
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ" DIN TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ
SI INGINERIA MEDIULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

ING. DORIN JURCĂU

**STUDIUL UNOR MATERIALE PELICULOGENE PE
BAZĂ DE EMULSII ACRILICE**

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

PROF. DR. ING. IONEL MANOVICIU

619.485
366 C

1997

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Profundă recunostință și mulțumiri conducătorului științific, domnului prof. dr. ing. Ionel Manoviciu, pentru formarea mea profesională și pentru grija și răbdarea cu care m-a îndrumat pe parcursul elaborării acestei lucrări.

Adresez mulțumiri domnului prof. dr. Carol Csunderlik și doamnei prof. dr. ing. Virginia Manoviciu pentru ajutorul acordat. Mulțumesc de asemenea tuturor cadrelor didactice de la Facultatea de Chimie Industrială din Timisoara care au contribuit la formarea mea profesională.

Mulțumesc întregului colectiv de la Azur SA pentru înțelegere și sprijin. Mulțumesc tuturor colaboratorilor din cadrul Institutului de Cercetări Protecții Anticorozive Lacuri și Vopsele și din cadrul Serviciului de Cercetare al Azur SA care m-au sprijinit și încurajat întotdeauna.

Îmi exprim recunoștința față de toți cei care, într-un moment sau altul, m-au ajutat la elaborarea acestei lucrări.

CUPRINS

1. Introducere.....	5
STUDIU DE LITERATURĂ	
2. Aspecte privind copolimerizarea radicalică	7
3. Aspecte privind mecanismul copolimerizării în emulsie.....	9
3.1. Consideratii generale.....	9
3.2. Locul si mecanismul formării si cresterii particulelor.....	10
3.3. Mecanismul transferului monomerului la particulele de polimer-monomer.....	12
3.4. Locul de desfășurare a polimerizării	13
4. Aspecte privind cinetica copolimerizării în emulsie.....	14
4.1. Consideratii generale.....	14
4.2. Formarea particulelor.....	14
4.3. Cresterea particulelor.....	16
4.4. Etapa de crestere a particulelor după disparitia monomerului ca fază separată.....	17
4.5. Teoria lui Nomura	18
4.6. Teoria lui Giannetti.....	20
5. Unele aspecte privind factorii ce influentează copolimerizarea monomerilor acrilici în emulsie.....	23
5.1. Influenta monomerilor.....	23
5.2. Influenta emulgatorilor.....	27
5.3. Influenta initiatorilor.....	32
5.4. Influenta pH-ului.....	35
5.5. Influenta electrolitilor.....	35
5.6. Influenta agentilor de transfer de lant.....	36
5.7. Influenta temperaturii.....	37
5.8. Influenta agitării.....	37
5.9. Influenta procedului de lucru.....	38
5.10. Influenta timpului de dozare a componentelor.....	38
PARTEA EXPERIMENTALĂ	
6. Tema si programul lucrării experimentale.....	41
7. Studiul cineticii procesului de copolimerizare în emulsie.....	42
7.1. Consideratii generale	42
7.2. Rezultate experimentale.....	43
7.2.1. Influenta raportului între monomeri	43
7.2.2. Influenta modificării concentratiei monomerilor si a modului de dozare	54
7.2.3. Influenta concentratiei initiatorului	63
7.2.4. Influenta modificării concentratiei agentului de transfer de lant	65
7.2.5. Influenta modificării tipului si concentratiei emulgatorilor.....	67
7.2.6. Influenta temperaturii	86
7.2.7. Influenta mediului de dispersie	89
7.3. Concluzii	94
8. Caracterizarea emulsiilor de copolimeri.....	96
8.1. Consideratii generale.....	96
8.2. Rezultate experimentale.....	96

8.2.1. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de raportul între monomeri	96
8.2.2. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația monomerilor și modul de dozare.....	104
8.2.3. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația inițiatorului.....	110
8.2.4. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația agentului de transfer de lanț.....	112
8.2.5. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația și tipul emulgatorilor ...	114
8.2.6. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de temperatura de lucru	125
8.2.7. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de mediul de dispersie.....	127
8.3. Concluzii.....	130
9. Caracterizarea copolimerilor.....	132
9.1. Considerații generale	132
9.2. Rezultate experimentale.....	132
9.2.1. Caracteristicile copolimerilor în funcție de raportul între monomeri	132
9.2.2. Caracteristicile copolimerilor în funcție de concentrația monomerilor și modul de dozare...	154
9.2.3. Caracteristicile copolimerilor în funcție de concentrația inițiatorului și a agentului de transfer de lanț	156
9.2.4. Caracteristicile copolimerilor în funcție de concentrația și tipul emulgatorilor	157
9.2.5. Caracteristicile copolimerilor în funcție de temperatura de lucru și tipul mediului de dispersie.....	159
9.3. Concluzii	161
10. Produse realizate la scară pilot	162
11. Materiile prime	164
12. Metode de analiză utilizate	166
13. Modul de lucru	170
13.1. Modul de lucru semicontinuu cu introducerea monomerilor de la început în reactor	170
13.2. Modul de lucru semicontinuu cu dozarea monomerilor ca atare	170
13.3. Modul de lucru semicontinuu cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie	171
14. Concluzii	172
Bibliografie	176

1. INTRODUCERE

Studiul și folosirea dispersiilor de materiale polimere își are originea în studiul coloizilor naturali, în special a latexului de cauciuc natural, constituit din particule hidrofobe de poliizopren dispersate în apă și stabilizate prin intermediul unor proteine amfotere adsorbite la suprafața particulei.

În cea de-a doua jumătate a secolului nostru, s-a făcut simțită din ce în ce mai mult criza de materii prime și energie precum și necesitatea de protecție a mediului contra poluării. Aceste fapte au orientat cercetarea și producția de peliculogene către folosirea dispersiilor apoase, care, pe lângă economia de solvenți și protejarea mediului, oferă și o serie de alte avantaje, cum ar fi: eliminarea pericolului de incendiu, tehnologii mai simple de fabricație, prelucrare și aplicare mai comodă, igienă și securitate avansată a muncii [1-7].

După anul 1945, au apărut în SUA vopsele bazate pe latexuri stiren-butadienice, datorită disponibilității mari de butadienă și stiren în urma fabricării în ritm forțat a cauciucului, în perioada celui de-al doilea război mondial. Latexurile stiren-butadienice sunt însă susceptibile la degradare oxidativă din cauza dublelor legături prezente în molecula polimerului.

Dezvoltarea industriei de lacuri și vopsele, care reclamă polimerilor bune proprietăți de rezistență la apă, lumină, intemperii, agenți chimici, agenți mecanici, a atras după sine dezvoltarea și progresul producției de latexuri sintetice pe baza unei varietăți din ce în ce mai mari de monomeri: acetat de vinil, stiren, derivați acrilici, etc., utilizând tehnica de polimerizare radicalică în emulsie.

Studiul polimerilor acrilici a început încă din anul 1901 datorită lui Otto Rohm. Tot lui i se datorează și introducerea în producție a unui polimer acrilic, în 1927, la Darmstadt, la firma Rohm Haas A.G.

Astăzi, copolimerii acrilici sunt printre cei mai folosiți lianți în domeniul peliculogenelor.

Utilizarea polimerilor acrilici în industria lacurilor și vopselelor s-a dezvoltat după anul 1950. Dacă la început s-au utilizat polimerii acrilici sub formă de soluții, după 1965 a crescut continuu ponderea polimerilor acrilici sub formă de emulsii apoase.

Principalele aplicații ale copolimerilor acrilici emulsionați sunt în domeniul adezivilor, vopselelor emulsionate, tratamentul textilelor, industria hârtiei, tratarea pieilor. Aplicații minore dar semnificative sunt în apretarea fibrelor de sticlă, diverse peliculogene pentru mase plastice, diverse impregnări, spume, cerneluri, în procese de copiere, în domeniul medical, farmaceutic și cosmetic [8-85].

Lianții acrilici conferă peliculei proprietăți deosebite ca: rezistență la exterior, la lumina ultravioletă, duritate și flexibilitate, rezistență la apă și alcalii, adeziune, menținerea culorii, timp de uscarea scurt, posibilitatea aplicării pe suprafețe umede, miros redus, aplicare ușoară și spălare ușoară cu apă. Avantajele emulsiilor acrilice în domeniul peliculogenelor, au făcut ca acestea să înlocuiască în mare parte emulsiile bazate pe poliacetat de vinil și copolimeri butadienă-stiren.

Procesul de copolimerizare în emulsie este extrem de complex, necesitând minim patru componente (monomerii, mediul de dispersie, initiatorul și emulgatorul). Cunoașterea mecanismului acestei polimerizări este empirică. S-au făcut în ultimii ani progrese în înțelegerea mecanismelor și cineticii proceselor de polimerizare în emulsie, precum și în înțelegerea stabilității polimerilor coloizi. De asemenea s-au făcut progrese și în domeniul ingineriei, și anume

modelarea polimerizării și copolimerizării în emulsie în sistem semicontinuu. Totuși, există și câteva aspecte care sunt încă dezbătute, referitoare la locul de inițiere și de creștere a particulei, morfologia particulei și controlul ei, fenomenele de transport ale diferitelor specii în procesele de polimerizare și controlul proceselor.

Prezenta lucrare își propune studierea cineticii copolimerizării în emulsie a câtorva sisteme binare și ternare conținând monomeri din seria acrilică și stiren, examinarea utilizării lor în domeniul pelicologenelor, precum și caracterizarea copolimerilor și peliculelor corespunzătoare.

În acest sens, s-au examinat următoarele sisteme: acrilat de butil-metacrilat de metil, acrilat de butil-stiren, acrilat de butil-metacrilat de metil-acid acrilic, acrilat de butil-stiren-acid acrilic și acrilat de butil-metacrilat de metil-stiren.

Alegerea unei astfel de teme este justificată în primul rând prin importanța deosebită pe care o ocupă copolimerii acrilici emulsionați în industria pelicologenelor, iar, în al doilea rând, prin necesitatea aprofundării cercetărilor privind copolimerizarea în emulsie, având în vedere complexitatea procesului heterogen.

Monomerii utilizați în această lucrare au fost aleși deliberat din trei clase de solubilitate diferite: monomeri cu solubilitate foarte redusă (stirenul și acrilatul de butil), monomeri solubili în apă în proporții mici (metacrilatul de metil) și monomeri ușor solubili în apă (acidul acrilic), comportarea unui monomer în timpul polimerizării în emulsie depinzând pregnant de solubilitatea sa în mediul de dispersie. La alegerea monomerilor s-a ținut cont și de faptul că copolimerii sintetizați în această lucrare au aplicații în industria pelicologenelor, unde temperatura minimă de formare a filmului trebuie să fie suficient de scăzută. Astfel de copolimeri au în componență monomeri care conferă duritate (stiren, metacrilatul de metil), monomeri care conferă flexibilitate (acrilat de butil) și monomeri ce conțin grupări carboxilice pentru îmbunătățirea anumitor proprietăți ale emulsiilor (acid acrilic). Copolimerizarea în emulsie a acrilatului de butil cu stirenul nu urmează modelul clasic Smith-Ewart [92]. Prezenta acidului acrilic la copolimerizare aduce abateri și mai mari datorită solubilității lui în apă. Metacrilatul de metil este un monomer la care se manifestă pregnant efectul de gel la copolimerizare.

Pe de altă parte, sistemele de emulgatori cu care s-a lucrat au cuprins în general amestecuri de emulgatori anionici și neionici. În cazul acestor sisteme se obțin copolimeri emulsionați cu o stabilitate mai bună iar teoriile clasice ale polimerizării în emulsie nu sunt aplicabile, în special datorită solubilității marcante a emulgatorilor neionici în picăturile de monomeri și a participării acestor emulgatori la reacțiile de transfer de lanț.

Studiile efectuate în partea experimentală încearcă în plus să aducă unele lămuriri în probleme controversate privind copolimerizarea în emulsie, în condiții apropiate de cele industriale, diferite de condițiile pe baza cărora s-au elaborat teoriile polimerizării în emulsie. S-a avut în vedere mai ales utilizarea unor comonomeri și a unor amestecuri de emulgatori anionici și neionici care prezintă abateri de la comportarea conform teoriilor clasice ale polimerizării în emulsie, utilizarea unor temperaturi de lucru ridicate, a unor concentrații mari de monomeri în sistemul de copolimerizare, a unui mediu de dispersie neideal (apă potabilă), precum și utilizarea unor procedee de lucru complexe privind modul de dozare al monomerilor.

2. ASPECTE PRIVIND COPOLIMERIZAREA RADICALICĂ

Cea mai mare parte din liantii acrilici pentru pelicologene sunt copolimeri. Acest lucru se datorează faptului că, prin copolimerizare, se obțin polimeri cu proprietăți superioare proprietăților homopolimerilor .

În procesul de copolimerizare intervin mai multe tipuri de radicali în creștere și mai mulți monomeri. Reactivitatea monomerului ce se adăunează este determinată de natura ultimului mer fixat în macroradicalul în creștere [86-88]. Ținând cont de vitezele de reacție pentru fiecare etapă, introducând condițiile de stare staționară și vitezele de consum ale celor doi monomeri (A și B), s-a obținut ecuația de compoziție a unui copolimer binar [88]:

$$d[A]/d[B]=([A]/[B])((r_1[A]+[B])/([A]+r_2[B])) \quad (2.1)$$

unde r_1 și r_2 sunt denumite rapoarte de reactivitate a monomerilor sau constante de copolimerizare.

Ecuația de compoziție a copolimerului redă compoziția instantanee a copolimerului în funcție de cea a amestecului de monomeri la un moment dat.

S-au obținut ecuații de compoziție ale copolimerilor și pentru cazurile în care se are în vedere și influența unităților monomere penultime sau mai îndepărtate de centrul activ sau influența depropagării. De asemenea s-au obținut ecuații de compoziție în cazul copolimerizării ternare sau multicomponente .

Deducerea relației care dă viteza globală a reacției de copolimerizare binară include cunoașterea celor patru constante ale vitezei de creștere a catenei și a constantelor vitezei de inițiere și de întrerupere a lanțului de reacție . Relația stabilită de Melville [89] este:

$$V_c = ((r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2)V_i^{1/2}) / ((r_1^2 \delta_1^2 [A]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [A][B] + r_2^2 \delta_2^2 [B]^2)^{1/2}) \quad (2.2)$$

unde $\delta_1 = (2k_{t11})^{1/2} / k_{11}$
 $\delta_2 = (2k_{t22})^{1/2} / k_{22}$
 $\phi = k_{t12} / 2(k_{t11} * k_{t22})^{1/2}$

Factorul ϕ semnifică raportul dintre constanta vitezei de întrerupere mutuală între radicalii diferiți ca natură chimică și media geometrică a constantelor de întrerupere între radicalii identici. El caracterizează aportul relativ al întreruperii încrucișate față de cea a interacțiunii macroradicalilor de același tip . Când ϕ este mai mare decât unitatea , predomină întreruperea încrucișată iar viteza de copolimerizare scade . Obisnuit , parametrul ϕ se apropie de unitate pentru monomeri apropiați ca structură și crește foarte mult în cazul monomerilor foarte diferiți ca structură. Valorile foarte mari ale lui ϕ sunt caracteristice sistemelor cu tendință de alternare pronunțată [90].

Copolimerizarea în emulsie este un proces heterogen complex ce implică transportul monomerilor și radicalilor liberi între faza apoasă și organică prezentă în sistem. Comonomerii utilizați au deseori diferite solubilități în apă , și aceasta duce la posibilitatea existenței unor rapoarte diferite ale concentrației monomerilor în diversele faze. Se pot exprima astfel cinci rapoarte ale concentrației monomerilor: în amestecul de reacție, în faza apoasă, în particulă, în picătura de monomer și monomer încorporat în polimer [97].

Întrucât majoritatea reacțiilor de polimerizare au loc în particula de polimer/monomer, viteza de polimerizare și compoziția copolimerului sunt determinate de concentrația monomerilor

în aceste particule.

Mai multi autori au observat că rapoartele de reactivitate obtinute din experiente de copolimerizare în emulsie diferă deseori de rapoartele de reactivitate obtinute pentru copolimerizări omogene, cu aceiasi monomeri, în special când monomerii au solubilități diferite în apă [98, 99].

Schuller [98] sustine că rapoartele de reactivitate nu variază în cursul copolimerizării în emulsie, dar o analiză conventională utilizând relatia (2.1) pentru determinarea rapoartelor de reactivitate conduce la rezultate eronate când unul sau mai multi monomeri sunt relativ solubili în apă. De aceea, Schuller a modificat ecuatiile de compozitie a copolimerilor, utilizând concentratiile monomerilor la locul de reactie, prin introducerea în ecuatie a coeficientului de partitie a monomerului si a raportului monomer / apă . Coeficientul de partitie al monomerului, K_x , este utilizat pentru a descrie partitia monomerului x între particulă si faza apoasă :

$$K_x = [X]_p / [X]_w \quad (2.3)$$

unde $[X]_p$ si $[X]_w$ sunt concentratiile monomerilor în particule si în faza apoasă.

Schuller combină ecuatiile (2.1) cu ecuatiile (2.3) si obtine :

$$(dA_t / dB_t) = (1+r_1'(A_t / B_t)) / (1+r_2'(B_t / A_t)) \quad (2.4)$$

Termenii A_t si B_t sunt cantitățile totale de monomeri A si B în reactor . Rapoartele de reactivitate modificate sunt :

$$r_1' = r_1(1+1/(K_B V)) / (1+1/(K_A V))$$
$$r_2' = r_2(1+1/(K_A V)) / (1+1/(K_B V))$$

unde V este volumul fazei organice raportat la volumul fazei apoase.

Faza organică este alcătuită din particule emulsionate polimer-monomer si din picăturile de monomer. Rapoartele de reactivitate modificate tin cont de diferenta în concentratiile monomerilor în particule si în reactor ca întreg.

Dacă concentratiile monomerilor în faza organică si faza apoasă este egală, $K_A=K_B=1$, si rapoartele de reactivitate modificate devin echivalente cu rapoartele de reactivitate pentru copolimerizarea în medii omogene .

3 . ASPECTE PRIVIND MECANISMUL COPOLIMERIZĂRII ÎN EMULSIE

3.1. CONSIDERATII GENERALE

Copolimerizarea în emulsie implică un mecanism asemănător cu homopolimerizarea în emulsie ca urmare a sistemului heterogen în care se desfășoară procesul.

Datorită complexității sale, elucidarea mecanismului polimerizării în emulsie întâmpină numeroase dificultăți . Până astăzi nu există încă un punct de vedere unitar în această problemă [91, 100-128].

Pentru sisteme model, studiate în condiții idealizate, academice, la grade de conversie scăzute, teoria poate fi corelată cu datele experimentale. Pentru sisteme industriale, mecanismele acceptate, bazate pe diverse teorii, sunt empirice. Una dintre diferențele majore constă în concentrația agenților tensioactivi utilizați și în metoda de adăugare a lor, aceasta având o importanță consecință asupra concentrației critice micelare .

În cazul copolimerizării în fază omogenă, reacțiile elementare se desfășoară unitar în toată masa de reacție, fără vreo preferință pentru o zonă sau alta a sistemului. La copolimerizarea în emulsie, procesul se desfășoară în sistem heterogen și în acest caz este necesar să se stabilească în primul rând locul unde se desfășoară reacțiile elementare. Din punct de vedere teoretic sunt posibile următoarele locuri unde s-ar putea desfășura reacțiile de apariție a radicalilor liberi, de creștere și de întrerupere a creșterii lanțurilor macromoleculare:

- în picăturile monomerului ;
- în mediul apos, respectiv în soluția moleculară a monomerului în apă ;
- în miceliile emulgatorilor ;
- la suprafața de separare apă - monomer ;
- în particulele polimer-monomer formate în cursul polimerizării ;

Stabilirea precisă a locului unde decurge polimerizarea devine cu atât mai dificilă cu cât posibilitățile reacției în fiecare din locurile menționate sunt, la un moment dat, la fel de probabile.

Teoria copolimerizării în emulsie, ca și cea a homopolimerizării în emulsie, trebuie să lămurească următoarele probleme fundamentale [100]:

- originea particulelor (locul lor de formare) ;
- mecanismul în care particulele sunt alimentate cu monomeri și cu radicali , în faza de creștere ;
- în care zonă a particulei decurge polimerizarea ;

S-au propus trei mecanisme de formare a particulelor : micelar, de microemulsie și omogen în faza apoasă ; două mecanisme de transfer de masă : de contact și prin difuzie și trei mecanisme privind locul de desfășurare a polimerizării : omogen în volumul particulei de polimer-monomer, la suprafața acesteia și în faza apoasă cu depunerea ulterioară a polimerului la suprafața particulei [90,p316].

3.2. LOCUL SI MECANISMUL FORMĂRII SI CRESTERII PARTICULELOR

Locul si mecanismul formării particulelor este prima problemă care apare la determinarea mecanismului polimerizării în emulsie si este determinată de solubilitatea adevărată a monomerilor în apă , de raportul dintre acestia si solubilitatea coloidală în solutia de emulgator , de tipul initiatorilor si emulgatorilor folositi , de intensitatea regimului hidrodinamic.

Particulele de polimer pot apare în solutie apoasă , în miclele emulgatorului si în micropicăturile emulsiei de monomer[101] .

Prima tentativă de a explica mecanismul polimerizării în emulsie a fost făcută de Staudinger [102] , care a sugerat că locul reactiei este suprafata dintre monomerul emulsionat si faza apoasă în care are loc emulsionarea.

Mult timp s-a presupus că polimerizarea are loc doar în picăturile de monomer emulsionat. Doar după ce Fikentscher [103] a observat formarea rapidă a polimerului în solutii apoase saturate de monomeri hidrocarbonati , atentia a fost focalizată asupra fazei apoase ca loc de desfășurare a polimerizării.

Mecanismul polimerizării în micelii

Harkins [104] a fost primul care a recunoscut clar importanta miceliilor solubilizate ca locuri pentru polimerizarea în emulsie . El a considerat că polimerizarea se desfășoară pe etape, dintre care unele au loc în micle , iar altele în particulele polimer-monomer . Astfel , în primele se produce initierea si stadiul initial de crestere a particulelor până la o anumită dimensiune. Radicalii obtinuti din initiatori solubili în apă intră în miceliile saturate cu monomer , unde vor găsi un număr suficient de molecule solubilizate pentru a porni o reactie înlântuită rapidă. Polimerizarea este terminată prin intrarea unui al doilea radical . Al treilea radical care intră, initiază din nou polimerizarea . Fiecare radical polimeric epuizează întâi monomerul continut în micela în care el creste si apoi este alimentat cu monomer suplimentar din mai multe alte micelii înainte ca reactia în lant să se termine . Unele din miceliile golite de monomer se sparg si moleculele de emulgator disponibilizate sunt adsorbite la suprafata particulelor de polimer nou formate. Cele rămase, sunt reumplute prin difuziune din picăturile emulsionate de monomer, care joacă în primul rând rolul de rezervoare. Formarea de particule de polimer proaspete continuă până ce tot emulgatorul continut initial în micelii este adsorbit la interfata polimer -apă si concentratia agentului tensioactiv scade sub valoarea CMC. Particula în crestere este destul de apropiată în caracteristicile generale cu o micelă adevărată sferică. Diferenta esentială este compozitia si mărimea centrului lipofil . În afara suprafetei particulelor se află stratul de molecule de emulgator orientate cu grupările hidrofile spre faza apoasă, în timp ce grupările lipofile sunt asociate cu faza de polimer dispersat . Conditiiile pentru solubilizarea monomerului sunt în fapt mult îmbunătățite . Pe lângă faptul că particulele de polimer au o mai mare afinitate pentru moleculele de monomer decât au avut-o miceliile , exista acum o suprafată interfacială disponibilă considerabilă, unde poate avea loc solubilizarea interfacială . Cu această solubilizare interfacială se confruntă orice proces în a doua fază a polimerizării , adică după disparitia miceliilor. Locul polimerizării se mută deci din micelii în particulele de polimer, spre care monomerul emulsionat este transferat treptat .

Smith si Ewart [106], pornind de la lucrările lui Harkins, au propus o teorie cantitativă a polimerizării în emulsie, completată ulterior de Gardon [107]. Teoria are la bază următoarele presupuneri :

-polimerizarea începe în miceliile de emulgator care contin monomer dizolvat coloidal si continuă în particulele polimere gonflata cu monomer , prin intrarea radicalilor din faza apoasă;

-procesul de formare de noi particule polimere de încheie relativ repede si este marcat de disparitia ultimelor micelii din sistem; din acest moment numărul de particule polimere rămâne constant;

-monomerul din picăturile de monomer , care contin o cantitate mică de emulgator adsorbit pe suprafata lor , difuzează la locurile de desfășurare a reactiei , asigurând un raport gravimetric monomer-polimer constant până la epuizarea rezervei interne;

-polimerizarea se desfășoară în interiorul particulelor cu o viteză constantă de crestere a volumului acestora , cât timp există picături de monomer în sistem ;

-numărul mediu de radicali propagatori de lant din particulă este constant si întreruperea lanturilor cinetice în particulă decurge cu o viteză mult mai mare decât cea de intrare a radicalilor, care este presupusă constantă;

-la viteze mici de descompunere a initiatorilor solubili în apă , concentratia initiatorului este practic constantă , fapt ce determină viteza constantă de intrare a radicalilor în particule;

-dacă viteza de iesire a radicalului din particulă este neglijabilă , atunci numărul mediu de radicali propagatori de lant din particulă este $n=0,5$, această presupunere nefiind obligatorie .

Teoria Smith-Ewart se bazează pe un număr de presupuneri care pot să nu fie adevărate în toate cazurile . Acolo unde numărul de radicali este foarte mic în comparatie cu numărul de particule , întreruperea în faza apoasă poate avea loc predominant . Pe de altă parte , dacă numărul de radicali este mare în comparatie cu numărul de particule , fiecare radical liber tinde să intre într-o particulă de polimer în formare si conditiile aproximează o polimerizare normală în faza organică [129].

Mecanismul polimerizării în faza apoasă

La solubilități crescânde ale monomerilor în apă , în prezenta initiatorilor hidrosolubili, locul dominant în care va decurge polimerizarea s-a presupus că este faza apoasă [108, 130-132].

Monomerii care au suficientă solubilitate în apă polimerizează rapid în faza apoasă chiar în absenta sau după disparitia miceliilor de agent tensioactiv . Pot fi formate noi particule de polimer atâta timp cât concentratia monomerului în faza apoasă rămâne destul de ridicată . În cele mai multe cazuri există o puternică afinitate monomer-polimer , astfel încât din ce în ce mai mult monomer va fi extras din faza apoasă . Pe măsura cresterii concentratiei polimerului , polimerizarea în faza apoasă va înceta si o dată cu ea formarea de noi particule . De aici încolo reactia va avea loc la suprafata particulelor polimer-monomer , asemănător cu polimerizarea monomerilor insolubili în apă după disparitia miceliilor de emulgator . Până ce această stare va fi atinsă , se va forma o emulsie heterodispersă , deoarece noile particule continuă să apară mult timp după ce primele au început să crească .

Mai recent , mecanismul polimerizării si copolimerizării în faza apoasă a monomerilor partial solubili este acceptat doar pentru cazul când se lucrează fără emulgator , sau când concentratia emulgatorului este sub CCM [116] . În prezenta miceliilor , ele sunt principalul loc de formare a particulelor . Motivul pentru care comportarea cinetică a polimerizării în emulsie a monomerilor solubili în apă deviază de la teoria Smith-Ewart se datorează , după mai multi autori [114, 115], dominării desorbției radicalilor din miceliile de emulgator si din particulele de polimer formate .

Mecanismul polimerizării în faza monomeră

Formarea și creșterea particulelor în faza monomeră, poate fi realizată prin folosirea de emulgatori neionici sau amestecuri ale acestora și inițiatori solubili în monomeri [109]. De asemenea, acest lucru se poate realiza având monomerul în stare de microemulsie [110]. Ca inițiatori se pot folosi peroxizi organici sau azoizobutironitril. Captarea inițiatorului oleosolubil sau a radicalilor primari de către picăturile de monomer nu implică dificultăți energetice care apar la folosirea inițiatorilor hidrosolubili.

La polimerizarea în emulsie în condiții normale, monomerii formează picături de 2-5 microni, astfel încât captarea radicalilor formați în stare apoasă va avea loc în miceliile umflate cu monomer, care sunt mai mici și în număr mult mai mare. Dacă în sistem, în loc de emulsii formate din picături de monomer avem de-a face cu microemulsii, formate din picături mult mai mici, caracterizate printr-o suprafață mare de separare, acestea vor capta eficient radicali solubili în apă, devenind un loc de desfășurare a procesului [91]. Pentru obținerea de microemulsii stabile de ulei/apă se recurge la adăugarea unui alcool gras, cu catene lungi, la un emulgator anionactiv [109], sau la adăugarea, la un emulgator ionic, a unui amestec de alcani [111].

Au fost propuse două mecanisme pentru a explica formarea picăturilor de monomer submicroscopice, utilizând concentrații mici ale sistemelor de emulgatori enumerate mai sus:

-solubilitatea foarte scăzută în apă a alcoolului gras sau a alcanului superior va preveni coalescența picăturilor de monomer prin difuzie [110, 112].

-formarea unui complex cristalin a emulgatorului ionic și a alcoolului gras [113].

Nu se știe care dintre mecanismele care duc la formarea microemulsiilor este predominant. Deoarece cele două mecanisme nu sunt exclusive, ambele pot fi operative.

3.3. MECANISMUL TRANSFERULUI MONOMERULUI LA PARTICULELE DE POLIMER-MONOMER

Mecanismul transferului monomerului din picături la particulele de polimer-monomer în faza de creștere poate avea loc prin contact și prin difuzie.

Gardon [107] a acceptat că difuzia monomerului în particule este un proces rapid, cantitatea de monomer din ele fiind cea corespunzătoare echilibrului termodinamic.

Svetov [117] susține că difuzia moleculară a monomerilor prin apă este capabilă să asigure numai un flux limitat de substanță de la picături la particulele polimer-monomer, iar probabilitatea ca fluxurile independente de monomeri, care diferă esențial prin solubilitate, să aibă același raport ca și în faza monomeră este foarte mică. De aceea, aplicabilitatea ecuației Mayo-Lewis la polimerizarea în emulsie este ea însăși o dovadă a transferului monomerilor prin contact. Mecanismul transferului de masă prin contact se poate realiza astfel: dacă se consideră o picătură de monomer care se deplasează ca un întreg pentru un timp scurt, coalescența ei cu alte picături este împiedicată de depunerea emulgatorului pe cea mai mare parte a suprafeței sale de separare cu apa. Partea particulei de monomer neprotejată de emulgator, va adsorbi fără dificultăți energetice particule polimer-monomer. Multe din acestea conțin radicali care au crescut chiar în picătură. În ele, polimerizarea se va desfășura cu viteză maximă pe seama monomerului din picătura la care s-au atașat. Particulele polimer-monomer adsorbite, din cauza vâscozității mari, împiedică dizolvarea monomerilor, astfel că la particulele polimer-monomer din a doua, a treia linie, etc, există un deficit de monomer, creșterea lor fiind posibilă numai pe seama rezervelor

anterioare și a monomerului din faza apoasă. Sub acțiunea turbulentei sistemului, particulele polimer-monomer sunt îndepărtate, iar suprafața picăturii se înnoiește. În acest moment, datorită condițiilor hidrodinamice, picătura de monomer se poate diviza sau crește prin contopire cu alta. La interfața cu apa, protecția picăturii de monomer va fi asigurată parțial de emulgator, iar suprafața liberă va fi ocupată de noi particule polimer-monomer. Apoi întregul mecanism se repetă.

3.4. LOCUL DE DESFĂȘURARE A POLIMERIZĂRII

Locul creșterii lanțului la polimerizarea în emulsie este o problemă controversată. Teoria lui Harkins și cele dezvoltate din aceasta, au la bază postulatul potrivit căruia polimerizarea se desfășoară în întreg volumul particulelor polimer-monomer.

Medvedev [118] crede că viteza de polimerizare în particulă este proporțională cu suprafața acesteia, postulând că polimerizarea în emulsie decurge în straturile superficiale ale particulelor. Distribuția uniformă a radicalilor liberi în particulele de polimer, conform presupunerii lui Smith-Ewart, nu este rezonabilă în multe sisteme de polimerizare în emulsie deoarece grupările hidrofile terminale a radicalilor liberi oligomeri acționează ca un agent tensioactiv și tind să stea la suprafața particulelor de polimer. Această localizare a grupelor terminale poate duce la o distribuție neuniformă a radicalilor liberi în particula de polimer [119].

Williams [120-122] a dezvoltat ideea că polimerizarea decurge în straturile superficiale ale particulelor de latex. El a propus că morfologia particulei de latex în timpul polimerizării este compusă dintr-un miez bogat în polimer înconjurat de o manta bogată în monomer. Argumentele inițiale ale lui Williams au fost bazate pe date de conversie în funcție de timp. Rezultatele sale arată că viteza de polimerizare este constantă în intervalul al doilea, ceea ce sugerează că observațiile experimentale pot fi explicate printr-o valoare constantă a concentrației monomerilor la locul polimerizării în particule și a numărului mediu al radicalilor liberi pe particule. De aici a rezultat concluzia că în domeniul staționar al polimerizării, în particule, trebuie să existe straturi bogate în monomer la suprafața particulelor de latex.

Modelele ce prevăd o distribuție neuniformă a monomerului în particulele de latex au propus și alți autori [123, 124, 127].

Vanderhoff [127] sugerează că polimerul nou se formează lângă stratul de la suprafața particulei de latex, datorită grupărilor terminale hidrofile (ex. SO_4^-). El demonstrează, prin titrare conductometrică, că o fracție relativ largă de aproximativ 30-60% grupări terminale SO_4^- se găsesc la suprafață. Aastă observație experimentală dă o explicație plauzibilă pentru morfologia neuniformă a particulei.

Deși adepții polimerizării omogene în volumul particulei [125, 126] nu acceptă argumentele celor care susțin că polimerizarea decurge în straturile superficiale ale acesteia [120-124], căutând alte explicații pentru rezultatele experimentale obținute, se pare că, determinări efectuate cu monomeri radioactivi [121, 128] aduc un puternic suport pentru teoria lui Williams.

4. ASPECTE PRIVIND CINETICA COPOLIMERIZĂRII ÎN EMULSIE

4.1. CONSIDERATII GENERALE

Teoriile privind cinetica copolimerizării în emulsie s-au dezvoltat din teoriile homopolimerizării în emulsie, fiind o extindere a acestora.

În general, pentru tratarea cinetică a polimerizării în emulsie se consideră că reacția de polimerizare implică trei stadii: formarea particulelor, creșterea particulelor până la dispariția monomerului ca fază individuală și creșterea particulelor după dispariția monomerului ca fază individuală.

În etapa de formare, numărul de particule ce apar depinde de tipul și concentrația emulgatorului, de viteza generării radicalilor, de tipul și concentrația electrolitului, de temperatură, de tipul și intensitatea agitării ca și de alți parametri care deseori nu sunt bine înțeleși. Astfel, etapa formării particulelor este dificil de reprodus în experimente consecutive [91].

În contrast, etapa creșterii particulelor, este reproductibilă. Ca o primă aproximare, viteza de polimerizare sau de propagare este proporțională cu numărul de particule, iar gradul mediu de polimerizare, este proporțional cu numărul de particule și invers proporțional cu viteza de formare a particulelor. O creștere a numărului de particule va da simultan o creștere a vitezei de polimerizare și a masei molare. Aceste relații sunt în contrast cu variația inversă a vitezei de polimerizare și a gradului mediu de polimerizare în schemele cinetice ale polimerizării în masă, soluție și suspensie.

În etapa de creștere a particulelor, numărul de particule este în general constant, volumul lor crește proporțional cu conversia și concentrația monomerului în particule este constantă. Tranzitia de la stadiul al doilea la al treilea depinde de gradul de conversie și de natura monomerului. În stadiul al treilea, volumul particulelor descrește treptat, datorită contractiei ce însoțește polimerizarea.

4.2. FORMAREA PARTICULELOR

Etapa de formare a particulelor poate avea loc în miceliile de emulgator gonflante cu monomer prin difuzia unui radical din faza apoasă în micelii, sau în faza apoasă, prin precipitarea radicalilor liberi oligomeri ce vor fi stabilizați de emulgator.

Formarea particulelor în micelii

Smith și Ewart [106] au propus două situații ideale pentru procesul de generare a particulelor de polimer. În prima situație ideală s-a presupus că radicalii inițiatori generați în faza apoasă sunt toți captați de micelii și nu intră în particulele polimer-monomer atâta timp cât sunt prezente miceliile. Viteza formării particulelor este proporțională cu viteza obținerii radicalilor din inițiatori.

Viteza creșterii volumului particulei (μ) este dată de variația volumului particulei în timp:

$$\mu = dV / dt \quad (4.2.1.)$$

Numărul total de particule în prima situație ideală este :

$$N = 0,53 (Ri / \mu)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (4.2.2.)$$

unde R_i -este viteza de obținere a radicalilor din inițiator ,exprimată în molecule / ml ; a_s - este aria specifică ocupată de molecula emulgatorului , S -este numărul total de molecule de emulgator în unitatea de volum .

În a doua situație ideală, s-a presupus că suprafața interfacială a miceliilor și a particulelor de polimer-monomer au aceeași eficiență în adsorbția radicalilor inițiatori . În această situație, expresia pentru numărul de particule produse este următoarea :

$$N = 0,37 (Ri / \mu)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad (4.2.3.)$$

Cele două situații diferă deci numai prin valoarea constantei . De obicei , viteza de adsorbție a radicalilor liberi este proporțională cu raza particulei și nu cu suprafața sa , valoarea reală a constantei găsimu-se în intervalul dintre cele două limite .

Relația propusă de Smith-Ewart prezice că numărul de particule produse pe gram de emulgator va fi proporțional cu concentrația emulgatorului la puterea $3/5$ și cu concentrația inițiatorului la puterea $2/5$.

Formarea particulelor în faza apoasă

Formarea particulelor în faza apoasă a fost disputată mai ales pentru monomerii parțial solubili în apă precum acetatul de vinil metacrilatul de metil , etc. [130] . În aceste sisteme s-a presupus că formarea particulelor are loc prin precipitarea lanțurilor oligomere formate în faza apoasă .

La inițierea în faza apoasă , funcția principală a emulgatorului este de a stabiliza radicalii oligomeri când ei precipită din faza omogenă .

Inițierea și propagarea polimerizării în faza apoasă urmează schema cinetică generală pentru polimerizarea în masă , soluție și suspensie .

Fitch [131] a elaborat un model de formare a particulelor în faza omogenă care se bazează pe presupunerea că radicalii aditionează monomerul în faza apoasă până ce lanțul atinge o lungime critică și precipită ca particule de polimer . Viteza generării particulelor este :

$$dN / dt = Ri - R_A \quad (4.2.4.)$$

unde : R_A -este viteza de adsorbție a radicalilor oligomeri în particulele de polimer și nu în miceli; R_A are expresia :

$$R_A = Ri L N r^2 \quad (4.2.5.)$$

unde : L -este drumul mediu al difuziei unui radical oligomer înaintea precipitării și formării particulei, iar r este raza particulei.

Viteza totală de formare a particulelor va fi :

$$dN / dt = R_i [1 - (\pi N)^{1/3} (3V_p / 4)^{2/3} L] \quad (4.2.6.)$$

unde : V_p -este volumul particulei ;

Dacă se introduce expresia pentru volumul particulelor, se poate integra ecuația (4.2.6.), obținându-se N . Ecuația care se obține are aceeași formă cu cea dedusă de Smith și Ewart.

4.3. CRESTEREA PARTICULELOR

Etapă de creștere a particulelor până la dispariția monomerului ca fază individuală, numită și stadiul al doilea al polimerizării în emulsie, începe odată cu procesul de formare a particulelor. Volumul particulelor crește proporțional cu conversia. Concentrația monomerilor în particulă se acceptă constantă.

Creșterea particulelor de polimer în emulsie este destul de bine înțeleasă. Primele studii experimentale ale lui Roe și Brass [133] și Vanderhoff [134], ca și tratarea teoretică a lui Stockmayer [135] și O'Toole [136], au făcut să se accepte următoarea relație de creștere :

$$dV / dt = 4\pi r^2 dr / dt = K_1 [M] n \quad (4.3.1.)$$

unde V -este volumul particulelor ; r -este raza ; t -este timpul ; $[M]$ -este concentrația monomerului în particula de polimer gonflată de monomer ; K_1 -este o constantă ce depinde de monomer, de cantitatea de monomer ce gonflează particula de polimer și de condițiile de reacție; iar n -este numărul mediu al radicalilor liberi în particule.

Dacă particulele sunt mici, n este 0,5 și viteza de creștere a volumului este constantă. Dacă particulele devin mai mari, n crește peste 0,5 și viteza de creștere se accelerează. Numărul mediu al radicalilor liberi poate fi mai mare de 0,5 chiar din primele stadii ale creșterii particulelor [137].

Problema de bază în explicarea polimerizării în emulsie este determinarea numărului mediu de radicali pe particulă, pornind de la ideea că aceștia s-au format în faza apoasă și sunt continuu absorbiți de particule.

Viteza polimerizării poate fi egalată, după Smith și Ewart [106] cu viteza de reacție în particule :

$$R_p = -d[M] / dt = k_p [M]_p n (N / N_A) \quad (4.3.2.)$$

unde : k_p -este constanta de propagare în particule ; $[M]_p$ -este concentrația monomerului în particule; N_A -este numărul lui Avogadro.

Smith și Ewart acceptă un regim cvasistationar. Punându-se condiția ca în această etapă să nu se mai formeze noi particule, $dN/dt = 0$, ei obțin o ecuație care arată că viteza de formare a particulelor continuând n radicali, este egală cu viteza lor de dispariție :

$$\begin{aligned} dN_n/dt = R_A N_{n-1} / N + (n+1)k_d N_{n-1} + (n+2)(n+1)(k_i^*/V)N_{n-2} - R_A N_n / N - n k_d N_n - \\ n(n-1)(k_i^*/V)N_n = 0 \end{aligned} \quad (4.3.3.)$$

unde : R_A -este viteza totală de absorbție a radicalilor în particule (diferită de R_i) ; k_d -este constanta vitezei de desorbție a radicalilor din particule ; k_i^* -este constanta vitezei de întrerupere

în particule; N_n -este numărul de particule conținând n radicali ; V -este volumul particulelor ; N -este numărul total de particule .

Această ecuație este cunoscută în literatură sub denumirea de "ecuația de recurență Smith-Ewart". Soluția generală a acestei ecuații pentru numărul mediu de radicali pe particule a fost dată de Stockmayer [135] și O'Tool [136] :

$$n = \sum_{n=1}^{\infty} (n N_n / N) = (a/4) [I_m(a) / I_{m-1}(a)] \quad (4.3.4.)$$

unde $a = (8\alpha)^{1/2}$, $\alpha = R_A V / (k_i^* N)$, iar I_m este funcția Bessel modificată de ordinul I .

Ecuația (4.3.4.) nu este convenabilă pentru a fi utilizată deoarece implică un parametru α care conține un parametru variabil R_A .

Smith și Ewart nu au căutat o soluție generală a ecuației (4.3.3.) ci au considerat câteva cazuri particulare , în care soluția este ușor accesibilă .

Gardon [107] a considerat că relația $dN_n/dt = 0$, folosită de Smith și Ewart este necorespunzătoare , fiind obținută în condiția regimului staționar , și propune o relație pentru condiția regimului nestaționar . El exprimă , de asemenea , viteza de reacție în funcție de volumul de polimer format . Combinând cele două relații , se obține o expresie ce reprezintă tocmai expresia vitezei dată de Smith-Ewart , cazul 2 , în termeni de V_p (unde $V_p = V / N$) , care este confirmată astfel de calculele lui Gardon.

Ugelstad [130], elaborează o metodă de calcul pentru n , luând în considerare readsorbția radicalilor în particule și , eventual , contribuția întreruperii în fază apoasă . Metoda este destul de complicată . Ugelstad deduce și un model simplificat pentru calculul lui n când acesta are valori mici, $n < 10^{-1}$, în acest caz ținându-se cont și de condițiile regimului staționar . Se obțin următoarele relații pentru numărul de radicali pe particule și pentru viteza de reacție :

$$n = (1/N) R_i^{1/2} (V_p/2k_i^* + N/2k_d)^{1/2} \quad (4.3.5.)$$

$$R_p = (k_p[M]_p / N_A) R_i^{1/2} (V_p/2k_i^* + N/2k_d)^{1/2} \quad (4.3.6.)$$

Harada și Nomura [138] , care au studiat și ei efectul desorbției radicalilor asupra copolimerizării în emulsie , au ajuns la un rezultat similar cu cel al lui Ugelstad , la valori mai mici ale lui n .

4.4. ETAPA DE CREȘTERE A PARTICULELOR DUPĂ DISPARIȚIA MONOMERULUI CA FAZĂ SEPARATĂ

Stadiul al treilea al polimerizării în emulsie are loc după dispariția monomerului ca fază separată din sistem , când concentrația monomerului din particulă scade treptat pe măsură ce conversia crește . În același timp , volumul particulelor se micșorează , datorită contractiei ce însoțește polimerizarea .

Reducerea concentrației monomerului în particulă duce la creșterea treptată a vâscozității , ceea ce face ca mobilitatea radicalilor polimeri să scadă . Aceasta duce la scăderea valorii constantei de întrerupere . Valoarea constantei de creștere , k_p , rămâne constantă până la

conversii înalte , deoarece reacțiile dintre moleculele mici și macroradicali nu sunt controlate prin difuzie .

Numărul de radicali pe o particulă , n , și viteza de reacție pentru stadiul al treilea pot fi calculate din expresia pentru etapa a doua a lui Smith -Ewart - Stockmayer, pentru $m = 0$, ca și din raționamentul O'Toole - Ugelstad pentru $m > 0$, unde $m = k_d V / k_i^*$.

Pentru stadiul al treilea , Friis și Hamielec [139] găsesc că viteza de polimerizare , în termeni de conversie este :

$$dx / dt = k_p n [M]^p N M_m / Q_0 N_A \quad (4.4.1.)$$

unde : x -este conversia ; M_m -este masa molară a monomerului , Q_0 -este cantitatea inițială de monomer .

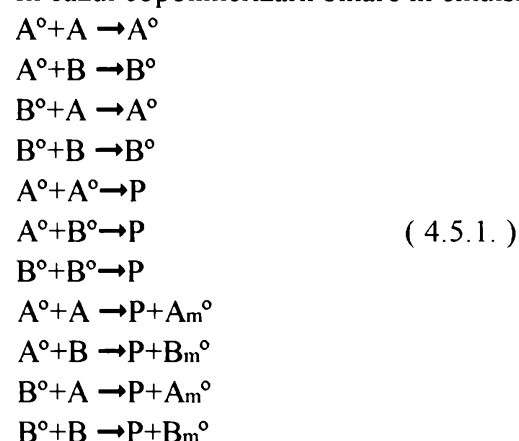
În acest stadiu , viteza de polimerizare poate continua să crească pentru scurt timp , dacă efectul Trommsdorff este mai important decât cel de scădere a concentrației monomerului din particulă .

4.5. TEORIA LUI NOMURA

Teoria formării particulelor în micelii și respectiv omogen, în faza apoasă se bucură de o largă acceptare în descrierea homopolimerizării în emulsie a numeroși monomeri [130-143]. Cele două teorii au fost extinse și la copolimerizarea în emulsie. O teorie completă a copolimerizării în emulsie nu a fost încă prezentată datorită naturii complexe a procesului de copolimerizare .

Copolimerizarea în emulsie implică procese în care viteza de reacție este determinată de fenomene fizice și chimice complexe . Pentru acest motiv , s-au publicat puține studii despre cinetica copolimerizării în emulsie [144-153]. În studiile publicate , interesul a fost îndreptat spre urmărirea vitezei de copolimerizare și a evoluției compoziției copolimerului cu conversia .

În cazul copolimerizării binare în emulsie sunt posibile următoarele reacții :



unde : A° , B° -sunt radicali terminați în monomerul A sau B; A_m° și B_m° -sunt radicali monomeri de tip A sau B ; P-este polimer .

Pentru fiecare reacție se poate scrie viteza de reacție corespunzătoare. Considerând condiții staționare , concentrația radicalilor de tip A° și B° nu se modifică în timp.

Nomura [147, 148] a dezvoltat un model cinetic pentru copolimerizarea în emulsie cu

apoașă plus viteza de desorbție a radicalilor din particule minus viteza de terminare a creșterii în faza apoașă.

Nomura a adoptat balanța radicalilor a lui Ugelstad și Hansen [130] pentru copolimerizarea în emulsie cu adăugarea tuturor componentelor de la început în reactor .

$$r_A = R_i + \sum_{i=1}^n (k_d n N_n) - 2 k_{tw} [R^\circ]_w^2 \quad (4.5.12.)$$

unde : R_i este viteza de inițiere în faza apoașă ; $[R^\circ]_w^2$ este concentrația tuturor radicalilor liberi în faza apoașă ; k_{tw} este constanta medie a terminării reacției în faza apoașă :

$$k_{tw} = (k_{twAA} + L_w k_{twAB} + L_w^2 k_{twBB}) / (1 + L_w)^2 \quad (4.5.13.)$$

L_w este raportul între concentrația radicalilor B și A în faza apoașă :

$$L_w = [B^\circ]_w / [A^\circ]_w = k_{pAB}[B]_w / k_{pBA}[A]_w \quad (4.5.14.)$$

Nomura a scris balanța radicalilor liberi din faza apoașă în dimensiunile următoare :

$$\alpha = \alpha' + m n - y \alpha^2 \quad (4.5.15.)$$

unde : $\alpha' = R_i V_p / k_t N_p$; $y = 2 k_{tw} k_t / k_a^2 N_p V_p$; k_a este coeficientul de viteză pentru adsorbția radicalilor liberi din particule ;

Nomura a utilizat ecuațiile (4.5.11.) și (4.5.15.) împreună , pentru a calcula pe n ca funcție de α' , m și y . El extinde deci teoria homopolimerizării în emulsie obținând ecuații cinetice simple , care pot fi aplicate la predicția vitezei de copolimerizare în emulsie și a compoziției copolimerului . Aceste ecuații cinetice au fost aplicate cu succes la analiza vitezei proceselor chimice și fizice implicate la copolimerizarea în emulsie a stirenului cu metacrilatul de metil [147-149].

4.6. TEORIA LUI GIANNETTI

Giannetti [153] a studiat cinetica copolimerizării în emulsie în intervalul doi și trei (după formarea particulelor de polimer-monomer) prin metoda pseudo-homopolimerizării . Ecuațiile Smith - Ewart pentru copolimeri au fost reduse la ecuațiile corespunzătoare pentru homopolimeri prin introducerea parametrilor pseudo-homopolimerizării . S-a considerat că locul polimerizării este în particula de latex, neglijându-se creșterea polimerului în faza apoașă .

Pentru completa descriere a copolimerizării în emulsie este necesară cunoașterea [144], nu doar a distribuției numărului relativ de particule de latex conținând i radicali liberi la timpul t , $N_i(t)$, ci și funcția de distribuție $N_{r,i-r}(t)$, a numărului relativ de particule de latex conținând i radicali liberi la timpul t , din care r sunt de tipul A și $(i-r)$ sunt de tipul B.

Giannetti a ales această distribuție pentru a fi normalizată astfel încât:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{r=0}^i N_{r,i-r}(t) = 1 \quad (4.6.1.)$$

$$\sum_{r=0}^i N_{r,i-r}(t) = N_i(t) \quad (4.6.2.)$$

$$\text{si astfel : } n_{\text{tot}} = \sum_{i=0}^{\infty} i N_i(t) \quad (4.6.3.)$$

unde : n_{tot} este numărul mediu total de radicali pe particulă , din care n_A sunt radicali de tip A iar n_B sunt radicali de tip B pe particulă :

$$n_A = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{r=0}^i r N_{r,i-r}(t) \quad (4.6.4.)$$

$$n_B = \sum_{r=0}^i (i-r) N_{r,i-r}(t) \quad (4.6.5.)$$

$$n_{\text{tot}} = n_A + n_B \quad (4.6.6.)$$

Gilbert si Napper [154] au remarcat că există o analogie între distribuția $N_i(t)$ și ocuparea stărilor de energie cuantizate , cuanta de bază pentru polimerizarea în emulsie fiind un radical în creștere . "Nivelul energetic" a unei particule de latex este dat de starea de ocupare , definită ca numărul de radicali propagatori prezenti .

Reacțiile elementare ce au loc duc la sărirea unei particule între nivelele cuantizate permise, în acord cu regulile de selecție $\Delta i = \pm 1$, $\Delta i = -2$. Într-un sistem de copolimerizare în emulsie , fiecare nivel energetic de ocupare N_i este împărțit în $(i+1)$ subnivele de ocupare cu radicali $N_{r,i-r}$. Cinetica copolimerizării depinde nu doar de numărul total de radicali propagatori din particulele de latex ci și de natura acestora . Cu alte cuvinte , la copolimerizarea în emulsie, există două cuante de bază de diferite energii , E_A și E_B . Excluzând cazul special al copolimerilor bloc , aceste două cuante nu diferă considerabil în energie .

Starea particulei de latex este definită prin două numere cuantice . Cel principal , i , descrie numărul total de radicali în particulă și dă o măsură a "nivelului energetic mediu" a poziției $N_{r,i-r}$. Numărul cuantic secundar , r , specifică natura radicalului activ . În acord cu valoarea sa , energia fiecărui subnivel $(i+1)$ este răspândită în jurul "valorii energetice medii", definită de numărul cuantic principal i . Această situație este paralelă cu caracterizarea electronilor atomici prin numărul cuantic principal n și numărul orbital l , în prezenta unui câmp electric sau magnetic .

Pentru a urmări evoluția în timp a distribuției $N_{r,i-r}(t)$, toți coeficienții de viteză pentru populația câștigată sau pierdută trebuie specificați în acord cu natura radicalilor implicați . Astfel se pot considera k_A și k_B , coeficienții de viteză pentru intrarea radicalilor A și B , respectiv $k_{A\leftarrow B}$ și $k_{B\leftarrow A}$, coeficienții de viteză pentru ieșirea radicalilor A și B . Dacă întreruperea are loc bimolecular, copolimerizarea radicalică binară a monomerilor A și B poate fi complet specificată prin trei constante de viteză de întrerupere : c_{AA} , c_{BB} , c_{AB} .

Toate reacțiile elementare pot cauza modificarea numărului cuantic principal al stării de ocupare a radicalilor $N_{r,i-r}$. Tranzițiile între stări cu același număr cuantic principal i sunt admise. Ele sunt descrise de constantele de viteză de transfer încrucișat și propagare încrucișată g_{AB} și g_{BA} , definite ca :

$$g_{AB} = (k_{p,AB} + k_{tr,AB}) C_{MB} \quad (4.6.7.)$$

$$g_{BA} = (k_{p,BA} + k_{tr,BA}) C_{MA} \quad (4.6.8.)$$

unde : C_{MA} și C_{MB} sunt concentrațiile monomerului A și respectiv B în particulele de latex .

Evoluția în timp a distribuției $N_{r,i-r}(t)$ poate fi definită de ecuația diferențială :

$$\begin{aligned}
dN_{r,i-r} / dt = & -[l_A + l_B + rk_A + (i-r) k_B + r(r-1) C_{AA} + 2r(i-r) C_{AB} + (i-r)(i-r-1)C_{BB} + rg_{AB} + \\
& + (i-r)g_{BA}] N_{r,i-r} + l_A N_{r-1,i-r} + l_B N_{r,i-r-1} + (r+1)k_A N_{r+1,i-r} + (i-r-1)k_B N_{r,i-r+1} + \\
& + (r+2)(r+1)C_{AA}N_{r+2,i-r} + 2(r+1)(i-r+1)C_{AB} N_{r+1,i-r+1} + (i-r+2)(i-r+1)C_{BB} N_{r,i-r+2} + \\
& + (r+1)g_{AB}N_{r+1,i-r-1} + (i-r+1)g_{BA} N_{r-1,i-r+1} \quad (4.6.9.)
\end{aligned}$$

Datorită numărului mare de termeni , solutia analitică a ecuației (4.6.9.) nu este realizabilă.

Într-o copolimerizare în emulsie se pot identifica două moduri de tranziție distincte : cele care afectează numărul cuantic energetic principal i , tranziții verticale , și cele care afectează numărul cuantic secundar r , tranziții horizontale . Aceste două clase de procese decurg la scări de timp considerabil diferite .

Pentru copolimerii binari statistici, în afară de circumstanțe speciale, tranzițiile verticale și horizontale sunt foarte slab cuplate . Aceasta permite ca cele două feluri de reacții să fie tratate separat prin introducerea conceptului constantei de viteză a pseudohomopolimerizării [153].

Multi copolimeri au grade de polimerizare de cel puțin 10^3 , iar lungimea medie a secvenței de unități monomere este cu mai mult de un ordin de mărime mai scăzută . Se poate considera că orice radical în creștere suferă mult mai multe tranziții între stări cu același număr total de radicali i , decât între stări caracterizate prin diferite valori ale numărului cuantic principal i .

Giannetti consideră că tranzițiile horizontale au loc sub condiții pseudostationare cu respectarea tuturor tipurilor de tranziții verticale . Astfel , din ecuația (4.6.9.) , neglijând toți termenii ce nu conțin constantele de viteză g_{AB} și g_{BA} și făcând $dN_{r,i-r}/dt = 0$ se obține următoarea ecuație :

$$[rg_{AB} + (1-r)g_{BA}] N_{r,i-r} = (r+1)g_{AB} N_{r+1,i-(r+1)} + [i-(r-1)] g_{BA} N_{r-1,i-(r-1)} \quad (4.6.10.)$$

Ecuația (4.6.10.) poate fi rezolvată prin substituție , obținând :

$$P_{r,i-r} = (i/r) (g_{AB})^{i-r} (g_{BA})^r / (g_{AB} + g_{BA})^i \quad (4.6.11)$$

$$N_{r,i-r} = P_{r,i-r} \sum_{r=0}^i N_{r,i-r} = P_{r,i-r} N_i \quad (4.6.12.)$$

unde : $P_{r,i-r}$ reprezintă fracția de particule de latex în starea i , conținând r radicali în creștere de tip A și $(i-r)$ radicali în creștere de tip B .

Înlocuind ecuația (4.6.11.) în ecuația (4.6.9.) și însumând de la $r=0$ la $r=i$ se poate obține următoarea expresie :

$$dN_i / dt = l^o(N_{i-1} - N_i) + k^o[(i+1)N_{i+1} - iN_i] + c^o[(i+2)(i+1)N_{i+2} - i(i-1)N_i] \quad (4.6.13.)$$

$$\text{unde : } l^o = l_A + l_B \quad (4.6.14.)$$

$$k^o = (k_A g_{BA} + k_B g_{AB}) / (g_{AB} + g_{BA}) \quad (4.6.15.)$$

$$c^o = [(g_{BA})^2 c_{AA} + 2 g_{AB} g_{BA} c_{AB} + (g_{AB})^2 c_{BB}] / (g_{AB} + g_{BA})^2 \quad (4.6.16.)$$

Constantele l^o , k^o și c^o , sunt constantele de viteză ale pseudohomopolimerizării.

Ecuația (4.6.13.) coincide , după cum era de așteptat , cu balanța de populație Smith-Ewart pentru homopolimerizare . Sub presupunerea tranziției horizontale independentă de cea verticală, cinetica copolimerizării în emulsie poate fi descrisă astfel prin metoda pseudohomopolimerizării .

5. UNELE ASPECTE PRIVIND FACTORII CE INFLUENTEAZĂ COPOLIMERIZAREA MONOMERILOR ACRILICI ÎN EMULSIE

Copolimerizarea în emulsie este un procedeu în care sinteza polimerilor are loc în mediu heterogen , într-un astfel de mediu existând foarte multi factori ce influentează cinetica și mecanismul procesului [155]. Dintre acestia , o parte se referă la componentele ce participă în proces : monomerii, emulgatorii , initiatorii , agentii de transfer de lant , electrolitii , coloizii protectori . Alti factori se referă la metoda de lucru : procedeu continuu sau discontinuu , timpul de dozare al materiilor prime, procentul de monomeri dozat initial , cantitatea de emulsie de însământare dozată initial , timpul de reacție , agitarea , temperatura , presiunea , pH-ul mediului. Toti acesti factori determină într-o măsură mai mare sau mai mică obținerea copolimerilor, influențând viteza de reacție , masa molară , distribuția masei molare , diametrul mediu al particulelor , distribuția mărimii particulelor , numărul de particule , vâscozitatea și stabilitatea emulsiei , etc.

5.1. INFLUENȚA MONOMERILOR

Monomerii influențează obținerea copolimerilor în emulsie prin tipul și cantitatea lor și prin raportul dintre ei [92-96, 156-218].

Alegerea monomerilor, în vederea obținerii copolimerilor acrilici, se face în funcție de performanțele caracteristice conferite de acestia . Unui polimer emulsionat i se cere să formeze cu ușurință un film la aplicare , deci să prezinte o temperatură minimă de formare a filmului suficient de scăzută . Peliculele de polimeri trebuie să prezinte în general aderență , flexibilitate, duritate , rezistentă la abraziune , rezistentă la apă și alte substanțe , rezistentă la lumină , etc.

De obicei în copolimeri se folosesc amestecuri de monomeri, unii care conferă duritate și alții care conferă flexibilitate [219]. Din prima categorie fac parte metacrilatul de metil, stirenul, acetatul de vinil , clorura de vinil , etc. , iar din a doua categorie esterii acrilici , care au un efect de plastifiere internă . Eficiența de plastifiere crește cu creșterea lungimii lanțului alifatic , cei mai utilizați fiind acrilatul de etil , acrilatul de butil și acrilatul de 2-etil-hexil [220, 221].

Monomeri acizi , ca acidul acrilic și metacrilic, pot fi utilizați pentru a îmbunătăți anumite proprietăți ale copolimerilor și ale latexurilor [2] .

Comportarea unui monomer în timpul procesului depinde de structura sa chimică, care îi determină tendința de polimerizare după un anumit mecanism , de solubilitatea sa în faza de dispersie și de solubilitatea polimerului format în amestecul de monomeri [222]. Solubilitatea monomerilor influențează mecanismul polimerizării , respectiv locul unde se formează particulele de polimer . Monomeri apropiați prin solubilitate diferă uneori esențial prin polaritate , care influențează la rândul său tensiunea interfațială , solubilizarea polimerului în monomer , cinetica reacției , morfologia particulelor de latex . În timp ce solubilitatea monomerului determină apariția germinilor particulelor polimer-monomer , polaritatea influențează hotărâtor procesele ce decurg în particulele de latex .

Studiul polimerizării în emulsie a monomerilor polari care prezintă o solubilitate în apă relativ importantă , ca cea a acetatului de vinil [161, 162] , a acrilonitrilului [163] , a acrilatilor [164], conduce deseori la un comportament particular , deosebit de cel conform teoriei clasice Smith-Ewart. Se observă în general particule mult mai mici , o limită a marimii lor și o creștere a numărului de particule. Adesea poate fi dificil de a atinge o conversie completă a acestor monomeri . Acest comportament poate fi atribuit preponderenței mecanismului de nucleere omogenă descris de Fitch [165] și solubilității importante în apă a acestor monomeri . Când astfel de monomeri sunt copolimerizați în emulsie cu monomeri cu solubilitate redusă în apă precum stirenul , se pare că se regăsește în mare măsură același tip de comportament .

Modul în care tipul și cantitatea monomerilor influențează mecanismul și cinetica copolimerizării în emulsie s-a studiat în general utilizând emulgatori anionici, cel mai des dodecil sulfat de sodiu. Utilizarea unor emulgatori neionici sau a unui amestec de emulgatori anionici și neionici conduce la diferențe mari între datele experimentale și previziunile conform teoriilor clasice [175, 223]. Abateri mari pot apărea și prin modificarea altor parametri (ex. concentrația monomerilor, modul de lucru).

Copolimeri acrilici și stiren-acrilici

Copolimerii acrilatului de butil cu stirenul sunt foarte importanți din punct de vedere industrial pentru obținerea de vopsele și adezivi . Literatura publicată despre cinetica acestui sistem este încă rară [156-159], ca și cea despre efectul variației diferitelor parametri ai procesului de sinteză asupra proprietăților copolimerilor [92, 93] .

La copolimerizarea în emulsie a stirenului cu acrilatul de butil se obțin curbe de conversie-timp care prezintă alură clasică [158, 92] . Viteza de homopolimerizare în emulsie a acrilatului de butil este de peste 10 ori mai mare decât viteza de homopolimerizare a stirenului . Acest comportament este explicat prin valoarea foarte mare a raportului $k_p/k_t^{1/2}$ în cazul acrilatului de butil comparativ cu cel al stirenului [92, 93, 95, 158].

Curbele cinetice de conversie globală în funcție de timp pentru copolimerii stiren-acrilat de butil sunt cuprinse între cele ale homopolimerilor corespunzători . Viteza de polimerizare crește cu creșterea conținutului în acrilat de butil [92, 93] .

Dacă se au în vedere rapoartele de reactivitate la copolimerizarea stirenului cu acrilatul de butil, respectiv 0,75 pentru stiren și 0,2 pentru acrilatul de butil [93], rezultă că stirenul este mult mai reactiv decât acrilatul de butil până la aproximativ 70 % în greutate stiren (compoziție azeotropă). Acest fapt explică de ce curbele cinetice ale copolimerilor sunt mult mai apropiate de curba polistirenului. Variația numărului de particule cu conversia prezintă alură caracteristică pentru homopolimerizarea în emulsie a stirenului , respectiv numărul de particule crește până la o anumită valoare apoi rămâne constant , doar pentru copolimeri cu conținut redus în acrilat de butil . Când fracția de acrilat de butil trece în general de 20% , numărul de particule crește continuu cu conversia , contrar cu ceea ce prevede teoria clasică [92, 95]. Numărul de particule final crește exponențial cu creșterea fracției de acrilat de butil până la aproximativ 50% , după care scade liniar până la 100% [92]. Pentru explicarea acestui comportament trebuie ținut cont că , pe de o parte, particulele bogate în acrilat de butil , cu T_g scăzut, vor fi mult mai sensibile la forfecare mecanică , de unde o tendință puternică de floculare. Pe de altă parte, evoluția caracteristicilor superficiale ale latexurilor (grupele terminale $-SO_4$ rezultate din descompunerea inițiatorilor și $-COOH$, provenite din hidroliza grupelor esterice ale acrilatilor) indică o diminuare importantă

a densității de sarcină a grupelor acide tari când fracția de acrilat de butil devine mai mare de 50%. Acest rezultat este consecința unei hidrolize mai importante a grupărilor $-SO_4$ în acest domeniu dar și a unei încorporări mai slabe a grupărilor terminale din cauza unui raport $k_p/k_t^{1/2}$ mult mai mare pentru acrilatul de butil.

Cu creșterea proporției de stiren din copolimerii stiren-acrilat de butil se constată o scădere a maselor molare. Nu s-a găsit o relație între compoziția copolimerilor și distribuția maselor molare [93, 95]. Evoluția maselor molare în funcție de creșterea raportului de stiren din copolimer se explică prin faptul că viteza de copolimerizare scade cu creșterea concentrației stirenului. Astfel, pentru aceeași cantitate de radicali liberi, timpul de creștere al catenei scade de la acrilat de butil la stiren ($k_p/k_t^{1/2}$ mai mare pentru acrilat de butil).

Copolimerizarea în emulsie a stirenului cu metacrilatul de metil sau acrilatul de metil se încadrează în clasa copolimerizării unor monomeri cu solubilități diferite în apă. Metacrilatul de metil și acrilatul de metil se polimerizează mult mai repede la începutul procesului, fără îndoială din cauza importanței polimerizării în apă [167-169]. Pare deci clar că atunci când se utilizează mai mult acrilat sau metacrilat de metil trebuie abandonată teoria nucleerii micelare și susținut mai degrabă mecanismul nucleerii omogene, completat de un mecanism de floclare. În sprijinul acestei ipoteze sunt aduse date care atestă că odată cu scăderea proporției de stiren din copolimer se formează particule din ce în ce mai mici, mai polidisperse și în număr mai mare [167], datorită generării de radicali oligomeri și de particule primare în timpul sintezei, plecând de la faza apoasă.

Locul formării particulelor la copolimerizarea stirenului cu metacrilatul de metil sau cu acrilatul de metil rămâne încă disputat. Nomura și școala sa [116, 147, 149] susține totuși că locul principal este în micelule de emulgator, atunci când se lucrează la concentrații de emulgator peste concentrația critică micelară (CMC).

Viteza de reacție la copolimerizarea stirenului cu metacrilatul sau acrilatul de metil este influențată de raportul dintre monomeri, ea crescând odată cu creșterea proporției de monomeri acrilici [147, 149, 167, 170]. Motivul acestei comportări este același cu cel prezentat la copolimerizarea stirenului cu acrilatul de butil.

Copolimerii în care proporția metacrilatului de metil este peste 20%, prezintă o însușire caracteristică și anume, spre sfârșitul procesului se manifestă efectul de gel [147, 166].

Copolimerizarea în emulsie a metacrilatului de metil cu acrilatul de butil are loc cu o viteză de polimerizare înaltă. Perioada de formare a particulelor este scurtă iar conversia este practic completă. Datele cinetice și numărul de particule, care rămâne constant la conversii mai mari de 10%, arată că mecanismul formării particulelor este micelar [175, 224]. Cu creșterea proporției de acrilat de butil din copolimer crește și diametrul particulelor. Explicația rezidă în creșterea tendinței de floclare prin scăderea temperaturii de tranziție sticloasă a copolimerului [174].

Copolimeri acrilici ce conțin și monomeri acizi

Introducerea grupărilor carboxilice în lanțurile polimerilor emulsionați duce la îmbunătățirea a numeroase proprietăți ca stabilitatea coloidală, stabilitatea mecanică, stabilitatea la îngheț-dezghet, reologia, adeziunea, compatibilitatea cu pigmentii [183-186, 189]. Aceste proprietăți ale latexurilor carboxilice sunt puternic influențate de natura și metoda de introducere a monomerilor carboxilici [187, 188]. Condițiile de polimerizare influențează distribuția grupărilor acide în sistem, respectiv distribuția relativă a acidului în faza apoasă, la suprafața latexului și în interiorul particulelor.

Monomerii acizi cei mai utilizati la obtinerea copolimerilor acrilici sunt : acidul acrilic , acidul metacrilic si acidul itaconic [186-206]. Acidul itaconic , fiind cel mai hidrofil , tinde să se distribuie în cursul procesului de copolimerizare , în proportie mai mare în faza apoasă . Acidul acrilic se distribuie în proportie mai mare la suprafata particulelor , iar acidul metacrilic se concentrează mai mult în interiorul particulelor [186-188, 191].

Odată cu cresterea proportiei de monomer acid la copolimerizare, se modifică si distributia lui în particulele de polimer. Astfel, la acidul acrilic are loc cresterea proportiei de acid din interiorul particulelor în detrimentul suprafetei particulelor si a fazei apoase [191].

Acidul acrilic este mult mai puțin utilizat decât acidul metacrilic la copolimerizarea în emulsie cu exceptia cazului când se utilizează în cantități mici (1-5% din monomeri) . Copolimerizarea cu cantități mari de acid acrilic duce deseori la latex instabil . Preferinta față de acidul metacrilic se datorează partitiei mai favorabile a acestuia în particulele de polimer în crestere . Acidul acrilic poate forma un polimer solubil în apă bogat în acid , care poate avea un efect defavorabil asupra reologiei, stabilității emulsiei , mărimii particulelor si a proprietăților produsului obtinut din emulsie [195].

Monomerii acizi afectează viteza de copolimerizare în emulsie si formarea particulelor. Aceasta se datorează efectului de crestere a naturii hidrofile a radicalilor în crestere [192, 193]. Viteza de polimerizare în prezenta monomerilor carboxilici scade în ordinea : acid metacrilic , acid acrilic si acid itaconic [194].

În prezenta monomerilor acizi , polimerizarea în emulsie urmează un mecanism în care stabilizarea particulelor este guvernată de capturarea radicalilor oligomeri . Mărirea particulelor scade cu cresterea concentratiei monomerilor acizi [96].

Copolimerizarea în emulsie a acidului acrilic, la proportii mici, cu stirenul si cu monomeri acrilici prezintă fenomenul de crestere a vitezei de polimerizare cu cresterea proportiei de acid , în timp ce viteza de polimerizare pe particula de polimer se păstrează constantă [191-194]. Dacă proportia de acid acrilic este mai mare , viteza de polimerizare scade. Numărul de particule scade si el, în timp ce viteza de crestere a particulelor crește [199]. Acest lucru se datorează tendinței înalte de coagulare a particulelor la proportii mari de acid acrilic [192, 200, 201].

Formarea particulelor este afectată si de gradul de neutralizare a monomerilor carboxilici. Viteza de polimerizare se poate modifica remarcabil cu gradul de neutralizare [190]. Modificarea vitezei de polimerizare cu gradul de neutralizare poate fi atribuită modificării numărului de particule. Neutralizarea monomerilor carboxilici influențează formarea particulelor prin schimbarea naturii hidrofile a radicalilor în crestere formati în faza apoasă. Cresterea gradului de neutralizare atrage după sine si scăderea procentului de grupe carboxilice de la suprafata particulelor, din cauza repulsiei electrostatice .

Latexurile de copolimeri emulsionati stiren-acrilici obtinuti cu acid metacrilic au în general o vâscozitate mai mică decât cele obtinute cu acid acrilic , din cauza prezentei acidului acrilic în proportie mai mare la suprafata particulelor si în faza apoasă [191, 196, 197, 198]. Vâscozitatea latexurilor de copolimeri ce contin monomeri acizi se modifică pregnant odată cu schimbarea pH-ului [199, 190-194, 200-202, 183, 184, 203-206]. Acest fenomen este foarte important pentru industrie, deoarece majoritatea latexurilor se livrează neutralizate . Este acceptat că o crestere a vâscozității latexurilor carboxilice la neutralizare poate fi atribuită creșterii volumului efectiv hidrodinamic care rezultă din expansiunea stratului dublu electric si a unei gonflări a suprafetei. Dacă stratul dublu electric se mărește , repulsia coulombică dintre particule crește , cauzând o crestere a vâscozității latexului . Acest efect este numit uzual efect electrovâscos . Gonflarea suprafetei este mai mare dacă densitatea grupărilor acide de la suprafată crește .

Când la obtinerea copolimerilor emulsionati se utilizează o proportie mai mare de 10-15%

monomeri carboxilici , acestia devin solubili în apă după neutralizare [183-184].

Studiile efectuate privind vâscozitatea latexurilor de copolimeri stiren-acrilici , ce contin si monomeri carboxilici , în functie de pH , au evidentiat că există trei factori predominanti în cresterea vâscozității latexurilor după neutralizarea cu baze [202-206]. Cel mai important este procentul de monomer acid prezent în polimer ; al doilea este hidrofilia relativă a comonomerilor, iar al treilea este temperatura de tranzitie sticloasă a polimerului . Maximul vâscozității este cu atât mai înalt cu cât creste procentul de acid din polimer . Importanta hidrofiliei a fost studiată comparând polimeri ce contin stiren cu cei care contin metacrilat de metil . Ultimii prezintă o crestere mai mare a vâscozității maxime în functie de procentul de acid decât primii . S-a constatat de asemenea cresterea vâscozității maxime cu hidrofilia monomerilor plastifianti în ordinea : acrilat de 2-etil hexil , acrilat de butil , acrilat de etil . Explicatia acestor rezultate este următoarea : adăugarea de alcalii duce la umflarea particulelor de latex datorită neutralizării grupărilor carboxilice ; această umflare este mai mică pentru latexurile cu continut mai mic de monomer acid si pentru latexurile ce contin monomeri mai hidrofobi. De asemenea , cu cât polimerii au un Tg mai mic , cu atât latexul prezintă un mai mare grad de umflare a particulelor. Vâscozitatea latexurilor la neutralizare creste de asemenea cu cresterea masei molare a copolimerului [204].

Cantitatea de monomer prezentă în sistem

Mai multe studii, efectuate de diversi cercetători [92, 167, 175, 207-210, 225] au evidentiat că procesul de polimerizare în emulsie este influentat de concentratia monomerilor din sistem .

Odată cu cresterea concentratiei monomerilor are loc în general lărgirea distributiei mărimii particulelor , cresterea diametrului particulelor si creșterea vitezei de copolimerizare [167, 207-209]. Influenta concentratiei monomerilor trebuie neapărat corelată cu cantitatea si tipul emulgatorilor folositi la polimerizare. De exemplu, cinetica copolimerizării în emulsie este puternic afectată de raportul monomer/apă, atunci când se utilizează emulgatori neionici, deoarece acestia sunt solubilizati în picăturile initiale de monomer [175].

La copolimerii metacrilatului de metil, influenta concentratiei monomerilor trebuie corelată si cu efectul de gel care apare după disparitia picăturilor de monomer [207].

5.2. INFLUENTA EMULGATORILOR

Emulgatorii sunt utilizati în proportii relativ mici (1-2% din masa de reactie). Ei au însă efecte determinante asupra unor parametri ai polimerizării si a unor proprietăți ale produsului ca: viteza de polimerizare , conversia monomerului , stabilitatea emulsiei în timpul polimerizării si în final, continutul în polimer al acesteia, vâscozitatea, mărimea particulelor si caracterul reologic al dispersiei, precum si proprietățile peliculogene ale acesteia (temperatura minimă de formare a filmului, omogenitatea, transparenta, rezistenta la apă, etc) [226-275].

Alegerea unui emulgator este guvernată de următoarele principii :

- să reducă tensiunea interfacială;
- să se absoarbă rapid pe suprafața picăturii și să nu fie deplasat la ciocnirea între picături, prevenind astfel coalescența ;
- să posede o structură moleculară adecvată ;
- să fie solubil în faza continuă , pentru a realiza cu ușurință interfaza cu faza dispersă;
- să creeze suficient potențial electrocinetic între picături;
- să fie activ în cantități mici;
- să fie ieftin;
- să fie netoxic și ușor de manipulat ;

La polimerizarea în emulsie se utilizează în special emulgatorii anionici și neionici .

Emulgatorii anionici sunt cel mai vechi tip de agenți tensioactivi , utilizați încă din antichitate. În acești compuși , gruparea hidrofilă este o grupare anionică , în general de tip sulfat, sulfonat, fosfat sau carboxilat.

Emulgatorii neionici corespund unei game largi de structuri . Ei reprezintă adesea amestecuri complexe și se caracterizează prin mase molare mari . Cei mai importanți contin lanțuri de poli(etilenoxid) ce posedă la o extremitate a catenei o grupă hidrofobă : oleil , p-nonilfenil , lauril ,sau un lanț de poli(propilenoxid) , iar la cealaltă extremitate , o grupă hidroxil sau metil [3]. În general, porțiunea hidrofobă a moleculelor emulgatorilor constă din radicali hidrocarbonați cu mai mult de opt atomi de carbon (alchilari sau alchil lung). Lanțurile lungi de poli(propilenoxid), deși sunt mai puțin hidrofobe decât lanțurile hidrocarbonate , posedă suficientă respingere pentru apă, pentru a conferi o activitate puternică superficială compusilor în care ele sunt legate de grupări hidrofobe [240].

Emulgatorii afectează diferit diversele variante de copolimerizare în emulsie, respectiv cele în care: 1) monomerii sunt insolubili sau foarte slab solubili în apă ; 2) monomerii au o solubilitate semnificativă în apă, dar polimerii sunt insolubili ; 3) monomerii ai căror polimeri nu sunt solubili în monomerii proprii [276-289].

Van der Hoff [248] a arătat că viteza de polimerizare este în general proporțională cu concentrația emulgatorului la o putere n . Monomerii solubili în apă prezintă o valoare cu atât mai scăzută a lui n cu cât monomerul este mai solubil. De exemplu , la stiren, care are o solubilitate în apă de 0,03% la 25° C , $n = 0,6$, iar la acetatul de vinil, care are o solubilitate în apă de 2,3%, valoarea lui n este cuprinsă între 0-0,3 .

Polimerizarea monomerilor care sunt insolubili sau slab solubili în apă, include și monomerii stiren-acrilici . Polimerizarea acestor sisteme se desfășoară în general în acord cu teoria Smith-Ewart [240], conform căreia, apariția particulelor de polimer are loc în miceli . Astfel, numărul particulelor crește și mărimea lor scade cu creșterea concentrației emulgatorului . Fiecare particulă de polimer este un loc de reacție și astfel , cu creșterea numărului de particule va crește corespunzător și viteza de reacție . Viteza de reacție și numărul de particule cresc până la creșterea concentrației emulgatorului la o valoare de 6-8% .

Emulgatorii au și rolul de a stabiliza particulele formate împotriva aglomerării . Capacitatea de stabilizare a emulgatorilor depinde de structura lor . Emulgatorii ionici și neionici prezintă moduri diferite de stabilizare , respectiv stabilizare electrostatică și stabilizare sterică .

Fikentscher [249] susține că sarcina electrică a particulelor de latex rezultă din diferența dintre constanta dielectrică a polimerului și cea a lichidului , din disocierea moleculelor de emulgator (dacă este ionic) adsorbit la suprafața particulelor , sau din adsorbția ionilor și moleculelor dipolare.

Pentru copolimerizarea monomerilor insolubili în apă nu se utilizează în general emulgatorii neionici singuri ci combinații de emulgatorii anionici și neionici [240]. Amestecurile de emulgatorii

dau o stabilitate mai bună [105].

Cercetările au demonstrat că o dată cu creșterea concentrației emulgatorului, crește și masa molară a polimerului. Acest fapt este important, deoarece, concomitent crește și viteza de polimerizare. S-a constatat de asemenea că odată cu creșterea masei micelare, crește și masa molară a polimerului [250].

Industria de pelicologene utilizează copolimeri obținuți în emulsie ca atare. De aceea, la obținerea acestor copolimeri se utilizează emulgatori care să confere stabilitate emulsiilor. Stabilitatea emulsiilor polimere este puternic influențată de valoarea HLB a emulgatorilor. HLB-ul necesar pentru o stabilitate optimă se modifică de la o valoare scăzută la o valoare ridicată, dacă polaritatea sau hidrofilia fazei disperse crește. În cazul emulsiilor de polimeri aceasta înseamnă că HLB-ul necesar crește în ordinea poli(acrilat de 2-etilhexil), poli(acrilat de butil), poli(acrilat de etil), poli(acrilat de metil). Similar, HLB-ul necesar crește în ordinea polistiren, copolimer stiren-acrilat de butil, poli(acrilat de butil) [105].

Emulgatorii sunt creditați ca fiind capabili să influențeze viteza de polimerizare a unui sistem heterogen în trei moduri diferite: prin scăderea vitezei de producere a radicalilor liberi [252], prin efectul asupra stabilității coloidale a particulelor de polimer [253, 254] și prin schimbarea vitezei de captare a radicalilor liberi oligomeri de către particulele de latex [255]. Ultimul proces pare a fi semnificativ în acele sisteme, la care particulele de latex sunt locul polimerizării și la care numărul de radicali liberi pe particulă cresc când polimerizarea avansează [255].

În principiu sunt posibile trei mecanisme distincte prin care emulgatorii pot schimba viteza de captare a radicalilor liberi de către particulele de latex:

-dacă particulele și radicalii liberi sunt încărcati electric, atunci interacțiunile coulombiene pot stânjeni sau promova intrarea radicalilor liberi în particule;

-emulgatorii neionici polimeri întârzie intrarea radicalilor liberi prin creerea unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor; speciile oligomere trebuie să difuzeze prin această regiune vâscoasă pentru a atinge locul polimerizării;

-transferul de lant la emulgator există atât la emulgatori polimeri cât și la ceilalți.

La particulele stabilizate steric și la cele stabilizate electrostatic plus steric, polimerizarea are loc cu viteze similare. La particulele stabilizate electrostatic, polimerizarea are loc cu viteze mai mari [124].

Aria ocupată de o moleculă de emulgator la interfața particulă de polimer / apă depinde de polaritatea monomerilor, fiind mult mai mare la monomerii mai polari. Influența polarității polimerului din latex asupra adsorbției la saturatie a emulgatorilor poate fi descrisă cu modelul lui Vijayendran [164].

La o serie de emulgatori s-a constatat că odată cu creșterea HLB-ului, crește aria ocupată de o moleculă de emulgator [258]. Cu cât aria ocupată de o moleculă de emulgator este mai mare, cu atât densitatea de adsorbție a emulgatorilor la suprafața latexului este mai mică.

Emulgatorii anionici, cu mase molare mici dau o izotermă de adsorbție complexă. Forma izotermei de adsorbție observată este caracteristică sistemelor unde adsorbantul penetrează în adsorbent, deschizând noi locuri de adsorbție, cauzând gonflarea și, gradual, dizolvarea lanțurilor polimere dezintegrate. Astfel de emulgatori sunt clasificați ca penetranți. Exemple de astfel de emulgatori sunt lauril sulfatul de sodiu și dodecilbenzen sulfonatul de sodiu. Emulgatorii cu mase molare mai mari nu pot penetra înăuntrul particulelor. Un astfel de emulgator este de exemplu un ester al acidului sulfosuccinic disodat [259, 260]. Emulgatorii cu masă molară scăzută solubilizează mai bine particulele de polimer decât cei cu masă molară ridicată. Fenomenul de solubilizare are o puternică influență asupra formării și creșterii particulei, în special în cazul

monomerilor solubili în apă .

Emulgatorii anionici

La polimerizarea si copolimerizarea în emulsie a unor monomeri acrilici , în prezenta emulgatorilor anionici , s-a constatat că odată cu cresterea cantității de emulgator , crește viteza de polimerizare [165, 253, 254, 256, 257]. Viteza de polimerizare poate fi exprimată prin ecuația Fitch-Tsai [165]:

$$dN/dt = bR_i - R_c - R_f \quad (5.2.1)$$

unde : R_i -este viteza de generare a radicalilor ; b -este un factor de eficiență ; R_c -este viteza de capturare a radicalilor de către particulele din faza continuă si R_f -este viteza de coagulare .

Viteza de polimerizare crește foarte pronunțat odată cu creșterea concentrației emulgatorilor anionici , la polimerizarea monomerilor hidrofobi si mai lent la monomerii hidrofilii [261]. Cauza este diferența în adsorbția emulgatorului la interfețe cu polarități diferite . În seria acrilat , intensitatea interacțiunii dintre restul oleofil al emulgatorului si faza organică scade pe măsura micșorării polarității . Când polaritatea polimerului crește , are loc creșterea ariei ocupate de o moleculă de emulgator anionic la suprafața particulelor , fiind necesară astfel o proporție de emulgator mai mare pentru a asigura o stabilizare eficientă [271].

Valorile caracteristicilor de adsorbție a emulgatorului la limita de separare dintre faze (monomeri/apă si polimer/apă) variază nu numai prin schimbarea polarității fazei organice, ci si prin schimbarea tipului de agent tensioactiv . Prin mărirea lantului hidrofob din emulgator , crește energia de adsorbție a emulgatorului la limita de separare dintre faze si scade suprafața ocupată de moleculele adsorbite .

La copolimerizarea unor monomeri cu solubilități diferite în apă , s-a constatat [167, 92, 262, 190] că numărul de particule este influențat de concentrația emulgatorului în următorul mod: cu cât concentrația emulgatorului este mai mare , creșterea numărului de particule cu conversia va fi mai pronunțată . La concentrații scăzute în emulgator , numărul de particule rămâne constant datorită echilibrului dintre formarea si floclarea particulelor .

Conform opiniei lui Eliseeva [271], opinie împărtășită de majoritatea cercetătorilor din domeniul polimerizării în emulsie , pentru stabilizarea suficientă a particulelor de polimeri este necesar un procent de acoperire minimă cu emulgator , procent care variază în funcție de polimer. De exemplu pentru poli(acrilatul de butil) este de 64% . La obținerea prin polimerizare în emulsie a majorității copolimerilor acrilici si stiren-acrilici , cu emulgatori anionici , nu se atinge un procent de acoperire suficient pentru stabilizarea particulelor . În mecanismul de creștere a particulelor predomină deci , în cursul polimerizării , fenomenul de floclare limitată [92].

Diametrul particulelor de copolimer emulsionat este influențat de tipul emulgatorului anionic, fiind mai mare atunci când se lucrează cu emulgatori care formează miceli mai mari [191].

Pe lângă dimensiunea particulelor , tipul de emulgator influențează vâscozitatea si stabilitatea emulsiei si randamentul în copolimer . În general ,un emulgator care asigură obținerea unor particule mai mici va asigura si obținerea unor emulsii mai stabile si randamente mai mari în polimer [269].

Creșterea cantității emulgatorilor de tip anionic , la copolimerizarea în emulsie a monomerilor acrilici cu stirenul , are ca efect o creștere a masei molare , în general , în acord cu

teoria Smith-Ewart[92].

Copolimerizarea monomerilor acrilici în prezența emulgatorilor anionici are loc cu o viteză mai mare decât în prezența emulgatorilor neionici, iar diametrul particulelor ce se obțin în prezența emulgatorilor anionici este mai scăzut [124, 182, 240, 263].

Emulgatorii neionici

Deși emulgatorii neionici sunt foarte mult utilizați la obținerea polimerilor emulsionați industriali, au fost făcute destul de puține studii asupra aspectelor de mecanism și cinetică legate de utilizarea acestora la polimerizarea și copolimerizarea în emulsie [175, 223, 272-275].

În general s-a constatat că în cazul utilizării emulgatorilor neionici, teoria Smith-Ewart nu se poate aplica, în special la polimerizarea monomerilor polari [272]. Rezultatele experimentale au arătat că se pot obține două perioade de viteză constantă precum și distribuții bimodale, neuzuale ale mărimii particulelor și ale maselor molare [274]. Fenomenul este datorat solubilizării parțiale a emulgatorului în faza de monomer și inversării fazelor în timpul polimerizării.

Lungimea lanțurilor de poli(etilenoxid) din emulgatorii neionici joacă un rol determinant în mecanismul polimerizării în emulsie, influențând HLB-ul și temperatura de inversie a fazelor, care induce modificări în mecanismul de nucleere a particulelor [273, 275]. În general, polimerizarea în emulsie cu emulgatori neionici cu HLB mai mare decât 15, urmează mecanismul Smith-Ewart.

Viteza copolimerizării în emulsie crește cu creșterea cantității de emulgator neionic [124, 240, 182, 263]. Faptul că viteza este mai mică decât în prezența emulgatorilor anionici poate fi interpretată prin scăderea vitezei de intrare a oligomerilor în particulele de latex, emulgatorii neionici conferind stabilizare sterică [124].

Emulgatorii neionici de tip alchil fenol etilenoxid prezintă lanțuri de poli(etilenoxid) de diferite dimensiuni, datorită procesului utilizat la sinteza lor. În cursul polimerizării în emulsie, datorită solubilității înalte a emulgatorului în monomeri, o mare cantitate de emulgator este "stocată" în picăturile de monomer (la monomerii acrilici în jur de 50%). În consecință, cantitatea de emulgator pentru formarea de micle sau pentru stabilizarea particulelor polimere formate este redusă drastic. Când polimerizarea avansează, picăturile de monomer dispar, eliberând moleculele de emulgator dizolvate. Aceste molecule stabilizează particulele existente sau nuclează o nouă generație de particule [263]. Când se lucrează cu o concentrație mare de emulgator neionic, sunt generate un număr mare de particule încă de la începutul polimerizării, astfel că emulgatorul eliberat prin dispariția picăturilor de monomer este adsorbit de particulele polimere existente.

Solubilitatea emulgatorilor neionici în monomeri este deci foarte importantă și ea crește cu creșterea polarității monomerilor [175].

Moleculele emulgatorilor neionici penetrează adânc înăuntru particulelor. Din această cauză, filmele de copolimer saturate cu emulgator neionic prezintă o temperatură de tranziție sticloasă mai scăzută decât copolimerul fără emulgator [166].

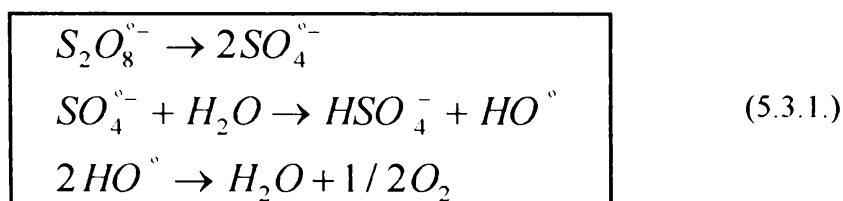
Emulgatorii neionici pot participa și la reacții de transfer de lanț [266]. Susceptibilitatea separării hidrogenului din grupările oxietilenice este bine documentată în literatură [267]. Energia de activare este mai înaltă decât energia de activare la extragerea hidrogenului din mercaptan. Aceasta explică de ce în prezența mercaptanului, cantitatea de emulgator legată chimic va fi nesemnificativă.

5.3. INFLUENTA INITIATORILOR

Polimerizarea în emulsie recurge la inițiatori solubili în apă ca : persulfati , apă oxigenată, hidroperoxizi , perborati , sisteme redox ,etc. [90, 239-242, 290-314].

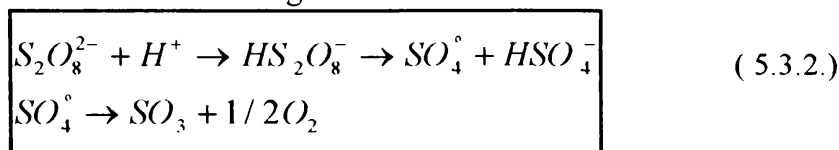
Cei mai utilizați inițiatori la polimerizarea în emulsie sunt persulfatii de potasiu, sodiu și amoniu . De asemenea hidroperoxizii , dintre care mai ales cel de cumil [2] . Apa oxigenată poate fi utilizată , dar este mai puțin eficientă decât persulfatii și conduce la rezultate mai puțin reproductibile [90].

Descompunerea persulfatului de potasiu în soluție apoasă este o reacție de ordinul întâi. Procesul are loc prin ruperea legăturii peroxidice . Descompunerea persulfatului de potasiu în soluție neutră și alcalină se face după următoarea schemă de reacție [290] :



Această schemă a fost confirmată de Kolthoff [291], care a folosit apă cu oxigen marcat și a arătat că oxigenul degajat din reacție provine din apă .

Constanta vitezei de descompunere a persulfatului este puternic influențată de pH ,în mod special în soluții acide . În mediu bazic , constanta de viteză este independentă de tăria ionică a soluției , în timp ce în mediu acid , constanta de viteză a descompunerii persulfatului de potasiu scade cu creșterea tăriei ionice a soluției . Kolthoff [291] a propus următoarea schemă de reacție pentru descompunerea persulfatului de potasiu în mediu acid (pH=3) , considerând că reacția este catalizată de ionii de hidrogen :



Viteza de descompunere a persulfatilor crește cu temperatura . Când radicalii liberi sunt generați prin descompunerea termică , se utilizează de obicei temperaturi de 60-90 ° C. Când se utilizează cupluri redox , temperatura de polimerizare este în general sub 30 ° C [2].

În cazul utilizării sistemelor redox, ca reducători se folosesc adesea tiosulfati, hidrochinona, sărurile feroase, mercaptanii, hidroxilamina, etc.[241]. Ca inițiatori redox se mai pot utiliza și alte cupluri ca de exemplu persulfat-acid ascorbic, bromat-tiouree, permanganat de potasiu-acid oxalic, săruri de cesiu (nitrati, sulfati) agenți reducători organici [239].

Monomerii acrilici pot fi polimerizați în emulsie și sub influența radiațiilor X sau gama. Radicalii liberi primari care inițiază polimerizarea se formează prin interacțiunea apei cu radiațiile X sau gama de energie înaltă [297]. Inițierea polimerizării are loc prin interacțiunea monomerilor cu radicalii liberi H și OH .

Viteze bune de polimerizare s-au obținut la utilizarea radiațiilor Co⁶⁰ la doze de 200 rad/h. Doza totală pentru atingerea unor conversii de 80-90% atinge 1000 rad. Polimerizarea nu este

influențată de temperatură, viteza de reacție fiind mai mică la stiren decât la monomerii acrilici.

Polimerizarea în emulsie inițiată fotochimic nu poate avea loc fără prezenta unui fotosensibilizator solubil în apă. Cei mai frecvent folosiți fotosensibilizatori sunt apa oxigenată, coloranți solubili în apă ca tetrabromfluoresceina (eozina), albastrul de metilen, etc, sau un cation hidratat al unui metal cu valență variabilă [239]. Radicalii liberi care inițiază polimerizarea se formează prin interacțiunea radiațiilor UV cu sensibilizatorul.

Revenind la persulfatul de potasiu, cel mai utilizat inițiator la polimerizarea în emulsie, studiul scindării persulfatului de potasiu în apă a arătat că datorită caracterului său puternic oxidant, este de așteptat ca fiecare din componentii unui sistem de polimerizare în emulsie să fie afectat prin reacții paralele cu reacția de inițiere. Rezultatele lui Morris și Parts [303] confirmă cele menționate. Singurele tipuri de substanțe, emulgator și monomer, care nu afectează viteza de scindare a inițiatorului sunt cele perfluorurate, la care nu există legătură chimică C-H vulnerabilă.

Datele din literatură arată că viteza de scindare a persulfatului de potasiu este mărită de toate tipurile de emulgatori anionici [304, 305], cationici [306] și neionici [306, 307] precum și de coloizii protectori solubili în apă de tip alcool polivinilic [268] și hidroxietilceluloză [308]. Monomerii vinilici au un efect similar. O mărire mai pronunțată a vitezei de scindare a persulfatului o au monomerii cei mai solubili în apă [304, 305, 315]. Un efect de accelerare a descompunerii inițiatorului îl au și hidrocarburile dizolvate sau emulsionate în apă [306]. De asemenea, alți ingrediente care se folosesc la polimerizarea în emulsie ca mercaptanii [300-302, 309], alcoolii [305], au și ei un efect marcant de creștere a vitezei de scindare a inițiatorilor. Particulele de polimer prezente în mediul de reacție după începerea reacției au un efect similar [305].

Acțiunea de activatori a mercaptanilor este explicată prin formarea unui cuplu redox cu anionul persulfat în care mercaptanul are rol de reducător [296]. Viteza reacției scade pe măsura creșterii pH-ului, iar la o anumită valoare a pH-ului polimerizarea este complet inhibată. Aceste date duc la concluzia că mercaptanul trebuie să fie în forma nedisociată pentru ca reacția redox să aibă eficiență maximă.

Persulfatul de potasiu se descompune cu o viteză de circa cinci ori mai mare în prezenta emulgatorilor comuni decât în apă [90, 241]. Natura emulgatorilor influențează viteza de scindare a inițiatorului, ordinea scăderii reactivității la soluțiile de emulgator fiind: emulgator cationic, neionic și anionic [306].

Particulele de latex influențează diferit viteza de scindare a inițiatorului. Reactivitatea scade de la polistiren la poli (metacrilat de metil) [305]. Aria specifică a emulgatorului pe cele două tipuri de polimeri variază în sens invers. În cazul polistirenului, unde suprafața specifică ocupată este minimă, molecula de emulgator este orientată spre apă cu partea hidrofilă, expunându-se astfel atacului persulfatului cu o mai mare probabilitate.

Un fenomen interesant îl constituie comportarea unor amestecuri de substanțe. În cazul în care vitezele de scindare ale inițiatorului sunt diferite în prezenta celor doi compusi, viteza în prezenta amestecului este inferioară celei maxime. Acest lucru s-a remarcat la amestecul mercaptan- emulgator anionic, fiind explicat prin existența unor interacțiuni puternice între cei doi compusi, interacțiuni care blochează partea susceptibilă atacului inițiatorului. Un fenomen similar s-a remarcat la amestecurile unor coloizi de protecție cu coemulgatori, unde se formează un complex [309] și în amestecurile emulgatori -monomeri [303, 306].

În general, în procesul de polimerizare în emulsie nu se consumă întreaga cantitate de inițiator [241].

Fitch [132] susține că tipul inițiatorilor și concentrația lor poate avea sau nu efect asupra

obținerii polimerilor în emulsie. În cazul monomerilor solubili în apă, într-un sistem nemicelar, nu există un efect al inițiatorilor asupra cineticii. La monomerii insolubili în apă, într-un sistem micelar, este de așteptat ca în unele cazuri, viteza de polimerizare să fie proporțională cu concentrația inițiatorului la puterea 0,4 conform teoriei Smith-Ewart.

Natura grupărilor finale introduse de radicalul provenit din inițiator poate avea un efect asupra numărului de particule. De exemplu, descompunerea persulfatului în mediul apos duce la formarea de radicali OH, în timp ce un inițiator redox persulfat-bisulfat duce la formarea unui radical ion sulfat. Acesta, având o sarcină electrică va avea un efect de stabilizare asupra particulelor primare, reducând astfel viteza lor de floclare și crescând numărul de particule în unitatea de volum.

Influența concentrației inițiatorului trebuie luată în considerare sub două aspecte: efectul concentrației inițiale și cel al inițiatorului adăugat după apariția particulelor de polimer.

Copolimerizarea monomerilor acrilici și a stirenului are loc în sistem micelar iar viteza de copolimerizare crește cu creșterea concentrației inițiatorului de tip persulfat de potasiu [93, 108, 147, 170]. Factorul de proporționalitate găsit este în jurul valorii de 0,4.

Adăugarea unor porțiuni din inițiator în cursul procesului de polimerizare determină o oarecare creștere a vitezei de reacție [241].

La copolimerii metacrilatului de metil, peste o anumită valoare a concentrației inițiatorului se manifestă efectul de gel spre sfârșitul copolimerizării [147].

Creșterea concentrației inițiatorului în faza apoasă peste o anumită limită, afectează negativ stabilitatea particulelor de copolimeri acrilici, ducând la o floclare a lor chiar în stadiile timpurii ale polimerizării [177]. O creștere marcantă a concentrației inițiatorului duce la o coagulare spontană a sistemului. Tendința particulelor de a floclare scade dacă la suprafața particulelor sunt prezente grupări carboxilice formate prin hidroliza esterilor sau încorporate în polimer prin copolimerizare cu monomeri acizi. Rezultate similare privind influența inițiatorului s-au obținut și la polimerizarea în emulsie a acetatului de vinil [314].

Odată cu creșterea concentrației inițiatorului, la copolimerizarea în emulsie a monomerilor acrilici și a stirenului, masa molară a polimerului scade, iar distribuția masei molare se îngustează [170].

La polimerizarea în emulsie a monomerilor acrilici, numărului de particule este proporțional cu concentrația inițiatorului la puterea 0,3-0,4 [175, 256, 262]. Există însă și autori care susțin că dependența este de ordinul 0 [312]. Rezultatele pot fi înțelese considerând competiția radicalilor liberi între particulele de polimer și miceli în timpul intervalului de nucleere [92, 175, 209]. La o concentrație ridicată a inițiatorului, procesul de nucleere este limitat de stocul de miceli. Sistemul este inundat cu radicali liberi. Cantitatea de emulgator este insuficientă pentru stabilizarea particulelor. Creșterea forței ionice creată de creșterea conținutului de inițiator în faza apoasă, provoacă de asemenea o amplificare a proceselor de coalescență a particulelor în creștere. La o concentrație medie a inițiatorului, numărul de particule crește direct proporțional cu concentrația la puterea 0,4, conform teoriei clasice. La o concentrație foarte scăzută a inițiatorului, numărul total de particule format este independent de concentrația inițiatorului deoarece procesul este limitat de viteza de formare și absorbție a radicalilor liberi. În acest caz, concentrația totală a particulelor este dată de viteza de creștere a particulelor raportată la viteza de formare a particulelor.

Sistemele de polimerizare în emulsie în care se utilizează o concentrație înaltă de inițiator, duc la obținerea de particule cu o distribuție îngustă a mărimii lor [209]. Motivele pentru aceasta sunt următoarele: în primul rând, perioada de nucleere este mai scurtă, astfel că mărimea particulelor la sfârșitul perioadei de nucleere este mai uniformă. În al doilea rând, intervalul de

timp între intrarea radicalilor succesivi este scurtat la o concentrație înaltă de radicali liberi. Creșterea decurge apoi cu o viteză mai uniformă iar dispersia mărimii datorată pornirii și opririi reacției de creștere este minimizată, acest efect fiind important în sisteme în care concentrația inițiatorului este scăzută.

5.4. INFLUENȚA pH-ULUI

La copolimerizarea în emulsie, pH-ul mediului are deseori un efect substanțial asupra vitezei de reacție, a mărimii particulelor, a randamentului polimerizării și a proprietăților polimerului format [184, 190, 199, 206, 241-242].

Influența pH-ului asupra vitezei de reacție se explică prin aceea că fiecare inițiator are un pH specific, la care viteza de descompunere este optimă. Persulfatul de potasiu se descompune cu atât mai repede cu cât pH-ul este mai ridicat.

La copolimerizarea în emulsie a unor monomeri carboxilici, pH-ul influențează puternic mecanismul polimerizării, deoarece monomerii acizi sunt ionizați la un pH ridicat și sunt probabil solubilizati în întregime în faza apoasă [96].

Vâscozitatea emulsiilor este dependentă de pH, în special atunci când se utilizează la copolimerizare monomeri acizi. În acest caz, vâscozitatea crește cu creșterea pH-ului [184, 199, 203-206].

Pentru menținerea pH-ului la valori constante în cursul procesului de copolimerizare se folosesc substanțe tampon ca fosfați, carbonați, bicarbonați, citrați, acetati, etc. Aceste substanțe tampon se utilizează în proporție de 2-4% față de monomeri și influențează favorabil viteza de polimerizare și randamentul. De asemenea, aceste adăsură precipită din apă cationii metalelor grele care uneori acționează ca inhibitori ai polimerizării [241].

5.5 INFLUENȚA ELECTROLITILOR

Electrolitii se introduc în sistemul de polimerizare în emulsie pentru a reduce numărul de miceli [90, 170, 177, 316-318].

Corrin [319] a descoperit că relația dintre concentrația critică micelară și concentrația totală a ionilor măsurati este:

$$\log C_{CMC} = a + b \log C_1 \quad (5.5.1.)$$

unde: a - este funcție de energia termică și de lucrul necesar pentru formarea micelilor; b - este raportul între numărul de ioni măsurati și cel de ioni cu lant lung în micelle, la concentrația critică micelară; C_1 - este concentrația totală a ionilor măsurati.

O teorie cantitativă pentru a explica efectul sărurilor asupra concentrației critice micelare, a mărimii și stabilității miceliilor de emulgator a fost dezvoltată de Hobbs [320].

Prin adăugarea electrolitilor într-o emulsie este afectată distribuția emulgatorului și suprafața moleculară efectivă a emulgatorului adsorbit. Dacă concentrația electrolitilor crește, suprafața moleculară efectivă se modifică, fiind favorizată o creștere a adsorbției emulgatorului la suprafața particulelor de polimer. Faptul că, odată cu creșterea concentrației electrolitului are

loc o creștere a adsorbției emulgatorului, nu contrazice observația că electroliții scad stabilitatea latexului. Într-un latex acționează, între particule, două tipuri de forțe: o forță duce la agregare, pentru a reduce energia superficială sau interfazică și cealaltă este forța de repulsie datorată interacțiunilor coulombiene. Această ultimă forță este extrem de sensibilă la adăugarea de electroliți, ea scăzând și devenind insuficientă pentru a preveni aglomerarea particulelor [321].

Efectul electroliților este dependent de natura lor. Sărurile tampon de tip fosfat ca și sulfatul de potasiu cresc viteza de polimerizare și reduc dependența vitezei de concentrația inițiatorului [316].

Prezența ionilor metalici proveniți din reactor sau din aditivi influențează viteza de reacție. Ioni de cobalt, nichel, fier, au ca efect descompunerea inițiatorului după un mecanism redox. Ei duc la scăderea vitezei de polimerizare, în timp ce ionii de argint au un efect contrar [318].

Carbonatul de sodiu are ca efect scăderea masei molare a copolimerilor și scăderea polidispersiei [170]. Este important de subliniat că prin utilizarea electroliților se pot obține polimeri cu o distribuție îngustă a maselor molare.

O metodă simplă pentru a controla vâscozitatea latexului este adăugarea unor săruri, ca de exemplu, clorură de sodiu. Prin adăugarea de săruri crește tăria ionică, ceea ce duce la scăderea grosimii stratului dublu electric și astfel scade vâscozitatea. Dacă tăria ionică este prea înaltă se reduce și stabilitatea latexului. Deoarece concentrația sărurilor are un efect semnificativ asupra parametrilor coloidalii ai sistemului emulsionat, se recomandă ca adăugarea sărurilor să se facă în timpul perioadei de neutralizare, pentru a preveni acest efect [199].

5.6. INFLUENȚA AGENTILOR DE TRANSFER DE LANT

Rolul principal al agenților de transfer de lant la polimerizare este de a regla masa molară, cel mai utilizat agent de transfer de lant fiind tert-dodecilmercaptanul. El este adăugat de asemenea și pentru a îmbunătăți coalescența particulelor de latex în timpul formării peliculei de copolimer și pentru a reduce coagularea în timpul polimerizării în emulsie [184, 204, 246, 299, 322].

Agentii de transfer de lant se utilizează mai ales în cazul monomerilor hidrocarbonați, ai căror macroradicali în creștere prezintă o slabă tendință de transfer către monomer.

Dacă la polimerizarea în emulsie se preemulsionează agenții de transfer de lant sau soluțiile lor în monomeri, înainte de a doza ceilalți ingrediente în sistem, se schimbă marcant reactivitatea lor [323].

Un agent de transfer de lant tiolic poate da reacții oxido-reducătoare cu persulfatul de potasiu. S-a demonstrat însă că, la copolimerizarea unor monomeri acrilici cu stirenul, viteza de copolimerizare se modifică foarte puțin cu creșterea cantității de agent de transfer de lant [93]. Aceasta înseamnă că practic tiolul rămâne în faza organică și nu participă la reacția de inițiere, el influențând doar masa molară și distribuția maselor molare.

Polimerizarea în emulsie cu utilizarea de emulgatori neionici, este bine să se desfășoare în prezența unui agent de transfer de lant, deoarece, în absența acestuia, se produc reacții de transfer de lant la emulgator, datorită atomilor de hidrogen din grupările oxietilenice [266].

5.7. INFLUENTA TEMPERATURII

În reacțiile de polimerizare în emulsie , temperatura este un factor important, ea influențând masa molară a polimerilor precum și mărimea particulelor [132, 324-329].

O temperatură de reacție înaltă duce la creșterea vitezei de polimerizare și a vitezei de descompunere a initiatorului . În timpul perioadei de nucleere , creșterea vitezei de descompunere a initiatorului , datorită creșterii temperaturii , favorizează obținerea unui latex monodispers. Nu la fel se poate spune despre creșterea concurrentă a vitezei de polimerizare , deoarece ea are ca efect lărgirea distribuției mărimii particulelor. Pentru că temperatura de reacție crește atât viteza de polimerizare cât și pe cea de nucleere, efectul temperaturii asupra distribuției mărimii particulelor va depinde de natura celor două constante de viteză ce apar în fiecare caz particular. În cazul copolimerilor stiren-acrilici, prin creșterea temperaturii se obțin polimeri cu o distribuție a mărimii particulelor mai îngustă .

La polimerizarea în emulsie , temperatura de lucru se menține de obicei între 60-80°C. Temperaturi mai scăzute necesită prezenta unui sistem redox iar la temperaturi mai ridicate poate apare pericolul unei spumări a masei de reacție .

După terminarea adăugării monomerilor și initiatorului , un polimer emulsionat este în mod normal menținut la o temperatură ridicată pentru o perioadă de timp , în principal pentru a obține o conversie maximă a monomerilor la polimer , dar și pentru a modifica unele proprietăți ale emulsiilor, ca vâscozitatea și diametrul particulelor [328, 329].

5.8. INFLUENTA AGITĂRII

În procesul de polimerizare în emulsie , agitarea joacă un rol important , efectul ei fiind foarte complicat.

Shunmukham [330] a studiat efectul agitării asupra polimerizării în emulsie și a observat că o agitare violentă diminuează viteza de polimerizare . Aceste rezultate au fost criticate de Schoot [331] , care a susținut că responsabil pentru rezultatele obținute este oxigenul din atmosferă.

Evans [332], susține și el că polimerizarea în emulsie este influențată de agitare și a sugerat doi factori pentru a explica rezultatele obținute . Primul este efectul reducerii emulgatorului efectiv pentru formarea particulelor de polimer, cauzat de adsorbția moleculelor de emulgator pe picăturile de monomer dispersat de agitare. Celălalt factor este efectul asupra transportului monomerului din picăturile de monomer în particulele de polimer .

Omi [333] ajunge la o concluzie contrară și anume că polimerizarea în emulsie nu este afectată de agitare, atâta timp cât condițiile de emulsionare sunt aceleași . El consideră că agitarea influențează reacția doar prin primul factor sugerat de Evans .

Nomura [334] a stabilit existența unui domeniu optim al vitezei de agitare și a considerat trei factori pentru a explica influența agitării asupra polimerizării în emulsie :

- agitarea afectează semnificativ cursul reacției în prezenta unei atmosfere de azot imperfect purificată. De obicei este afectat numărul de particule polimerice și viteza de polimerizare pe particulă .

- la viteză de agitare ridicată se produce coagularea și coalescența particulelor de polimer . La

viteză de agitare scăzută , viteza de reacție este controlată de viteza de transport a monomerilor din picăturile de monomer în faza apoasă .

-agitarea contribuie la reducerea numărului de miceli , deoarece moleculele de emulgator sunt adsorbite la suprafața picăturilor de monomer dispersate fin prin agitare . La o concentrație scăzută în emulgator , aproape de concentrația critică micelară , acest efect nu poate fi neglijat.

Particulele coloidale pot fi coagulate în general prin două mecanisme : coagulare datorită mișcării browniene și coagulare datorită agitării. Coagularea la agitare joacă un rol important în mecanismul coagulării latexului în timpul polimerizării în emulsie .

Lowry [335] a corelat coagularea polimerului pentru diferite sisteme de polimerizare în emulsie cu diferiți parametri ai agitării. Pentru un număr Reynolds scăzut, parametrul important este viteza de rotație în timp ce pentru un număr Reynolds înalt este puterea consumată. Bazat pe lucrările lui Lowry [335] și Herold [336], Matejcek [337] a stabilit, pentru polimerizarea în emulsie a stirenului cu monomerii acrilici, două relații empirice care dau cantitatea de coagulat.

5.9. INFLUENȚA PROCEDEULUI DE LUCRU

Polimerizarea în emulsie poate fi realizată în proces continuu și semicontinuu, prin dozarea monomerilor în timp sau prin adăugarea simultană a monomerilor de la început în reactor. Obținerea copolimerilor prin diverse procedee duce la produse care diferă prin mărimea particulelor , masa molară și distribuția masei molare [61, 62, 338-350, 358-374].

În general, comparația între un procedeu semicontinuu cu adăugarea de la început a monomerilor și un procedeu semicontinuu cu dozarea monomerilor în timp, relevă că mărimea particulelor obținute în al doilea caz este mai mică, iar distribuția mărimii particulelor este mai largă [351]. Diferențele între rezultatele obținute prin cele două procedee pot fi atribuite unei perioade de nucleere mai lungi și unui număr inițial de particule mai mare în cazul polimerizării semicontinue cu dozare. Viteza de polimerizare este mult mai mare la procedeul simultan [91]. De asemenea masa molară medie. Distribuția masei molare la copolimerii obținuți prin procedeu semicontinuu cu dozare este mai largă și bimodală, din cauza unei concentrații scăzute de monomer prezent în particule și unei probabilități mai mari de ramificare. Rezultatele obținute pentru procedeul semicontinuu cu dozare sunt influențate de viteza de adăugare a monomerilor [170].

La copolimerizarea în emulsie cu monomeri carboxilici, se constată că în procedeu simultan se obține o concentrație mai mare a grupărilor carboxilice la , sau aproape de suprafața particulelor [206]. Polimerizarea semicontinuă cu dozare dă o distribuție mai uniformă a grupărilor carboxilice în particule . Etapa de formare a particulelor este mai lungă la procedeul simultan , probabil datorită concentrației mari de monomer acid din sistem [199]. Drept rezultat, diametrul particulelor este mai mare în procedeul cu dozare .

Vâscozitatea latexului neneutralizat este mai mică în procedeul simultan, dar după neutralizare devine mai mare. Aceasta se datorează faptului că distribuția grupelor carboxilice la latexuri obținute prin cele două procedee este diferită, în procedeul simultan, acidul fiind localizat în cantitate mai mare la suprafața particulelor.

Caracteristicile copolimerilor se modifică la schimbarea procedeei de lucru . De exemplu, la copolimerizarea stirenului cu metacrilatul de metil , în procedeu simultan se obține un polimer cu caracter ne-newtonian mai slab și cu o vâscozitate mai mică .

5.10. INFLUENTA TIMPULUI DE DOZARE A COMPONENTELOR

Timpul de adăugare a monomerilor și inițiatorilor se stabilește în funcție de căldura de reacție. Aceasta trebuie eliminată prin reflux sau prin răcire cu apă, în manta. La instalațiile industriale, modificările sezoniere ale temperaturii apei de răcire necesită schimbarea timpului de adăugare a reactanților.

În general s-a constatat că viteza de reacție crește cu creșterea vitezei de dozare a monomerilor [91].

Wessling [352], Krakeler [353] și Gerrens [354], care au studiat interdependența între viteza de polimerizare și viteza de dozare a monomerilor la polimerizarea semicontinuă, au sugerat că adăugarea monomerului cu o viteză mai mare decât o valoare critică (viteza maximă de polimerizare) dă condiții de "abundență", iar adăugarea cu o viteză mai mică decât valoarea critică dă condiții de "lipsă", când viteza de polimerizare este constantă.

În cursul procesului de copolimerizare, dacă viteza de dozare a monomerilor este mare, concentrația monomerilor mai reactivi scade repede. La o viteză de dozare potrivită și la o compoziție a monomerilor constantă, se poate forma un copolimer care să aibă practic aceeași compoziție ca și raportul monomerilor din amestecul de dozare [355].

În cazul formării copolimerilor acrilici, s-a constatat că viteza de polimerizare în etapa a doua, de creștere a particulelor, nu este constantă în timp, decât la viteze de dozare a monomerilor foarte scăzute. Cu cât viteza de dozare a monomerilor este mai ridicată, cu atât viteza de polimerizare în etapa a doua va crește mai mult în timp [91].

Odată cu creșterea timpului de dozare crește, în general, vâscozitatea emulsiei, scade masa molară, crește conținutul de monomer rezidual, scade conținutul de polimer coagulat și scad proprietățile mecanice ale copolimerilor [170, 328, 356].

La copolimerizarea monomerilor carboxilici, datorită solubilității acestora în apă, prin mărirea timpului de dozare a monomerilor, are loc creșterea marcantă a omogenității copolimerului [357].

Atunci când la copolimerizarea în emulsie se utilizează un procedeu semicontinuu, cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie, se constată că viteza de reacție crește, iar numărul de particule scade odată cu scăderea raportului între apa dozată în reactor și cea din preemulsie. Deci, pentru a se obține viteze mari de reacție se recomandă ca o mică parte din apă să fie dozată inițial în reactor [177].

Raportul între emulgatorul dozat inițial în reactor și cel din preemulsie influențează numărul particulelor și suprafața specifică a acestora. Cu cât se dozează inițial în reactor mai puțin emulgator, cu atât se obțin mai puține particule și suprafața specifică a lor este mai mică. Numărul total de particule prezintă oscilații în timpul polimerizării. Aceste oscilații sunt asociate cu formarea particulelor și cu factorii de creștere. O viteză înaltă de formare a particulelor se obține atunci când concentrația emulgatorului liber este mare. Particulele formate pot crește rapid, generând o suprafață specifică suficient de mare pentru ca sistemul să ducă lipsă de emulgator, astfel că în continuare, viteza de formare de noi particule scade. Dacă emulgatorul este adăugat continuu, este posibil ca sistemul să se întoarcă la condiții în care emulgatorul este în exces.

Foarte frecvent, la producerea polimerilor emulsionați se practică adăugarea întârziată a

monomerilor și a soluției de inițiator [329]. Toate componentele, cu excepția monomerilor și inițiatorului, sunt încărcate inițial în reactor. Apoi se adaugă un procent din amestecul total de monomeri și inițiator și se încălzește masa de reacție pentru polimerizare. După terminarea acestei polimerizări fractionate, amestecul de monomeri și inițiator rămas sunt adăugați separat, dar simultan pe o anumită perioadă de timp. Este recomandabil ca procentul de monomer încărcat inițial să fie cât mai mare, factorul limitativ fiind capacitatea de răcire.

Odată cu creșterea procentului de monomer încărcat inițial în reactor se modifică proprietățile mecanice ale copolimerilor, crește conținutul în polimer coagulat [328], scade diametrul particulelor și crește vâscozitatea latexului după neutralizare [199].

6. TEMA SI PROGRAMUL LUCRĂRII EXPERIMENTALE

Lucrarea își propune studierea copolimerizării în emulsie a unor sisteme binare și ternare de monomeri acrilici și stiren, respectiv: acrilat de butil - metacrilat de metil, acrilat de butil-stiren, acrilat de butil - metacrilat de metil - stiren, acrilat de butil - metacrilat de metil - acid acrilic și acrilat de butil - stiren - acid acrilic, având în vedere utilizarea copolimerilor obținuți în industria peliculogenelor.

În cursul părții experimentale, s-a urmărit cinetica copolimerizării în emulsie a acestor monomeri și modul în care este ea influențată de modificarea unor parametri operaționali, precum și caracterizarea copolimerilor, a emulsiilor copolimerice și a peliculelor corespunzătoare. Parametrii operaționali avuți în vedere au fost tipul și raportul între monomeri, concentrația monomerilor, concentrația inițiatorului, concentrația agentului de transfer de lanț, tipul și concentrația emulgatorilor, tipul mediului de dispersie, temperatura de lucru, modul de dozare al monomerilor și timpul de dozare al monomerilor.

Alegerea monomerilor utilizați în această lucrare (acrilat de butil, metacrilat de metil, acid acrilic și stiren) s-a făcut ținând cont de complexitatea copolimerizării în emulsie a acestor monomeri, având în vedere reactivitatea lor și solubilitatea lor diferită în apă, ei fiind selectați din trei clase de solubilitate diferite, de la monomeri foarte solubili în apă până la monomeri cu solubilitate foarte redusă. Proportia între monomeri în sistemele studiate a fost aleasă astfel încât copolimerii rezultați să poată fi utilizați sub formă emulsionată în compoziții peliculogene.

Alegerea unei astfel de teme este justificată, datorită următoarelor motive:

- importanța deosebită pe care o ocupă copolimerii acrilici în industria peliculogenelor;
- necesitatea aprofundării cercetărilor privind sinteza acestor copolimeri în condiții industriale care se abat pregnant de la condițiile ideale pe baza cărora au fost elaborate teoriile polimerizării în emulsie (utilizarea unor comonomeri și a unor amestecuri de emulgatori anionici și neionici care prezintă abateri de la comportarea ideală, utilizarea unor temperaturi de lucru ridicate, a unor concentrații mari de monomeri în sistemul de copolimerizare, a unui mediu de dispersie neideal (apa potabilă), precum și utilizarea unor procedee de lucru complexe privind modul de dozare al monomerilor, în special procedeul cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie).
- complexitatea deosebită a procesului heterogen al polimerizării în emulsie, datorită multitudinii de parametri care intervin, ceea ce are drept efect că teoriile elaborate privind polimerizarea în emulsie au doar o aplicabilitate limitată, așteptându-se confirmarea sau infirmarea pentru un domeniu mai larg de la rezultatele experimentale.

Literatura publicată, privind cinetica copolimerizării în emulsie a acrilatului de butil cu metacrilatul de metil și respectiv cu stirenul, este încă rară și nu există decât puține articole științifice despre efectul variației diferiților parametri ai procesului de sinteză asupra proprietăților copolimerilor [10, 92, 93, 175, 224, 366-368]. Studiile efectuate pentru copolimeri ternari sunt și mai puține [96, 203, 204]. Prezenta la copolimerizarea în emulsie a monomerilor ce conțin grupări carboxilice, chiar la concentrații mici, are un efect apreciabil asupra cineticii procesului și a proprietăților copolimerilor [96, 187-196].

Trebuie remarcat de asemenea că majoritatea lucrărilor publicate asupra cineticii copolimerizării în emulsie și a factorilor ce o influențează se ocupă de sisteme ideale, teoretice, desfășurate în general la temperaturi moderate și la concentrații scăzute ale monomerilor. În sistemele industriale, legile și corelațiile stabilite pentru sistemele ideale nu sunt decât parțial valabile, de aceea, studiul întreprins s-a axat în special pe condiții care apar în sistemele industriale.

7. STUDIUL CINETICII PROCESULUI DE COPOLIMERIZARE ÎN EMULSIE

7.1. CONSIDERATII GENERALE

Dificultatea abordării cineticii copolimerizării în emulsie se datorează lipsei unei teorii complete a procesului , ca urmare a deosebitei sale complexități .

După cum s-a subliniat în partea teoretică a lucrării , viteza de reacție în cazul proceselor de copolimerizare în emulsie este proporțională cu constanta vitezei de propagare, cu concentrația monomerilor, cu numărul mediu al radicalilor liberi în particule și cu numărul de particule. La rândul său, numărul de particule depinde de tipul și concentrația emulgatorului, a initiatorului, a electrolitilor, precum și de mulți alți parametri.

Studierea cineticii copolimerizării în emulsie a sistemelor binare și ternare considerate s-a efectuat prin urmărirea vitezei de polimerizare globale, din date de conversie și a modului cum aceasta este influențată de diferiți parametri ai procesului.

Procedeele de lucru abordate, materiile prime și metodele de analiză utilizate sunt prezentate în partea finală a lucrării.

Studiul cineticii copolimerizării în emulsie necesită o muncă deosebită din cauza sistemului heterogen în care se lucrează, care este influențat de foarte mulți parametri. Să considerăm obținerea prin copolimerizare în emulsie a celui mai simplu copolimer, un copolimer binar. Parametrii mai importanți care ar trebui studiați în acest caz sunt în următorii (în paranteză sunt trecute sintezele necesare): raportul între monomeri (100), tipul și concentrația emulgatorilor anionici(100), neionici (100) și amestecul lor (1000), tipul și concentrația initiatorului (50), tipul și concentrația agentului de transfer de lanț (50), tipul mediului de dispersie (3), tipul și concentrația agentului de reglare a pH- ului (30), procedeul de lucru (3), timpul de dozare al monomerilor (10), cantitatea de monomer dozată inițial (10), temperatura (5), concentrația monomerilor (10). Numărul de sinteze necesar pentru studiarea acestor parametri este 2×10^{15} . Un număr imens. Dacă la copolimerizare participă trei sau mai mulți monomeri, ne putem imagina ce număr se obține. De aceea, cercetările efectuate asupra copolimerizării în emulsie sunt parțiale, iar teoriile elaborate nu sunt valabile decât pentru cazuri bine determinate.

7.2. REZULTATE EXPERIMENTALE

7.2.1. Influenta raportului dintre monomeri

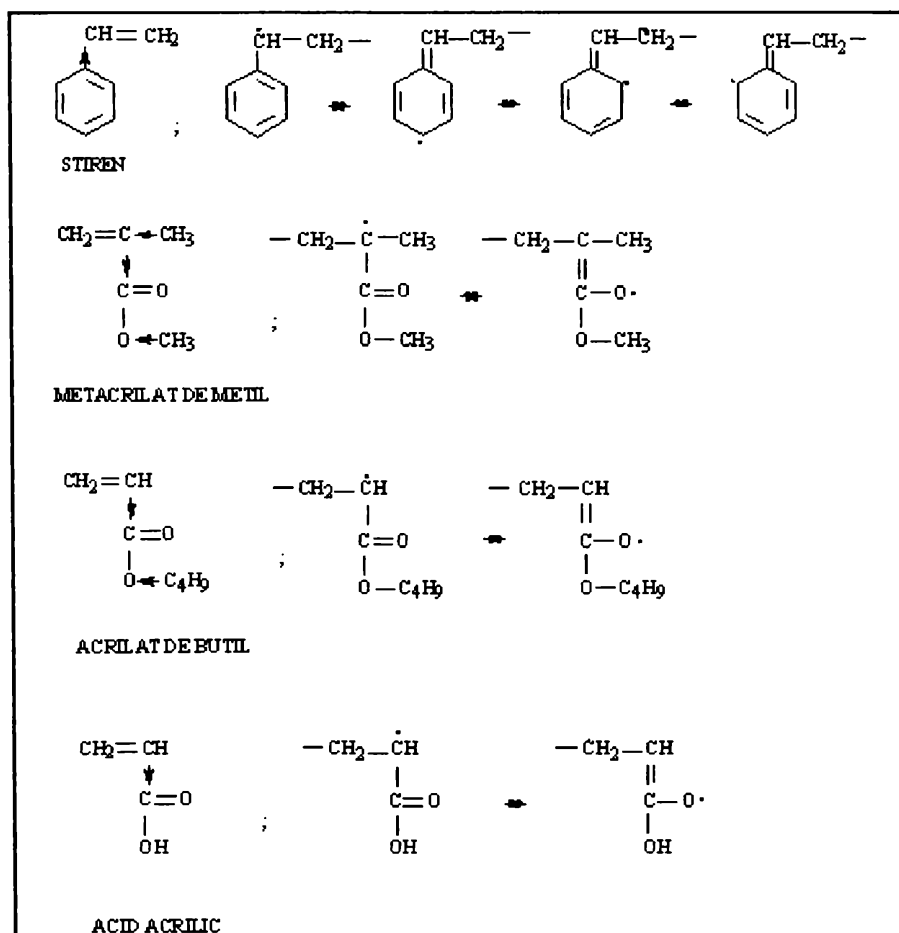
Copolimerii care au fost studiatii în cadrul părții experimentale au la bază următorii monomeri: stiren, acrilat de butil, metacrilat de metil și acid acrilic.

În selectarea acestor monomeri, s-au avut în vedere următoarele aspecte:

a) Reactivitatea stirenului și a monomerilor acrilici este ridicată, datorită, în primul rând, faptului că radicalii pe care îi generează posedă o mare capacitate de stabilizare prin rezonanță. Fără îndoială, în procesul de copolimerizare trebuie avută în vedere și influența polarității (în tabelul alăturat s-a reprezentat efectul inductiv la monomerii studiatii și capacitatea de stabilizare prin rezonanță a radicalilor corespunzători).

Polimerizarea în emulsie se desfășoară prin mecanism radicalic, sistem în care reacția de creștere a moleculei are loc între radicali și monomeri. Interacțiunea radical-monomer este dependentă de energia de activare a aditiei. Pentru monomerii considerați, această energie este mică, drept consecință a influenței factorilor de rezonanță, polari și sterici.

Este acceptat că interacțiunile polare între monomerul electronegativ și



radicalul electropozitiv și invers devin importante în condițiile stabilizării stării de tranziție apărută prin aditia celor doi reactanți și care se manifestă mai ales atunci când distanța dintre ei este foarte mică. Pentru perechile de monomeri cu foarte puternică tendință de alternare ($r_1 r_2 = 0$) se consideră existența unor complecși de transfer încărcati ai stării de tranziție în scopul explicării energiilor de activare foarte mici observate.

Influența conjugării se manifestă astfel: pe de o parte, existența conjugării în monomer trebuie să stabilizeze dubla legătură și să scadă implicit capacitatea de reacție a acesteia, iar pe de altă parte, prin interacțiunea unui monomer cu un radical se formează un nou radical, al cărui electron neînperecheat intră în conjugare cu substituentul. Se produc astfel două efecte. Predominarea unuia sau a celuilalt, va condiționa influența substituentului asupra capacității de reacție a monomerului. În general, monomerii caracterizați prin stabilitate de rezonanță mică formează macroradicali cu stabilitate redusă și reactivitate mare în raport cu monomerii și invers, monomerii ce prezintă înaltă stabilitate de rezonanță dau macroradicali puțin activi în raport cu monomerii.

Pentru corelarea cantitativă a reactivităților relative ale monomerilor în copolimerizări, este utilizată foarte mult schema Q-e, unde Q este dependent de reactivitatea monomerului, determinat de efectul de rezonanță (cu creșterea lui Q crește capacitatea de conjugare), iar e este un parametru definit de caracteristicile polare atât ale radicalului cât și ale monomerului, ce estimează densitatea de electroni a dublei legături (substituentii acceptori de electroni dau valori pozitive ale lui e iar cei donori de electroni dau valori negative ale lui e).

Valorile constantelor Q și e (din schema Alfrey-Price), pentru monomerii cu care s-a lucrat, sunt următoarele [375]:

- pentru acrilat de butil: $Q=0,38$ iar $e=0,85$
- pentru metacrilatul de metil: $Q=0,78$ iar $e=0,40$
- pentru stiren: $Q=1,0$ iar $e=-0,80$
- pentru acid acrilic: $Q=0,83$ iar $e=0,88$

Reactivitatea monomerilor acrilici studiați, în reacție cu stirenul, este ridicată, deoarece gruparea esterică este electronoacceptoare iar nucleul aromatic este electronodonor. Existența unei grupări metil în poziția α a acrilatilor, cum este cazul metacrilatului de metil, tinde să scadă polaritatea, astfel că dacă polaritatea ar fi singurul factor considerat, metacrilatul de metil ar trebui să fie mai puțin reactiv decât acrilatii în reacție cu radicalii proveniți din stiren, polarizați negativ. În fapt, lucrurile stau invers, datorită stabilizării radicalilor metacrilati ce rezultă, prin rezonanță.

Reactivitatea între ei a monomerilor acrilici studiați în lucrare este defavorizată polar, însă favorizată de capacitatea de conjugare.

Pentru estimarea reactivității la copolimerizare a monomerilor considerați se prezintă în continuare valorile rapoartelor de reactivitate [24, 91-96]:

- la copolimerizarea stirenului cu acrilatul de butil: $r_1=0,75$ iar $r_2=0,20$.
- la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil: $r_1=0,37$ iar $r_2=1,80$.
- la copolimerizarea metacrilatului de metil cu stirenul: $r_1=0,46$ iar $r_2=0,52$.
- la copolimerizarea metacrilatului de metil cu acidul acrilic: $r_1=2,02$ iar $r_2=0,11$.
- la copolimerizarea stirenului cu acidul acrilic: $r_1=0,22$ iar $r_2=0,35$.
- la copolimerizarea acrilatului de butil cu acidul acrilic: $r_1=1,07$ iar $r_2=0,58$.

Valorile constantelor de reactivitate arată că în cazul copolimerilor binari acrilat de butil-stiren respectiv metacrilat de metil-stiren și acid acrilic-stiren este favorizată succesiunea alternantă a unităților structurale. La copolimerii binari acrilat de butil-metacrilat de metil și metacrilat de metil-acid acrilic, metacrilatul de metil va fi mai reactiv, predominând la început în copolimer. Acest lucru este valabil și la copolimerii ternari acrilat de butil-metacrilat de metil-

acid acrilic unde la început va predomina în copolimer metacrilatul de metil, iar apoi, după scăderea concentrației acestuia, acrilatul de butil. În cazul copolimerilor ternari acrilat de butil-stiren- acid acrilic și acrilat de butil- stiren- metacrilat de metil, prezenta stirenului favorizează succesiunea alternantă -stiren-(monomer acrilic-stiren)_n-monomer acrilic-, a unităților structurale.

b) Fac parte din trei clase de solubilitate diferite: monomeri cu solubilitate foarte redusă în apă: stirenul (0,03%) și acrilatul de butil (0,2%); monomer solubil în apă în proporții mici: metacrilatul de metil (1,5%); monomer ușor solubil în apă: acidul acrilic (100%). În consecință, având solubilități diferite în apă (polarități diferite), monomerii vor prezenta diferențe în mecanismul formării și creșterii particulelor, ca urmare a diferențelor în adsorbția emulgatorului la interfețe cu polarități diferite. Polaritatea monomerului influențează tensiunea superficială a sistemului și intensitatea interacțiunii sale cu partea oleofilă a emulgatorului, care scade pe măsura micșorării polarității [110].

c) Copolimerii emulsionați obținuți cu acești monomeri pot fi utilizați în industria pelculogenelor, unde li se cere să formeze cu ușurință un film la aplicare (temperatura minimă de formare a filmului să fie suficient de scăzută). Stirenul și metacrilatul de metil conferă copolimerilor duritate, iar acrilatul de butil conferă flexibilitate. Acidul acrilic îmbunătățește anumite proprietăți ale emulsiilor de copolimeri, ca de exemplu stabilitatea coloidală, stabilitatea la îngheț-dezghet, stabilitatea mecanică, adeziunea, compatibilitatea cu pigmentii.

Sistemele de copolimeri examinate în acest capitol sunt prezentate în tabelul 7.2.1.1. În cadrul fiecărui sistem (notat cu o literă mare) s-a modificat doar un parametru, ceilalți fiind menținuți constanți. Comentariile se fac pentru un sistem dat.

În sistemul A, B și C s-a folosit ca emulgator dodecil benzen sulfonat de sodiu în proporție de 0,6 % (proporțiile sunt exprimate în întreaga lucrare gravimetric față de total emulsie, acolo unde nu se precizează altfel) și ca inițiator persulfat de potasiu (0,2%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare. Inițial s-au introdus în reactor 30 % din monomeri, iar restul a fost dozat în decurs de 2 ore. Mediul de dispersie a fost apă potabilă (ca și în sintezele următoare unde nu se precizează altfel). Temperatura de lucru a fost de 80°C, iar concentrația monomerilor de 40 %.

În sistemul D s-a lucrat cu un amestec de emulgatori, dodecil benzen sulfonat de sodiu (1%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1%). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), ca agent de transfer de lanț tert-dodecil mercaptan (0,1%), iar concentrația monomerilor a fost de 50 %. S-a lucrat în sistem semicontinuu cu preemulsie, 20 % din monomeri fiind introduși inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru, care a fost de 75°C. Din emulgatori, 75% s-au introdus în preemulsie.

Tab.7.2.1.1. Sisteme de copolimerizare în emulsie studiate

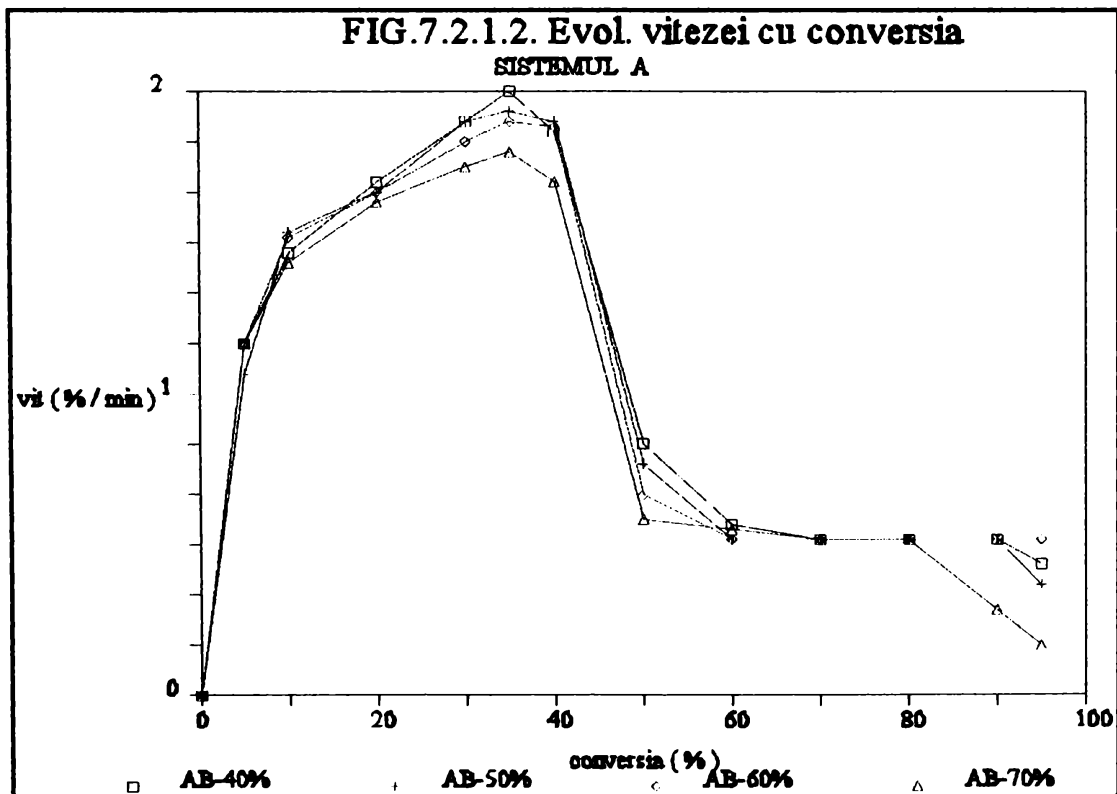
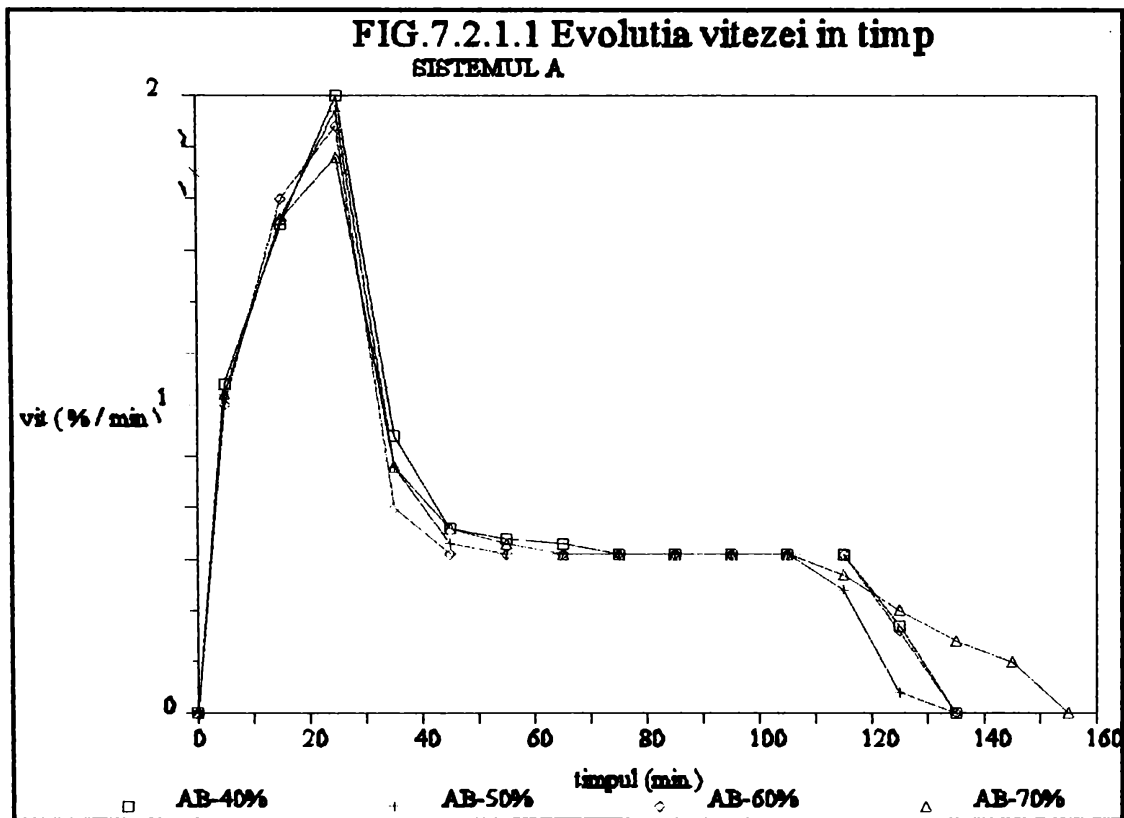
Sistemul	Nr. exp.	AB (g)	MM (g)	S (g)	AcA (g)	Numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴
A	1	40	60			23,5
	2	50	50			
	3	60	40			6,4
	4	70	30			
B	5	40	60			23,5
	6	40	50	10		18,3
	7	40	40	20		
	8	40	30	30		23,9
	9	40		60		39,7
C	10	60	40		0	6,4
	11	59,5	39,5		1	
	12	59	39		2	12,1
	13	58,5	38,5		3	23,9
D	14	43		57	0	5,9
	15	42,5		56,5	1	6,4
	16	42		56	2	11
	17	41,5		55,5	3	6,2
E	18	36		62	2	10.6
	19	39		59	2	6.4
	20	42		56	2	7.7
	21	45		53	2	4.8

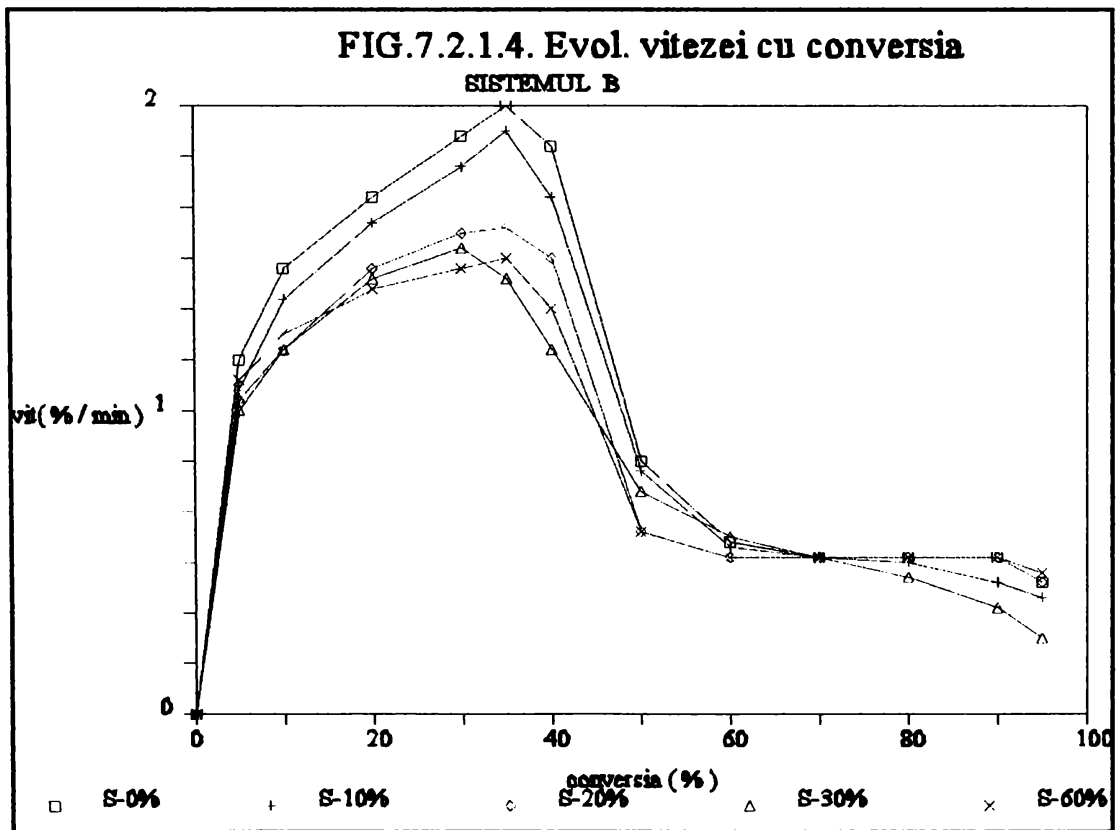
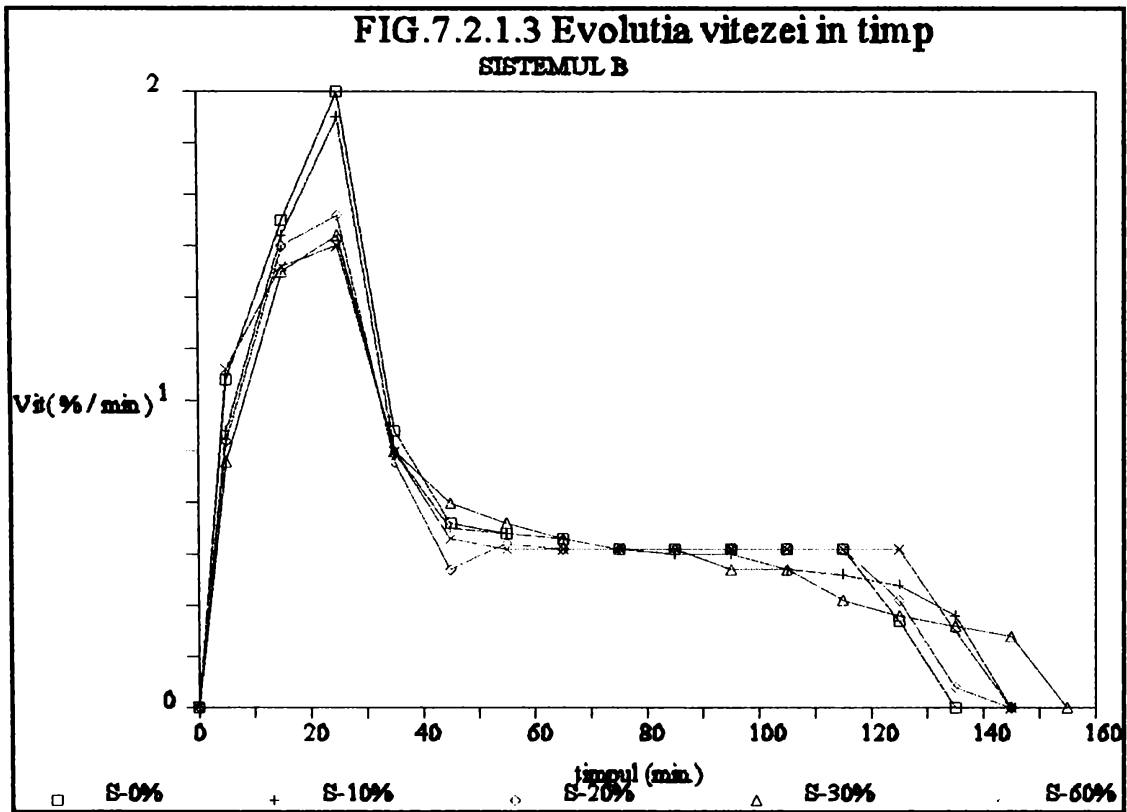
AB-acrilat de butil; MM-metacrilat de metil; S-stiren; AcA-acid acrilic;

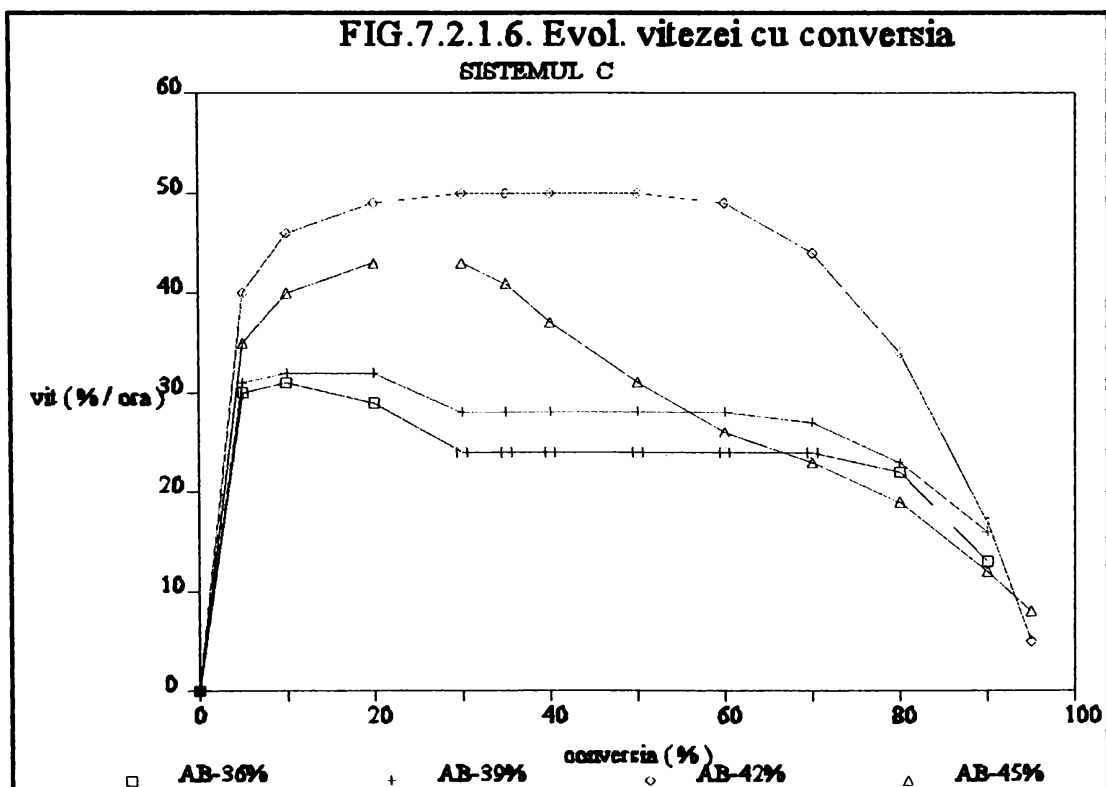
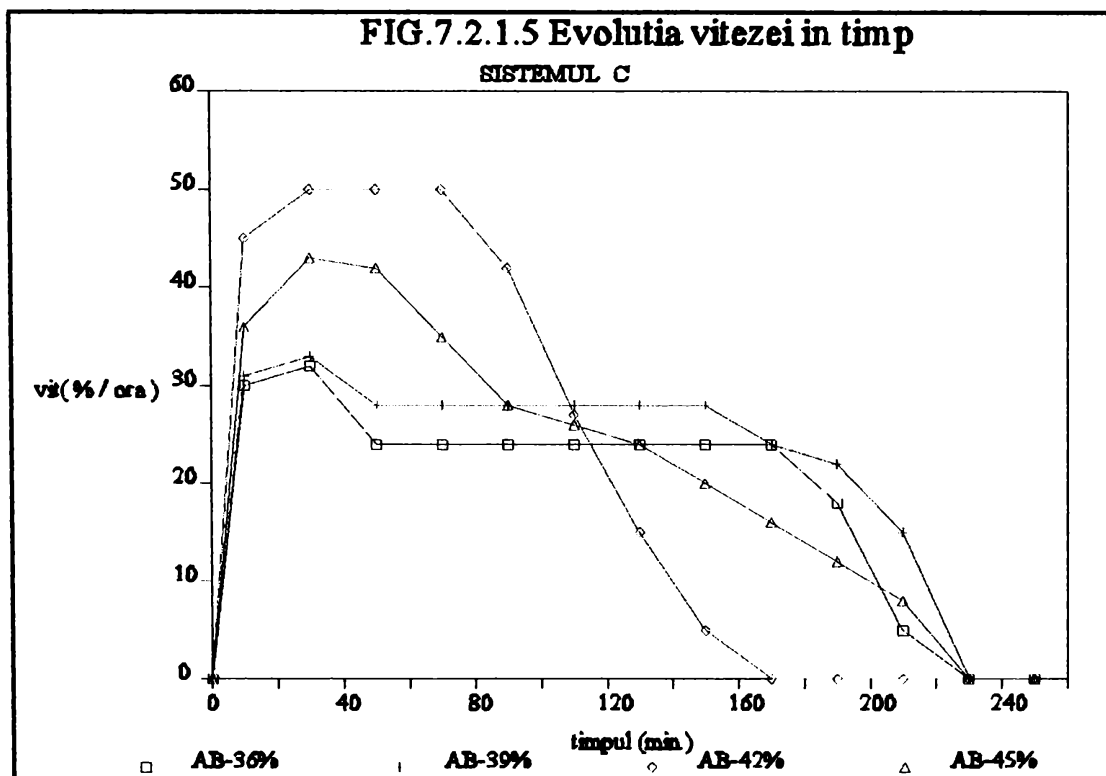
În sistemul E s-a lucrat cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu (0,75%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1,5%). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), ca agent de transfer de lanț tert-dodecil mercaptan (0,1%), iar concentrația finală a monomerilor a fost de 50%. Componentele sistemului au fost introduse de la început în reactor, temperatura de lucru fiind de 75°C.

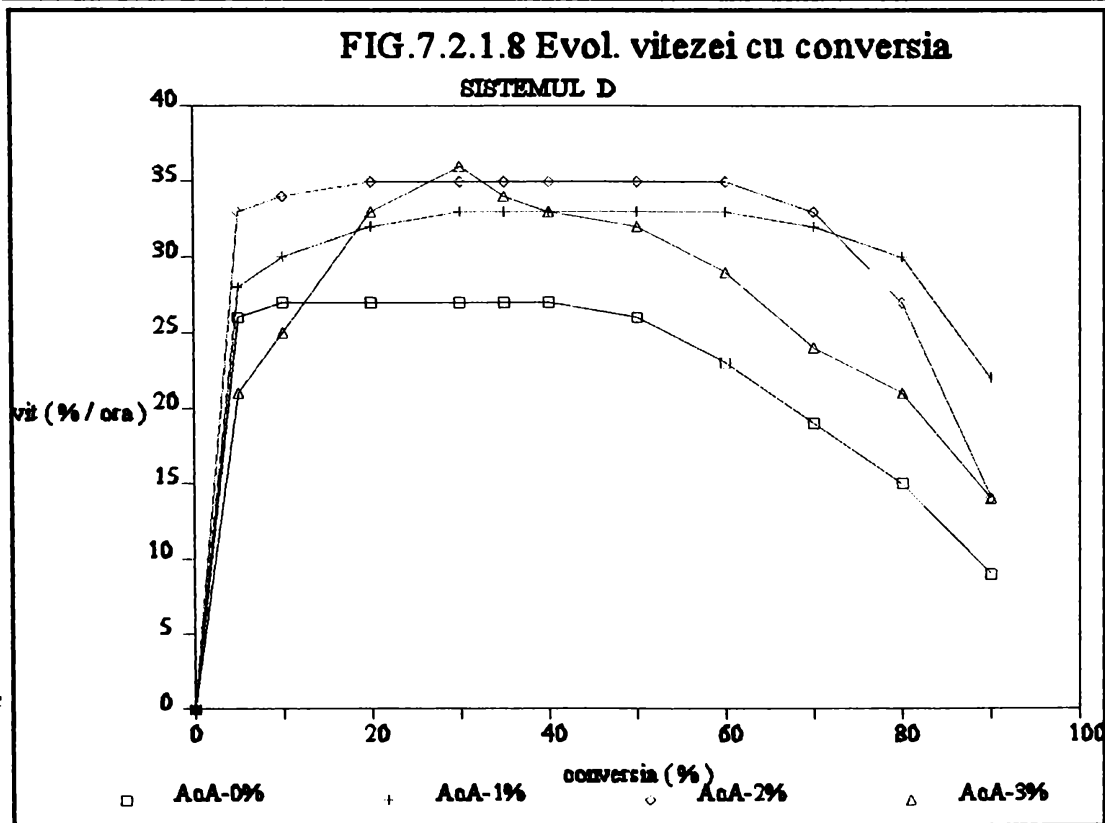
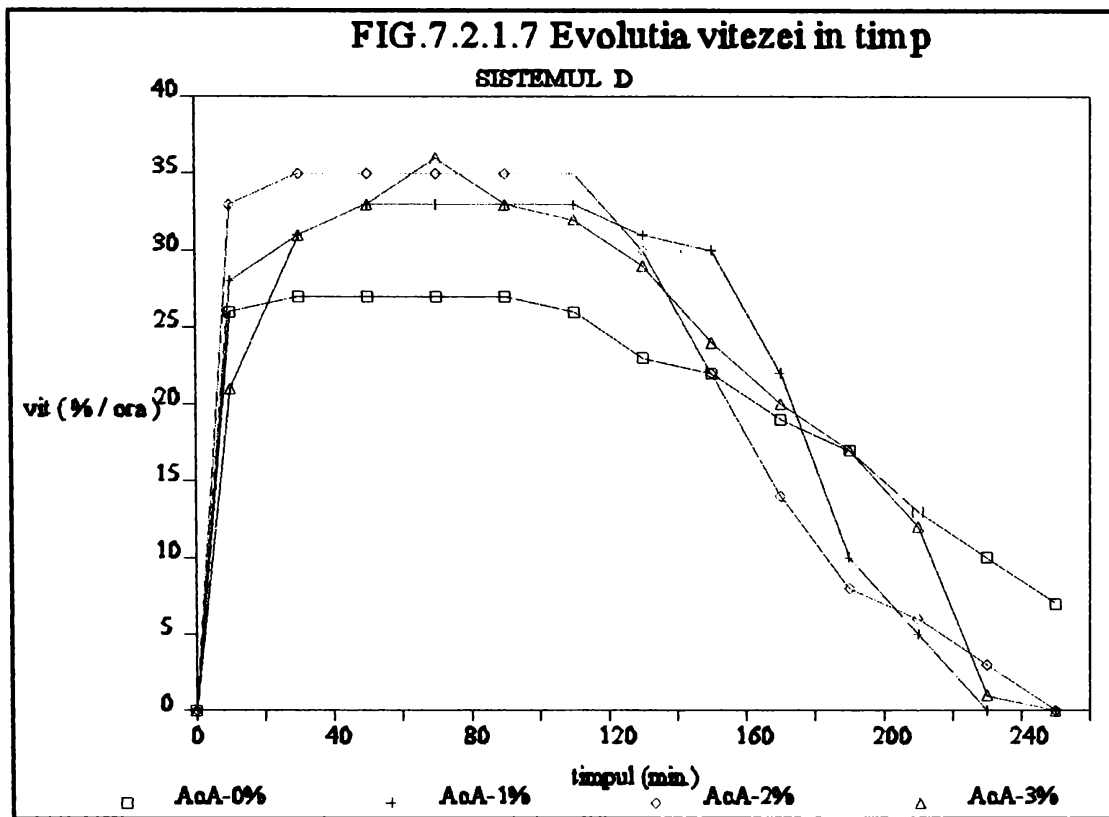
Evoluția vitezei globale de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie, pentru sistemele A-E, este prezentată în figurile 7.2.1.1 - 7.2.1.10.

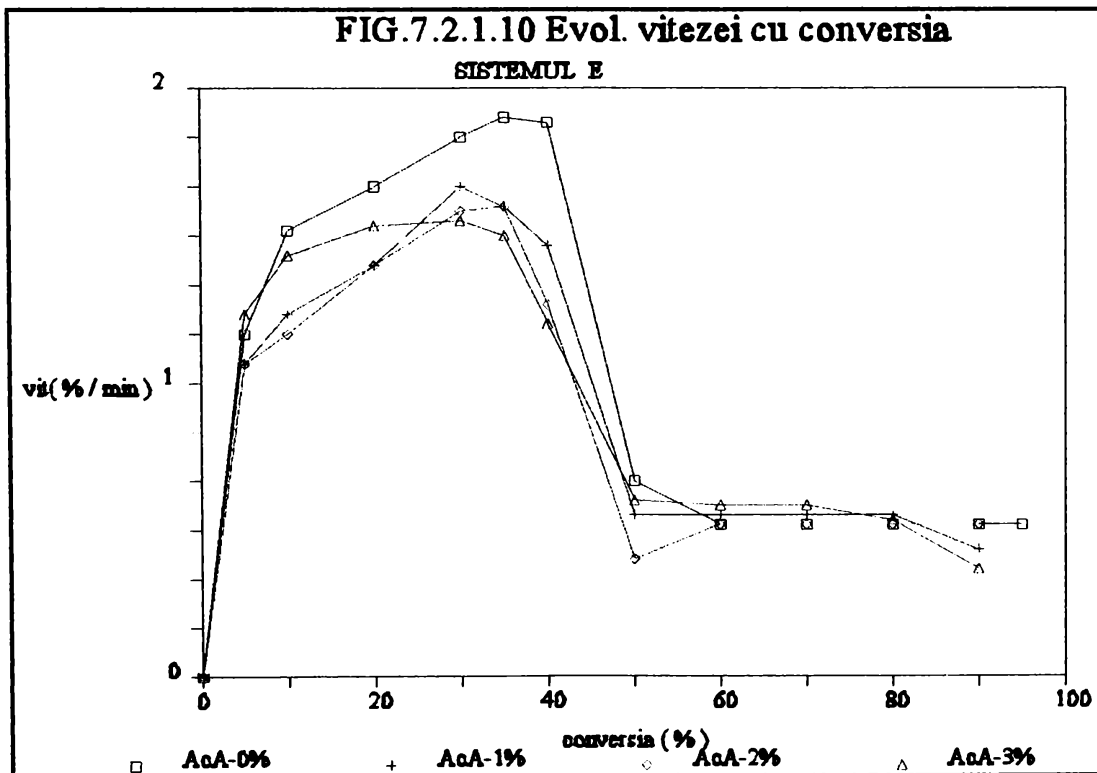
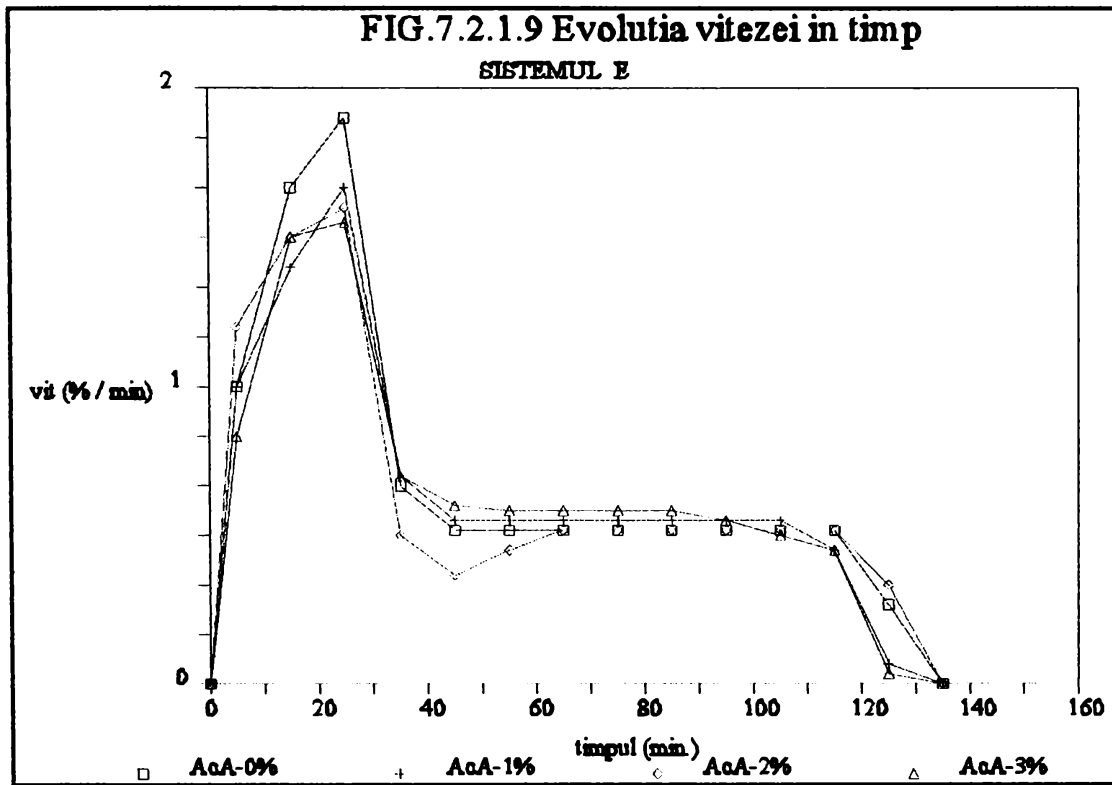
La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (fig. 7.2.1.1.-7.2.1.2.), sistemul A, viteza de reacție este relativ puțin influențată de modificarea raportului între monomeri, astfel de rezultate fiind raportate și în literatură, pentru copolimerizări în emulsie efectuate însă cu procedee de lucru diferite, emulgatori diferiți și medii de dispersie diferite. [174, 175, 224]. Condițiile de lucru influențează semnificativ viteza de reacție, la conversii mai mari de 50%, viteza de dozare a monomerilor devenind limita maximă a vitezei de reacție.











Reprezentarea vitezei de reacție în funcție de conversie reliefează faptul că etapa de formare

a particulelor, conform teoriei clasice Smith-Ewart, este scurtă, indiferent de raportul între monomeri, ceea ce aduce un argument în sprijinul teoriei copolimerizării acestor monomeri în miceliile de emulgator. Diferența mare între numărul de particule, la rapoarte diferite între monomeri, este explicabilă, dacă ținem cont de teoria lui Eliseeva [271], conform căreia, emulgatorul disponibil asigură o acoperire incompletă a particulelor. În cursul polimerizării, predomină astfel

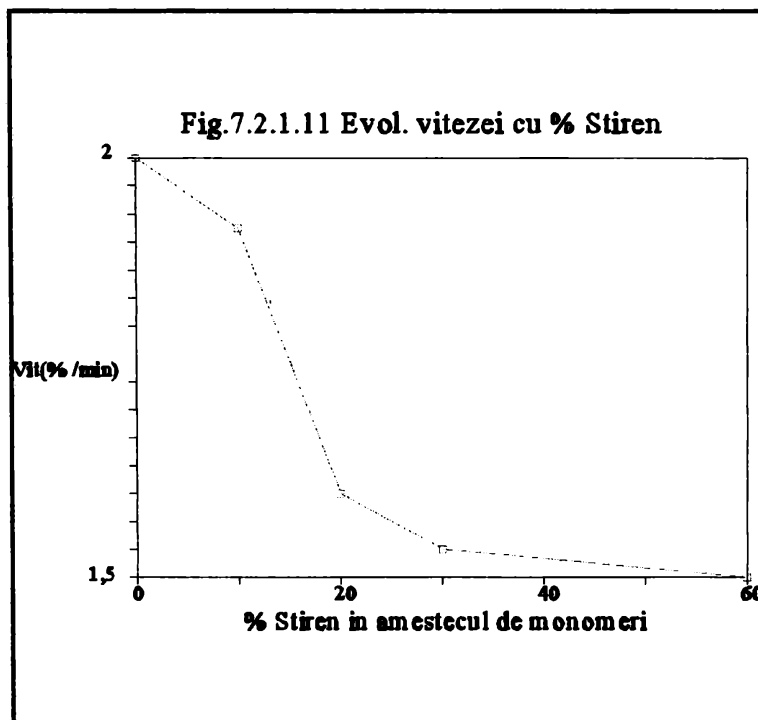
fenomenul de floclare limitată în mecanismul creșterii particulelor. Floclarea este mult mai mare la copolimerii mai bogati în acrilat de butil, datorită temperaturii lor de tranziție sticloasă mai scăzută.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și metacrilatul de metil (sistemul B), viteza de reacție se modifică pregnant la modificarea raportului între monomeri (fig. 7.2.1.3.-7.2.1.4.). Acest efect este foarte bine observat în etapa de creștere a particulelor până la conversii de 50%. Peste această conversie, viteza de reacție este limitată de viteza de dozare a monomerilor, fapt reliefat în figurile enumerate mai sus.

În figura 7.2.1.11. s-a reprezentat viteza de polimerizare în etapa a doua în funcție de proporția de stiren din amestecul de monomeri. Se constată că, odată cu creșterea proporției de stiren din amestecul de monomeri între 0 și 13%, respectiv între 23 și 60%, viteza de copolimerizare scade lent. Scăderea este însă accentuată la creșterea proporției de stiren între 13 și 23%. Astfel de rezultate au fost raportate și în literatură [92, 95, 147, 149, 158, 167] la copolimerizarea binară a monomerilor acrilici cu stirenul, fiind explicate prin valoarea foarte mare a raportului constantelor vitezelor de reacție ($k_p / k_t^{1/2}$) a monomerilor acrilici în comparație cu a stirenului.

Curbele cinetice obținute la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și metacrilatul de metil (sistemul B) sunt mai apropiate de curba corespunzătoare polimerizării stirenului până când proporția de stiren este sub 20%, la fel cum s-a raportat în literatură pentru copolimeri binari stiren-acrilici [93], din cauză că acrilatul de butil este mai puțin reactiv decât stirenul, rapoartele de reactivitate la copolimerizare fiind: $r_{AB}=0,2$ și $r_S=0,75$ [91].

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic, sistemul E, viteza de reacție este influențată de modificarea raportului între stiren și acrilatul de butil (fig. 7.2.1.5. și 7.2.1.6.). Etapa de formare a particulelor este foarte scurtă (sub 10% conversie), ceea ce este un argument în favoarea polimerizării micelare a sistemului considerat. Creșterea proporției de acrilat de butil din amestecul de monomeri între 36 și 42% are ca efect o creștere a vitezei de reacție (fapt normal din cauza raportului $k_p / k_t^{1/2}$ mare). Scăderea vitezei de reacție la proporții



mai mari de 42% acrilat de butil este un comportament care se abate de la teoria clasică . Aceste rezultate confirmă însă observațiile lui Guillaume și Pichot la copolimerizarea binară a acrilatului de butil cu stirenul [92], care sunt explicate prin faptul că în timpul sintezei , numărul de particule crește continuu cu conversia până la o valoare maximă și apoi scade liniar (contrar cu ce prevede teoria Smith-Ewart). Numărul de particule obținute la rapoarte diferite între stiren și acrilat de butil (tab. 7.2.1.1.) scade odată cu creșterea proporției de acrilat de butil din cauza creșterii tendinței de floclare (scade T_g) . Scăderea nu este însă uniformă ci prezintă un maxim la 42 % acrilat de butil ceea ce confirmă încă o dată observațiile menționate mai sus.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic (sistemul D), cinetica procesului se poate urmări în fig. 7.2.1.7.-7.2.1.8. Viteza de reacție maximă este cu atât mai mare cu cât cantitatea de acid acrilic este mai mare. Rezultate similare privind influența acidului acrilic au obținut și alți autori pentru sisteme diferite[190, 191, 192, 194].

La proporții mai mari de acid acrilic, etapa de formare a particulelor are o durată mai lungă, din cauza posibilității acidului acrilic de a forma noi particule în faza apoasă, datorită solubilității sale în apă .

Prezența acidului acrilic în sistem poate avea următoarele efecte: până la o anumită proporție îmbunătățește stabilitatea emulsiei [183-186, 189], dar la proporții mai mari duce la o tendință de coagulare a particulelor [192, 200, 201]. Aceste efecte se pot vedea foarte bine din evoluția vitezei de polimerizare cu conversia (fig. 7.2.1.8.) și din evoluția numărului de particule în funcție de proporția de acid acrilic. Cel mai mic număr de particule se obține când se lucrează fără acid acrilic din cauza coagulării ce are loc la conversii mai mari de 50%. Când se lucrează cu o cantitate mare de acid acrilic (3%), se obține de asemenea un număr mic de particule, coagularea fiind prezentă la conversii mai mari de 30% .

La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil și cu acidul acrilic (sistemul C), cinetica procesului este influențată de asemenea de cantitatea de acid acrilic (fig. 7.2.1.9. - 7.2.1.10.). Datorită condițiilor tehnologice alese, influența modificării cantității de acid acrilic asupra vitezei de reacție se manifestă doar până la conversii de 40%, peste această valoare, viteza de reacție fiind determinată de viteza de dozare a monomerilor . Creșterea cantității de acid acrilic are ca efect scăderea vitezei de reacție, contrar cu cele observate la copolimerizarea stirenului cu acrilatul de butil și cu acidul acrilic. Astfel de rezultate au fost raportate și în literatură [199] la copolimerizarea acidului acrilic cu acrilatul de 2-etil hexil și cu un monomer polar , acetatul de vinil. Prezența acidului acrilic în sistem favorizează formarea particulelor în faza apoasă, apariția de noi particule având loc în tot timpul procesului. De aceea numărul de particule este cu atât mai mare cu cât cantitatea de acid acrilic este mai mare.

7.2.2. Influența modificării concentrației monomerilor și a modului de dozare

În tabelul 7.2.2.1. sunt prezentate sistemele studiate în acest scop.

Tab. 7.2.2.1. Sisteme de copolimerizare în emulsie studiate

Sistemul	Nr. exp.	Concentrația monomerilor [M] (%)	Monomeri initial în reactor (%)	Timp dozare monomeri (ore)	Numărul particule/ml latex x 10 ⁻¹⁴
F	22	20	100		
	23	30	100		4.5
	24	40	100		6.2
	25	50	100		8.8
G	26	20	30	2	
	27	30	30	2	4.6
	28	40	30	2	6.4
	29	45	30	2	
	30	50	30	2	7.6
H	31	40	10	2	
	32	40	15	2	
	33	40	25	2	
I	34	50	10	2	3
	35	50	20	2	3.7
	36	50	40	2	8.4
J	37	40	15	1	
	38	40	15	2	
	39	40	15	3	
K	40	30	30	0	4.5
	41	30	30	1	
	42	30	30	2	4.6
	43	30	30	3	4.0
	44	30	30	4	

În sistemul F, G și K de copolimerizare în emulsie a acrilatului de butil cu metacrilatul de metil la un raport 1/0,67 (rapoartele sunt exprimate gravimetric) s-a lucrat cu emulgator dodecil benzen sulfonat de sodiu în proporție de 0,45 % și cu inițiator persulfat de potasiu (0,15%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare, în sistemul G și K și cu adăugarea tuturor monomerilor de la început în reactor în sistemul F. Temperatura de lucru a fost de 80°C.

În sistemul H și J de copolimerizare în emulsie a acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (raport 1/1) s-a utilizat ca emulgator dodecil benzen sulfonat de sodiu (1%) și ca inițiator persulfat de potasiu (0,20%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, o parte din monomeri fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, după 30 de minute după ce s-a ajuns la

temperatura de lucru care a fost de 70°C. În sistemul H, dozarea monomerilor s-a făcut sub formă de preemulsie (din emulgatori, 80% s-au introdus în preemulsie), iar în sistemul J, dozarea monomerilor s-a făcut ca atare.

În sistemul I s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu (0,5%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1,0%). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%) iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu preemulsie, o parte din monomeri fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, după 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 75°C. Din emulgatori, 80% s-au introdus în preemulsie .

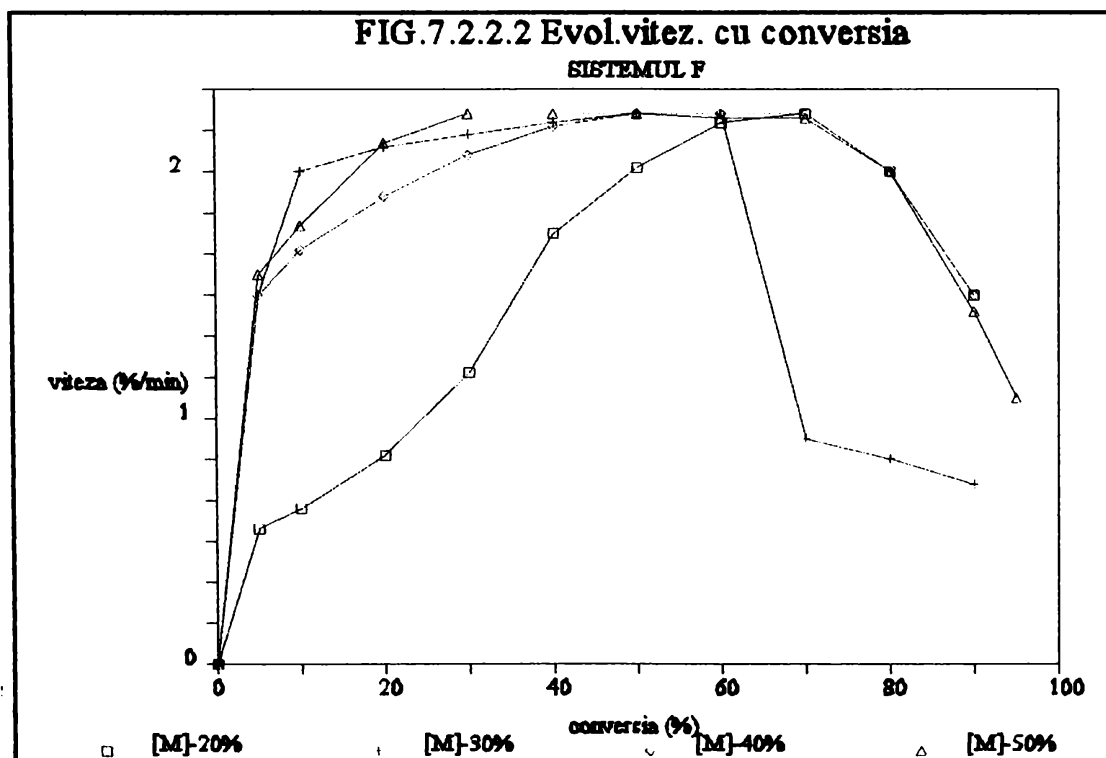
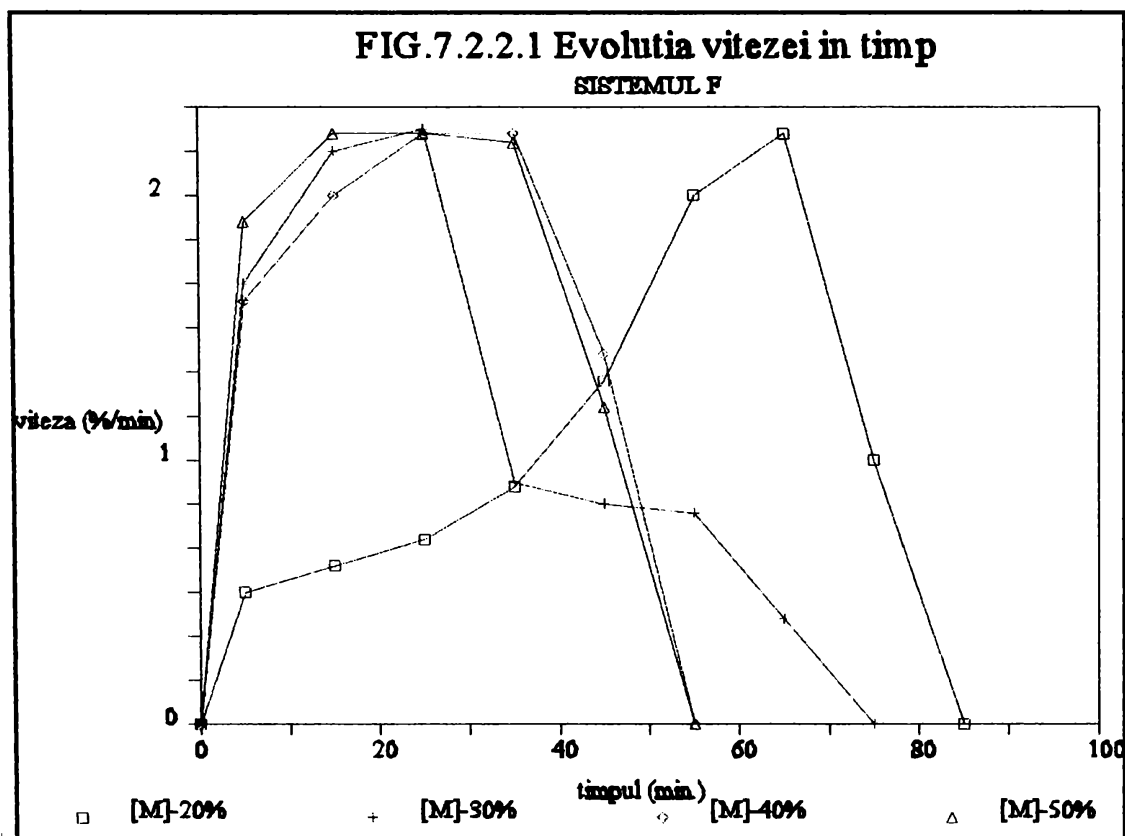
Evoluția vitezei globale de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie, pentru sistemele F-K este prezentată în figurile 7.2.2.1 - 7.2.2.12.

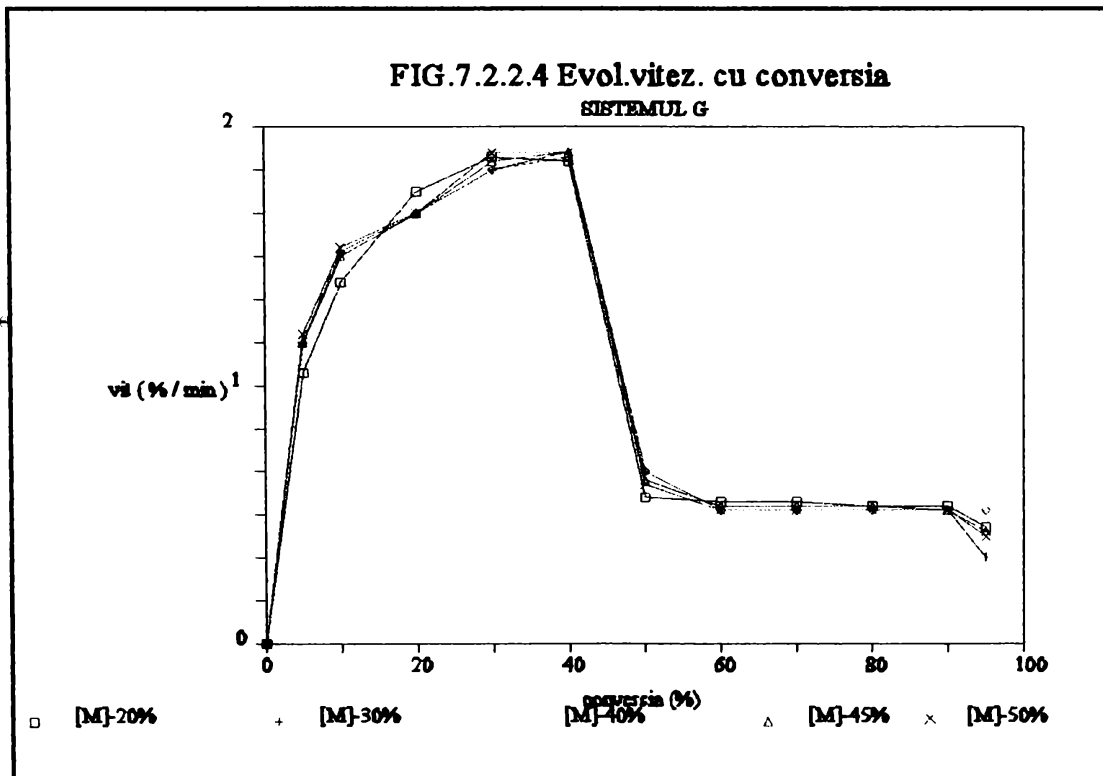
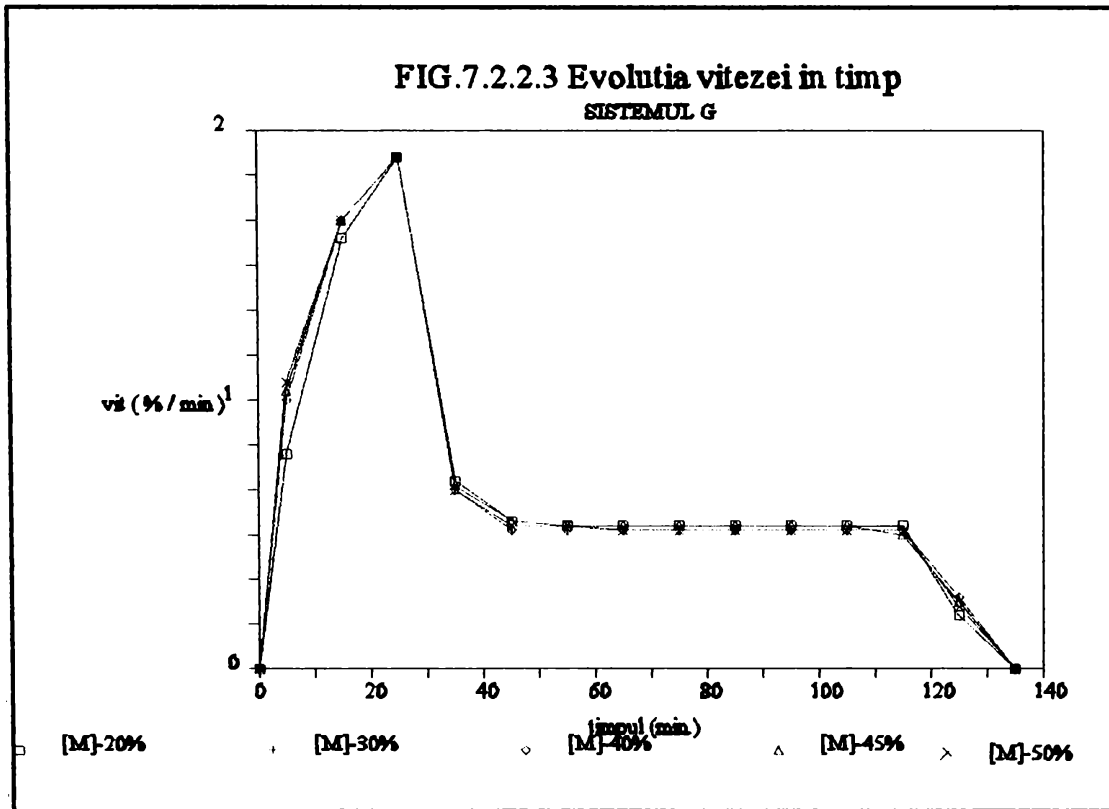
Din figurile 7.2.2.1-7.2.2.4 se poate urmări evoluția vitezei de reacție în funcție de concentrația amestecului de monomeri acrilat de butil-metacrilat de metil. Atât în sistemul F la care monomerii au fost introduși de la început în reactor, cât și în sistemul G la care monomerii au fost dozați semicontinuu , viteza de reacție globală se modifică relativ puțin odată cu creșterea concentrației monomerilor. Viteza de reacție maximă, care se atinge în etapa a doua de creștere a particulelor este aceeași în fiecare sistem considerat. Astfel de rezultate au fost obținute și de alți autori [207-209] la polimerizarea metacrilatului de metil și la copolimerizarea acestuia cu stirenul.

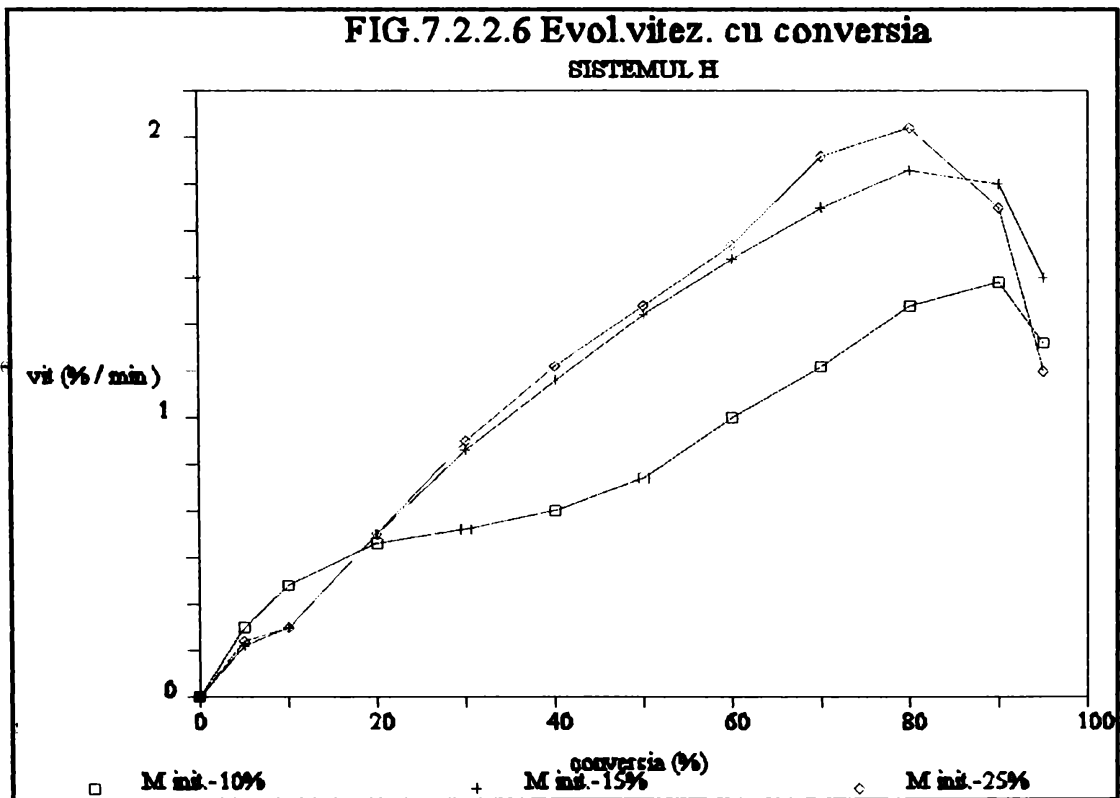
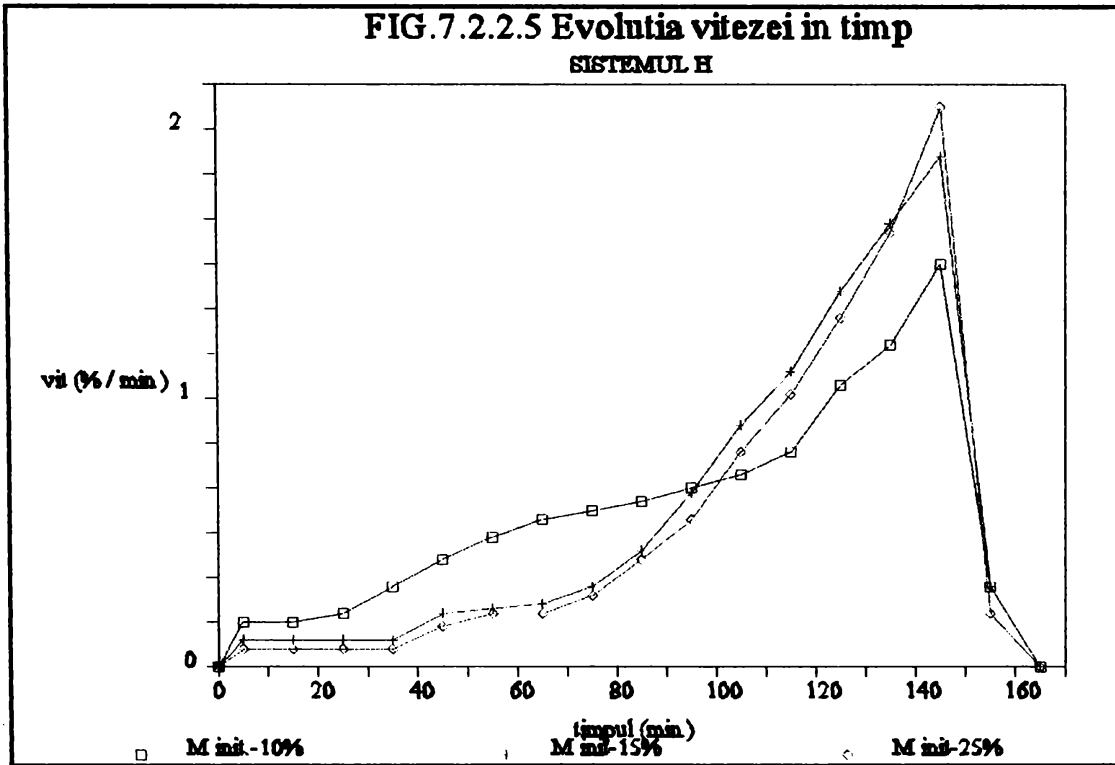
Comparând între ele sistemele F și G se constată că viteza de copolimerizare maximă este mai mică în sistemul la care monomerii se dozează semicontinuu , fapt constatat și de alți autori [91] la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil în alte condiții decât cele în care s-a lucrat aici. În sistemul cu dozare semicontinuu , viteza de dozare a monomerilor devine un factor restrictiv pentru viteza de reacție începând de la conversii de 40% .

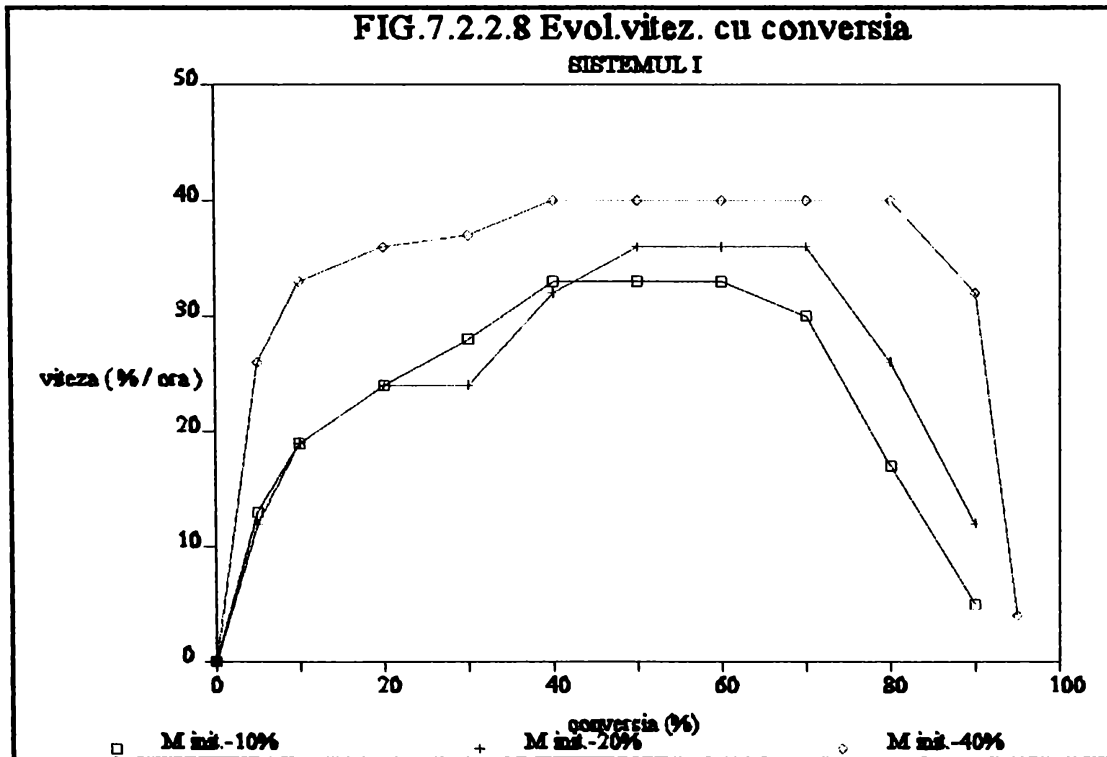
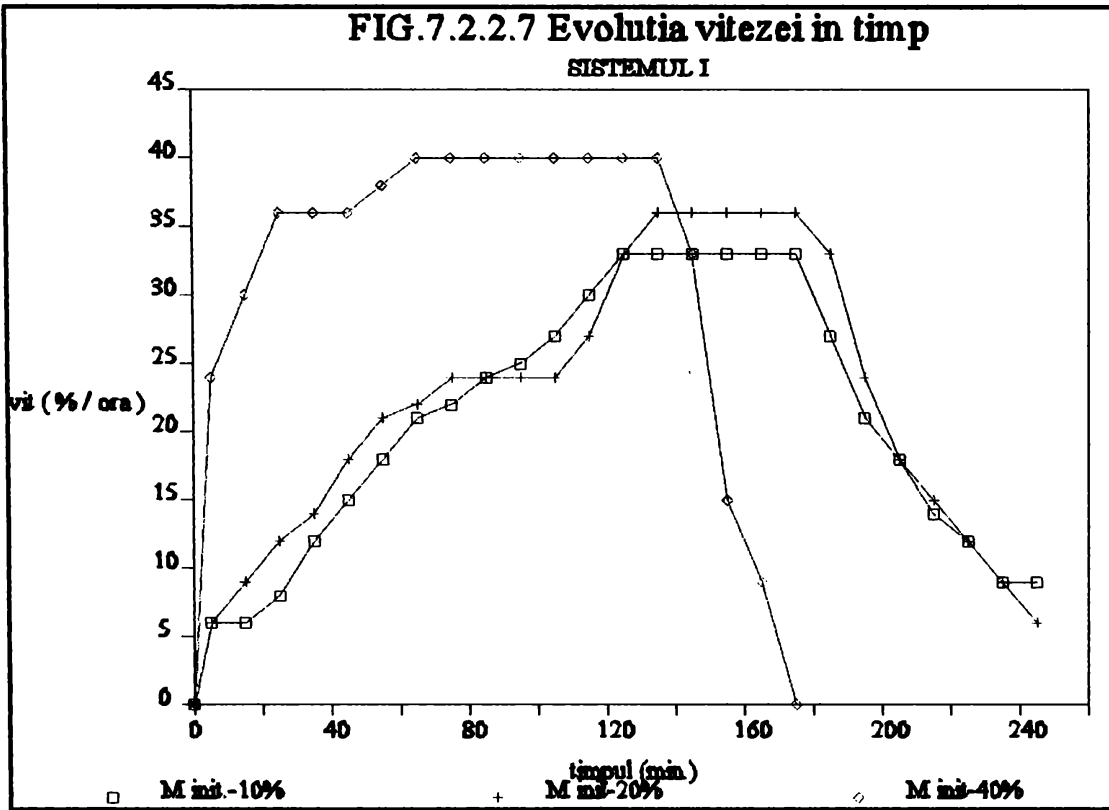
Evoluția vitezei de reacție în funcție de cantitatea de monomer dozată inițial în reactor , pentru două tipuri diferite de copolimeri, acrilat de butil-metacrilat de metil și acrilat de butil-stiren-acid acrilic (sistemele H și I), se poate urmări din figurile 7.2.2.5.-7.2.2.8. La ambele sisteme se constată că odată cu creșterea cantității de monomer dozată inițial, crește viteza de reacție, rezultatele fiind similare cu cele din literatură [199] referitoare la copolimerizarea monomerilor acrilici cu acetatul de vinil și acidul acrilic. Alura curbilor vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie denotă faptul că etapa de formare a particulelor este mult mai lungă la sistemele la care dozarea monomerilor se face sub formă de preemulsie. Datorită dozării unei părți din emulgator cu preemulsia, în timpul sintezei vor apărea continuu noi particule. Numărul de particule, ca și viteza de reacție, va fi cu atât mai mare cu cât inițial se dozează o cantitate mai mare de monomeri în reactor (sistemul I) sub formă de preemulsie. Datorită emulgatorului existent în preemulsie, cu cât se dozează inițial o cantitate mai mare de preemulsie cu atât se va doza și o cantitate mai mare de emulgator ceea ce explică formarea mai multor particule.

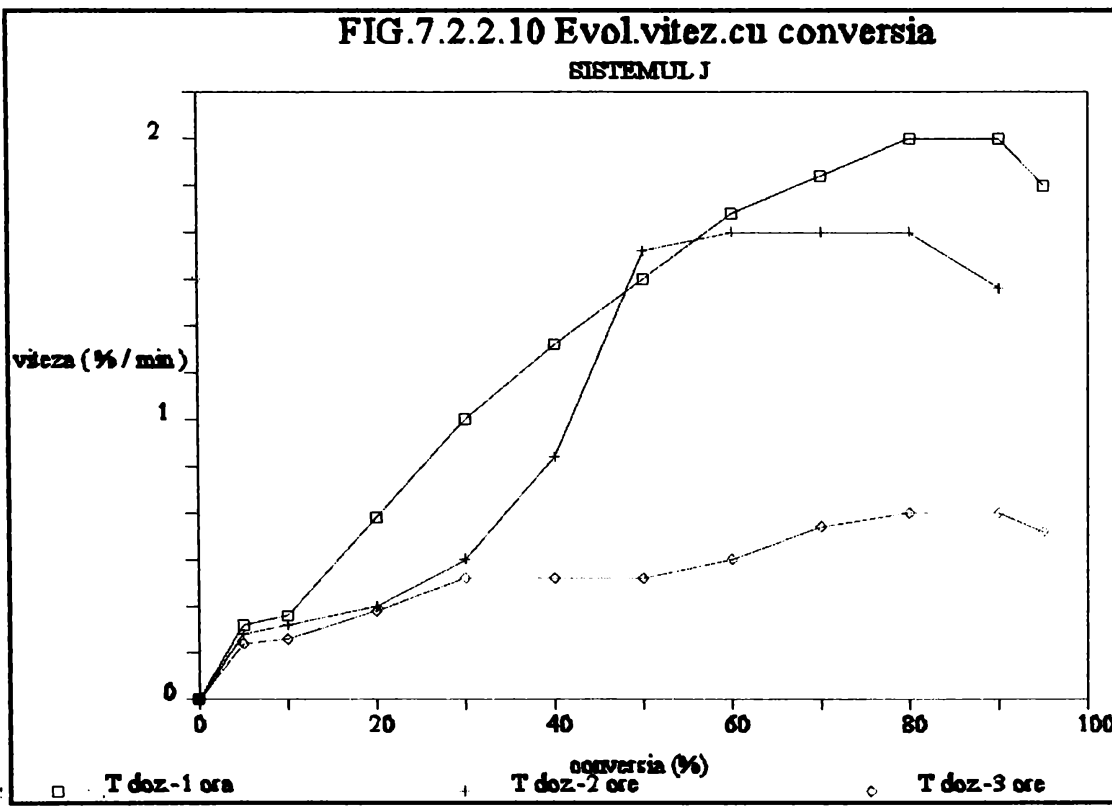
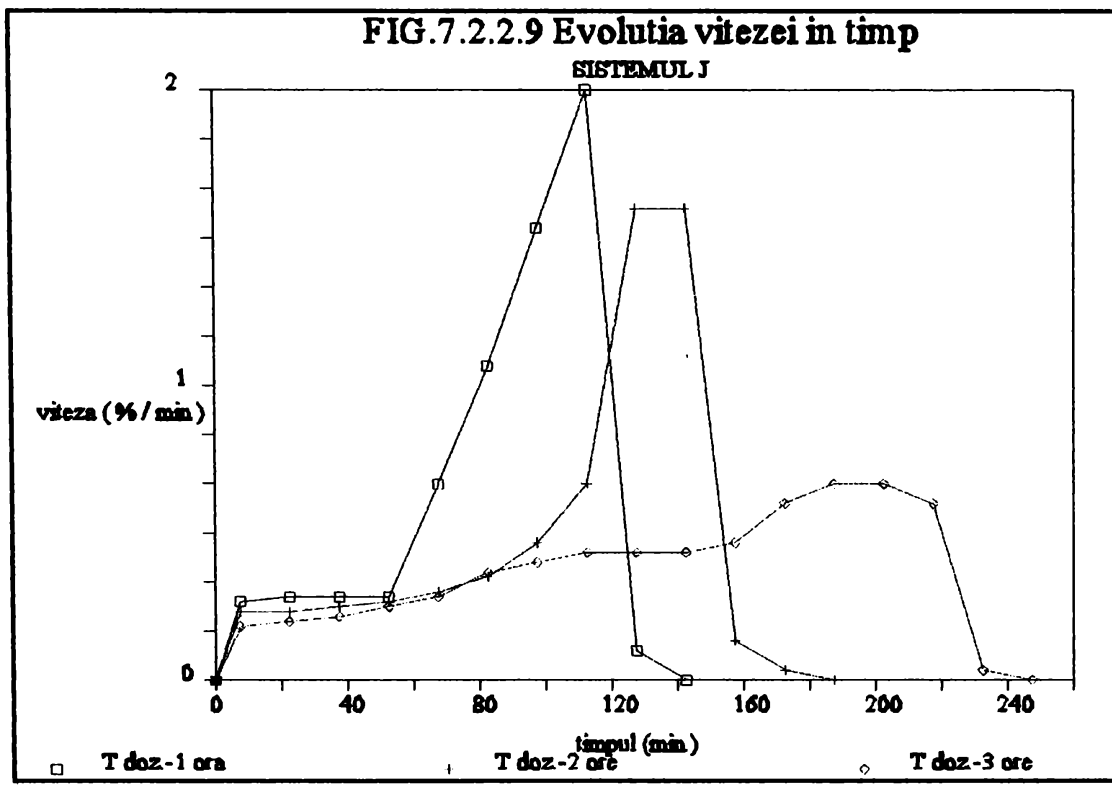
În figurile 7.2.2.9.-7.2.2.12. s-a reprezentat evoluția vitezei de reacție la modificarea timpului de dozare al monomerilor, pentru două sisteme de copolimeri de tip acrilat de butil-metacrilat de metil (J și K) cu rapoarte diferite între monomeri. Se constată că odată cu scăderea timpului de dozare al monomerilor (creșterea vitezei de dozare) are loc creșterea vitezei de reacție la ambele sisteme studiate, în acord cu studiile din literatură [91, 355] . La sistemul J la care copolimerizarea s-a desfășurat la o temperatură mai scăzută, se constată că maximum vitezei de reacție apare la momente cu atât mai timpurii, cu cât viteza de dozare a monomerilor a fost mai mare.



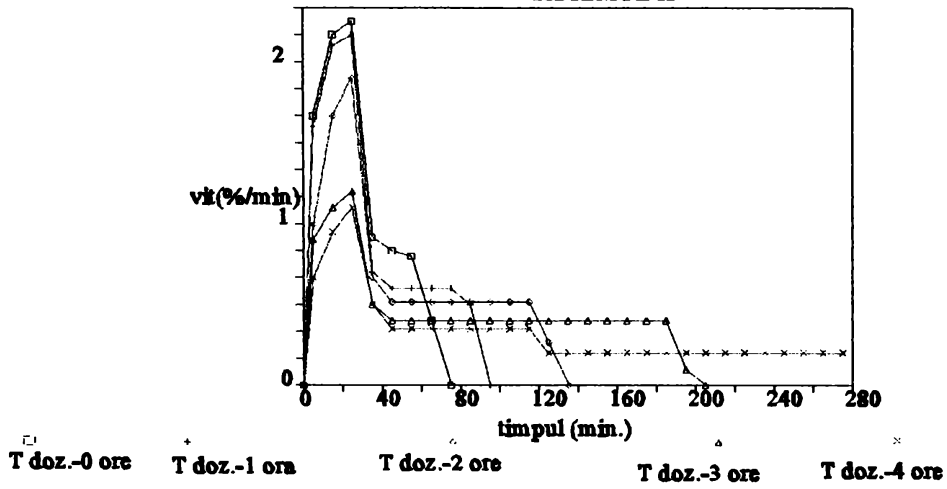




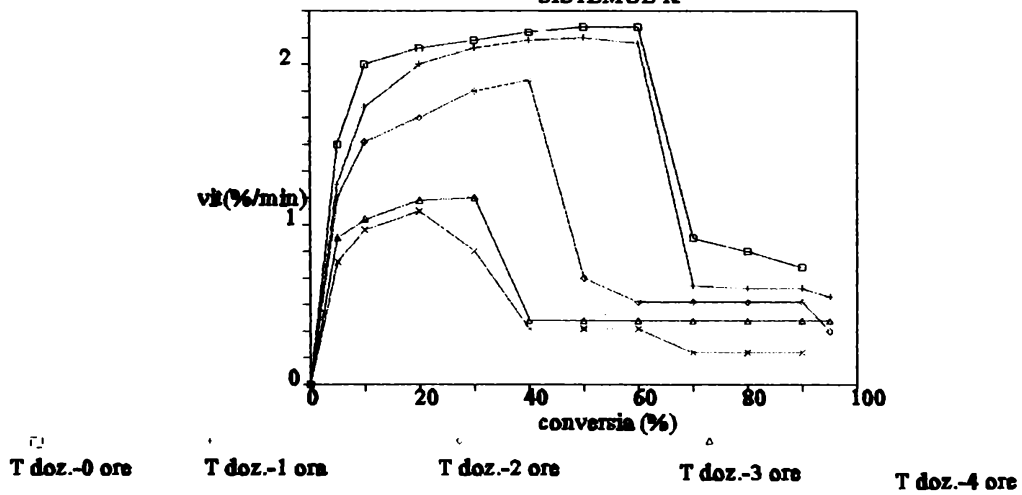




**FIG7.2.2.11 Evolutia vitezei in timp
SISTEMUL K**



**FIG.7.2.2.12 Evol.vitez.ou conversia
SISTEMUL K**



La sistemul K, la care copolimerizarea are loc la o temperatură ridicată, viteza de reacție este limitată de viteza de dozare a monomerilor, după o anumită perioadă. Copolimerizarea în condiții de 'lipsă' sau în condiții de 'abundență' este determinată de raportul între viteza de dozare a monomerilor și viteza de polimerizare, care la rândul ei este influențată de temperatura de lucru [352-354]. La sistemul K, se constată că numărul de particule este aproape același indiferent de viteza de dozare a monomerilor, ceea ce înseamnă că particulele se formează doar la începutul procesului. Creșterea ulterioară a particulelor, atunci când viteza de dozare este factorul limitativ pentru viteza de polimerizare, va avea loc după un sistem tip miez-manta.

Prezența unei stări staționare la copolimerizarea în emulsie, când viteza de polimerizare este egală cu viteza de dozare a monomerilor, poate duce la obținerea unor copolimeri care au aceeași compoziție cu compoziția amestecului de monomeri.

Modificarea timpului de dozare a monomerilor afectează semnificativ timpul de reacție, după cum se poate constata din tabelul 7.2.2.2.

Tab. 7.2.2.2. Modificarea timpului de reacție necesar pentru o conversie de 90% cu timpul de dozare

Sistemul	Nr. exp.	Timp de dozare a monomerilor (ore)	Timp de reacție pentru conversie de 90% (minute)
J	37	1	114
	38	2	144
	39	3	219
K	40	0	60
	41	1	72
	42	2	115
	43	3	174
	44	4	300

Alegerea timpului de dozare a monomerilor în practica industrială se efectuează ținând cont de trei parametri: productivitatea instalației, siguranța instalației în exploatare și calitatea copolimerilor emulsionați obținuți.

Timpul de dozare a monomerilor este deci un factor foarte important atât din punct de vedere al studiilor teoretice cât și tehnologic, el influențând viteza maximă de reacție, timpul de reacție și compoziția copolimerului.

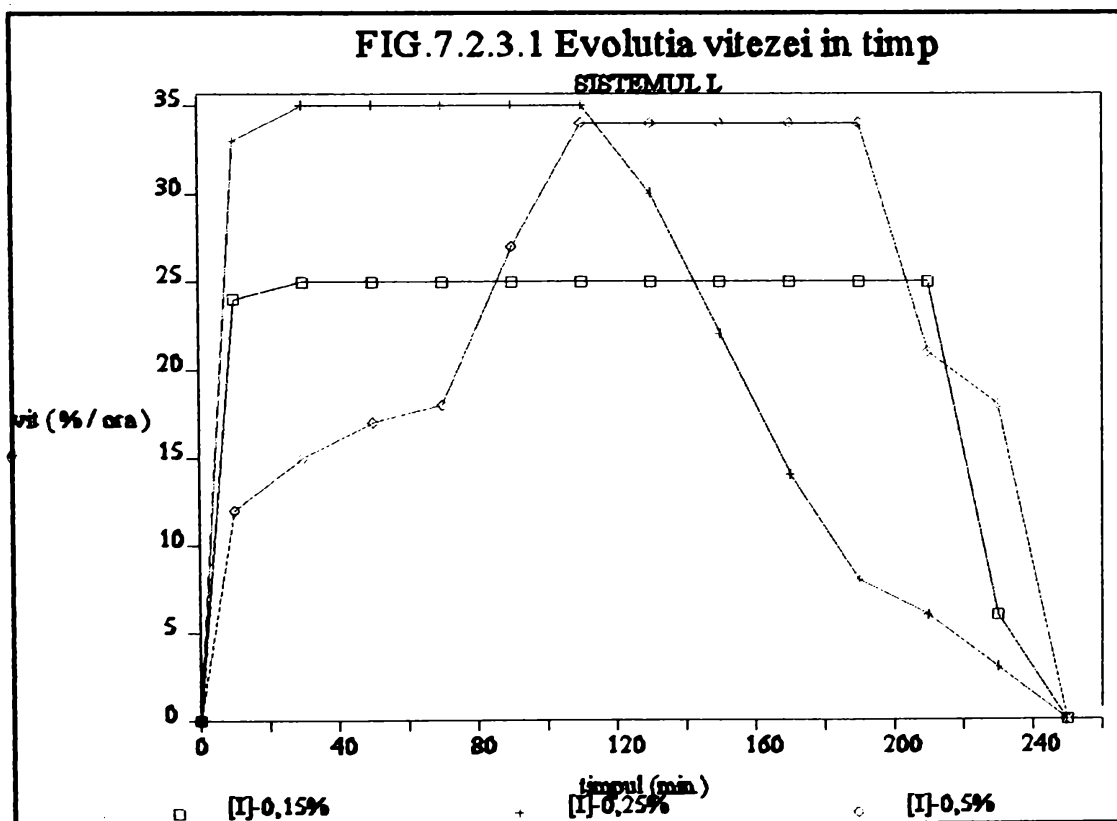
7.2.3. Influenta concentratiei initiatorului

Urmărirea influenței concentrației initiatorului s-a realizat pe sistemul ternar acrilat de butil-stiren-acid acrilic (tab.7.2.3.1.)

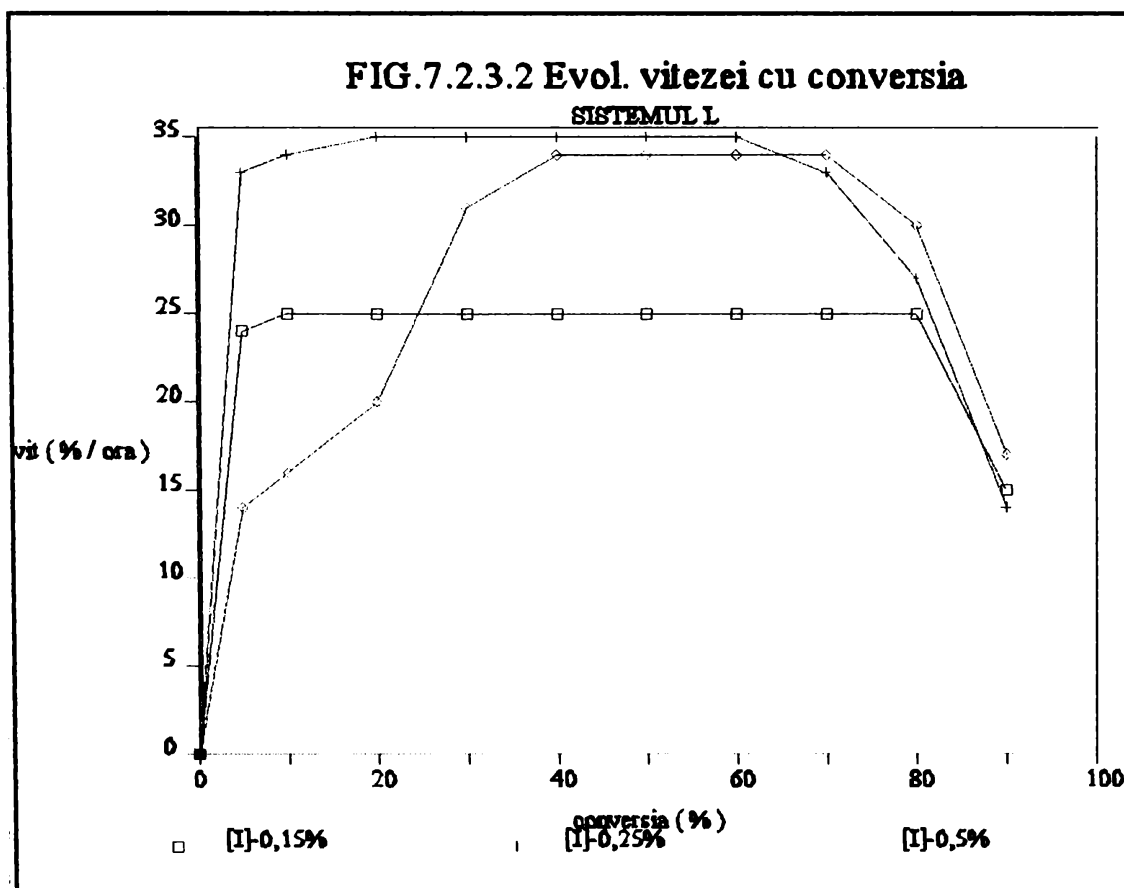
Tab. 7.2.3.1. Sistemul de copolimerizare în emulsie examinat

Sistemul	Nr. exp.	Concentrația initiatorului (%)	Nr. de particule /ml latex x 10 ⁻¹⁴
L	45	0,15	6,2
	46	0,25	11
	47	0,5	

S-a lucrat cu amestecul acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), ca emulgatori s-au folosit dodecil benzen sulfonat de sodiu (1,0%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1,0%). Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu , iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu preemulsie, o parte din monomeri (20%) fiind dozată inițial în reactor, iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 75°C. Din emulgatori, 75% s-au introdus în preemulsie.



Evoluția vitezei globale de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie, este prezentată în figurile 7.2.3.1 - 7.2.3.2.



Din datele experimentale se constată că viteza de reacție crește odată cu creșterea concentrației inițiatorului între 0,15 și 0,25 %, după care este relativ independentă de aceasta . Astfel de rezultate sunt normale având în vedere că la o concentrație scăzută a inițiatorului, numărul de particule ce se formează este proporțional cu concentrația inițiatorului, după cum se constată și din tabelul 7.2.3.1. La o concentrație mai ridicată a inițiatorului, procesul de nucleere este limitat de stocul de miceli, sistemul fiind inundat de radicali liberi . Acest fenomen a fost descris și de alți autori [92, 175, 209].

Trebuie remarcat de asemenea că etapa de formare a particulelor este foarte lungă la o concentrație mare de inițiator, iar viteza de reacție în stadiul inițial este mică. Aceste rezultate pot fi înțelese considerând competiția radicalilor liberi între particulele de polimer și miceli în timpul intervalului de nucleere. Numărul mare de radicali care inundă sistemul inițiază polimerizarea în miceli, dar din cauza numărului limitat de miceli, radicalii intră în particulele de polimer-monomer formate, stopând reacția, pentru ca apoi un alt radical să reinitieze polimerizarea.

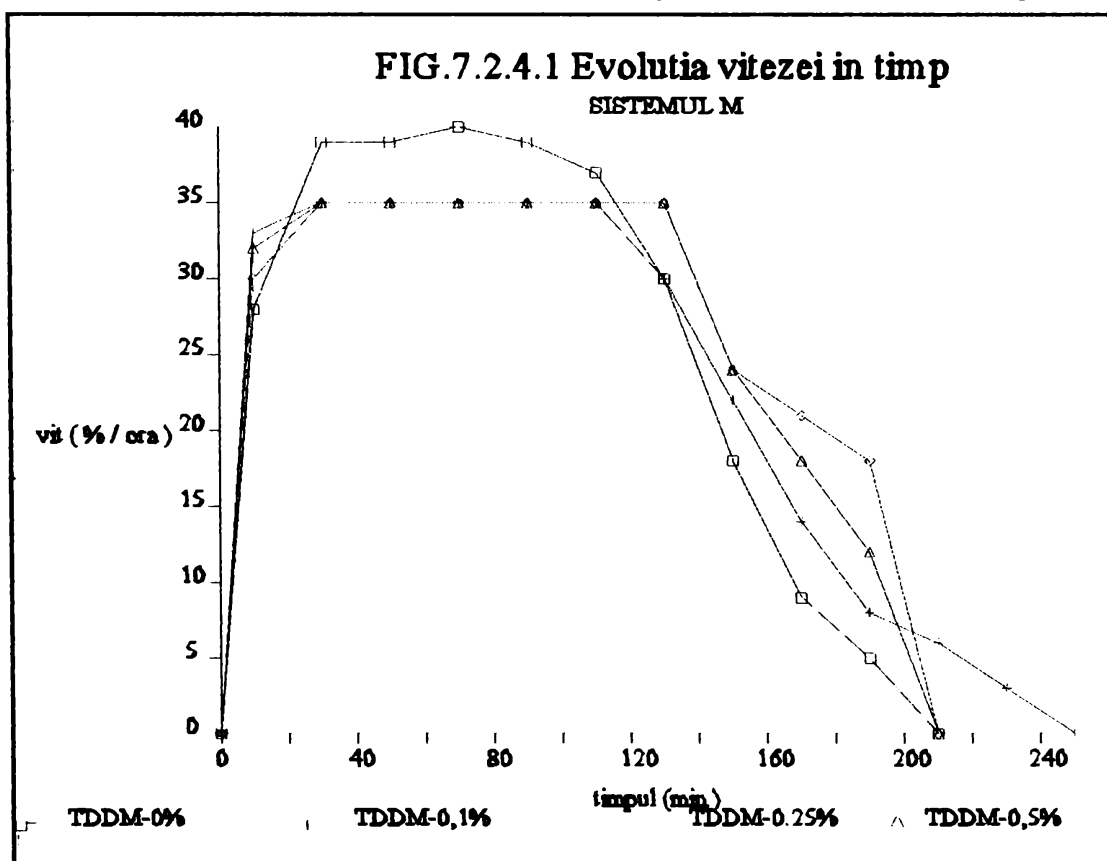
7.2.4. Influenta modificării concentrației agentului de transfer de lant

Influenta concentrației agentului de transfer de lant, în limitele 0-0.5% (tab 7.2.4.1.) s-a urmărit pe sistemul M.

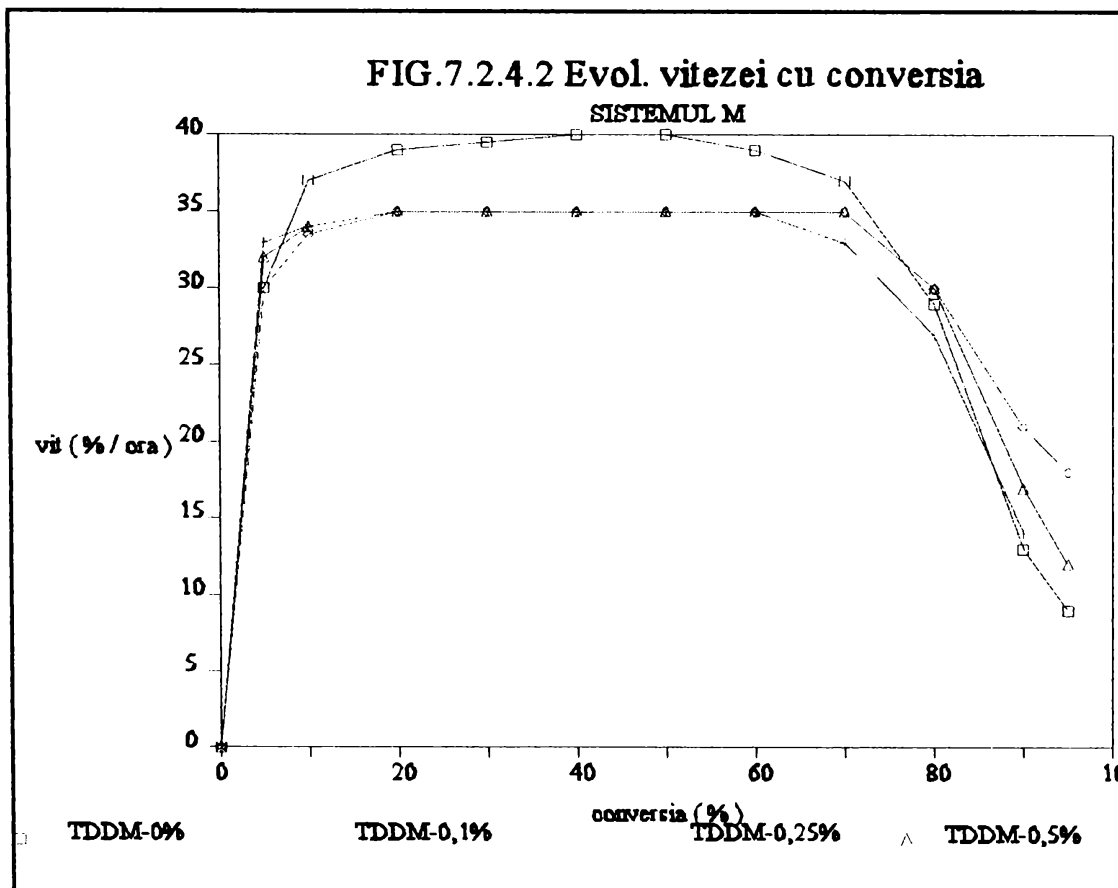
Tab. 7.2.4.1. Sistemul de copolimerizare examinat

Sistemul	Nr. exp.	Concentrația agent. transfer de lant (%)	Nr. de particule /ml latex x 10 ⁻¹⁴
M	48	0	4,7
	49	0,1	10,7
	50	0,25	6,2
	51	0,5	5,1

S-a lucrat cu un amestec de acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu (1,0%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1,0%). Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan. S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu preemulsie, o parte din monomeri (20%) fiind dozată inițial în reactor, iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 75°C. Din emulgatori, 75% s-au introdus în preemulsie.



Evoluția vitezei globale de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie, este prezentată în figurile 7.2.4.1 - 7.2.4.2.



Alura curbelor ce reprezintă viteza de copolimerizare în funcție de timp și în funcție de conversie este aproape identică, la creșterea cantității de agent de transfer de lant între 0,1 și 0,5%. În acest domeniu, viteza de reacție nu este afectată de concentrația tert-dodecil mercaptanului, ceea ce înseamnă că acesta rămâne în faza organică fără să participe la reacția de inițiere (ca agent reducător al sistemului redox cu persulfatul de potasiu), fapt constatat și pentru alți tioli [93]. Când se lucrează fără agent de transfer de lant, viteza de reacție este mai mare în etapa a doua de creștere a particulelor. Această comportare se datorează transferului de lant la monomer sau la emulgatorul neionic, după cum s-a raportat și în literatură [266], radicalii formați evadând într-o anumită proporție din particula de polimer-monomer, astfel încât, atunci când în particulă intră din mediul apos un nou radical provenit din inițiator, acesta va reiniția polimerizarea și nu va avea rolul de întrerupător de reacție.

Dacă se urmărește evoluția numărului de particule odată cu creșterea concentrației agentului de transfer de lant (tabelul 7.2.4.1.), se constată că cel mai mic număr de particule se obține atunci când se lucrează fără agent de transfer de lant, deoarece acesta are și un efect de reducere a coagulării în timpul procesului de polimerizare în emulsie (în special în stadiile finale) [299, 204, 322]. Prezența agentului de transfer de lant la polimerizare are însă și un efect de împiedicare a transferului de lant la monomeri și a desorbției radicalilor din micelii și din particulele de polimer-monomer, fenomen descris în literatură pentru alte sisteme [114-116], ceea ce face ca odată cu creșterea concentrației sale să se obțină un număr mai mic de particule .

7.2.5. Influenta modificării tipului și concentrației emulgatorilor

Emulgatorii constituie un important parametru care influențează procesul de copolimerizare în emulsie, influența lor manifestându-se pe mai multe planuri: prin tipul emulgatorilor, prin concentrația lor și prin raportul între emulgatori.

Emulgatorii influențează în special viteza de polimerizare în emulsie, masa molară a polimerului, concentrația particulelor emulsionate, mărimea lor precum și stabilitatea emulsiei.

Teoriile polimerizării în emulsie s-au stabilit utilizând emulgatori anionici (în general dodecil sulfat de sodiu), însă rezultatele experimentale au arătat că atunci când se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici se obțin copolimeri emulsionați cu o stabilitate mai bună [105].

La utilizarea emulgatorilor neionici, din cauza solubilității emulgatorului în monomerii acrilici, aproape 50% din emulgatori se află în picăturile de monomer. Această cantitate de emulgator este eliberată în cursul polimerizării în emulsie când picăturile de monomer dispar [263]. De asemenea, emulgatorii neionici pot participa la reacții de transfer de lanț prin separarea hidrogenului din grupările oxietilenice [266].

În cazul utilizării emulgatorilor neionici, teoria Smith-Ewart nu este în general aplicabilă [272, 274]. De aceea ne-am propus ca în această lucrare, studiarea influenței emulgatorilor să fie în general efectuată cu amestecuri de emulgatori anionici și neionici.

Emulgatorii utilizați în procesele de copolimerizare din această lucrare sunt prezentați în tabelul 7.2.5.2.

Emulgatorii neionici s-au ales din clasa nonilfenolilor etaxilați cu 8, 10, 16 și 30 moli de etilenoxid. Prin creșterea gradului de etoxilare, crește polaritatea, concentrația critică micelară și tensiunea superficială.

Emulgatorii anionici s-au ales din patru clase diferite: un alchil sulfat de sodiu, un alchil benzen sulfonat de sodiu, sarea de sodiu a unui diester sulfosuccinic și o sare disodică a unui ester sulfosuccinic. S-a avut în vedere faptul că emulgatorii solubilizează cu atât mai bine latexul cu cât au masa moleculară mai scăzută, solubilizarea influențând foarte mult formarea și creșterea particulelor. De asemenea, prin mărirea lanțului hidrofob din emulgator scade aria ocupată de o moleculă de emulgator la interfața latex polimer/apă.

În cadrul acestui capitol s-au studiat următoarele:

-influența modificării concentrației emulgatorului anionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (sistemul N);

-influența modificării tipului emulgatorului anionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul O);

-influența modificării concentrației emulgatorului anionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori

anionici si neionici (sistemul P);

-influenta modificării concentrației emulgatorului neionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici si neionici (sistemul R);

-influenta modificării tipului emulgatorului neionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici si neionici (sistemul S);

-influenta modificării concentrației totale a emulgatorilor, cu păstrarea constantă a raportului între emulgatori, la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici si neionici (sistemul T, U, V);

-influenta modificării raportului între emulgatori, cu păstrarea constantă a concentrației totale a emulgatorilor, la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici si neionici (sistemul X);

În tabelul 7.2.5.1. sunt prezentate sistemele de copolimerizare studiate.

7.2.5.1. Influenta modificării concentrației emulgatorului anionic

În sistemul N de copolimerizare în emulsie a acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (raport 1,5/1) s-a utilizat ca emulgator dodecil benzen sulfonat de sodiu si ca initiator persulfat de potasiu (0,15%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare. Initial s-au introdus în reactor 30 % din monomeri, iar restul a fost dozat în decurs de 3 ore. Temperatura de lucru a fost de 80°C iar concentrația monomerilor în reactor de 30 %.

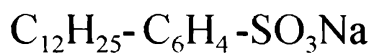
În figurile 7.2.5.1.-7.2.5.2. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp si în funcție de conversie pentru sistemul N.

Tab.7.2.5.1. Sisteme de copolimerizare studiate în funcție de tipul și concentrația emulgatorilor

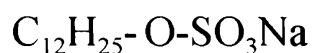
Sistemul	Nr. exp.	Emulgator anionic		Emulgator neionic 1		Emulgator neionic 2		Nr. particule/ ml latex $\times 10^{-14}$
		tip	-cant.(%)	tip	- cant.(%)	tip	-cant.(%)	
N	52	DDBS	0,15					
	53	DDBS	0,30					
	54	DDBS	0,45					
	55	DDBS	0,90					
	56	DDBS	1,50					
O	57	DDS	0,75	NF16	0.50			
	58	DDBS	0.75	NF16	0.50			
	59	SNF6	0.75	NF16	0.50			
	60	DOSS	0.75	NF16	0.50			
P	61	DDBS	0.75	NF16	0.50			
	62	DDBS	1,50	NF16	0.50			
	63	DDBS	2,25	NF16	0.50			
R	64	DDBS	0,75	NF16	0.25			
	65	DDBS	0.75	NF16	0.50			
	66	DDBS	0.75	NF16	1.00			
	67	DDBS	0.75	NF16	1.50			
S	68	DDBS	0.75	NF8	0.50			
	69	DDBS	0.75	NF10	0.50			
	70	DDBS	0.75	NF16	0.50			
	71	DDBS	0.75	NF30	0.50			
T	72	DDBS	0.25	NF10	0.25	NF16	0.50	
	73	DDBS	0.375	NF10	0.375	NF16	0.75	
	74	DDBS	0.50	NF10	0.50	NF16	1.00	
U	75	DDBS	0.25	NF16	0.50			3,4
	76	DDBS	0.50	NF16	1.00			5,5
	77	DDBS	0.75	NF16	1.50			7,7
V	78	DDBS	0.35	NF16	0.70			3,5
	79	DDBS	0.50	NF16	1,00			8,4
	80	DDBS	0.75	NF16	1,50			7,9
X	81	DDBS	1.50	NF16	0.50			28
	82	DDBS	1.33	NF16	0.67			18,6
	83	DDBS	1.00	NF16	1.00			10,7
	84	DDBS	0.50	NF16	1.50			

Tab. 7.2.5.2. Emulgatori anionici si neionici utilizati în sistemele de copolimerizare în emulsie.

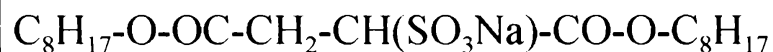
EMULGATORI ANIONICI



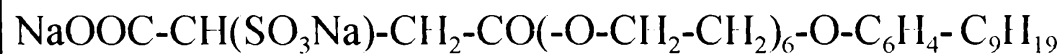
DDBS (dodecil benzen sulfonat de sodiu)



DDS (dodecil sulfat de sodiu)

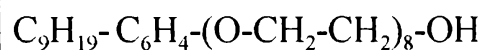


DOSS (dioctil sulfosuccinat de sodiu)

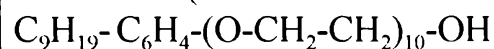


SNF6 (sarea disodică a esterului sulfosuccinic derivat de la nonil fenol cu 6 moli de etilenoxid)

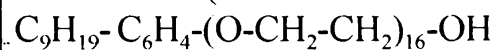
EMULGATORI NEIONICI



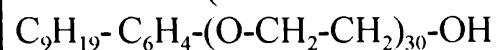
NF8 (nonilfenol etoxilat cu 8 moli de etilenoxid)



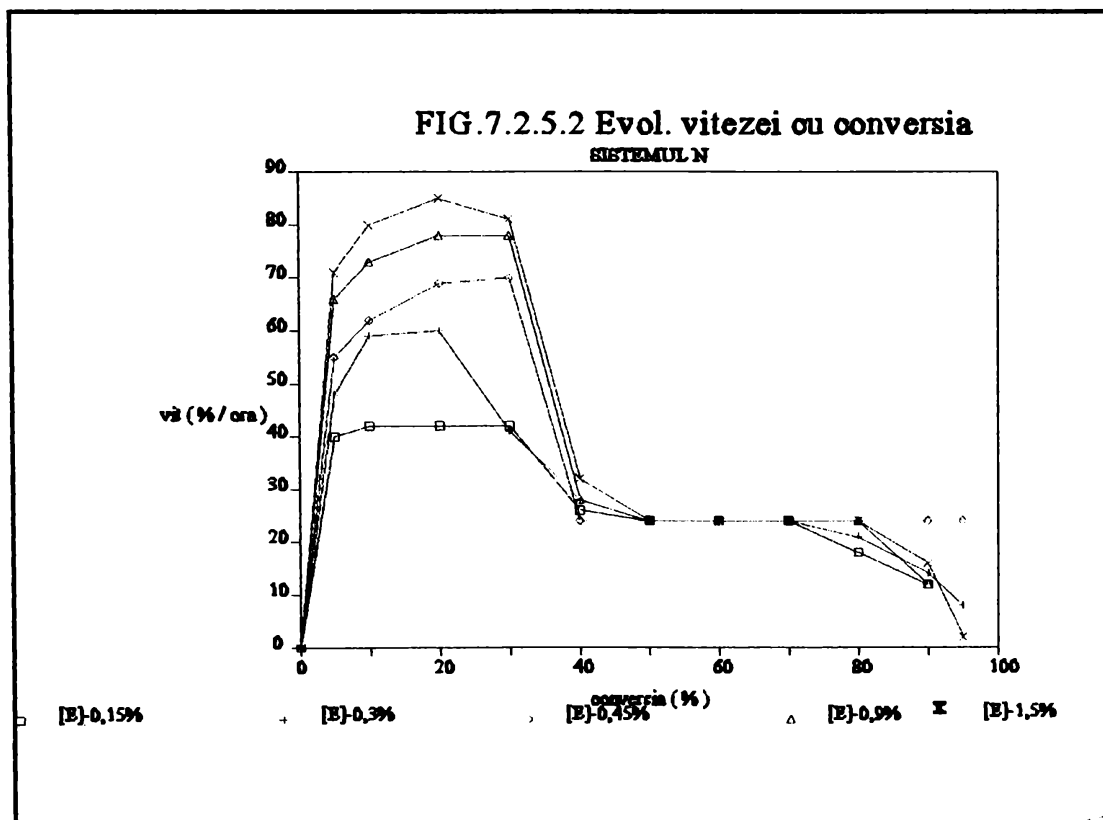
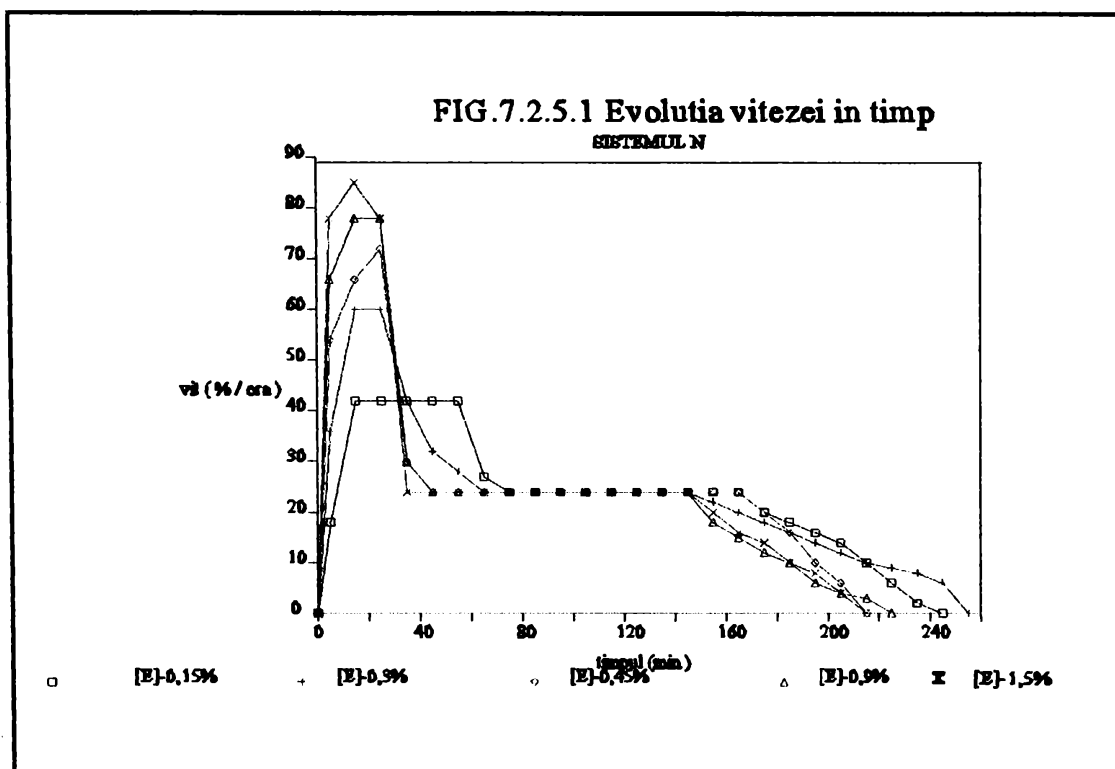
NF10 (nonilfenol etoxilat cu 10 moli de etilenoxid)



NF16 (nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid)



NF30 (nonilfenol etoxilat cu 30 moli de etilenoxid)



La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil în prezența unui emulgator anionic, dodecilbenzen sulfonat de sodiu (fig. 7.2.5.1.-7.2.5.2), viteza de reacție este influențată semnificativ de modificarea concentrației emulgatorului. În acord cu teoria clasică a polimerizării în emulsie , creșterea concentrației emulgatorului are ca efect creșterea vitezei de reacție.

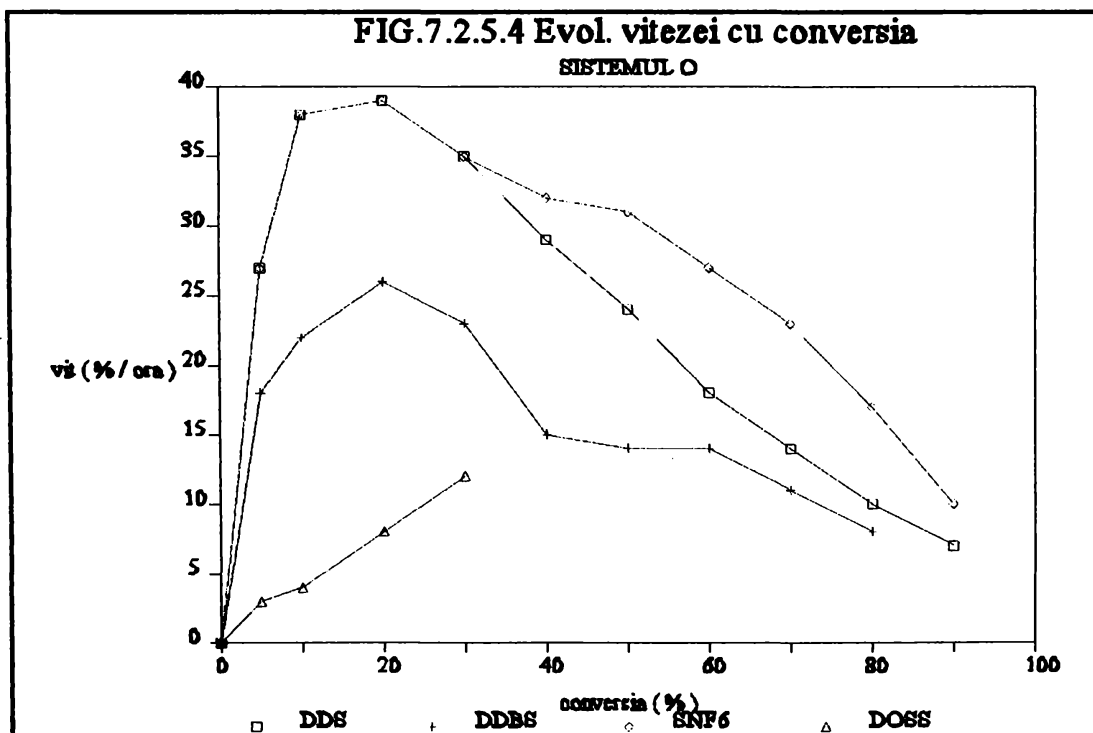
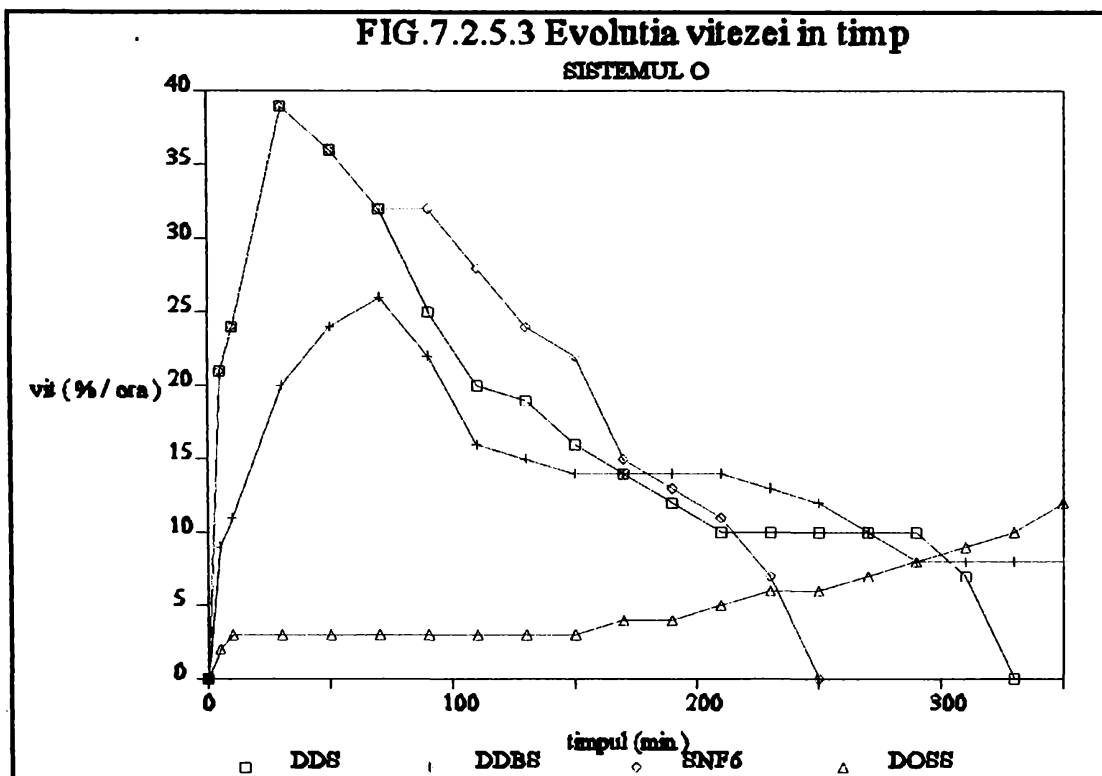
Datorită condițiilor de lucru alese, efectul modificării concentrației emulgatorului poate fi urmărit doar până la conversii de 40%, când curbele cinetice prezintă o alură clasică, cu toate cele trei zone bine reliefate. La conversii mai mari de 40%, viteza de polimerizare este determinată de viteza de dozare a monomerilor.

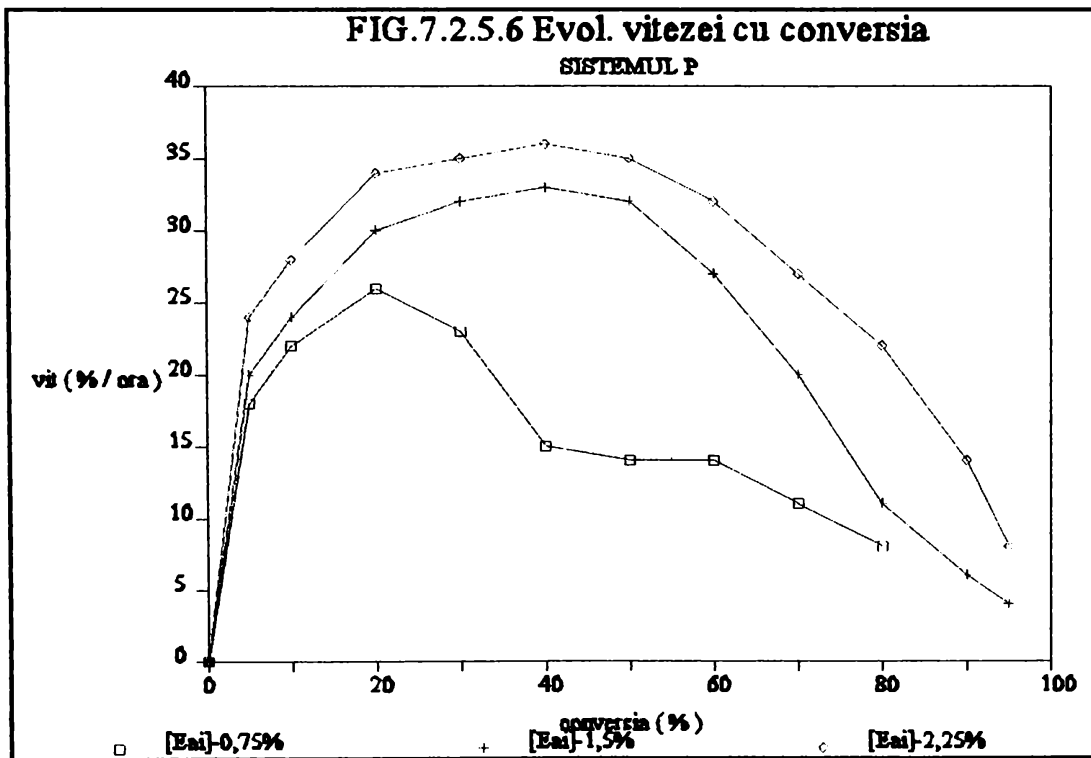
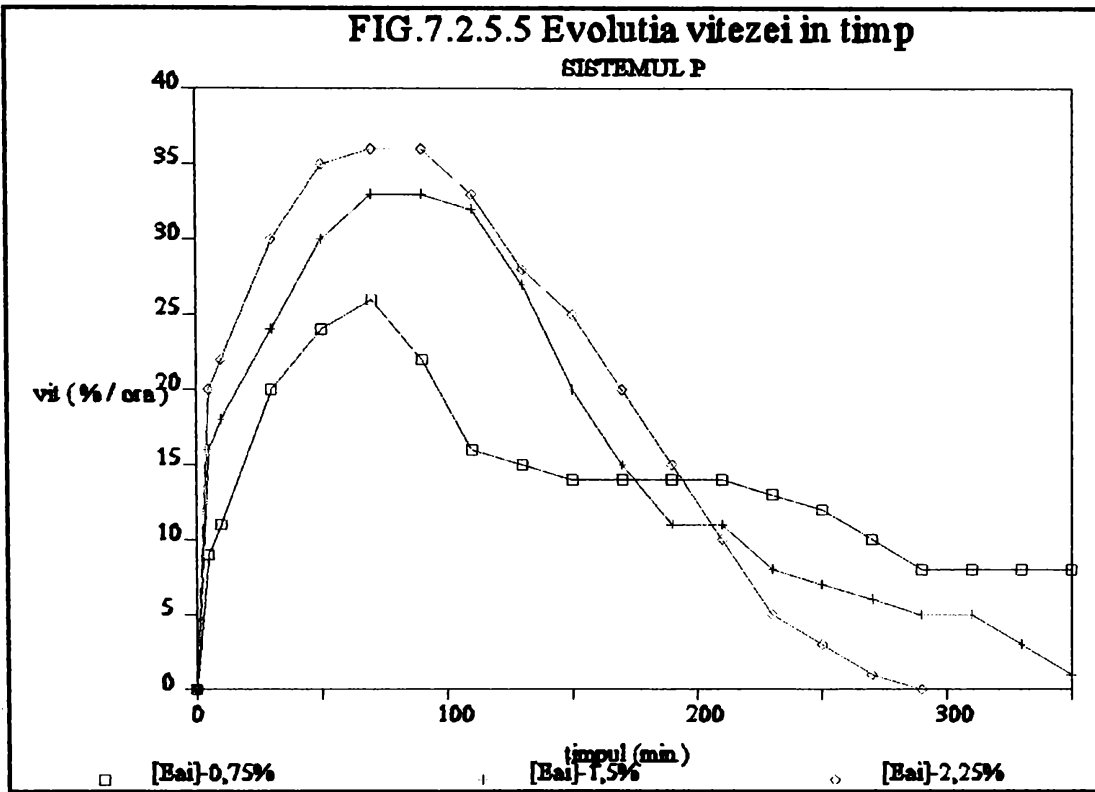
7.2.5.2. Influența modificării tipului emulgatorului anionic

În sistemul O s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori anionici: dodecil benzen sulfonat de sodiu (DDBS), dodecil sulfat de sodiu (DDS), succinet NF6 (SNF6), dioctil sulfosuccinat de sodiu (DOSS) și cu emulgator neionic: nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (NF16). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%) , iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,5%). S-a lucrat în sistem semicontinuu , cu dozarea monomerilor ca atare , o parte din monomeri (15%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore , la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 65°C. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În figurile 7.2.5.3.-7.2.5.4. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemul O.

Viteza copolimerizării în emulsie este astfel influențată foarte mult de tipul emulgatorilor anionici atunci când aceștia sunt utilizați împreună cu un emulgator neionic (fig. 7.2.5.3.-7.2.5.4.). Dintre emulgatorii anionici aleși, dodecil sulfatul de sodiu și succinetul NF6 prezintă influențe asemănătoare asupra vitezei de reacție, cu ei obținându-se și vitezele cele mai mari. Dodecil benzen sulfonatul de sodiu conferă o viteză de reacție mai mică, dar totuși rezonabilă, în timp ce dioctil sulfosuccinatul de sodiu dă o viteză de reacție foarte scăzută. Rezultate asemănătoare s-au obținut și pentru copolimeri binari polimerizați doar în prezența de emulgatori anionici [191].





7.2.5.3. Influenta modificării concentrației emulgatorului anionic

În sistemul P s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgator anionic: dodecil benzen sulfonat de sodiu (DDBS) și cu emulgator neionic: nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (NF16). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,5%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare, o parte din monomeri (15%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 65°C. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În figurile 7.2.5.5.-7.2.5.6. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemul P.

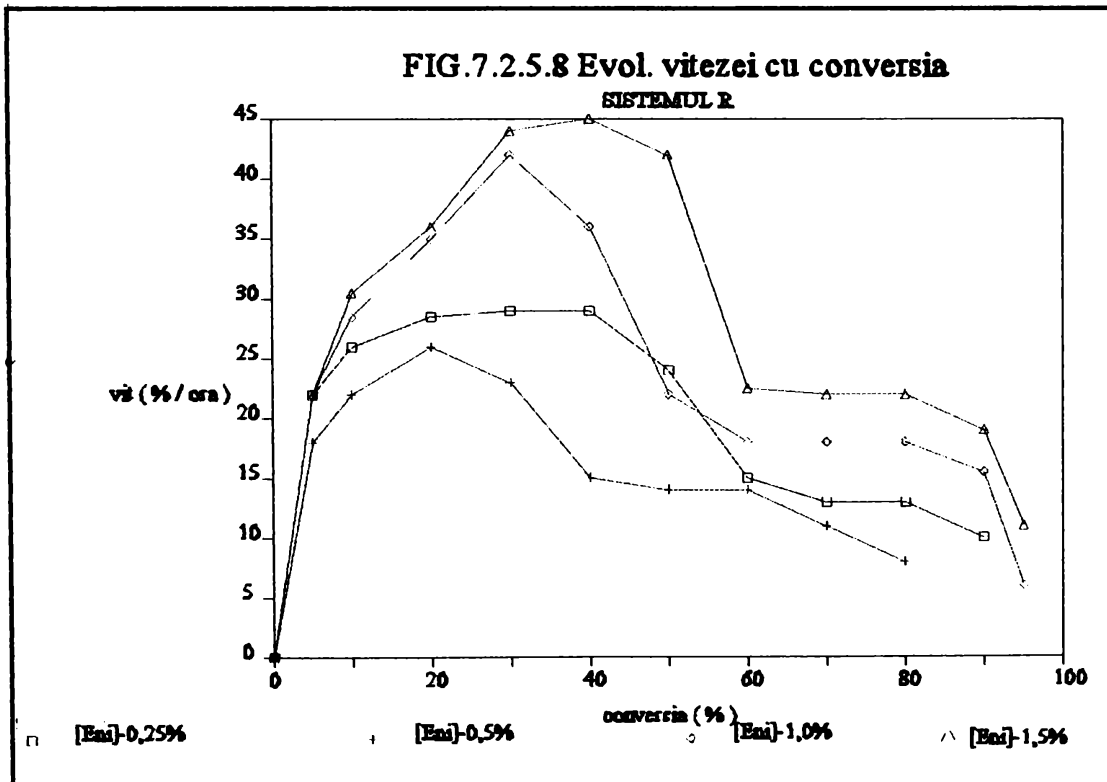
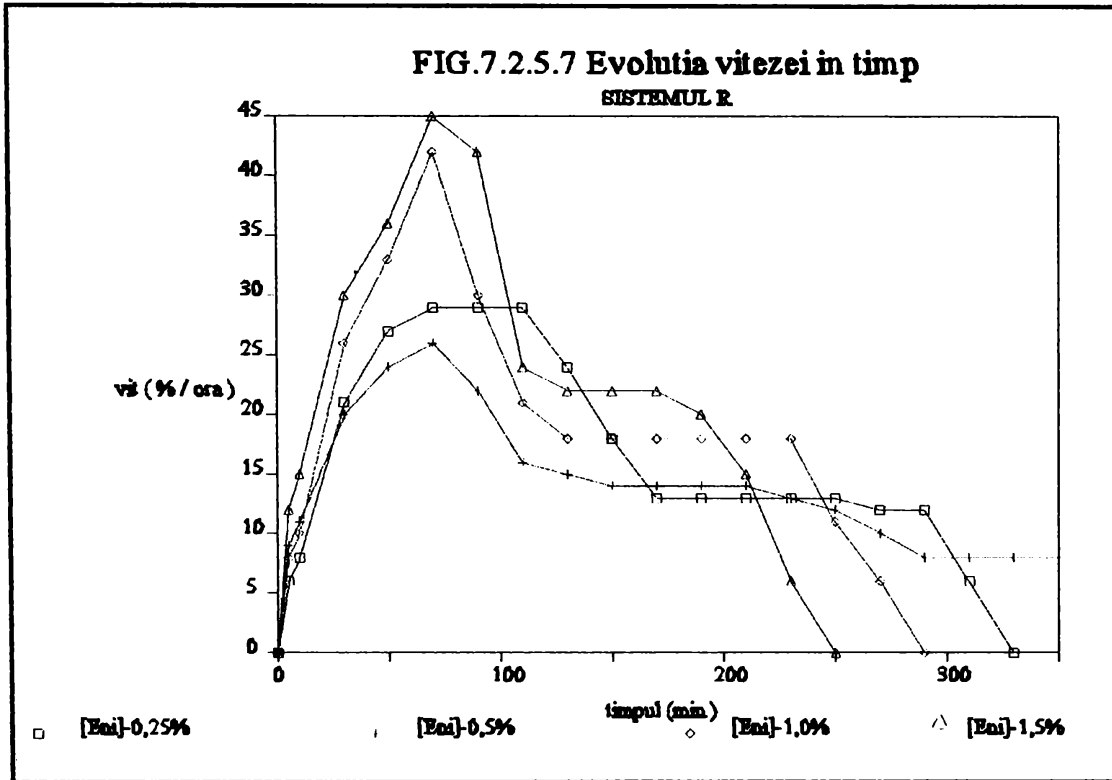
Evoluția vitezei de copolimerizare odată cu creșterea cantității de emulgator anionic de tip DDBS, la păstrarea constantă a cantității de emulgator neionic de tip NF16, arată o creștere odată cu creșterea cantității de emulgator anionic, în acord cu teoria clasică. Semnificativ este și faptul că la concentrații mai mari de emulgator anionic, alura curbelor cinetice se apropie de alura clasică, cu cele trei zone bine distincte.

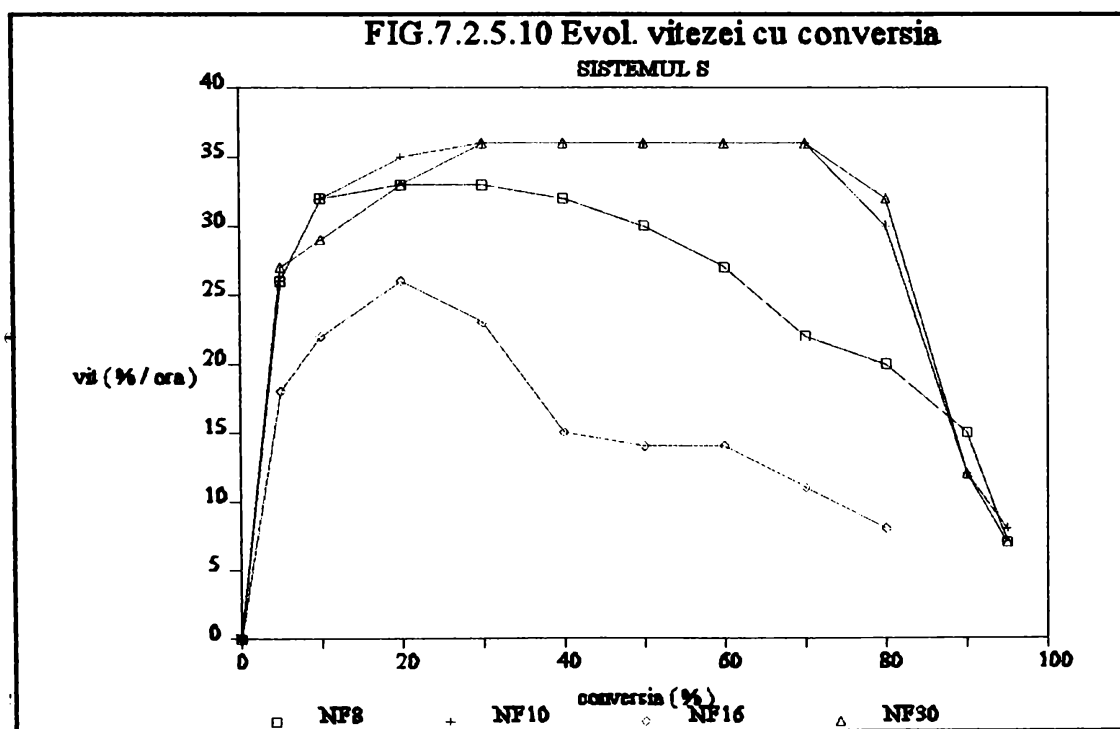
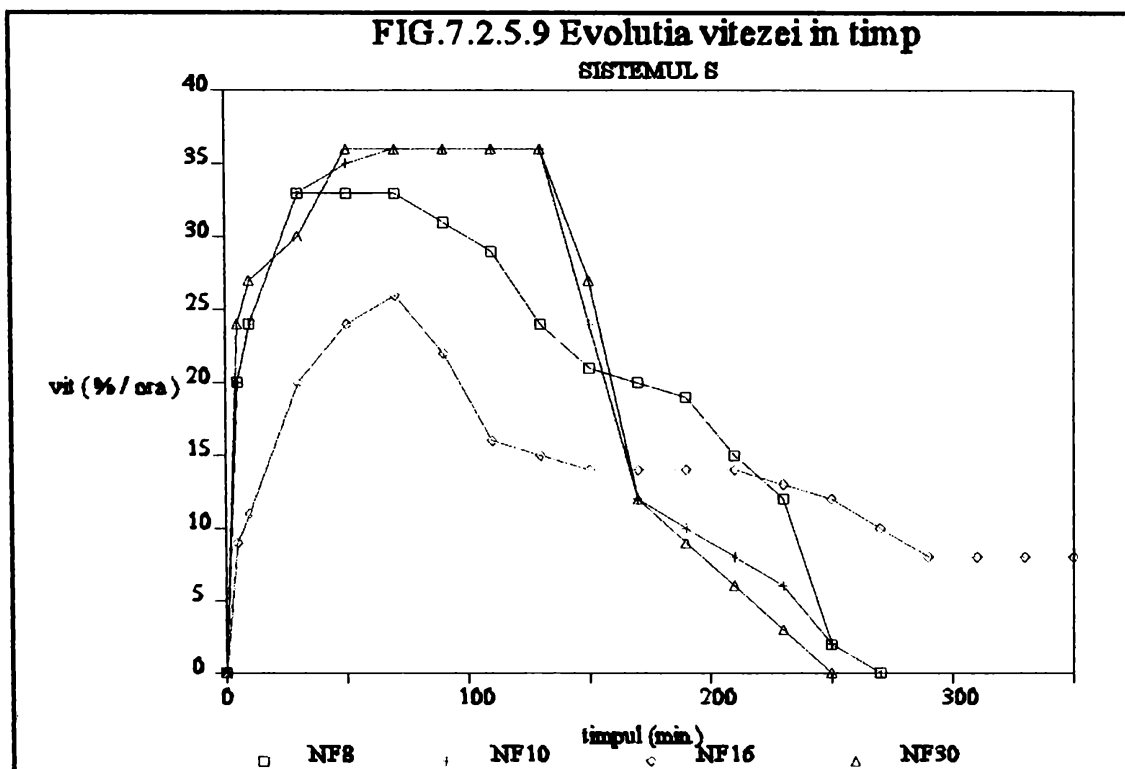
7.2.5.4. Influenta modificării concentrației emulgatorului neionic

În sistemul R s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgator anionic: dodecil benzen sulfonat de sodiu (DDBS) și cu emulgator neionic: nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (NF16). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,5%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare, o parte din monomeri (15%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 65°C. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În figurile 7.2.5.7.-7.2.5.8. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemul R, odată cu creșterea cantității de emulgator neionic de tip NF16, la păstrarea constantă a cantității de emulgator anionic de tip DDBS.

Dacă prin creșterea cantității de emulgator anionic s-a constatat că cinetica copolimerizării sistemului studiat se apropie de comportarea clasică, la creșterea cantității de emulgator neionic se constată că alura curbelor cinetice se îndepărtează tot mai mult de comportarea clasică. Odată cu creșterea concentrației emulgatorului neionic între 0,25 și 0,5%, se constată o scădere a vitezei de reacție. Acest fenomen a fost descris și pentru alte sisteme de copolimerizare în emulsie [124, 263], fiind explicat prin efectul emulgatorilor neionici de scădere a vitezei de intrare a oligomerilor în particulele de latex datorită creerii unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor. O parte din emulgatorul neionic este dizolvat în monomeri, astfel că la o concentrație scăzută a sa, 'ecranarea' datorată lui la intrarea radicalilor este mai mică. Cu creșterea concentrației emulgatorului neionic peste 0,5% se constată o creștere a vitezei de reacție, datorită creșterii numărului de particule formate în cursul procesului [175].





7.2.5.5. Influenta modificării tipului emulgatorului neionic

În sistemul S s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgator anionic: dodecil benzen sulfonat de sodiu (DDBS), și cu emulgatori neionici: nonilfenol etoxilat cu 8, 10, 16 și respectiv 30 de moli de etilenoxid (NF8, NF10, NF16, NF30). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,5%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare, o parte din monomeri (15%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 65°C. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În figurile 7.2.5.9.-7.2.5.10. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemul S.

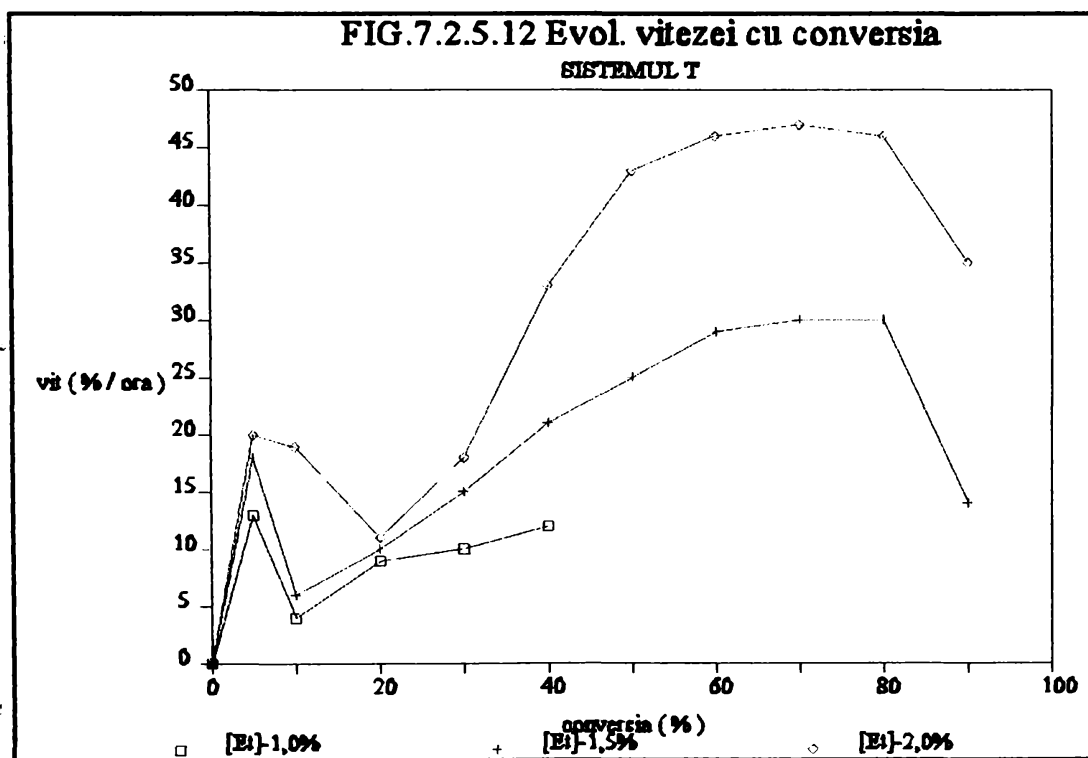
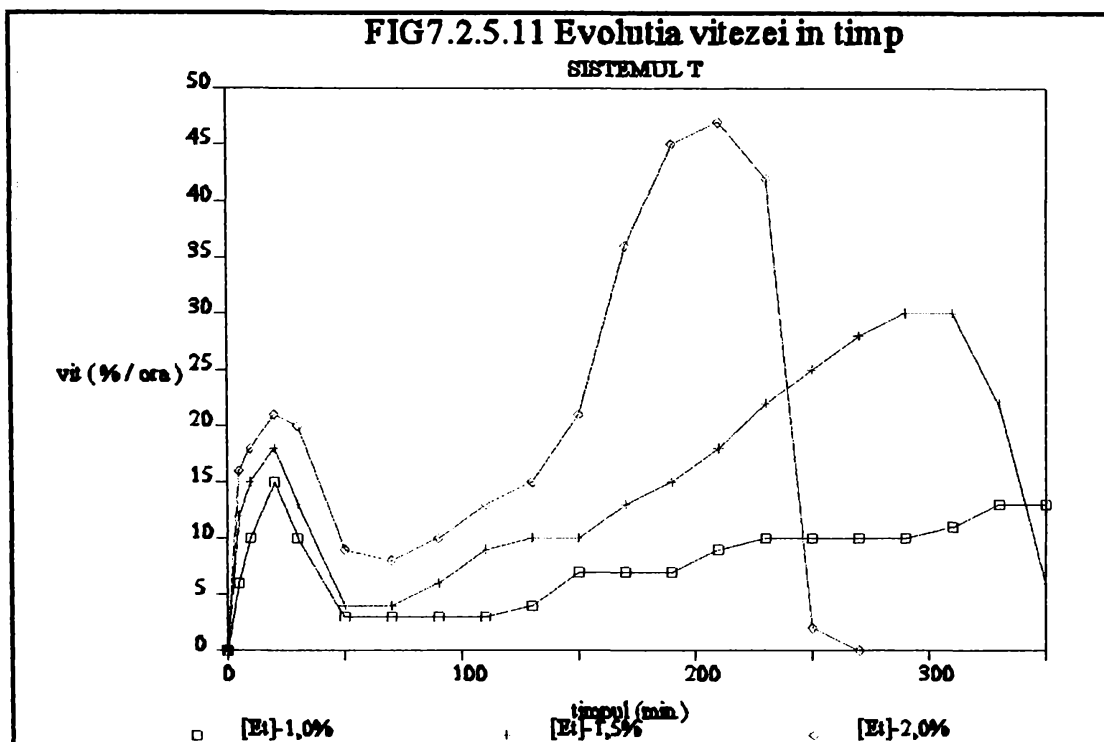
Tipul emulgatorului neionic are și el o influență semnificativă asupra vitezei copolimerizării în emulsie. La utilizarea unor emulgatori de tip NF10 și NF30 se obțin vitezele de reacție cele mai mari. De asemenea, alura curbelor cinetice la utilizarea acestor emulgatori neionici este apropiată de alura clasică, deși, după alți autori [272], în prezenta emulgatorilor neionici, teoria Smith-Ewart nu este aplicabilă. O posibilă explicație pentru acest fenomen ar fi faptul că în sistemul S s-a lucrat cu un amestec de emulgatori anionici și neionici, emulgatorul anionic fiind în cantitate mai mare.

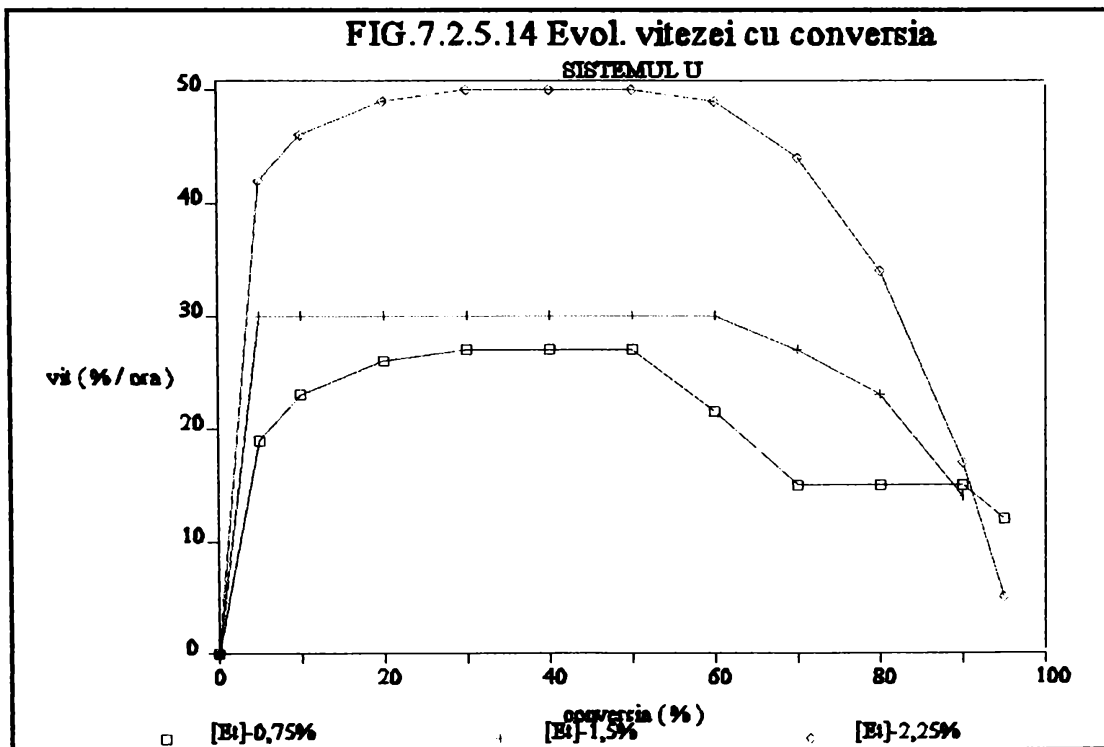
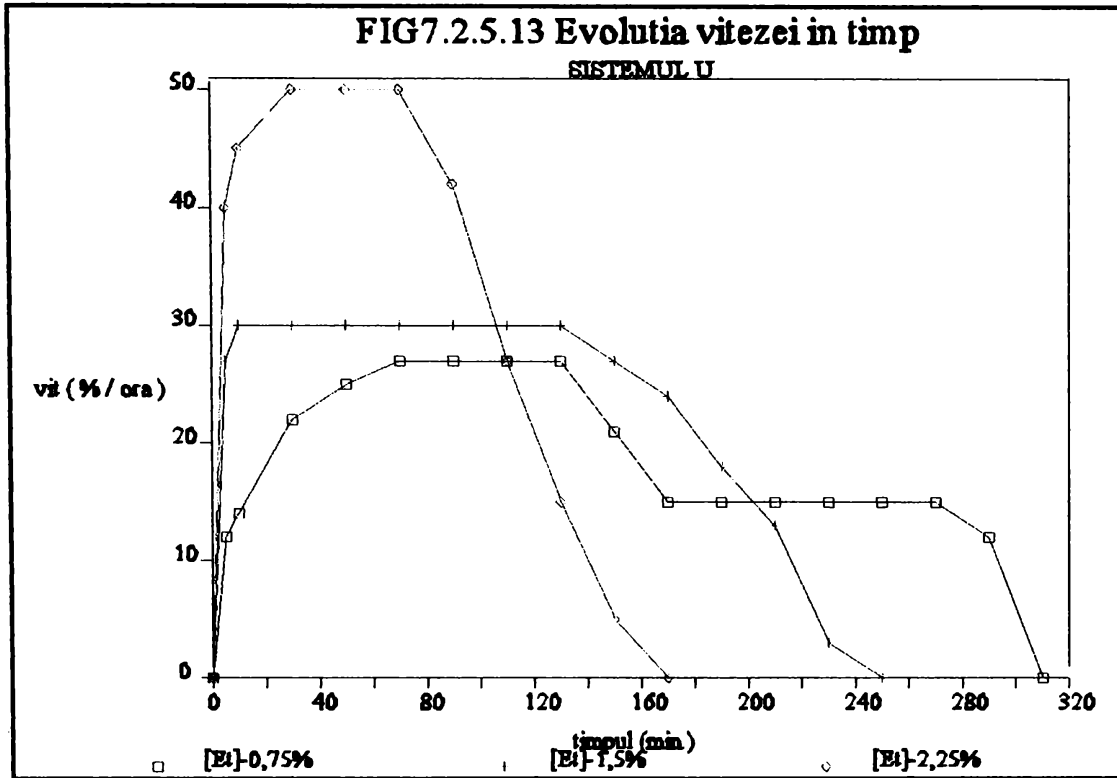
7.2.5.6. Influenta modificării concentrației totale a emulgatorilor

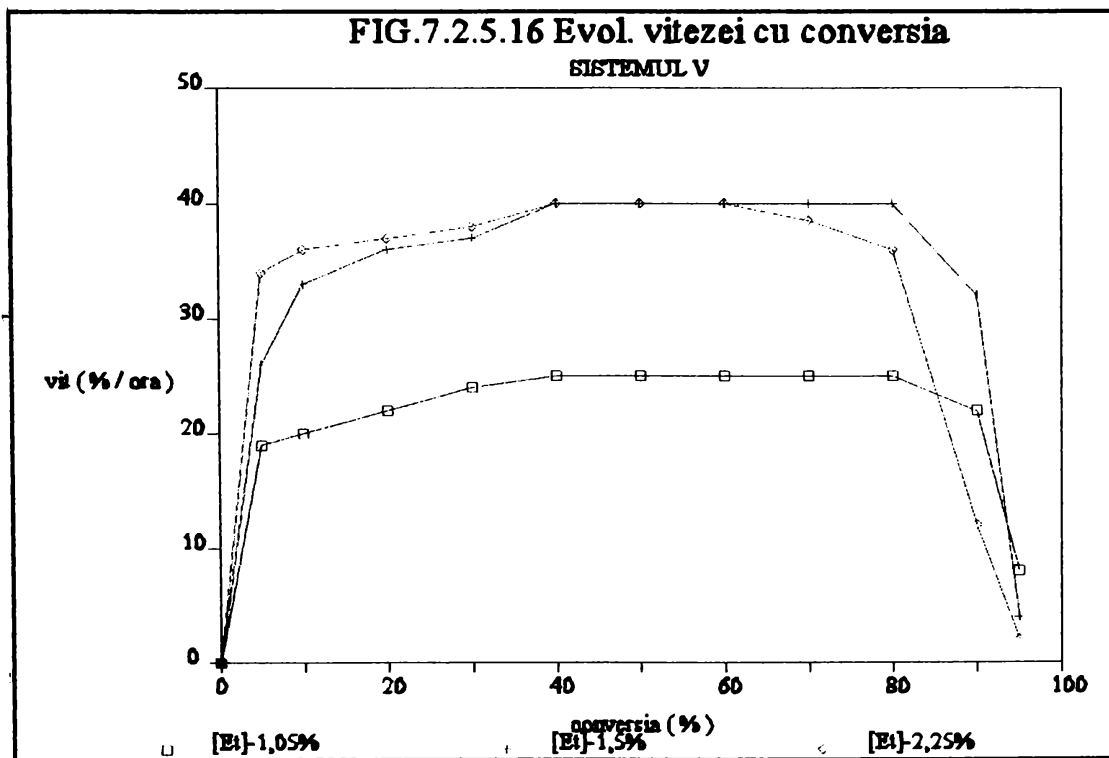
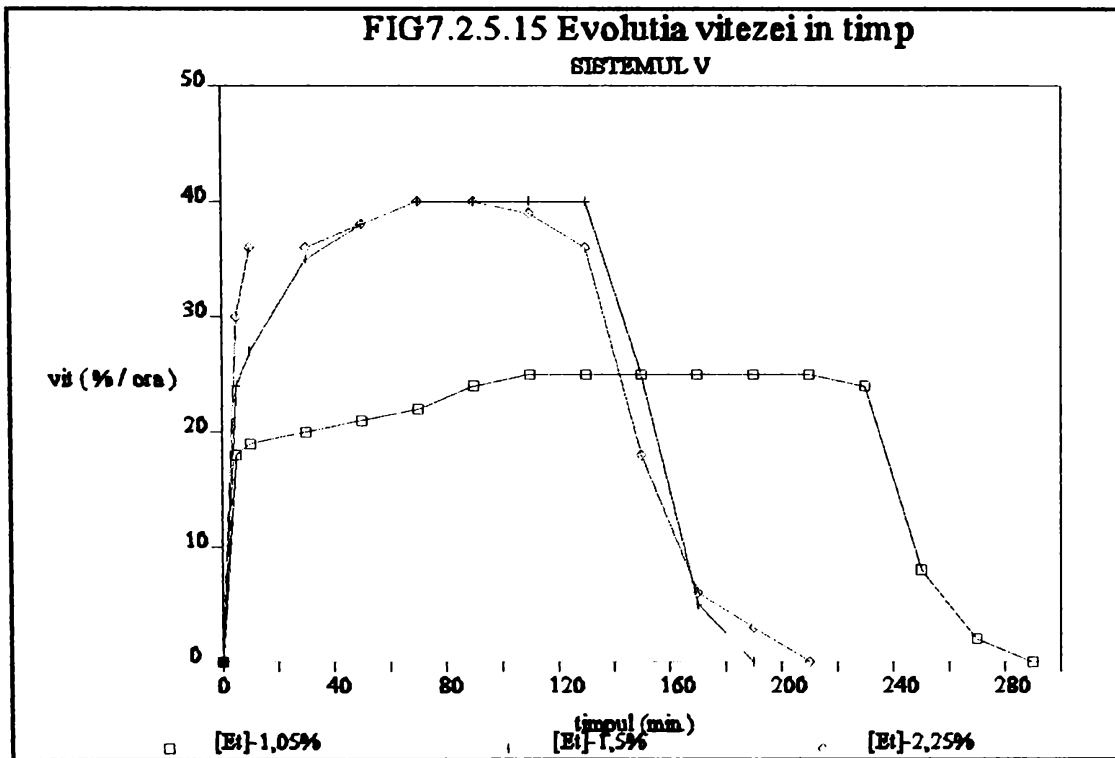
Evoluția vitezei de reacție la creșterea cantității totale de emulgator, atunci când se păstrează constant raportul între emulgatorul anionic și cel neionic s-a reprezentat pentru trei sisteme: T, U și V.

În sistemul T s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgator anionic: dodecil benzen sulfonat de sodiu (DDBS), și cu emulgatori neionici: nonilfenol etoxilat cu 10 și respectiv 16 moli de etilenoxid (NF10, NF16). Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,5%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare, o parte din monomeri (15%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 65°C. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În sistemul U s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori de tip dodecil benzen sulfonat de sodiu și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid. Ca inițiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat într-un sistem în care monomerii au fost adăugați de la început în reactor. Temperatura de lucru care a fost de 75°C, iar concentrația monomerilor de 50%.







În sistemul V s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid. Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu preemulsie, o parte din monomeri (40%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, după 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 75°C. Din emulgatori, 80% au fost introduși în preemulsie. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În figurile 7.2.5.11.-7.2.5.16. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemele T-V.

În sistemul T s-a lucrat cu o proporție scăzută a emulgatorului anionic față de totalul emulgatorilor din sistem (25%) iar monomerii au fost dozați semicontinuu, ca atare. Din figurile 7.2.5.11.- 7.2.5.12., unde s-a reprezentat evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie se constată că, odată cu creșterea cantității totale de emulgatori crește și viteza de reacție însă alura curbelor cinetice este foarte diferită de alura clasică. Acest fapt este un argument în favoarea ipotezei că polimerizarea în emulsie în prezenta unui amestec de emulgatori anionici și neionici, unde emulgatorii neionici sunt în exces mare, are loc asemănător cu polimerizarea în prezenta emulgatorilor neionici, pentru aceste sisteme nefiind aplicabilă teoria Smith-Ewart decât în anumite cazuri particulare, după cum au subliniat și alți autori [272, 275]. Alura curbelor cinetice obținute pentru sistemul T prezintă două zone de viteză maximă, una la conversii scăzute (sub 10%) iar cealaltă la conversii peste 50%. În astfel de sisteme reiese că ar exista două etape de formare a particulelor. Un argument în favoarea acestei presupuneri este și faptul că distribuția mărimii particulelor este bimodală (proprietățile emulsiilor de copolimeri sunt prezentate într-un capitol ulterior). Datele din literatură [274] prezintă situații asemănătoare la polimerizarea în emulsie în prezenta emulgatorilor neionici, explicând aceste rezultate prin solubilizarea parțială a emulgatorului în faza de monomer și inversia fazelor în timpul polimerizării.

În sistemul U (fig. 7.2.5.13.- 7.2.5.14.) s-a urmărit influența cantității totale de emulgator asupra cineticii polimerizării în emulsie, lucrându-se cu o proporție de 33% emulgator anionic din totalul emulgatorilor. De asemenea, monomerii au fost introduși de la început în reactor, ceea ce a favorizat solubilizarea unei părți importante din emulgatorul neionic în monomeri. Curbele cinetice obținute în cazul acestui sistem au o alură clasică. Viteza de reacție crește odată cu creșterea cantității de emulgator, la fel evoluând și numărul de particule. Prezenta emulgatorului anionic în proporție mai mare favorizează deci evoluția cineticii polimerizării după metoda clasică.

În sistemul V (fig. 7.2.5.14.- 7.2.5.15.) s-a urmărit influența cantității totale de emulgator asupra cineticii polimerizării în emulsie, lucrându-se tot cu o proporție de 33% emulgator anionic din totalul emulgatorilor însă procedeul de lucru utilizat a fost semicontinuu, cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie. Acest procedeu favorizează solubilizarea unei părți din emulgatorul neionic în monomeri în cadrul preemulsiei. Din această cauză alura curbelor cinetice se apropie de modelul clasic, prezentând cele trei zone caracteristice. Viteza de reacție crește cu creșterea concentrației totale a emulgatorului însă numai până la o concentrație de 1,5%, după care rămâne constantă sau chiar scade puțin. La fel evoluează și numărul de particule (tab. 7.2.5.1.). O explicație pentru această comportare este dificil de dat având în vedere multitudinea factorilor cu influențe contrare care apar în acest sistem. Astfel, prin creșterea concentrației totale a emulgatorului, crește concentrația emulgatorului anionic, care determină creșterea vitezei de reacție și a numărului de particule dar crește și concentrația

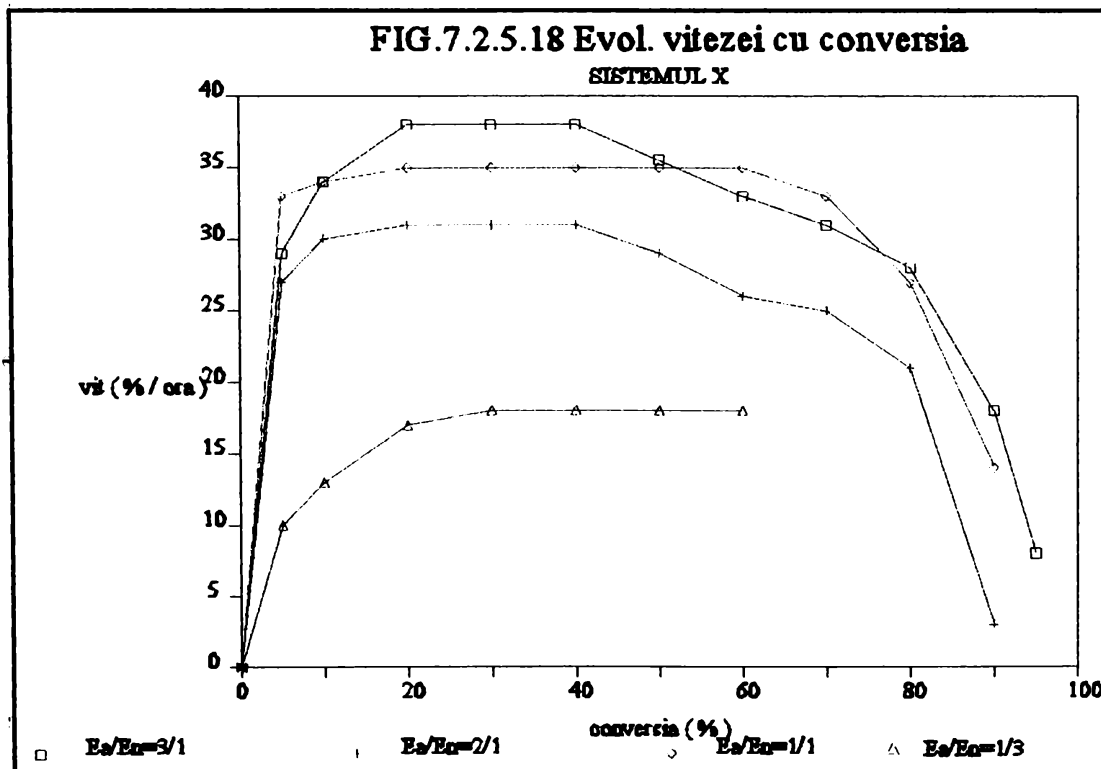
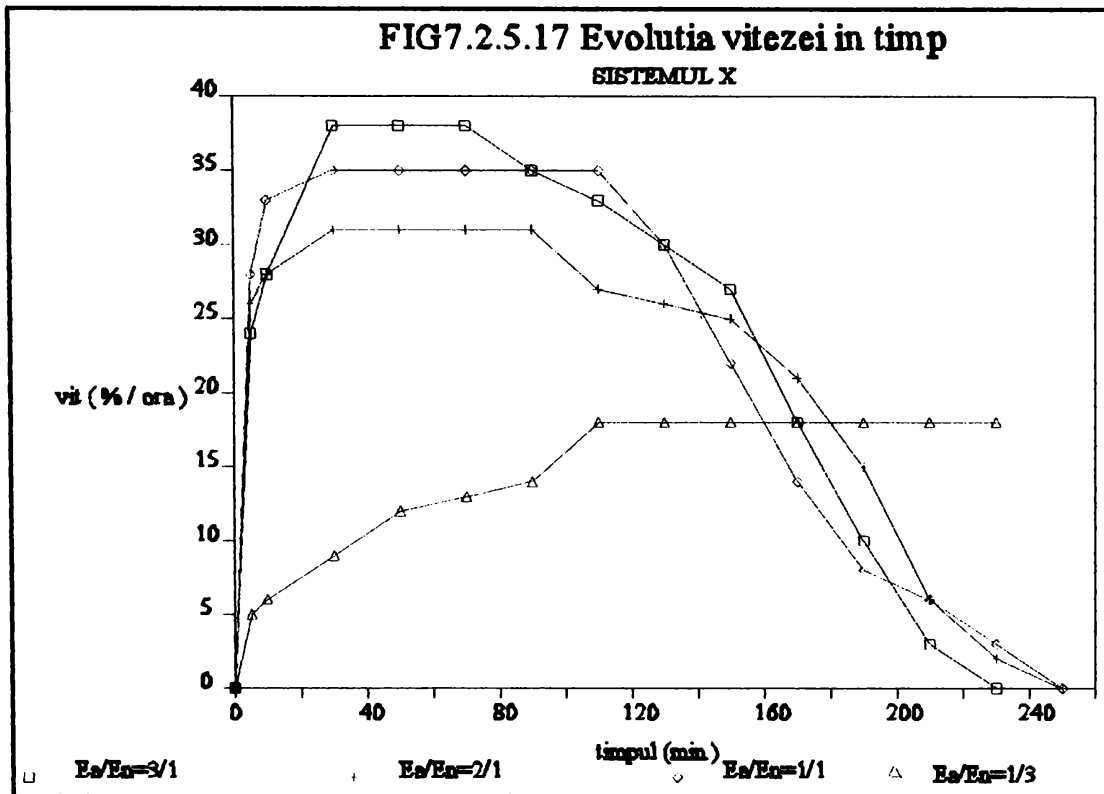
emulgatorului neionic, care are două efecte contrare. Pe de o parte, scade viteza de reacție prin scăderea vitezei de intrare a radicalilor oligomeri în particulele de latex datorită creerii unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor [124, 255] și, pe de altă parte, crește viteza de reacție prin creșterea numărului de particule generate în faza inițială a polimerizării [263]. Peste aceste efecte se suprapun și efectele aduse de modul de lucru ales, concentrația emulgatorilor, a monomerilor și a initiatorului modificându-se în tot timpul dozării preemulsiei.

7.2.5.7. Influența modificării raportului între emulgatori

În sistemul X s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid. Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu preemulsie, o parte din monomeri (20%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 75°C. Din emulgatori, 75% au fost introduși în preemulsie. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%. Concentrația totală a emulgatorilor s-a păstrat constantă la 2%.

În figurile 7.2.5.17.-7.2.5.18. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemul X.

În sistemul X (fig. 7.2.5.17.- 7.2.5.18.) s-a studiat modul cum este influențată cinetica copolimerizării în emulsie a acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic de modificarea raportului între emulgatorii anionici și neionici utilizați în sinteză, la păstrarea constantă a cantității totale de emulgatori. În general se constată că viteza de reacție scade cu creșterea ponderii emulgatorului neionic din totalul emulgatorilor, dar scăderea nu este uniformă prezentând un ușor maxim la 50%. La o proporție mare de emulgator neionic (75%), viteza de reacție este scăzută iar etapa de formare a particulelor este lungă (până la conversii de aprox.30%). Viteza de reacție cea mai ridicată se obține când se utilizează proporția cea mai mică de emulgator neionic (25%). Numărul de particule crește odată cu creșterea ponderii emulgatorului anionic din amestecul de emulgatori, rezultate asemănătoare fiind raportate și în literatură [240].



La sinteza 83 (sistemul X), efectuată cu un raport 1/1 între emulgatorii anionici și neionici, s-a urmărit și evoluția numărului de particule în timpul polimerizării pentru a se vedea dacă cinetica sistemului prezintă abateri de la teoria clasică Smith-Ewart. Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 7.2.5.2.

Tab.7.2.5.2. Evoluția numărului de particule în timpul polimerizării la exp. nr. 83

Timpul (minute)	Nr. particule /ml latex x 10 ⁻¹⁴	Conversia (%)
30	5,04	19
150	11,9	83
180	10,7	92
240	10,7	96

După cum se constată din datele prezentate în tabelul 7.2.5.2., cinetica copolimerizării semicontinue, cu preemulsie, a acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic în prezenta unui amestec de emulgatori anionici și neionici, nu respectă teoria clasică. În etapa inițială se formează doar jumătate din numărul de particule, restul formându-se în etapa denumită "clasic" de creștere a particulelor, deși viteza globală de reacție este constantă. Această comportare este un argument în favoarea teoriilor care susțin desorbția radicalilor din micellele de emulgator și din particulele de polimer-monomer, în cursul procesului de polimerizare [114, 115]. Coalescența particulelor are loc în special la conversii mai mari de 80%, ceea ce face ca în final numărul de particule să scadă ușor.

7.2.6. Influenta temperaturii

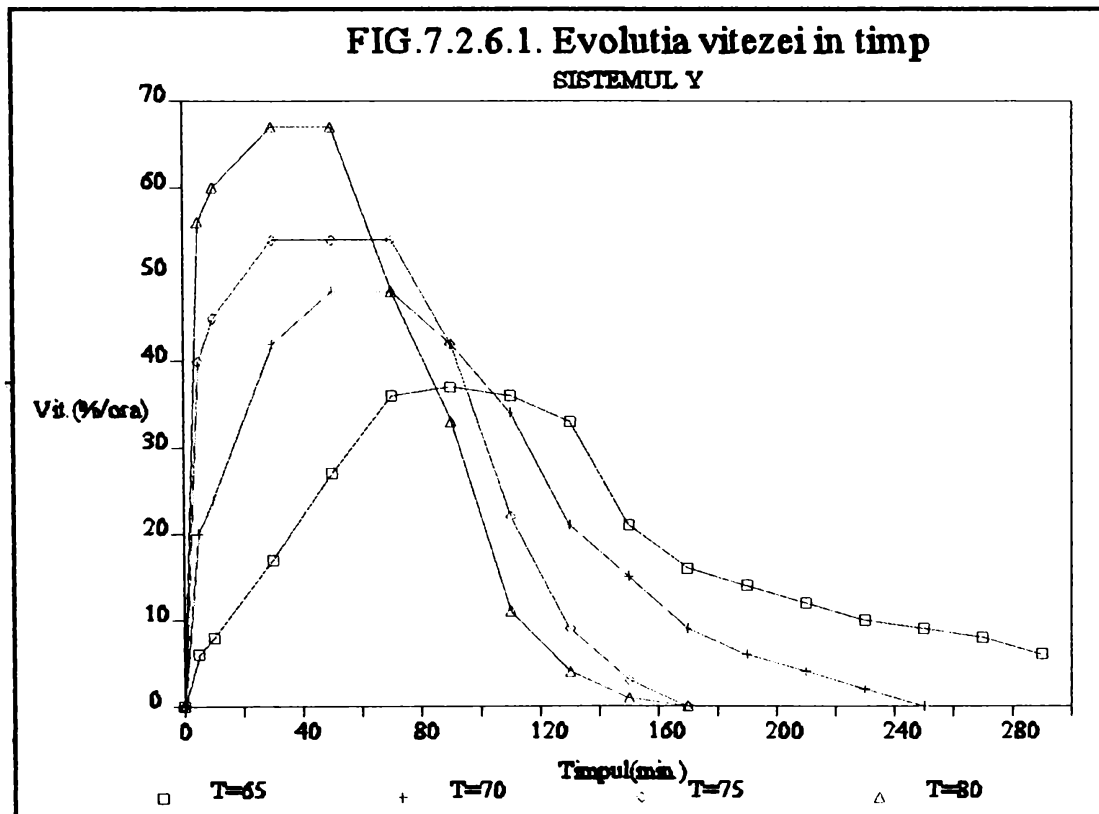
Influenta acestui parametru s-a urmărit pe sistemul ternar acrilat de butil-stiren-acid acrilic (tab 7.2.6.1.)

Tab. 7.2.6.1. Sistemul de copolimerizare urmărit

Sistemul	Nr. exp.	Temperatura (°C)	Nr de particule/ml latex x 10 ⁻¹⁴
Y	85	65	5,6
	86	70	5,74
	87	75	7,7
	88	80	

În sistemul Y s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil-stiren-acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu (0,75%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1,5%). Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat prin adăugarea monomerilor de la început în reactor, la o concentrație de 50%.

Evoluția vitezei globale de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie, este prezentată în figurile 7.2.6.1.-7.2.6.2.



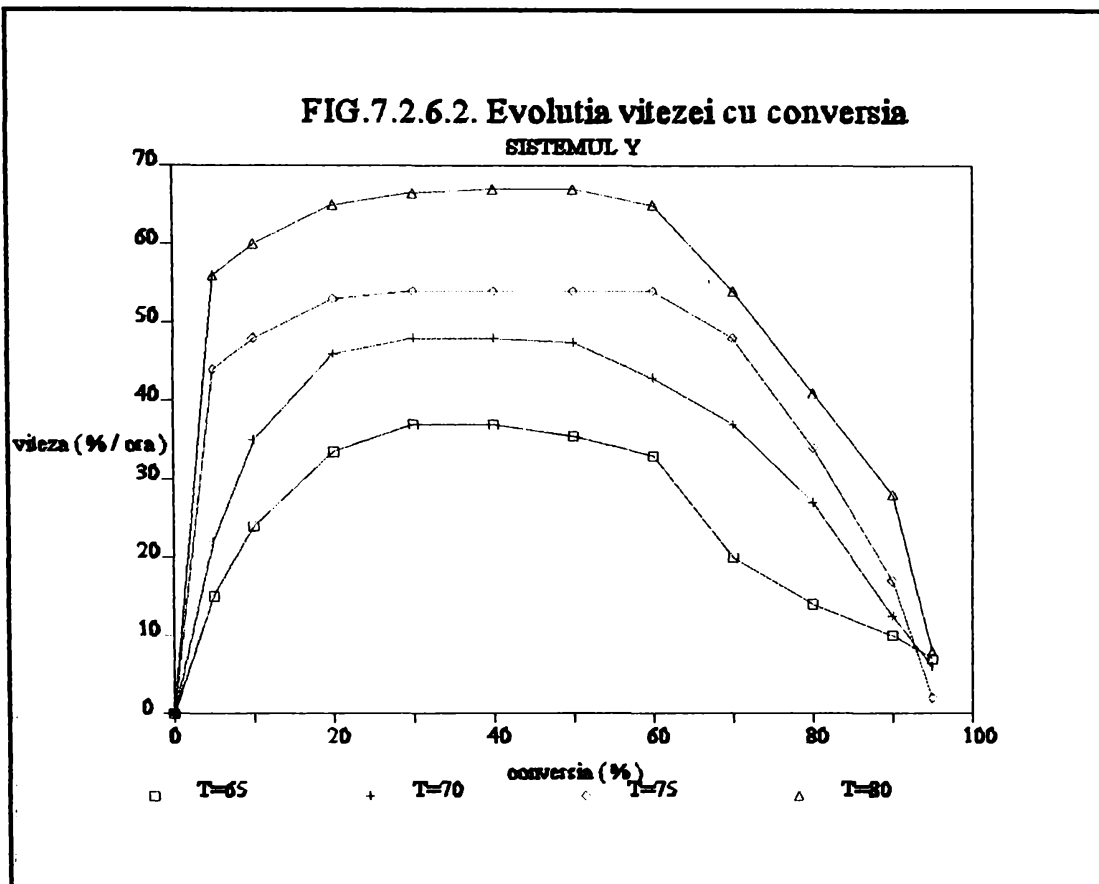
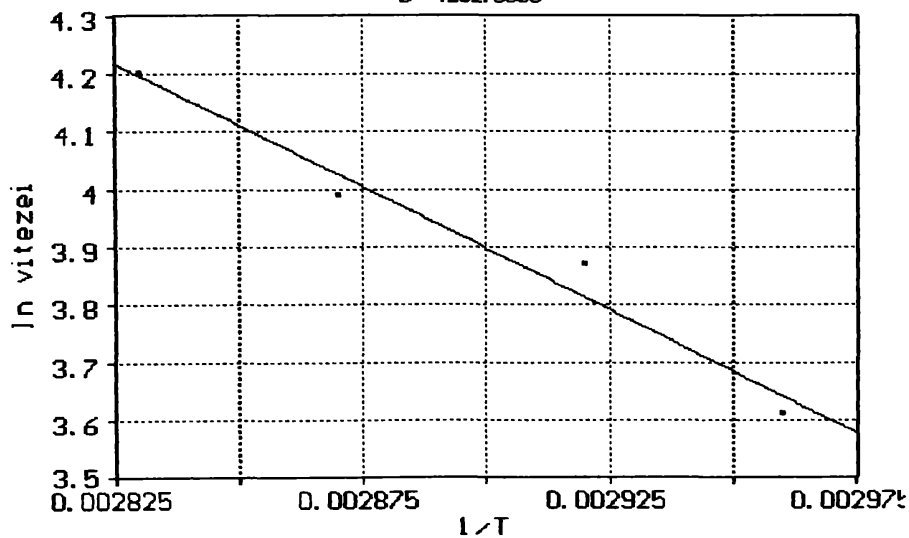


FIG. 7.2.6.3. Evol. ln. vitezei cu 1/T
 $r^2=0.969184115$ FitStdErr=0.0529369397 Fstat=62.9015911
 Rank 10 Eqn 1 $y=a+bx$
 $a=16.258557$
 $b=-4262.8866$



După cum era de așteptat, creșterea temperaturii de reacție are ca efect o creștere marcantă a vitezei procesului, datorită creșterii vitezei de descompunere a inițiatorului, fenomen evidențiat prin creșterea numărului de particule odată cu creșterea temperaturii precum și a creșterii constantei totale a vitezei de polimerizare, conform ecuației lui Arrhenius :

$$k_p = A \exp(-E_p / RT)$$

Deci, logaritmul vitezei de reacție trebuie să scadă liniar cu inversul temperaturii. Acest lucru s-a verificat reprezentând logaritmul vitezei de reacție în etapa a doua (etapa de viteză constantă) în funcție de $1/T$ (figura 7.2.6.3.). Rezultatele obținute confirmă dependența constantei de viteză a sistemului considerat de temperatură conform ecuației lui Arrhenius . Observații similare s-au făcut și în literatură [324-329] la polimerizarea în emulsie a altor sisteme.

7.2.7. Influenta mediului de dispersie

Având în vedere considerente de ordin industrial s-a apreciat ca utilă urmărirea influenței mediului de dispersie (tab.7.2.7.1). În acest scop, s-au folosit trei sisteme de copolimerizare.

Tab. 7.2.7.1. Sisteme de copolimerizare studiate

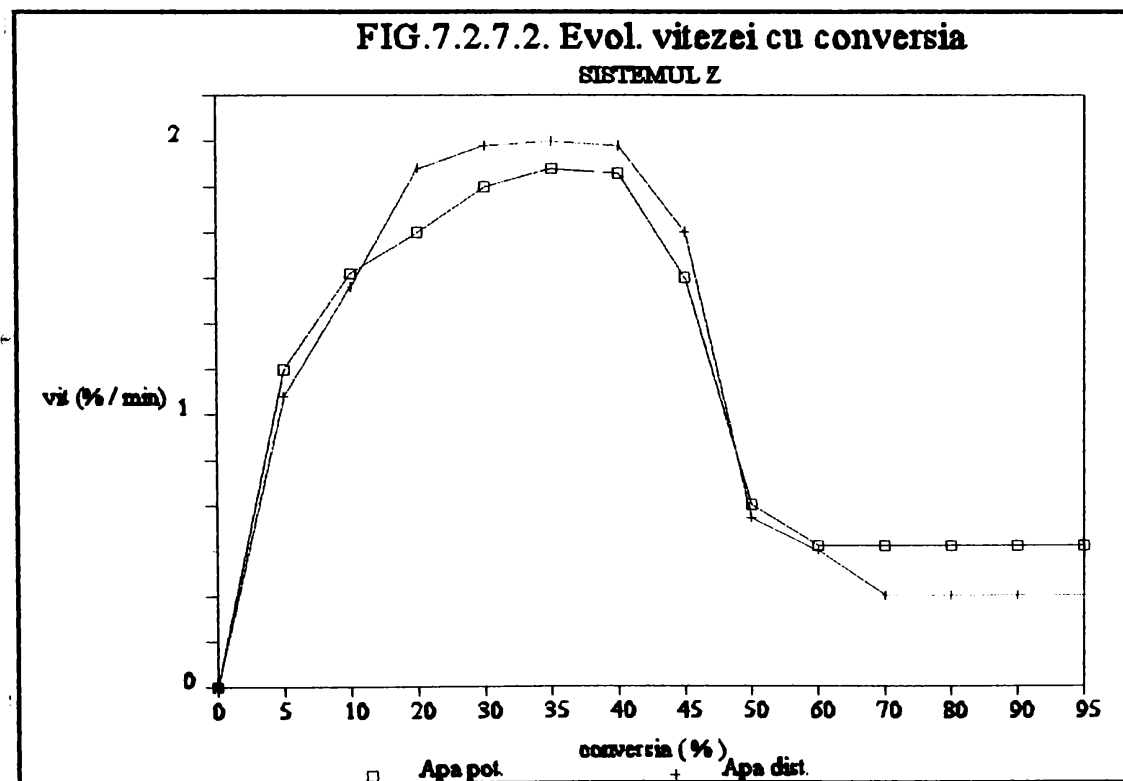
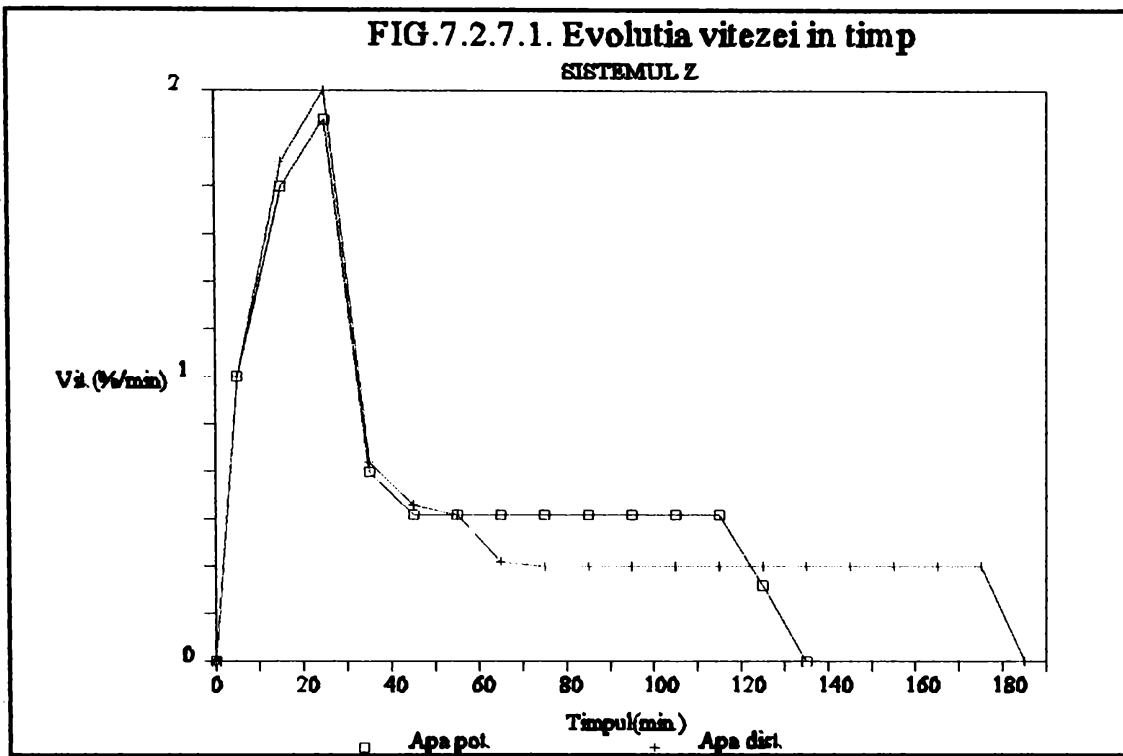
Sistemul	Nr. exp.	Mediul de dispersie apă :	Nr de particule/ml latex x 10 ⁻¹⁴
Z	89	potabilă	6
	90	distilată	35
W	91	potabilă	
	92	distilată	
Q	93	potabilă	16,7
	94	distilată	20,9

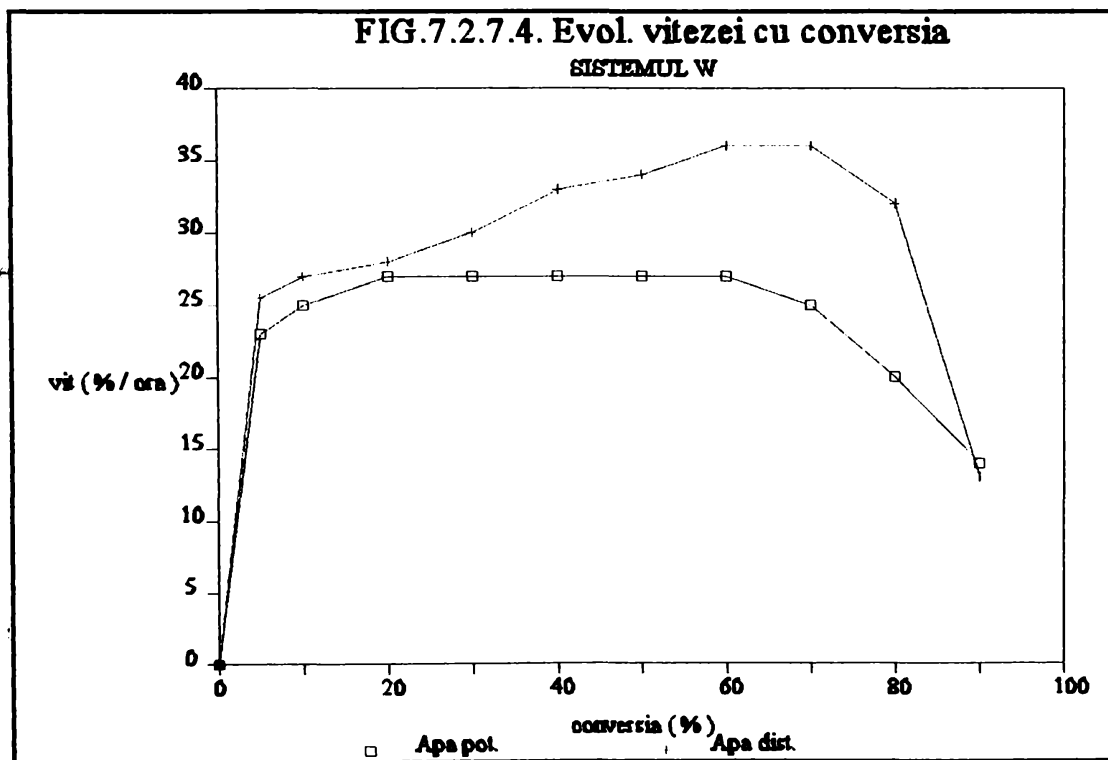
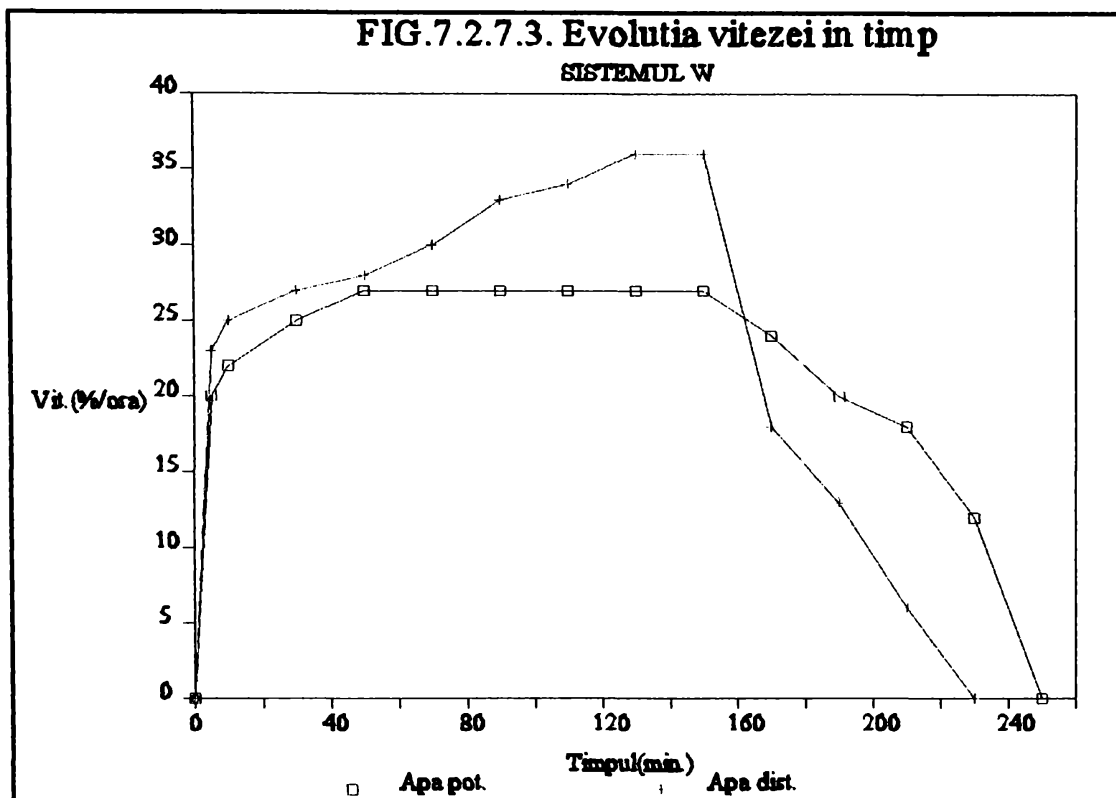
În sistemul Z de copolimerizare în emulsie acrilat de butil-metacrilat de metil (raport 1,5/1), s-a lucrat cu emulgator dodecil benzen sulfonat de sodiu (0,6%) și cu initiator persulfat de potasiu (0,2%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare. Inițial s-au introdus în reactor 30 % din monomeri, iar restul a fost dozat în decurs de 2 ore. Temperatura de lucru a fost de 80°C iar concentrația finală a monomerilor de 40 %.

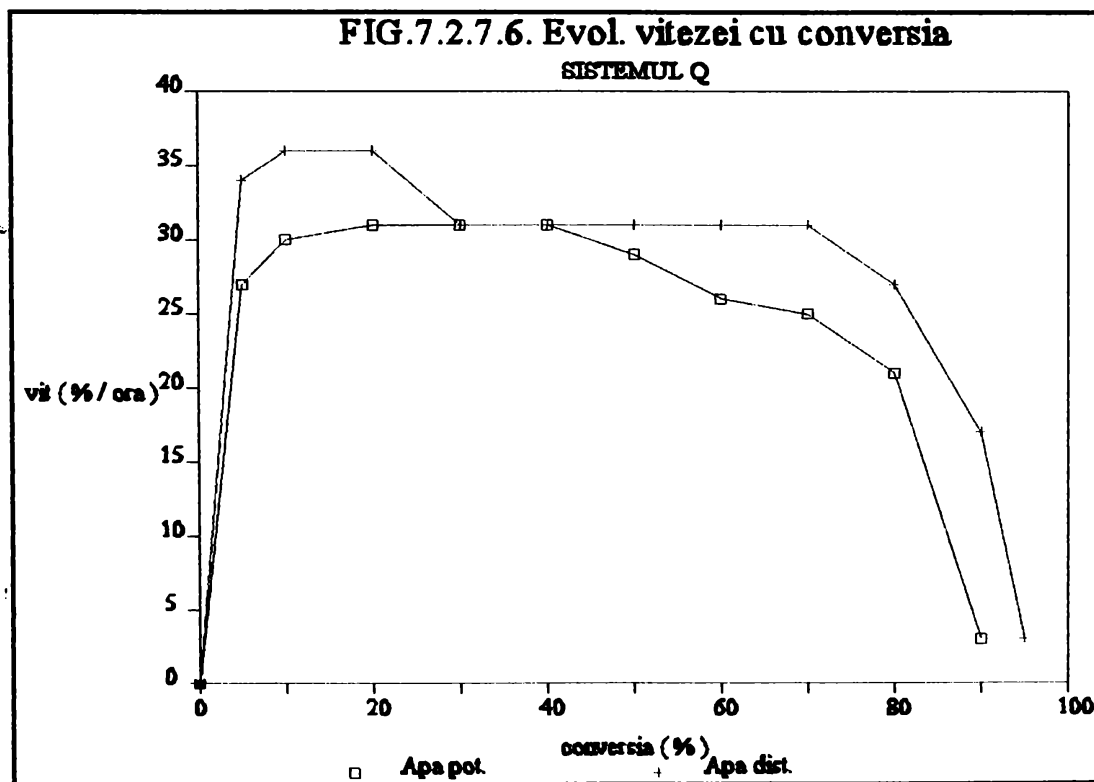
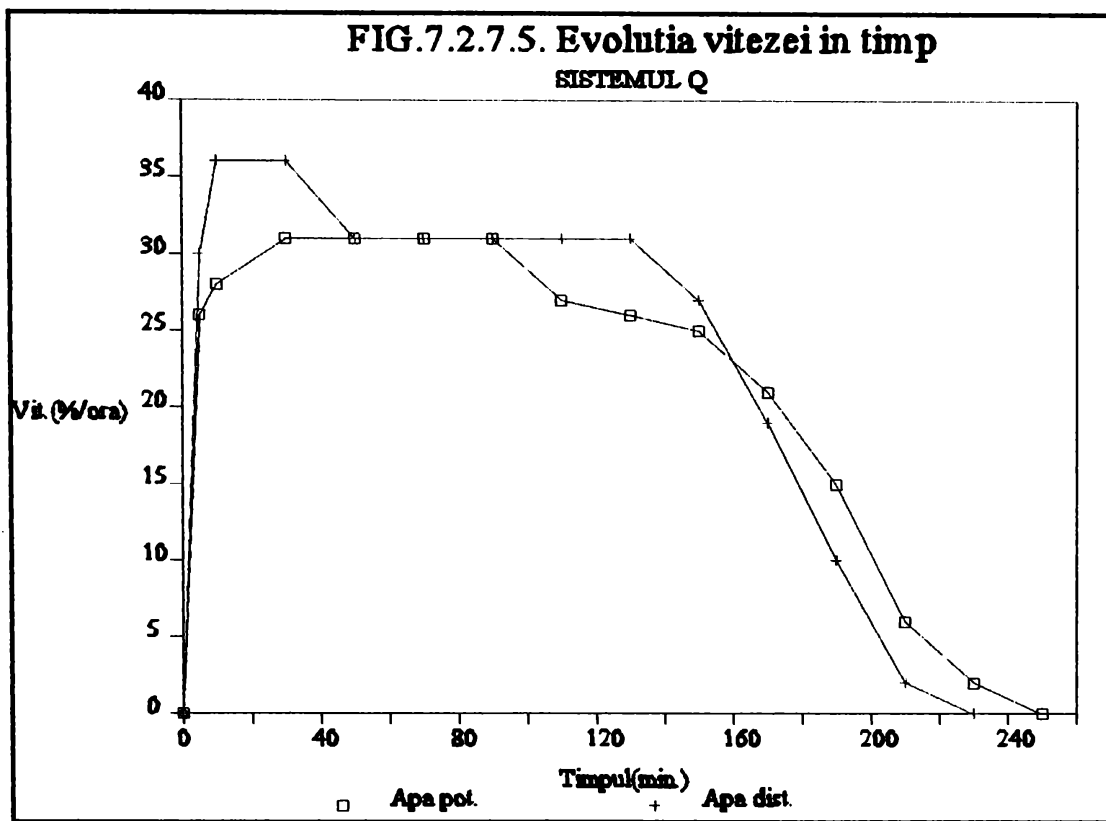
În sistemul W, s-a lucrat cu un amestec de acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047) și cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu (0,75%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (1,5%). Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare, o parte din monomeri (15%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, la 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 65°C. S-a lucrat la o concentrație finală a monomerilor de 50%.

În sistemul Q s-a lucrat cu un amestec de monomeri acrilat de butil -stiren -acid acrilic (raport 1/1,33/0,047), cu emulgatori dodecil benzen sulfonat de sodiu (1,33%) și nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid (0,66%). Ca initiator s-a utilizat persulfat de potasiu (0,25%), iar ca agent de transfer de lant tert-dodecil mercaptan (0,1%). S-a lucrat în sistem semicontinuu, cu preemulsie, o parte din monomeri (20%) fiind dozată inițial în reactor iar restul s-a dozat în 2 ore, după 30 de minute după ce s-a ajuns la temperatura de lucru care a fost de 75°C. Din emulgatori, 75% au fost introdusi în preemulsie. S-a lucrat la o concentrație a monomerilor de 50%.

În figurile 7.2.7.1.-7.2.7.6. este prezentată evoluția vitezei de reacție în funcție de timp și în funcție de conversie pentru sistemele Z,W și Q.







Urmărind copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil, sistemul Z (fig. 7.2.7.1.- 7.2.7.2.), se constată că viteza de reacție este influențată de mediul de dispersie, însă influența este mult atenuată de condițiile tehnologice alese (temperatură ridicată și dozarea unei cantități mari din amestecul de monomeri inițial în reactor) care favorizează o viteză foarte mare de reacție la începutul procesului. Viteza de reacție este mai mare atunci când se utilizează ca mediu de dispersie apa distilată . La fel evoluează și numărul de particule. Fenomenul este explicabil , deoarece apa potabilă conține o serie de electroliți, a căror prezență în sistemul de polimerizare are ca efect reducerea numărului miceliilor [170, 177, 316-318].

Același fenomen descris mai sus se întâlnește și la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic (sistemele W și K), chiar dacă se folosesc sisteme de polimerizare foarte diferite (cu dozarea monomerilor ca atare sau sub formă de preemulsie), după cum se poate vedea din figurile 7.2.7.3.- 7.2.7.6.

Studiile teoretice privind polimerizarea în emulsie s-au efectuat în general utilizând ca mediu de dispersie apa distilată . Industrial însă se preferă utilizarea apei dedurizate sau a apei potabile, din cauza pretului mai mic și a vitezei de reacție mai scăzute, ceea ce ușurează controlarea procesului. Datele din literatură nu se referă decât foarte rar la procese desfășurate în astfel de condiții, posibil și din cauza secretului ce înconjoară procesele tehnologice industriale. Din studiile efectuate reiese însă că mediul de dispersie are o influență semnificativă asupra vitezei de reacție și a numărului de particule, ceea ce va influența și proprietățile emulsiilor de copolimeri și a copolimerilor obținuți, cum se va vedea în capitolele următoare.

7.3. Concluzii

În urma studiilor efectuate, privind influența unor parametri ai procesului asupra cineticii copolimerizării în emulsie se pot desprinde următoarele concluzii:

1) Mediul de dispersie influențează cinetica copolimerizării în emulsie atât în cazul sistemului binar acrilat de butil- metacrilat de metil cât și în cazul celui ternar acrilat de butil- stiren- acid acrilic. La utilizarea apei distilate viteza de reacție este mai mare decât atunci când se utilizează apa potabilă. Fenomenul este important mai ales datorită implicațiilor practice, procedeele industriale utilizând în general ca mediu de dispersie apa potabilă, în timp ce studiile teoretice și teoriile privind copolimerizarea în emulsie s-au dezvoltat pornind de la date obținute utilizând apa distilată.

2) Modificarea raportului între monomeri este unul dintre cei mai importanți parametri. În această lucrare au fost studiate cinci sisteme de copolimerizare.

La copolimerizarea în emulsie a acrilatului de butil cu metacrilatul de metil viteza de reacție rămâne practic constantă la modificarea raportului între monomeri.

La copolimerizarea ternară a acrilatului de butil cu stirenul și metacrilatul de metil, viteza de reacție scade cu creșterea proporției de stiren, datorită valorii foarte mari a raportului constantelor vitezelor de reacție ($k_p/k_t^{1/2}$) a monomerilor acrilici în comparație cu a stirenului. Scăderea este accentuată în special la creșterea proporției de stiren între 13 și 23 %. Datele din literatură prezintă și ele astfel de rezultate pentru sisteme asemănătoare.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și acidul acrilic, viteza de reacție scade de asemenea cu creșterea proporției de stiren. Pentru aceste sisteme se manifestă o abatere clară a datelor experimentale de la teoria clasică Smith-Ewart, confirmând însă observațiile din literatură referitoare la copolimerizarea binară a acrilatului de butil cu stirenul [92].

Creșterea proporției de acid acrilic în copolimerii ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic are ca efect creșterea vitezei maxime de reacție. Prezența acidului acrilic în sistem favorizează apariția de noi particule în faza apoasă, extinzând astfel etapa de formare a particulelor. Proporții mari de acid acrilic favorizează tendința de coagulare a emulsiei.

În schimb, la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil și cu acidul acrilic, viteza de reacție scade cu creșterea proporției de acid acrilic. Și în acest caz, prezența acidului acrilic favorizează formarea particulelor în faza apoasă.

3) Concentrația monomerilor din sistemul de polimerizare în emulsie are o influență relativ scăzută asupra vitezei de reacție, care însă se modifică semnificativ cu modul de lucru adoptat. În sisteme în care monomerii se dozează semicontinuu, viteza de dozare poate deveni un factor restrictiv pentru viteza de reacție, dacă se lucrează la temperaturi ridicate.

4) Creșterea cantității de monomer introdusă inițial în reactor are ca efect o creștere a vitezei de reacție. Când monomerii se dozează sub formă de preemulsie, etapa de formare a particulelor se prelungeste foarte mult, iar aceste sisteme se abat semnificativ de la teoria clasică a polimerizării în emulsie.

5) Reducerea timpului de dozare al monomerilor are ca efect creșterea vitezei de reacție. La temperaturi ridicate, când viteza de dozare este un factor limitativ pentru viteza de reacție, creșterea particulelor are loc după un sistem miez-manta.

6) La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic, s-a constatat că viteza de reacție crește odată cu creșterea concentrației inițiatorului până la 0,25%, iar apoi rămâne

constantă. La concentrații ridicate ale inițiatorului, procesul de nucleere este limitat de stocul de miceli, sistemul fiind inundat de radicali liberi. În acest caz are loc și o prelungire a etapei de formare a particulelor.

7) Utilizarea unui agent de transfer de lanț în concentrații diferite la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic nu duce la modificări ale vitezei de reacție, ceea ce înseamnă că acesta rămâne în faza organică fără să participe la reacția de inițiere. Când se lucrează fără agent de transfer de lanț, viteza de reacție este mai mare, datorită transferului de lanț la monomeri sau la emulgatorul neionic și desorbția din particula de polimer-monomer a radicalilor astfel formați.

8) Emulgatorii joacă un rol determinant asupra procesului de copolimerizare în emulsie. La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil în prezență de emulgator anionic de tip dodecil benzensulfonat de sodiu, viteza de reacție crește cu creșterea concentrației emulgatorului, conform previziunilor teoriei clasice.

9) La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic în prezența unui amestec de emulgatori anionici și neionici, se constată că viteza de reacție :

a) crește odată cu creșterea concentrației emulgatorului anionic (concentrația emulgatorului neionic fiind păstrată constantă).

b) scade la creșterea concentrației emulgatorului neionic (între 0,25 și 0,5%) datorită scăderii vitezei de intrare a oligomerilor în particulele de latex, din cauza creerii unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor; iar apoi crește la concentrații mai mari de 0,5% probabil datorită creșterii numărului de particule polimer-monomer.

c) crește odată cu creșterea cantității totale de emulgatori când se păstrează constant raportul între emulgatorul anionic și cel neionic. Cu cât concentrația emulgatorului neionic din sistem este mai mare, cu atât sistemul se abate mai mult de la teoria clasică Smith-Ewart. Abaterile sunt accentuate atunci când se lucrează în sistem semicontinuu cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie.

d) la modificarea raportului între emulgatorii anionici și neionici (cu păstrarea constantă a cantității totale de emulgatori), viteza de reacție se modifică, ea scăzând cu creșterea ponderii emulgatorului neionic, însă nu uniform.

e) Viteza copolimerizării în emulsie este influențată foarte mult și de tipul emulgatorilor anionici și neionici cu care se lucrează. Pentru sistemul considerat, cele mai mari viteze de reacție se obțin cu emulgatori anionici dodecil sulfat de sodiu și succinet NF6 și cu emulgatori neionici nonil fenoletoxilat cu 10 moli de etilenoxid și cu nonil fenoletoxilat cu 30 moli de etilenoxid.

10) Urmărindu-se evoluția numărului de particule în timp, pentru un sistem acrilat de butil-stiren-acid acrilic în care se utilizează un amestec de emulgatori anionici și neionici, se constată că cinetica procesului nu respectă teoria clasică. În etapa inițială se formează doar jumătate din numărul de particule.

11) Viteza de reacție la copolimerizarea în emulsie este influențată de temperatură. Dependenta constantei de viteză a sistemului considerat de temperatură are loc conform ecuației lui Arrhenius.

8. CARACTERIZAREA EMULSIILOR DE COPOLIMERI

8.1. Consideratii generale

Copolimerii acrilici obtinuti prin polimerizare în emulsie pot fi utilizati ca atare sau pot fi separati din mediul de dispersie si utilizati sub formă pulverulentă. În cazul studiat, s-a urmărit utilizarea copolimerilor sub formă de emulsie, având în vedere că scopul lucrării este obtinerea unor copolimeri pentru industria peliculogenelor.

Caracterizarea emulsiilor de copolimeri implică determinarea a trei clase mai importante de proprietăți, respectiv cele care se referă la vâscozitatea emulsiilor (apreciată prin timpul de scurgere), la stabilitatea lor (determinată prin rezistența la centrifugare, randamentul în copolimer separat si prin stabilitatea la ioni de calciu) si la mărimea si distributia mărimii particulelor (caracterizată prin numărul de particule, diametrul mediu al particulelor si distributia mărimii particulelor, determinate prin microscopie electronică). Toate aceste proprietăți sunt foarte importante atunci când copolimerii se utilizează sub formă de emulsie.

8.2. Rezultate experimentale

8.2.1. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în functie de raportul între monomeri

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru sistemele studiate în acest paragraf sunt redată în tabelele 8.2.1.1.-8.2.1.5.

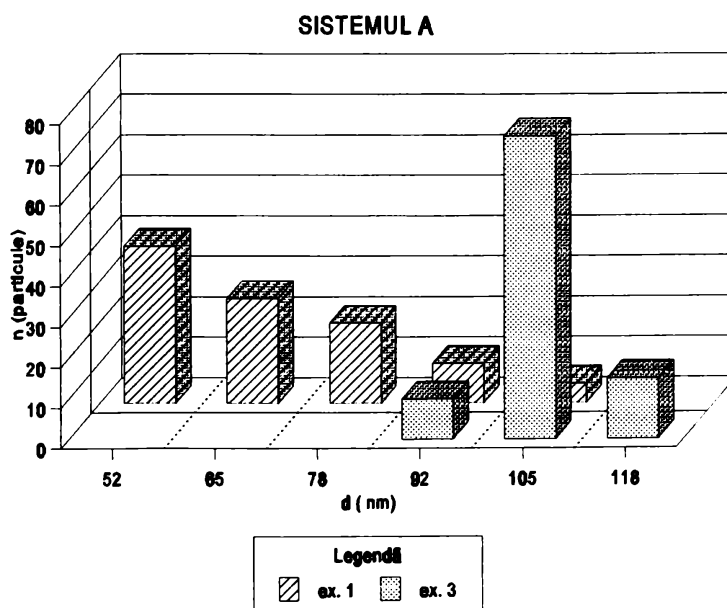
Tab. 8.2.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilatde butil-metacrilat de metil în funcție de raportul între monomeri (sistemul A cf. tab. 7.2.1.1.).

acrilat de butil / metacrilat de metil	40/60		60/40	70/30
Nr. exp.	1	2	3	4
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C,sec	14.9	14.5	15.4	14.6
rezistentă la centrifugare (% separat)	1.06	0.96	1.46	1.85
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.17	0.20	0.24	0.21
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	67		106	
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.) nm	71		106	
d_w/d_N (polidispersia)	1.057		1.004	
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	23.5		6.4	
suprafata particulelor (m ² /ml latex)	33.1		21.3	

Se observă că vâscozitatea emulsiilor se modifică relativ puțin la schimbarea raportului între monomeri, iar stabilitatea emulsiilor la centrifugare scade ușor atunci când proporția de acrilat de butil crește peste 50%.

Cresterea proporției de acrilat de butil are ca efect obținerea unor emulsii cu dimensiuni ale particulelor mai mari, cu o suprafață specifică și un număr mediu de particule mai mici (prin mărirea proporției de acrilat de butil, temperatura de vitrifiere a copolimerului scade și în consecință tendința de floculare crește [174]). De

FIG.8.2.1.1.Distr.mărimii particulelor



asemenea distribuția mărimii particulelor este mai îngustă (fig. 8.2.1.1.), deoarece scade posibilitatea formării unor noi particule în faza apoasă în timpul polimerizării, acrilatul de butil fiind mai puțin solubil în apă decât metacrilatul de metil.

Tab. 8.2.1.2. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- metacrilat de metil- stiren în funcție de raportul între stiren și metacrilatul de metil (sistemul B cf. tab. 7.2.1.1.).

metacrilat de metil/ stiren	60/0	50/10	40/20	30/30	0/60
Nr. exp.	5	6	7	8	9
PROPRIETĂȚI					
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	14.9	14.9	15.3	15.4	15.6
rezistentă la centrifugare (% separat)	1.06	1.29	1.79	1.07	1.27
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.17	0.10	0.10	0.10	0.10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0	0
d_n (diametrul mediu numeric al partic.)nm	67	73		67	57
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	71	74		69	58
d_w/d_n (polidispersia)	1.057	1.014		1.025	1.012
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	23.5	18.3		23.9	39.7
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	33.14	30.62		33.71	40.50

La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil și cu stirenul, odată cu creșterea proporției de stiren față de metacrilatul de metil se constată că:
-vâscozitatea emulsiilor crește lent.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare prezintă un minim la 20% stiren.

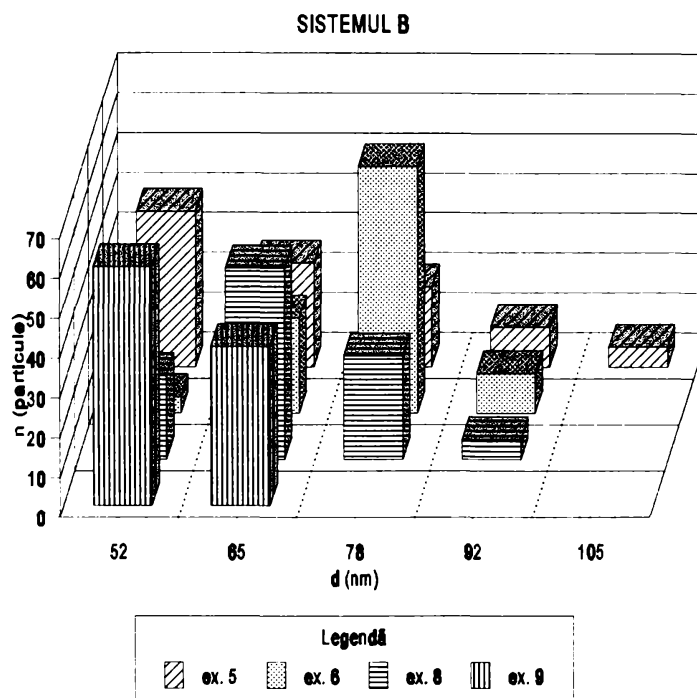
-diametrul particulelor scade usor.

-numărul particulelor crește.

-suprafața particulelor crește.

-distribuția mărimii particulelor este îngustă (fig.8.2.1.2.), cea mai largă distribuție prezentând emulsia 5, care nu conține stiren (stirenul este mai puțin solubil în apă decât metacrilatul de metil). Astfel de rezultate au fost raportate și pentru sistemul binar stiren-acrilat de metil [167].

FIG.8.2.1.2. Distr.mărimii particulelor

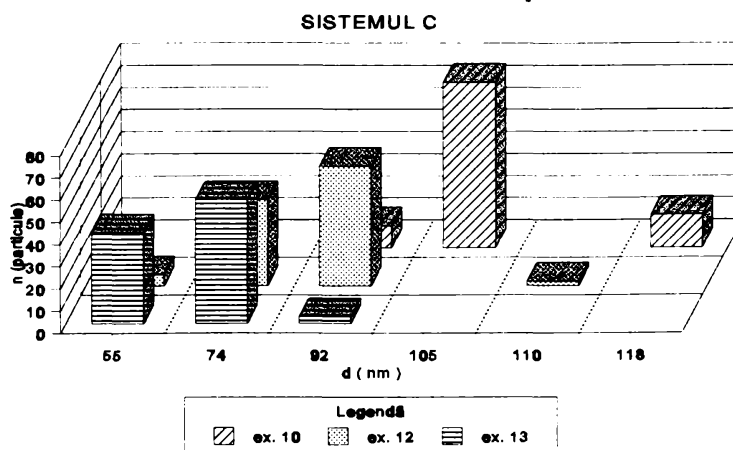


Având în vedere că acidul acrilic este solubil în apă, la copolimerizarea lui cu acrilatul de butil și cu metacrilatul de metil, odată cu creșterea proporției de acid acrilic din copolimerul emulsionat se constată că: -vâscozitatea emulsiilor crește lent. Rezultate similare au fost prezentate și pentru alți copolimeri ce conțin acid acrilic [199, 206].

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare prezintă un maxim la proporții de 1-2% acid acrilic.

-stabilitatea la ioni de calciu crește până la o proporție de 2% acid acrilic, după care scade. Acest fenomen al scăderii stabilității emulsiei de copolimer odată cu creșterea cantității de acid acrilic

FIG.8.2.1.3. Distr.mărimii particulelor



Tab. 8.2.1.3. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- metacrilat de metil- acid acrilic în funcție de proporția de acid acrilic (sistemul C cf. tab. 7.2.1.1.).

acid acrilic (%)	0	1	2	3
Nr. exp.	10	11	12	13
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	14.5	14.7	15.4	15.8
rezistență la centrifugare (% separat)	1.46	1.18	1.18	1.93
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.24	0.29	0.35	0.23
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d_n (diametrul mediu numeric al partic.)nm	106		84	67
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	106		85	68
d_w/d_n (polidispersia)	1.004		1.018	1.023
numărul particule / ml latex $\times 10^{-14}$	6.4		12.14	23.9
suprafata particulelor (m ² /ml latex)	21.32		26.92	33.76
repartitia grupărilor acide la suprafata particulelor (mg acid acrilic / m ²)	0		0.125	0.160
cantitatea de acid acrilic din total ce se găsește la suprafata particulelor (%)	0	36	40.5	43.5

peste o anumită proporție a fost observat și pentru alți copolimeri [199, 200, 357], fiind explicat prin creșterea tendinței de coagulare datorită posibilității acidului acrilic de a forma polimeri solubili în apă bogată în acid.

-diametrul particulelor scade în timp ce numărul și suprafața particulelor crește.

-distribuția mărimii particulelor se lărgeste (fig.8.2.1.3.). Prezența acidului acrilic în sistem favorizează formarea particulelor în faza apoasă pe tot parcursul sintezei.

-crește cantitatea de grupări acide pe unitatea de suprafață a particulelor

-crește cantitatea de acid acrilic din total ce se găsește la suprafața particulelor. Rezultatele sunt explicabile, datorită solubilității bune a acidului acrilic în monomerii acrilici și datorită faptului că acidul acrilic este mai puțin reactiv la copolimerizarea cu acrilatul de butil și cu metacrilatul de metil (considerând că polimerizarea are loc la suprafața particulelor după procedeul miez-manta, spre sfârșitul procesului, în amestecul de monomeri crește proporția de acid acrilic, creșterea fiind cu atât mai mare cu cât cantitatea inițială de acid acrilic este mai mare).

Tab. 8.2.1.4. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de proporția de acid acrilic (sistemul D cf. tab. 7.2.1.1.).

acid acrilic (%)	0	1	2	3
Nr. exp.	14	15	16	17
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	15	19	20	23
rezistentă la centrifugare (% separat)	2.3	0.35	2	3.3
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d _N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	116	113	95	114
d _w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	118	116	97	116
d _w /d _N (polidispersia)	1.011	1.028	1.024	1.019
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	5.9	6.4	11	6.2
suprafata particulelor (m ² /ml latex)	24.9	25.6	30.4	25.3
repartitia grupărilor acide la suprafata particulelor (mg acid acrilic /m ²)	0	0.117	0.123	0.177
cantitatea de acid acrilic din total ce se găsește la suprafata particulelor (%)	0	57.6	36	28.8

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic, odată cu creșterea proporției de acid acrilic din copolimerul emulsionat se obțin rezultate doar în parte analoge celor obținute la sistemul acrilat de butil-metacrilat de metil -acid acrilic și anume:

-vâscozitatea emulsiilor crește lent.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare prezintă un maxim la o proporție de 1% acid acrilic. Acidul acrilic, în proporții mici îmbunătățește stabilitatea emulsiei, după cum s-a demonstrat și pentru alți copolimeri [183-185, 189], dar în proporții mari crește tendința de coagulare [199, 200, 357].

-stabilitatea la ioni de calciu este bună la toate probele.

-diametrul particulelor scade până la un minim (la 2% acid acrilic) și apoi crește datorită creșterii posibilității de formare a noi particule în faza apoasă și tendinței de coagulare a particulelor la proporții mari de acid acrilic.

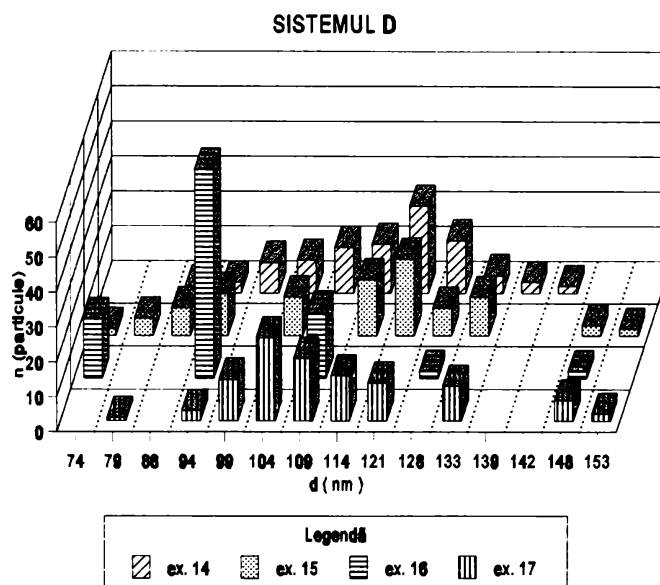
-numărul particulelor și suprafata lor cresc până la valori maxime la 2% acid, apoi scad.

-distribuția mărimii particulelor (fig. 8.2.1.4.) este largă la toate probele iar polidispersia este mai mică atunci când se lucrează fără acid acrilic, tot datorită considerentelor prezentate mai sus.

-crește cantitatea de grupări acide pe unitatea de suprafață a particulelor

-scade cantitatea de acid acrilic din total ce se găsește la suprafața particulelor. Rezultate asemănătoare s-au obținut și la copolimerizarea acidului acrilic cu stirenul [191]. Ele se explică prin solubilitatea limitată a acidului acrilic în stiren și prin faptul că acidul acrilic copolimerizează alternant cu stirenul.

FIG.8.2.1.4.Distr. mărimii particulelor



Mentinerea constantă a proporției de acid acrilic (2%) și modificarea raportului acrilat de butil/ stiren (tab. 8.2.1.5., fig. 8.2.1.5.), reliefează următoarele proprietăți pentru emulsii:

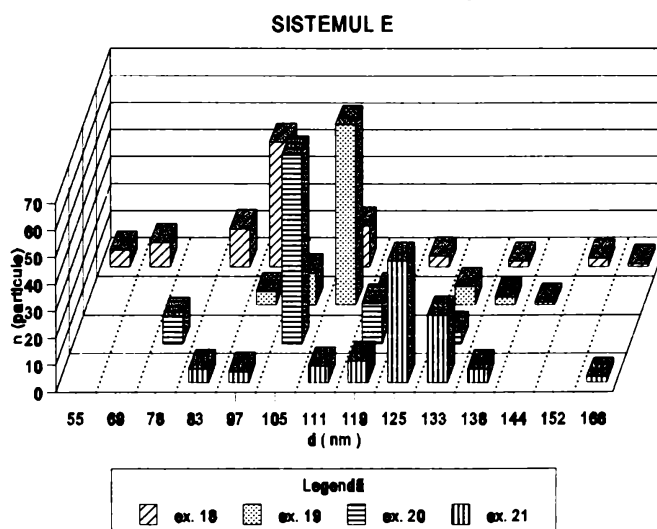
-vâscozitatea emulsiilor este puțin influențată.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu este bună și nu se modifică.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare scade. Această scădere se datorează reducerii temperaturii de tranziție sticloasă a copolimerilor, ceea ce crește sensibilitatea particulelor la floculare.

-diametrul particulelor crește, dar creșterea nu este uniformă, existând un minim la 42% acrilat de butil în copolimer.

FIG.8.2.1.5.Distr.mărimii particulelor



Tab. 8.2.1.5. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de proporția între acrilat de butil și stiren (sistemul E cf. tab. 7.2.1.1.).

acrilat de butil/ stiren	36/62	39/59	42/56	45/53
Nr. exp.	18	19	20	21
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	14.5	14.2	15.8	15.0
rezistență la centrifugare (% separat)	1.53	1.7	1.95	4.5
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	96	113	106	124
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	101	113.4	107	126
d_w/d_N (polidispersia)	1.048	1.007	1.0011	1.014
numărul particule / ml latex $\times 10^{-14}$	10.6	6.4	7.7	4.8
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	30.7	25.7	27.2	23.1

-numărul particulelor scade neuniform, ca de altfel și suprafața particulelor, existând în acest caz maxime la 42% acrilat de butil. Observații asemănătoare privind evoluția diametrului particulelor și a numărului de particule au fost făcute și pentru copolimeri binari acrilat de butil -stiren [92]. Scăderea numărului de particule odată cu creșterea proporției de acrilat de butil din copolimer este un fenomen normal, având în vedere creșterea tendinței de floclare. De subliniat că existența unui maxim al numărului de particule la 42% acrilat de butil este un argument și o extindere la copolimerii ternari a teoriei lui Guillaume [92], care susține că polimerizarea acrilatului de butil cu stirenul nu urmează teoria clasică Smith-Ewart.

8.2.2. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în functie de concentratia monomerilor si modul de dozare

Influenta concentratiei monomerilor si a modului de dozare în reactor asupra caracteristicilor emulsiilor de copolimeri rezultati se pot urmări în tabelele 8.2.2.1.-8.2.2.6. si fig. 8.2.2.1.-8.2.12.4.

Tab. 8.2.2.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil- metacrilat de metil în functie de concentratia monomerilor, monomerii fiind dozati de la început în reactor (sistemul F, cf. tab. 7.2.2.1.)

concentratia monomerilor (%)	20	30	40	50
Nr. exp.	22	23	24	25
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	13.9	14.3	14.8	25.7
rezistentă la centrifugare (% separat)	1.02	1.08	2.0	5.63
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.16	0.20	0.19	0.19
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm		106	105	101
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm		106	106	103
d_w/d_N (polidispersia)		1.003	1.005	1.025
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴		4.5	6.2	8.8
suprafata particulelor (m ² /ml latex)		15.85	21.95	29.39

Tab. 8.2.2.2. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil- metacrilat de metil în funcție de concentrația monomerilor, monomerii fiind dozati semicontinuu (sistemul G, cf. tab. 7.2.2.1.)

concentrația monomerilor (%)	20	30	40	45	50
Nr. exp.	26	27	28	29	30
PROPRIETĂȚI					
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	13.7	14.3	15.4	20.0	25.0
rezistență la centrifugare (% separat)	0.41	0.89	1.46	3.84	5.0
stabilitate la ioni Ca (ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.11	0.20	0.24	0.31	0.34
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.) nm		105	106		106
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.) nm		107	106		106
d_w/d_N (polidispersia)		1.016	1.004		1.002
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴		4.6	6.4		7.6
suprafața particulelor (m ² /ml latex)		16.0	21.32		26.93

La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil, odată cu creșterea concentrației monomerilor se constată că (tab. 8.2.2.1. și 8.2.2.2., fig. 8.2.2.1. și 8.2.2.2.):

-vâscozitatea emulsiilor crește indiferent de modul de dozare al monomerilor.

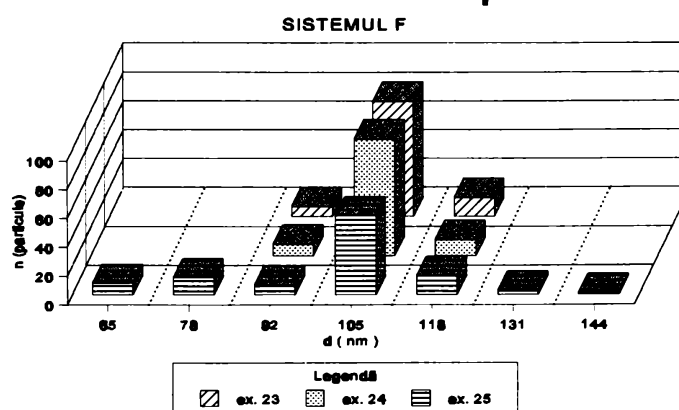
-stabilitatea emulsiilor la centrifugare scade pronunțat la ambele sisteme. Acest fenomen al scăderii stabilității emulsiei de copolimer odată cu creșterea concentrației monomerilor este datorat creșterii numărului de particule și a suprafeței particulelor, ceea ce are ca efect o scădere a protecției împotriva aglomerării conferite de emulgator.

-stabilitatea la ioni de calciu este relativ constantă.

-diametrul particulelor este relativ constant la ambele sisteme.

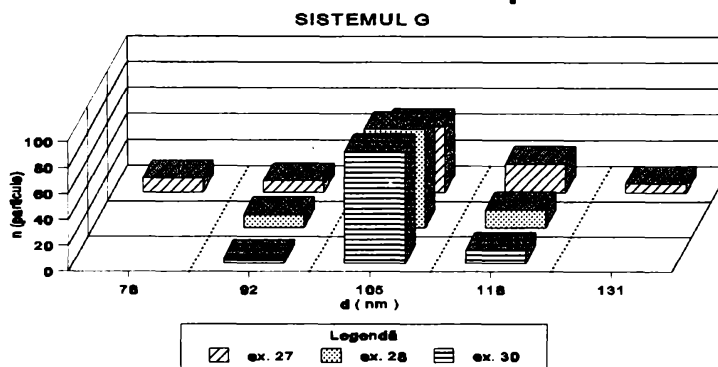
-numărul și suprafața particulelor crește.

FIG. 8.2.2.1. Distr. mărimii particulelor



-distributia mărimii particulelor se lărgeste la sistemul F, la care monomerii se introduc de la început. Astfel de rezultate s-au raportat și la copolimerizarea altor sisteme [167, 209]. La sistemul G, la care monomerii se dozează semicontinuu, distributia mărimii particulelor se îngustează cu creșterea concentrației, datorită condițiilor de lucru alese, care au favorizat o polimerizare tip miez-manta.

FIG.8.2.2.2.Distr.mărimii particulelor



La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (sistemul H) și a acrilatului de butil cu stirenul și acidul acrilic (sistemul I), odată cu creșterea cantității de monomer introdusă inițial în reactor se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor prezintă o tendință de creștere la ambele sisteme.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare crește de asemenea la ambele sisteme, ea fiind deosebită la toate probele sistemului H.

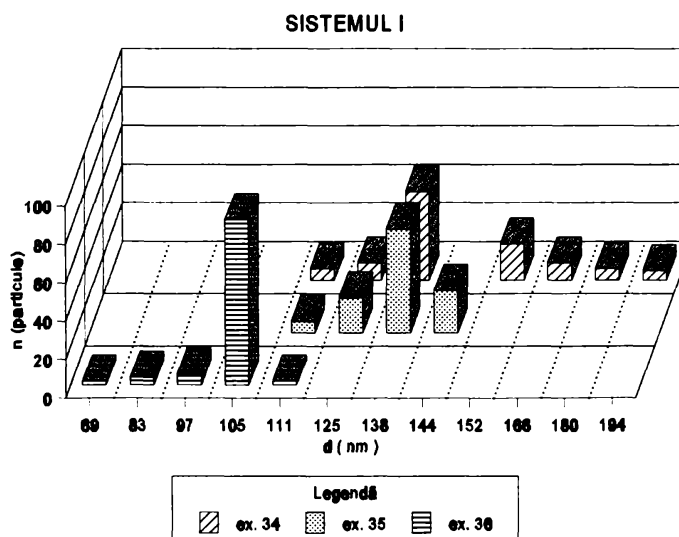
-stabilitatea la ioni de calciu este relativ constantă, fiind foarte bună la probele sistemului I.

-diametrul particulelor scade la sistemul I, la care s-au făcut determinări de microscopie electronică. Rezultate similare s-au raportat și în literatură, pentru alte sisteme [199].

-numărul și suprafața particulelor crește. Această comportare este explicabilă, deoarece s-a lucrat într-un sistem cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie. Prin creșterea cantității de monomer introdusă inițial în reactor crește și concentrația emulgatorului prezent în etapa de formare a particulelor.

-distributia mărimii particulelor se îngustează, deoarece scade cantitatea de emulgator ce se dozează în timpul sintezei ceea ce reduce posibilitatea de formare a noi particule.

FIG.8.2.2.3.Distr.mărimii particulelor



Tab. 8.2.2.3. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil- metacrilat de metil în funcție de fracțiunea de monomeri introdusă inițial în reactor (sistemul H, cf. tab. 7.2.2.1.)

monomer introdus inițial în reactor (%)	10	15	25
Nr. exp.	31	32	33
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
țimp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	13.8	13.9	14.1
rezistentă la centrifugare (% separat)	0.5	0.45	0.2
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.65	0.70	0.61
randament în copolimer separat (%)	0	0	0

Tab. 8.2.2.4. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil-stiren-acid acrilic în funcție de fracțiunea de monomeri introdusă inițial în reactor (sistemul I, cf. tab. 7.2.2.1.)

monomer introdus inițial în reactor (%)	10	20	40
Nr. exp.	34	35	36
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
țimp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	13.7	14.1	15.8
rezistentă la centrifugare (% separat)	2.91	2.34	2.13
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	145	135	103
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	148	135.7	103.5
d_w/d_N (polidispersia)	1.017	1.006	1.004
numărul particule / ml latex $\times 10^{-14}$	3.0	3.7	8.4
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	19.9	21.4	28.0

Tab. 8.2.2.5. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil- metacrilat de metil în funcție de timpul de dozare al monomerilor (sistemul J, cf.tab.7.2.2.1.)(temperatura de reacție 70°C)

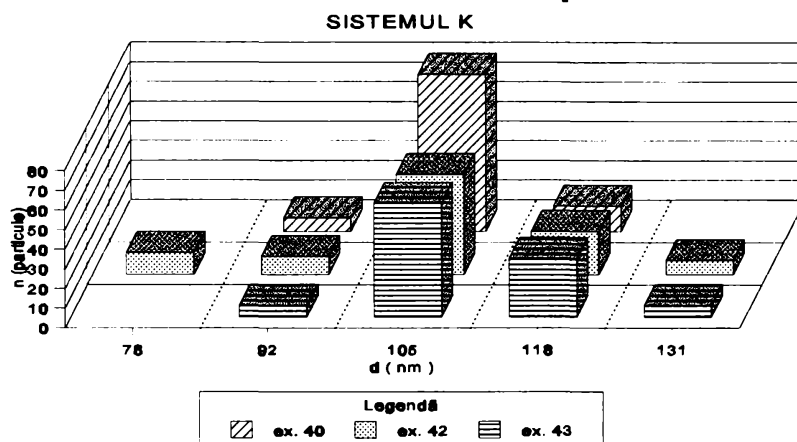
timpul de dozare al monomerilor (ore)	1	2	3
Nr. exp.	37	38	39
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C,sec	14.2	14.5	14.4
rezistentă la centrifugare (% separat)	0.52	0.31	0.34
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.45	0.47	0.51
randament în copolimer separat (%)	0	0	0

Tab. 8.2.2.6. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil- metacrilat de metil în funcție de timpul de dozare al monomerilor(sistemul K, cf.tab.7.2.2.1.) (temperatura de reacție 80°C)

timpul de dozare al monomerilor (ore)	0	1	2	3	4
Nr. exp.	40	41	42	43	44
PROPRIETĂȚI					
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C,sec	14.3	14.4	14.3	14.0	14.6
rezistentă la centrifugare (% separat)	1.08	1.6	0.89	0.95	1.59
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.20	0.30	0.20	0.28	0.21
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0	0
d_n (diametrul mediu numeric al partic.)nm	106		105	110	
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	106		107	111	
d_w/d_n (polidispersia)	1.003		1.016	1.009	
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	4.5		4.6	4.0	
suprafata particulelor (m ² /ml latex)	15.85		16.0	15.2	

La copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil la temperatura de 70°C (sistemul J) și la temperatura de 80°C (sistemul K), se constată că modificarea timpului de dozare al monomerilor nu afectează vâscozitatea emulsiilor, mărimea particulelor, numărul particulelor și suprafața lor. Stabilitatea emulsiilor la centrifugare prezintă un maxim la timpurile de dozare de 2-3 ore. Stabilitatea la ioni de calciu este relativ constantă, fiind scăzută la ambele sisteme.

FIG. 8.2.2.4. Distr. mărimii particulelor



8.2.3. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația iniciatorului

Influența concentrației iniciatorului s-a urmărit pe sistemul ternar acrilat de butil-stiren-acid acrilic (tab. 8.2.3.1., fig. 8.2.3.1.)

Tab. 8.2.3.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil-stiren-acid acrilic în funcție de concentrația iniciatorului (sistemul L, cf. tab.7.2.3.1.)

concentrația iniciatorului (%)	0.15	0.25	0.50
Nr. exp.	45	46	47
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	17.0	20.0	gel
rezistență la centrifugare (% separat)	3.8	4.07	
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	
randament în copolimer separat (%)	0	0	93.2
d _N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	114	95	
d _w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	117	97	
d _w /d _N (polidispersia)	1.027	1.024	
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	6.2	11.0	
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	23.3	30.4	

Din datele experimentale rezulta ca, odată cu creșterea concentrației iniciatorului vâscozitatea emulsiilor crește și stabilitatea emulsiilor la centrifugare scade. La o concentrație de 0,5% iniator, emulsia coagulează în timpul sintezei. Fenomenul a fost observat și la copolimerizarea în emulsie a stirenului cu acrilatul de butil precum și la alte sisteme [92, 175, 177, 314].

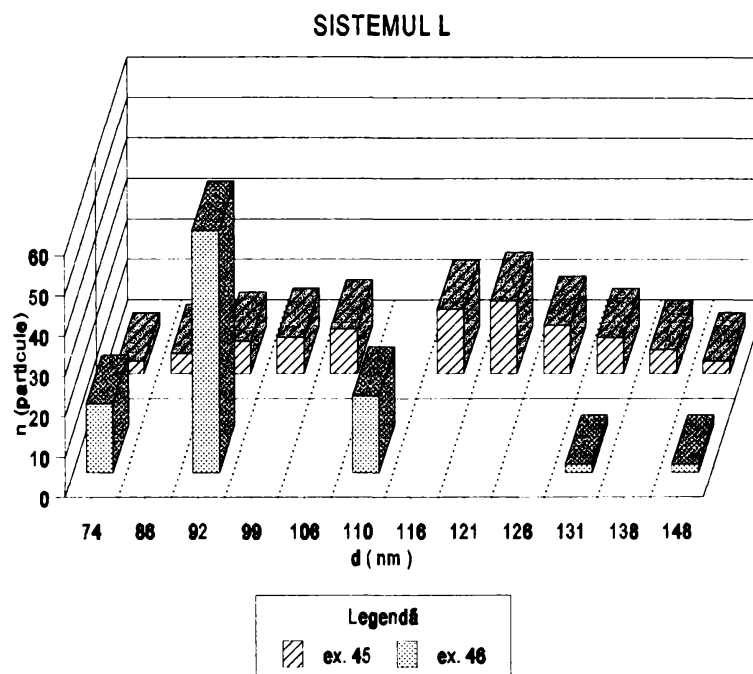
Stabilitatea la ioni de calciu este constantă dacă concentrația iniciatorului nu este prea ridicată.

Diametrul particulelor scade, iar numărul și suprafața particulelor crește la concentrații ale iniciatorului de până la 0.25%.

Această comportare este în acord cu teoria clasică a polimerizării în emulsie [256].

Distributia mărimii particulelor se îngustează, deoarece la o concentrație înaltă de radicali liberi se scurtează perioada de nucleere și intervalul de timp între intrarea radicalilor.

FIG.8.2.3.1.Distr.mărimii particulelor



8.2.4. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația agentului de transfer de lant

Influența concentrației agentului de transfer de lant, între 0 și 0.5% s-a urmărit pe sistemul ternar acrilat de butil-stiren-acid acrilic (tabelul 8.2.4.1. și fig. 8.2.4.1.)

Tab. 8.2.4.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil-stiren-acid acrilic în funcție de concentrația agentului de transfer de lant (sistemul M, cf. tab. 7.2.4.1.)

conc. agentului de transfer de lant (%)	0	0.1	0.25	0.5
Nr. exp.	48	49	50	51
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	20	21	29	31
rezistență la centrifugare (% separat)	4.4	4.04	3.4	4.96
stabilitate la ioni Ca (ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d _N (diametrul mediu numeric al partic.) nm	125	95	114	122
d _w (diametrul mediu gravimetric al partic.) nm	127	97	115	126
d _w /d _N (polidispersia)	1.018	1.024	1.009	1.027
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	4.7	10.7	6.2	5.1
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	23.1	30.41	25.3	23.7

Datele obținute experimental arată că, odată cu creșterea concentrației agentului de transfer de lant:

-vâscozitatea emulsiilor crește.

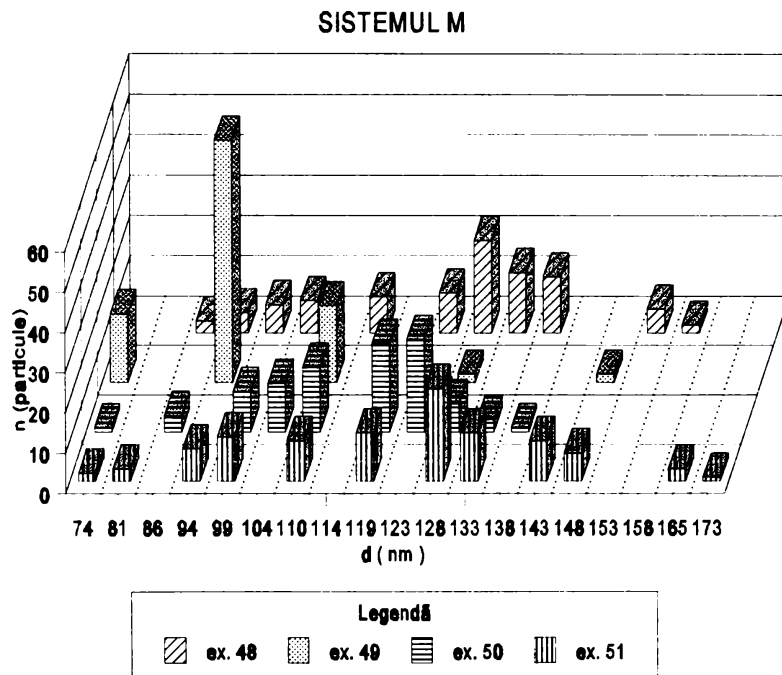
-stabilitatea emulsiilor la centrifugare crește până la un maxim, la 0,25% agent de transfer de lant, apoi scade, fenomen observat și la alte sisteme [164, 246].

-stabilitatea la ioni de calciu este bună și nu este afectată de concentrația agentului de transfer de lant.

-diametrul particulelor crește atunci când se lucrează cu agent de transfer de lant iar numărul și suprafața particulelor scad. Aceasta se datorează probabil împiedecării transferului de lant la monomeri și a desorbției radicalilor din micelii și din particulele de polimer-monomer, fenomen descris în literatură pentru alte sisteme [114-116].

Când se lucrează fără agent de transfer de lant se obtin particule cu diametrul cel mai mare. Această comportare este explicabilă, deoarece agentul de transfer de lant are si rolul de a reduce coagularea în timpul polimerizării în emulsie [322].
 -distributia mărimii particulelor este largă atât în prezenta cât si în absenta agentului de transfer de lant.

FIG.8.2.4.1.Distr.mărimii particulelor



8.2.5. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de concentrația și tipul emulgatorilor

În acest capitol s-a urmărit modul cum sunt afectate proprietățile emulsiilor de copolimeri de următorii parametri:

-modificarea concentrației emulgatorului anionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (sistemul N);

-modificarea tipului emulgatorului anionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul O);

-modificarea concentrației emulgatorului anionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul P);

-modificarea concentrației emulgatorului neionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul R);

-modificarea tipului emulgatorului neionic la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul S);

-modificarea concentrației totale a emulgatorilor, cu păstrarea constantă a raportului între emulgatori, la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul T, U, V);

-modificarea raportului între emulgatori, cu păstrarea constantă a concentrației totale a emulgatorilor, la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem în care se utilizează amestecuri de emulgatori anionici și neionici (sistemul X).

8.2.5.1. Influența modificării concentrației emulgatorului anionic

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru acest sistem sunt redată în tabelul 8.2.5.1.

Tab. 8.2.5.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil- metacrilat de metil în funcție de concentrația emulgatorului dodecil benzen sulfonat de sodiu (sistemul N, cf. tab. 7.2.5.1.)

concentrația emulgatorului (%)	0.15	0.30	0.45	0.90	1.50
Nr. exp.	52	53	54	55	56
PROPRIETĂȚI					
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	14.2	14.0	14.0	13.9	13.8
rezistentă la centrifugare (% separat)	2.14	1.60	1.15	1.08	0.76
stabilitate la ioni Ca (ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.08	0.22	0.30	0.13	0.17
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0	0

Urmărind copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (sistemul N), se constată că odată cu creșterea concentrației emulgatorului anionic:

-vâscozitatea emulsiilor rămâne relativ constantă.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare crește pronunțat, fenomen datorat creșterii procentului de acoperire cu emulgator a suprafeței particulelor, care pentru polimerii acrilatului de butil trebuie să fie în jur de 65% [271] pentru o stabilizare eficientă a particulelor.

-stabilitatea la ioni de calciu este scăzută. Dodecil benzen sulfonatul de sodiu conferă deci o stabilizare slabă particulelor împotriva coagulării cu ioni de calciu.

8.2.5.2. Influența modificării tipului emulgatorului anionic

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru sistemul studiat sunt redată în tabelul 8.2.5.2.

Tab. 8.2.5.2. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de tipul emulgatorilor anionici, (sistemul O cf. tab. 7.2.5.1.)

tipul emulgatorilor anionici	DDS	DDBS	SNF6	DOSS
Nr. exp.	57	58	59	60
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	gel
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	11.2	11.6	11.6	gel
rezistentă la centrifugare (% separat)	63.1	42.4	69.9	
stabilitate la ioni Ca (ml sol CaCl ₂ 10%/g)	2.0	0.7	>10	
randament în copolimer separat (%)	45.5	22.0	48.4	100

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, DDS-dodecil sulfat de sodiu, SNF6-succinet NF6, DOSS-dioctil sulfosuccinat de sodiu, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic (sistemul O), odată cu modificarea tipului emulgatorului anionic se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor care nu gelifică rămâne relativ constantă. Această probă nu este însă concludentă, deoarece o mare parte din copolimer s-a separat spontan.

-stabilitatea emulsiilor si stabilitatea la centrifugare se modifică foarte mult la schimbarea tipului emulgatorului anionic. Cel mai eficient emulgator dintre cei testati, pentru sistemul ales, este DDBS, urmat apoi în ordine de DDS, SNF6 si DOSS. Eficienta emulgatorului DOSS este atât de scăzută încât emulsia de copolimer gelifică.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu este dependentă de tipul emulgatorului anionic. Cel mai eficient emulgator este SNF6, urmat apoi de DDS si de DDBS.

8.2.5.3. Influenta modificării concentratiei emulgatorului anionic

Proprietățile emulsiilor de copolimeri sunt redată în tabelul 8.2.5.3.

Tab. 8.2.5.3. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în functie de concentratia emulgatorului anionic tip DDBS, utilizat împreună cu un emulgator neionic tip NF16 (sistemul P, cf. tab. 7.2.5.1.)

concentratia emulgatorului anionic (%)	0.75	1.50	2.25
Nr. exp.	61	62	63
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C,sec	11.6	12.3	32.5
rezistentă la centrifugare (% separat)	42.4	18.3	2.64
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.70	0.90	1.4
randament în copolimer separat (%)	22	10	0

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic (sistemul P), odată cu creșterea concentratiei emulgatorului anionic tip dodecil benzen sulfonat de sodiu (cu păstrarea constantă a concentratiei emulgatorului neionic tip NF16) se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor crește, dar această caracteristică nu este concludentă datorită separării spontane a unei părți din copolimer.

-stabilitatea emulsiilor la sedimentare spontană si stabilitatea la centrifugare crește pronunțat, acest fenomen având drept cauză creșterea procentului de acoperire cu emulgator a suprafeței particulelor. Pentru o stabilizare eficientă a particulelor, fiecare copolimer necesită un anumit grad de acoperire cu emulgator.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu crește, dar ea rămâne totuși scăzută datorită emulgatorului anionic tip dodecil benzen sulfonat de sodiu.

8.2.5.4. Influenta modificării concentrației emulgatorului neionic

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru sistemul studiat sunt redate în tabelul 8.2.5.4.

Tab. 8.2.5.4. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de concentrația emulgatorului neionic tip NF16, utilizat împreună cu un emulgator anionic tip DDBS (sistemul R cf. tab. 7.2.5.1.)

concentrația emulgatorului neionic (%)	0.25	0.5	1.0	1.5
Nr. exp.	64	65	66	67
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	11.5	11.6	13.5	24.2
rezistentă la centrifugare (% separat)	45.2	42.4	15.3	2.77
stabilitate la ioni Ca (ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.65	0.7	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	27.0	22.0	8.3	0

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic (sistemul R), odată cu creșterea concentrației emulgatorului neionic tip NF16 (cu păstrarea constantă a concentrației emulgatorului anionic tip DDBS) se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor crește, dar această caracteristică nu este concludentă datorită separării spontane a unei părți din copolimer.

-stabilitatea emulsiilor la sedimentare spontană și stabilitatea la centrifugare cresc pronunțat, acest fenomen având drept cauză creșterea procentului de acoperire cu emulgator a suprafeței particulelor. -stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu crește, emulgatorul neionic tip NF16 fiind eficient în stabilizarea particulelor de copolimer împotriva coagulării cu ioni de calciu.

8.2.5.5. Influenta modificării tipului emulgatorului neionic

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru acest sistem sunt redate în tabelul 8.2.5.5.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic (sistemul S), odată cu modificarea tipului emulgatorului neionic se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor se modifică pronunțat. Cea mai mare vâscozitate se obține cu NF30, urmată apoi în ordine de NF10, NF8 și NF16.

-stabilitatea emulsiilor și stabilitatea la centrifugare se modifică și ea foarte mult. Cel mai eficient emulgator dintre cei testați, pentru sistemul ales, este NF10, urmat apoi în ordine de NF30, NF16 și NF8.

Tab. 8.2.5.5. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren- acid acrilic în funcție de tipul emulgatorilor neionici, utilizați împreună cu un emulgator anionic tip DDBS (sistemul S cf. tab. 7.2.5.1.)

tipul emulgatorilor neionici	NF8	NF10	NF16	NF30
Nr. exp.	68	69	70	71
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, scc	17.4	25.4	11.6	42.4
rezistență la centrifugare (% separat)	43.53	11.81	42.8	31.04
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.65	1.4	0.7	1.08
randament în copolimer separat (%)	29.4	8.2	22.0	20.1

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF8-nonil fenol etoxilat cu 8 moli de etilenoxid, NF10-nonil fenol etoxilat cu 10 moli de etilenoxid, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid, NF30-nonil fenol etoxilat cu 30 moli de etilenoxid.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu este dependentă de tipul emulgatorului neionic. Cel mai eficient emulgator este NF10, urmat apoi de NF30, NF16 și de NF8.

8.2.5.6. Influența modificării concentrației emulgatorilor

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru sistemele studiate sunt redată în tabelele 8.2.5.6.-8.2.5.8.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare (sistemul T), odată cu creșterea concentrației emulgatorilor (dar păstrarea constantă a raportului între emulgatori) se constată că:

-sistemul de emulgatori ales nu este deosebit de eficient în stabilizarea emulsiilor. La concentrații scăzute ale emulgatorilor, emulsiile gelifică.

-stabilitatea emulsiilor la sedimentare spontană și stabilitatea la centrifugare cresc pronunțat la concentrații ale emulgatorilor de 2% , acest fenomen având drept cauză creșterea procentului de acoperire cu emulgator a suprafeței particulelor. Se confirmă astfel teoria lui Eliseeva [271] privind existența unui procent minim de acoperire cu emulgator a suprafeței particulelor pentru ca acestea să nu coaguleze.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu este bună la proba la care s-a putut face determinarea, confirmând că sistemul de emulgatori ales este eficient în stabilizarea particulelor de copolimer împotriva coagulării cu ioni de calciu.

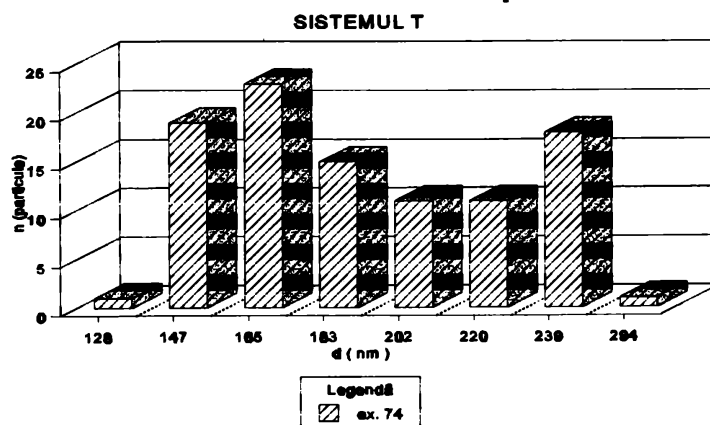
Tab. 8.2.5.6. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de concentrația emulgatorilor, cu menținerea constantă a raportului între emulgatori (NF10/NF16/ DDBS= 1/2/1) iar modul de lucru este semicontinuu, cu dozarea monomerilor ca atare (sistemul T cf. tab. 7.2.5.1.)

concentrația emulgatorilor (%)	1.0	1.5	2.0
Nr. exp.	72	73	74
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	gel	gel	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	gel	gel	15.0
rezistentă la centrifugare (% separat)			1.96
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)			>10
randament în copolimer separat (%)	100	100	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm			189
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm			195
d_w/d_N (polidispersia)			1.035
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴			1.36
suprafața particulelor (m ² /ml latex)			15.3

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF10-nonil fenol etoxilat cu 10 moli de etilenoxid, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

←

FIG.8.2.5.1.Distr.mărimii particulelor



-distributia mărimii particulelor la proba cu 2% emulgator este foarte largă și bimodală ceea ce înseamnă că nu există o singură etapă de formare a particulelor. Prezența emulgatorilor neionici la polimerizarea în emulsie are ca efect abaterea procesului de la teoria clasică Smith-Ewart. Acest lucru s-a constatat și pentru alte sisteme [274].

Tab. 8.2.5.7. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de concentrația emulgatorilor, cu menținerea constantă a raportului între emulgatori (NF16/ DDBS= 2/1), iar modul de lucru este semicontinuu cu introducerea monomerilor de la început în reactor (sistemul U, cf. tab. 7.2.5.1)

concentrația emulgatorilor (%)	0.75	1.5	2.25
Nr. exp.	75	76	77
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, Φ4, 20°C,sec	14.1	14.8	20.8
rezistentă la centrifugare (% separat)	2.98	2.37	1.95
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.6	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0
d _N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	139	119	106
d _w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	139	123	107
d _w /d _N (polidispersia)	1.001	1.027	1.011
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	3.4	5.46	7.7
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	20.8	24.3	27.2

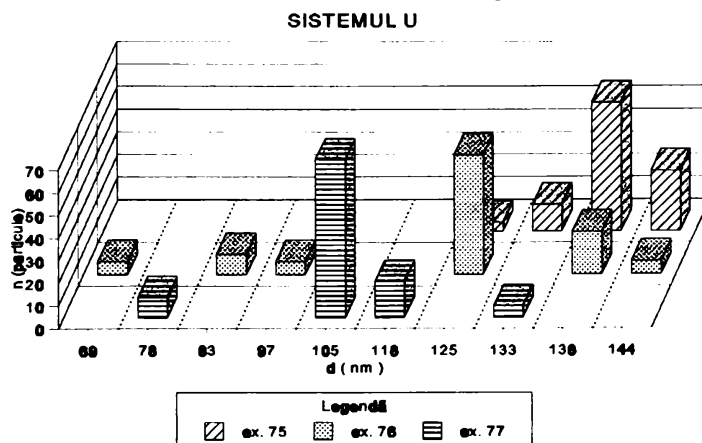
DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic în sistem semicontinuu, cu introducerea monomerilor de la început în reactor (sistemul U), odată cu creșterea concentrației emulgatorilor (dar păstrarea constantă a raportului între emulgatori) se constată că:

- vâscozitatea emulsiilor crește.
- stabilitatea emulsiilor la centrifugare crește datorită creșterii procentului de acoperire cu emulgator a

suprafeței particulelor. Amestecul de emulgatori ales este eficient în stabilizarea sistemului

FIG.8.2.5.2.Distr.mărimii particulelor



considerat.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu crește până la 1,5% emulgator apoi devine constantă, ceea ce înseamnă că pentru o stabilizare bună a particulelor de copolimer împotriva coagulării cu ioni de calciu este necesară o concentrație minimă de emulgator neionic.

-diametrul particulelor scade iar numărul de particule și suprafața lor cresc. Aceste observații confirmă rolul important jucat de emulgatori la formarea particulelor și pentru sistemul considerat.

-distribuția mărimii particulelor este largă chiar și atunci când se lucrează cu o cantitate mare de emulgator ceea ce înseamnă că particulele se formează nu numai în etapa inițială conform teoriei clasice.

Tab. 8.2.5.8. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de concentrația emulgatorilor, la menținerea constantă a raportului între emulgatori (NF16/ DDBS= 2/1), iar modul de lucru este semicontinuu cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie (sistemul V, cf. tab. 7.2.5.1.)

concentrația emulgativilor (%)	1.05	1.5	2.25
Nr. exp.	78	79	80
PROPRIETĂȚI			
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	13.6	15.8	16.5
rezistență la centrifugare (% separat)	2.28	2.13	1.12
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	138	103	105
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	138	103.5	111
d_w/d_N (polidispersia)	1.001	1.004	1.056
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	3.5	8.4	7.94
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	20.9	28.0	27.5

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic în sistem semicontinuu, cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie (sistemul V), odată cu creșterea concentrației emulgatorilor (dar păstrarea constantă a raportului între emulgatori) se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor crește.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare crește datorită creșterii procentului de acoperire cu emulgator a suprafeței particulelor.

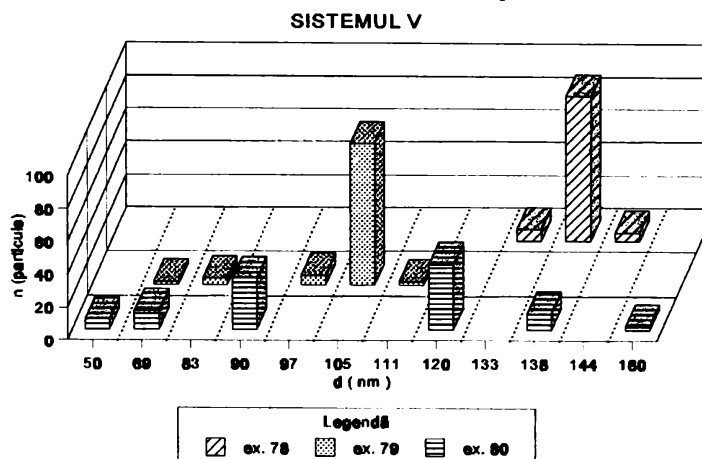
-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu este bună și constantă.

-diametrul particulelor scade iar numărul de particule și suprafața lor cresc până la o concentrație

a emulgatorului de 1,5% după care rămân relativ constante.

-distributia mărimii particulelor se lărgeste. La concentrații mari ale emulgatorilor, formarea particulelor are loc nu numai în etapa inițială. Dozarea monomerilor sub formă de preemulsie, ca și utilizarea în sistemul de emulgatori a emulgatorilor neionici sunt doi factori importanți care au ca efect abaterea acestui sistem de la comportarea clasică.

FIG.8.2.5.3.Distr.mărimii particulelor



8.2.5.7. Influenta modificării raportului emulgatorilor

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru acest sistem sunt redate în tabelul 8.2.5.9.

Tab. 8.2.5.9. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil- stiren-acid acrilic în funcție de raportul emulgatorilor ionici și neionici, cu menținerea constantă a concentrației totale a emulgatorilor (sistemul X, cf. tab 7.2.5.1.)

DDBS / NF16 (%)	75/25	67/33	50/50	25/75
Nr. exp.	81	82	83	84
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	gel
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	17.2	25.0	21.0	gel
rezistentă la centrifugare (% separat)	1.56	0.92	4.07	
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.5	0.6	>10	
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	100
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	69	79	95	
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	70	80	97	
d_w/d_N (polidispersia)	1.0105	1.0214	1.0243	
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	28	18.6	10.7	
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	41.87	36.57	30.41	

DDBS-dodecil benzen sulfonat de sodiu, NF16-nonil fenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic într-un sistem la care se modifică raportul emulgatorilor ionici și neionici, dar se menține constantă concentrația totală a emulgatorilor (sistemul X), odată cu creșterea proporției emulgatorului neionic se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor crește până la un maxim la un raport NF16 / DDBS =1/2, apoi scade. La un raport de 3 /1, emulsia gelifică .

-stabilitatea emulsiilor la

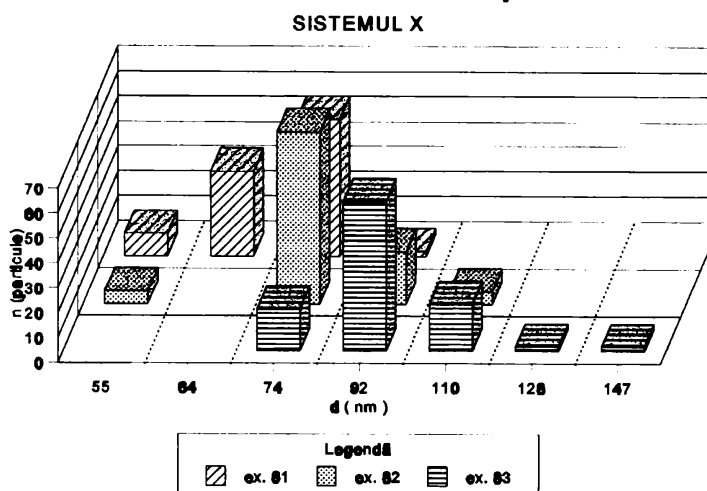
centrifugare crește tot până la un raport NF16 / DDBS =1/2, apoi scade. Amestecul de emulgatori cel mai eficient în stabilizarea sistemului considerat este NF16/ DDBS =1/2.

-stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu crește. Pentru o stabilizare eficientă la ioni de calciu este necesară o concentrație de emulgator neionic de minim 1%.

-diametrul particulelor crește iar numărul de particule și suprafața lor scad. Acest lucru a fost raportat și în literatură pentru alte sisteme [240].

-distributia mărimii particulelor se lărgeste, ceea ce înseamnă că procesul de copolimerizare în emulsie cu amestecuri de emulgatori ionici și neionici se abate cu atât mai mult de la teoria clasică cu cât ponderea emulgatorului neionic din amestecul de emulgatori este mai mare. Abaterea proceselor de la teoria clasică, pentru polimerizări efectuate doar în prezență de emulgatori neionici este prezentată și în literatură [272, 274].

FIG.8.2.5.4.Distr.mărimii particulelor



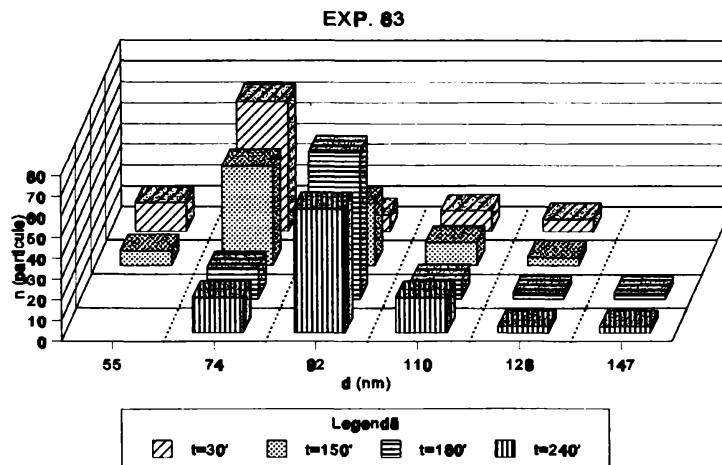
Tab. 8.2.5.10. Evoluția mărimii particulelor, a numărului și a suprafeței particulelor în timp la exp. nr. 83.

timpul (min.)	30	150	180	240
PROPRIETĂȚI				
d_N (diametrul mediu numeric al partic.)	80	84	94	95
numărul particule / ml latex $\times 10^{-14}$	5.04	11.9	10.7	10.7
suprafața particulelor (m^2/ml latex)	10.31	26.4	29.7	30.41

Reprezentarea pentru exp. nr. 83 a evoluției mărimii particulelor și a distribuției mărimii particulelor, precum și a evoluției numărului de particule și a suprafeței particulelor, redată în tabelul 8.2.5.10. și fig. 8.2.5.5., arată că acest proces nu urmează teoria clasică Smith-Ewart. Numărul particulelor crește tot timpul cât se adaugă monomerii sub formă de preemulsie și nu

doar în etapa inițială de formare a particulelor. În această etapă se formează abia jumătate din numărul final de particule. Spre final, numărul particulelor scade puțin datorită coalescenței. Diametrul mediu al particulelor și suprafața lor cresc tot timpul procesului de polimerizare. Distribuția mărimii particulelor este mai largă la sfârșitul etapei de dozare a monomerilor sub formă de preemulsie, ceea ce este normal având în vedere că în această etapă se formează tot timpul noi particule.

FIG.8.2.5.5.Distr. mărimii particulelor



8.2.6. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de temperatura de lucru

Influența temperaturii de lucru asupra caracteristicilor emulsiilor s-a urmărit pe sistemul ternar acrilat de butil-stiren-acid acrilic (tabelul 8.2.6.1. și fig. 8.2.6.1.)

Tab. 8.2.6.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil-stiren-acid acrilic în funcție de temperatura de copolimerizare (sistemul Y, cf. tab. 7.2.6.1.)

temperatura de lucru (°C)	65	70	75	80
Nr. exp.	85	86	87	88
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, Φ4, 20°C, sec	15.8	19.0	20.8	21.3
rezistență la centrifugare (% separat)	1.14	1.47	1.95	3.5
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	>10	>10	>10	>10
randament în copolimer separat (%)	0	0	0	0
d _N (diametrul mediu numeric al partic.)nm	118	117	106	
d _w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm	122	119	107	
d _w /d _N (polidispersia)	1.034	1.017	1.011	
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴	5.6	5.74	7.7	
suprafața particulelor (m ² /ml latex)	24.5	24.7	27.2	

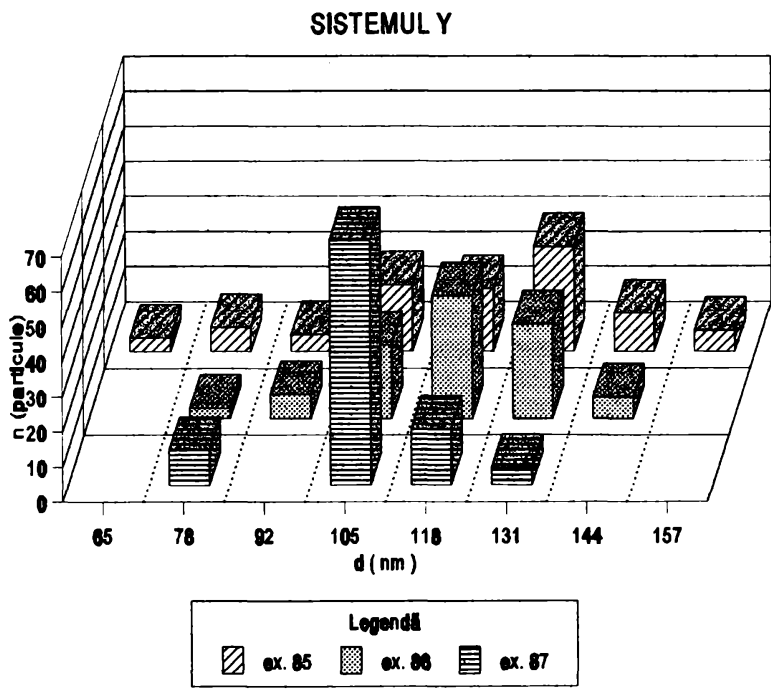
La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și acidul acrilic (sistemul Y) , odată cu creșterea temperaturii de sinteză se constată că:

- vâscozitatea emulsiilor crește.
- stabilitatea emulsiilor la centrifugare scade, deoarece, prin creșterea temperaturii, crește suprafața particulelor și scade procentul de acoperire cu emulgator al acestora.
- stabilitatea la ioni de calciu este bună și nu este afectată de temperatură pentru sistemul de emulgatori cu care s-a lucrat.

-diametrul particulelor scade iar numărul și suprafața particulelor cresc. Acesta este un fenomen așteptat, deoarece creșterea temperaturii va duce la mărirea vitezei de descompunere a inițiatorului și deci la formarea mai multor particule de polimer-monomer. Prin creșterea acestora se vor forma mai multe particule de polimer care vor avea o mărime mai mică.

-distribuția mărimii particulelor se îngustează. Prin creșterea temperaturii, procesul de copolimerizare al sistemului considerat se apropie de comportarea conform teoriei clasice Smith-Ewart.

FIG.8.2.6.1.Distr.mărimii particulelor



8.2.7. Caracteristicile emulsiilor de copolimeri în funcție de mediul de dispersie

Proprietățile emulsiilor de copolimeri pentru sistemele studiate în acest capitol sunt redată în tabelele 8.2.7.1.-8.2.7.2.

Tab. 8.2.7.1. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri binari acrilat de butil-metacrilat de metil în funcție de mediul de dispersie (sistemul Z, cf. tab. 7.2.7.1.)

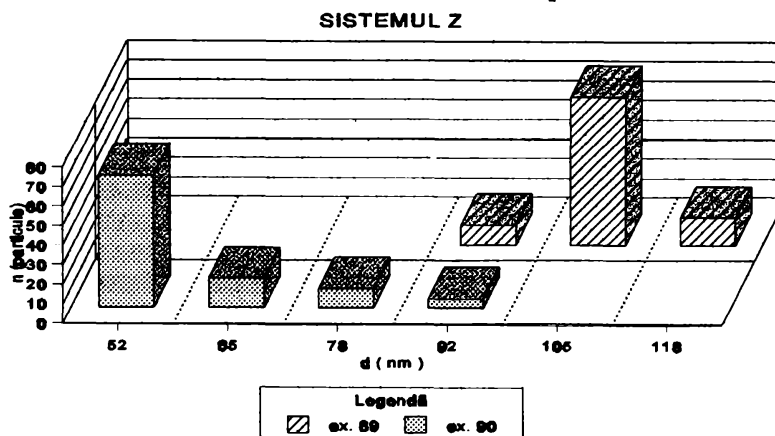
mediul de dispersie	apă potabilă	apă distilată
Nr. exp.	89	90
PROPRIETĂȚI		
aspect emulsie	lăptos	lăptos
timp de scurgere, $\Phi 4$, 20°C, sec	15.4	14.5
rezistență la centrifugare (% separat)	1.46	0.91
stabilitate la ioni Ca (ml sol CaCl_2 10%/g)	0.24	0.29
randament în copolimer separat (%)	0	0
d_N (diametrul mediu numeric al partic.) nm	106	59
d_w (diametrul mediu gravimetric al partic.) nm	106	62
d_w/d_N (polidispersia)	1.004	1.051
numărul particule / ml latex $\times 10^{-14}$	6.0	35
suprafața particulelor (m^2/ml latex)	21.3	38.3

Din datele experimentale obținute la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil (sistemul Z) rezultă că:

- vâscozitatea emulsiilor este mai mare la utilizarea apei potabile.
- stabilitatea emulsiilor la centrifugare este mai bună la utilizarea apei distilate. Acest fenomen a fost observat și pentru alte sisteme [321]. Forța de repulsie dintre particule, datorată interacțiunilor coulombiene scade la adăugarea de electroliți, a căror concentrație este mai mare în apa potabilă, și nu mai poate preveni aglomerarea particulelor.
- stabilitatea la ioni de calciu este slabă pentru ambele sisteme, fiind puțin mai bună la utilizarea apei distilate.
- diametrul particulelor este mult mai mic la utilizarea apei distilate iar numărul și suprafața particulelor mai mare. Prezența sărurilor în mediul de dispersie are ca efect reducerea numărului de miceli din soluția emulgatorului, [319, 320].

-distributia mărimii particulelor este mai îngustă la utilizarea apei potabile(fig. 8.2.7.1.). Acest fenomen trebuie subliniat, deoarece copolimerii emulsionati utilizati în domeniul peliculogenelor au proprietăți mai bune pentru acest domeniu dacă distributia mărimii particulelor este mai îngustă.

FIG.8.2.7.1.Distr.mărimii particulelor



Tab. 8.2.7.2. Proprietăți ale emulsiilor de copolimeri ternari acrilat de butil-stiren-acid acrilic în functie de mediul de dispersie (sistemele W si Q, cf. tab. 7.2.7.1.)

SISTEMUL	W	W	Q	Q
mediul de dispersie : apă	potabilă	distilată	potabilă	distilată
Nr. exp.	91	92	93	94
PROPRIETĂȚI				
aspect emulsie	lăptos	lăptos	lăptos	lăptos
timp de scurgere, Φ4, 20°C,sec	18.7	17.6	25	24.4
rezistentă la centrifugare (% separat)	26.0	55.9	0.92	3.38
stabilitate la ioni Ca(ml sol CaCl ₂ 10%/g)	0.72	0.94	0.6	0.7
randament în copolimer separat (%)	16.7	38.4	0	0
d _N (diametrul mediu numeric al partic.)nm			82	76
d _w (diametrul mediu gravimetric al partic.)nm			85	77
d _w /d _N (polidispersia)			1.034	1.021
numărul particule / ml latex x 10 ⁻¹⁴			16.7	20.9
suprafata particulelor (m ² /ml latex)			35.23	38.0

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic (sistemele W și Q), prin utilizarea ca mediu de dispersie a apei potabile și a apei distilate se constată că:

-vâscozitatea emulsiilor este mai mare la utilizarea apei potabile.

-stabilitatea emulsiilor la centrifugare este mai bună la utilizarea apei potabile. Acest fenomen nu este neobișnuit, deoarece, cu creșterea concentrației electrolitilor se modifică suprafața

moleculară efectivă a emulgatorului adsorbit, crescând adsorbția emulgatorului la suprafața particulelor de polimer. Este adevărat că prin creșterea concentrației electrolitilor are loc și scăderea forței de repulsie datorată interacțiunilor coulombiene, însă scăderea acesteia este atenuată de prezența în copolimer a acidului acrilic.

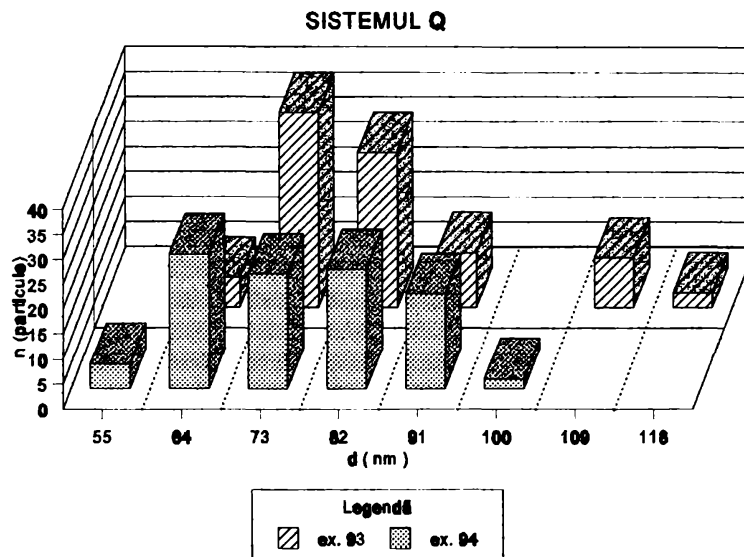
-stabilitatea la ioni de calciu este slabă pentru ambele sisteme fiind doar puțin mai bună la

utilizarea apei distilate care nu conține de loc ioni de calciu.

-la sistemul Q, diametrul particulelor este mai mic la utilizarea apei distilate iar numărul și suprafața particulelor mai mare. Cum am subliniat și mai sus, prezența sărurilor în mediul de dispersie are ca efect reducerea numărului de miceli din soluția emulgatorului [319, 320].

-distribuția mărimii particulelor (fig. 8.2.7.2.) este largă în ambele cazuri, fiind puțin mai îngustă la utilizarea apei potabile. La utilizarea apei distilate se obține o distribuție bimodală. Acest fenomen se datorează modului de lucru ales pentru sistemul Q și anume dozarea monomerilor sub formă de preemulsie, când formarea particulelor poate avea loc nu numai în etapa inițială ci pe tot parcursul dozării preemulsiei.

FIG.8.2.7.2.Distr.mărimii particulelor



8.3. Concluzii

În urma caracterizării emulsiilor de copolimeri obținuți în procesul de copolimerizare în emulsie se pot trage următoarele concluzii.

1) Vâscozitatea emulsiilor (după neutralizarea finală cu amoniac la $\text{pH}=7.5$) crește odată cu creșterea: cantității de acid acrilic din copolimer, concentrației monomerului, temperaturii de reacție, procentului de monomer introdus inițial în reactor, concentrației initiatorului și concentrației agentului de transfer de lanț. Tipul emulgatorilor anionici și neionici cu care se lucrează influențează de asemenea vâscozitatea. Creșterea concentrației emulgatorilor are în general un efect de creștere a vâscozității ca și utilizarea ca mediu de dispersie a apei potabile.

2) Rezistența la centrifugare a emulsiilor scade cu creșterea ponderii monomerului care are efect de plastifiere (acrilat de butil), din cauza scăderii temperaturii de vitrifiere și a creșterii tendinței de floculare a particulelor. Prezența acidului acrilic la concentrații de 1-2%, îmbunătățește stabilitatea emulsiilor, dar la concentrații mai mari are ca efect creșterea tendinței de coagulare. Cu creșterea raportului monomer/ mediu de dispersie scade rezistența la centrifugare, datorită creșterii ariei ocupate de o moleculă de emulgator, iar prin creșterea procentului de monomer introdus inițial în reactor crește rezistența la centrifugare. Rezistența la centrifugare crește de asemenea prin scăderea concentrației initiatorului (la concentrații ridicate se produce chiar coagularea emulsiei), prin creșterea concentrației emulgatorilor și prin scăderea temperaturii de lucru (datorită scăderii suprafeței particulelor). Influența mediului de dispersie asupra rezistenței la centrifugare este diferită atunci când se utilizează sau nu acid acrilic în copolimer. Când nu se utilizează acid acrilic, rezistența la centrifugare mai bună o au emulsiile obținute în apă distilată, iar când se utilizează acid acrilic, cele obținute în apă potabilă. Creșterea concentrației electrolitilor are ca efect, pe de o parte, modificarea suprafeței moleculare efective a emulgatorului adsorbit, crescând adsorbția emulgatorului la suprafața particulelor de polimer, iar pe de altă parte duce la scăderea forței de repulsie datorată interacțiunilor coulombiene, care nu mai poate preveni aglomerarea particulelor. Scăderea acestor forțe de repulsie este atenuată de prezența în copolimer a acidului acrilic.

3) Rezistența emulsiilor la ioni de calciu este influențată în special de tipul și concentrația emulgatorilor. Creșterea concentrației emulgatorilor are ca efect mărirea rezistenței, dar o rezistență deosebită prezintă doar emulsiile în care concentrația emulgatorului neionic este mai mare de 1%.

4) Numărul, suprafața, dimensiunea particulelor ca și distribuția mărimii lor, sunt proprietăți ale emulsiilor copolimerice care reliefează aplicabilitatea teoriilor copolimerizării în emulsie

Creșterea concentrației emulgatorilor, la sistemele studiate, are ca efect scăderea dimensiunii și creșterea numărului și suprafeței particulelor, conform teoriei clasice Smith-Ewart. În sisteme la care se lucrează cu amestecuri de emulgatori anionici și neionici, prin creșterea proporției de emulgator neionic crește dimensiunea particulelor și scade numărul și suprafața lor, deoarece o parte din acest emulgator se solubilizează în monomeri. De asemenea se lărgeste distribuția mărimii particulelor. Prin utilizarea emulgatorilor neionici, procesul se abate de la teoria clasică Smith-Ewart. Acest efect este accentuat de creșterea concentrației acidului acrilic din sistem și de utilizarea procedurii de lucru semicontinuu cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie. Formarea particulelor la aceste sisteme are loc nu numai în etapa inițială ci în tot timpul sintezei

Cresterea concentratiei agentului de transfer de lant are ca efect cresterea dimensiunii particulelor si scăderea numărului de particule deoarece este împiedicat transferul de lant la monomeri si desorbția radicalilor din particule.

Cresterea concentratiei initiatorului până la valori care nu provoacă coagularea emulsiei duce la scăderea dimensiunii particulelor, la cresterea numărului de particule si la îngustarea distributiei mărimii particulelor, datorită scurtării perioadei de nucleere si a intervalului de timp între intrarea radicalilor în particulele de polimer-monomer.

Tipul si concentratia monomerilor are o influență mare asupra dimensiunii si a numărului de particule. Cresterea concentratiei acrilatului de butil (monomer cu efect plastifiant), are ca efect o crestere a dimensiunii particulelor si o scădere a numărului lor. Copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic se abate de la teoria clasică Smith-Ewart, la fel ca si copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul, prezentată în literatură, numărul de particule modificându-se în etapa de crestere a particulelor.

Cresterea concentratiei acidului acrilic din sistemul de copolimerizare a acrilatului de butil cu metacrilatul de metil si cu acidul acrilic, duce la scăderea diametrului particulelor până la un minim si apoi la cresterea lui. De asemenea se lărgeste distributia mărimii particulelor. Acidul acrilic, la concentratii scăzute, stabilizează emulsiile împotriva floculării, dar el favorizează si aparitia unor noi particule în faza apoasă în timpul polimerizării.

Cresterea concentratiei monomerilor nu are efect asupra dimensiunii particulelor, dar, duce la cresterea numărului de particule si a suprafetei acestora.

Timpul de dozare al monomerilor nu afectează numărul si dimensiunea particulelor. În schimb, cresterea procentului de monomeri introdusi initial în reactor, când se lucrează într-un procedeu semicontinuu cu preemulsie, are ca efect cresterea numărului de particule, deoarece creste procentul de emulgator dozat initial.

Cresterea temperaturii de lucru are ca efect scăderea dimensiunii particulelor si cresterea numărului lor, deoarece se măreste viteza de descompunere a initiatorului, ceea ce favorizează aparitia mai multor particule polimer-monomer la începutul polimerizării.

Utilizarea apei potabile ca mediu de polimerizare, comparativ cu apa distilată, are ca efect o crestere a dimensiunii particulelor si o reducere a numărului lor, datorită prezentei sărurilor, care reduc numărul de miceli din solutia emulgatorului.

5) Metoda titrării conductometrice este utilă la stabilirea repartizării acidului acrilic la suprafata particulelor de polimer. Prin această metodă s-a stabilit că la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil si cu acidul acrilic, prin cresterea proportiei de acid acrilic are loc cresterea cantității de grupări acide pe unitatea de suprafată a particulelor si cresterea cantității de acid acrilic din total ce se găseste la suprafata particulelor. Aceasta se datorează solubilității bune a acidului acrilic în monomerii acrilici si faptului că acidul acrilic este mai puțin reactiv la copolimerizarea cu acrilatul de butil si cu metacrilatul de metil.

La copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul si cu acidul acrilic, prin cresterea proportiei de acid acrilic are loc cresterea cantității de grupări acide pe unitatea de suprafată a particulelor si scăderea cantității de acid acrilic din total ce se găseste la suprafata particulelor, deoarece acidul acrilic are o solubilitate limitată în stiren si el prezintă o tendință de copolimerizare alternantă cu stirenul.

9. CARACTERIZAREA COPOLIMERILOR

9.1. Consideratii generale

Caracterizarea copolimerilor acrilici obtinuti prin polimerizare în emulsie s-a efectuat prin determinarea spectrelor IR si RMN, a masei molare vâscozimetrice (respectiv cifrei de vâscozitate limită) si a densității. De asemenea, având în vedere că scopul pentru care au fost obtinuti copolimerii este industria peliculogenelor, s-au determinat proprietățile mecanice specifice acestui domeniu, respectiv elasticitatea Erichsen si duritatea Persoz, pe peliculele corespunzătoare.

9.2. Rezultate experimentale

9.2.1. Caracteristicile copolimerilor si ale peliculelor în functie de raportul între monomeri

Proprietățile copolimerilor studiatii în acest capitol sunt redade în tabelul 9.2.1.1.

Copolimerii prezentati în tabelul 9.2.1.1. (sistemele A-E) sunt obtinuti prin modificarea proportiei monomerilor. Caracterizarea acestor copolimeri prin spectroscopie IR indică prezenta benzilor specifice pentru fiecare sistem (aceste benzi sunt prezentate la capitolul 12.11 ce descrie metodele de analiză utilizate).

Copolimerii obtinuti în sistemele A-E prezintă pelicule omogene si transparente. Acesta este un argument în favoarea omogenității compozitiei, deoarece amestecurile de homopolimeri nu sunt compatibile.

La copolimerii obtinuti în sistemul A, odată cu cresterea proportiei de acrilat de butil din copolimer, se constată că:

- densitatea copolimerilor scade. Evolutia este normală deoarece densitatea este o măsură a compozitiei, ea fiind cu atât mai apropiată de densitatea unui homopolimer cu cât copolimerul este mai bogat în acel monomer.
- elasticitatea Erichsen a copolimerilor creste iar duritatea Persoz scade datorită efectului plastifiant adus de acrilatul de butil, fapt confirmat si de [3, 7].
- cifra de vâscozitate limită a copolimerilor prezintă o tendință de crestere. Astfel de rezultate au fost raportate si în literatură [173].

La copolimerii obtinuti în sistemul B, odată cu cresterea raportului între stiren si metacrilatul de metil, se constată că:

- densitatea copolimerilor scade, densitatea polistirenului fiind mai mică decât a poli(metacrilatului de metil).
- duritatea Persoz scade de la un raport între stiren si metacrilat de metil de 0/1 până la 1/1 apoi creste. Elasticitatea Erichsen evoluează invers față de duritate. Aceste rezultate sunt explicabile deoarece proprietățile mecanice ale copolimerilor sunt influentate într-o proportie destul de mare

de temperatura de tranziție sticloasă. Tg-ul unui copolimer nu se află pe dreapta ce uneste Tg-urile homopolimerilor [24]. Un copolimer stiren-metacrilat de metil are un minim al Tg-ului la aproximativ 65% stiren. Se pare că prezenta acrilatului de butil în copolimerul ternar nu modifică poziția acestui minim.

-cifra de vâscozitate limită a copolimerilor scade, datorită scăderii vitezei de copolimerizare. Rezultate similare s-au raportat și în literatură [95].

Tab.9.2.1.1. Proprietăți ale copolimerilor și peliculelor în funcție de raportul între monomeri (cf. tab. 7.2.1.1.)

Sistemul	nr. exp.	tip copolimer	raportul între monomeri	aspect peliculă	duritate Persoz (s)	elasticitate Erichsen (mm)	densitate (g/ml)	cifra de vâscozitate limită 100ml/g
A	1	AB-MM	4/6	O,T	115	5.3	1.137	1.5
	2		5/5	O,T	31	>8	1.119	1.6
	3		6/4	O,T	10	>8	1.102	4.2
	4		7/3	O,T	5	>8	1.085	3.4
B	5	AB-MM-S	4/6/0	O,T	115	5.5	1.137	2.5
	6		4/5/1	O,T	109	6.1	1.123	2.0
	7		4/4/2	O,T	97	7.4	1.112	
	8		4/3/3	O,T	86	7.8	1.103	
	9		4/0/6	O,T	108	4.9	1.066	0.3
C	10	AB-MM-AcA	60/40/0	O,T	7	>8	1.102	
	11		59/40/1	O,T	8	>8	1.102	
	12		59/39/2	O,T	9	>8	1.102	
	13		58/39/3	O,T	9	>8	1.102	
D	14	AB-S-AcA	43/57/0	O,T	84	6.5	1.077	3.3
	15		43/56/1	O,T	91	5.8	1.077	3.9
	16		42/56/2	O,T	94	5.6	1.077	4.0
	17		42/55/3	O,T	105	5.2	1.077	4.5
E	18	AB-S-AcA	36/62/2	O,T	143	2.3	1.034	2.7
	19		39/59/2	O,T	116	2.6	1.066	3.6
	20		42/56/2	O,T	98	6.4	1.076	
	21		45/53/2	O,T	70	8.3	1.091	3.9

AB-acrilat de butil, MM-metacrilat de metil, AcA-acid acrilic, S-stiren, O-omogenă, T-transparentă.

La copolimerii obtinuti în sistemul C, odată cu cresterea proportiei de acid acrilic, se constată că:

-densitatea copolimerilor nu este afectată, proportia acidului acrilic în amestecul de monomeri fiind redusă.

-duritatea Persoz creste foarte putin, acidul acrilic fiind un monomer ce conferă duritate [2, 7, 228]. Elasticitatea Erichsen este constantă.

-cifra de vâscozitate limită pentru acesti copolimeri nu s-a putut determina, datorită faptului că în acest sistem s-a lucrat fără agent de transfer de lant iar masa molară obtinută a fost foarte mare. Copolimerii nu s-au dizolvat în solventii încercati.

La copolimerii obtinuti în sistemul D, odată cu cresterea proportiei de acid acrilic, se constată că:

-densitatea copolimerilor nu este afectată, proportia acidului acrilic în amestecul de monomeri fiind redusă.

-duritatea Persoz creste iar elasticitatea Erichsen scade, acidul acrilic fiind un monomer ce conferă duritate [2, 7, 228].

-cifra de vâscozitate limită a copolimerilor creste.

La copolimerii obtinuti în sistemul E, odată cu cresterea raportului între acrilatul de butil si stiren, se constată că:

-densitatea copolimerilor creste, densitatea polistirenului fiind mai mică decât a poli(acrilatului de butil).

-duritatea Persoz scade iar elasticitatea Erichsen creste, din cauza efectului plastifiant al acrilatului de butil [3, 7].

-cifra de vâscozitate limită a copolimerilor creste, datorită scăderii vitezei de copolimerizare când creste proportia de stiren din amestecul de monomeri. Rezultate similare s-au raportat si în literatură [93].

Copolimerii stiren-acrilici prezintă benzi caracteristice în IR (1725cm^{-1} si 700cm^{-1}) care permit determinarea raportului molar între monomerii acrilici si stiren. Conform legii lui Lambert-Beer, coeficientul molar de extinctie (E) este proportional cu logaritmul transmisiei:

$$E = k \log(I_0/I) \quad (9.1.)$$

$$T = 100 (I/I_0) \quad (9.2.)$$

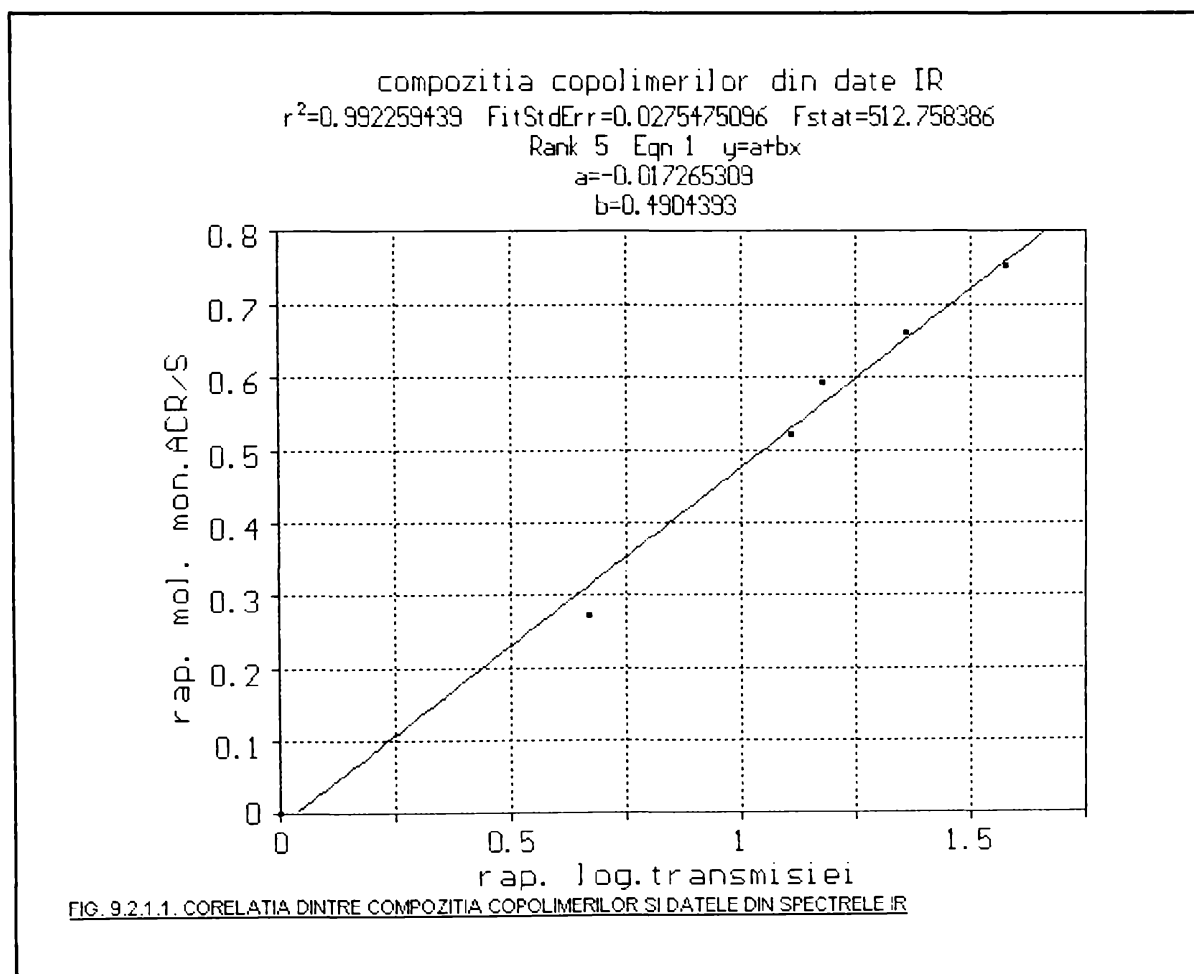
unde : k-constantă; I_0 - intensitatea radiatiei incidente; I - intensitatea radiatiei ce a străbătut proba; T- transmisia (în %).

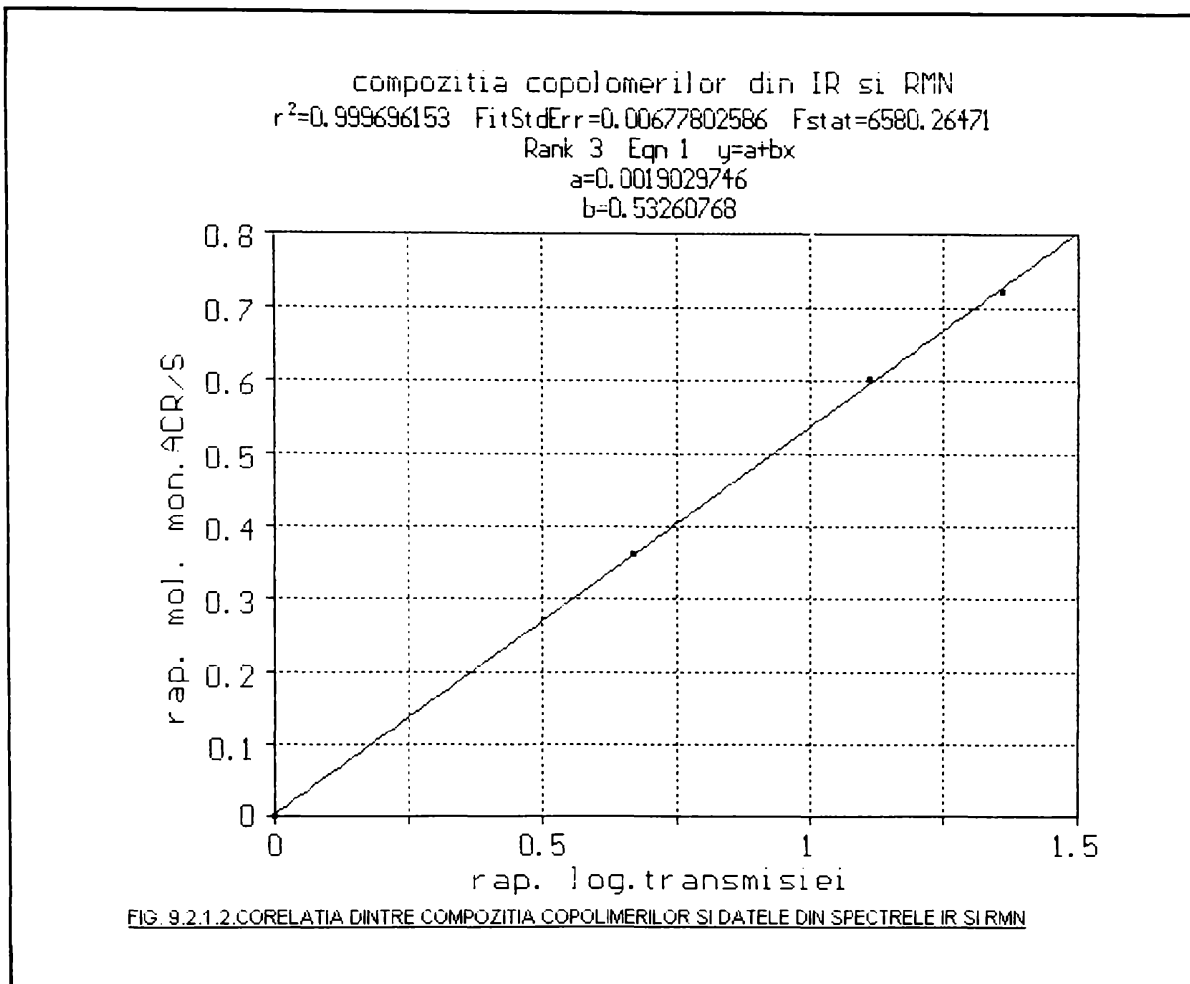
Pentru determinarea compozitiei copolimerilor din spectre IR s-a reprezentat grafic raportul molar între monomerii acrilici si stiren (determinat din spectre RMN, sau, cu o eroare ceva mai mare, considerându-se raportul existent în amestecul de monomeri) în functie de raportul logaritmilor (I_0/I) pentru benzile de la 1725cm^{-1} si 700cm^{-1} . Se obtine ecuatia unei drepte care poate fi utilizată apoi cu destulă aproximatie la determinarea compozitiei unui copolimer de acelasi tip.

În tabelul 9.2.1.2. si figurile 9.2.1.1. si 9.2.1.2. este redată corelatia dintre raportul molar între monomeri si raportul logaritmului transmisiei pentru benzile caracteristice în spectrul IR a copolimerilor obtinuti în sistemul E. În figurile 9.2.1.5-9.2.1.32 s-au redat câteva din spectrele IR si RMN caracteristice copolimerilor studiati.

Tab.9.2.1.2.Compozitia copolimerilor determinată din spectre IR si RMN (sistemul E).

%stiren (molar) în amestecul de monomeri	%stiren (molar) în copolimer determinat cu RMN	raport monomeri acrilici / stiren în amestecul de monomeri	raport monomeri acrilici / stiren în copolimer determinat cu RMN	$\log(100/T)_{1725} / \log(100/T)_{700}$
57		0.75		1.58
60	58.1	0.66	0.72	1.36
63		0.59		1.18
66	62.6	0.52	0.60	1.11
79	73.8	0.27	0.36	0.67
100	100	0	0	0





Programul de calcul cu care s-au realizat figurile 9.2.1.1. si 9.2.1.2. redă si ecuatii dreptelor care reprezintă evolutia raportului molar între monomerii acrilici si stiren si raportul logaritmilor transmisiilor. De asemenea este redată si eroarea medie pătratică.

Relatiile obtinute din figurile 9.2.1.1. si 9.2.1.2. au fost aplicate la determinarea compozitiei unor copolimeri stiren - acrilici din aceiasi clasă. Eroarea determinărilor a fost de maximum 3%.

Examinând datele din tabelul 9.2.1.2. (obtinute prin spectroscopie RMN) se constată că, copolimerii obtinuti în urma polimerizării în emulsie contin o proportie mai mică de stiren decât amestecul initial de monomeri. Proportia este cu atât mai mică cu cât amestecul de monomeri este mai bogat în stiren. Rezultatele obtinute sunt normale deoarece stirenul prezintă o tendință de copolimerizare alternantă cu acrilatul de butil ($r_1=0.75$ si $r_2=0.20$). Când cantitatea de acrilat de butil din amestecul initial de monomeri este scăzută, acesta se consumă mai repede din sistem. Amestecul de monomeri se îmbogătește în stiren, viteza de copolimerizare scade iar randamentul scade si el.

Pentru a verifica observatiile făcute mai sus s-a luat în considerare si cazul în care proportia de stiren este sub 50%. Rezultatele obtinute sunt redete în tabelul 9.2.1.3.

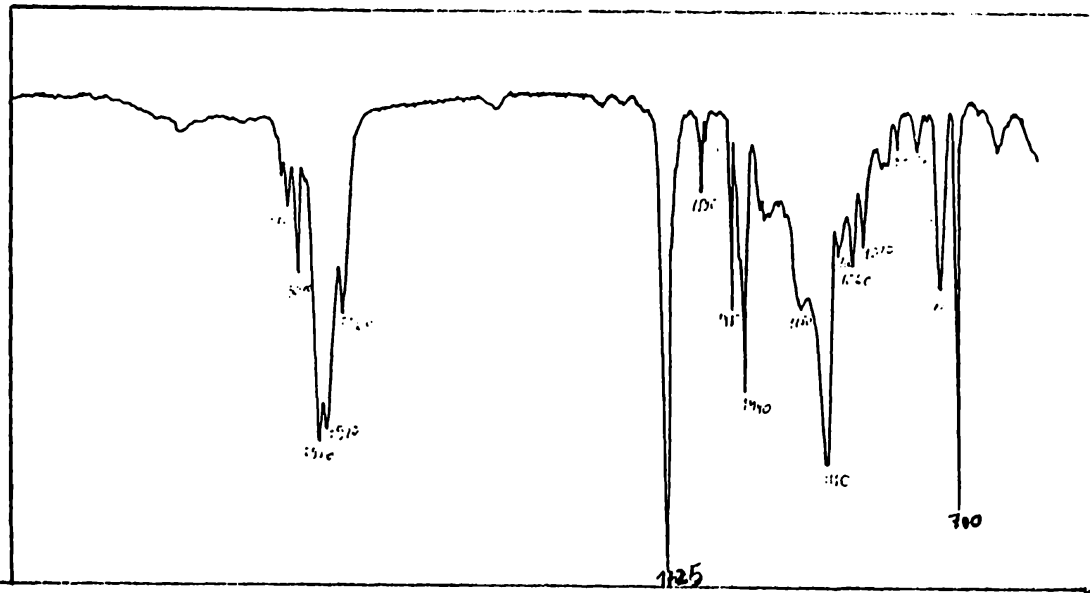


Fig. 9.2.1.5. Spectrul IR pentru copolimerul cu 57% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

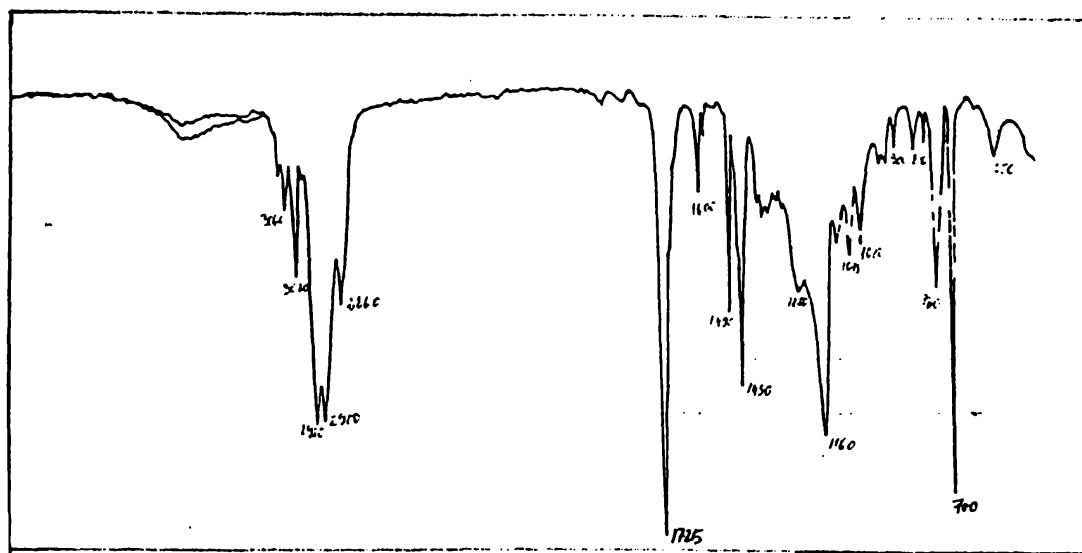


Fig. 9.2.1.6. Spectrul IR pentru copolimerul cu 60% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

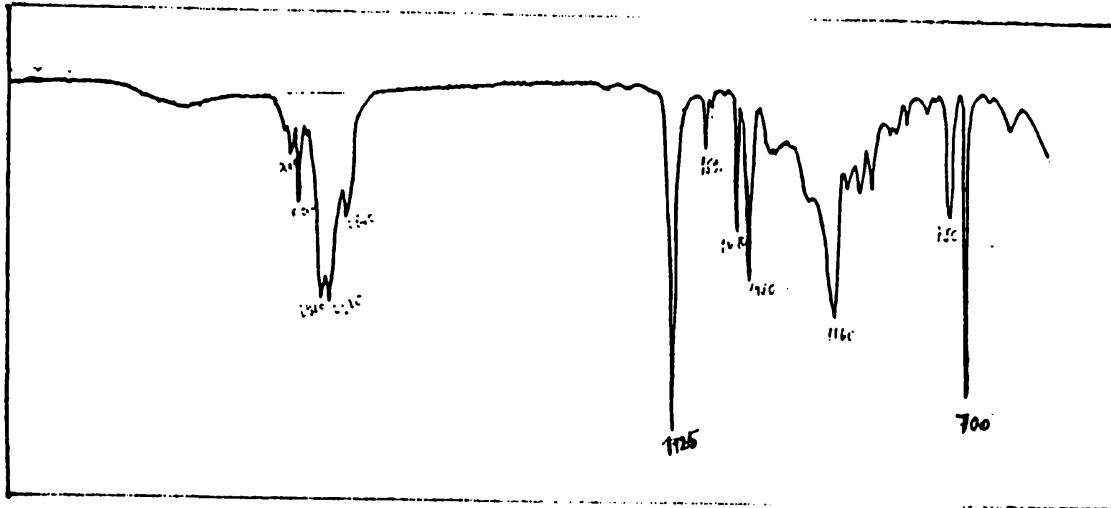


Fig. 9.2.1.7. Spectrul IR pentru copolimerul cu 63% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

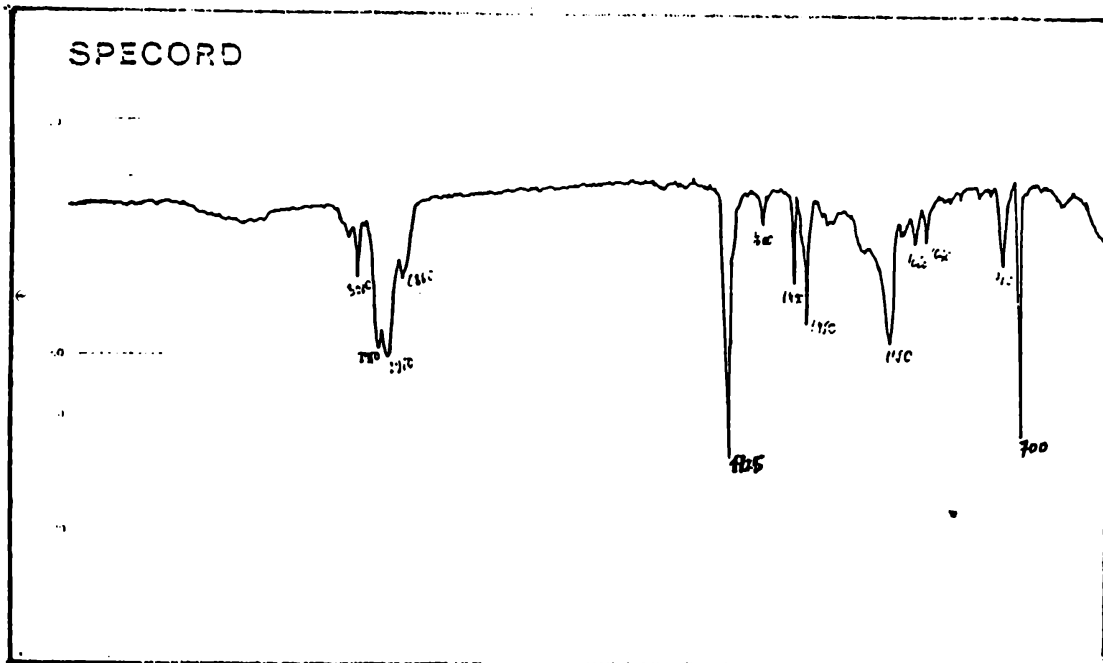


Fig. 9.2.1.8. Spectrul IR pentru copolimerul cu 66% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

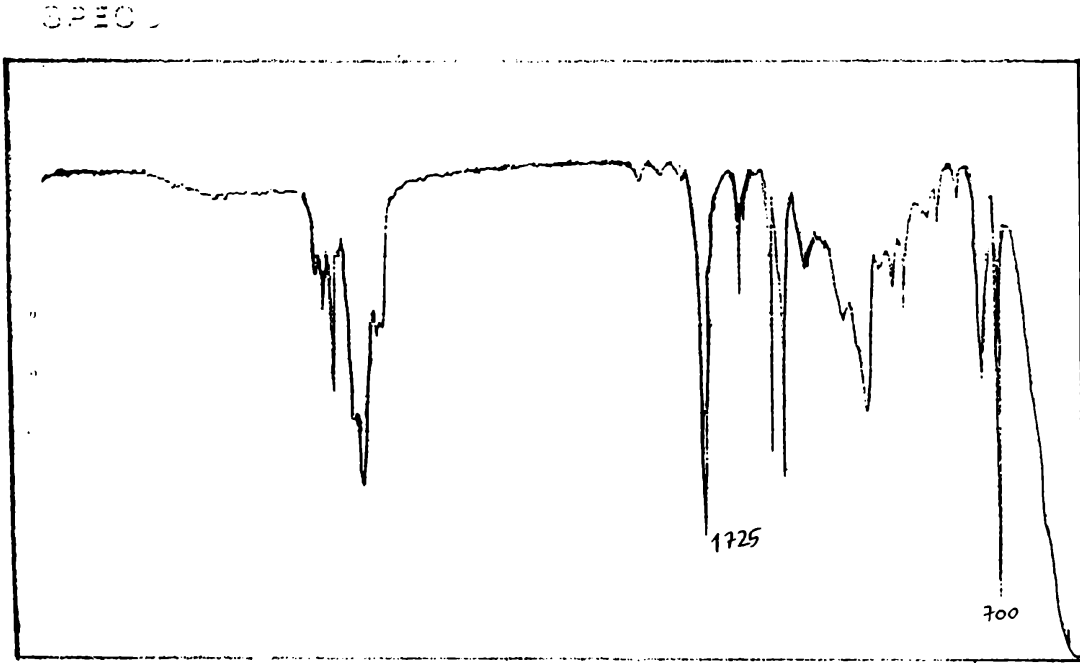


Fig. 9.2.1.9. Spectrul IR pentru copolimerul cu 79% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

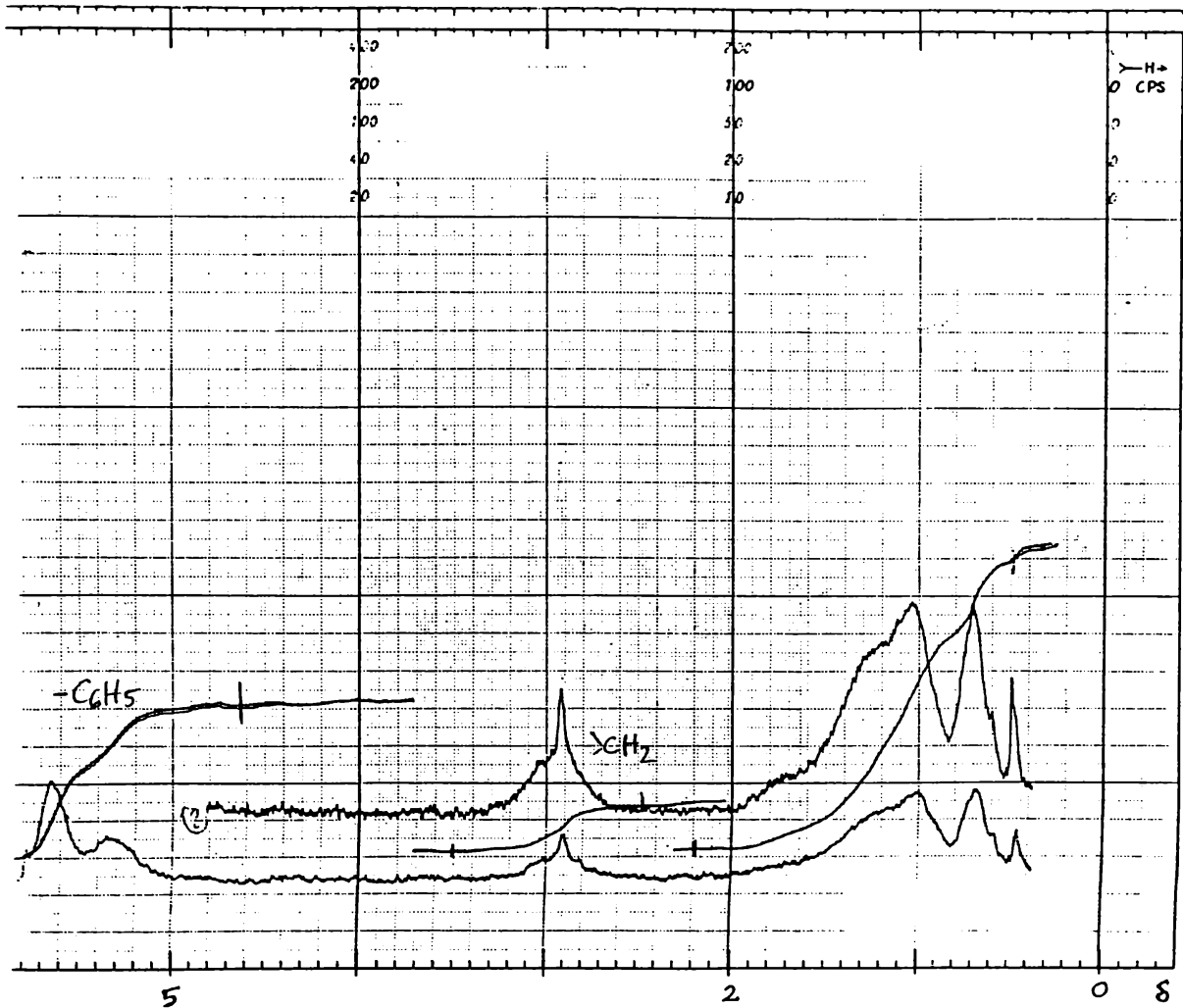


Fig. 9.2.1.10. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 60% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

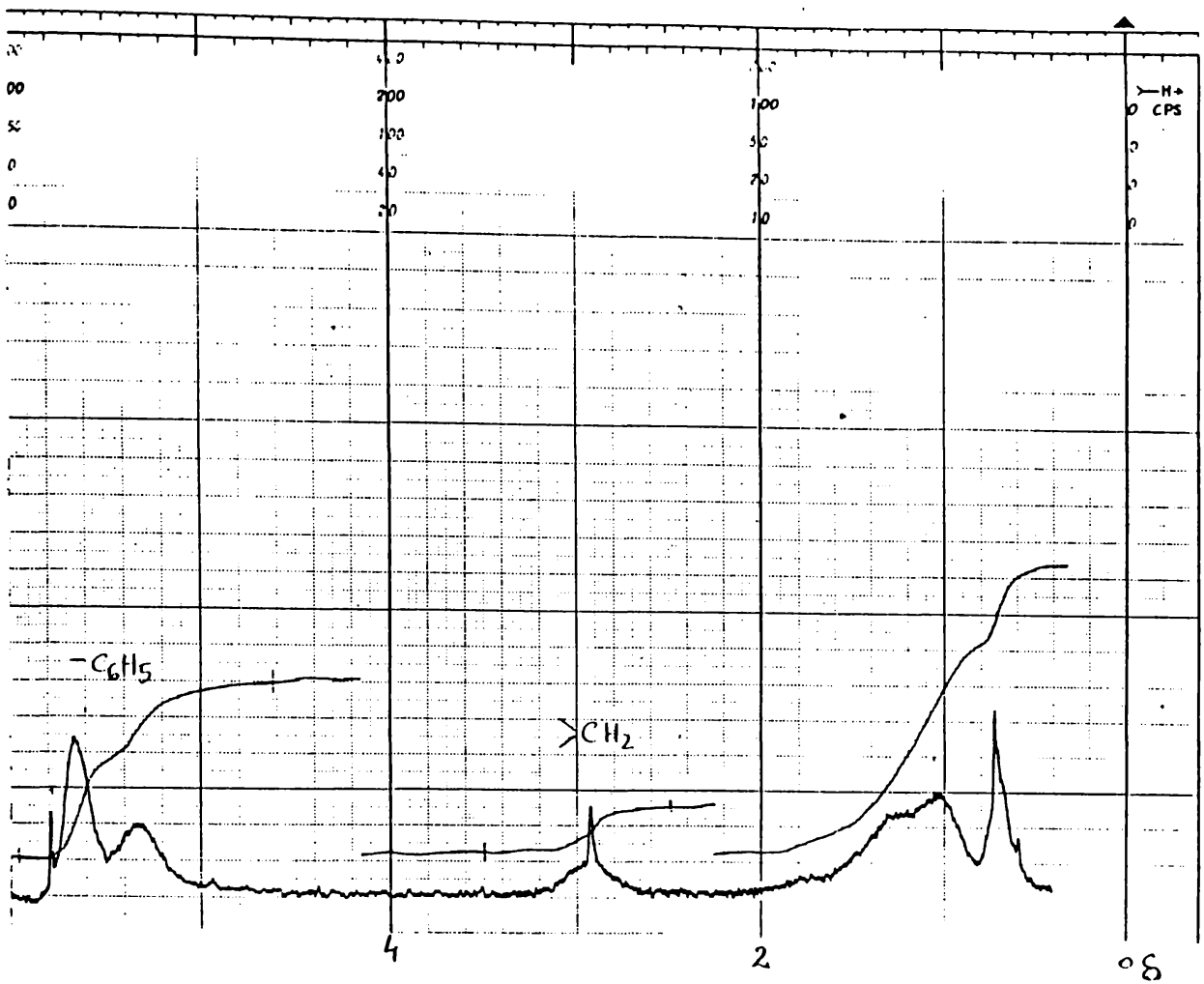


Fig. 9.2.1.11. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 66% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

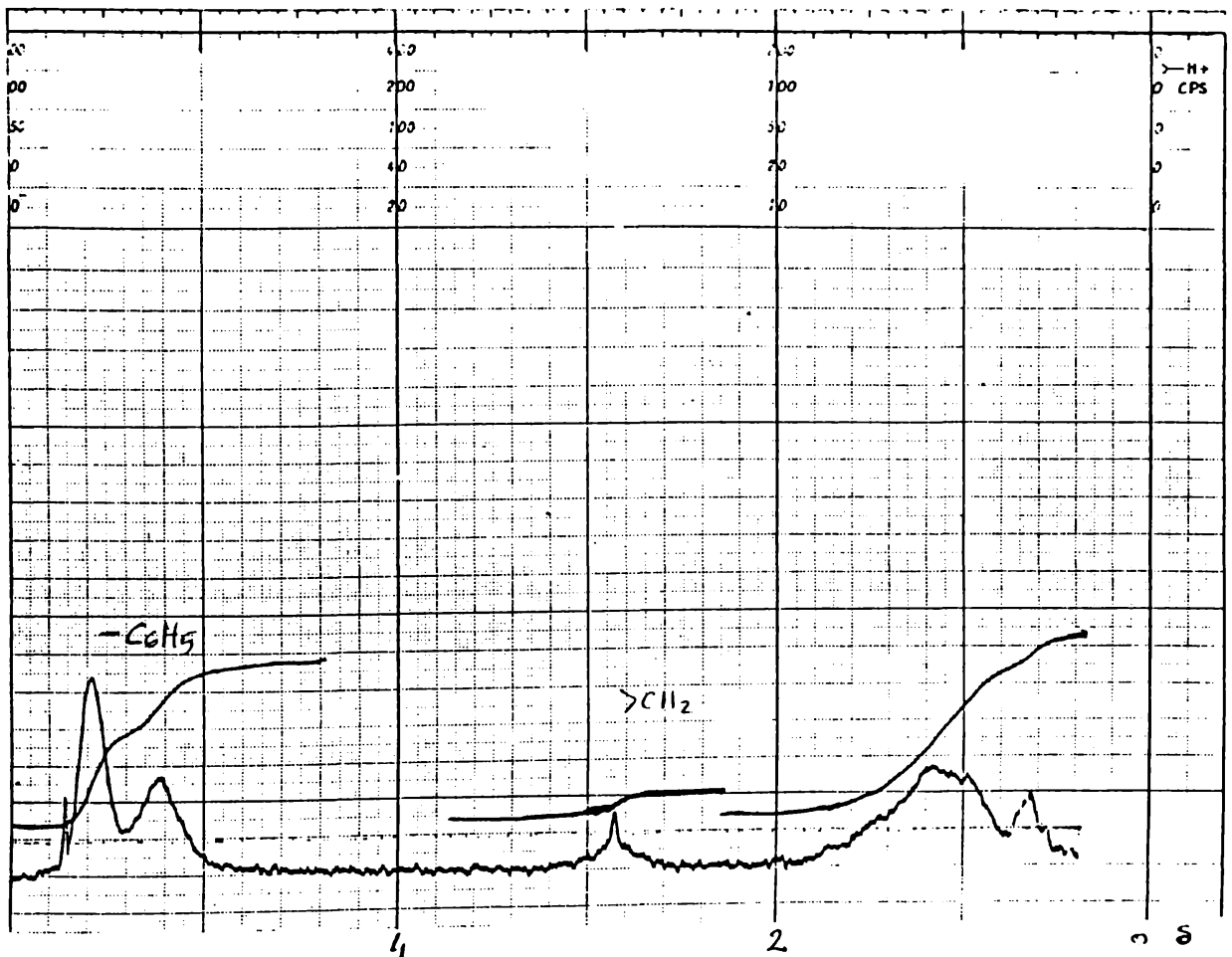


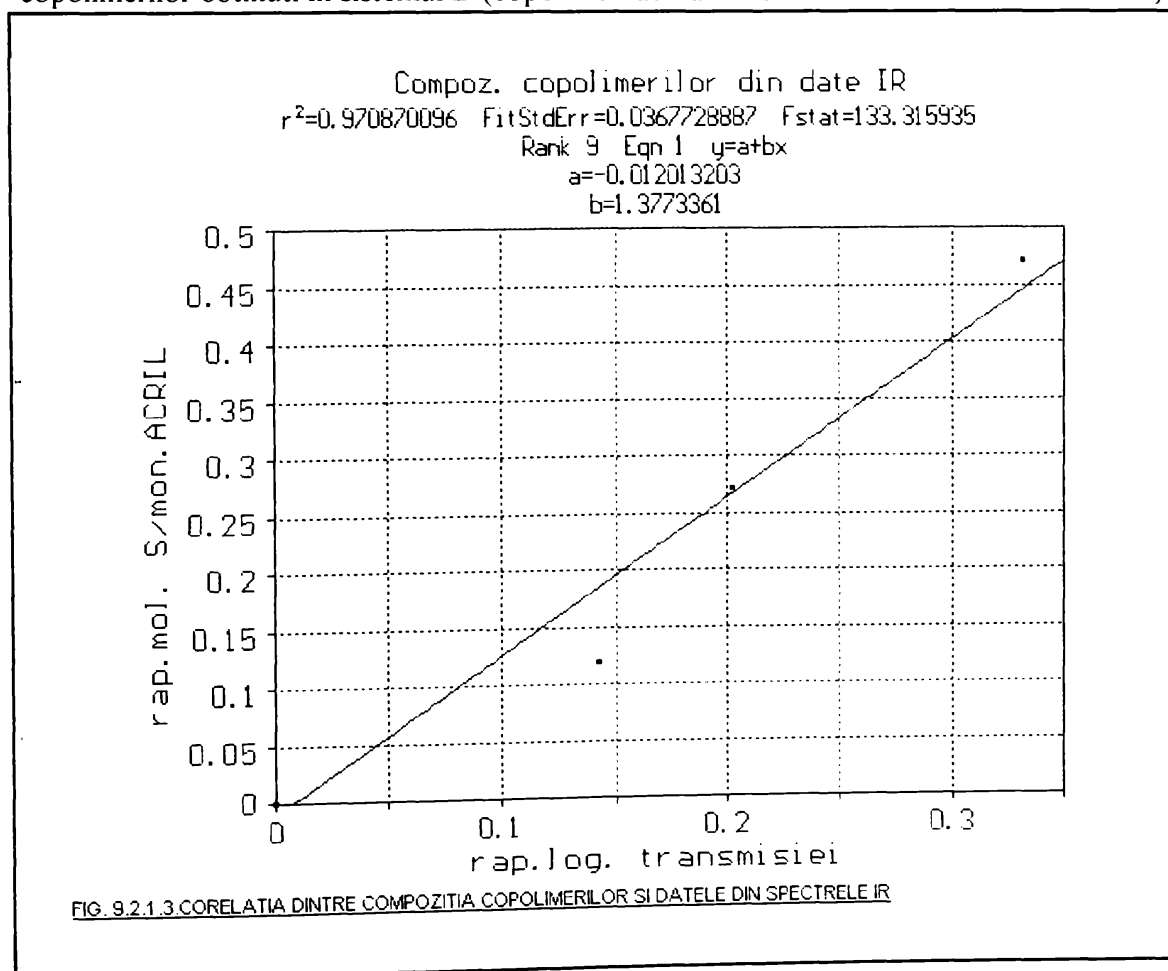
Fig. 9.2.1.12. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 79% stiren (din Tab. 9.2.1.2.)

Tab.9.2.1.3.Compozitia copolimerilor determinată din spectre RMN la care proportia de stiren din amestecul de monomeri este sub 50%.

%stiren (molar) în amestecul de monomeri	%stiren (molar) în copolimer determinat cu RMN	raport monomeri acrilici / stiren în amestecul de monomeri	raport monomeri acrilici / stiren în copolimer determinat cu RMN	$\log(100/T)_{1725} / \log(100/T)_{700}$
41.1	41.2	1.43	1.427	2.58
32.7	33.5	2.05	1.99	3.25
23.8	24.0	3.20	3.17	4.43

Din datele prezentate în tabelul 9.2.1.3. se constată că dacă proportia de stiren din amestecul de monomeri este sub 50%, proportia de stiren din copolimer va fi mai ridicată decât cea din amestecul de monomeri din cauza tendinței sale de copolimerizare alternantă cu acrilatul de butil.

În tabelul 9.2.1.4. și figura 9.2.1.3. este redată corelția dintre raportul molar între monomeri și raportul logaritmului transmisiei pentru benzile caracteristice din spectrul IR a copolimerilor obținuți în sistemul B (copolimeri acrilat de butil- stiren- metacrilat de metil).



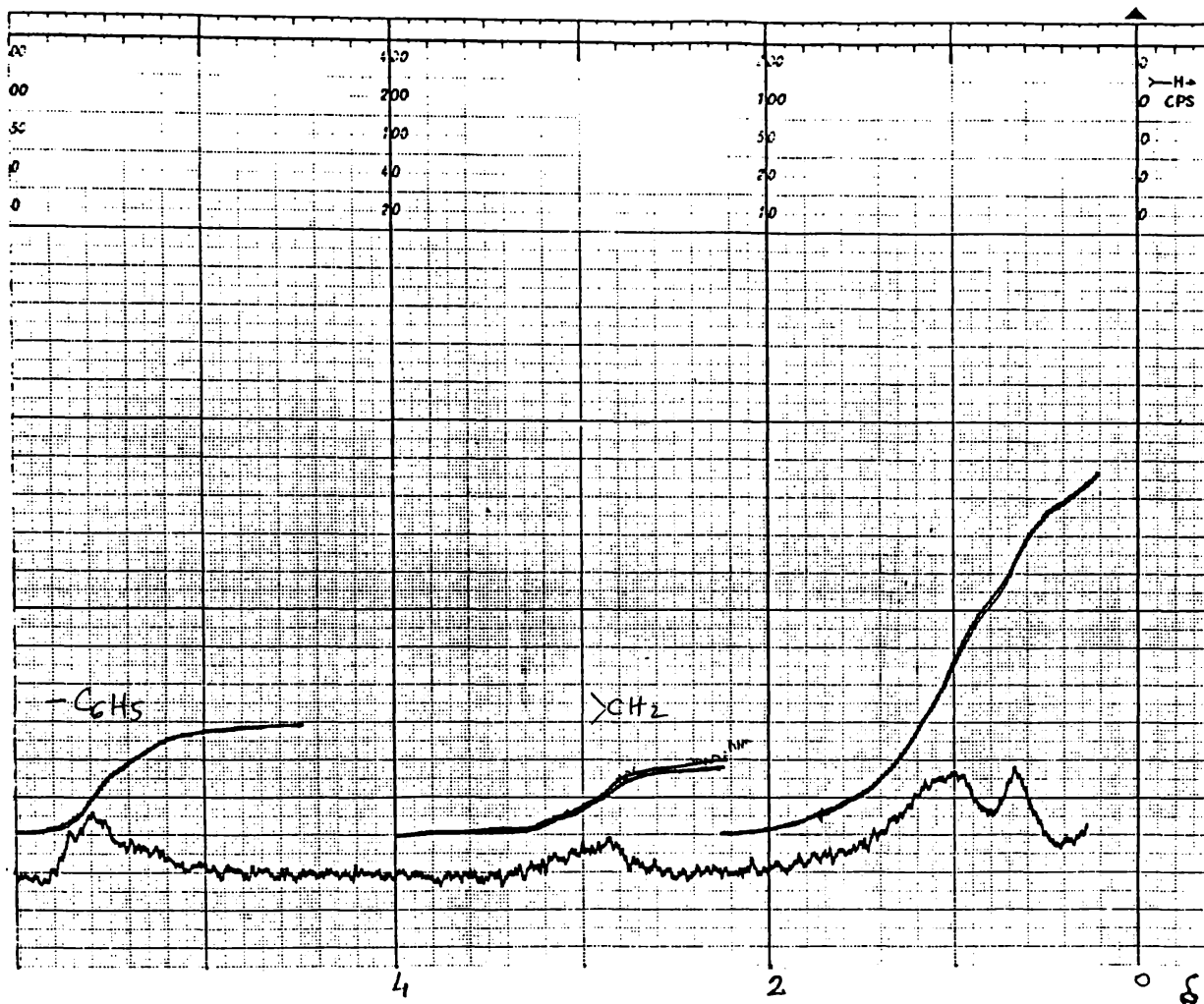


Fig. 9.2.1.13. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 41,1% stiren (din Tab. 9.2.1.3.)

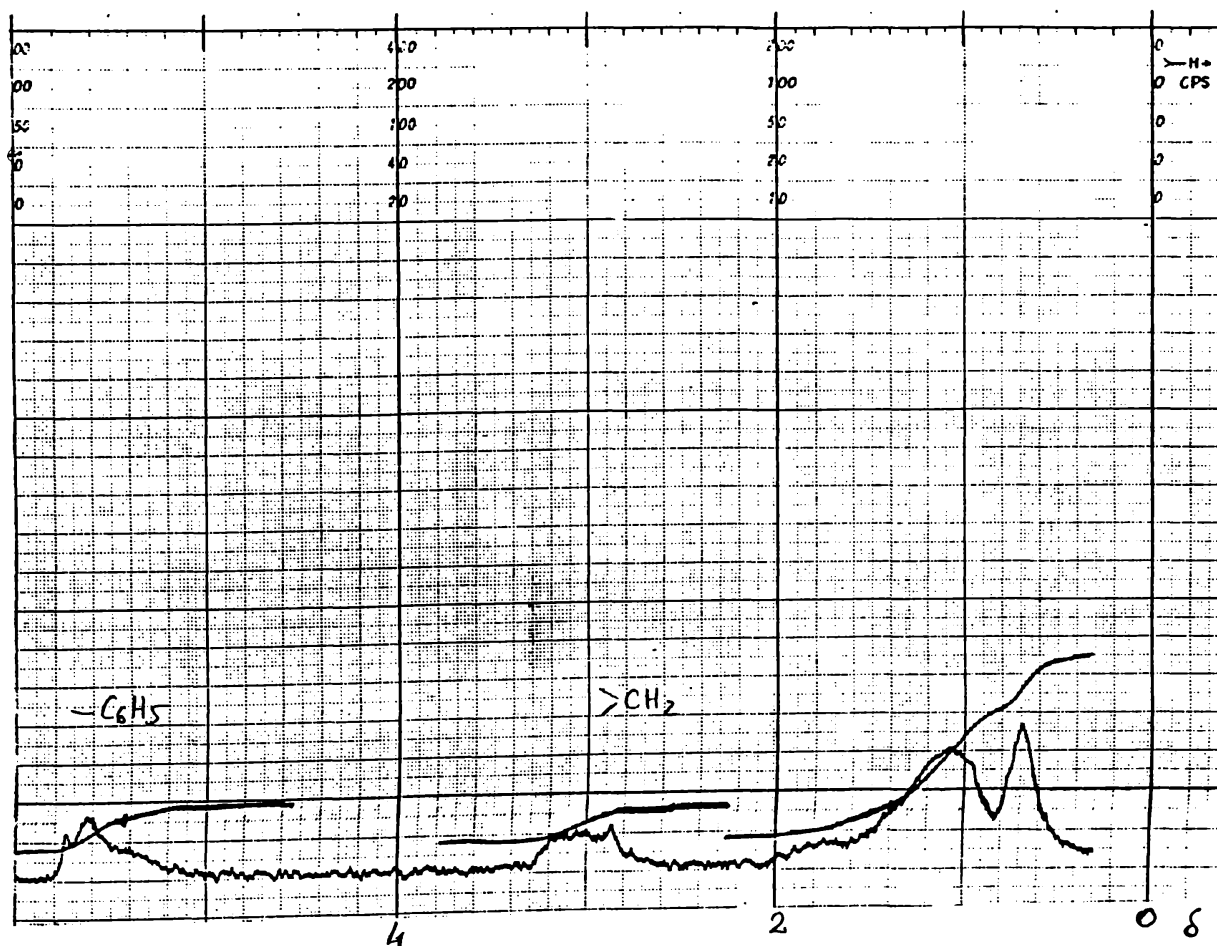


Fig. 9.2.1.14. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 32,7% stiren (din Tab. 9.2.1.3.)

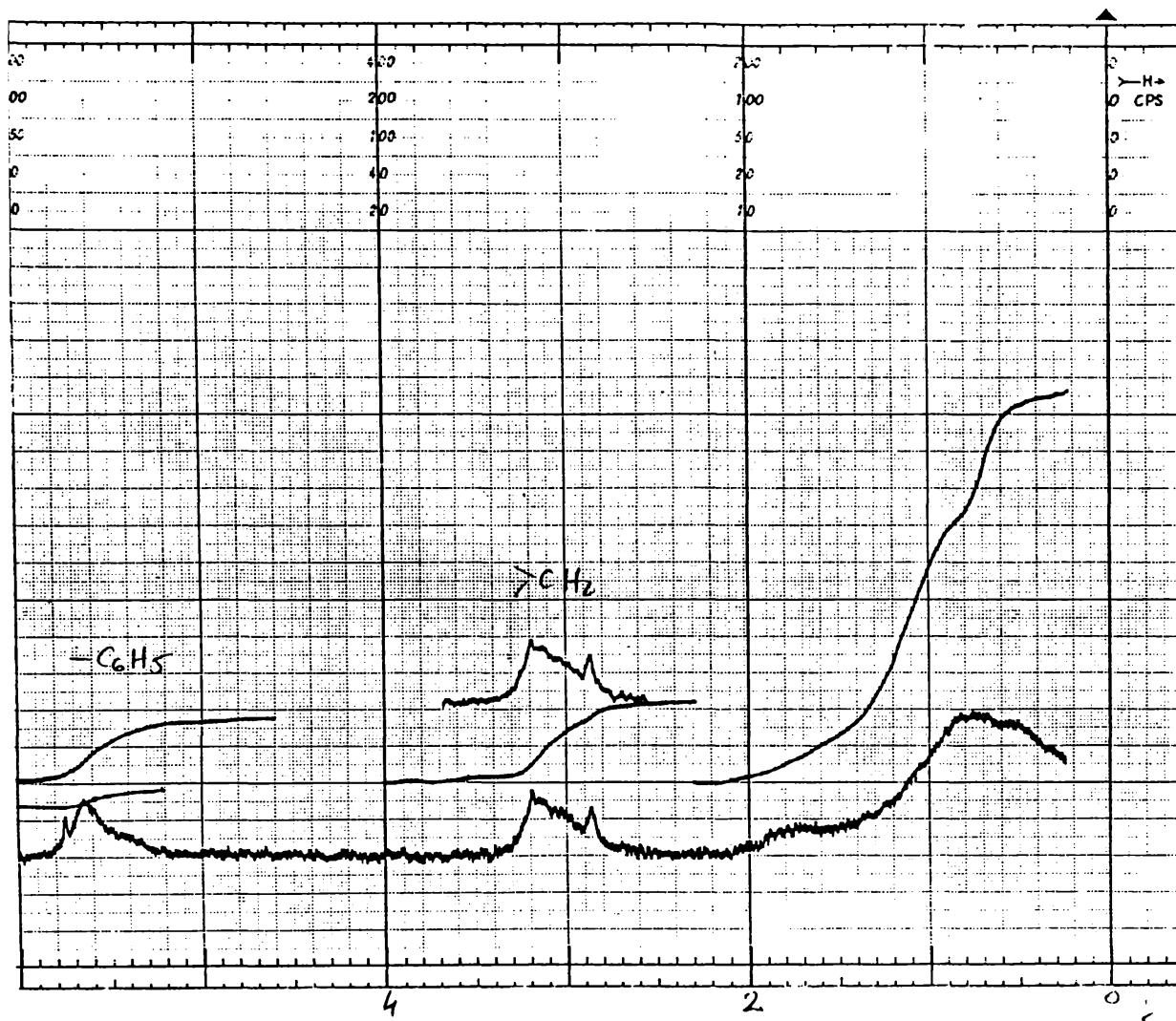


Fig. 9.2.1.15. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 23,8% stiren (din Tab. 9.2.1.3.)

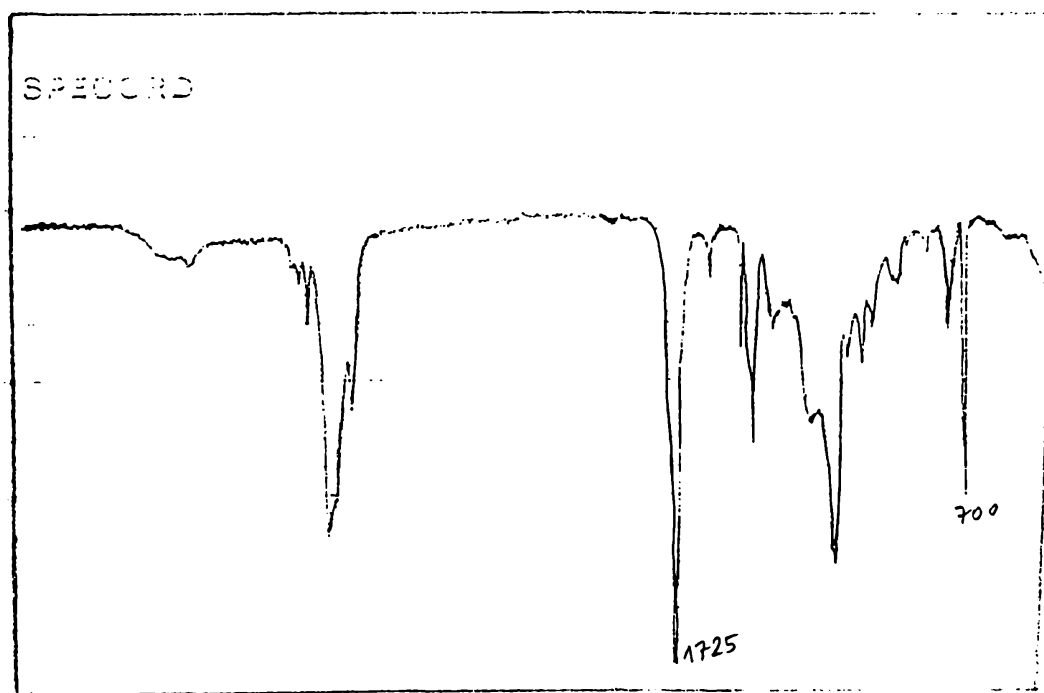


Fig. 9.2.1.16. Spectrul IR pentru copolimerul cu 41,1% stiren (din Tab. 9.2.1.3.)

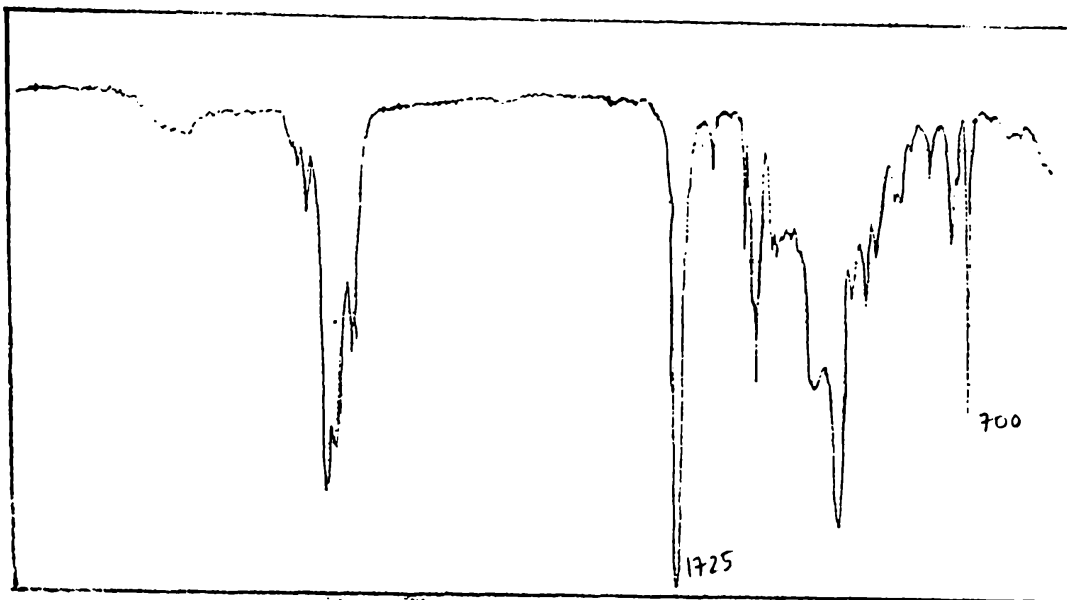


Fig. 9.2.1.17. Spectrul IR pentru copolimerul cu 32,7% stiren (din Tab. 9.2.1.3.)

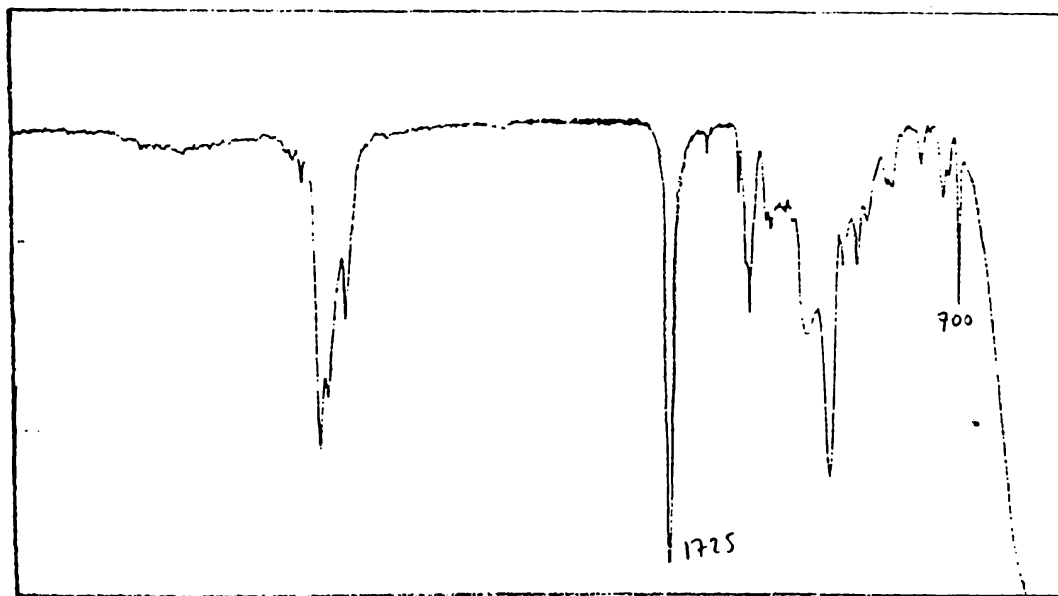


Fig. 9.2.1.18. Spectrul IR pentru copolimerul cu 23,8% stiren (din Tab. 9.2.1.3.)

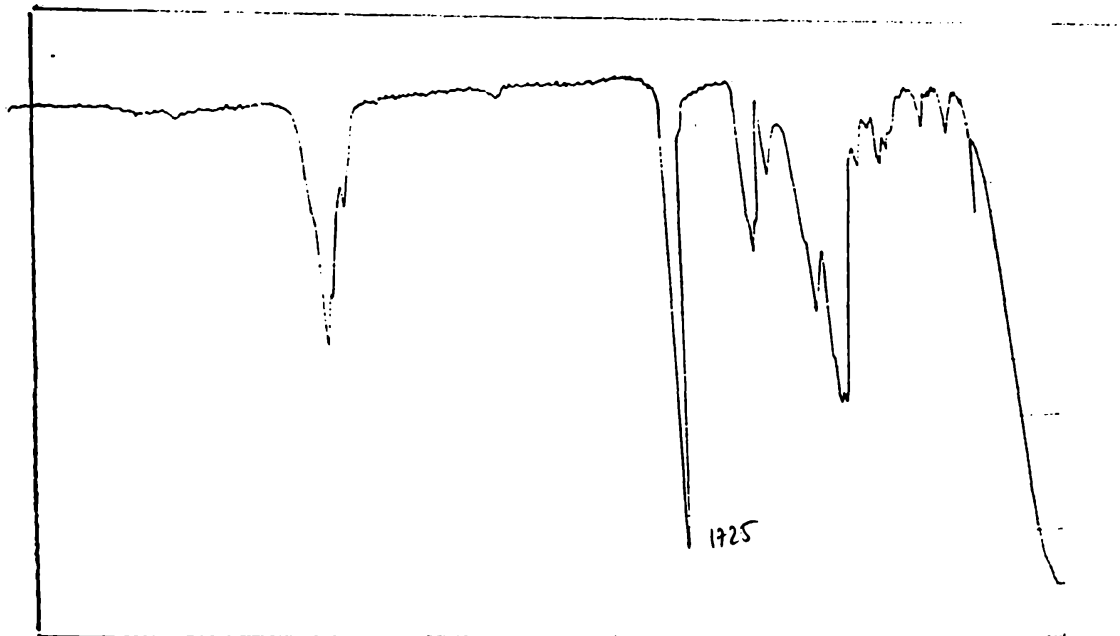


Fig. 9.2.1.19. Spectrul IR pentru copolimerul cu 0% stiren (din Tab. 9.2.1.4.)

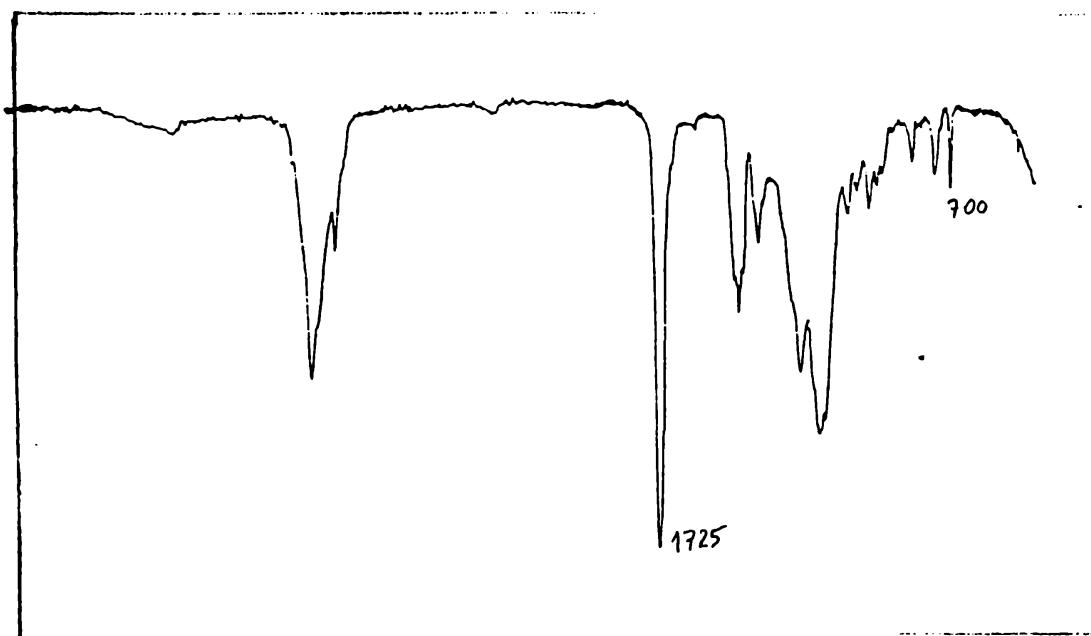


Fig. 9.2.1.20. Spectrul IR pentru copolimerul cu 10,59% stiren (din Tab. 9.2.1.4.)

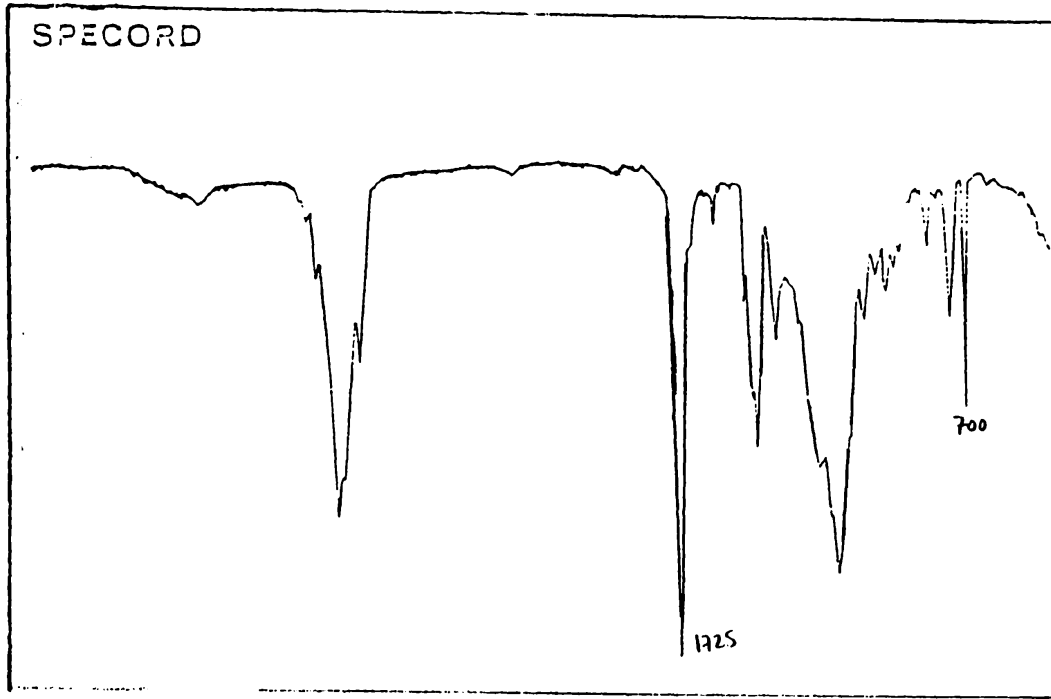


Fig. 9.2.1.21. Spectrul IR pentru copolimerul cu 21,25% stiren (din Tab. 9.2.1.4.)

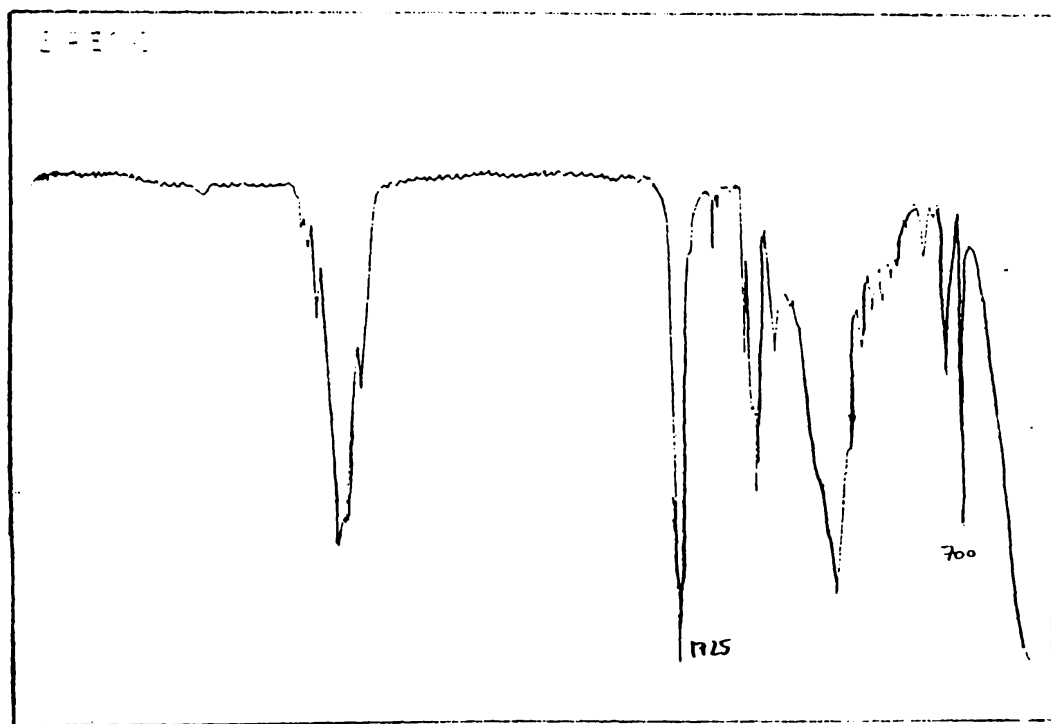


Fig. 9.2.1.22. Spectrul IR pentru copolimerul cu 32,02% stiren. (din Tab. 9.2.1.4.)

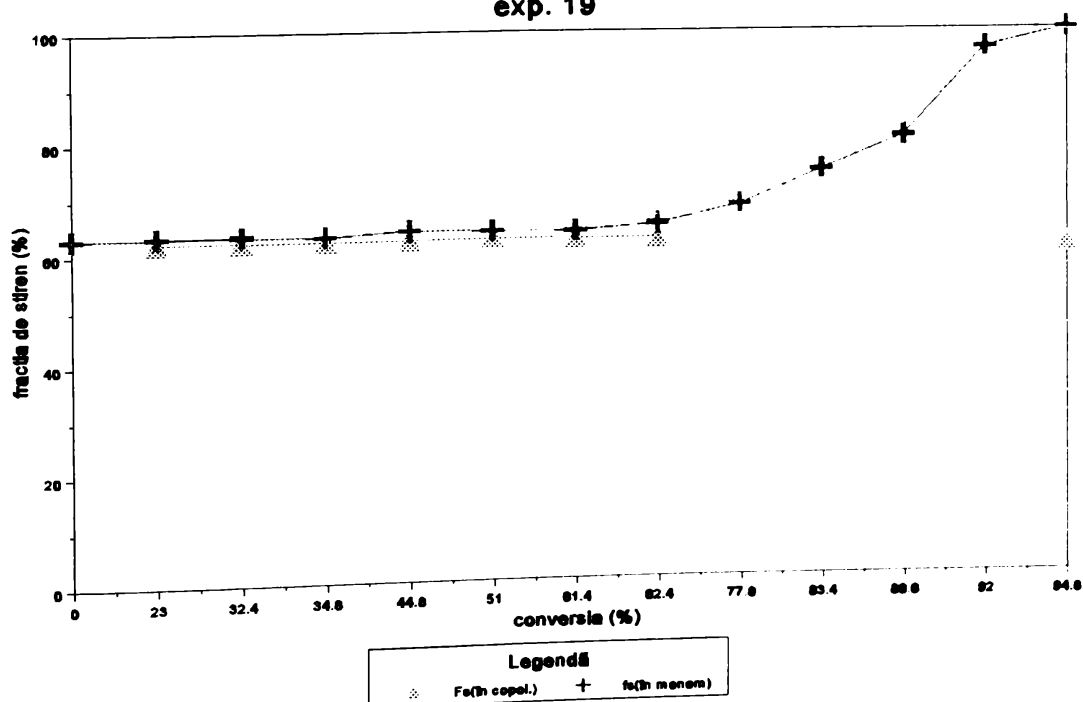
Tab.9.2.1.4.Compozitia copolimerilor determinată din spectre IR (sistemul B).

%stiren în amestecul de monomeri	raport stiren /monomeri acrilici în amestecul de monomeri	$\log(100/T)_{700} / \log(100/T)_{1725}$
0	0	0
10.59	0.118	0.142
21.25	0.27	0.202
32.02	0.471	0.332

Datele prezentate în tabelul 9.2.1.4. și în figura 9.2.1.3. arată că se poate stabili o corelație între raportul molar dintre monomerii acrilici și stiren și raportul logaritmilor transmisiei pentru benzile din spectrul IR de la 1725cm^{-1} și 700cm^{-1} . Relația obținută poate fi folosită pentru determinarea proporției stirenului din copolimeri de același tip cu cei obținuți în sistemul B.

Cu ajutorul corelației dintre raportul logaritmilor transmisiei și raportul molar între monomerii acrilici și stiren se poate determina și evoluția fracției molare a stirenului în copolimer și în amestecul de monomeri în timpul polymerizării. O astfel de evoluție s-a urmărit pentru experimentul 19, ea fiind redată în figura 9.2.1.4.

FIG.9.2.1.4.Repartitia stirenului
exp. 19



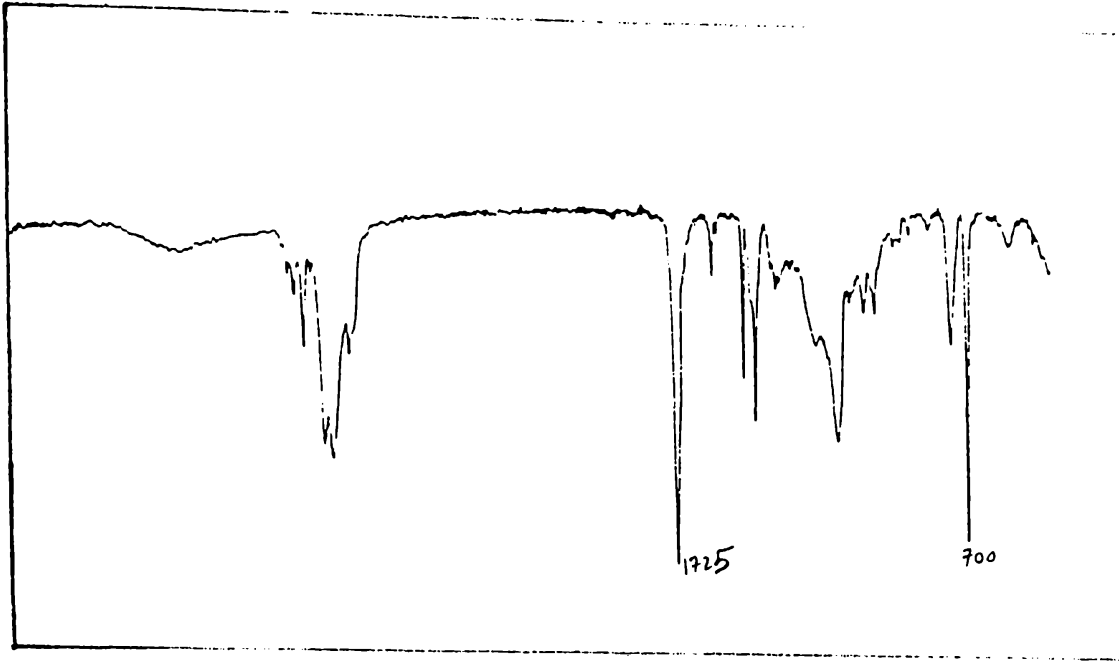


Fig. 9.2.1.23. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 23%

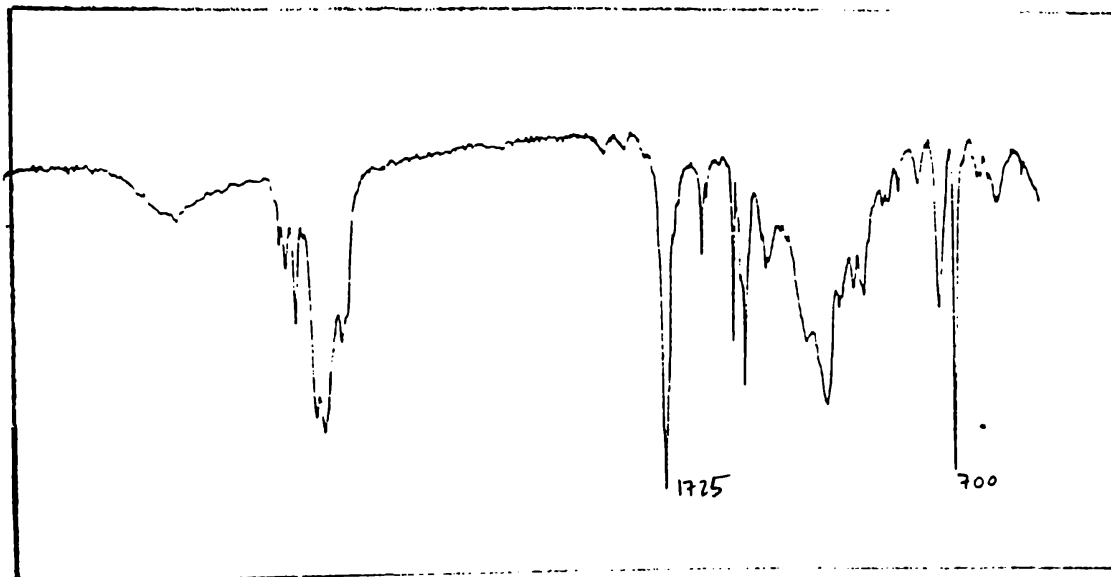


Fig. 9.2.1.24. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 34,8%

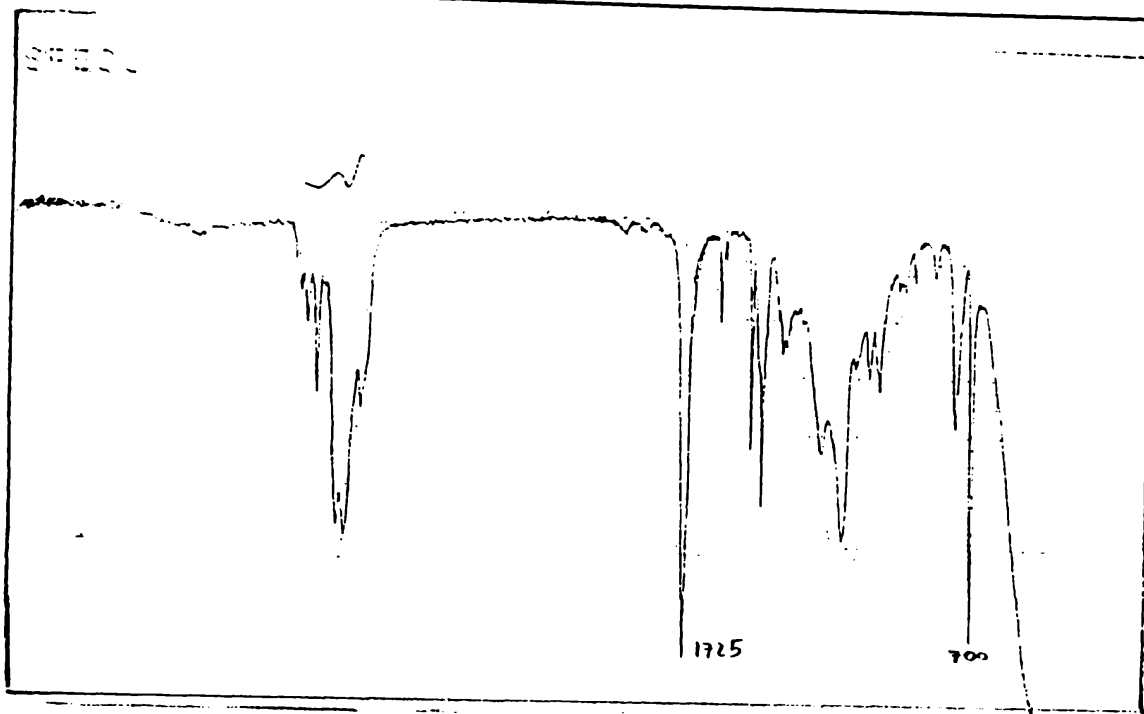


Fig. 9.2.1.25. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 44,8%

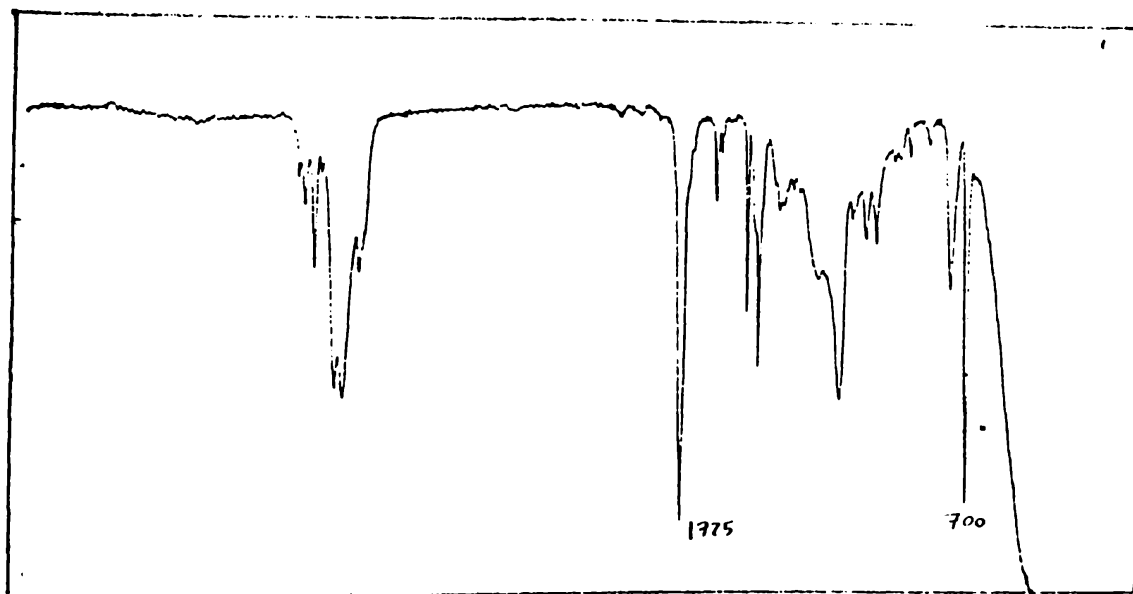


Fig. 9.2.1.26. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 61,4%

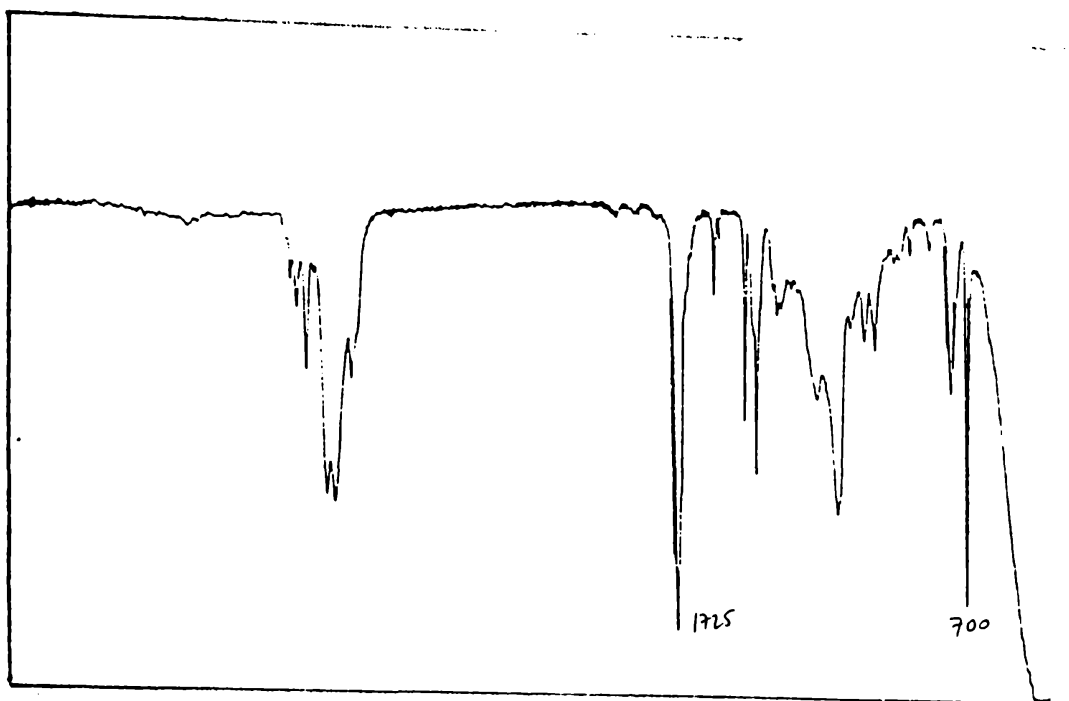


Fig. 9.2.1.27. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 77,8%

SPECOR1

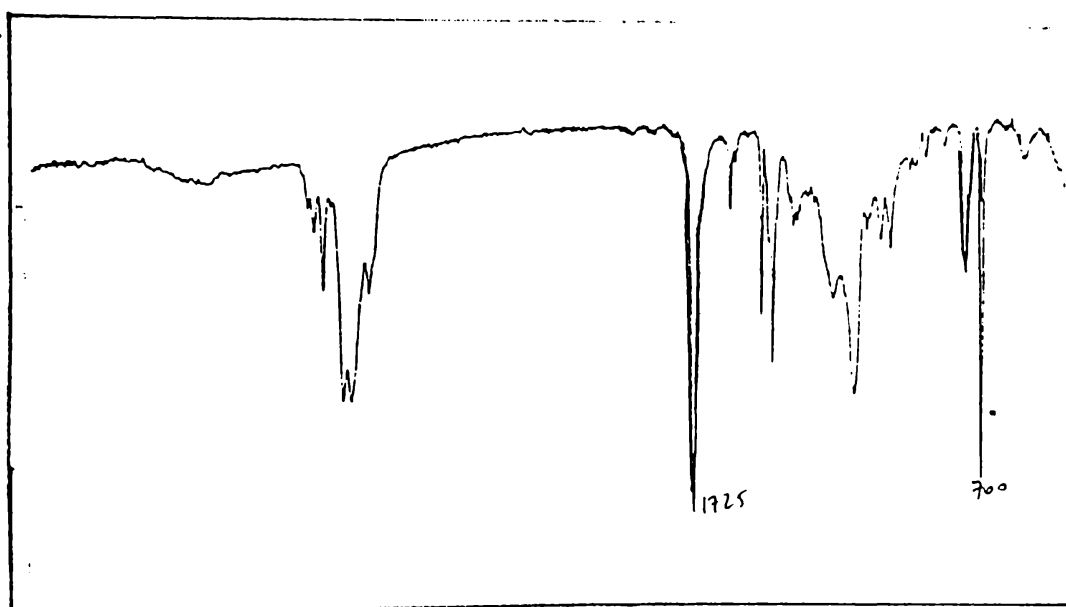


Fig. 9.2.1.28. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 83,4%

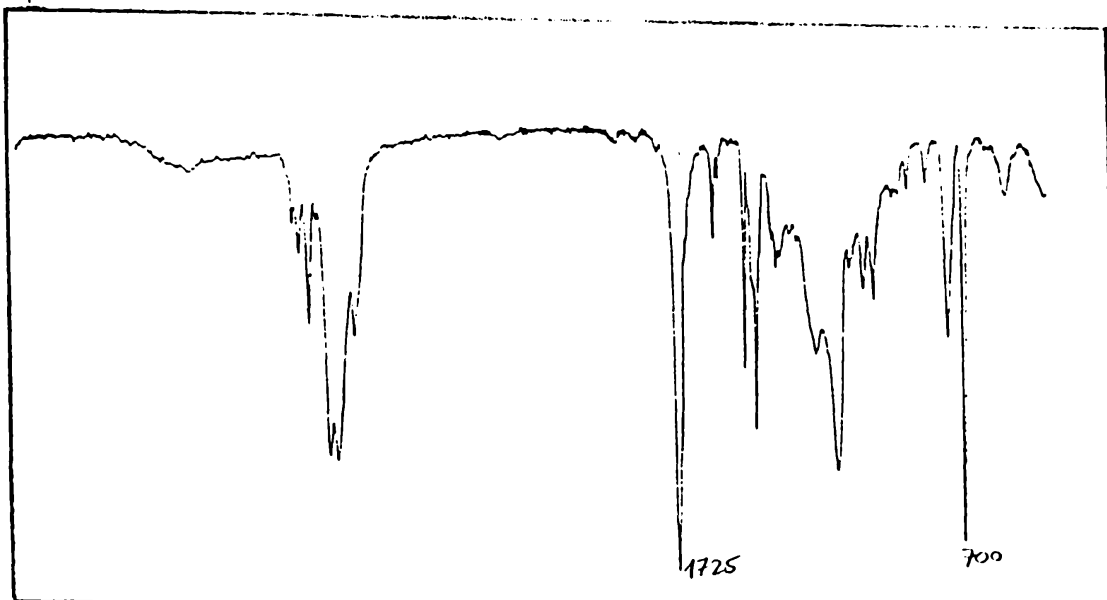


Fig. 9.2.1.29. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 92%

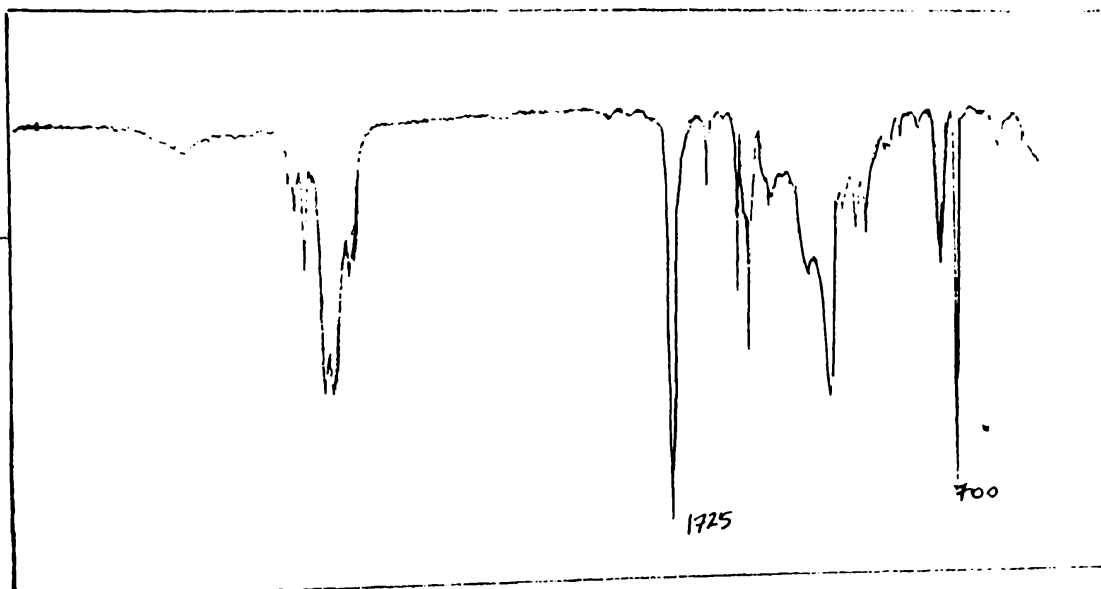


Fig. 9.2.1.30. Spectrul IR pentru copolimerul din exp. 19 la o conversie de 94,8%

Rezultatele prezentate în figura 9.2.1.4. s-au obtinut prin determinarea raportului logaritmicilor transmisiei din spectrele IR la probele prelevate în timpul sintezei. Cu ajutorul ecuației dintre raportul logaritmicilor transmisiei și raportul molar între monomeri (ecuație redată în figura 9.2.1.2.), s-a determinat fracția de stiren din copolimer și din amestecul de monomeri nereacionați, la diferite conversii.

După cum se poate constata din fig. 9.2.1.4., în timpul polimerizării acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic, fracția de stiren din copolimer este mai mică decât fracția de stiren din amestecul de monomeri nereacionați. La conversii mari, fracția de stiren din amestecul de monomeri crește substanțial, în stadiile finale, acesta rămânând singurul monomer nereacionat. Rezultatele obtinute sunt datorate tendinței de copolimerizare alternantă a stirenului cu acrilatul de butil și cu acidul acrilic, ceea ce duce la scăderea ponderii monomerilor care sunt în proporție mai mică în amestecul de monomeri nereacionat.

Determinarea raportului dintre acrilatul de butil și metacrilatul de metil din copolimeri se poate efectua utilizând spectroscopia RMN. Prin această metodă s-a determinat proporția dintre cei doi monomeri din copolimeri, comparativ cu amestecul de monomeri, pentru sistemul A. Rezultatele obtinute sunt prezentate în tabelul 9.2.1.5.

Tab.9.2.1.5. Compoziția copolimerilor determinată din spectre RMN comparativ cu compoziția amestecului de monomeri.

%acrilat de butil (molar) în amestecul de monomeri	%metacrilat de metil (molar) în amestecul de monomeri	%acrilat de butil (molar) în copolimer determinat cu RMN	%metacrilat de metil (molar) în copolimer determinat cu RMN
34.25	65.75	32.3	67.7
54.0	46.0	52.2	47.8

Copolimerii din sistemul A (acrilat de butil - metacrilat de metil), obtinuti în urma polimerizării în emulsie, prezintă o proporție mai mare de metacrilat de metil în copolimer comparativ cu amestecul de monomeri supus polimerizării. Acest rezultat era previzibil, deoarece, comparând rapoartele de reactivitate la copolimerizarea celor doi monomeri ($r_1=0.37$ și $r_2=1.80$) se constată că radicalul metacrilat de metil reacționează mai repede cu molecula de metacrilat de metil decât cu acrilatul de butil iar radicalul acrilat de butil reacționează la fel, astfel că amestecul de monomeri supus polimerizării se îmbogățește în acrilat de butil în timp ce proporția lui în copolimer scade. Datorită vitezei mari de reacție la copolimerizarea în emulsie a celor doi monomeri și a conversiei ridicate, diferența între compoziția celor doi monomeri în amestecul de monomeri și copolimer este destul de mică.

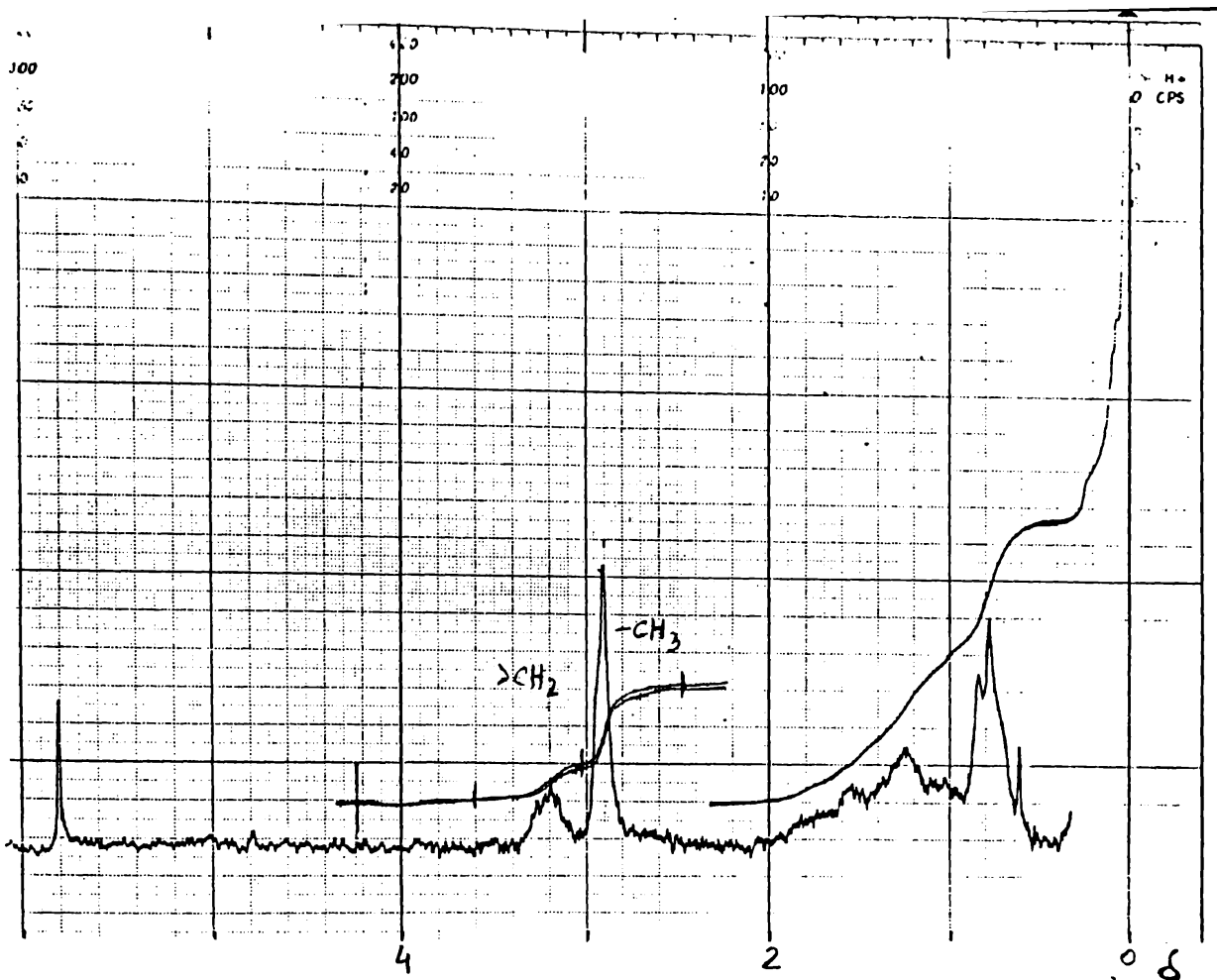


Fig. 9.2.1.31. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 34,2%acrilat de butil (din Tab. 9.2.1.5.)

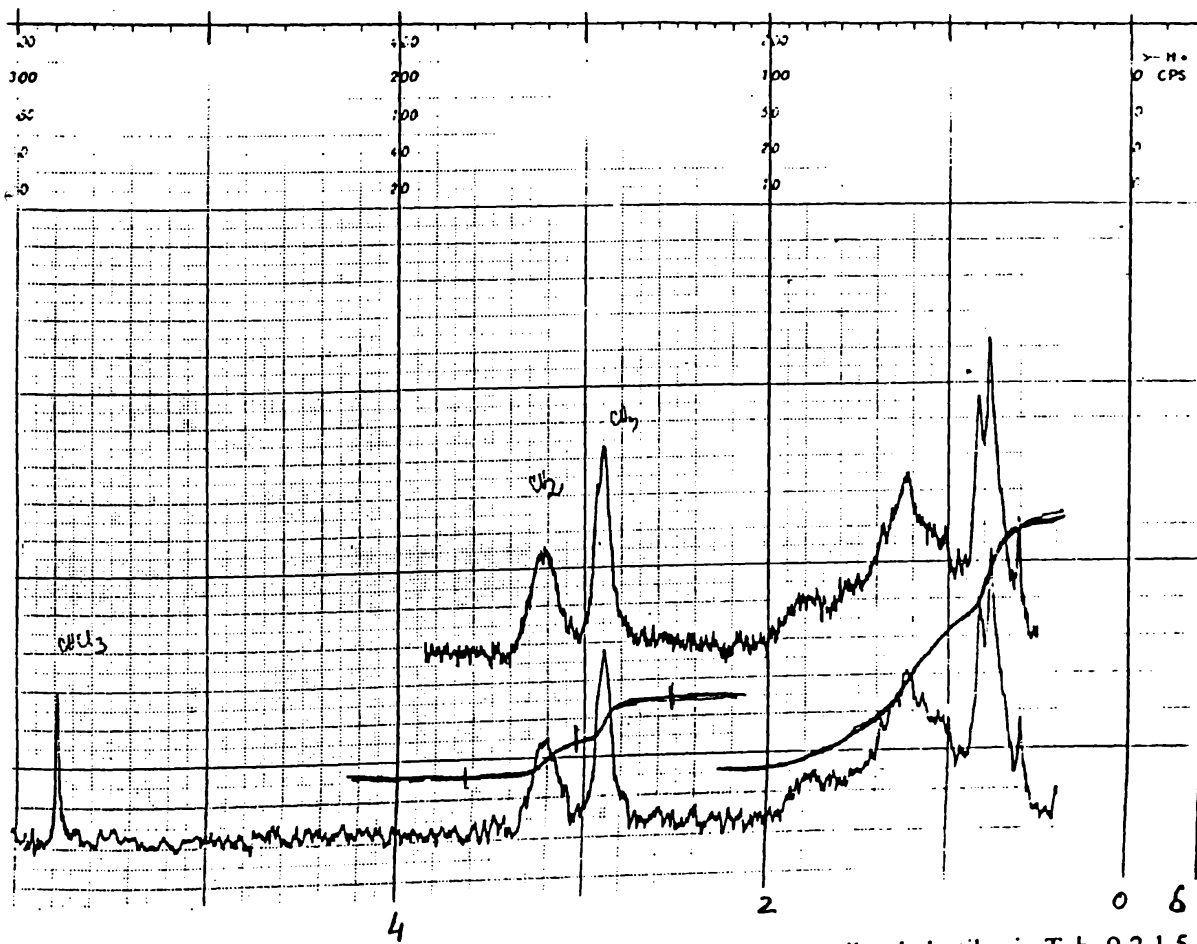


Fig. 9.2.1.32. Spectrul RMN pentru copolimerul cu 54,0% acrilat de butil (din Tab. 9.2.1.5.)

9.2.2. Caracteristicile copolimerilor si ale peliculelor în functie de concentratia monomerilor si modul de dozare

Proprietățile copolimerilor studiatii din acest punct de vedere sunt redade în tabelul 9.2.2.1.

Tab.9.2.2.1. Proprietăți ale copolimerilor si peliculelor în functie de concentratia monomerilor si modul de dozare (cf. tab. 7.2.2.1.)

Siste- mul	nr. exp	para- metrul modi- ficat	valoa- rea param. modi- ficat	aspect pelicu- lă	durita- te Persoz (s)	elasti- citate Erich- sen (mm)	densi- tate (g/ml)	cifra de vâscozi- tate limită (100ml/ g)
F (AB/ MM)	22	conc.	20	O,T	10	>8	1.102	
	23	mono- merilor	30	O,T	10	>8	1.102	
	24	(%)	40	O,T	9	>8	1.102	
	25		50	O,T	8	>8	1.102	
G (AB/ MM)	26	conc.	20	O,T	10	>8	1.102	
	27	mono- merilor	30	O,T	9	>8	1.102	4.5
	28	(%)	40	O,T	10	>8	1.102	5.2
	29		45	O,T	9	>8	1.102	6.0
	30		50	O,T	8	>8	1.102	7.0
H (AB/ MM)	31	% mon.	10	O,T	31	>8	1.120	
	32	dozat	15	O,T	31	>8	1.120	
	33	initial	25	O,T	29	>8	1.120	
I (AB/ S/ AcA)	34	%mon.	10	O,T	92	6.1	1.077	3.2
	35	dozat	20	O,T	87	6.3	1.077	3.4
	36	initial	40	O,T	103	5.7	1.077	3.8
J (AB/ MM)	37	timp de	1	O,T	29	>8	1.120	
	38	dozare	2	O,T	31	>8	1.120	
	39	monom (ore)	3	O,T	31	>8	1.120	
K (AB/ MM)	40	timp de	0	O,T	10	>8	1.102	
	41	dozare	1	O,T	10	>8	1.102	5.4
	42	monom	2	O,T	9	>8	1.102	4.5
	43	(ore)	3	O,T	9	>8	1.102	6.5
	44		4	O,T	10	>8	1.102	6.4

AB-acrilat de butil, MM-metacrilat de metil, AcA-acid acrilic, S-stiren,
O-omogenă, T-transparentă.

Copolimerii obtinuti în sistemele F-K, prezentati în tabelul 9.2.2.1, prezintă pelicule omogene și transparente, acesta fiind un argument în favoarea omogenității compoziției, deoarece amestecurile de homopolimeri nu sunt compatibile. Caracterizarea acestor copolimeri prin spectroscopie IR indică prezența benzilor specifice pentru fiecare sistem.

Densitatea copolimerilor și proprietățile mecanice ale acestora nu sunt afectate nici de creșterea concentrației monomerilor, nici de creșterea proporției monomerilor dozată inițial în reactor și nici de creșterea timpului de dozare al monomerilor.

Cifra de vâscozitate limită a copolimerilor este influențată însă de acești parametri. Ea crește: -odată cu creșterea concentrației monomerilor. Rezultate asemănătoare se întâlnesc și în literatură pentru alte sisteme [167, 207, 209], fiind explicate prin creșterea vitezei de polimerizare odată cu creșterea concentrației monomerilor.

-odată cu creșterea proporției de monomeri dozată inițial în reactor, datorită creșterii concentrației monomerilor în etapa inițială, ceea ce duce la creșterea vitezei de polimerizare [208, 209].

-odată cu scăderea timpului de dozare al monomerilor, dar numai la timpi de dozare scăzuți, în concordanță cu rezultatele din literatură obținute pentru alte sisteme [170, 356]. La timpi de dozare ridicați, cifra de vâscozitate limită este relativ constantă, posibil datorită temperaturii mari la care se lucrează.

9.2.3. Caracteristicile copolimerilor si a peliculelor în functie de concentratia initiatorului si a agentului de transfer de lant

Tabelul 9.2.3.1. prezintă datele experimentale obtinute la variatia concentratiei initiatorului si a agentului de transfer de lant în cazul obtinerii copolimerilor ternari acrilat de butil-stiren-acid acrilic.

Tab.9.2.3.1. Proprietăți ale copolimerilor de tip acrilat de butil-stiren-acid acrilic si a peliculelor acestora în functie de concentratia initiatorului si a agentului de transfer de lant (cf. tab. 7.2.3.1. si 7.2.4.1.)

Siste- mul	nr. exp	param. modifi- cat	valoa- rea param. modi- ficat	aspect pelicu- lă	durita- te Persoz (s)	elasti- citate Erich- sen (mm)	densi- tate (g/ml)	cifra de vâscozi- tate limită 100ml/g
L (AB/ S/ AcA)	45	conc. initiato- rului (%)	0.15	O,T	108	5.3	1.075	5.3
	46		0.25	O,T	94	5.6	1.077	3.8
	47		0.50				1.077	
M (AB/ S/ AcA)	48	conc. ag. de transfer de lant (%)	0	O,T	86	6.4	1.077	4.3
	49		0.1	O,T	94	5.6	1.077	3.8
	50		0.25	O,T	101	5.5	1.077	3.2
	51		0.5	O,T	106	5.2	1.077	2.4

AB-acrilat de butil, AcA-acid acrilic, S-stiren,
O-omogenă, T-transparentă.

Copolimerii obtinuti în sistemele L-M prezintă pelicule omogene si transparente. Acesta este un argument în favoarea omogenității compozitiei, deoarece amestecurile de homopolimeri nu sunt compatibile. Caracterizarea acestor copolimeri prin spectroscopie IR indică prezenta benzilor specifice pentru fiecare sistem

Rezultatele experimentale arată că, odată cu cresterea concentratiei initiatorului:

-densitatea copolimerilor precum si proprietățile mecanice nu sunt afectate decât la concentratii scăzute de initiator acolo unde si randamentul în copolimer este mai scăzut, o parte din acrilatul de butil (mai puțin reactiv) rămânând nereactionat.

-cifra de vâscozitate limită a copolimerilor scade, asa cum era de asteptat. Acest fenomen este atestat si în literatură pentru alte sisteme [108, 170] si este explicat prin cresterea numărului de radicali din sistem odată cu cresterea cantității de initiator, ceea ce are ca efect scurtarea perioadei de propagare a lantului în particula polimer-monomer.

În cazul modificării concentratiei agentului de transfer de lant, se observă că, odată cu cresterea acesteia densitatea copolimerilor nu este afectată, duritatea Persoz creste iar elasticitatea Erichsen scade, dar modificările sunt relativ mici si sunt datorate scăderii masei molare a copolimerilor, fapt indicat si de scăderea cifrei de vâscozitate limită, la fel ca si în datele de literatură [322].

9.2.4. Caracteristicile copolimerilor si ale peliculelor în functie de concentratia si tipul emulgatorilor

Influenta concentratiei si tipului de emulgator pentru câteva sisteme binare si ternare se poate urmări prin datele tabelului 9.2.4.1.

Tab.9.2.4.1. Proprietăți ale copolimerilor si ale peliculelor în functie de concentratia si tipul emulgatorilor (cf. tab. 7.2.5.1.)

Sistemul	nr. exp	parametrul modificat	valoarea si tipul param. modificat	aspect peliculă	duritate Persoz (s)	elasticitate Erichsen (mm)	densitate (g/ml)	cifra de vâscozitate limită 100ml/g
N (AB/ MM)	52	conc.	0.15	O,T	8	>8	1.102	1.5
	53	emulg.	0.30	O,T	8	>8	1.102	6.0
	54	anionic	0.45	O,T	9	>8	1.102	6.5
	55	(%)	0.90	O,T	8	>8	1.102	7.2
	56		1.50	O,T	8	>8	1.102	8.0
O (AB/ S/ AcA)	57	tipul	DDS	O,T	92	6.2	1.077	
	58	emulg.	DDBS	O,T	87	6.3	1.077	
	59	anionic	SNF6	O,T	91	6.3	1.077	
	60		DOSS				1.077	
P (AB/ S/ AcA)	61	conc.	0.75	O,T	87	6.3	1.077	
	62	emulg.	1.50	O,T	89	6.3	1.077	
	63	anionic (%)	2.25	O,T	92	6.2	1.077	
R (AB/ S/ AcA)	64	conc.	0.25	O,T	96	6.0	1.077	
	65	emulg.	0.50	O,T	87	6.3	1.077	
	66	neionic	1.00	O,T	85	6.4	1.077	
	67	(%)	1.50	O,T	82	6.5	1.077	
S (AB/ S/ AcA)	68	tipul	NF8	O,T	95	5.9	1.077	
	69	emulg.	NF10	O,T	92	6.0	1.077	
	70	neionic	NF16	O,T	87	6.2	1.077	
	71		NF30	O,T	84	6.3	1.077	
T (AB/ S/ AcA)	72	conc.	1.0				1.077	
	73	totală a	1.5				1.077	
	74	emulg. (%)	2.0	O,T	102	5.6	1.077	

U (AB/ S/ AcA)	75	conc. totală a emulg. (%)	0.75	O,T	108	5.3	1.077	
	76		1.5	O,T	102	5.8	1.077	
	77		2.25	O,T	98	6.4	1.077	
V (AB/ S/ AcA)	78	conc. emulg. (%)	1.05	O,T	107	5.6	1.077	3.0
	79		1.5	O,T	103	5.7	1.077	3.7
	80		2.25	O,T	94	5.8	1.077	4.0
X (AB/ S/ AcA)	81	raport emulg. anionic/ neionic	3/1	O,T	102	5.3	1.077	2.7
	82		2/1	O,T	98	5.4	1.077	2.9
	83		1/1	O,T	94	5.6	1.077	3.8
	84		1/3				1.077	

AB-acrilat de butil, MM-metacrilat de metil, AcA-acid acrilic, S-stiren,
O-omogenă, T-transparentă.

Copolimerii obtinuti în sistemele N-X prezintă pelicule omogene si transparente. Acesta este un argument în favoarea omogenității compozitiei, amestecurile de homopolimeri ne fiind compatibile. Caracterizarea acestor copolimeri prin spectroscopie IR indică prezenta benzilor specifice pentru fiecare sistem.

Datele obtinute arată că densitatea copolimerilor nu este afectată de tipul si concentratia emulgatorilor utilizati la copolimerizarea în emulsie.

Proprietățile mecanice (elasticitatea Erichsen si duritatea Persoz) nu se modifică decât odată cu variatia tipului si a concentratiei emulgatorului neionic. Cu cresterea concentratiei emulgatorului neionic (sistemul R si T-X), elasticitatea Erichsen creste puțin iar duritatea Persoz scade, din cauză că emulgatorul neionic penetrează înăuntrul particulelor si actionează ca un plastifiant pentru copolimer, scăzând Tg-ul [166]. La modificarea tipului emulgatorului neionic (sistemul S), elasticitatea Erichsen creste iar duritatea Persoz scade cu cresterea masei molare a emulgatorului neionic, tot datorită penetrării sale înăuntrul particulelor si a rolului de plastifiant pentru copolimer.

Cifra de vâscozitate limită a copolimerilor creste odată cu cresterea concentratiei emulgatorilor (sistemul N, T-V), conform previziunilor teoretice si unor rezultate experimentale raportate în literatură [92, 250]. Cifra de vâscozitate limită a copolimerilor creste si odată cu cresterea raportului între emulgatorul neionic si anionic (sistemul X), probabil datorită efectului emulgatorilor neionici de a întârzia intrarea radicalilor liberi prin crearea unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor.

9.2.5. Caracteristicile copolimerilor și a peliculelor în funcție de temperatura de lucru și tipul mediului de dispersie

Proprietățile copolimerilor pentru sistemele studiate din acest punct de vedere sunt redată în tabelul 9.2.5.1.

Tab.9.2.5.1. Proprietăți ale copolimerilor și peliculelor în funcție de temperatura de lucru și tipul mediului de dispersie (cf. tab. 7.2.6.1. și 7.2.7.1.)

Sistemul	nr. exp	parametrul modificat	valoarea și tipul param. modificat	aspect peliculă	duritate Persoz (s)	elasticitate Erichsen (mm)	densitate (g/ml)	cifra de vâscozitate limită (100ml/g)
Y (AB/ S/ AcA)	85	temperatura de lucru (°C)	65	O,T	102	5.9	1.077	3.7
	86		70	O,T	101	5.9	1.077	2.3
	87		75	O,T	99	6.1	1.077	2.0
	88		80	O,T	94	6.2	1.077	
Z (AB/ MM)	89	mediul de dispersie (apă)	potab. dist.	O,T	10	>8	1.102	4.5
	90			O,T	10	>8	1.102	5.2
W (AB/ S/ AcA)	91	mediul de dispersie (apă)	potab. dist.	O,T	99	5.6	1.077	
	92			O,T	101	5.6	1.077	
Q (AB/ S/ AcA)	93	mediul de dispersie (apă)	potab. dist.	O,T	98	5.5	1.077	2.9
	94			O,T	97	5.5	1.077	3.4

AB-acrilat de butil, MM-metacrilat de metil, AcA-acid acrilic, S-stiren, O-omogenă, T-transparentă.

Copolimerii obținuți în sistemele Y, Z, W și Q prezintă pelicule omogene și transparente. Acesta este un argument în favoarea omogenității compoziției, deoarece amestecurile de homopolimeri nu sunt compatibile. Caracterizarea acestor copolimeri prin spectroscopie IR indică prezența benzilor specifice pentru fiecare sistem.

Cresterea temperaturii de copolimerizare, urmărită în cazul sistemului ternar acrilat de

butil-stiren-acid acrilic nu afectează densitatea copolimerilor, iar influența asupra elasticității Erichsen și a durității Persoz este minoră. În schimb, ea conduce, conform teoriei procesului, la scăderea cifrei de vâscozitate limită. Rezultate similare, pentru alte sisteme au fost raportate și în literatură [328]. Scăderea masei molare odată cu creșterea temperaturii de lucru are loc datorită măririi numărului de radicali în unitatea de volum, ceea ce duce la scurtarea intervalului între intrarea a doi radicali în particula de polimer- monomer.

Modificarea tipului mediului de dispersie (apă potabilă respectiv apă distilată) la copolimerii obținuți în sistemul Z, W și Q, nu afectează densitatea copolimerilor precum și elasticitatea Erichsen și duritatea Persoz. Cifra de vâscozitate limită a copolimerilor este mai mare însă atunci când se utilizează apă distilată. Datele din literatură [170] confirmă că, la polimerizarea în emulsie, odată cu creșterea concentrației electrolitilor, scade masa molară.

9.3. Concluzii

În urma caracterizării copolimerilor obtinuti în procesul de polimerizare în emulsie, se desprind următoarele concluzii:

- 1) Copolimerii obtinuti prezintă pelicule omogene si transparente, ceea ce este un argument în favoarea omogenității compozitiei.
- 2) Spectrele IR si RMN indică prezenta benzilor specifice pentru fiecare sistem.
- 3) Densitatea copolimerilor se modifică cu compozitia. Ea este cu atât mai apropiată de densitatea unui homopolimer cu cât copolimerul este mai bogat în acel monomer.
- 4) Elasticitatea Erichsen a copolimerilor creste odată cu cresterea ponderii acrilatului de butil (monomerul cu efect plastifiant) din cauza scaderii temperaturii de vitrifiere iar duritatea Persoz evoluează în sens invers. Modificări ale proprietăților mecanice ale copolimerilor apar si atunci când se lucrează cu emulgatori neionici (nonilfenoli etoxilati cu n moli de etilenoxid), care pot penetra în particulele de copolimer si actionează ca un plastifiant.
- 5) Cifra de vâscozitate limită a copolimerilor, respectiv masa molară se modifică astfel:
 - a) creste cu cresterea proportiei de acrilat de butil în copolimerul binar acrilat de butil-metacrilat de metil.
 - b) scade odată cu cresterea raportului între stiren si metacrilatul de metil în copolimerul ternar acrilat de butil- stiren- metacrilat de metil, datorită scăderii vitezei de copolimerizare.
 - c) se măreste la cresterea proportiei de acid acrilic în copolimerul ternar acrilat de butil-stiren-acid acrilic.
 - d) creste odată cu cresterea raportului între acrilat de butil si stiren în copolimerii ternari acrilat de butil- stiren- acid acrilic, datorită cresterii vitezei de copolimerizare.
 - e) scade prin reducerea concentratiei monomerilor, datorită scăderii vitezei de polimerizare.
 - f) se măreste odată cu cresterea proportiei de monomeri introdusă initial în reactor.
 - g) scade cu cresterea timpului de dozare al monomerilor, dacă viteza de dozare este mare. La timp de dozare ridicat este constantă, posibil datorită temperaturii mari la care s-a lucrat.
 - h) scade odată cu cresterea concentratiei initiatorului datorită cresterii numărului de radicali din sistem si a scurtării perioadei de propagare a lantului în particula de polimer-monomer.
 - i) scade cu cresterea concentratiei agentului de transfer de lant, datorită rolului acestuia de a transfera lantul.
 - j) se măreste odată cu cresterea concentratiei emulgatorului anionic (DDBS) si a concentratiei totale a emulgatorilor, conform previziunilor teoretice.
 - k) creste, la mărirea raportului între emulgatorul neionic si anionic, datorită efectului emulgatorilor neionici de a întârzia intrarea radicalilor liberi prin creerea unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor.
 - l) scade cu cresterea temperaturii de lucru, datorită mării numărului de radicali în unitatea de volum, ceea ce duce la scurtarea intervalului între intrarea a doi radicali în particula de polimer-monomer.
 - m) este mai mare atunci când se utilizează ca mediu de dispersie apă distilată. Efectul electrolitilor de reducere a masei molare este confirmat si în literatură.
- 6) Pentru determinarea compozitiei copolimerilor s-a apelat la metoda spectroscopiei RMN. La copolimerii binari si ternari studiat, care contin stiren, se poate determina compozitia si cu ajutorul spectroscopiei IR, considerându-se benzile de la 1725 si 700 cm^{-1} . Compozitiile copolimerilor determinate prin metodele spectroscopice indică o diferență față de compozitia amestecului de monomeri. Rezultatele obtinute pot fi corelate cu previziunile făcute pe baza rapoartelor de reactivitate la copolimerizare.

10. PRODUSE REALIZATE LA SCARĂ PILOT

În urma studiilor efectuate în partea experimentală s-a reusit sintetizarea la scară pilot a mai multor tipuri de copolimeri acrilici cu care s-au elaborat o serie de produse peliculogene.

S-au sintetizat astfel trei tipuri de copolimeri acrilici, cu care s-au obtinut trei compozitii peliculogene emulsionate si patru tipuri de copolimeri stiren-acrilici, cu care s-au obtinut alte patru compozitii peliculogene emulsionate.

Compozitiile peliculogene emulsionate contin liantul (copolimerul acrilic sau stiren-acrilic emulsionat), pigmenti, materiale de umplură, aditivi pentru umectarea pigmentilor, aditivi pentru dispersarea pigmentilor, aditivi pentru reglarea vâscozității, aditivi pentru reglarea pH-ului, agenti coalescenti, conservanti, bactericizi si fungicizi.

Obținerea compozitiilor peliculogene s-a efectuat cu ajutorul unui utilaj de tip sinus disolver. În prima etapă s-a obtinut pasta de pigmenti prin dispersarea în apă a pigmentilor si a materialelor de umplură împreună cu agentii coalescenti, conservantii, bactericizii si fungicizii cu ajutorul aditivilor pentru umectarea pigmentilor si a aditivilor pentru dispersarea pigmentilor. Pasta de pigmenti s-a amestecat apoi cu copolimerul emulsionat si cu aditivii pentru reglarea vâscozității si aditivii pentru reglarea pH-ului.

Produsele peliculogene obtinute sunt prezentate în tabelul 10.1.

Tab. 10.1. Compozitii peliculogene emulsionate obtinute din copolimeri sintetizati la scară pilot

Nr. crt.	Simbolul comp. peliculogene	Tipul compozitiei peliculogene	tip copolimer
1	V1	vopsea pt. constructii cu durabilitate mare	acrilic
2	V2	vopsea pt. fatade cu porozitate mare	acrilic
3	V3	grund de amorsare	acrilic
4	V4	vopsea pt. constructii pt. exterior	stiren-acrilic
5	V5	vopsea pt. constructii pt. interior	stiren-acrilic
6	V6	vopsea pt. constructii cu rezistentă mare la intemperii	stiren-acrilic
7	V7	grund pt. lemn	stiren-acrilic

Copolimerii acrilici emulsionati care au stat la baza compozitiilor peliculogene V1-V7 sunt produse noi pentru care s-au depus cereri de brevetare

Principalele caracteristici ale compozitiilor peliculogene obtinute sunt prezentate în tabelul 10.2.

Tab. 10.2. Caracteristici ale compozitiilor peliculogene emulsionate V1-V7

Caracteristica	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
CA ATARE							
-continut în substance nevolatile (%)	58	60	24	58	65	60	52
-vâscozitate, Φ_4 , (sec.)	tixotr	tixotr	16	tixotr.	tixotr.	tixotr.	25
-consum specific (g/m^2)	180	200	150	200	180	200	220
PELICULA							
-timp de uscare tip A (min)	20	30	30	20	45	30	60
-timp de uscare tip C (ore)	1	2	2	1	2	2	4
-rezistentă la lumină	FB	FB	-	B	S	B	B
-rezistentă la intemperii	FB	FB	-	B	S	FB	B
-rezistentă la murdărire	B	FB	-	FB	B	B	B
-rezistentă la spălare	FB	B	-	FB	B	FB	B
-rezistentă la baze	FB	B	FB	FB	FB	FB	FB
-rezistentă la bloking	-	-	-	-	-	-	FB

FB-foarte bună, B-bună, S-satisfăcătoare

Vopseaua acrilică V1 poate fi utilizată pentru acoperirea unei suprafețe exterioare cu o vopsea cu durabilitate mare. Vopseaua se aplică foarte ușor, chiar și pe fonduri relativ poroase, având o excelentă putere de acoperire și o uscare rapidă. Vopseaua odată uscată are un aspect mat, catifelat.

Vopseaua acrilică V2 este o vopsea de fatadă cu porozitate mare, ceea ce permite zidăriei o 'respirație' ușoară. Vopseaua are o rezistență mare la murdărire, lavabilitate, rezistență la apă.

Grundul V3 se aplică ca prim strat la vopsirea tencuielilor, având rol de amorsare. El are o bună aderență, o uscare rapidă și permite obținerea unei productivități mari la aplicare.

Vopseaua acrilică V4 este destinată vopsirii construcțiilor la exterior, având o durabilitate bună, rezistență la intemperii, la abraziune umedă și la lumină. Vopseaua se aplică cu ușurință și se usucă rapid, permițând să se facă retusuri pe pelicula uscată.

Vopseaua acrilică V5 este destinată vopsirii construcțiilor la interior. Ea are o putere de acoperire foarte bună și la aplicare prezintă caracteristici remarcabile de întindere. Odată uscată, vopseaua are un aspect catifelat și are rezistență bună la murdărire.

Vopseaua acrilică V6 este destinată vopsirii construcțiilor, prezentând o durabilitate foarte bună și o rezistență excelentă la intemperii și la lumină. Vopseaua se aplică ușor și are o putere mare de acoperire.

Grundul acrilic V7 este destinat vopsirii suprafețelor de lemn. El are o uscare rapidă și aderență bună la suportul lemnos. Pelicula uscată este flexibilă și dură, rezistentă la intemperii și are o bună rezistență la bloking.

11. MATERIILE PRIME

MONOMERII

- metacrilatul de metil :
 - firma: Rohm and Haas
 - puritate: 99,5%
- acrilatul de butil:
 - firma: Rohm and Haas
 - puritate: 99,5%
- acidul acrilic :
 - firma: Rohm and Haas
 - puritate: 99,5%
- stirenul :
 - firma: Chemische Werks Huls
 - puritate: 99,6%

INITIATORUL

- persulfat de potasiu :
 - firma: C. Ch. Săvinești
 - puritate, min. : 95%

EMULGATORII

- dodecil sulfat de sodiu :
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă ,min. : 88%
- dodecil benzen sulfonat de sodiu:
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă în soluție ,min. : 17%
- dioctil sulfosuccinat de sodiu:
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă în soluție ,min. : 20%
- Succinet NF6 (sare disodică a esterului sulfosuccinic derivat de la nonilfenol cu 6 moli de etilenoxid):
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă în soluție ,min. : 30%

-
- nonilfenol etoxilat cu 8 moli de etilenoxid :
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă ,min. : 99%
 - nonilfenol etoxilat cu 10 moli de etilenoxid :
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă ,min. : 99%
 - nonilfenol etoxilat cu 16 moli de etilenoxid :
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă ,min. : 98%
 - nonilfenol etoxilat cu 30 moli de etilenoxid :
 - firma: Romtensid S.A.
 - substanță activă ,min. : 98%

MEDIUL DE DISPERSIE

- apa potabilă
 - rețeaua Timisoara
 - calciu: 40-50 mg/l
 - magneziu: 10-14 mg/l
 - cloruri: 10-15 mg/l
 - bicarbonati: 40-60 mg/l
 - substanțe organice: 7-10 mg O₂ /l
 - Fe: < 1 mg/l
 - O₂ : 8-10 mg/l

AGENTUL DE TRANSFER DE LANT

- tert- dodecil mercaptan :
 - firma: Elf Aquitaine
 - puritate ,min. : 98,4%

12. METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE

12.1. ASPECTUL PELICULEI

La determinarea aspectului peliculei de copolimer se urmărește omogenitatea și transparența.

Aspectul peliculei este o proprietate care indică calitatea filmului, calitatea dispersiei și omogenitatea compoziției chimice a copolimerului [100, 235]. Dacă în urma copolimerizării se obțin amestecuri de homopolimeri sau copolimeri neomogeni, pelicula va fi mată sau neomogenă, deoarece homopolimerii acrilici și polistirenul au o proastă compatibilitate.

Evaluarea aspectului s-a făcut prin examinarea vizuală a unei pelicule cu grosime uniformă aplicate pe sticlă.

12.2. STABILITATEA LA SEDIMENTARE SPONTANĂ

Stabilitatea la sedimentare spontană este o măsură a stabilității emulsiei de copolimer. Ea a fost exprimată prin randamentul în copolimer separat, după o depozitare de trei zile a emulsiei.

Metoda constă în decantarea emulsiei de pe stratul depus și filtrarea acesteia pentru a se reține copolimerul coagulat. Se determină conținutul în substanțe nevolatile al copolimerului precipitat și coagulat și apoi se determină randamentul în copolimer separat spontan.

12.3. STABILITATEA LA CENTRIFUGARE

Stabilitatea la centrifugare este și ea o măsură a stabilității emulsiei de copolimer.

Metoda de determinare constă în centrifugarea la o viteză de 3500 rot/min a unei probe de emulsie diluată cu apă și raportarea sedimentului depus la cantitatea de emulsie supusă centrifugării.

12.4. CONȚINUTUL DE SUBSTANȚE NEVOLATILE

Determinarea conversiei în cursul polymerizării în emulsie se poate efectua prin mai

multe metode, dar cea mai utilizată metodă este determinarea conținutului de substanțe nevolatile [8, 92, 199, 262, 263, 328].

Conținutul de substanțe nevolatile se determină gravimetric, prin uscarea probelor în etuvă, la 105° C, timp de două ore. Probele preluate în timpul sintezei se inhibă cu hidrochinonă în vederea stopării reacției.

12.5. STABILITATEA LA IONI DE CALCIU

Determinarea stabilității la ioni de calciu se realizează prin titrarea emulsiei, diluate în prealabil cu apă, cu o soluție apoasă de clorură de calciu și măsurarea volumului de soluție necesară pentru coagularea emulsiei.

12.6. DENSITATEA

Densitatea copolimerilor este o măsură a compoziției, ea fiind cu atât mai apropiată de densitatea unui homopolimer cu cât copolimerul este mai bogat în acel monomer.

Pentru determinarea densității, copolimerul a fost precipitat din emulsie cu metanol, spălat și apoi uscat. Densitatea s-a determinat cu picnometrul.

12.7. TIMPUL DE SCURGERE

Timpul de scurgere este o măsură a vâscozității emulsiei.

Metoda constă în determinarea timpului în care o anumită cantitate de produs se scurge dintr-o cupă de o formă standardizată (cupa STAS 2096-68) printr-un orificiu cu dimensiuni stabilite.

12.8. DURITATEA PERSOZ

Metoda de determinare a durității se bazează pe proportionalitatea dintre duritatea peliculei și timpul de amortizare a oscilațiilor unui pendul ale cărui puncte de sprijin se află pe pelicula de analizat.

Determinările s-au efectuat cu un aparat Persoz, pe pelicule de copolimer aplicate pe plăci de sticlă. Aplicarea emulsiei pe plăcile de sticlă s-a efectuat cu un aparat care permite obținerea unei grosimi constante.

12.9. ELASTICITATEA ERICHSEN

Elasticitatea Erichsen se determină pe pelicule de copolimeri aplicate pe suporturi metalice prin ambutizarea suportului. Ea se exprimă prin adâncimea de pătrundere a penetratorului, la care pelicula de copolimer suferă primele deteriorări mecanice.

12.10. CIFRA DE VÂSCOZITATE LIMITĂ

Cifra de vâscozitate limită este o măsură a masei molare vâscozimetrice, ea fiind o caracteristică deseori determinată la copolimerii emulsionati [173, 184, 262, 328]

Pentru determinarea cifrei de vâscozitate limită, copolimerul se precipită din emulsie cu metanol, se spală și se usucă. Se determină apoi vâscozitatea unor soluții de copolimer în xilen cu un vâscozimetru Hoppler, calculându-se vâscozitatea relativă și vâscozitatea specifică. Prin reprezentarea grafică a vâscozității specifice împărțite la concentrație în funcție de concentrație și extrapolarea la o concentrație egală cu zero se obține cifra de vâscozitate limită.

12.11. SPECTROSCOPIA IR

Spectroscopia IR este o metodă deseori utilizată pentru determinarea compoziției calitative a copolimerilor. Benzile de absorbție în IR caracteristice pentru poli(acrilatul de butil) sunt la: 1730, 1176, 1064, 943, 840 și 741 cm^{-1} . Benzile caracteristice pentru poli(metacrilatul de metil) sunt la: 1724, 1270, 1239, 1192, 1149, 840 și 752 cm^{-1} . Benzile caracteristice pentru polistiren sunt la: 3061, 3029, 2923, 1602, 1492, 1029, 757 și 700 cm^{-1} .

Pentru determinarea spectrului IR, copolimerul a fost precipitat din emulsie cu metanol, spălat, uscat și dizolvat în cloroform. Spectrul s-a determinat din film aplicat pe o fereastră de NaCl, cu un spectrofotometru tip Specord 75 IR.

Uneori se poate utiliza spectroscopia IR și pentru determinarea compoziției cantitative a copolimerilor [8]. În cazul copolimerilor studiați, această metodă se poate utiliza pentru determinarea conținutului în stiren comparativ cu conținutul în acrilati, prin considerarea benzilor de la 700 cm^{-1} (pentru stiren) și de la 1728 cm^{-1} (pentru monomerii acrilici). Conform legii lui Lambert-Beer, coeficientul molar de extincție E , este proporțional cu logaritmul transmisiei. Prin reprezentarea raportului logaritmilor transmisiei celor două benzi în funcție de raportul molar al monomerilor din copolimer, determinat cu o altă metodă (de ex. spectroscopie RMN), se stabilește ecuația unei drepte, cu care se va putea determina apoi o compoziție necunoscută direct din spectrul IR.

12.12. SPECTROSCOPIA RMN

Spectroscopia H-RMN și ^{13}C -RMN sunt cele mai utilizate metode de determinare a compoziției copolimerilor [19, 92, 93, 96, 170, 358-360]. În lucrare s-a utilizat H-RMN.

Pentru determinarea spectrului H-RMN, copolimerul a fost precipitat din emulsie cu metanol, spălat, uscat și dizolvat în cloroform. Spectrul s-a determinat la 80 MHz. Copolimerii acrilatului de butil cu stirenul prezintă un multiplu (la $\delta = 5.7$) care corespunde la cei cinci protoni ai stirenului și un dublet (la $\delta = 2.9$) care corespunde la cei doi protoni ai grupării $-\text{CH}_2-\text{O}-$. Copolimerii acrilatului de butil cu metacrilatul de metil prezintă un dublet (la $\delta = 3.2$) care corespunde la cei doi protoni ai grupării $-\text{CH}_2-\text{O}-$ și un triplet (la $\delta = 2.9$) care corespunde la cei trei protoni ai grupării $-\text{O}-\text{CH}_3$.

12.13. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ

Prin microscopie electronică se determină diametrul mediu numeric și gravimetric al particulelor de copolimer emulsionat și distribuția mărimii particulelor.

Pentru examinarea prin microscopie electronică prin transmisie s-au folosit grile duble de 400 mesh, pe care s-a fixat un suport de colodiu. Emulsia s-a depus între cele două grile. Suportul de colodiu are o grosime de 100-200 Å, nu are structură proprie și prezintă o rezistență satisfăcătoare la traversarea lui de către fasciculul de electroni.

Microscopul electronic prin transmisie utilizat a fost de tip BS613-TESLA. Tensiunea de accelerare a electronilor a fost de 80 KV, asigurându-se astfel o rezoluție bună, aproximativ 8 Å. Mărirea la care s-a lucrat a fost de 15000 ori, pentru emulsiile examinate fotografiindu-se mai multe câmpuri.

12.14. TITRAREA CONDUCTOMETRICĂ

Titrația conductometrică este o metodă prin care se poate determina repartiția monomerilor carboxilici între faza apoasă, suprafața particulelor și interiorul particulelor. Metoda este folosită de mulți autori la studiul copolimerizării în emulsie [10, 20, 21, 92, 96, 100, 191, 206, 258].

Metoda constă în titrarea unei probe de emulsie cu o soluție de NaOH 0.1N, urmărindu-se conductivitatea probelor în timpul titrării. Pe curba de titrare vor apărea trei regiuni distincte datorate grupărilor terminale sulfat ale moleculelor de polimer, grupărilor carboxilice ale comonomerilor acizi (de la suprafața particulelor) și excesului de OH⁻. Prin această metodă s-a determinat grupările carboxilice situate la suprafața particulelor.

13. MODUL DE LUCRU

Instalatia utilizată la polimerizarea în emulsie este alcătuită dintr-un balon cu patru găuri prevăzute cu agitator tip ancoră, pâlnie de dozare, termometru și refrigerent ascendent. Balonul este încălzit cu un resou electric de tip cuib prevăzute cu trei zone de temperatură. Când se lucrează cu preemulsie, aceasta se realizează într-un balon cu două găuri prevăzute cu agitare.

Purificarea monomerilor pentru îndepărtarea inhibitorilor s-a realizat, prin spălarea esterilor acrilici și a stirenului cu o soluție apoasă alcalină, conținând 2% hidroxid de sodiu și 25% bicarbonat de sodiu. Monomerii au fost spălați apoi cu apă pentru îndepărtarea alcaliilor până la un pH neutru. Uscarea monomerilor s-a făcut cu clorură de calciu. Acidul acrilic a fost utilizat ca atare. Monomerii neinhibati au fost păstrați la o temperatură scăzută.

În cadrul lucrărilor experimentale de sinteză a copolimerilor emulsionați s-au utilizat trei procedee de lucru semicontinue distincte:

- cu introducerea monomerilor de la început în reactor;
- cu dozarea monomerilor ca atare într-o anumită perioadă;
- cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie într-o anumită perioadă.

13.1. MODUL DE LUCRU SEMICONTINUU CU INTRODUCEREA MONOMERILOR DE LA ÎNCEPUT ÎN REACTOR

Principiul metodei constă în încărcarea în vasul de reacție, sub agitare, a tuturor componentelor, mai puțin monomerii. După omogenizarea soluției se introduc monomerii. Se emulsionează monomerii și apoi se încălzește masa de reacție la temperatura de lucru, temperatură care se menține constantă pe tot parcursul sintezei. pH-ul se menține la o valoare de 4-5 cu ajutorul unei soluții de bicarbonat de sodiu. Conversia se urmărește prin determinarea conținutului de substanțe nevolatile. La sfârșitul sintezei, emulsia de copolimer se răcește și se neutralizează cu o soluție apoasă de amoniac la un pH=7.5.

13.2. MODUL DE LUCRU SEMICONTINUU CU DOZAREA MONOMERILOR CA ATARE

Principiul metodei constă în încărcarea în vasul de reacție, sub agitare, a tuturor componentelor, mai puțin monomerii și agentul de transfer de lant care se amestecă într-un vas separat. După omogenizarea soluției, în vasul de reacție se dozează o parte din amestecul de monomeri. Masa de reacție se emulsionează și apoi se încălzește la temperatura de lucru, temperatură care se menține constantă pe tot parcursul sintezei. După o perioadă stabilită de la atingerea temperaturii de lucru, se începe dozarea amestecului de monomeri rămas. Dozarea se efectuează cu debit constant, pe o perioadă determinată de timp. pH-ul se menține la o valoare

de 4-5 cu ajutorul unei solutii de bicarbonat de sodiu. Conversia se urmăreste prin determinarea continutului de substante nevolatile. La sfârșitul sintezei, emulsia de copolimer se răcește și se neutralizează cu o soluție apoasă de amoniac la un $\text{pH}=7,5$.

13.3. MODUL DE LUCRU SEMICONTINUU CU DOZAREA MONOMERILOR SUB FORMĂ DE PREEMULSIE

Principiul metodei constă în încărcarea în vasul de reacție, sub agitare, a initiatorului și a unei părți din celelalte componente, mai puțin monomerii și agentul de transfer de lanț. În vasul de preemulsionare se amestecă componentele rămase, obținându-se preemulsia. O parte din preemulsie se dozează în vasul de reacție iar apoi masa de reacție se încălzește la temperatura de lucru, temperatură care se menține constantă pe tot parcursul sintezei. După o perioadă stabilită de la atingerea temperaturii de lucru, se începe dozarea preemulsiei rămase. Dozarea se efectuează cu debit constant pe o perioadă determinată de timp. pH -ul se menține la o valoare de 4-5 cu ajutorul unei solutii de bicarbonat de sodiu. Conversia se urmăreste prin determinarea continutului de substante nevolatile. La sfârșitul sintezei, emulsia de copolimer se răcește și se neutralizează cu o soluție apoasă de amoniac la un $\text{pH}=7,5$.

14. CONCLUZII

Prezenta lucrare cuprinde contributii originale, rezultate ca urmare a cercetărilor realizate, privind sinteza și caracterizarea unor copolimeri acrilici pentru pelicologene, obținuți prin procedeul de polimerizare în emulsie.

Lucrarea conține 13 capitole orientate în două direcții.

1. Prima direcție o constituie studiul de literatură privind stadiul actual al teoriilor referitoare la copolimerizarea în emulsie. S-au făcut considerații privind mecanismul și cinetica copolimerizării în emulsie precum și asupra factorilor care influențează copolimerizarea în emulsie a monomerilor acrilici. Datorită complexității deosebite a procesului de copolimerizare în emulsie (cauza fiind nenumărații factori care pot interveni într-un proces heterogen), teoriile elaborate au o valabilitate restrânsă.

2. A doua direcție a vizat cercetări în domeniul copolimerilor acrilici pentru pelicologene. Această parte cuprinde contributii originale la sinteza și caracterizarea mai multor copolimeri având la bază acrilat de butil, metacrilat de metil, acid acrilic și stiren, sau la modalități de sinteză originale.

Lucrarea are un caracter cu deosebire aplicativ, urmărind lămurirea unor aspecte cinetice privind copolimerizarea în emulsie a monomerilor acrilici în condiții aplicabile industrial, având în vedere că majoritatea studiilor de literatură sunt efectuate pe sisteme idealizate.

2.1. În prima parte a lucrării experimentale, s-a studiat cinetica copolimerizării în emulsie a cinci tipuri diferite de copolimeri: acrilat de butil - metacrilat de metil, acrilat de butil - stiren, acrilat de butil - metacrilat de metil-stiren, acrilat de butil - metacrilat de metil-acid acrilic și acrilat de butil - stiren-acid acrilic. S-a urmărit dependența vitezei de reacție în funcție de diverși parametri, cu referire la tipul și concentrația materiilor prime care se utilizează la copolimerizarea în emulsie și la tehnologia aleasă.

Din determinările efectuate în condiții de laborator, rezultă că cinetica procesului de copolimerizare în emulsie a sistemelor considerate se abate de la teoria Smith-Ewart, în special datorită următoarelor cauze:

- 1) Prezenta acidului acrilic în sistem favorizează apariția unor noi particule în tot timpul sintezei, datorită solubilității sale în apă. Proportii mari de acid acrilic cresc însă și tendința de coagulare a particulelor.
- 2) Copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic urmează o cinetică particulară, diferită mult de cea clasică, dar în acord cu rezultatele raportate în literatură privind copolimerizarea binară a acrilatului de butil cu stirenul.
- 3) Utilizarea unor concentrații mari de inițiator favorizează "inundarea" sistemului de radicali liberi, iar procesul de nucleere este limitat de stocul de miceli. Creșterea forței ionice în faza apoasă, odată cu creșterea concentrației inițiatorului, provoacă o amplificare a proceselor de coalescență a particulelor în creștere.
- 4) Prezenta unui agent de transfer de lant în sistem influențează desorbția radicalilor din particulele de polimer-monomer, acest fenomen jucând un rol important în procesul de copolimerizare în emulsie. De asemenea, agentul de transfer de lant reduce transferul de lant la emulgatorii neionici, modificând cinetica.

5) Prezența emulgatorilor neionici de tip nonilfenoli etoxilați în sistem, influențează foarte mult cinetica copolimerizării, din cauza solubilizării unei părți din ei în monomeri, a creerii unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor, ceea ce scade viteza de intrare a radicalilor în particule și a favorizării transferului de lanț (datorită separării hidrogenului din grupările oxietilenice).

6) Modificarea tipului emulgatorilor anionici și neionici ca și a raportului între ei, modifică semnificativ cinetica procesului.

7) Utilizarea ca mediu de dispersie a apei potabile comparativ cu apa distilată aduce modificări în cinetică, viteza de reacție fiind mai mică, datorită prezenței electrolitilor și a interacțiunii între aceștia și unele componente ale sistemului de polimerizare (inițiatorul, emulgatorii, acidul acrilic).

8) Tehnologia aleasă pentru copolimerizarea în emulsie modifică de asemenea semnificativ cinetica procesului, în special la procedeele la care monomerii se dozează semicontinuu. Creșterea cantității de monomer introdusă inițial în reactor are ca efect o creștere a vitezei de reacție, ca de altfel și reducerea timpului de dozare al monomerilor. La temperaturi ridicate, când viteza de dozare este un factor limitativ pentru viteza de reacție, creșterea particulelor are loc după un sistem miez-mantă. Prin corelarea temperaturii de lucru cu viteza de dozare a monomerilor și cu cantitatea din amestecul de monomeri dozată inițial, se poate favoriza o anumită cinetică sau alta. Acest fapt este foarte important datorită implicațiilor sale practice.

9) Utilizarea procedurii de dozare a monomerilor sub formă de preemulsie aduce modificări importante în cinetica procesului datorită faptului că etapa de formare a particulelor se prelungeste foarte mult.

2.2. În a doua parte a lucrării experimentale s-au caracterizat emulsiile de copolimeri obținute în urma sintezelor. S-a urmărit variația proprietăților emulsiilor în funcție de parametrii studiați.

Proprietățile emulsiilor sunt foarte importante, având în vedere că scopul pentru care s-au sintetizat copolimerii acrilici este industria peliculogenelor, unde aceștia se utilizează sub forma emulsionată în care s-au obținut.

Pentru caracterizarea copolimerilor emulsionați s-au utilizat tehnicile moderne de analiză, ca microscopia electronică și titrarea conductometrică, corelate cu tehnicile clasice folosite în domeniu.

În urma determinării proprietăților emulsiilor de copolimeri sintetizate, se pot trage următoarele concluzii:

1) Vâscozitatea emulsiilor este influențată de tipul și concentrația emulgatorilor, de inițiator și agentul de transfer de lanț, de mediul de dispersie și procedeul de lucru. Acidul acrilic are și el o influență deosebită.

2) Stabilitatea emulsiilor la centrifugare (măsură a stabilității emulsiei) este influențată de majoritatea parametrilor studiați. Cele mai semnificative influențe sunt date de concentrația emulgatorilor (datorită modificării ariei ocupate de molecula de emulgator), precum și de concentrația acidului acrilic, care conferă un maxim al stabilității la concentrații mici. Prezența electrolitilor în mediul de dispersie poate avea influențe diferite asupra stabilității, în funcție de prezența sau nu a acidului acrilic în sistem.

3) Stabilitatea emulsiilor la ioni de calciu este influențată în special de tipul și concentrația emulgatorilor, pentru o bună stabilitate fiind necesară prezența în sistem a emulgatorilor neionici la concentrații mai mari de 1%.

4) Prin microscopie electronică s-au determinat unele proprietăți importante ale emulsiilor de copolimeri, ca: diametrul mediu numeric și gravimetric al particulelor, distribuția mărimii particulelor, numărul de particule în unitatea de volum și suprafața particulelor. Toate aceste

proprietăți sunt influențate de parametrii studiați și sunt corelate cu cinetica copolimerizării. Cele mai semnificative influențe în acest caz le prezintă tipul și concentrația emulgatorilor, a inițiatorului, a monomerilor precum și modul de lucru.

Cresterea ponderii emulgatorilor neionici are ca efect scăderea numărului de particule și lărgirea distribuției mărimii particulelor, procesul prezentând abateri de la teoria clasică Smith-Ewart.

Cresterea proporției monomerului plastifiant (acrilatul de butil) are ca efect creșterea dimensiunii particulelor, datorită creșterii tendinței de floclare.

Dacă acidul acrilic este prezent în sistem, prin creșterea concentrației sale se lărgeste distribuția mărimii particulelor iar diametrul particulelor scade până la un minim și apoi crește.

Numărul și dimensiunea particulelor sunt influențate de modul de lucru în special când se lucrează într-un procedeu semicontinuu, cu dozarea monomerilor sub formă de preemulsie, când, prin creșterea procentului de monomer introdus inițial în reactor crește numărul de particule, deoarece crește procentul de emulgator dozat inițial.

5) Utilizând titrarea conductometrică, metodă ce permite determinarea repartizării acidului acrilic la suprafața particulelor de copolimer, s-a stabilit că la copolimerizarea acrilatului de butil cu metacrilatul de metil și cu acidul acrilic, prin creșterea proporției de acid acrilic, crește cantitatea de acid ce se găsește la suprafața particulelor, în timp ce la copolimerizarea acrilatului de butil cu stirenul și cu acidul acrilic situația este inversă. Rezultatele obținute sunt urmarea solubilității diferite a acidului acrilic în cele două amestecuri de monomeri și a faptului că acidul acrilic este mai puțin reactiv la copolimerizarea cu metacrilatul de metil și acrilatul de butil, dar el prezintă o tendință de copolimerizare alternantă cu stirenul.

2.3. A treia parte a lucrării experimentale cuprinde caracterizarea copolimerilor sintetizați. Pentru caracterizare s-au folosit spectroscopia RMN și IR, determinarea masei molare vâscozimetrice și a proprietăților mecanice specifice pentru domeniul peliculogenelor (elasticitatea Erichsen și duritatea Persoz).

În urma determinării proprietăților copolimerilor se pot trage următoarele concluzii:

1) Densitatea copolimerilor se modifică cu compoziția, ea fiind utilă în stabilirea unor compoziții, în special pentru copolimerii binari.

2) Spectroscopia RMN a permis determinarea compoziției copolimerilor. La copolimerii care conțin stiren, proporția acestuia se poate stabili și cu ajutorul spectroscopiei IR, considerându-se benzile de la 1725 cm^{-1} și 700 cm^{-1} . Compozițiile copolimerilor determinate prin metodele spectroscopice indică diferențe față de compoziția amestecului de monomeri, rezultatele obținute corelându-se bine cu previziunile făcute pe baza rapoartelor de reactivitate la copolimerizare.

3) Masa molară vâscozimetrică a copolimerilor crește în general cu creșterea vitezei de polimerizare, acest fapt fiind specific polimerizării în emulsie. Astfel, prin creșterea concentrației emulgatorilor, a monomerilor, a raportului între monomerii acrilici și stiren, a proporției din monomeri introdusă inițial în reactor, crește și masa molară.

Cresterea concentrației agentului de transfer de lant are un efect de scădere a masei molare. Inițiatorul are și el acest rol, datorită creșterii numărului de radicali și a scurtării perioadei de propagare a lantului în particula de polimer-monomer. Numărul de radicali în unitatea de volum poate fi mărit și prin creșterea temperaturii.

Cresterea raportului între emulgatorii neionici și cei ionici duce la creșterea masei molare datorită efectului emulgatorilor neionici de a întârzia intrarea radicalilor liberi prin crearea unei regiuni cu o înaltă vâscozitate microscopică în jurul particulelor.

Prezența electrolitilor în mediul de dispersie duce la reducerea masei molare.

4) Proprietățile mecanice ale copolimerilor se modifică în special prin modificarea raportului între

monomeri. Creșterea ponderii monomerului cu efect plastifiant (acrilatul de butil) duce la creșterea elasticității și la scăderea durității copolimerilor.

Emulgatorii neionici modifică și ei proprietățile mecanice ale copolimerilor, datorită posibilității lor de a penetra în particulele de copolimer, unde acționează ca plastifianți.

2.4. În urma studiilor întreprinse privind obținerea și caracterizarea unor copolimeri acrilici emulsionați, s-au elaborat șapte compozitii de copolimeri noi, cu utilizări în industria peliculogenelor. Produsele sunt lansate în producție industrială sau în curs de lansare, pe bază de licență proprie. Toate produsele sunt realizate după o concepție originală. Pentru cele șapte compozitii de copolimeri acrilici s-au depus cereri de brevetare la OSIM.

2.5. Copolimerii acrilici emulsionați obținuți au fost utilizați cu succes la elaborarea unor compozitii peliculogene emulsionate. Acestea prezintă proprietăți superioare în domeniile în care se utilizează.

BIBLIOGRAFIE

1. Mayo Smith, W. , Manufacture of plastic , Reinhold Publ. Corp. N.Y. 1964
2. ***The manual of resins for coatings , Ed. by PKT Oldring B.A. and Haward O., London 1987
3. Martens C., Technology of Paints , Varnishes and Lacquers, Hungtington, N.Y.1974
4. Robu C., Moga N., Buletin Tehn. Inform., LCCLC,32,2,1971,3
5. Moga N., Buletin Tehn. Inform.,CCPALV,10,1985,41
6. Panescu A., Buletin Tehn. Inform.,CCPALV,22,1989,45
7. Myers R., Film Forming Composition, vol1,Marcel Dekker Inc,nN.Y.,1967
8. Rodriguez U., J. Polym. Sci., Chem., 27, 1989, 3659
9. Schlund B., Makromol. Chem. Suppl. , 10/11, 1985, 419
- 10.Guillot J., Makromol. Chem. Suppl. , 10/11, 1985, 235
- 11.Toma G., Mat. Plast., 23(4), 1986, 223
- 12.Shaffer G., J. Polym. Sci., Chem., 25, 1987, 2595
- 13.Ottewill R.H., J. Polym. Sci., Symp., 72, 1985, 199
- 14.Blaga A., Robu C., Tehnologia acoperirilor organice , vol.1, Ed. Tehnica, Bucuresti 1981
- 15.Gardner H., Paint, Varnishes, Lacquers and Color, Gardner Laboratory Ink., Bethesda.1962
- 16.Bragdon C., Film Formation, Film Properties and Film Deterioration, Interscience Publ., Inc., N.Y., 1958
- 17.Chainey M., Makromol. Chem. Suppl. , 10/11, 1985, 435
- 18.Czerwinski W.K., Dissertation , Darmstadt, 1985
- 19.Llauro-Daricades M.F., Polymer, 27(6),1986, 889
- 20.Hen J., J. Colloid Interface Sci., 49, 1974, 425
- 21.Van den Hul H.J., Br. Polym J., 2, 1970,121
- 22.Mercurio A., Off. Digest , 36, 475, 1964, 135
- 23.Zutty R., Polymerisation and condensation process, Amer. Chem. Soc., Washington.1962. p52
- 24.Ham G., Copolymerisation, Interscience Publ., N.Y., 1964
- 25.Lambda M., Makromol. Chem. Suppl. , 10/11, 1985, 46
- 26.Gulbekian E.V., Brit. Polym. j., 2(3),1970, 146
- 27.Petropoulos J.C., Off. Digest, 33, 1961, 719
- 28.Bondy C., JOCCA, 51, 5, 1968
- 29.Klein D., J. Paint Techn., 42, 1970, 335
- 30.Fox R., J. Polym. Sci., A1, 1963, 1079
- 31.Oosterhoff H., JOCCA, 48, 3, 1965, 256
- 32.Maxim L., Kunst C., Off. Digest, 36, 723, 1964, 404
- 33.Miels T., J. Paint Techn.,39, 512, 1967, 532
- 34.Blaga A., Robu C., Tehnologia acoperirilor organice , vol.2, Ed. Tehnica. Bucuresti 1983
- 35.Panescu A., Bul. Tehn. Inf. CCPALV, 10, 1985, 7
- 36.Schurr G., J. Paint Techn.,38, 1966, 591
- 37.Toothill R., Off. Digest, 33, 442, 1961, 1453
- 38.Naidus H., Advan. Chem. Ser., 91, 1969, 188
- 39.Chainey M., J. Polym. Sci., Chem., 23, 1985, 2947
- 40.Padget J., J. Coating Technol., 55, 1983, 39
- 41.Yunaska M., Pigment and Resin Technol., 4, 10, 1974, 6

-
42. Donescu D., *Mat. Plast.*, 2, 1989, 83
 43. Stephenson H., *Elastomerics*, 1988, march., 24
 44. Brodnyan J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1964, 687
 45. Anzur J., *JOCCA*, 57, 1974, 170
 46. Snuparek J., *JOCCA*, 59, 1976, 19
 47. Llewellyn J., *JOCCA*, 49, 1966, 1032
 48. Krause H., *Off. Digest*, 1964, 1298
 49. Grassie N., *J. Polym. Sci.*, A1, 9, 1971, 919
 50. Warson h., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 265
 51. Kossmann H., *Polym. Paint Colour J.*, 181, 4281, 1991, 204
 52. Moga N., *Buletin Tehn. Inf., CCPALV*, 8, 1984, 7
 53. Joseph R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1, 1993, 173
 54. Eckersley S.T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 10, 1993, 1689
 55. Kraus G., *Am. Paint and Coating J.*, 74, 1990, 13
 56. Cansell F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 314, 1990, 547
 57. Bodwell J.R., *JOCCA*, 76, 3, 1993, 126
 58. Mitsouka T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 6, 1993, 1027
 59. Xu J.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 9, 1990, 1957
 60. Hendricks B.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 516, 1990, 953
 61. Zhang L., Lin Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 8, 1993, 1415
 62. Schlueter H., *Macromolecules*, 23, 6, 1990, 1618
 63. Jurcău D., Manovicu I., Simpozion "Zilele Academice Timisene", Timisoara, 1993
 64. Drutău M., Jurcău D., A 20-a Sesiune de Comunicări Stiintifice Călimănești, 1994
 65. Patent Japonez, 04,222,801(1992)
 66. Patent japonez, 04,202,488(1992)
 67. Patent USA, 5,157,084(1992)
 68. Hulden M., *J of Coatings Techn.*, 66, 835, 1994, 67
 69. Patent francez, 2447947(1980)
 70. Patent USA, 4,735,991(1988)
 71. Patent francez, 2497216, (1980)
 72. Patent USA, 4,978,695 (1990)
 73. Patent USA, 4,981, 883 (1991)
 74. Patent USA, 5,034, 454 (1990)
 75. Patent USA, 4,904, 727 (1990)
 76. Patent USA, 4,748,202 (1988)
 77. Patent USA, 4,442,257 (1984)
 78. Patent USA, 444,941 (1984)
 79. Patent USA, 4,544,686 (1985)
 80. Patent francez, 2460313 (1980)
 81. Moga N., *Bul. Tehn. Inf., ICEPALV*, 1, 1994, 11
 82. Pănescu A., *Bul. Tehn. Inf., ICEPALV*, 1, 1994, 41
 83. Anwari F., *J. of Coatings Techn.*, 65, 821, 1993, 39
 84. Ferlanto E.C., *J. of Coatings Techn.*, 66, 835, 1994, 85
 85. Inaba Y., *J. of Coatings Techn.*, 66, 832, 1994, 63
 86. Wall F., *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1944, 2050
 87. Alfrey T, Goldfinger G., *J. Chem. Phys.*, 12, 1944, 205
 88. Mayo F., Lewis F., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, 1594

-
89. Melville H., J. Polym. Sci., 2, 1947, 229
 90. Vasiliu Oprea C., Bulacovschi V., Polimeri. Teoria proceselor de sinteza , Ed. Tehnica, Bucuresti 1986
 91. Vanderhoff J., J. Polym., Sci., Polym. Sympos., 72, 1985, 161
 92. Guillaume J., Pichot C., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985, 69
 93. Cruz M., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985,87
 94. Snuparek J., J. Appl. Polym. Sci.,20, 1976, 1753
 95. Devon M.J., J. Polym. Sci., Chem., 24, 1986, 219
 96. Guillaume J., J. Polym. Sci., Chem., 26, 1988, 1937
 97. Mead R., Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, 2283
 98. Schuller H., in Polymer Reaction Engineering, Reichert, Ed., Heidelberg, Germany, 1986
 99. Guillot J., in Polymer Reaction Engineering, Reichert, Ed., Heidelberg, Germany, 1986
 100. Daniel J., Makromol. Chem. Suppl., 10/11 1985, 359
 101. Fitch R. M. , J. Polym. Sci. , B,8,1970, 703
 102. Staudinger H., Ber.,68, 1935, 2311
 103. Fikentscher H., Angev. Chem., 59, 1938, 433
 104. Harkins W.D., J. Am . Chem. Soc., 69, 1947, 1428; J. Polym. Sci., 5,1950, 217
 105. Bondy C., JOCCA, 49, 1966, 1045
 106. Smith W., Ewart R., J. Chem. Phys., 16, 1948, 592
 107. Gardon L., J. Polym. Sci., A-1, 6, 1968, 623; 9, 1971, 2763
 108. Roe C. P., Ind. Eng. Chem., 60(91), 1968,20
 109. Ugelstad J., J. Polym. Sci., Lett., 11, 1973, 503
 110. Eliseeva V., Vysocomol. Soedin., A-18, 1976, 1145
 111. Ugelstad J., Makromol. Chem., 179, 1978, 815
 112. Ugelstad J., Adv. Colloid Interface Sci., 13, 1980, 101
 113. Chom Y., J. Dispersion Sci. Technol., 1, 1980, 129
 114. Nomura M., Harada M., Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 24, 1976, 102
 115. Ugelstad J., Makromol. Chem., 180, 1979, 2433
 116. Nomura M., J. Polym. Sci., Lett., 26, 1988, 385
 117. Svetov O., Acta Polym., 32, 7, 1981, 403
 118. Medvedev S., Kinetics and mechanism of polyreaction , IUPAC, International Symp. of Macromol. Chem., Budapest , 1971
 119. Chern C., J. Polym. Sci., Chem., 25, 1987, 617
 120. Williams D., Gramcio D., J. Polym. Sci., A1, 8, 1970, 2617
 121. Williams D., J. Makrimol. Sci., A-7, 1973, 623
 122. Williams D., J. Polym. Sci., Chem., 12, 1975, 2087
 123. Napper D., Progres in Polym. Sci., 3, Jenkins A. D. Ed. Pergamon , N.Y. ,145, 1971
 124. Napper D., J. Polym. Sci., A1, 1971, 81
 125. Gardon L., J. Polym. Sci. ,Chem., 11, 1973, 241
 126. Gardon L., J. Polym. Sci., Chem., 12, 1974, 2133
 127. Vanderhoff J., 14-th Annual Emulsion Polymers. Short Course. Lehigh University, 1983
 128. Fischer L., Comunicare, 1985, in [119]
 129. Warson H., Paint Technol., 24, 271, 1960, 19
 130. Ugelstad J., Hansen F., Pubbis. Chem. and Technol., 49, 1976, 536
 131. Fitch R.M., Polym. Colloids, Ed. Plenum, N.Y.,1971, p73
 132. Fitch R.M., Off. Digest, 37, 489, 1965, 32
 133. Roe C., Brass P., J. Polym. Sci., 24, 1957, 401

-
134. Vanderhof J., *J. Polym. Sci.*, 20, 1956, 225
 135. Stockmayer W., *J. Polym. Sci.*, 24, 1957, 314
 136. O Toole J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1965, 2291
 137. De Graf A., *J. Polym. Sci.*, A2, 9, 1971, 1955
 138. Harada M., Nomura M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1971, 675
 139. Frijs N., Hamilec E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1957, 97; 17, 1973, 2311; 18, 1974, 2274
 140. Harada M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1972, 811
 141. Yamaguchi T., *Angew. Macromol. Chem.*, 32, 1973, 177
 142. Yamaguchi T., *Angew. Macromol. Chem.*, 53, 1976, 6
 143. Yamaguchi T., *Chem. Ind.*, 6, 1975, 748
 144. Ballard M.J., *J. Polym. Sci., Chem.*, 26, 1981, 939
 145. Lin C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1981, 1327
 146. Nomura M., *Preprints of the 3th Int. Conf. of Surface and Colloid Sci.*, Stockholm, 1979, 148
 147. Nomura M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1982, 2483
 148. Nomura M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1983, 2767
 149. Nomura M., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 25
 150. Bataille P., *J. Polym. Sci., Chem.*, 16, 1978, 2527
 151. Rudin A., *J. Appl. Sci., Chem.*, 17, 1979, 493
 152. Goldwasser J., *J. Polym. Sci., Chem.*, 20, 1982, 1993
 153. Giannetti E., *J. Polym. Sci., Chem.*, 26, 1988, 2307
 154. Gilbert R., Napper D., *J. Chem. Soc. Trans Faraday*, 1, 70, 1974, 39
 155. Greenhil D.A., *Am. Paint and Coating J.*, 73, 1990, 38
 156. Snuparek J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1976, 1753
 157. Min T.J., *J. Polym. Sci., Chem.*, 21, 1983, 2845
 158. Mangaraj D., *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 13, 1, 1972, 349
 159. Wessling R.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1968, 309
 160. Guillot J., *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, 1, 1980
 161. El Aasser M., *Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate*, *Ap. Sci. Pub.*, London 1981
 162. Kong X. Z., *These, Univ. Lyon*, 1, 1986
 163. Rios L., *Makromol. Chem.* 183, 1982, 531
 164. Vijayendran B.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1979, 733
 165. Fitch R.M., *ACS Symp. Ser.*, 1981, 165
 166. Nalchadzhyan S.O., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 30(7), 1988, 52
 167. Ramirez W., Guillot J., *Makromol. Chem.* 189, 1988, 361
 168. Lichti G., *J. Polym. Sci., Chem.*, 21, 1981, 269
 169. Tarcha P.J., *J. Polym. Sci., Phys.*, 21, 1983, 2389
 170. Rios L., Cruz E., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 477
 171. Dunn A., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 1
 172. Kamei S., *J. Polym. Sci., Chem.*, 24, 1986, 3109
 173. Anzur J., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 311
 174. Donners W., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 297
 175. Emelie B., Pichot C., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 43
 176. Sutterlin N., *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 1985, 403
 177. Snuparek J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1984, 1
 178. Snuparek J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1979, 909
 179. Snuparek J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1979, 915
 180. Fitch R.M., *J. Colloid Interface Sci.*, 71, 1979, 107

-
181. Sutterlin N., 27th IUPAC Int. Symp. Macromol., Strasbourg, 1981, 341
 182. Capek J., Acta Polym., 39, 3, 1988, 142
 183. Muroi S., J. Appl. Polym. Sci., 10, 1966, 713
 184. Muroi S., J. Appl. Polym. Sci., 11, 1967, 1963
 185. Blackley D.C., High Polymer Latices, Maclaren, London 1966
 186. Green D. W., J. Colloid Interface Sci., 43, 1973, 449
 187. Patent USA 3575913, 1971
 188. Sakota K., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, 2583
 189. Ceska G.W., J. Appl. Polym. Sci., 18, 1974, 2493
 190. Sakota K., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, 1745
 191. Vijayendran B.R., J. Appl. Polym. Sci., 23, 1979, 893
 192. Sakota K., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, 3255
 193. Sakota K., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, 3265
 194. Ceska G.W., J. Appl. Polym. Sci., 18, 1974, 427
 195. Greene B.W., J. Colloid Interface Sci., 43, 1973, 462
 196. Vigouroux A., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985, 511
 197. Gajria C., J. Appl. Polym. Sci., 28, 1983, 1667
 198. Hoy K., J. Coatings Technology, 51, 1979, 27
 199. Huo B.P., J. Appl. Polym. Sci., 35, 1988, 1409
 200. Loncar F.V., Polym. Mater. Sci. Eng., 52, 1985, 299
 201. Sherman P., Emulsion Science, Academic, London, 1968, p 65-72, 206
 202. Ruckenstein Z., J. Polym. Sci., Chem., 27, 1989, 4375
 203. Verbrugge C.J., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1970, 897
 204. Verbrugge C.J., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1970, 911
 205. Hurley S.M., J. Appl. Polym. Sci., 40, 1990, 2151
 206. El-Aasser M., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985, 335
 207. Konno M., J. Polym. Sci., Chem., 25, 1987, 223
 208. Litt M., J. Polym. Sci., A1, 8, 1970, 3607
 209. Cauley D., J. Appl. Polym. Sci., 27, 1982, 363
 210. Ottewill R., British Polym. J., 10, 1978, 173
 211. Schoonbrood H.A., J. Appl. Polym. Sci., 49, 11, 1993, 2029
 212. Wang X., Ruckenstein E., J. Appl. Polym. Sci., 49, 12, 1993, 2179
 213. Joshi M.V., J. Appl. Polym. Sci., 50, 1, 1993, 75
 214. Ogawa I., J. Appl. Polym. Sci., 47, 2, 1993, 217
 215. Masa J.A., J. Appl. Polym. Sci., 48, 2, 1993, 205
 216. Hurley S.M., J. Appl. Polym. Sci., 40, 11/12, 1990, 2151
 217. Dunk W.A., Polym. Mater. Sci. Eng., 66, 1992, 170
 218. Cao T., Polym. Int., 32, 2, 1993, 153
 219. Hedestead C., JOCCA, 53, 1970, 599
 220. Acatinei E., Buletin Tehn. Inform., CCPALV, 4, 1983, 71
 221. Acatinei E., Buletin Tehn. Inform., CCPALV, 5, 1983, 131
 222. ***Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 1, Ed. by Mark H., Gaylord N., Interscience Publ., N.Y. 1964
 223. Hak Z., Colloid Polym. Sci., 260, 2, 1982, 212
 224. Pijpers A.P., J. Polym. Sci., Chem., 23, 1985, 453
 225. Dicke H., Colloid Polym. Sci., 260, 1982, 3
 226. Blaga A., Robu C., Chimia si tehnologia polimerilor pentru peliculogene, Ed. Tehnica.

Bucuresti 1977

- 227.Miranda T., J. of Paint Tehn.,38,499,1966,469
228.Motoiu I., Motoiu M., Rasini sintetice pentru lacuri, vopsele si cerneluri tipografice, Ed. Tehnica, Bucuresti 1972
229.Bondy C., JOCCA, 49, 12, 1966, 1045
230.Isaacs P., J. Macromol. Chem., 1,1, 1966, 163
231.Fitch R., Am. Paint J., 49, 41, 1965, 42
232.Jianu I., Studiul emulsionarii unor nitrolacuri , Univ. Timisoara, 1985, p 27-39
233.Enciclopedia de chimie , vol 6, p242, Ed. St. si Enciclop., Bucuresti 1989
234.Greth G., J. Polym. Sci. , 55, 1963, 935
235.Robu C., Buletin Tehn. Inform., LCCLC, 29, 2, 1970, 3
236.Shinoda K., J. Colloid Sci., 25,1967, 396, 429; 35, 1971, 626
237.Berberover A., Hill M., Detergents and Emulsioners , Alured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, 1991
238.Friberg S., J. Colloid Interf. Sci., 32, 1971, 291
239.Dimonie M., Boghina C., Poliacrilaamida, Ed., Tehnica, Bucuresti, 1986
240.McCoy C., Off. Digest, 35, 459, 1963, 327
241.Feldman D., Tehnologia compusilor macromoleculari , Ed. Tehnica, Bucuresti 1974
242.Naidus H., Off. Digest , 33, 443, 1961, 1583
243.Summer C , Paint Technol., 24, 1960, 14
244.Moilliet J., Off. Digest, 33, 440, 1961, 1103
245.Peterkosky A., Pitture e Vernici, 52, 8, 1976, 289
246.Robu C., Moga N., Buletin Tehn. Inform., CCPALV, 20, 1988,57
247.Mackenzie A., Paint and Varnish Production, 57, 12, 1967, 25
248.Van der Hoff B.M., ACS 34, Am. Chem. Soc. 1962, 6-31
249.Fikentscher H., Angew. Chem., 72, 1960, 25
250.Jurjenko A., Koloid J., 13, 1951,227 ; 18, 1956, 555
251.Sundberg D., J. Appl. Polym. Sci., 23, 1979, 2197
252.Morris C.E., Makromol. Chem., 119, 1968, 212
253.Napper D.H., J. Polym. Sci., 61, 1962, 127
254.Morris C.E., J. Polym. Sci., A1, 4, 1966, 985
255.Netschey A., J. Polym. Sci., B, 7, 1969, 829
256.Gardon J., J.Polym. Sci., A1, 6, 1968, 643
257.Fitch R.M., J. Polym. Sci., , Symp., 72, 1985, 207
258.Vijayendran B.R., Makromol. Chem. Suppl. , 10/11, 1985, 271
259.Paxton T.R., J. Colloid Int. Sci., 31, 1969, 19
260.Edelhauser H., J. Polym. Sci., C, 27, 1969, 291
261.Eliseeva V., Acta Polym., 32, 7, 1981, 355
262.Lin C.C., J. Appl. Polym. Sci., 26, 1981, 1327
263.Capek J., Makromol. Chem., 189, 1988, 341
264.Alexander A.E., Prog. Polym. Sci., 3, 1970, 145
265.Antonova L.F., Vysokomol. Soedin. Ser A, 20, 1978, 687
266.Tacx J.C., J. Polym. Sci., Chem., 27, 1989, 817
267.Blackley D., Emulsion Polymerrisation , Applied Science, London . 1975
268.Ikada Y., J. Polym. Sci., Chem., 12, 1974, 1829
269.McCoy C., J. Paint Tech. , 26, 9, 1962, 37
270.Sutterlin N., Polymer Colloids, II Ed. R.M. Fitch, Plenum, 1980, 583

-
271. Eliseeva V., ACS Symp. Ser., 24, 1976, 62
272. Okamura S., J. Polym. Sci., 58, 1962, 221
273. Medvedev S., J. Macromol. Sci. Chem., 7, 1973, 715
274. Priima I., J. Polym. Sci., Chem., 20, 1980, 489
275. Maw T., ACS Polymer Preprints, aug. 1983, p69,71
276. Thorstenson T.A., J. Appl. Polym. Sci., 47, 8, 1993, 1381
277. Thorstenson T.A., J. Appl. Polym. Sci., 47, 8, 1993, 1387
278. Gilmore C.M., J. Appl. Polym. Sci., 48, 8, 1993, 1449
279. Gilmore C.M., J. Appl. Polym. Sci., 48, 8, 1993, 1461
280. Lee C.H., J. Appl. Polym. Sci., 39, 11/12, 1990, 2205
281. Capek I., Funke W., Makromol. Chem., 191, 11, 1990, 2549
282. Chen S.A., Lee S.T., Makromol. Chem., Rapid Commun., 11, 9, 1991, 443
283. Singh H.N., JAOCS, 70, 1, 1993, 69
284. Cohen L., JAOCS, 70, 1, 1993, 75
285. Winnik F.M., Polymer J., 22, 6, 1990, 482
286. Wang H.W., Polymer Bulletin, 24, 2, 1990, 207
287. Chew C.H., J. of Dispersion Sci. and Technol., 11, 1, 1990, 49
288. Fontenot K., Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2, 1993, 373
289. Jurcău D., Manovicu I., A 20-a Sesiune de Comunicări Stiintifice Călimănești, 1994
290. Bartlett P., J. Am. Chem. Soc., 71, 1949, 1419
291. Kolthoff I., J. Am. Chem. Soc., 73, 1951, 3055
292. Berry K., Peterson I., J. Am. Chem. Soc., 73, 1951, 5195
293. Tsuda Y., J. Appl. Polym. Sci., 5, 1961, 104
294. Peebles L., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, 113
295. Săndescu F., Materiale Plastice, 1, 1988, 25
296. Kolthoff I., J. Am. Chem. Soc., 15, 1955, 459
297. Henglein A., Makromol. Chem., 12, 1954, 20
298. Moga N., Pănescu A., Buletin Tehn. Inform., CCPALV, 21, 1988, 13
299. Brown W., Miranda T., Off. Digest, 36, 475, 1964, part 2, 92
300. Sugimura T., J. Polym. Sci., A1, 1965, 2935
301. Mukherjee A., J. Polym. Sci., A1, 5, 1967, 135
302. Maiti S., J. Polym. Sci., A1, 9, 1971, 253
303. Morris C., Makromol. Chem., 119, 1968, 212
304. Van der Hoff B., J. Polym. Sci., 44, 1960, 214
305. Brooks B., Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 1981, 69
306. Riabova M., J. Prikl. Him., 3, 1982, 632
307. Donescu D., Mat. Plast., 13, 3, 1980, 146
308. Donescu D., Colloid Polym. Sci., 258, 1980, 1363
309. Donescu D., Mat. Plast., 23, 1, 1986, 31
310. Dunn A., ACS Polym. Preprints, 13, 1972, 126
311. Donescu D., Mat. Plast., 3, 1987, 129
312. Brodnyan J., J. Colloid Sci., 18, 1963, 73
313. Guillot J., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985, 489
314. Kipparisides C., Polymer Colloids II, Fitch Ed., Plenum N. Y., 1979, p555
315. Lock M.R., El-Aasser M.S., J. Appl. Polym. Sci., 39, 10, 1990, 2129
316. Stannett V., J. Polym. Sci., A1, 8, 1970, 3607
317. Friis N., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, 2311

-
318. Bataille F., J. Polym. Sci., Chem., 26, 1988, 1471
 319. Corrin M., J. Chem. Physics, 14, 1946, 480
 320. Hobbs M., J. Phys. Chem., 55, 1951, 375
 321. Bobalek E., Off. Digest, 35, 460, 1963, 423
 322. Klein D., J. Paint Tech., 45, 577, 1973, 43
 323. Vraneck C.A., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1973, 2667
 324. Celanese Chemical Co., 1963
 325. Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca N.Y. 1953
 326. Burnet G.M., Mechanism of Polymer Reactions, Intersci. Publ. N.Y., 1954
 327. Choi Y., J. Polym. Sci., Chem., 23, 1985, 2973
 328. Berkowitz E., Off. Digest, 37, 490, 1965, 1337
 329. Celanese Chemical Co., Acrylates, 1959
 330. Schunmukhan S., J. Polym. Sci., 6, 1951, 691
 331. Schoot C., J. Polym. Sci., 7, 1951, 657
 332. Evans C., J. Appl. Polym. Sci., 5, 1961, 39
 333. Omi S., J. Chem. Eng. Japan, 2, 1969, 64
 334. Nomura M., J. Appl. Polym. Sci., 16, 1972, 835
 335. Lowry V., J. Appl. Polym. Sci., 29, 1984, 3925
 336. Herold H., Chem. Tech., 36, 7, 1984, 291
 337. Matejicek A., J. Appl. Polym. Sci., 35, 1988, 583
 338. Elkersley S.T., J. Appl. Polym. Sci., 48, 8, 1993, 1369
 339. Fortelny I., J. Appl. Polym. Sci., 48, 10, 1993, 1731
 340. Bataille P., J. Appl. Polym. Sci., 39, 8, 1990, 1815
 341. Rodriguez L.A., J. Appl. Polym. Sci., 48, 5, 1993, 775
 342. Sum F., J. Appl. Polym. Sci., 48, 7, 1993, 1279
 343. Ghosh A.K., J. Appl. Polym. Sci., 39, 7, 1990, 1553
 344. Devon M.J., J. Appl. Polym. Sci., 39, 10, 1990, 2119
 345. Dimitratos J., J. Appl. Polym. Sci., 40, 516, 1990, 1005
 346. Kobayashi S., Polym. J., 22, 8, 1990, 759
 347. Jurcău D., Manovicu I., A 20-a Sesiune de Comunicări Stiintifice Călimănești, 1994
 348. Arce Romero S.M., Mem., Simp., Laninoam Polim., 3rd, 1992, 226
 349. Jurcău D., Manovicu I., Simpozion "Zilele Academice Timisene", Timisoara 1993
 350. Jurcău D., Comunicare ICEPALV Timisoara, 1992
 351. Misra S., J. Polym. Sci., Lett., 17, 1979, 567
 352. Wessling R., J. Macromol. Sci. Chem., A7, 1973, 647
 353. Krakeler J.J., J. Polym. Sci., C27, 1969, 207
 354. Gerrens H., J. Polym. Sci., C27, 1969, 77
 355. Snuparek J., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, 1753
 356. Guillot M., J. Appl. Polym. Sci., 16, 1972, 1457
 357. Morgan L.W., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985, 59
 358. Swang G.W., J. Appl. Polym. Sci., 49, 6, 1993, 991
 359. Palani Raj W.R., J. Appl. Polym. Sci., 47, 3, 1993, 499
 360. Hatada K., Polym. J., 22, 10, 1990, 853
 361. Cevellac P., Am. Paint and Coating J., 73, 1990, 39
 362. Canegallo S., J. Appl. Polym. Sci., 47, 6, 1993, 961
 363. Sauer B.B., J. Appl. Polym. Sci., 39, 11-12, 1990, 2419
 364. Varghan C.D., J of Dispersion Sci. and Techn., 11, 1, 1990, 83

-
365. Asua J.M., J. Appl. Polym. Sci., 39, 5, 1990, 1183
366. Snuparek J., J. Appl. Polym. Sci., 21, 1977, 2253
367. Rios L., Makromol. Chem. Suppl., 10/11, 1985, 207
368. Hamaide J., Eur. Polym. J., 20, 1984, 855
369. Manovicu V., Bazele tehnologiei monomerilor si polimerilor, vol.1, IPTV Timisoara, 1975
370. Cobianu N., Vasilescu D., Copolimerizarea, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1984
371. Ballard M.J., J. Polym. Sci., 19, 1981, 939
372. Forcada J., J. Polym. Sci., Chem., 23, 1985, 1955
373. Chen S. A., Wu K.W., J. Polym. Sci., A, Chem., 26, 1988, 1487
374. Rudin A., J. Polym. Sci., Chem., 12, 1974, 2235
375. Brandrup I., Immergut E.H., Polymer Handbook, A Wiley, Intersci. Publ., New York, 1989, II/268