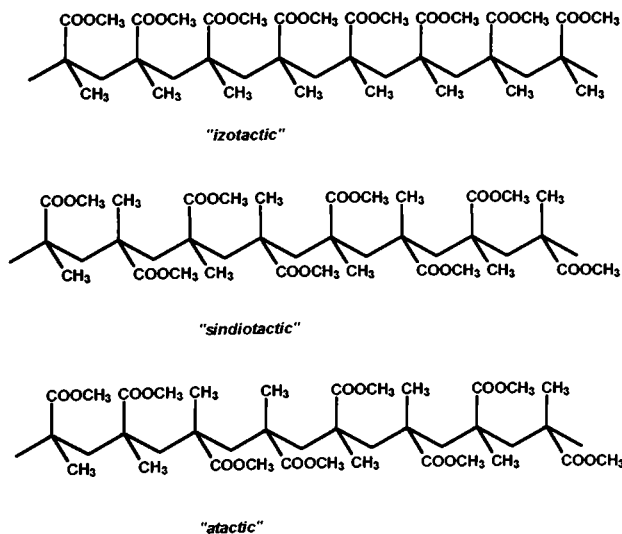
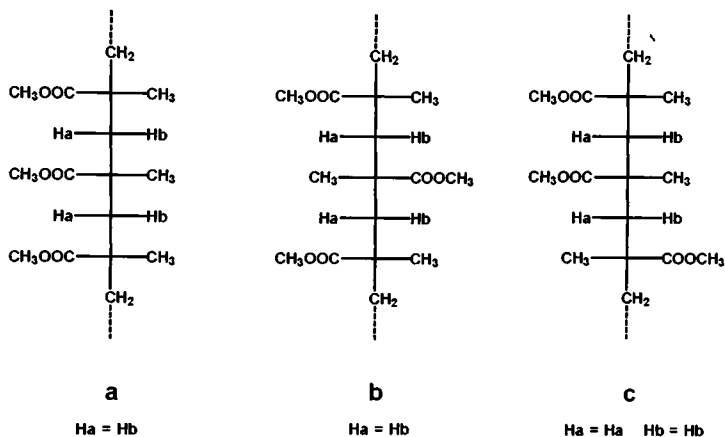


Fig. 4.24. Formule de polimetacrilat de metil "izotactic", "sindiotactic" și "atactic"

Din formulele de configurație prezentate mai sus, se observă că ecranarea nucleelor de  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  este diferită pentru catena izotactică și sindiotactică. În catena atactică apar segmente corespunzătoare ambelor configurații dar și altele noi determinate de repartiția statistică a acestor fragmente și de conexiunile dintre ele. Astfel, în polimerul izotactic, grupele  $\text{CH}_3\text{-C}$  și  $\text{CH}_3\text{OOC-}$  sunt întotdeauna vecine cu aceleași grupe, iar cei doi atomi de hidrogen din grupa  $\text{CH}_2$  din catenă sunt diastereotopici [98], adică fiecare în parte este ecranat diferit, în condițiile în care la atomii de carbon asimetrici vecini substituții au aceeași orientare (fig. 4.24).



**Fig. 4.25.** Formule de proiecție *E. Fischer* pentru fragmente (*triade*) izotactice (a), sindiotactice (b) și atactice (c).

Ca urmare după cum se poate observa din fig. 4.15.a, în spectrul  $^1\text{H}$ -RMN apare câte un semnal ascuțit pentru cele două grupe  $\text{CH}_3$  și o pereche de dublete pentru grupa  $\text{CH}_2$ , cei doi protoni ai acestei grupe fiind neechivalenți chimic și ca urmare apare un cuplaj spin-spin între ei. În cazul polimerului sindiotactic, grupele  $\text{CH}_3$ , au alte vecinătăți în comparație cu polimerul izotactic, și de aceea prezintă în spectrul  $^1\text{H}$ -RMN câte un semnal ascuțit și la alte valori ale deplasărilor chimice (vezi fig. 4.15.b), iar cei doi protoni din grupa  $\text{CH}_2$  nu mai sunt diastereotopici ci echivalenți chimic, și ca urmare, prezintă doar un singur semnal și el ascuțit. În cazul polimerului atactic fragmentele izotactice sau sindiotactice de tipul *diadelor* sau *triadelor* vor genera semnalele specifice, în plus în spectru vor apare și semnale corespunzătoare zonelor de contact dintre acestea (vezi fig. 4.15.c). În ansamblu spectrul polimerului atactic va reflecta distribuția statistică a configurației atomului de carbon cuaternar din fiecare mer, fiind posibil ca din analiza comparativă a numărului de semnale și a intensităților acestora și corelarea lor cu probabilitățile diverselor fragmente de configurații posibile, să se facă o apreciere asupra configurației catenei macromoleculare. În acest sens se utilizează relațiile statisticii de tip Bernoulli, calculate din diverse aranjamente posibile de *triade*, *tetrade*, *pentade*, etc. și intensitățile semnalelor corespunzătoare din spectrul  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN. Astfel din spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polimerului atactic, pentru grupa  $\text{CH}_3\text{-C}$ , apar trei semnale, dintre care două se

suprapun peste cele ale grupei CH<sub>3</sub>-C din polimerii izo- și respectiv sindiotactici (adică pentru configurațiile de tip *triadă* notate cu *mm* și *rr*) și un semnal caracteristic pentru configurațiile de tip *mr/rm* care apar în catena heterotactică. Pentru grupa CH<sub>2</sub> se observă o situație similară numai că diferențele între deplasările chimice ale semnalelor sunt mai mici și identificarea și măsurarea intensităților este mai dificilă.

Cele trei semnale pentru grupa CH<sub>3</sub>-C permit analiza spectrului la nivel de *triade*, din raportul intensităților sau suprafețelor semnalelor și compararea lor cu probabilitățile de apariție a unor astfel de secvențe, fiind posibil calculul valorii probabilității  $P_m$  care reprezintă probabilitatea ca în catena macromoleculară să apară secvențe de tip *diadă* în care configurația atomilor de carbon cuaternari este de tip *m*. Datele din spectrul din fig. 4.15.c nu permit o astfel de analiză, spectrul fiind preluat din literatură [91].

Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al polimetacrilatului de metil obținut prin polimerizare în soluție în sistem continuu (fig. 4.26.a) prezintă aproape aceleași caracteristici ca și cel discutat mai sus. Astfel, pentru protonii grupei CH<sub>3</sub>-C, în spectru apar trei semnale distincte cu integralele respective. Analiza sistemului la nivel de *triade*, utilizând relațiile prezentate mai sus și integralele normate din spectrul experimental este prezentată în tabelul 4.21:

**Tabelul 4.21.** Semnalele grupei CH<sub>3</sub>-C în spectrul <sup>1</sup>H-RMN al polimetacrilatului de metil (proba 6/V)

Nr.	$\delta_H$ ppm	Tip semnal triade	Intensit. normate	Intensități calculate		
				$P_m=0,30$	$P_m=0,25$	$P_m=0,20$
1.	0,843	<i>rr</i>	0,537	0,49	0,56	0,64
2.	1,020	<i>mr/rm</i>	0,363	0,42	0,37	0,32
3.	1,220	<i>mm</i>	0,100	0,09	0,06	0,04

Cele trei semnale pot fi atribuite ținând cont de ecranările specifice ale grupei CH<sub>3</sub>-C conform formulelor de proiecție (fig. 4.25) și de datele din literatură (vezi fig. 4.15 și referința [91]). Comparând intensitățile normate din spectrul experimental cu diversele valori calculate se poate observa că valoarea cea mai apropiată pentru  $P_m$  este cea de aproximativ 0,25. Diferențele mai mari care apar pentru semnalul de la 1,22ppm se datorează erorii relativ mari de integrare, acest semnal fiind parțial suprapus peste semnalele din reziduiul de solvent rămas în polimer. Din spectrul <sup>1</sup>H-RMN nu mai pot fi analizate celelalte semnale, deși se poate observa că și ele prezintă o structură fină.

Spectrul <sup>13</sup>C-RMN (fig. 4.26.b) permite o analiză mai amănunțită. Astfel, în spectrul extins pentru domeniile 40 - 50 ppm și 174 - 179 ppm, domeniile în care apar semnalele grupelor CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, C<sub>caut.</sub> și CO, prezintă în mod clar structuri fine de tip *triadă* (pentru CH<sub>2</sub> și eventual CH<sub>3</sub>O) și *pentadă* (pentru C<sub>caut.</sub> și CO).

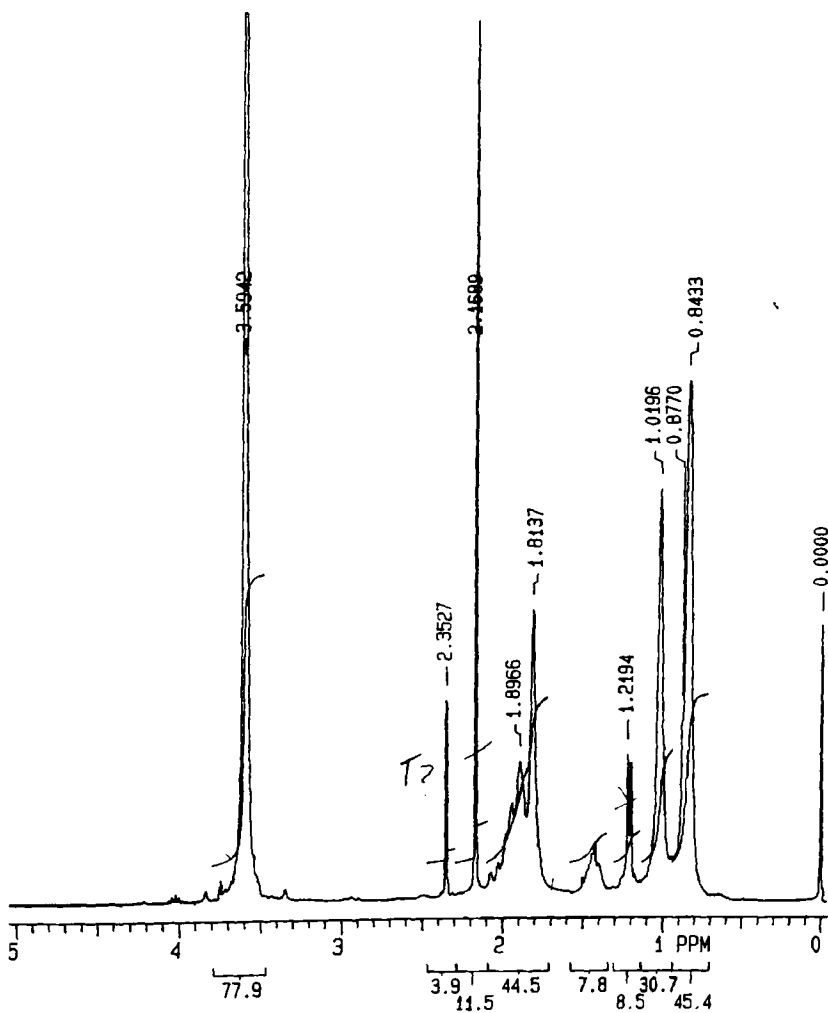


Fig. 4.26.a. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polimetacrilatului de metil (proba A1)

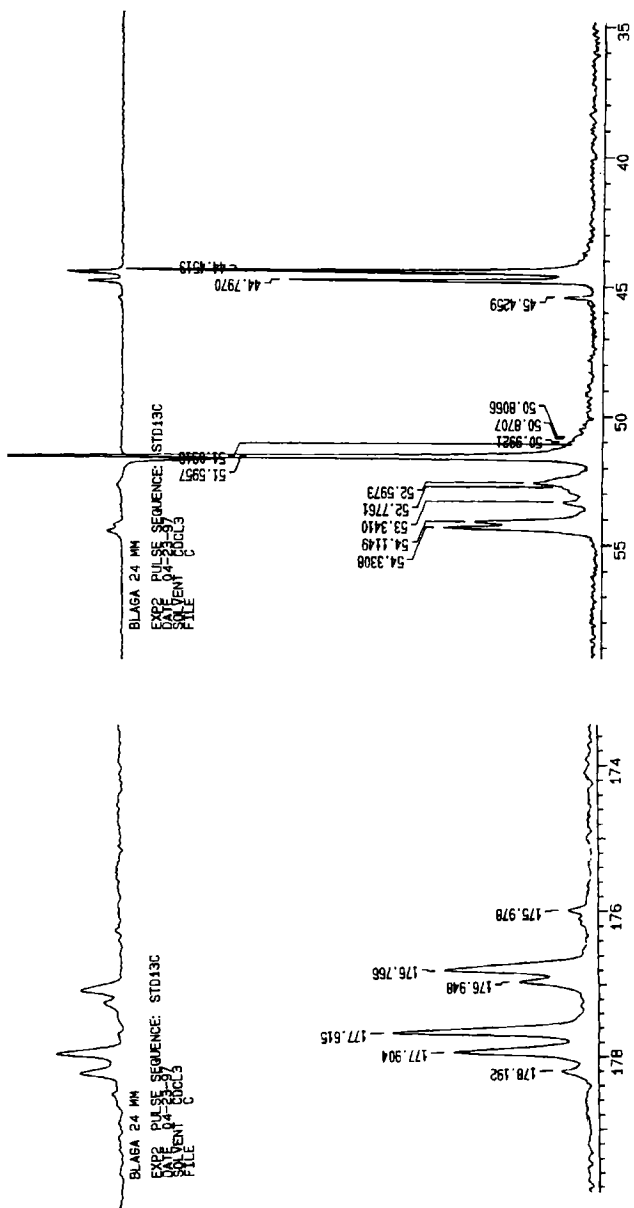


Fig. 4.26.b. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al polimetacrilatului de metil (proba 6/V), extins pentru domeniile 40 -60 ppm și 174 - 179 ppm



Pe de altă parte, datorită caracterului specific al spectrelor  $^{13}\text{C}$ -RMN obținute cu decuplare totală a protonilor, intensitățile și suprafețele semnalelor nu mai sunt proporționale cu numărul de nuclee care au generat aceste semnale, datorită factorului de amplificare diferit, prin efectul nuclear Overhauser, al diferitelor tipuri de nuclee de  $^{13}\text{C}$ . Se poate considera însă că pentru același tip de atom de C (de exemplu dintr-o grupă  $\text{CH}_2$ , sau  $\text{CH}_3$ , sau CO) factorul de amplificare este același. De aceea folosirea suprafețelor semnalelor sau a intensităților normate pentru semnalele care reprezintă aceeași grupă, nu trebuie să introducă erori prea mari în corelarea acestor valori cu cele calculate din relațiile statistice corespunzătoare **triadelor** sau **tetradelor** teoretice.

Analiza spectrului în regiunea semnalului grupelor  $\text{CH}_2$  din regiunea 43 - 47 ppm arată o structură fină de trei semnale specifică pentru **triade**. Deplasările chimice, intensitățile normate, atribuirea semnalelor și valorile calculate ale probabilității  $P_m$  sunt prezentate în tabelul 4.22:

**Tabelul 4.22.** Sistemul de **triade** care apare pentru grupa  $\text{CH}_2$  în spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al polimetacrilatului de metil (proba 6/V)

Nr.	$\delta_c$ ppm	Tip semnal triade	Intensit. normate	Intensități calculate		
				$P_m=0,30$	$P_m=0,25$	$P_m=0,20$
1.	44,451	rr	0,583	0,49	0,56	0,64
2.	44,797	mr/rm	0,382	0,42	0,37	0,32
3.	45,426	mm	0,034	0,09	0,06	0,04

Se observă și în acest caz că cea mai bună concordanță dintre valorile calculate și cele experimentale sunt pentru o probabilitate  $P_m$  egală cu aproximativ 0,25.

Semnalele atomului de carbon cuaternar din catenă, care apar în regiunea 53 - 55 ppm au aspect de **tetradă**, dar sunt mai puțin rezolvate. În schimb, semnalul carbonului cuaternar din grupa CO esterică din regiunea 175 - 179 ppm prezintă o structură fină clară de **tetradă** care poate fi analizată ușor. În tabelul 4.23 sunt prezentate deplasările chimice, intensitățile normate măsurate din spectru, intensitățile calculate pentru câteva valori  $P_m$  și atribuirile presupuse ale semnalelor.

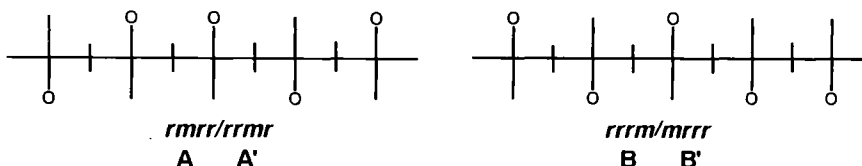
**Tabelul 4.23.** Sistemul de **tetradă** din spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al polimetacrilatului de metil (proba 6/V).

Nr.	$\delta_c$ ppm	Tip semnal triade	Intensit. normate	Intensități calculate		
				$P_m=0,30$	$P_m=0,25$	$P_m=0,35$
1.	175,98	mmm	0,033	0,027	0,016	0,043
2.	176,77	rrm	0,247	0,294	0,281	0,275
3.	176,95	mmr	0,110	0,126	0,094	0,148
4.	177,62	rrr	0,334	0,343	0,422	0,296
5.	177,90	rmr	0,231	0,147	0,141	0,159
6.	178,19	rrm	0,043	0,063	0,047	0,080

După cum se poate observa, valoarea cea mai potrivită pentru  $P_m$  este tot în jur de **0,25**.

Din analiza triadelor pentru semnalele  $CH_3$  (în spectrul  $^1H$ -RMN) și  $CH_2$  (în spectrul  $^{13}C$ -RMN) ca și a tetradelor pentru grupa CO (în spectrul  $^{13}C$ -RMN), rezultă astfel o valoare de aproximativă de **0,25** pentru probabilitatea ca în doi meri succesivi configurația atomului de carbon cuaternar să fie *m*, ceea ce înseamnă că din punct de vedere statistic în catena macromoleculară predomină configurațiile de tip *r* care au o probabilitate de **0,75**.

Pentru a descrie mai amănunțit configurația aproximativă a catenei macromoleculare s-au luat în considerare în continuare secvențe mai lungi, de ordinul **pentadelor** și apoi a două **pentade** succesive ceea ce înseamnă un fragment de catenă cu un număr de 9 monomeri. Dintre cele 10 tipuri de **pentade** prezentate mai sus, îndeplinesc condiția ca  $P_m \sim 0,25$ , cele cu o singură configurație *m* adică: **rrrr** și **mrrr**.



În cazul unei secvențe de două pentade succesive condiția ca  $P_m \sim 0,25$  poate fi realizată în următoarele cazuri:

- combinațiile dintre **pentadele** de mai sus;
- combinațiile dintre **pentada** sindiotactică **rrrr** și cele patru **pentade** care conțin câte două configurații *r* și câte două *m*:

C: **mrrr** D/D': **mmrr/rrmm** E/E': **mrrm/mrrm** F: **mrrm**

Combinațiile posibile și formele acestora sunt prezentate în tabelul 4.24.

**Tabelul 4.24.** Formele secvențelor de două **pentade** succesive care corespund unei valori  $P_m \sim 0,25$

1. Combinații între două <b>pentade</b> de tip A sau B											
Nr	Tip	Forma	Nr	Tip	Forma	Nr	Tip	Forma	Nr	Tip	Forma
1	AA	rrrrrrrr	5	BB	rrrrrrrr	9	AB	rmrrrrrr	13	BA	rrrrrrrr
2	AA'	rmrrrrrr	6	BB'	rrrrmrrr	10	AB'	rmrrmrrr	14	BA'	rrrrrrrr
3	A'A	rrrrrrrr	7	B'B	mrrrrrrr	11	A'B	rrrrrrrr	15	B'A	mrrrrrrr
4	A'A'	rmrrrrrr	8	B'B'	mrrrmrrr	12	A'B'	rrrrmrrr	16	B'A'	mrrrrrrr
2. Combinații între <b>pentada S</b> și <b>pentadele C - F</b>											
17	SC	rrrrrrrr	23	CS	rrrrrrrr						
18	SD	rrrrrrrr	24	DS	mmrrrrrr						
19	SD'	rrrrrrrr	25	D'S	rrmmrrrr						
20	SE	rrrrrrrr	26	ES	mrrmrrrr						
21	SE'	rrrrrrrr	27	E'S	mrrrrrrr						
22	SF	rrrrrrrr	28	FS	mrrmrrrr						

Câteva dintre aceste combinații sunt identice datorită simetriei lor: cele din primul tip în cazul combinațiilor AA și A`A`; BB și B`B`; AB și B`A`; AB` și BA`etc. și cele din combinațiile din al doilea tip: SC și CS; SD` și DS; SD și D`S; SE` și ES; SE și E`S; și SF și FS. Ca urmare numărul total de combinații diferite este de 16. Pentru fiecare dintre acestea pot fi identificate 14 **triade** de tip **mm**; **mr/mr** și **rr** (vezi și fig. 4.27) și 12 **tetrade**.

Prin descompunerea la nivel de **triade** sau **tetrade** și determinarea numărului de secvențe din fiecare tip se pot calcula probabilitățile acestor secvențe. Compararea lor cu spectrele experimentale permite identificarea configurației celei mai probabile a unui segment al catenei macromoleculare. În tabelul 4.25 sunt prezentate tipurile de **triade**, numărul acestora și probabilitatea cu care apar, pentru câteva din combinațiile de două **pentade** prezentate mai sus.

**Tabelul 4.25.** Tipurile de **triade** identificate în câteva dintre combinațiile de două **pentade**.

Nr.	Comb. <i>pent.</i>	Tipuri de <b>triade</b> teoretice						<b>Triade sp. experiment.</b>		
		<i>rr</i>		<i>rm/mr</i>		<i>mm</i>		<i>rr</i>	<i>rm/mr</i>	<i>mm</i>
		Nr.	Prob.	Nr.	Prob.	Nr.	Prob.	Probabilitatea		
1.	A`A	6	0,429	8	0,571	0	0	0,583	0,382	0,034
2.	A`A`	6	0,429	8	0,571	0	0			
3.	BA`	6	0,429	8	0,571	0	0			
4.	BB	8	0,571	6	0,429	0	0			
5.	BB`	8	0,571	4	0,286	2	0,143			
6.	D`S	8	0,571	4	0,286	2	0,143			
7.	CS	8	0,571	4	0,286	2	0,143			
8.	DS	10	0,857	2	0,143	2	0,143			

După cum se observă din tabelul de mai sus, combinațiile care corespund cel mai bine cu valorile determinate experimental sunt cele cu numerele 4, 5, 6 și 7 adică următoarele:

BB: **rrrmrrm**

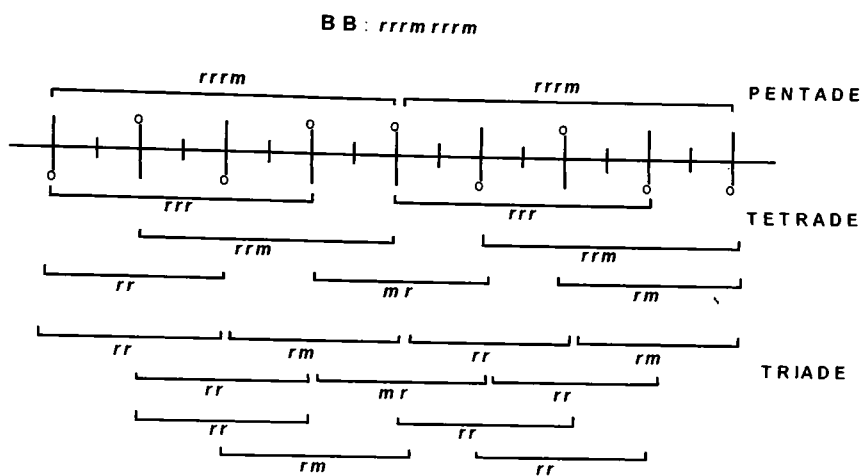
BB`: **rrmmrrr**

CS: **rmmrrrr**

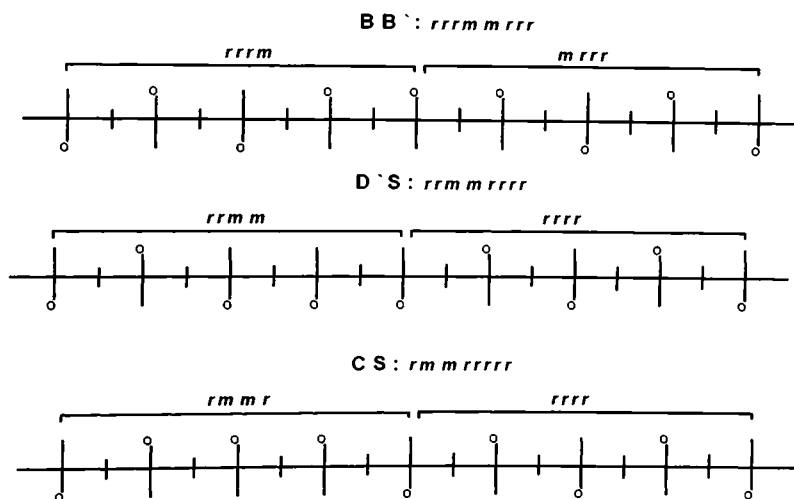
D`S: **rrmmrrr**

Reprezentarea schematică a acestora este prezentată în fig. 4.28. După cum se poate observa aceste secvențe corespund de fapt unei catene macromoleculare cu fragmente relativ compacte de aranjări sindiotactice întrerupte de fragmente mai scurte de fragmente izotactice. Analiza la nivel de **tetrade** corespunde într-o măsură mai mică cu rezultatele experimentale. Astfel, pentru combinația de tip BB` distribuția **tetradelor** este: 0,333 (**rrr**), 0,333 (**rrm/mrr**) și 0,333 (**rmm/mmr**) iar pentru CS: 0,500 (**rrr**), 0,166 (**rrm/mrr**) și 0,333 (**rmm/mmr**).

Ca o concluzie la această analiză a configurației polimetacrilatului de metil obținut prin polimerizare radicalică în sistem continuu se poate afirma că lanțul macromolecular este format în cea mai mare parte din secvențe sindiotactice (aproximativ 75% din total) relativ compacte, cu 2 - 6 unități consecutive de monomer, despărțite de secvențe de câte



**Fig. 4.27.** Schema combinației de două *pentade* cu indicarea tipurilor de *triade*, *tetrade*, *pentade* posibile

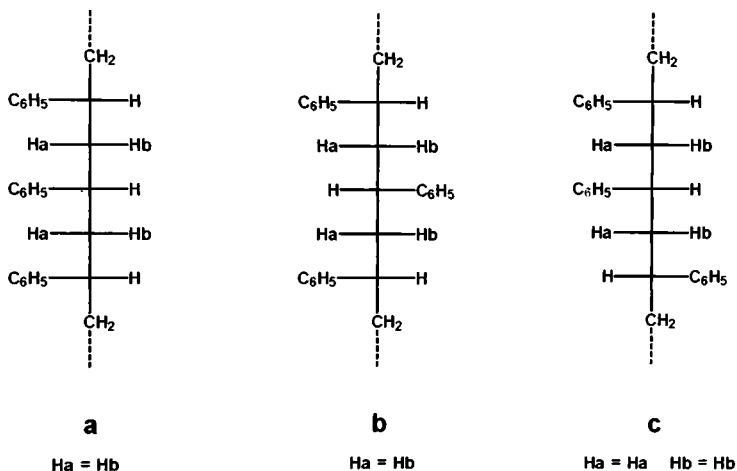


**Fig. 4.28.** Schemele combinațiilor de două *pentade* care corespund cu *triadele* din spectrul experimental.

două unități de monomer aranjați izotactic. Desigur că aceste informații trebuie privite din punct de vedere statistic, secvențele analizate astfel, fiind foarte scurte în comparație cu lungimea medie a catenei. Se poate considera însă cu aproximație, că cea mai mare parte a catenei este alcătuită în acest mod.

#### 4.3.3.2.6.2. Studiul configurației polistirenului obținut prin polimerizare în soluție în sistem continuu.

Analiza spectrelor  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN ale polistirenului (proba nr.6), pentru identificarea unor secvențe de tip *diadă*, *triadă* sau *tetradă* este mult mai dificilă datorită rezoluției mai slabe a spectrelor obținute la 300MHz (pentru rezonanța  $^1\text{H}$ ). Motivul principal al acestei rezoluții mai slabe constă în diferențele mai mici în ecranarea nucleelor de  $^1\text{H}$  și  $^{13}\text{C}$  din diferitele configurații posibile. Acest aspect este de fapt normal dacă ținem cont de faptul că atomul de carbon terțiar din catena macromoleculară a polistirenului este legat de două grupe  $\text{CH}_2$  și de un nucleu aromatic, influențele asupra ecranării nucleelor vecine fiind relativ similare:



**Fig. 4.29.** Formule de proiecție *E. Fischer* pentru fragmente (*triade*) izotactice (a); sindiotactice (b); atactice (c).

Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al polistirenului (proba nr. 6) din fig. 4.20 prezintă semnale largi pentru grupele  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  și protonii  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Cu toate că se observă, mai ales în regiunea protonilor aromatici, o tendință de structură fină, aceasta poate fi atribuită mai degrabă cuplajelor spin-spin decât unor configurații diferite ale atomilor de carbon terțiar din catena macromoleculară.

În spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN (fig. 4.11) se poate observa o rezoluție mai bună, semnalele grupei  $\text{CH}$  ( $\delta \sim 40,5$ ) și cele ale atomului de C cuaternar din poziția 1 a nucleului aromatic ( $\delta \sim 145$ ) având în mod evident o structură fină specifică. Spectrul extins (fig. 18) pentru regiunea nucleelor  $^{13}\text{C}$  din grupa  $\text{CH}_2$  ( $\delta = 40 - 41$ ),  $\text{CH}$  ( $\delta = 41 - 47$ ) și  $\text{CH}_{\text{AR}}$  din poziția 1 ( $\delta = 144 - 147$ ) prezintă mai multe semnale cu intensități apropiate care sunt însă prea apropiate pentru a fi determinate corect. Pentru semnalele carbonului aromatic din poziția 1, pot fi identificate destul de bine 6 semnale, corespunzătoare unei secvențe de tip *tetradă*, dar determinarea intensităților lor este dificilă.

Considerând că liniile din structura fină a diverselor semnale de rezonanță a  $^{13}\text{C}$  au intensități aproape egale (ceea ce apare aproximativ din spectrele experimentale) se poate presupune cu aproximație că probabilitatea  $P_m$  are o valoare de apropiată de **0,5** ceea ce înseamnă, pentru secvențe de tipul **pentadelor** variantele următoare (vezi schemele de la pag. 72)

*rmmr*                      *mmrr/rmmm*                      *rmm/rmrmr*                      *mrrm*

Toate aceste secvențe sunt caracteristice unei aranjări întâmplătoare a monomerilor în catena macromoleculară, tipică pentru catene atactice.

În concluzie analiza spectrelor  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN ale polistirenului arată că în catena macromoleculară apar secvențe scurte (2 - 3 unități) de monomer cu configurație izotactică sau sindiotactică, în ansamblu catena fiind de fapt atactică.

#### **4.3.3.3.2.6.3. Studiul structurii și configurației copolimerilor metacrilat de metil - stiren obținuți prin polimerizare radicalică în soluție, în sistem continuu.**

Spectrele  $^1\text{H}$ - și  $^{13}\text{C}$ -RMN ale copolimerilor prezentați în tabelul 4.20 sunt aproape identice. În spectrele  $^1\text{H}$ -RMN diferențele care apar se referă la integralele semnalelor specifice grupelor din cei doi monomeri, din care au fost calculate și compozițiile aproximative ale copolimerilor, prezentate mai sus. Spectrele  $^{13}\text{C}$ -RMN sunt și ele destul de asemănătoare, diferențe mai fine apar doar în numărul și intensitățile semnalelor din regiunile 40 - 45 ppm (corespunzătoare grupelor  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$ ) și 175 - 179 ppm (corespunzătoare grupelor CO esterice din metacrilatul de metil).

În cazul copolimerilor, analiza spectrelor RMN pentru determinarea configurației, devine uneori o problemă extrem de complicată. După cum s-a arătat, în unele cazuri analiza permite determinarea structurii unor secvențe scurte din copolimer și aprecierea statistică a alcătuirii catenei macromoleculare. Cazul prezentat în fig. 9 al unui copolimer metacrilat de metil - acid metacrilic este aproape ideal. În mod obișnuit însă, structura fină a spectrelor, atât  $^1\text{H}$ - cât și  $^{13}\text{C}$ -RMN, devine atât de complicată încât o analiză completă a structurii cât și a configurației devine aproape imposibilă.

Cazul cel mai simplu este cel al unor copolimeri formați din blocuri cu constituție uniformă de tipul:

- **AAAAAAAA - BBBBBBBB** -

**A** și **B** fiind unitățile de monomer, diferite ca structură. Într-un asemenea caz spectrul RMN constă într-o simplă suprapunere a spectrelor individuale ale homopolimerilor respectivi. Semnalele datorate unităților de monomer care sunt în regiunea de contact dintre blocurile de homopolimer (zonele cu legături **A - B**) vor avea intensități mici și sunt practic neglijabile.

În cazul în care monomerii **A** și **B** formează un copolimer statistic oarecare:

- **AABBABBAABAB** -

de exemplu, spectrele RMN devin foarte complicate ca urmare a efectelor denumite "compozite" [91]. Astfel de exemplu unitatea centrală **A** din *hetero-triadele* prezentate în tabelul 4.26, **AAA**, **BAA** și **BAB** are semnale diferite din cauza grupelor vecine care sunt diferite. Dacă luăm în considerare și faptul că aceste trei *hetero-triade* pot avea și configurații diferite - izotactice, sindiotactice și atactice - atunci numărul *triadelor* diferite este de 20, fiecare prezentând un semnal de rezonanță diferit. Ca urmare spectrele RMN devin foarte complexe și o analiză completă devine foarte dificilă mai ales atunci când rezoluția este mai slabă.

În continuare vor fi prezentate rezultatele obținute în cazul copolimerului metacrilat de metil - stiren obținut prin polimerizare în soluție în sistem continuu proba 15/III. În spectrul <sup>1</sup>H-RMN din fig. 4.14 pot fi observate semnalele grupelor CH<sub>3</sub>-C și CH<sub>3</sub>-O din metacrilatul de metil cu o structură fină evidentă dar mult mai complexă decât cea din homopolimer. Remarcabil este semnalul de la δ = 2,92 ppm atribuit grupei CH<sub>3</sub>-O din restul esteric care nu apare în homopolimer și care provine probabil din grupele esterice legate de atomii de C<sub>cuat.</sub> din lanțul macromolecular care sunt alături de atomii de C terțiari proveniți din stiren. Semnalul de la δ ~ 3,5 ppm corespunde de asemenea grupei CH<sub>3</sub>-O eterice și prezintă o structură fină evidentă. În homopolimer aceeași grupă apare la δ ~ 3,6 ppm și este mult mai ascuțită. Raportul integralelor dintre semnalele de la δ ~ 3,5 și cel de la 2,92 ppm este de 3,14 : 1,35 = 2,32 și reprezintă raportul dintre grupele CH<sub>3</sub>OOC-ecranate diferit în catena macromoleculară. Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al copolimerului mai prezintă și semnalele specifice nucleului aromatic al stirenului la δ ~ 6,9 și 7,2 ppm, ca și semnalele grupelor CH<sub>2</sub> comune din lanțul macromolecular care apar între 1,5 - 2,1 ppm și care sunt și ele mai complexe decât în fiecare dintre homopolimeri.

Spectrul <sup>13</sup>C-RMN (fig. 4.21.a, 4.21.b și 4.21.c) este și el mai complex decât spectrele homopolimerilor dar și decât o simplă sumă a acestora. Astfel, luând în considerare numai semnalele cu rezoluția cea mai bună, adică cele ale atomilor <sup>13</sup>C din grupele CH<sub>2</sub> (din catenă) la δ ~ 44 - 46 ppm și CO din grupa esterică la δ ~ 175 - 179 ppm, semnal provenit numai din metacrilatul de metil, se observă că numărul liniilor din spectru este mult mai mare decât din spectrele homopolimerilor. În tabelul 4.26 sunt prezentate comparativ deplasările chimice și intensitățile normale ale semnalelor grupei CO, semnale care provin numai din metacrilat.

După cum se poate observa din datele din tabelul 4.26, cele 6 semnale corespunzătoare *tetradelor* din homopolimer nu se suprapun exact peste cele aproximativ 16 semnale din spectrul copolimerului. Aceasta dovedește faptul că în copolimer **nu există blocuri compacte formate din cei doi monomeri individuali, copolimerul având o structură statistică cu alternanța întâmplătoare a celor doi monomeri.**

Pe de altă parte, din analiza cantitativă a constituției copolimerului (vezi tabelul 4.20) rezultă pentru proba 15/V un raport molar de 0,6 MMA/0,4 St., adică la o secvență de 5 meri, 3 vor fi de metacrilat și 2 de stiren. Combinațiile posibile de tipul *hetero-pentadelor* pot fi formulate astfel:

1. AAABB; 2. BAAAB; 3. BAABA; 4. BABAA; 5. ABABA; 6. ABBA

unde **A** reprezintă metacrilatul de metil și **B** reprezintă stirenul.

Pentru a identifica o secvență de două *pentade* s-a încercat corelarea acestor rezultate cu cele obținute din analiza spectrului <sup>1</sup>H-RMN și anume cu raportul dintre

**Tabelul 4.26.** Deplasările chimice și intensitățile semnalelor  $^{13}\text{C}$  din spectrul copolimerului MMA-ST comparativ cu cele din homopolimerul poliMMA.

Nr.	Copolimer proba nr. 39		Homopolimer MMA proba nr.24	
	$\delta_c$ , ppm	Int. norm.	$\delta_c$ , ppm	Int. norm.
1.	~175,5	0,0337		
2.	175,858	0,0443		
3.	~175,98	0,0422	175,98	0,033
4.	176,277	0,0970		
5.	176,491	0,0793		
6.	176,553	0,0848		
7.	176,675	0,0485		
8.	176,723	0,0485	176,77	0,247
9.	176,811	0,0848	176,95	0,110
10.	177,099	0,1000		
11.	177,268	0,0822		
12.	177,403	0,0590	176,62	0,334
13.	~177,85	0,0401	177,90	0,231
14.	177,998	0,0633		
15.	178,052	0,0586		
16.	~178,25	0,0337	178,19	0,043

integralele celor două semnale ale grupei  $\text{CH}_3\text{OOC}$ . Astfel semnalul de la câmpuri mai joase  $\delta \sim 2,9$  ppm reprezintă probabil grupele  $\text{CH}_3\text{OOC}$  din moleculele de metacrilat situate între două molecule de stiren, iar semnalul de la  $\delta \sim 3,5$  reprezintă grupele  $\text{CH}_3\text{OOC}$  vecine cu numai o moleculă sau cu nici o moleculă de stiren. Cum raportul dintre semnalul de la  $\delta \sim 3,5$  și cel de la 2,92 ppm este de aproximativ 2 : 1 se pot lua în considerare următoarele secvențe de două **pentade** ca fiind cele mai probabile:

1. **BAABABAABA**
2. **ABABAABABA**

unde **A** reprezintă moleculele de metacrilat care dau semnalul de la  $\delta \sim 2,92$  și **A** reprezintă moleculele care dau semnalul de la  $\delta \sim 3,5$  ppm.

Cele două variante de mai sus reprezintă de fapt secvențe de catene de copolimer cu o repartiție statistică a monomerilor în catenă.

În ceea ce privește configurația catenei, analiza spectrelor  $^{13}\text{C}$ -RMN atât în regiunea semnalelor grupei CO cât și în cea a grupelor  $\text{CH}_2$  devine extrem de dificilă pe de o parte din cauza numărului foarte mare de posibilități și pe de altă parte și din cauza rezoluției spectrelor.



#### 4. 4. Rezultate și interpretări

A fost efectuat un număr de 17 de sinteze de homo și copolimerizare în sistem continuu și 2 sinteze de copolimerizare în sistem discontinuu pentru compararea rezultatelor. S-au prelevat câte trei probe de polimer / copolimer din coloana de reacție după tronsonul I, tronsonul II și tronsonul V. Modul de operare și instalația experimentală au fost prezentate în subcapitolul 4.3.1.

S-au urmărit următorii factori :

A. *Debitul*: Masei organice în reactor.

B. *Tipul inițiatorului*: S-au utilizat două tipuri de inițiator : peroxidul de benzoil (PBO) și peroxidul de dilauroil (LP) având caracteristicile prezentate în paragraful 4.2.2.

C. *Raportul monomerilor* : În cadrul sintezelor de copolimerizare s-au folosit rapoarte masice metilmetacrilat / stiren de 1/1 și de 7 / 3.

D. *Temperatura de reacție în reactor*.

Sintezele de polimerizare s-au realizat în domeniile de temperatură de 95 - 100°C și 100 - 110°C.

Sintezele de homo și copolimerizare au fost conduse menținând la valori constante următorii parametri :

- concentrația inițiatorului : 2 % față de monomeri;
- raportul masic monomeri / solvent : 1/1;
- temperatura masei organice în vasul de preamestecare: 40°C;
- tipul solventului : toluen redistilat.

Strategia experimentală adoptată a urmărit în principal evidențierea intervalelor optime de variație ale principalilor parametri de proces astfel încât caracteristicile polimerilor și copolimerilor sintetizați în regim continuu să fie cât mai apropiate de cele ale omologilor obținuți în fază discontinuă. Cu alte cuvinte, s-a dorit realizarea unui studiu comparativ care să permită caracterizarea gradului în care copolimerizarea în soluție a monomerilor vinilici, folosind un reactor tubular prevăzut cu elemente de agitare statică tip Sulzer, poate conduce la obținerea de materiale relativ similare celor sintetizate prin procedeele clasice, discontinue.

În vederea caracterizării reacției de polimerizare radicalică într-un reactor tubular de acest tip, s-au studiat doi parametri fundamentali :

- (i) conversia monomerilor;
- (ii) distribuția masei moleculare a polimerilor sintetizați.

Planul de experimentare cuprinde :

- (1) Studiul influenței *debitului* și a *lungimii* reactorului asupra *conversiei monomerilor* și a *maselor moleculare* a parametrilor obținuți.
- (2) Studiul influenței *debitului* și a *lungimii* reactorului asupra *distribuției* de mase moleculare a polimerilor sintetizați.
- (3) Studiul influenței *tipului de inițiator* și a *lungimii* reactorului asupra *conversiei* monomerilor.
- (4) Studiul influenței *tipului de inițiator* și a *lungimii* reactorului asupra *distribuției* de mase moleculare a polimerilor.

Datele experimentale obținute - prezentate în tabelul 4.27 - au stat la baza modelării matematice a proceselor de homo și copolimerizare în vederea calculării unor intervale optime de variație a parametrilor de proces.

#### **4.4.1. Homopolimerizarea stirenului și a metilmetacrilatului.**

##### **4.4.1.1. Influența debitului și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor.**

Datele cuprinse în tabelul 4.27 respectiv probele 1 până la 4 indică o variație normală a *conversiei stirenului* (ST) în funcție de *lungimea* reactorului și de *debitul* masei organice introduse în reactor. Cu cât *debitul crește* de la 12 ml / min spre 40 ml / min, cu atât *conversia monomerului scade*, evident datorită reducerii timpului mediu de staționare a ST în reactor. În același timp, se remarcă *creșterea conversiei* o dată cu *creșterea lungimii reactorului*.

În cazul *conversiei metilmetacrilatului* (MMA) pot fi constatate aceleași tendințe (probele 5 până la 8).

Diferența rezultatelor proceselor de homopolimerizare a ST și MMA, constă în valorile diferite ale conversiei finale. Astfel, în cazul stirenului, probele 1 - 4, nu se depășesc valori ale conversiei de 40 %, iar în cazul metilmetacrilatului, probele 5 - 8, se ajunge până la conversii finale de 70 - 85 %, la debitul de 12 ml / min. Explicația rezidă în valorile substanțial diferite ale constantelor cinetice de homopolimerizare a celor doi monomeri, la temperatura de 95 - 100°C.

##### **4.4.1.2. Influența debitului și a lungimii reactorului asupra distribuției maselor moleculare.**

Se remarcă atât în cazul homopolimerizării ST, probele 1 și 2, cât și a MMA, probele 5 și 7, că mărirea *debitului* monomerului introdus în reactor are

**Tabelul 4.27.** Rezultatele studiului de homo și copolimerizare în fază continuă

Nr. probei	Monomeri	Debit ml/min	Inițiator 2 %	Temperatura °C	Vâscozitate mPa/25°C	Conversie (%)	MONOMER REZIDUAL %	Mn	Mw	D
A1	ST - MMA		PBO	95-100	3530	98	2	23800	60500	2,54
A2	ST - MMA		PBO	100-105	3920	99	1	22700	56750	2,5
1/I	ST	12	PBO	95-100	3,5	17	83	11200	31300	2,8
1/III	ST	12	PBO	95-100	4,7	25	75	10500	30400	2,9
1/IV	ST	12	PBO	95-100	11,5	32	68	10300	32000	3,1
2/I	ST	20	PBO	95-100	3,41	14	86	11500	31000	2,7
2/III	ST	20	PBO	95-100	3,7	18	82	11000	31000	2,8
2/IV	ST	20	PBO	95-100	4,8	25	75	10800	31300	2,9
3/I	ST	38,4	PBO	95-100	2,5	11	89			
3/III	ST	38,4	PBO	95-100	3,3	13	87			
3/IV	ST	38,4	PBO	95-100	3,6	20	80			
4/I	ST	40	LP	95-100	1,3	8	82			
4/III	ST	40	LP	95-100	1,5	12	78			
4/IV	ST	40	LP	95-100	2	18	78			
5/I	MMA	12	PBO	95-100	35	60	40	10000	29000	2,9
5/III	MMA	12	PBO	95-100	230	75	25	9500	24200	2,55
5/IV	MMA	12	PBO	95-100	401	84	16	9300	24300	2,62
6/I	MMA	20	PBO	95-100	33,8	58	42			

Nr. probei	Monomeri	Debit ml/min	Inițiator 2 %	Temperatura °C	Vâscozitate mPa/25°C	Conversie (%)	MONOMER REZIDUAL %	Mn	Mw	D
6/III	MMA	20	PBO	95-100	201,2	71	29			
6/IV	MMA	20	PBO	95-100	360,5	80	20			
7/I	MMA	40	PBO	95-100	4,5	26	74	13500	28300	2,1
7/III	MMA	40	PBO	95-100	13,3	39	61	12800	28800	2,25
7/IV	MMA	40	PBO	95-100	15,7	44	56	12100	26800	2,22
8/I	MMA	40	LP	95-100	16,6	46	54	15200	25800	1,7
8/III	MMA	40	LP	95-100	16,8	48	52	14900	28800	1,93
8/IV	MMA	40	LP	95-100	18,5	50	50	13500	28300	2,1
9/I	ST - MMA	12	PBO	95-100	5,1	28	72	9500	24700	2,6
9/III	ST - MMA	12	PBO	95-100	7	35	65	9200	24300	2,65
9/IV	ST - MMA	12	PBO	95-100	14	40	60	8700	24400	2,8
10/I	ST - MMA	19,2	PBO	95-100	4,6	25	75	10200	26500	2,6
10/III	ST - MMA	19,2	PBO	95-100	4,7	31	69	9500	26100	2,75
10/IV	ST - MMA	19,2	PBO	95-100	6,9	36	64	9400	26300	2,8
11/I	ST - MMA	38,4	PBO	95-100	10,6	31	69			
11/III	ST - MMA	38,4	PBO	95-100	11,5	32	68			
11/IV	ST - MMA	38,4	PBO	95-100	12,4	33	67			
12/I	ST - MMA	40	LP	95-100	2,4	17	83	11300	23700	2,1
12/III	ST - MMA	40	LP	95-100	5,5	23	77	10500	23700	2,25
12/IV	ST - MMA	40	LP	95-100	6,2	24	76	9800	25700	2,62
13/I	ST - MMA	19,2	PBO	100-105	4,4	30	70			
13/III	ST - MMA	19,2	PBO	100-105	8,9	31	69			

Nr. probei	Monomeri	Debit ml/min	Inițiator 2 %	Temperatura °C	Vâscozitate mPa/25°C	Conversie (%)	MONOMER REZIDUAL %	Mn	Mw	D
13/V	ST - MMA	19,2	PBO	100-105	8,9	33	67			
14/I *	ST - MMA	38,4	PBO	100-105	11,9	21	79			
14/III *	ST - MMA	38,4	PBO	100-105	3,3	24	76			
14/IV *	ST - MMA	38,4	PBO	100-105	3,4	36	64			
15/I *	ST - MMA	17	PBO	100-105	15,7	47	53	10700	22000	2,06
15/III *	ST - MMA	17	PBO	100-105	18,5	58	42	8600	21700	2,52
15/V *	ST - MMA	17	PBO	100-105	24,5	78	22	7200	18700	2,6
16/I *	ST - MMA	40	PBO	100-105	11,9	38	62	11300	22400	1,98
16/III *	ST - MMA	40	PBO	100-105	14,7	41	59	10800	21800	2,02
16/V *	ST - MMA	40	PBO	100-105	19,4	65	35	9100	20900	2,3
17/I *	ST-MMA	12	PBO	95-100	7	32	68	9200	23000	2,5
17/III *	ST-MMA	12	PBO	95-100	10	40	60	8900	23140	2,6
17/V *	ST-MMA	12	PBO	95-100	17	48	52	8500	22950	2,7

Copolimerizările notate cu "\*" au fost efectuate la un raport masic MMA / ST = 7/3, restul probelor fiind sintetizate la un raport masic MMA / ST = 1/1.

o influență minoră asupra *maselor moleculare medii numerice și gravimetrice*. Creșterea *lungimii reactorului* determină o tendință de scădere a acestor valori. O observație importantă este faptul că scăderea *debitului* și creșterea *lungimii reactorului* determină mărirea semnificativă a *indiciilor de polidispersie* a polimerilor sintetizați, ajungându-se în cazul polistirenului la valori de 3, proba 1/V, iar pentru metilmetacrilat la 2,9, proba 5/I.

Este de remarcat faptul că în ambele procese de homopolimerizare au rezultat polimeri cu mase moleculare medii numerice și gravimetrice relativ coborâte datorită folosirii unei concentrații mai ridicate de inițiatori (1,5 %).

#### **4.4.1.3. Influența tipului de inițiator și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor.**

Din datele experimentale cuprinse în tabelul 4.27 se poate constata faptul că pe intervalul de temperatură 95 - 100 °C, *tipul de inițiator* influențează puțin *conversia monomerilor*. Se poate constata o creștere a *conversiei ST*, probele 1 - 3 și a *MMA*, în cazul folosirii peroxidului de benzoil (PBO), probele 5 - 7, datorită caracteristicilor cinetice de descompunere diferite ale celor doi inițiatori. În ambele cazuri *lungimea reactorului* duce la creșterea conversiei.

#### **4.4.1.4. Influența tipului de inițiator și a lungimii reactorului asupra distribuției maselor moleculare ale polimerilor.**

Din datele experimentale prezentate pentru probele 7 și 8 în cazul *MMA*, se poate constata că în cazul folosirii *peroxidului de dilauril (LP)* valorile *distribuției maselor moleculare* scad spre deosebire de cel al utilizării *peroxidului de benzoil*, unde valorile sunt ceva mai ridicate.

*Lungimea reactorului* are o influență minoră asupra valorilor *distribuției maselor moleculare* în cazul folosirii celor două tipuri de inițiator.

#### **4.4.2. Copolimerizarea stirenului cu metilmetacrilatul.**

##### **4.4.2.1. Influența debitului și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor.**

Probele 9 până la 11 arată că o dată cu creșterea *debitului* amestecului de monomer scade *gradul de conversie* datorită reducerii  *timpului mediu de staționare* a masei organice în reactor. Totodată se constată o creștere a

*conversiei monomerilor* cu creșterea *lungimii reactorului*, datorită creșterii timpului mediu de staționare.

#### **4.4.2.2. Influența debitului și a lungimii reactorului asupra distribuției maselor moleculare.**

Din datele prezentate de probele 9 și 10 rezultă că mărirea *debitului* masei organice în reactor, deci micșorarea *timpului mediu de staționare*, determină în mică măsură o influență asupra *masei moleculare medii numerice și gravimetrice*, respectiv asupra *distribuției maselor moleculare*.

Se remarcă faptul că *masa moleculară medie gravimetrică* este într-o oarecare măsură influențată, scăzând o dată cu creșterea *debitului*, fapt ce duce la scăderea valorii *indicalui de polidispersie*.

*Lungimea reactorului* influențează de asemenea în mică măsură *distribuția maselor moleculare*. Ca remarcă se poate aprecia că valorile de la probele 9 și 10, pentru masele moleculare medii și dispersie, se încadrează în limite normale pentru copolimerii vinilici folosiți în industria peliculogenelor.

#### **4.4.2.3. Influența tipului de inițiator și a lungimii reactorului asupra conversiei monomerilor.**

Din datele experimentale prezentate de probele 11 și 12, se constată că s-au obținut valori *superioare ale conversiei* utilizând ca inițiator *peroxidul de benzoil (PBO)*. În ceea ce privește *conversia*, influența *tipului de inițiator* este mică.

#### **4.4.2.4. Influența tipului de inițiator asupra distribuției maselor moleculare ale copolimerilor.**

Din datele comparative ale probelor 12 față de 16, se constată că *distribuția masele moleculare* ale copolimerilor obținuți în prezența peroxidului de dilauril (LP) și a peroxidului de benzoil (PBO) nu prezintă diferențieri, rezultatele obținute fiind apropiate.

#### **4.4.2.5. Influența temperaturii asupra conversiei și a distribuției maselor moleculare ale copolimerilor.**

Din analiza comparativă a celor 14 probe realizate la un gradient de temperatură de 95 - 100 °C și a celor 5 probe sintetizate la 100 - 105 °C rezultă că procesele de copolimerizare în prezență de *peroxid de benzoil* și la

*temperaturi mai scăzute, duc la copolimeri cu mase moleculare medii mai ridicate, indicele de polidispersie fiind influențat în mică măsură.*

#### **4.5. Interpretări**

Comparând caracteristicile copolimerilor stiren/metilmetacrilici realizați în proces discontinuu cu cei sintetizați în reactorul tubular prevăzut cu elemente de agitare statică, cu aceeași compoziție de pornire, se constată că se pot obține în procedeul continuu polimeri cu caracteristici apropiate de cei obținuți prin procedeul discontinuu, având mase moleculare mai reduse, dar cu distribuții de mase echivalente. Comparând *polimerul A2* cu *probele 9/V și 15/V*, constatăm valori apropiate ale *distribuției maselor moleculare*. Datele obținute demonstrează posibilitatea folosirii reactoarelor tubulare prevăzute cu elemente de agitare statică în sinteza polimerilor pentru acoperiri organice.

În vederea determinării valorilor optime ale parametrilor de proces, datele obținute au constituit baza modelării matematice a proceselor de polimerizare și copolimerizare conduse în sistem continuu.



## 4.6. Modelul matematic al reactorului

Reactorul experimental de polimerizare este un tub cilindric prevăzut cu dispozitive de amestecare statică de tip Sulzer. Polimerizarea are loc în soluție pentru un raport masic de alimentare solvent : monomer 1:1. Variația de temperatură în reactor nu depășește 5 grade Celsius. Pentru polimerizări în soluție la o diluție de 1:1 și variații mici ale temperaturii, densitatea fluidului care curge prin reactor se poate considera practic constantă. De asemenea, variația vâscozității în reactor se poate considera nesemnificativă datorită raportului de diluție folosit și a conversiilor moderate. Pentru reactoare cu elemente de amestecare statică străbătute de fluide cu o vâscozitate mică sau cel mult medie, modelul de curgere care poate fi utilizat este modelul curgerii cu deplasare ideală. În aceste condiții, se poate considera valabil pentru reactorul experimental de polimerizare modelul D-ideal izoterm.

În regim staționar, ecuațiile de bilanț de masă ale modelului D-ideal, scrise pentru specia moleculară  $j$ , sunt [99]:

$$\frac{dD_{M,j}}{dz} = S v_{R,j} \quad (4.5)$$

unde  $D_M$  este debitul molar  
 $z$  - coordonata axială  
 $S$  - suprafața transversală a reactorului  
 $v_{R,j}$  - viteza de reacție raportată la specia  $j$ .

O descriere completă a unui proces de polimerizare implică calculul conversiei monomerului și a distribuției maselor moleculare. Prezentarea acestor ecuații se face separat, pentru fiecare reacție de polimerizare în parte. O ipoteză care se consideră valabilă pentru toate polimerizările, ipoteza susținută de datele experimentale existente în literatură, este neglijarea efectului de gel.

### 4.6.1. Modelul matematic al polimerizării stirenului.

Modelul cinetic considerat pentru polimerizarea stirenului este cel propus de Marten și Hamielec [100]. Rezultatele teoretice ale acestui model sunt într-o concordanță foarte bună cu datele experimentale obținute la polimerizarea discontinuă a stirenului în masă și în soluție. Ecuația de bilanț pentru conversia monomerului  $X_m$ , este

$$\frac{dX_m}{dZ} = t_0 v_{R,m} \quad (4.6)$$

unde  $Z$  este coordonata axială adimensională,  $t_0 = V / D_{V0}$  durata nominală,  $v_{R,m}$ , viteza de reacție dată de relația

$$v_{R,m} = \left( \frac{k_p^2}{k_t} \right)^{1/2} \sqrt{f k_d [I]_0} (1.0 - X_m) \exp\left(-\frac{k_d t_0 Z}{2}\right) \quad (4.7)$$

Ecuțiile pentru calculul maselor moleculare, considerând că reacția de terminare are loc doar prin recombinare, sunt:

$$\frac{1}{X_N} = \tau + \frac{\beta}{2}; \quad X_W = \frac{2[\tau + 3(\beta/2)]}{(\tau + \beta)^2}; \quad (4.8)$$

unde

$$\tau = C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}; \quad \beta = \frac{2(f k_d [I])^{1/2}}{(k_p^2 / k_t)^{1/2} [M]}; \quad (4.9)$$

$X_N$  este gradul mediu de polimerizare numeric,  $X_W$  este gradul mediu de polimerizare gravimetric,  $C_M$  este constanta de transfer cu monomerul,  $C_S$  este constanta de transfer cu solventul,  $[S]$  este concentrația molară a solventului și  $[M]$  concentrația molară a monomerului.

Masele moleculare medii se calculează cu relațiile

$$M_N = \frac{X_m M_0}{\int_0^{X_m} [\tau + (\beta/2)] dX_m} \quad (4.10)$$

$$M_W = \frac{2 M_0}{X_m} \int_0^{X_m} \frac{[\tau + 3(\beta/2)] dX_m}{(\tau + \beta)^2}; \quad (4.11)$$

unde  $M_0$  este masa moleculară a monomerului. Valorile constantelor cinetice sunt prezentate în tabelul 4.28.

Modelul matematic al reactorului, este format din ecuații diferențiale ordinare ( ec. 4.6) și ecuații integrale ( ec. 4.10 și 4.11). Un astfel de model este dificil de rezolvat. Din acest motiv se preferă transformarea ecuațiilor integrale în ecuații diferențiale ordinare. Schimbând variabila de integrare  $X_m$  în  $Z$  și definind noile variabile dependente  $Y_{N(M)}$  prin

$$Y_N = \int_0^Z [\tau + (\beta/2)] \frac{dX_m}{dZ} dZ;$$

**Tabelul 4.28.** Valorile constantelor cinetice [100]

Parametru	Expresia ( Valoarea numerică )	U.M.
$k_d$	$1.014 \times 10^{16} \exp(-15106/T)$ POB	$\text{min}^{-1}$
	$0.993 \times 10^{18} \exp(-16775/T)$ LP	$\text{min}^{-1}$
$\frac{k_p^2}{k_t}$	$7.47 \times 10^9 \exp(-7030/T)$	$\text{l/mol h}$
$C_M$	$1.00 \exp(-3212/T)$	-
$C_S$	$0.0188 \exp(-2196/T)$	-
$f$	1.0	-

$$Y_W = \int_0^Z \frac{[\tau + 3(\beta/2)]}{(\tau + \beta)^2} \frac{dX_m}{dZ} dZ,$$

se obțin, prin câteva calcule algebrice elementare, ecuațiile diferențiale

$$\frac{dY_N}{dZ} = [\tau + (\beta/2)] \frac{dX_m}{dZ}; \quad (4.12)$$

$$\frac{dY_W}{dZ} = \frac{[\tau + 3(\beta/2)]}{(\tau + \beta)^2} \frac{dX_m}{dZ} \quad (4.13)$$

Calculul maselor moleculare medii din variabilele  $Y_{N(W)}$  este imediat. Sistemul de ecuații diferențiale ordinare (4.6), (4.12) și (4.13) a fost integrat numeric folosind algoritmi de extrapolare dezvoltati de Deufflard [101].

#### 4.6.2. Modelul matematic al polimerizării metilmetacrilatului.

Modelul cinetic considerat pentru polimerizarea MMA este cel propus de Marten și Hamielec [102]. Rezultatele teoretice ale acestui model sunt de asemenea într-o concordanță foarte bună cu datele experimentale obținute la polimerizarea discontinuă în masă și în soluție. Întrucât acest model este identic cu cel utilizat la polimerizarea stirenului este evident

că și modelele matematice vor fi identice. Ecuația de bilanț pentru conversia monomerului  $X_m$ , este

$$\frac{d X_m}{d Z} = t_0 v_{R,m} \quad (4.14)$$

unde  $Z$ ,  $t_0 = V / D_{v0}$  și  $v_{R,m}$  au aceeași semnificație ca și în cazul polimerizării stirenului. Viteza de reacție se calculează cu relația (4.6) iar masele moleculare cu relațiile (4.10), (4.11). Valorile constantelor cinetice sunt prezentate în tabelul 4.29.

**Tabelul 4.29 Valorile constantelor cinetice**

Parametru	Expresie ( Valoare Numerică )	U.M.
$k_d$	$1.014 \times 10^{16} \exp(-30000/RT)$ ( POB )	$\text{min}^{-1}$
	$1.276 \times 10^{18} \exp(-17000/T)$ ( PL )	$\text{min}^{-1}$
	$R = 1.986$	kcal/kmol K
$\left(\frac{k_p^2}{k_t}\right)^{1/2}$	$4.48 \times 10^2 \exp(-4100/RT)$	L/mol min
$C_M$	$8.93 \times 10^{-4} \exp(-2240/RT)$	-
$C_S$	se neglijează	-
$f$	1.0	-

Algoritmul de rezolvare numerică este identic cu cel utilizat la polimerizarea stirenului.

#### 4.6.3. Modelul matematic al copolimerizării metilmetacrilatului cu stirenul.

Pentru copolimerizarea MMA - ST nu a fost dezvoltat încă un model cinetic propriu. În conceperea modelului cinetic al acestei copolimerizări s-a utilizat drept "ghid" modelul propus de Lin și col. [103] pentru copolimerizarea acrilonitril - stiren. Conceptual, modelul utilizat pentru copolimerizarea MMA - ST nu diferă de cel propus de Lin și col. Schimbările efectuate se referă în esență la constantele cinetice. Întrucât copolimerizarea acrilonitril - stiren este prezentată complet și în Mihail [104], nu este necesară o reluare ad-literam în aceasta lucrare a tuturor detaliilor acestui model. Pe scurt, elementele esențiale ale acestui model sunt prezentate în cele ce urmează.

Vitezele de transformare ale monomerilor sunt:

$$v_{P,M} = k_{p11} M X_T + k_{p21} M Y_T \quad (4.15)$$

$$v_{P,S} = k_{p12} S X_T + k_{p22} S Y_T \quad (4.16)$$

unde prin M se simbolizează metilmetacrilatul iar prin S stirenul. Concentrațiile totale ale radicalilor,  $X_T$  și  $Y_T$ , se calculează cu relațiile (considerând valabilă ipoteza concentrației totale de radicali staționară):

$$X_T = (v_i / \Phi)^{1/2}$$

$$Y_T = X_T (k_{p12} S) / (k_{p21} M)$$

unde  $v_i$  este viteza reacției de inițiere iar  $\Phi$  se calculează cu relația:

$$\Phi = 2 k_{t12} \frac{k_{p12} S}{k_{p21} M} + k_{t11} + k_{t22} \left( \frac{k_{p12} S}{k_{p21} M} \right)^2 \quad (4.17)$$

Variabila  $\Phi$  este practic constantă până la o conversie de 50%. Datorită temperaturii relativ mici din reactor, se consideră prezentă doar inițierea chimică. Transformarea inițiatorului fiind presupusă de ordinul 1, viteza reacției de inițiere este

$$v_i = 2 f k_d I, \quad I = I_0 \exp(-k_d t).$$

Ecuatiile de bilanț pentru conversiile monomerilor sunt:

$$\frac{d X_{m,M}}{d Z} = t_0 v_{P,M} \quad (4.18)$$

$$\frac{d X_{m,S}}{d Z} = t_0 v_{P,S} \quad (4.19)$$

Conversia totală a monomerilor,  $X_{m,T}$ , se calculează cu relația,

$$X_{m,T} = (M_0 X_{m,M} + S_0 X_{m,S}) / (M_0 + S_0) \quad (4.20)$$

Gradele de polimerizare numeric și gravimetric,  $X_N$  și  $X_W$ , se calculează cu relațiile:

$$X_N = \frac{A_0 - A}{\int_0^Z [k_{tr,M} A h (\beta / (1 - \beta) + 0.5 k_t h^2 (\beta / (1 - \beta)^2 - \beta / (1 - \beta)))] dZ} \quad (4.21)$$

$$X_W = \frac{\int_0^Z [k_{tr,M} A h \beta (1 + \beta) / (1 - \beta)^3 + 0.50 k_t h^2 f(\beta)] dZ}{A_0 - A} \quad (4.22)$$

unde

$$f(\beta) = \beta (1 + 4\beta + \beta^2) / (1 - \beta)^4 - \beta (1 + \beta) / (1 - \beta)^3$$

$$h = (v_i + k_{tr,M} R_T) / k_p A$$

$$\beta = k_p A / (k_p A + k_{tr,M} A + k_t R_T)$$

$$R_T = X_T + Y_T$$

$$A = M + S$$

$$k_p = (k_{p11} M X_T + k_{p21} M Y_T + k_{p12} S X_T + k_{p22} S Y_T) / (A R_T)$$

$$k_t = (k_{t11} X_T^2 + k_{t22} Y_T^2 + 2 k_{t12} X_T Y_T) / R_T^2$$

$$k_{tr,M} = (k_{tr11} M X_T + k_{tr21} M Y_T + k_{tr12} S X_T + k_{tr22} S Y_T) / (A R_T)$$

În comparație cu modelul original propus de Lin și col. [103], în relațiile precedente se neglijează transferul cu solventul. Masele moleculare se calculează conform relațiilor:

$$M_N = X_N [104 \mu / (1.0 + \mu) + 100 / (1.0 + \mu)] \quad (4.23)$$

$$M_W = X_W [104 \mu / (1.0 + \mu) + 100 / (1.0 + \mu)] \quad (4.24)$$

unde  $\mu$  este raportul molar în alimentare S:M. Constantele cinetice sunt prezentate în tabelul 4.30.

Modelul matematic al reactorului este rezolvat în acest caz într-o manieră diferită în comparație cu metoda utilizată la polimerizarea stirenului sau a MMA. Ecuațiile de bilanț pentru conversia monomerilor sunt integrate numeric folosind algoritmi de extrapolare concepuți de Deufflard [101]. Pentru calculul gradelor de polimerizare  $X_N$  și  $X_W$  este necesară evaluarea termenilor  $h$  și  $\beta$ , care în această etapă conțin numai mărimi cunoscute. Integralele din expresiile mediilor  $X_N$  și  $X_W$  sunt calculate cu regula Newton 3/8. Evaluarea maselor moleculare este imediată.

**Tabelul 4.30** Valorile constantelor cinetice

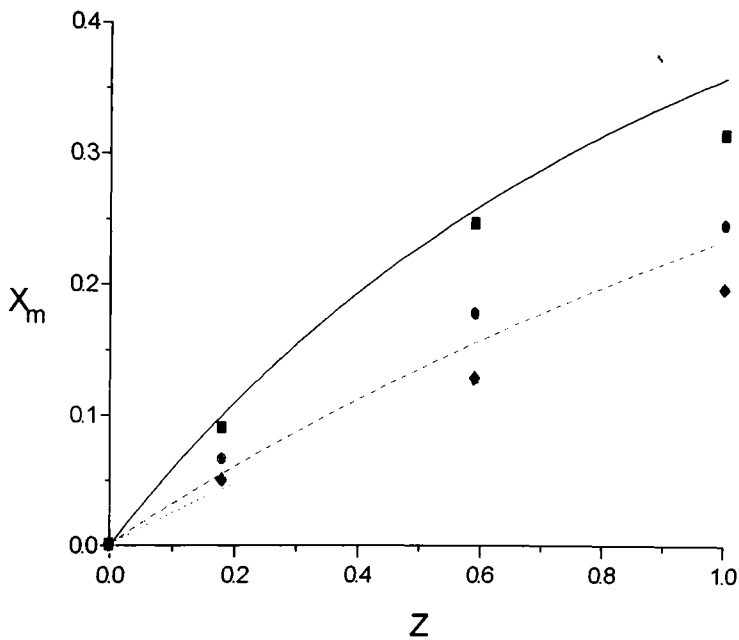
Parametru	Expresie ( Valoare numerică )	U.M.
$k_d$	$1.014 \times 10^{16} \exp(-30000/RT)$ ( POB ) $1.276 \times 10^{18} \exp(-17000/T)$ ( PL ) R = 1.986	$\text{min}^{-1}$ $\text{min}^{-1}$ kcal/kmol K
$k_{p11}$	$2.95 \times 10^7 \exp(-4350 / RT)$	L/mol min
$k_{p12}$	$k_{p11} / 0.06$	L / mol min
$k_{p21}$	$k_{p22} / 0.386$	L / mol sec
$k_{p22}$	$4.729 \times 10^7 \exp(-3557 / T)$	L / mol sec
$k_{t11}$	$5.88 \times 10^9 \exp(-701/RT)$	L / mol min
$k_{t12}$	$160.0 ( k_{t11} k_{t22} )^{1/2}$	L / mol min
$k_{t22}$	$1.255 \times 10^9 \exp(-844/T)$	L / mol sec
$k_{tr11}$	$8.93 \times 10^{-4} \exp(-2240/RT)$	-
$k_{tr21}$	$5 \times k_{tr22}$	-
$k_{tr12}$	$30 \times k_{tr11}$	-
$k_{tr22}$	$1.00 \exp(-3212/T)$	-
f	$0.0956 ( M_0 + S_0 )$	-

#### 4.7. Rezultatele simulării proceselor de homopolimerizare și copolimerizare

Simulările teoretice efectuate au avut drept scop reproducerea rezultatelor experimentale. Principalele aspecte urmărite au fost:

- influența variației debitului de alimentare asupra conversiei monomerilor și a distribuției maselor moleculare;
- influența tipului de inițiator asupra conversiei monomerilor și a distribuției maselor moleculare.

Rezultatele teoretice (curbele de variație) sunt prezentate împreună cu datele experimentale corespunzătoare (punctele experimentale).



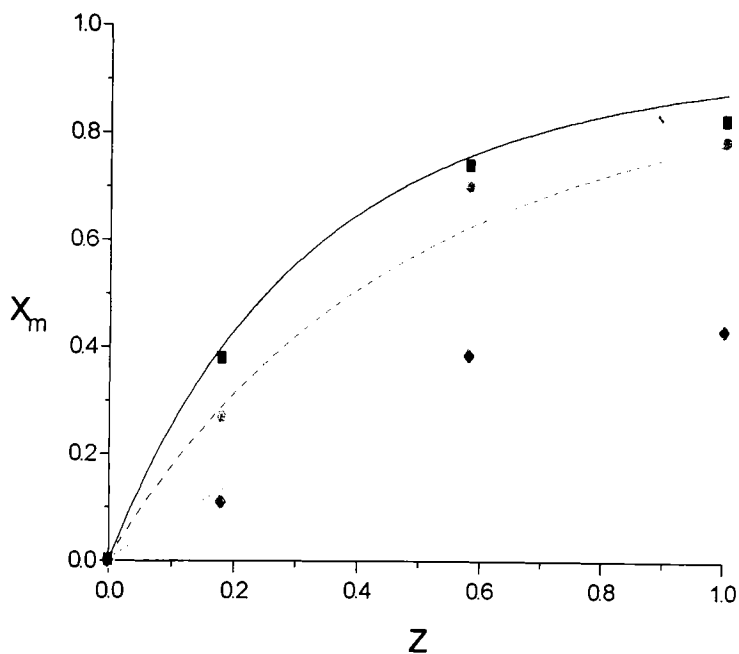
**Fig. 4.30.** Variația conversiei pentru polymerizarea în soluție a ST  
temperatura = 98 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01 \text{ mol/l}$ ;

( — , ■ )  $D_{V0} = 12.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$

( - - , ● )  $D_{V0} = 20.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ;

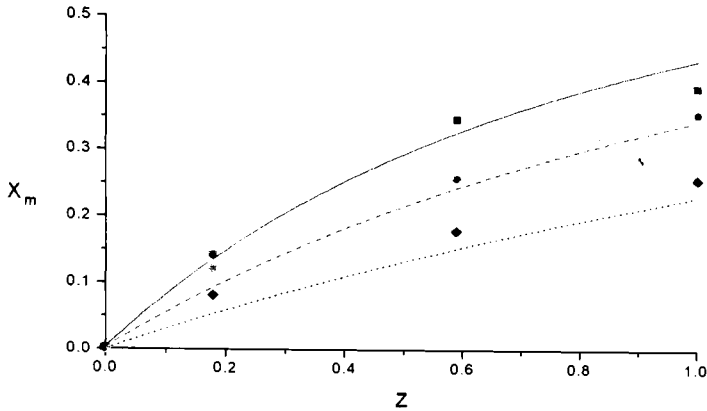
( ···· , ▲ )  $D_{V0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ .



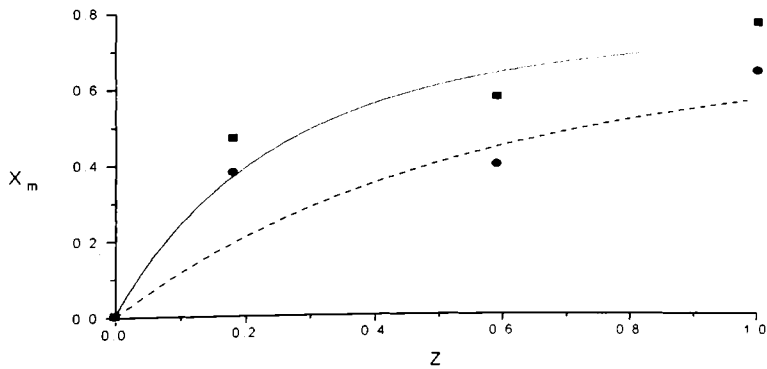


**Fig. 4.31.** Variația conversiei pentru polimerizarea în soluție a MMA temperatura = 98°C;  
 $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 12.0$  cm<sup>3</sup> / min; (- - , ●)  $D_{v0} = 20.0$  cm<sup>3</sup> / min;  
 (· · · , ▲)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.

Influența debitului volumetric de alimentare asupra conversiei monomerilor este prezentată în figurile 4.30 - 4.33. Inițiatorul folosit este peroxidul de benzoil (PBO). Punctele reprezintă datele experimentale iar curbele rezultatele modelării matematice. Figurile 4.30 - 4.33 arată o concordanță bună între rezultatele teoretice și datele experimentale. Nu a fost necesară ajustarea constantelor cinetice pentru a obține aceasta concordanță. Așa cum era de așteptat, conversia monomerilor crește cu scăderea debitului de alimentare. În cazul reacțiilor de copolimerizare, valori mai mari ale conversiei monomerilor au fost obținute pentru raportul de alimentare 7 : 3 (experimentările nr. 14, 15, 16, 17).

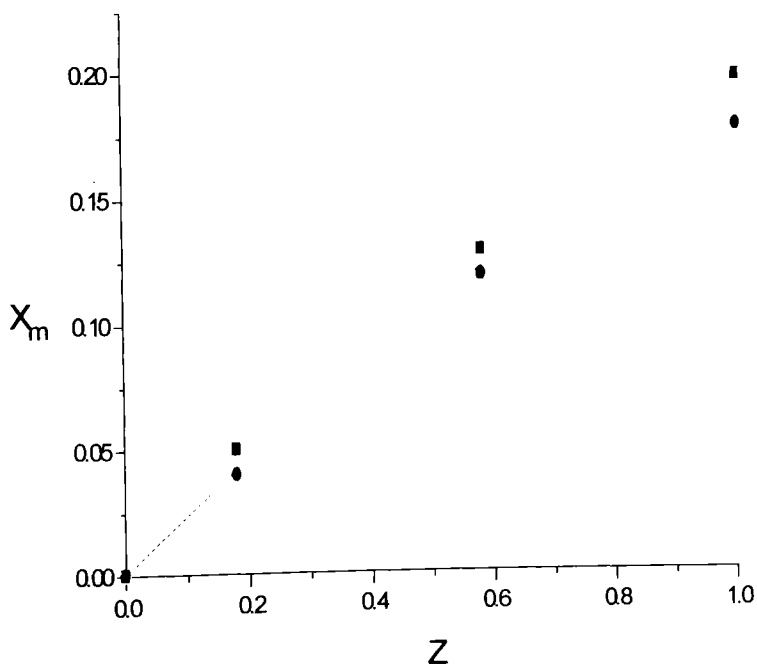


**Fig. 4.32.** Variația conversiei pentru copolimerizarea în soluție a MMA și ST; MMA : ST = 1:1; temperatura = 108 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{V0} = 12.0$  cm<sup>3</sup> / min; (- -, ●)  $D_{V0} = 19.20$  cm<sup>3</sup> / min; (· · ·, ▲)  $D_{V0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.

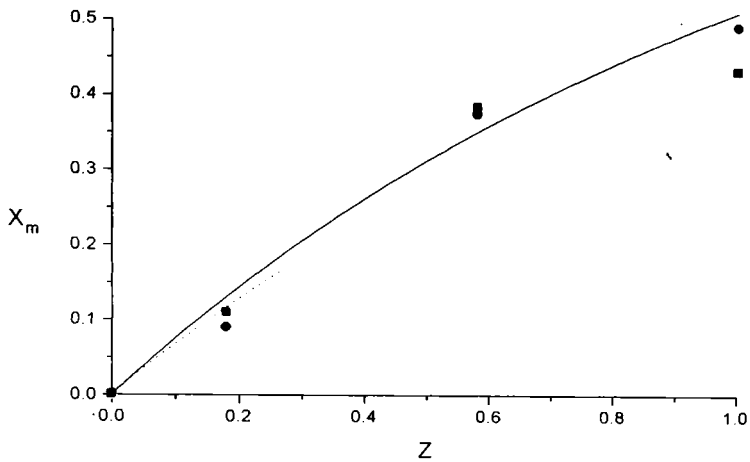


**Fig. 4.33.** Variația conversiei pentru copolimerizarea în soluție a MMA și ST; MMA : ST = 7:3; temperatura = 108 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{V0} = 17.0$  cm<sup>3</sup> / min; (- -, ●)  $D_{V0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.

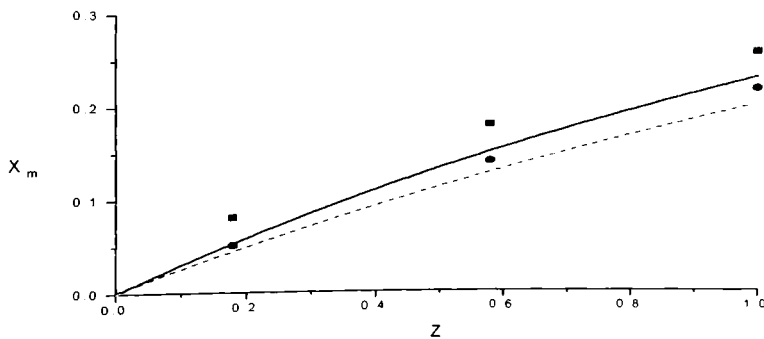
Influența tipului de inițiator asupra conversiei monomerilor este prezentată în figurile 4.34 - 4.36. Modificarea efectuată a fost înlocuirea PBO cu peroxidul de dilauril (LP) păstrând același raport masic de alimentare monomer : inițiator. Și în acest caz, rezultatele teoretice concordă bine cu datele experimentale. Rezultatele prezentate în figurile 4.34-4.36 indică un efect practic neglijabil al tipului de inițiator asupra conversiei monomerilor. Totuși, această afirmație este limitată la condițiile de operare folosite.



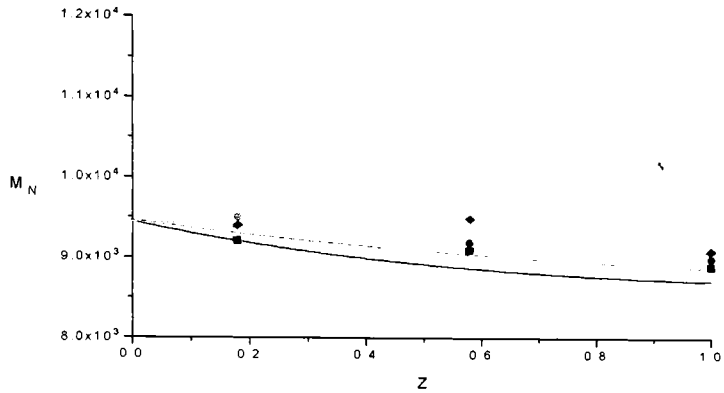
**Fig. 4.34.** Influența tipului de inițiator asupra conversiei monomerului la homopolimerizarea ST; temperatura = 98 °C;  $D_{v0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ;  
 (—, ■) PBO  
 (- - , ●) LP.



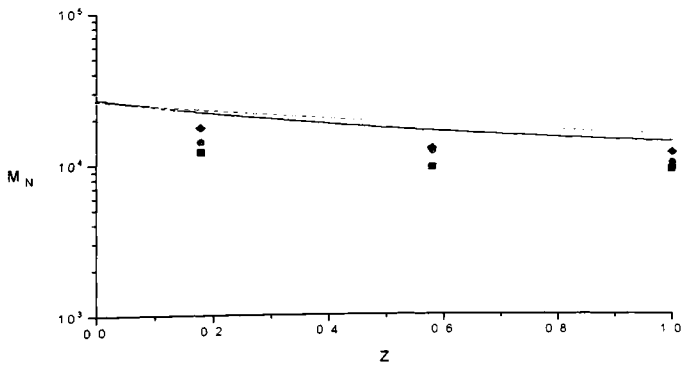
**Fig. 4.35.** Influența tipului de inițiator asupra conversiei monomerului la homopolimerizarea MMA; temperatura = 98 °C;  $D_{v0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (---, ●) LP.



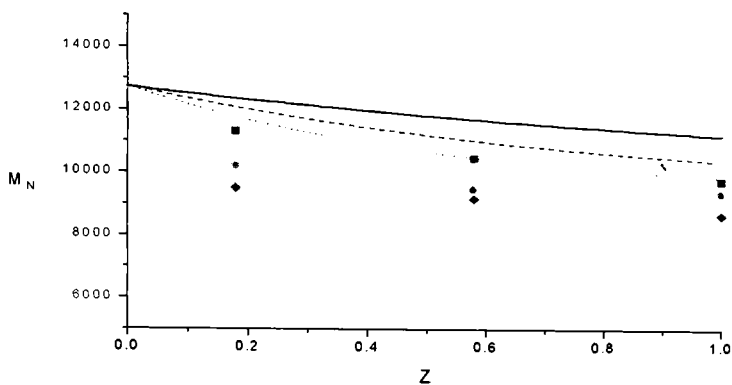
**Fig. 4.36.** Influența tipului de inițiator asupra conversiei monomerului la copolimerizarea ST : MMA = 1:1; temperatura = 108 °C;  $D_{v0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (---, ●) LP.



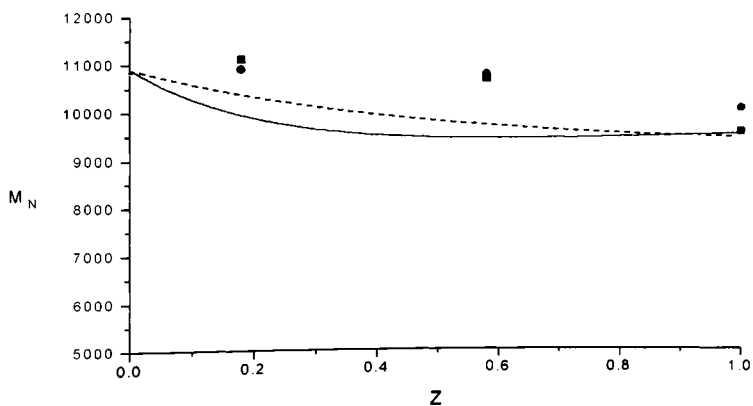
**Fig. 4.37.** Variația masei moleculare medii numerice la polymerizarea în soluție a ST; temperatura = 98 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 12.0$  cm<sup>3</sup> / min; (---, ●)  $D_{v0} = 20.0$  cm<sup>3</sup> / min; (···, ▲)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.



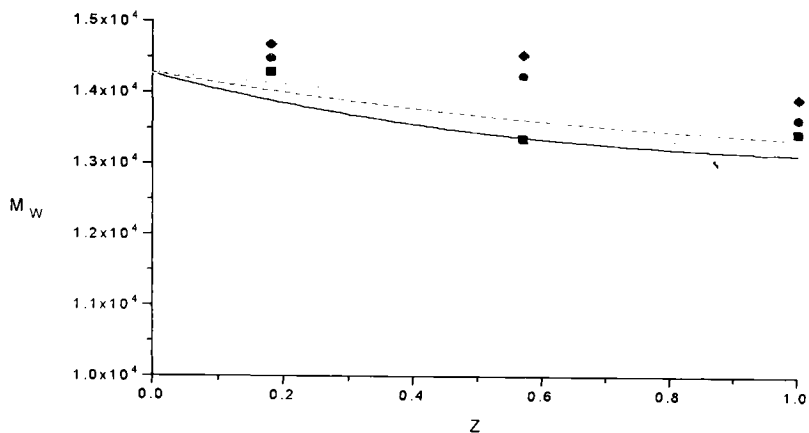
**Fig. 4.38.** Variația masei moleculare medii numerice la polymerizarea în soluție a MMA; temperatura = 98 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 12.0$  cm<sup>3</sup> / min; (---, ●)  $D_{v0} = 20.0$  cm<sup>3</sup> / min; (···, ▲)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.



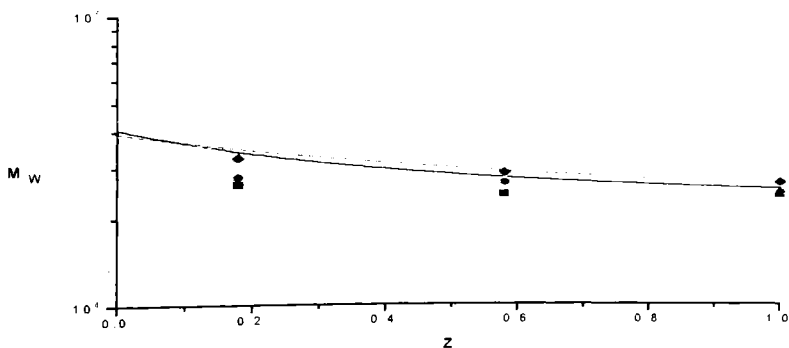
**Fig. 4.39.** Variația masei moleculare medii numerice la copolimerizarea în soluție;  
 MMA:ST = 1:1; temperatura = 108°C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l;  
 (—, ■)  $D_{v0} = 12.0$  cm<sup>3</sup>/min; (- - , ●)  $D_{v0} = 19.20$  cm<sup>3</sup> / min; (· · · , ▲)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.



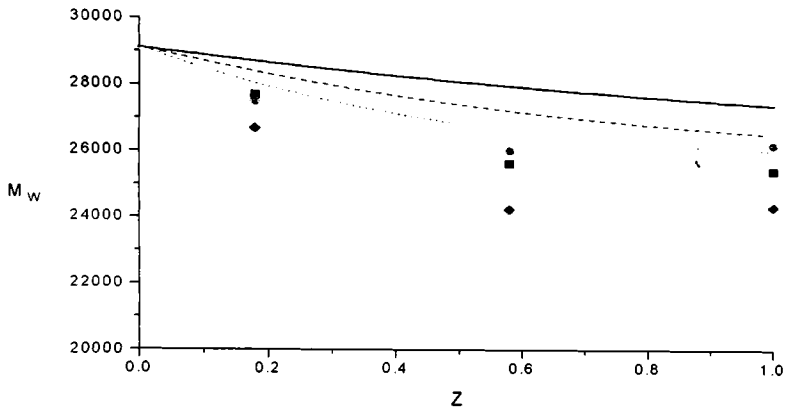
**Fig. 4.40.** Variația masei moleculare medii numerice la copolimerizarea în soluție;  
 MMA : ST = 7:3; temperatura = 108 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l;  
 (—, ■)  $D_{v0} = 17.0$  cm<sup>3</sup>/min; (- - , ●)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.



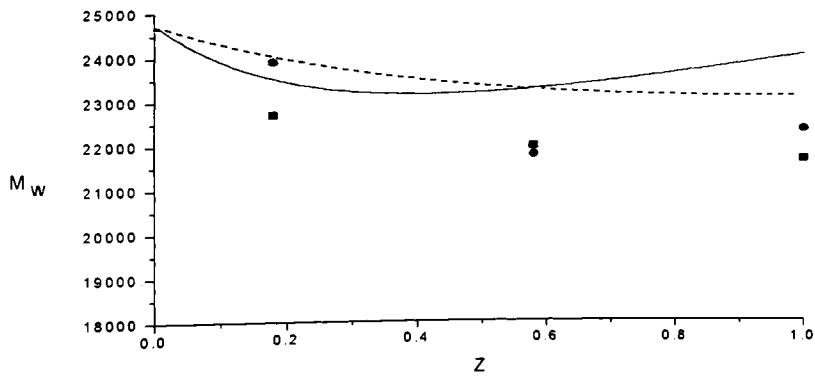
**Fig. 4.41.** Variația masei moleculare medii gravimetrice la polymerizarea în soluție a ST; temperatura = 98 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 12.0$  cm<sup>3</sup> / min; (---, ●)  $D_{v0} = 20.0$  cm<sup>3</sup> / min; (····, ▲)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.



**Fig. 4.42.** Variația masei moleculare medii gravimetrice la polymerizarea în soluție a MMA; temperatura = 98 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 12.0$  cm<sup>3</sup> / min; (---, ●)  $D_{v0} = 20.0$  cm<sup>3</sup> / min; (····, ▲)  $D_{v0} = 40.0$  cm<sup>3</sup> / min.



**Fig. 4.43.** Variația masei moleculare medii gravimetrice la copolimerizarea în soluție; MMA : ST = 1:1; temperatura = 108 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 12.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (- - , ●)  $D_{v0} = 19.20 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (· · · , ▲)  $D_{v0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ .



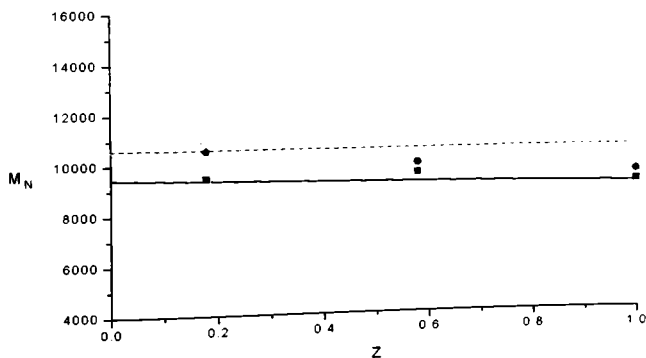
**Fig. 4.44.** Variația masei moleculare medii gravimetrice la copolimerizarea în soluție; MMA : ST = 7:3; temperatura = 108 °C;  $[I]_0 = 0.3424E-01$  mol/l; (—, ■)  $D_{v0} = 17.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (- - , ●)  $D_{v0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ .



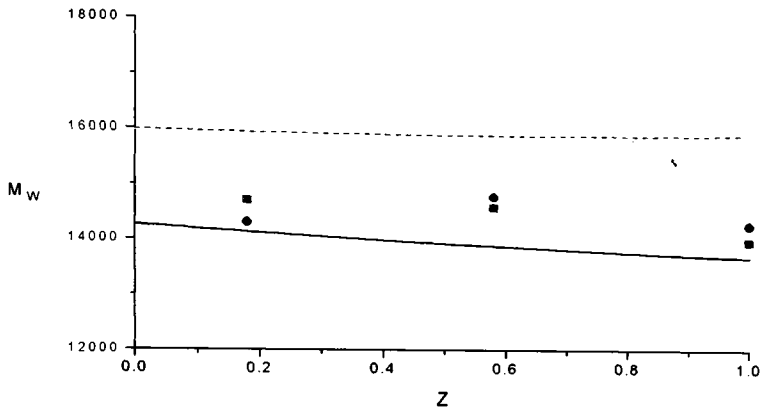
Efectul debitului de alimentare asupra distribuției maselor moleculare este prezentat în figurile 4.37 - 4.44. Convențiile de reprezentare grafică sunt aceleași cu cele folosite în cazul conversiei monomerilor (datele experimentale prin simboluri iar rezultatele teoretice prin linii continue de diferite tipuri).

O primă observație generală care se poate face este concordanța mai slabă, în comparație cu cea observată în cazul conversiei monomerilor, dintre rezultatele teoretice și cele experimentale. Acest aspect este însă prezent și în literatură, chiar și în cazul homopolimerizărilor în masă ale stirenului și MMA. Capacitatea modelului de a prezice datele experimentale poate fi considerată, în cazul maselor moleculare, satisfăcătoare. Figurile 4.37 - 4.44 arată o influență mai mică a debitului de alimentare asupra variației maselor moleculare. Pentru homopolimerizarea MMA și pentru reacțiile de copolimerizare datele experimentale au valori mai mici decât cele teoretice. O explicație posibilă este neglijarea transferului cu solventul. În cazul homopolimerizării stirenului rezultatele teoretice au valori mai mici decât datele experimentale. Figurile 4.37 - 4.44 arată, după cum era de așteptat, diminuarea valorilor maselor moleculare cu creșterea conversiei și implicit cu descreșterea valorilor debitului de alimentare. Variația  $M_N$  ( $M_W$ ) funcție de lungimea adimensională a reactorului  $Z$  este monoton descrescătoare în cazul reacțiilor de homopolimerizare și pentru reacția de copolimerizare la un raport de alimentare  $ST : MMA = 1:1$ . În cazul reacției de copolimerizare pentru un raport de alimentare  $ST : MMA = 7 : 3$ , variația maselor moleculare în raport cu lungimea reactorului este o curbă cu un minim. Datorită erorilor experimentale inerente, datele experimentale confirmă parțial acest aspect.

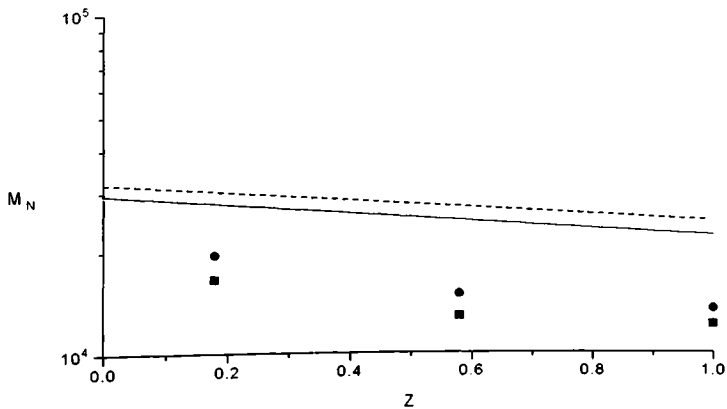
Influența tipului de inițiator asupra maselor moleculare este prezentată în figurile 4.45 - 4.50. Rezultatele teoretice, ca și datele experimentale, arată un efect mai pronunțat al tipului de inițiator asupra maselor moleculare în comparație cu cel observat la analiza conversiei monomerilor. Influența este mai mare în cazul maselor moleculare medii gravimetrice. Totuși, efectul tipului de inițiator nu poate fi considerat determinant.



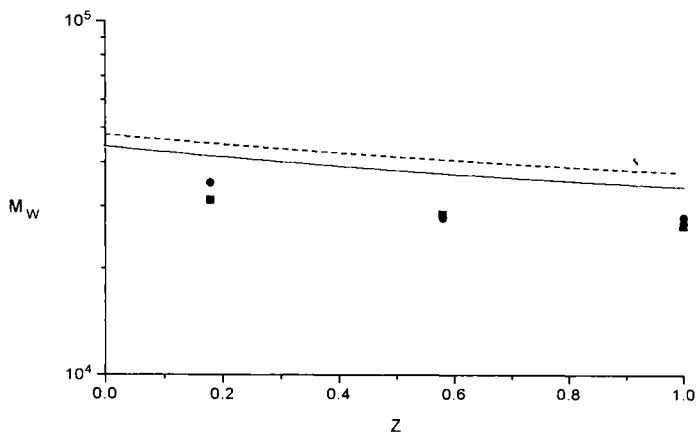
**Fig. 4.45.** Influența tipului de inițiator asupra masei medii numerice la polimerizarea ST; temperatura = 98 °C;  $D_{V0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (- - , ●) LP.



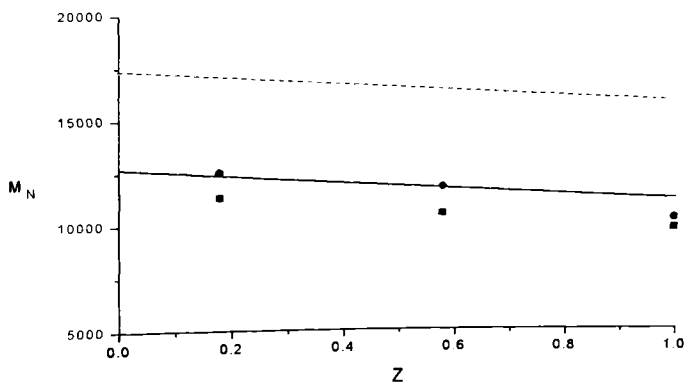
**Fig. 4.46.** Influența tipului de inițiator asupra masei medii gravimetrice la polimerizarea ST; temperatura = 98 °C;  $D_{V0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (---, ●) LP.



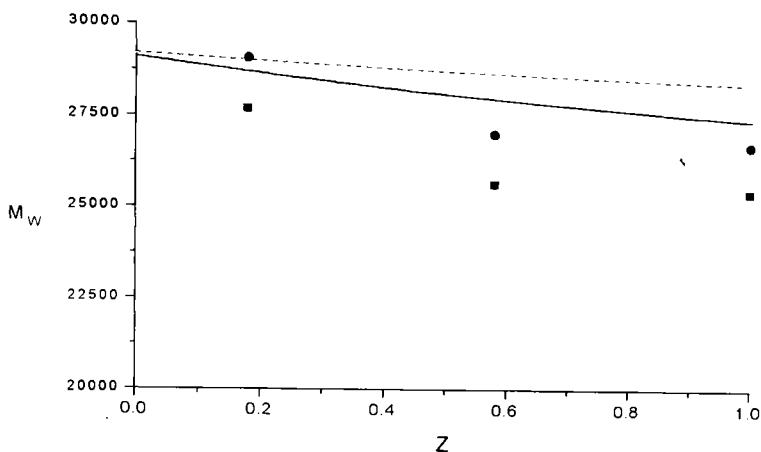
**Fig. 4.47.** Influența tipului de inițiator asupra masei medii numerice la polimerizarea MMA; temperatura = 98 °C;  $D_{V0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (---, ●) LP.



**Fig. 4.48.** Influența tipului de inițiator asupra masei medii gravimetrice la polimerizarea MMA; temperatura = 98 °C;  $D_{V0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (- - , ●) LP.



**Fig. 4.49.** Influența tipului de inițiator asupra masei medii numerice la copolimerizarea MMA:ST = 1:1; temperatura = 108 °C;  $D_{V0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (- - , ●) LP.



**Fig. 4.50.** Influența tipului de inițiator asupra masei medii gravimetrice la copolimerizarea MMA:ST = 1:1; temperatura = 108 °C;  $D_{v0} = 40.0 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ; (—, ■) PBO; (- - , ●) LP.

Rezultatele prezentate în acest subcapitol arată că modelul teoretic utilizat, deși simplu, aproximează comportarea reactorului într-un mod satisfăcător. În aceste condiții, modelul poate fi folosit pentru a identifica condițiile de operare în vederea sintetizării unor polimeri cu o conversie a monomerilor de min. 95 %, având masa moleculară medie numerică de aproximativ 30.000 și indicele de polidispersie în intervalul 2 - 2,5.

Modelarea matematică a proceselor a permis determinarea următoarelor intervale de variație a principalilor parametri de proces:

- lungimea reactorului :  $1,65 \cdot l$  (unde  $l$  - lungimea reactorului de laborator utilizat);
- debitul masic în reactor:  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$  (corespunzător unei valori medii a timpului de staționare în reactor de 66 min);
- concentrația inițiatorului peroxidic: 0,5 % față de monomeri;
- raportul masic MMA/ST: 7/3;
- temperatura în vasul de preamestecare: 40 °C;
- temperatura masei organice în coloană: 95 - 100 °C.

Studiul teoretic și experimental prezentat a abordat problema posibilității sintetizării unor homopolimeri și copolimeri vinilici în fază continuă, folosind un reactor tubular prevăzut cu elemente statice de agitare, tip Sulzer.

În acest scop s-a utilizat o instalație având ca utilaj principal un reactor tubular realizat din oțel inoxidabil, echipat cu elemente de măsură, control și reglare pentru debite și temperaturi, precum și cu ștuțuri speciale destinate prelevării probelor.

Modelarea matematică a proceselor de homopolimerizare și copolimerizare radicalică a unor monomeri vinilici a permis estimarea gradului în care operarea în fază continuă permite anticiparea valorii unor parametri de proces, în vederea optimizării lor.

Concluziile studiului pot fi sintetizate după cum urmează:

1. Procesele de homopolimerizare și de copolimerizare radicalică a monomerilor vinilici pot fi realizate în fază continuă, folosind reactoare tubulare dotate cu elemente statice de agitare.
2. Procesele de homopolimerizare și de copolimerizare radicalică în fază continuă a stirenului și a metilmetacrilatului sunt reproductibile, în aceleași condiții de operare obținându-se polimeri cu caracteristici similare.
3. Nu s-au observat fenomene de autoaccelerare a proceselor de homopolimerizare și copolimerizare radicalică în fază continuă. Explicația constă în repartiția uniformă a gradientului de temperatură de-a lungul reactorului, spre deosebire de reacțiile realizate într-un reactor discontinuu, unde variațiile de temperatură în masa de reacție pot genera procese de autoaccelerare. Acest lucru constituie avantajul major al procedurii față de sintezele în fază discontinuă.
4. Conversia finală a monomerilor nu a depășit, în cazul proceselor de copolimerizare, valoarea de 75%, datorită dimensiunilor reduse ale reactorului de laborator. Pentru atingerea unor valori de min. 95%, calculele de optimizare au indicat utilizarea unui reactor tubular având înălțimea majorată cu 60 - 70%.

5. Caracteristicile homopolimerilor și ale copolimerilor au fost studiate prin gelcromatografie și spectre RMN [105]. Se poate considera că, prin prisma distribuției maselor moleculare, homopolimerii și copolimerii obținuți în fază continuă sunt similari celor sintetizați în fază discontinuă, având valoarea indicelui de polidispersie cuprinsă în intervalul 2,1 - 2,8 [106, 109].
6. Spectrometria RMN a relevat câteva aspecte importante ale structurii și configurației copolimerilor sintetizați. Conform previziunilor, datorită caracteristicilor procedeei de copolimerizare radicalică, copolimerii obținuți sunt fără excepție atactici. Din punctul de vedere al compoziției copolimerilor s-a constatat faptul că variația raportului între monomeri influențează aproape liniar acest parametru, fapt în totală concordanță cu datele de literatură, obținute pentru procese de copolimerizare în regim discontinuu. Se poate remarca aspectul că, din punctul de vedere al compoziției și al configurației, copolimerii sintetizați în regim continuu și discontinuu sunt aproape similari.
7. Utilizarea peroxidului de benzoil în calitate de inițiator a condus la obținerea de rezultate superioare privind în special conversia monomerilor, față de cele obținute cu peroxidul de dilauroil, datorită faptului că domeniul de temperatură în care s-a operat poate fi considerat optim prin prisma caracteristicilor lui cinetice de descompunere.
8. S-a constatat obținerea unor valori mai mici pentru masele moleculare medii numerice și gravimetrice pentru polimeri obținuți în fază continuă. Pentru a elimina acest neajuns este necesară folosirea unei concentrații diminuate a inițiatorilor radicalici.
9. Productivitatea reactorului tubular este net superioară reactorului discontinuu, ceea ce permite utilizarea unor suprafețe de producție mult reduse.
10. Instalația este simplă implicând costuri de investiție mult mai mici, este ușor de controlat și întreținut, ceea ce reduce substanțial costurile de operare.
11. Controlul funcționării reactorului se realizează on-line, ceea ce asigură o calitate constantă și reproductibilă a produselor și totodată automatizarea integrală a procesului.
12. Buna funcționare a reactorului depinde de profilul elementelor de amestecare statică, de debitul amestecului de reacție, temperatura și timpul de staționare în zona de preîncălzire și de reglajul automat și optim al temperaturii de-a lungul reactorului tubular.

13. Dimensiunile reactorului precum și geometria elementelor de amestecare statică au fost proiectate conform caracteristicilor reologice ale fluidului, în deplasarea acestuia pentru a asigura un regim de curgere laminar cu limitarea amestecării axiale și asigurarea unei distribuții constante a timpilor de staționare.

14. Calculele de simulare au demonstrat faptul că din punct de vedere teoretic procesele de polimerizare în fază continuă pot conduce la produși cu caracteristici similare celor sintetizați în fază discontinuă [107], [108]. Rezultatele experimentale au confirmat pe deplin această ipoteză, arătând în plus că modelarea matematică a polimerizărilor și copolimerizărilor desfășurate în reactoare tubulare prevăzute cu elemente statice de amestecare furnizează rezultate aplicabile practic.

15. Procedul de polimerizare a monomerilor vinilici și acrilici realizat în reactoare tubulare prevăzute cu elemente de amestecare statică poate fi folosit cu avantaje majore în realizarea polimerilor pentru acoperiri organice.

---

## **Bibliografie**

---

1. Z.W.Wicks, F.N.Jones, S.P.Poppas, *Organic coatings: Science and Technology*, vol.1,*Film Formation, Components and Appearance*; vol.2 - *Applications, Properties and Performance*, Wiley, Chichester, 1994
2. H.F.Payne-*Organic Coating Technology*, vol.1 and 2, Wiley New-York, 1965
3. E.C.R.Martens, *Technology of Paint, Varnishes and Laquers*, R.Krieger Publ.Co., New-York,1974
4. G.S.Mattingly, *Water Borne Systems-Markets, Materials, Uses*, K&D Publ.Inc.,Louisville, 1980
5. J.V.Seppala, K.H.Reichert, *Trends in Polymer Reactions Engineering*, Kem. - Kemi **17** (1990), 346
6. K. H. Reichert, H. U. Moritz, *Polymer Reaction Engineering, Comprehensive Polymer Science*, vol.3, Pergamon Press, New-York 1989
7. W.H.Ray-*Current Problems in Polymerization Reaction Engineering*, ACS Symp. Ser, **226** (1983), , 101
8. R.N.Noyes, *Cage Effect, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol.2, Wiley Interscience, New-York, 1965, p. 796
9. G.Odian, *Priciples of Polymerization*, Wiley Interscience 1981,p.226
10. H.Kietev, T.G.Taylor, *J.Am.Chem.Soc.*, **89** (1967), 6667
11. E.Niki, Y.Kamiya, *J.Am.Chem.Soc.*, **96** (1974), 2129
12. G.C.Eastmond, *Chain Transfer, Inhibition and Retardation*, C.H.Barnford, C.F.H.Tipper(ed), *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol.14A, Elsevier, Amsterdam 1976, cap.2
13. F.R.Mayo, *J.Am.Chem.Soc.*, **90** (1968), 1289
14. F.W.Billmeyer, Jr., *Texbook of Polymer Science*, Wiley Interscience, New-York 1971
15. R. Mihail, *Modele cinetice de polireacții*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986, p. 151
16. T. Balke, A. E. Hamielec, *J. App. Polym. Sci.*, **17** (1973), 905
17. J. Cardenas, O'Driscoll K. F. *J. Polym. Sci.*, **15** (1977), 2097
18. F.Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience, New-York, 1962
19. S. Gladstone, K. I. Laidiev, H. Eyring, *Theory of Rate Process*, Wiley, 1971



20. C.E.Schildnecht, I.Skeist, *Polymerization Processes*, Wiley, New-York, 1977
21. J.Branrup, E.H.Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience, 1966, ed.2, Wiley, 1975
22. D.C.Pepper, *Quart.Rev. (London)*, **8** (1954), 88
23. V.E.Meyer, R.K.S.Chan, *Polymer Preprints*, **8** (1967), 209
24. J.Bourne, P.Rys, K.Suler, *Chem.Eng.Sci.*, **32** (1983), 711
25. K.H.Tebel, O.H.May, *Chem.Eng.Sci.*, **32** (1988), 88
26. O.Floarea, G.Jinescu, *Procedee intensive în operații de tranfer*, Ed.teh. București, 1966
27. M.H.Pahl, *Praktische Rheologie der Kunststoffe*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1978, p.177-196
28. C.Schultz, F.Gross-Roll, *Praktische Rheologie der Kunststoffe*, VDI Verlag Düsseldorf, 1978
29. G.Schultz, *Chem. Ing. Techn.*, **47** (1975), 391
30. F.Streiff, *Maschinenmarkt*, **83** (1977), 391
31. Prospect Sulzer Brothers Ltd 1988
32. W.Tauscher, *Verfahrenstechnik*, **10** (1976), 258
33. K.Felgten, H.J.Kaluza, E.Muschelknautz, H.J.Simon, *DE 2448100*
34. E.Muschelknautz, N.Rink, *Chem. Ing. Techn.*, **48** (1976), 503
35. D.Schilo, K.Ostertag, *Verfahrenstechnik*, **6** (1971), 45-47
36. H.Brunemann, G.John, *Chem. Ing. Tech.* **43** (1971), 348
37. K.H.Hartung, *Untersuchungen technischer Mischungsvorgänge mittels pH-Indikatoren*, Dissertation, TU Aachen, 1975
38. K.H.Hartung, J.H.Hiby, *Chem. Ing. Techn.*, **47** (1975), 307
39. L.T.Pan, *Powder Technol.*, **4** (1097171), 345
40. S.J.Chen, *AIChEJ.*, **18** (1972), 984
41. S.J.Chen, *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, **12** (1973), 42
42. J.H.Sununu, *Heat Transfer with Static Mixer Systems*, Technical Report 1002, Kenics Corporation, Danvers, Mass., 1970
43. W.L.Wilkinson, M.J.Cliff, *2nd Mixing Conf.*, Cambridge, 1977
44. J.Kobatek, P.Ditl, V.Novak, *Chem.Eng.Process* **25** (1989), 59-64
45. V.Novak, V.Jandourek, F.Rieger, *Homogenization Efficiency of Motionless Mixers*, 5th European Conference on Mixing in Würzburg, June10-12, BHRA, Cranfield, 1985
46. W.A.Tauscher, F.A.Streiff, *VGB Kraftwerkstechnik* **60** (1980), 290
47. F.Streiff, Pahl M., Sommer K., Streiff F., Limper A (eds), *Mischen in Kunststoffen und Kunststoffprodukten*, vol.2, VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf 1991
48. Prospect Sulzer Brothers Ltd. Wienterthur, Elveția, 1991
49. W.Higby, *Verfahrenstechnik (Mainz)*, **4** (1970), 538
50. H.Falk, Vermischen von niedrigviskosen Medien, *Chem. Ing. Tech.* **44** (1972), 1051

51. M.Pahl, *Mischen beim Herstellen und Verarbeiten von Kunststoffen*, VDI verlag, Düsseldorf 1986
52. H.J.Henzel, *Continous Mixing of Fluids*, Ullmann' Encyclopedia of Chemical Technology, vol.B4, VCH Publishers, WEinheim, 1992
53. F.A.Sreiff, G.Schneider, *Mischen von Kunststoffen*, VDI Verlag, Düsseldorf 1983
54. M.H.Pahl, *Prakt.Rheologie Kunststoffe*, VDI verlag Düsseldorf 1978
55. G.Langer, U.Werner, M.S.Ajam, *Fortschr.Ber. VDIZ.*, Reihe 3, 1987 no.145
56. F.A.Streiff, *Adapted Motionless Mixer Design*, 3<sup>rd</sup> Conference on Mixing in York, April 4-6, 1979
57. Gy.Gyenis, A.Simon, Gy.Bucsky, Gy.Florian, *Magy.Kem.Lapya* **40** (1985), 433
58. K.H.Hartung, J.W.Hiby, *Chem.Ing.Tech.* **44** (1972), 1051
59. H.Kalbitz, *Wirkung statischer Mischer auf die Strömung, den Wärmeübergang und den Druckverlust in Rohrwärmeaustaschern*, Dissertation, TU Braunschweig 1990
60. H.Kalbitz, *Chem.Ing.Tech.*, **63** (1991), 270
61. F.Streiff, *Chem.Ing.Tech.*, **52** (1980), 520
62. F.Liepe, *Verfahrenstechnische Berechnungsgrunden, Stoffverinigen in fluiden Phasen*, VCH Verlaggesellschaft, Weinheim 1988
63. H.J.Henzler, *VDI Forschung* **587** (1978), 1
64. R.E.Barnett, G.T.Woodrum, *Brevet USA 4110.521*, Aug.1978
65. A.Bucchelli, *Brevet European 0.298.706*, Mai 1990
66. K.T.Nguyen, F.Streif, E.E.Flaschel, A.Renken, *Swiss.Chem.* **61** (1984), 45
67. K.T.Nguyen, F.Streiff, E.E.Flaschel, A.Renken, *AIChE Meeting*, San Fracisco, 1984
68. F.E.Kempter, M.Niessner, R.Diener, H.Thiele, W.Weiss, H.Renz, *Brevet RFG, DE 42.03.278A1*, Aug.1993
69. F.E.Kempter, M.Niessner, R.Diener, H.Thiele, W.Weiss, H.Renz, *Brevet RFG DE 42.03.278A1*, Aug.1993
70. K.T.Nguyen, *Ph.D.Thesis*, Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland, Thesis No 445, 1982
71. J.W.Brady, *US.Pat.*, 4.209.599/ 1980
72. A.Renken, *Eur.Pat.* 00962011083
73. K.Feltgen, H.J. Kaluza, E. Muschelknautz, H.J. Simon, *DE 2448100 /1985*
74. N.Platzer, *Ind.Eng.Chem.*, **62** (1970), 6
75. S.Lynn, J.F.Huff, *AIChE Journal* **17** (1971), 475
76. Z.Tadmar, J.A.Biesenberger, *Ind.Eng.Chem.Fundamentals* 5 (1966), 336
77. S.Lynn, *AIChE Journal* **23** (1977), 387

78. T.W.Taylor, V.Gonzalez, K.F.Jensen, *Polymer Reaction Engineering*, K.H.Reichert, W.Geissler (eds), , Huthig & Wepf Verlag, Heidelberg, 1986, p.261
79. K.Y.Choi, *Polym.Eng.Sci.*, **26** (1986) 975
80. L.S.Henderson, *Chem.Eng.Prog.*, **42** (1987), 14
81. A.D.Schmidt, A.B.Clinch, W.D.Ray, *Chem.Eng.Sci.*,**39** (1984), 419
82. K.J.Denbigh, *Trans.Faraday.Soc.*, **43** (1947), 648
83. D.H.Solomon, P.Cancioli, G.Moad, *Pure Appl.Chem.*, **57** (1985), 985
84. J.K.Fink, *J.Polym.Che.Ed.*, **21** (1983), 1445
85. J.C.Martin, J.Hargis, *J.Am.Chem.Soc.*, **91** (1969), 5399
86. C.G.Swain, E.J.Sebaad, A.J.Kresge, *J.Am.Chem.Soc.*, **80** (1958), 5313
87. R.Hiatt, *Organic Peroxide*, D.Severn (Ed), , Wiley Interscience New-York, 1970, Vol.2, p.799
88. D.Y.Peng, D.B.Robinson, *I.E.C. Fundamentals* **15** (1976), 59
89. A.E.Derome, *Modern NMR Technologies for Chemistry Research*, Ed.Baldwin J.E., vol.6, Pergamon, 1995, pag.168-170.
90. Wehrli F.W., Wirthlin T., *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Hayden & Son Ltd., London, 1978, pag.215-236.
91. Friebolin H., *Basic one and two-dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1991, pag.305-313.
92. Ernst R.R., Bodenhausen G., Wokaun A., *Principles of NMR in one or two dimensions*, Clarendon Press, Oxford, 1987, pag.201-220.
93. Sanders J.K.H., Hunter B.K., *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, 1987, pag.260-282.
94. Ref.nr.89, pag.129-181.
95. Bacaloglu R., Csunderlik C., Cotarca R., Glott H.H., *Structura și Proprietățile Compușilor Organici*, Ed. Tehnică, București, 1985, pag.313-373.
96. Balaban A.T., Banciu M., Pogany, *Aplicații ale Metodelor Fizice în Chimia Organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983,pag.95-138.
97. Breitmaier E., Voelter W., *13C-NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974, pag.69-195.
98. Tanaka Y., Hatada K., *J. Polym. Sci.*, **11**, 2057 (1973), .
99. Froment F.G., Bishoff B.K., *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, 1990, New-York.
100. F.L.Marten and A.E.Hamielec, *J. Appl. Polymer Sci.* **27** (1982), 489.
101. P.Deuflhard, *Technical Report 224*, university of Heidelberg, 1983.
102. F.L.Marten and A.E.Hamielec, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1979, 104, 43.
103. Lin C.C., Chiu W.Y. and C.T.Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23** (1979), 1203.
104. R. Mihail, *Kinetics Models for Polyreactions*, 1986, Ed. Șt. Buc.

105. Csunderlik C., Blaga M.A., Juncu Gh., Rusnac L., Novac O.A., Caproiu M.T., *Spectrele 1H și 13C-RMN ale homo și copolimerilor stiren-metilmacrilat obținuți prin polimerizare în soluție*, A XXIII-a Sesiune de Comunicări Științifice, Căciulata, 8-10 octombrie 1997.
106. Blaga M.A., Novac O.A., Rusnac L., Csunderlik C., *Specific Features of Some Acrylic Binders for Paints Industry, Synthesised in Continuous Phase*, Double Liaison, Tome XLIV, No.496-497, (96) 1997.
107. Blaga M.A., Juncu Gh., Rusnac L., Novac O.A., Csunderlik C., *Continuous Flow Solution Polymerization of Vinyl and Acrylic Monomers.-I-Styrene and Methylmethacrylate Homopolymerization*, Revue Roumaine de Chimie (în curs de apariție, 1998), .
108. Blaga M.A., Juncu Gh., Rusnac L., Novac O.A., Csunderlik C., *Continuous Flow Solution Polymerization of Vynil and Acrylic Monomers.-II-Methylmethacrylate-Styrene Copolymerization*, Revue Roumaine de Chimie (în curs de apariție, 1998), .
109. Blaga M.A., *Distribuții de Mase Moleculare ale unor Polimeri Sintetizați în Fază Continuă*, Revista de Materiale Plastice (în curs de apariție, 1998), .

1206 100-101