

INSTITUTUL POLITEHNIC " TRAIAN VUIA "
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA
T I M I S O A R A

Ing. VICTOR ȘIPOS

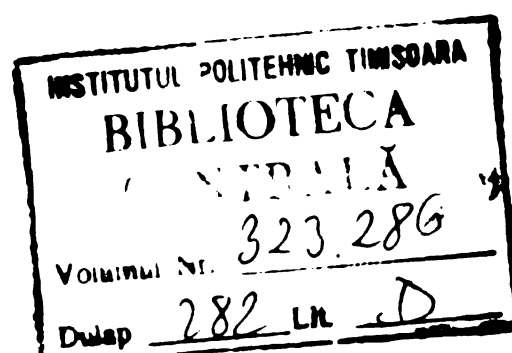
ORGANIZAREA MACROSUPERMOLECULARA
EVIDENTIATA LA POLI (METACRILATUL DE METIL),
REALIZAT PRIN FOTOPOLIMERIZARE.

= TEZA DE DOCTORAT =

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINTIFIC
Prof.Dr.Doc. IOAN NANU

1 9 7 6



C U P R I N S

=====

	Pag.
Cap.1. INTRODUCERE	7
1.1. Aspecte generale ale principalelor probleme studiate	7
1.2. Justificarea aplicării în practică a cercetărilor expuse în lucrare	9
Cap.2. STRUCTURA SUPERMOLECULARA A POLIMERILOR AMORFI.	14
2.1. Scurt istoric privind structura supermoleculară a polimerilor amorfi	14
2.2. Concepții recente privind structura supermoleculară a polimerilor amorfi	15
2.3. Cîteva specte legate de celula Bénard	24
Cap.3. UNELE ASPECTE TEORETICE PRIVIND FOTOPOLIMERIZAREA	25
3.1. Realizarea unei fotopolimerizări	28
3.1.1. Acțiunea radiațiilor direct asupra moleculelor monomerului	28
3.1.2. Acțiunea radiațiilor asupra compușilor chimici	29
3.2. Natura radicalică a reacțiilor de inițiere în polimerizarea fotochimică	31
3.3. Cinetica polimerizării fotochimice	32
3.4. Condiții ce se impun în realizarea tehnică a unei fotopolimerizări	35
3.5. Surse de radiații utilizate în procesele de fotopolimerizare	37
3.5.1. Lampa cu mercur de 250 W	37
3.5.2. Bec combinat cu filament de Wolfram	38
3.5.3. Tub fluorescent 40 W (\varnothing 38 mm; L = 1200).	39
3.5.4. Bec cu descărcare în vapori de mercur	40
3.5.5. Becurile cu filament incandescent	41
3.5.6. Lămpi cu descărcare în xenon	41
Cap.4. PARTEA EXPERIMENTALA	42
4.1. Reactanți și materiale	43
4.1.1. Purificarea reactanților și determinarea purității lor	44
4.1.1.1. Metacrilatul de metil.	44
4.1.1.2. Azo-izobutironitrilul.	47
4.2. Aparatura și metodele de analiză folosite în tehnica de lucru	49

	<u>Pa</u>
4.3. Determinarea spectrului de absorbție al reactanților (MMA și AIBN)	51
4.4. Alegerea materialului din care se confecționează formele de polimerizare	53
4.5. Alegerea sursei de radiații	54
4.6. Necesitatea prezenței în sistem (soluție de polimer în monomer polimerizabil) a radiațiilor și a unui inițiator sensibil la acestea, pentru realizarea condițiilor dinamice, care duc la formarea organizărilor supermoleculare	59
4.7. Cîteva considerațiuni cinetice, în procesul de fotopolimerizare a MMA în prezență de AIBN	60
4.7.1. Determinarea vitezei de fotopolimerizare a MMA, în prezență de AIBN	62
4.7.2. Relația dintre viteza de fotopolimerizare și concentrația inițiatorului	71
4.7.3. Influența concentrației MMA asupra vitezei de fotopolimerizare	73
4.7.4. Influența inhibitorului asupra vitezei de fotopolimerizare în masă a MMA în prezență de AIBN	74
4.7.5. Determinarea constantei de viteză a descompunerii AIBN	75
4.7.6. Energia de activare în fotopolimerizarea MMA + AIBN	81
4.8. Polidispersia PMMA, realizat prin fotopolimerizare	84
4.8.1. Prepararea soluției de polimer în monomer (prepolimerul ^{**})	85
4.8.2. Modul de pregătire a probelor pentru fracționare	86
4.8.3. Caracterizarea fracțiunilor	90
4.9. Structura supermoleculară, macrosupermoleculară și microstructura PMMA, realizat prin fotopolimerizare	113

	<u>Pag.</u>
4.9.1. Evidențierea prin microscopie electronică a existenței structurilor supermoleculare în PMMA, obținut prin fotopolimerizare	113
4.9.2. Evidențierea existenței de interacțiuni între structurile supermoleculare la PMMA, obținute prin fotopolimerizare	119
4.9.3. Evidențierea macroscopică a existenței unei organizări superioare a structurilor supermoleculare în poli (metacrilatul de metil), realizat prin fotopolimerizare	123
4.9.3.1. Metodă, propusă pentru evidențierea existenței unei organizări superioare a structurilor supermoleculare la PMMA, realizat prin fotopolimerizarea în masă a MMA	124
4.9.3.1.1. Descrierea metodei	124
4.9.3.2. Condițiile ce se impun în realizarea și evidențierea unei organizări superioare a structurilor supermoleculare în soluțiile de PMMA în MMA	126
4.9.3.2.1. Conținutul de homopolimer sau copolimer în solvent (prepolimerul)	126
4.9.3.2.2. Solventul să fie un compus polimerizabil	127
4.9.3.2.3. Masa de reacție să conțină un compus sensibil foto	127
4.9.3.2.4. Prezența în sistem a radiațiilor	128
4.9.3.2.5. Introducerea de pigment în masa de reacție	130

	<u>Pag.</u>
4.9.3.3. Organizarea structurilor supermoleculare în structuri macrosupermoleculare, evidențierea lor	131
4.9.4. Microstructura PMMA, realizat prin fotopolimerizare	141
4.9.4.1. Difracție de raze "X"	141
4.9.4.2. Determinarea spectrului de absorbție în IR	142
Cap.5. ELEMENTE TEHNOLOGICE PRIVIND OBTINEREA PLACILOR DE POLI (METACRILAT DE METIL) CU EFECT AL ORGANIZĂRII MACROSUPERMOLECULARE (OMSM)	147
5.1. Generalități	147
5.2. Materii prime, materiale și produsul finit	148
5.2.1. Materiile prime	148
5.2.1.1. Dibutilftalat (DBF)	149
5.2.2.2. Distanțiere elastice	149
5.2.3. Produsul finit	150
5.3. Încercările de laborator	151
5.3.1. Distanța optimă de la sursă, la suprafața formei de polimerizare	152
5.3.2. Modul de pregătire a prepolimerului (soluție de polimer în monomer)	152
5.3.3. Pregătirea pigmentului	153
5.3.4. Realizarea casetelor (formelor de polimerizare)	154
5.3.5. Faza de polimerizare	155
5.3.6. Polimerizarea finală	156
5.4. Fluxul tehnologic și principalii parametri în instalația industrială	157
Cap.6. CONCLUZII ASUPRA LUCRĂRII	160
LISTA FIGURILOR	163
LISTA TABELELOR	167
BIBLIOGRAFIE	169

ORGANIZARE MACROSUPERMOLECULARĂ EVIDENȚIATĂ
LA POLI(METACRILATUL DE METIL), REALIZAT PRIN
FOTOPOLIMERIZARE.

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

=====

1.1. Aspecte generale ale principalelor probleme studiate:

Structura polimerilor amorfi a constituit și constituie o preocupare importantă a multor cercetători (a se vedea cap.2), preocupare cu maxim de interes manifestat în special în ultimele două decenii și oarecum lămurită cu ajutorul microscopiei electronice.

Specificul comportărilor fizico-mecanice al polimerilor este condiționat de individualitatea structurii macromoleculi precum și de modul de împachetare al acestora. Neuniformitatea împachetajelor moleculare care apar în lichide (greutate moleculară mică), trebuie să se evidențieze și mai clar în polimerii amorfi.

O astfel de neuniformitate este determinată de structura supramoleculară și influențează întregul complex al proprietăților polimerului /1/.

Astfel, plecând de la interpretarea structurii supramoleculare a polimerilor amorfi, Arjakov și colaboratorii /7/, au descris mecanismele de deformare și relaxare la compresii și întinderi a poli(metacrilatului de metil) realizat prin polimerizarea în masă a metacrilatului de metil.

Prezenta lucrare nu și-a propus ca obiectiv studierea structurilor secundare în poli(metacrilatul de metil)

(PMMA), cu privire la influența acestora asupra proprietăților fizico-mecanice ale polimerului, și un studiu legat, în exclusivitate de realizarea în timpul procesului de polimerizare a unor structuri secundare superioare. Mișcarea și organizarea mai avansată a acestora ar putea să conducă în final la realizarea unei mase de polimer în care să se evidențieze macroscopic, foarte clar, macroeterogenitatea sistemului.

Astfel teza de doctorat cuprinde cercetări privind condițiile procesului de constituire, precum și evidențierea structurilor secundare (supermoleculare), evidențierea existenței unei organizări superioare a lor. Se sugerează faptul că prezența în sistem a radiațiilor ($\lambda = 310 - 410 \text{ m}\mu$) și a unui inițiator sensibil la acestea, este cauza organizării macrosupermoleculare a structurilor secundare, aspect încă ne studiat. O astfel de organizare nu apare decât în sistem foto + inițiator, ea nu apare în procesele de polimerizare termică.

În acest sens sînt prezentate principalele aspecte legate de:

- structura polimerilor amorfi (istoric și concepții moderne),
- unele aspecte teoretice, privind fotopolimerizarea,
- considerații asupra condițiilor în care se realizează o fotopolimerizare,
- aparatura și tehnica de lucru utilizată în studiul experimental,
- fotopolimerizarea metacrilatului de metil prin acțiunea radiațiilor cu lungimi de undă (λ) cuprinse între 310 și 410 $\text{m}\mu$, câteva aspecte cinetice,
- distribuția masei moleculare în polimerul realizat sub influența radiațiilor,

- evidențierea existenței de interacțiuni intermoleculare la polimerul realizat prin fotopolimerizare,
- evidențierea prin microscopie electronică a existenței structurilor supermoleculare,
- evidențierea macroscopică a existenței unei organizări superioare de structuri supermoleculare, precum și evidențierea existenței unei mișcări ordonate în masa de reacție în timpul organizării acestora. Mișcarea în faza incipientă a organizării este în plan vertical și asemănătoare celei din celula Bénard /14/.

Totodată se determină structura și microstructura prin spectroscopie în I.R., precum și difractograme de raze "X" a P.M.M.A. realizat prin fotopolimerizare.

Pe lângă aspectele teoretice, cercetările în acest domeniu prezintă un deosebit interes practic aplicativ, un scop final urmărit.

Ultimul capitol cuprinde o descriere sumară a procedurii industriale realizate.

Lucrarea se încheie cu concluziile cercetărilor menționate.

1.2. Justificarea aplicării în practică a cercetărilor expuse în lucrare.

Producția de P.M.M.A., ca homopolimer a fost inițiată prima dată în Germania (sub denumirea de PLEXIGLAS), după anul 1917, când s-au pus bazele fabricării monomerilor acrilici și metacrilici.

În anul 1930, Röhm și Haas, în Germania și în 1931 în S.U.A., pun bazele și dezvoltă într-un ritm rapid procedeul de polimerizare în masă a metacrilatului de metil, obținând plăci de polimer cu utilizarea propoderentă pentru scopuri speciale.

Treptat fabricația acestui polimer se extinde și în: Anglia, Japonia, Franța, Italia, U.R.S.S., etc, făcînd ca metacrilatul de metil să constituie cel mai important monomer din seria monomerilor acrilici - metacrilici -.

P.M.M.A., ca homopolimer, precum și copolimerii metacrilatului de metil cu alți monomeri (acrilat de etil, acrilat de butil, metacrilat de etil, de butil, de ciclohexil, de 2 etil hexil, stiren, etc), sînt fabricați în continuare pe scară industrială, datorită în primul rînd a extinderii domeniilor de utilizare în practică, în diferitele ramuri ale tehnicii și a producerii bunurilor de larg consum /9-11/, grație proprietăților lor speciale /12/, a ușurinței cu care se prelucreză și a aspectului plăcut al produselor.

TABELA 1:

Producția de PMMA în principalele țări producătoare /13-19/.

Nr. crt.	T A R A	Capacitatea mii to/an	Ritmul anual de dezvoltare %	Prod. pe cap loc. kg/loc.
1.	S.U.A.	462	10	2,5
2.	JAPONIA	54	20	0,5
3.	FRANTA	30	8	0,6
4.	R.F.G.	70	8	1,2
5.	ITALIA	25	10	0,5
6.	ANGLIA	26	10	0,46
7.	U.R.S.S.	60	15	0,25
8.	R.S.R.	6 (1976) 18 (1978)	- -	0,3 0,86
9.	R.P.BULGARIA	10	-	1,2

Contrar așteptărilor, din recentele date statistice publicate /16-19/, rezultă că cea mai mare dezvoltare o cu-

..//..

noagte procedeul de polimerizare în masă a metacrilatului de metil, deși în ultimul deceniu diverse firme au realizat recepturi de polimeri metacrilici pentru procedeul de polimerizare în suspensie.

Ilustrarea celor afirmate mai sus este redată mai sugestiv în graficul din fig.1, din care se observă că aproximativ 70 % din producția de PMMA se realizează prin procedeul de polimerizare în masă.

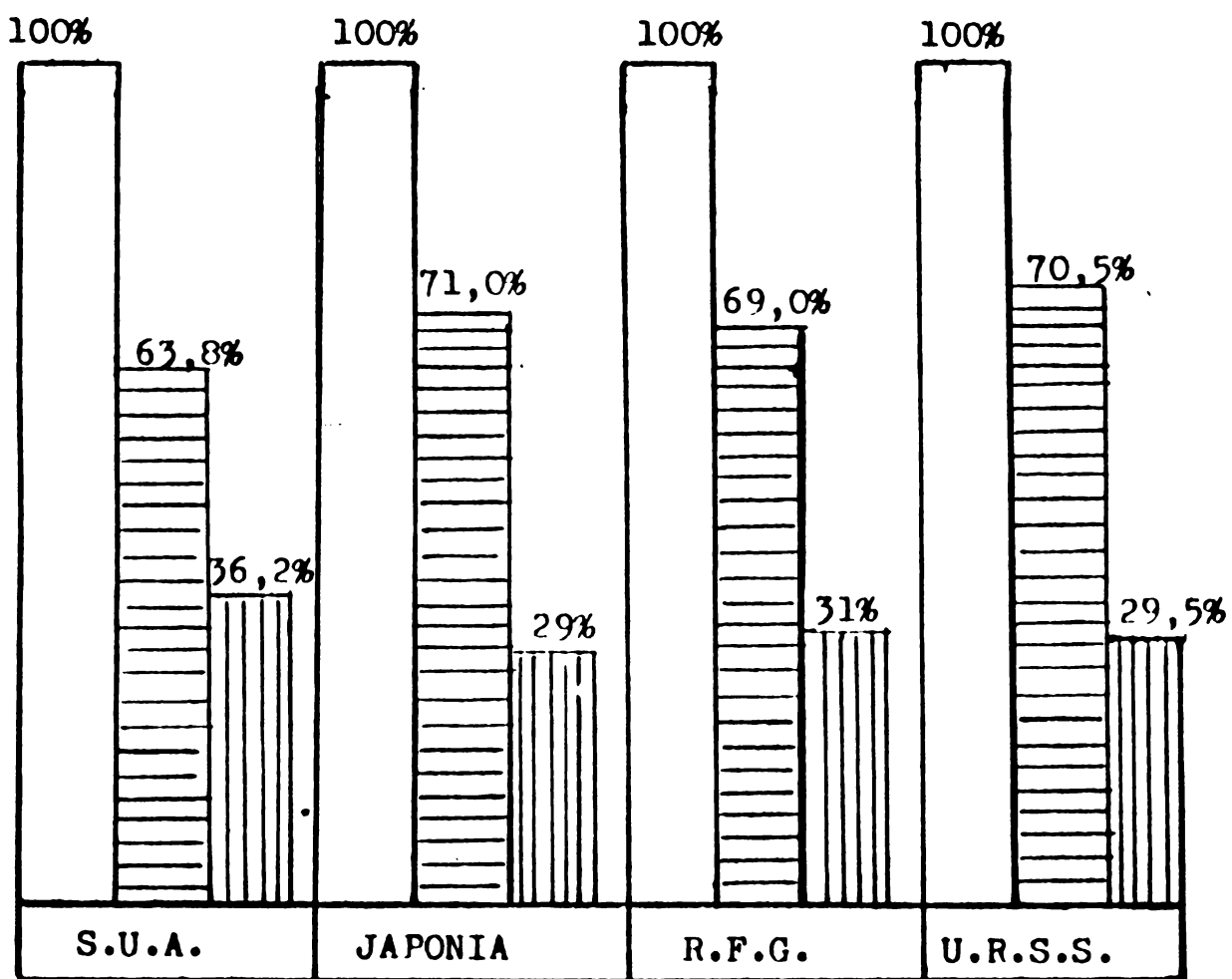





Fig.1. Valori procentuale comparative, privind producția de PMMA prin diverse procedee, în țările industrializate /22/.

Legendă:

-  - producția totală a P.M.M.A.
-  - polimer realizat prin polimerizarea în masă
-  - polimer realizat prin polimerizarea în suspensie, emulsie și soluție.

Deși P.M.M.A. era foarte solicitat, datorită proprietăților ce le posedă, producția și diversificarea sortimentelor lui nu au cunoscut un progres substanțial în primele două decenii de la industrializare (1930). Ritmuri mari de creștere a producției și a diversificării produselor s-au înregistrat de abia în ultimele două decenii, odată cu industrializarea unor procedee mai economice de producere a monomerilor metacrilici și cu ieftinirea materiilor prime, ajungându-se astăzi la o investiție specifică de aproximativ 259 \$ /to de polimer /23/. În această conjunctură favorabilă s-a diversificat mult gama de homo și copolimeri metacrilici, obținuți în special prin polimerizarea în masă, sub formă de: plăci, bare, blocuri, tuburi, etc. Sortimentele de polimeri putându-se realiza atât colorate transparente, colorate translucide cât și mat. În categoria sortimentelor de PMMA, translucizi și mat colorați, intră și sortimentul de polimer cu aspect sidefiu, care este și unul din obiectul acestei lucrări.

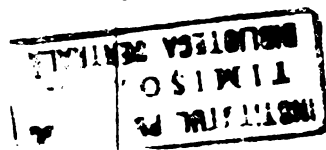
Acest sortiment are în masa polimerului incorporat un pigment strălucitor sidefiu, modul de distribuire a acestuia în masa de polimer, dă irizații plăcute (reflexii diferite ale luminii). În consecință, pentru a realiza o orientare ordonată și o concentrație zonală neuniformă a pigmentului în masa de reacție (soluție de polimer în propriul monomer), este necesar ca în interiorul sistemului să existe în timpul polimerizării, o mișcare relativ continuă. Pentru realizarea acestei mișcări, unele firme cu mari tradiții în fabricarea PMMA sidefat (I.C.I., Röhm and Haas, Du Pont de Nemour, Montecatini Edison Spt. etc), aplică procedee greoaie /20,21/, care necesită aparatură complicată (vibrarea formelor de polimerizare

sau mișcarea cu ajutorul unui magnet a corpurilor ferace în masa de reacție în timpul procesului de polimerizare - conversie în polimer până la 35 %). Aceste procedee duc în final la realizarea unor produse inferioare ca aspect sidefiu, iar pigmentul se găsește distribuit în mod neordonat în masa de polimer.

În ideea găsirii unei posibilități de a dinamiza sistemul format din soluție de polimer în propriul monomer, a realizării unei mișcări continue (limitată de mobilitatea macromoleculară) în mediul de reacție, mișcare încetinită de creșterea vâscozității sistemului (a conversiei), au fost făcute cercetări orientate în această direcție, găsindu-se condiții care în final au răspuns acestor cerințe impuse. Astfel s-a sugerat faptul că prin prezența radiațiilor în sistem, precum și a unui inițiator sensibil la acestea, se creează aceste condiții, care în final conduc evident la o organizare superioară în structura supermoleculară a polimerului amorf, la o organizare macroscopică. În timpul constituirii în masa de reacție a unei organizări macrosupermoleculare, are loc înglobarea și orientarea preferențială a pigmentului în masă, vizualizat în polimerul final, realizându-se în acest mod sortimentul de poli(metacrilat de metil) cu aspect integral sidefiu "STICRILOR" *.

Cercetarea s-a materializat prin realizarea unei instalații industriale.

* Denumire comercială a produsului, aprobată de M.I.Ch. și de Camera de Comerț a R.S.R., evidențiată în catalogul de produse.



Cap. 2. STRUCTURA SUPERMOLECULARA A POLIMERILOR AMORFI =====

2.1. Scurt istoric privind structura supermolecu- lară a polimerilor amorfi

Încă în anul 1954, G.Beyer, a arătat faptul că polimerii amorfi sînt constituiți din agregate de macromolecule /24/, ajungînd la concluzia că formarea și stabilitatea lor se poate dovedi chiar și în soluții diluate de polimeri.

Ocupîndu-se de procesele de gelificare a soluțiilor de polimeri, Boedtker și Doty, în 1954, bazîndu-se pe faptul că variația dispersiei luminii încetează cu mult înaintea formării rețelei structurale ale gelurilor, au tras concluzia că în faza inițială a gelificării are loc formarea agregatelor de macromolecule /25/. Existența acestora, chiar în soluții diluate a fost dovedită de către cei doi autori, afirmînd că acestea cresc cu creșterea concentrației soluției.

Formarea și stabilitatea agregatelor în soluții diluate de polimeri, este foarte bine arătată de către Volinski și colaboratorii, în lucrarea privind "Cercetarea electrono-microscopice a structurii soluțiilor la polimeri" /26/.

Kargin și Bakeev /27/, au dovedit, prin cercetările microscopiei electronice, existența formațiunilor secundare sub formă de globule sau pachete de catene desfășurate, chiar în soluții diluate de polimeri.

Autorii au arătat că prezența acestor structuri secundare în soluții, constituie o consecință a structurii pachet a polimerilor amorfi.

Studiile electrono-microscopice, a structurii polimerilor amorfi, preparați în soluții diluate /27,28,50/, arată

clar tendința macromoleculilor de a forma agregate, cu un grad mare de simetrie, cu o morfologie fibrilară, dovedindu-se existența unei structuri supermoleculare în polimerii amorfi.

2.2. Concepții recente privind structura supermoleculară a polimerilor amorfi

Concepția privind dispunerea haotică a macromoleculilor în polimerii amorfi (tabloul pîslei moleculare), a fost analizată de către Kargin, Kitaigorodski și Slonimski /46/. În urma acestei analize, s-a ajuns la concluzia că nu se poate explica - în cadrul modelului pîslei moleculare - valorile ridicate ale densității elastomerilor și a sticlelor polimere, precum și observarea (prin analiză structurală, microscopie-electronică și difracția razelor "X") a unor particole ce apar la evaporarea solventului din soluții diluate a polimerilor necristalini /47/. S-a constatat că aceste particole sînt asociații asimetrice de macromolecule. Dimensiunile lor transversale sînt de 60-120 Å, iar lungimile sînt de ordinul subdiviziunii micronului. Forma asociațiilor a fost explicată ca agregări laterale de macromolecule. S-a admis că aceste asociații (pachete) sînt elemente structurale de bază, din care sînt constituiți polimerii amorfi /47/.

Modelul pachet permite să se explice calitativ un întreg complex de proprietăți structurale fizice și mecanice ale polimerilor amorfi, lucru care nu este posibil dacă nu se presupune prezența unor domenii ordonate, chiar dacă sînt neorientate /7/. Prezența domeniilor ordonate în polimeri, a fost confirmată experimental prin: microscopie-electronică /28/ raze "X" /29/, rezonanță electromagnetică /51/, etc. Modelul pachet

presupune determinarea asemănării morfologice între polimerii amorfi și cei cristalini. Această asemănare morfologică este în concordanță deplină - cu comportarea mecanică a polimerilor cristalini și a polimerilor sticloși, fapt care a fost dovedit de Kozlov și colaboratorii /52/, prin corelarea izotermelor de alungire a poli(etilentereftalatului) amorf și la diferite grade de cristalenitate.

Trebuie admis, că ideea generală a unor structuri regulate în polimerii amorfi poate să ducă la explicarea unor fenomene dar totuși utilizarea modelului pachet - după Arjokov și colaboratorii /7/ - creează dificultăți la explicarea superelasticității și a curgerii viscoase a polimerilor.

Se cunoaște teoria statistică a superelasticității echilibrate a unor noduli individuali statistici, aceasta concordă în mare măsură cu experimentările, cu toate că se ia în considerare numai caracteristicile moleculare a unui lanț separat sau a fragmentului de lanț. În concordanță cu aceste teorii, forța dinamică echilibrată este determinată la o temperatură dată prin valoarea deformației relative a nodului statistic, iar deformarea macroscopică este de același ordin de mărime cu alungirea lanțului gaussian. Se mai cunoaște că lungimea platoului superelasticității precum și viscozitatea topiturilor sînt în același ordin de mărime cu greutatea moleculară a polimerilor liniari. Energia de acționare în cazul curgerii viscoase depinde în multe cazuri de difuzia segmentelor în topitură.

De aceea, pentru explicarea unor comportări a polimerilor amorfi, determinate de caracteristicile moleculare - după Arjakov, Baakev și Kabancv - /7/ - este necesar de a concepe o

modificare a modelului pachet, care să poată lua în considerare faptul dovedit al domeniilor ordonate în polimeri, dar care să fie compatibilă cu posibilitatea apariției proprietăților macromoleculare ale lanțurilor separate individual.

O primă încercare de modificarea modelului pachet a polimerilor amorfi, luându-se în considerare cele expuse mai sus au fost arătate în lucrările lui Arjakov și Kabanov /53/, în baza analizei cineticii relaxării deformării poli(metacrilatului de metil) sticlos, care a fost supus la comprimare și alungire pe o singură axă în regim de elasticitate forțată.

Pentru a explica domeniul de pe curbă, la temperatură joasă (care începe cu mult sub temperatura de vitrifiere, T_c), s-a emis ipoteza a două mecanisme de deformare:

- unul constă într-o mișcare de translație paralelă și în același timp are loc deformarea domeniilor supermoleculare unite prin lanțuri transversale;

- a doua constă în revenirea la temperatură joasă, care a fost atribuită relaxării conformațiilor individuale ale lanțurilor transversale sub tensiune. Aceasta leagă domeniile orientate și care se alungesc prin deplasarea domeniilor unui față de celălalt.

Se remarcă faptul că în această explicație, supoziția domeniilor orientate este conjugată cu ideea rolului (important în procesul de deformare) a unor macromolecule separate care fac punți de legătură cu domeniile orientate vicinale.

Ceva mai târziu a ajuns la aceeași concluzie și Slukin /54/, analizând datele experimentale asupra pierderilor mecanice, funcție de temperatură, în polimerii amorfi.

Independent unul de celălalt, Klement și Geil /4/ și

Yech /5/, au propus două modele structurale similare, care cuprind domenii orientate unite printr-un număr relativ mic de lanțuri.

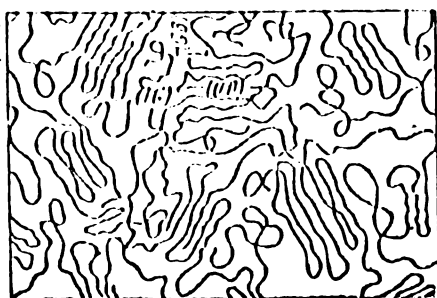


Fig. 2.-

Modelul cutat - franjuri micelare, a structurilor polimerilor amorfi după Yech /5/.

Ca bază pentru modele s-au utilizat rezultatele observațiilor făcute la microscopul electronic a unor pelicule de polimeri amorfi (care au fost contrastate prin diferite procedee) și prin microscopia electronică în câmp întunecat.

În toate filonțele observate s-au vădit domenii nodulare (sîmburi) cu dimensiuni de 30-100 Å, în câmp întunecat, rezultă că în acești noduli, lanțurile sînt așezate paralel unul față de celălalt /47,55%. Dimensiunile transversale și longitudinale a nodulilor sînt apropiate de grosimea fibrilelor (paohetelor), care au fost constatate la timpul său, la microscopul electronic la o serie de polimeri preparați în soluții diluate. Yech /5/, a postulat că nodulii orientați sînt construiți din macromolecule, care se răsucesc sub formă de formații în "cute". Muchiile limitelor de separare sînt formate din pliuri de lanțuri dens impachetate în interiorul nodului. Do-

meniile internodulare care au o densitate mai mică, includ lanțuri de trecere și capete de lanțuri ce ies din nodul.

Modelul lui Yech, în principiu poate explica caracteristicile comportării mecanice a polimerilor amorfi în stările sticloase și de curgere vâscoasă. Dar conform acestui model, denumit a "tivului - micelar", nodulii sînt legați prin lanțuri de trecere formînd o rețea tridimensională. Tocmai în aceasta constă - după Arjakov, Bakeev și Kabanov /7/- insuficiența postulatului. Klement și Geil /4/, studiind la microscopul electronic, filme de poli(etilentereftalat), au descoperit alături de noduli (100 Å) prezența unor domenii de dimensiuni mai mari pînă la 800 Å, care includ cîtiva noduli și care se pot deplasa unul față de celălalt. Pe baza acestora, autorii /4/ au propus un model în multe privințe pornind de la modelul lui Yech /5/ dar completîndu-l cu reprezentări despre superdomenii ("supergrăunți"), ca și despre domeniile conglomeratelor, care sînt legate unele de altele printr-un număr relativ mare de lanțuri de trecere. În limitele superdomeniilor - domeniile se arată legate prin lanțuri de trecere într-o rețea izotropă.

Ambele modele conțin practic refuzul de la ideea fibrilei (pachetului) a lui Kargin /3,47/, ca particulă morfologică de bază.

Cu toate dovezile care au condus la stabilirea modelului Yech și Klement - Geil, absența reprezentărilor despre fibrilă intră în contradicție, în primul rînd cu rezultatele largilor cercetări electrono-microscopice a structurii polimerilor amorfi preparați din soluții diluate /47,55/. Aceste rezultate arată clar tendința macromoleculelor de a forma

agregate cu un grad mare de simetrie ou o morfologie fibrilară, Oteva din imaginile tipice (pelicule) sînt arătate în fig.3.

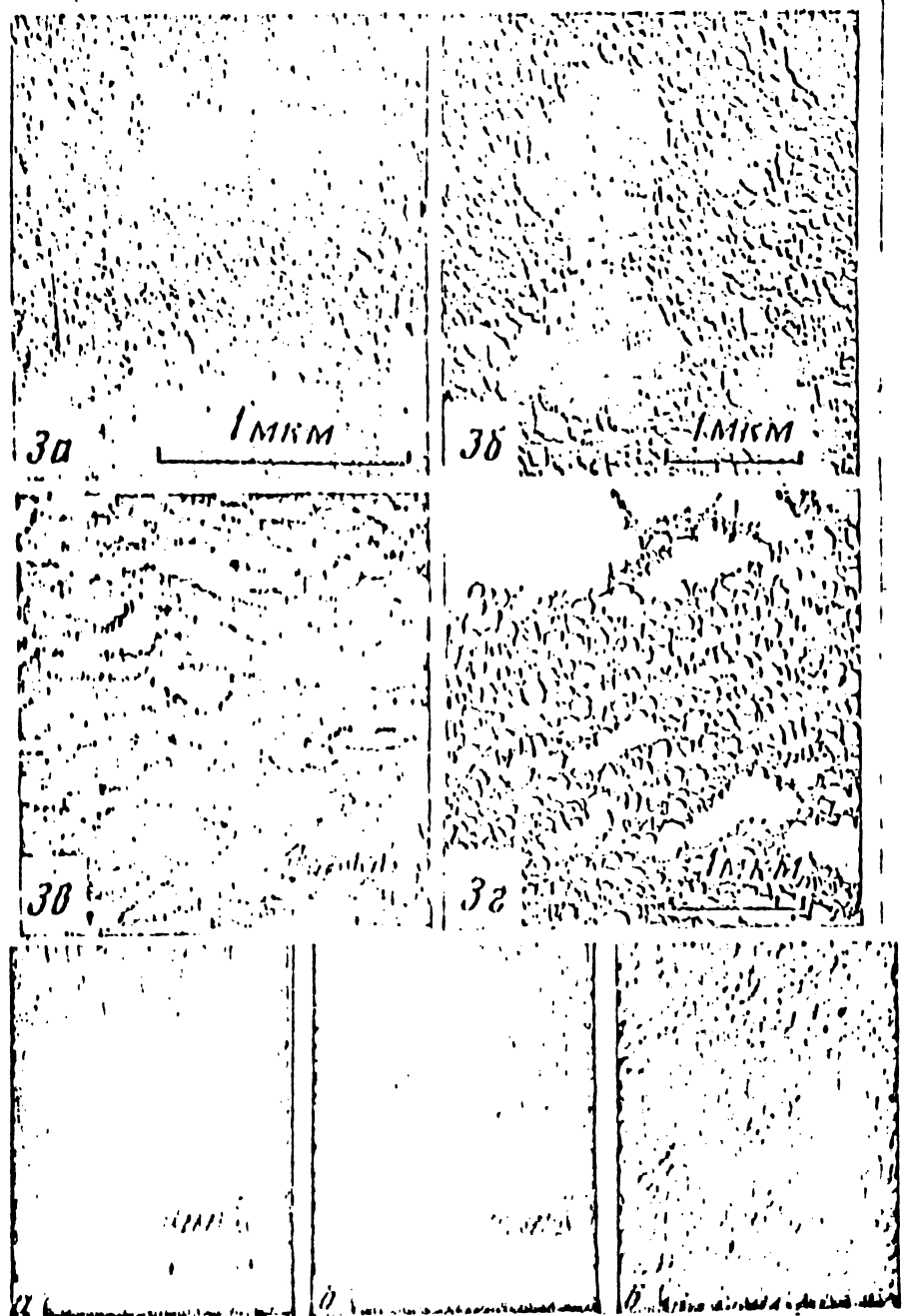


Fig.3. Microfotografiile electromicroscopice a polimerilor amorfi.

- 3.a. acetil-celuloză, peliculă realizată prin fixare termică /45/
- 3.b. poli(fenil siloxan) /58/
- 3.c. poliphiță tratată a poli (acetil celulozei)/58/
- 3.d. poliphiță tratată a poli (acrilonitrilului)/58/
- e.b. poli(metil metacrilat) /3/

Arjakov, Dakeev și Kabanov /7/, bazîndu-se pe totalitatea datelor de structură și a cercetărilor fizico-mecanice,

au propus următorul model de structură a polimerilor amorfi:
- particula morfologică de bază rămâne fibrila ("pachetul")
fig.4, ce conține din domenii cu lanțuri de structură, lotul de
lanțuri sînt așezate cu precizie paralel unul față de celăl-
lalt, dar ordinea îndepărtată azimutală caracteristică pen-
tru polimerii cristalini lipsește.

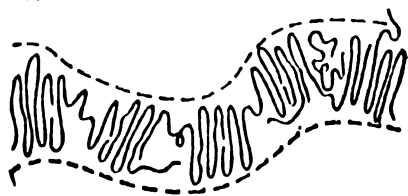


Fig.4. Modelul fibrilei cutate /7/.

Fiecare lanț poate să aparțină în același timp mai multor domenii și în modul acesta domeniile sînt legate cu lanțuri de legătură.

Loturile de lanțuri care se află între domenii, pot să aibă o lungime și o conformație variabilă. În afară de aceasta în porțiunile dintre domenii, se pot găsi capete de lanțuri, care dau în interiorul domeniului.

Capetele de lanțuri se pot deplasa deosebit în interiorul domeniilor orientate. Nu este exclus și faptul că în cîmpurile dintre domenii uneori să existe în întregime macromoleculele separate care nu intră în structura domeniilor (în special fracțiuni cu greutate moleculară mai mică).

În domeniul propus al fibrilei, de către Arjakov și colaboratorii /7/, s-a găsit ideea inițială a lui Kargin

/46/, despre asemănarea dintre structura "pachetelor" amorfe și cristaline, precum și unele idei despre "pachetul amorf" păstrat încă din 1957 și anume: 1) structura paralelă, 2) unul și același lanț poate trece alternativ prin domenii orientate și neorientate.

Deosebirea de bază constă în structura din pliuri a domeniilor orientate și în aceea că domeniile orientate nu sînt legate cu tot pachetul de macromolecule, ci numai printr-un număr redus de lanțuri de legătură comparativ cu numărul de pliuri, a căror fragmente, în spațiile interdomenii, sînt capabile să-și afirme individualitatea la nivel molecular. Datorită acestor decalări a unor domenii față de celelalte și rotirea lor, ele sînt legate numai prin modificarea conformațiunilor unor lanțuri de trecere separate și alungirea lor din unele domenii.

Modelul propus al structurii fibrilei în pliuri se poate arăta util pentru o foarte mare gamă de sticle polimerice, elastomeri și topituri, aceasta nu înseamnă totuși că este universal /7/.

Pentru a trece de la modelul structurii fibrilei la modelul corpului polimer amorf neorientat, trebuie luate multe fibrile care să se împacheteze strîns, astfel ca domeniile să se așeze microscopic izotrop. La rotirea domeniului unul față de celălalt, trebuie să aplicăm noțiunea de elasticitate conformațională a lanțurilor de trecere în domeniul interdomeniilor. Per total mărimea relativă a volumului liber, nu trebuie să depășească 20-25% /7/. Un fragment al unei astfel de structuri este prezentată în fig.5. În ea sînt arătate concluziile lucrării /53/ și elementele de bază ale modelului de structură a lui Yech și Klement - Geil /4/.

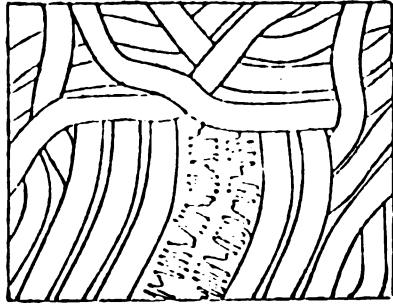


Fig.5. Schema dispunerii fibrilelor în polimerii amorfi /7/

Impachetarea strânsă care rezultă din valorile experimentale ale densității polimerilor amorfi, este prea puțin posibilă să poate fi atinsă fără un grad ridicat de organizare a totalității fibrilelor. Ca exemplu - după Arjakov și colaboratorii /7/ - o astfel de organizare în polimerii amorfi sînt supradomeniile descrise de Klement și Geil /4/, în poli(etilentereftalat) vitros, a căror apariție, autorii încearcă să o explice prin existența unei concentrații ridicate a lanțurilor interdomenii. După părerea lui Arjakov și a colaboratorilor /7/, cauza reală a formării supradomeniilor este determinată de necesitatea corelării în amplasarea fibrilelor unul față de celălalt corespunzător cu condiția de formare a impachetării maxime strîns. În mod cert în unele cazuri această valoare este suficient de ridicată și pot atinge dimensiuni destul de mari. Din lucrările lui Karpin și a școlii sale /46,47,59/, reies exemple de formare a structurilor supermoleculare de dimensiuni mari și cu o formă regulată (dimensiuni de ordinul micronilor și chiar mai mari). În experimentele sale Putov și colaboratorii /60/, au obținut sfecoliți tipici, prin procedeul evaporării foarte încete a soluțiilor de poli (metacrilat de metil) neregulat.

...//...

INSTITUTUL POLIMERILOR
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

Efimov și Kocikaia, au stabilit prezența în foliile de poli (metacrilat de metil) slab întins, prezența unor formațiuni sferice cu dimensiuni de zeci de microni - prin metoda difracției optice.

În concluzie, Arjakov, Eakcev și Kobanov /7/, propun un model de structură supermoleculară pentru polimerii amorfi conform căruia elementul morfologic major al structurii este fibrila, constând din domenii de lanț pliant, legate cu lanțuri de comunicare (trecere). Fibrilele sînt împachetate compact în structuri mai mari, numite superdomenii.

2.3. Cîteva aspecte legate de celula Bénard

Celula Bénard /14/, după cum afirmă și *Thompson* în lucrare /18a/, este răspîndită pretutindeni în fenomenele din natură. Reprezentarea în secțiunea celulei Bénard, arată ca în fig.71.

Conform teoriei lui Rayleigh /35/, celula Bénard se formează într-un sistem fluid supus unui gradient de

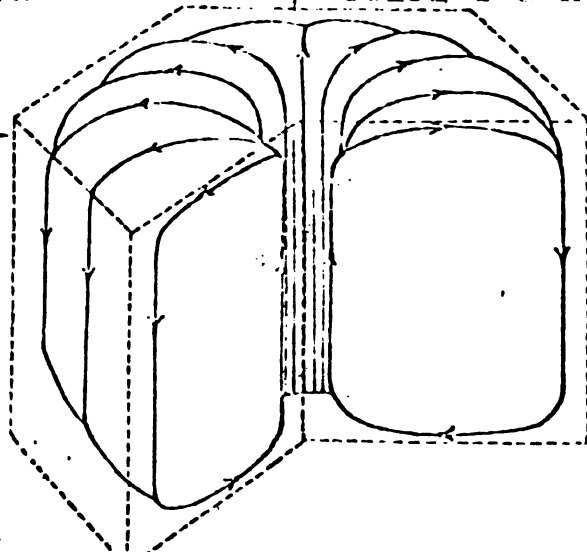


Fig.71.
Secțiune prin celula ideală a lui Bénard.
/61/

temperatură. Cum densitatea variază cu temperatura, în sistemul în care se creează un gradient termic este evident că se va obține și un gradient de densitate. Sistemul în care se obține un gradient de densitate, este instabil, realizîndu-se o dinamizare a lui (o mișcare a fluxului material). Dinamizarea conduce la formarea celulelor tip Bénard, în care circulația este ca în fig.71, central are loc un curent de ascensiune iar periferic se nasc curenți descendenți creîndu-se în

acest mod o circulație continuă de jos în sus. În mod ideal celula Bénard are formă hexagonală, dar poate fi pentagonală, heptagonală, etc.

Prin încălzirea sistemului, celulele Bénard se măresc datorită creșterii agitației termice /66/.

Cercetătorii /179,69/ sugerează că flatăția pigmentului în soluțiile de lacuri este dictată de schimbarea gradientului termic, care face să apară în sistem germeni sau chiar celule tip Bénard. Conform afirmației lui Bell, ^[61] formarea celulelor tip Bénard, are loc indiferent dacă în sistem există sau nu pigment.

Cap. 3. UNELE ASPECTE TEORETICE PRIVIND FOTOPOLIMERIZAREA:

Fotopolimerizarea, este definită ca un proces în care radiațiile absorbite de sistem sînt folosite pentru inițierea și creșterea masei moleculare putînd include și fotoreticularea macromoleculelor preexistente. Ea face parte integrantă din procesele fotochimice, a căror caracteristică generală constă în faptul că folosesc energia radiațiilor din domeniul ultraviolet și vizibil pentru stabilizarea sau chiar desfacerea legăturilor chimice din moleculele substanțelor care trebuie să reacționeze.

Polimerizarea monomerilor vinilici, poate fi inițiată prin specii de ioni, precum și prin radicali liberi, dar aproape toate exemplele de fotopolimerizare au un caracter radicalic /67/.

Energia radiațiilor, absorbită de către molecule, conduce la schimbări în starea electronilor, proces în care are loc trecerea unui sau chiar a doi electroni din starea de bază într-o stare nouă "excitată" /68/.

Este posibil ca energia pe care o posedă radiațiile cu lungimi de undă cuprinse între 7000 și 2500 Å (42,8 și 150 Kcal/mol), să asigure chiar desfacerea totală a legăturilor covalente [70], [71].

Moleculele posedă o energie electronică minimă când sînt în starea de bază (normală), care pentru majoritatea lor este o stare singlet (S_0). Datorită unui aport de energie (minimă), electronii pot să treacă pe un alt orbital molecular. Starea produsă prin această trecere electronică dă naștere la o stare nouă excitată, care poate să fie singlet (S_1) sau triplet (T_1).

Deoarece majoritatea moleculelor există în starea de bază (normală) ca singlet, rezultă din legile de guvernare ale conservării spinului, că excitarea directă a unor astfel de molecule, trebuie să producă stări principale "excitate singlet". Odată formată, starea "singlet excitată" își poate pierde energia de excitare în unul din cele 4 cazuri principale.

a) transformarea fără a emite radiații înapoi la starea fundamentală "singlet";

b) transformarea prin a emite radiații, la starea fundamentală (fluorescență);

c) stingerea stării, "singlet excitată", prin interacțiunea cu alți constituenți ai sistemului;

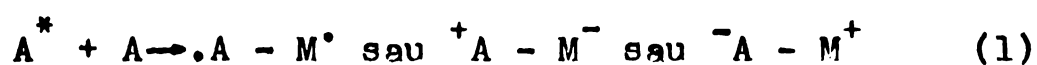
d) transformarea în stare "excitată triplet", corespunzătoare (trecerea intersistem).

Odată formată starea "triplet excitată", poate scădea la starea de bază analog cu cele descrise la punctele a, b și c, cu distincția evidentă că, scăderea prin radiație a stării triplet este numită fosforescență și că trecerea fără radiații folosește încrucișarea intersistem.

Durata de viață radiativă (τ) a stării singlet și triplet excitate, diferă în mod marcant, ultima fiind mult mai mare decât prima și în mod consecvent majoritatea reacțiilor fotochimice se produc prin stările excitate triplet /69/.

În principiu există cel puțin cinci mecanisme directe prin care o moleculă fotoexcitată (A^*) poate iniția polimerizarea:

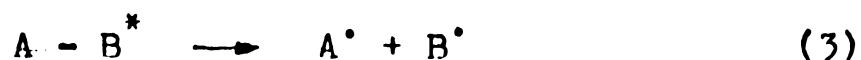
(1) adăugarea directă a lui (A^*), la monomer (M), producând un biradical sau specii dipolare:



(2) transfer de energie de la moleculă excitată triplet la monomer, pentru a produce monomer excitat triplet:



(3) fragmentarea homolitică a moleculei fotoexcitate:



(4) extragerea hidrogenului prin A^* din monomer, solvent, etc, pentru a produce doi radicali:



(5) transferul de electroni între moleculă fotoexcitată și monomer, solvent, etc, pentru a produce o pereche de radicali de ioni:



Mecanismele 1 și 2 produc în principal biradicali intermediari, care din cauza ușurinței de ciclizare sunt inițiatori destul de ineficienți. În contrast, mecanismele 3, 4 și 5 pot fi folosite convenabil la inițierea polimerizării prin radicali liberi /69/.

3.1. Realizarea unei fotopolimerizări:

Fotopolimerizarea poate fi realizată experimental prin:

3.1.1. Acțiunea radiațiilor direct asupra moleculelor monomerului, provocând descompunerea acestora în radicali liberi, condiția este ca monomerul să absoarbă radiațiile cu lungimi de undă emise de sursă.

Lungimea de undă necesară inițierii, variază în funcție de natura monomerului /72/. Încă din secolul trecut, cercetătorii au constatat că monomerii vanilici expuși la lumină polimerizează, dând polimeri înalți, astfel în 1845 Blyth și Hoffmann, au obținut un produs solid transparent din stiren. Berthelot și Gaudechon în 1910, au utilizat lumina ultravioletă pentru polimerizarea etilenei, ei fiind primii care au obținut poli(etilenă) solidă /73/. W.Melville /74/, consideră că prin iradierea directă a monomerilor cu raze u.v. se produce excitarea considerabilă a electronilor dublei legături ce-i transformă în biradicali activi.

Acest gen de fotopolimerizare nu se mai aplică din cauza randamentelor slabe (utilizează cantități mari de radiații), decât în cazuri foarte rare, când se dorește să se obțină polimeri foarte puri.

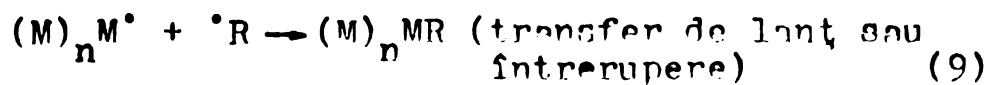
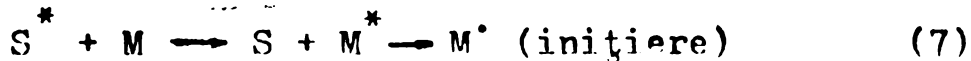
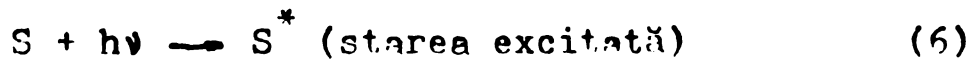
Dezvoltarea mare a cunoscut-o polimerizarea fotoindusă, utilizând fotosensibilizatori și fotoinițierea prin descompunerea unor inițiatori (fotoliză), rezultând radicali primari, care sînt foarte reactivi, putîndu-se combina sau pot să reacționeze cu molecula din jur /75/.

In cazul fotopolimerizării metacrilatului de metil cu

raze u.v. (2900 Å), la 60°C, S. Medvedev /76/, consideră că în procesul de fotoinițiere, moleculele excitate se transformă în biradicali care trec spontan în monoradicali.

3.1.2. Acțiunea radiațiilor asupra compuşilor chimici sensibili la acestea, care se poate realiza prin:

a) transfer de energie, care poate să decurgă după schema:



în care:

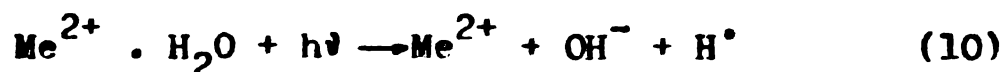
S - fotosensibilizator; M - monomer; R[•] - radical liber sau fragment de lanț macromolecular.

S-au găsit numeroși compuși organici care absorb radiații u.v. și se transformă în specii activate capabile să inițieze polimerizarea prin transfer de energie, printre care se pot aminti: benzoina, eterul metilic al benzoinii, benzilul /77-84/, percarbonatul de dicitlohexil /85/, benzo-fenona /86/ (absoarbe radiații în jurul cifrei de 2540 Å), sărurile de diazoniu /87/, mercaptaeteri /88/, amine /89/ /90/ fenantrachinonă /9/, etc.

Frecvent utilizată este și fotopolimerizarea cu coloranți. Acesta este un proces rapid, cu caracter radicalic /91,92/.

T.J.Mao și R.J.Eldred /93/, au descoperit că derivații trifenilici ai fosforului, arseniului, stibiului și bismutului, sînt capabili să inițieze fotopolimerizarea.

In mediu apos au fost studiate de către Dainton și James /94/ condițiile de fotopolimerizare, cu ajutorul unui număr mare de cationi (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Cv^{3+} , V^{2+} , etc) și consideră că radicalii necesari inițierii rezultă din reacția:



C.Simionescu și D.Feldman au studiat polimerizarea acrilonitrilului în prezența sărurilor de lantan /95/.

P.E.Allen și B.A.Casey, au studiat fotopolimerizarea metil metacrilatului în prezență de trietil-aluminiu /96/.

b) prin descompunerea unor inițiatori (fotoliză).

Polimerizarea indusă prin lumină s-a studiat în prezența unor inițiatori capabili să se descompună în radicali sub acțiunea fotonilor. Cei mai reprezentativi inițiatori din această categorie sînt peroxizii și compușii azo-nitrici /97-100/, /64/ [153].

Legătura - O - O -, din peroxizii organici este labilă pentru razele u.v. Energia medie a legăturilor este de aproximativ 34 Kcal/mol. La o excitare cu linii spectrale (lampă cu arc de Hg de 2540 Å) se descompun în radicali primari. Folosirea peroxizilor ca fotosensibilizatori are loc numai cu radiații care au lungimea de undă sub 3200 Å /101/.

Din punct de vedere al desfășurării, polimerizarea fotochimică diferă de polimerizarea inițiată chimic. Astfel în fotopolimerizare se poate controla reacția de inițiere, o anumită perioadă de timp. Distribuția spațială a radicalilor inițiatori se poate face în mod avantajos, aceasta ca o consecință a unei vaste experiențe, în urma efectuării studiilor de fotopolimerizare cu privire la natura de bază a fotopolimerizării în lanț.

Deoarece lumina poate fi transmisă după dorință, ea este folosită în tehnica obținerii fibrelor vinilice prin fotopolimerizarea monomerilor respectivi, obținându-se polimeri foarte puri /102/.

Prin fotopolimerizare există posibilitatea formării poli(metacrilatului de metil) cristalizat /103,104/ și a obținerii blocurilor mari de poli(metacrilat de metil) prin utilizarea concomitent cu radiațiile ($\lambda = 3000 - 4500 \text{ \AA}$) și a unor termo-regulatori ce se descompun în jurul temperaturii de 60°C /105/.

În urma iradierii cu radiații ce au $\lambda = 3800 \text{ \AA}$, a unui ester acrilic sau metacrilic, la temperatura de 20°C , se obțin polimeri foarte puri /106/.

3.2. Natura radicalică a reacțiilor de inițiere, în polimerizarea fotochimică.

După G.Oster /75/, caracterul radicalic al fotopolimerizării poate fi elucidat dacă se pleacă de la procesul fotochimic primar, care presupune existența radicalilor liberi.

A.Vernon și H.Taylor au dovedit încă în 1930 caracterul radicalic al polimerizării fotochimice, găsind că randamentul cuantic al fotopolimerizării acetatului de vinil este de ordinul 10^3 /107/.

H.W.Melville /108/, consideră că prin iradierea directă a monomerilor cu raze u.v. se produce excitarea considerabilă a electronilor dublei legături ce-i transformă în biradicali activi.

J.Hutchinson și A.Ledwith, arată că polimerizarea fotoindusă a metacrilatului de metil decurge prin radicali liberi. Studiul caracterizării radicalilor l-au făcut prin

tehnica captării spinului /109/, același lucru a fost demonstrat și de către W.Cooper și G.Vanhan /110/.

K.Nishihara și N.Sakata, au ajuns la concluzia că fotopolimerizarea metacrilatului de metil indusă prin tiocianuri sau prin tiocinat de piridină, decurge prin mecanismul radical liber și că monomerul participă în stadiul de inițiere /111/.

3.3. Cinetica polimerizării fotochimice:

Cinetica polimerizării radicalice în sisteme omogene, a fost rezolvată prin utilizarea inițierii fotochimice, o reacție ușor de controlat și prin metoda dilatometrică, extrem de sensibilă. Acestea au permis o precizie absolută și relativ avansată a vitezei de polimerizare din momentul inițial al reacției /112/.

Schema cinetică a polimerizării radicalice poate fi exprimată prin:

a) Formarea radicalilor liberi primari:

Procentul de formare a radicalilor liberi primari (R^{\bullet}), produși în mod fotolitic din inițiatorul (S), este produsul cîmpului cuantic (ϕ) și intensitatea (I_a) a luminii absorbite. Luînd în considerare volabilitatea legii lui Lambert-Beer, procentul de formare a radicalilor primari este dat de relația: /75/

$$V_R = \phi I_a = \phi I_0 (1 - e^{-\epsilon l \cdot S}) \quad (12)$$

unde:

I_a = intensitatea luminii absorbite de sistem

I_0 = intensitatea luminii incidente

l = lungimea parcursă în sistem (cm)

S = concentrația inițiatorului (mol/l)

ϵ = coeficientul de extincție; (absorbția molară)

..//..

Pentru valori scăzute ale exponentului, ecuația de mai sus devine în forma pe care o folosim:

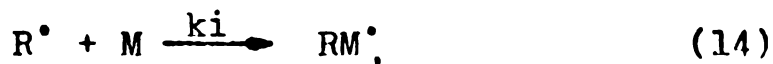
$$V_R = I_{00} l \epsilon \quad /S/; \quad (13)$$

Gradul de absorbție este în funcție de spectrul de absorbție al substanței și de lungimea de undă specifică.

Intensitatea radiațiilor incidente poate fi determinată prin metode fizice și chimice /113-115/.

b) Reacția de inițiere:

Odată formați radicalii primari, pot ataca o moleculă de monomer (M), pentru a forma RM^\bullet când începe reacția de lanț.



iar viteza de inițiere, este dată de ecuația:

$$V_i = k_i /M/ /R^\bullet/ \quad (15)$$

După S.Bagdasarjian /116/, viteza reacției de inițiere este proporțională cu intensitatea iradierii, respectiv cu cantitatea de lumină absorbită.

Constanta vitezei de inițiere (k_i) este o măsură a reactivității lui R^\bullet . Ea poate fi evaluată și din raportul de reactivitate a comonomerului, când reacția angajează doi monomeri, din care unul este similar cu R^\bullet , iar celălalt similar cu M, /117/.

c) reacția de propagare:

Propagarea lanțului este dată de relația:



În general s-a tras concluzia că constanta vitezei de propagare (k_p), este aceeași pentru etapele de propagare indiferent de mărimea lui RM_n /118/.

Viteza de propagare este dată de relația:

$$V_p = k_p /P^\bullet/ /M/ \quad (17)$$

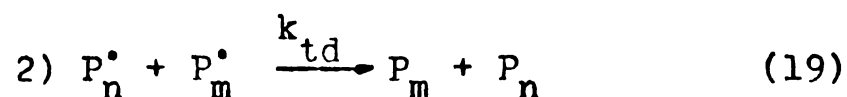
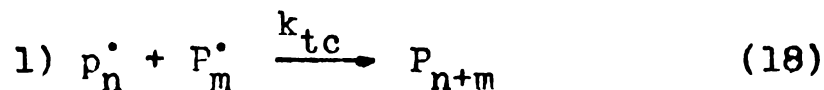
în care: P^\bullet , este suma concentrației radicalilor de lanț în creștere, Reacția de propagare nu este controlată prin difuzie, deoarece energia de activare a etapelor de propagare este de aproximativ 7 Kcal.mol^{-1} .

Domeniul - observat - ale lui k_p în cazul stirenului pur este de $1,93 \cdot 10^3$ și $1,69 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ /75/.

d) Reacția de terminare:

Propagarea lanțului continuă pînă cînd are loc terminarea reacției (formarea polimerului), care poate să aibă loc prin: 1) recombinaare

2) disproporționare



$$V_t = kt / P^\bullet / ^2 \quad (20)$$

Terminările prin disproporționare au o energie de activare mult mai mare, comparativ cu combinarea.

Valorile lui kt/k_p , în fotopolimerizarea metacrilatului de metil, n-butil, i-butil și 3,5,5-trimetil hexil, descreșc la creșterea volumului grupeii laterale /119/.

Difuzia segmentală descrește cu descreșterea temperaturii, creșterea vîscozității solventului va scădea kt , aceasta s-a dovedit în fotopolimerizarea acrilamidei sensibilizată prin coloranți, unde s-a adăugat glicerină la sistemul apos /120/.

Terminarea radicalilor de lanț poate să se producă și printr-o ciocnire între radicalul de lanț și cel primar, conform vitezei:

$$V_t' = kt' / R^* / / P^* / \quad (21)$$

Datorită faptului că molecula mică poate rapid difuza în macromoleculă /121/, ne arată că kt' , trebuie să fie mult mai mare decât kt , pentru stiren kt' este aproape de două ori mai mare decât kt /122/.

Radicalii primari se pot combina chiar după ce au ieșit din colivie. Acest gen de terminare se referă la una secundară de împachetare /123/. O astfel de reacție poate fi importantă în fotopolimerizarea când V_p este extrem de ridicat (ca o scînteie) sau când concentrația monomerului este foarte mică. Viteza acestei reacții este dată de ecuația:

$$V_t'' = k_t'' / R^* / ^2 \quad (22)$$

Un radical de lanț mai poate fi terminat printr-un inhibitor. În cazul fotopolimerizării, inhibitorii (B), trebuie să fie fotosensibilizatori. Viteza terminării este dată de ecuația:

$$V_t''' = kt''' / P^* / / B / \quad (23)$$

Formarea polimerului mai poate avea loc și prin transfer de lanț, în care viteza este dată de ecuația:

$$V_{tr} = k_{tr} / P^* / / S / \quad (24)$$

3.4. Condiții ce se impun în realizarea tehnică a unei fotopolimerizări

În vederea realizării unei reacții fotochimice (a unui act de inițiere a polimerizării compuşilor vinilici), prin acțiunea directă a cuantelor de energie asupra unor compuşii fotolabili, capabili să genereze prin descompunere, radicali liberi se impun următoarele:

a) determinarea spectrului de absorbție în u.v. și vizibil al substanțelor ce urmează să sufere transformarea chimică;

b) alegerea materialului din care se construiesc vasele de reacție, determinarea spectrului de transmisie prin material;

c) alegerea domeniului de radiații cu absorbția cea mai mare, care corespunde cu lungimea de undă ce poate produce modificări chimice.

În urma acestor determinări și cunoscând spectrele de emisie ale diferitelor surse de radiații, se alege sursa cea mai potrivită (cu intensitatea maximă la lungimea de undă necesară), pentru a obține în final randamente corespunzătoare de transformare și pentru a reduce la minimum eventualele reacții secundare ce pot avea loc /139,140/.

Lungimea de undă necesară inițierii polimerizării variază în funcție de natura monomerului. Astfel, pentru clorura de vinil, bromura de vinil și alți derivați halogenați, sînt necesare lungimi de undă de la 2100 la 2800 Å, în timp ce pentru acetatul de vinil, derivați acrilici și diene sînt necesare lungimi de undă de 3000 la 6000 Å /75/.

Compușii azo-alifatici sînt substanțe fotolabile, ce se descompun sub acțiunea radiațiilor din domeniul u.v. apropiat. au maximul de absorbție în jur de 3500 Å, /182/.

Cantitatea de substanță transformată în cazul reacțiilor fotochimice este proporțională cu numărul fotonilor absorbiți, deci cu intensitatea luminii (fotoni/secundă).

Absorbția fotonilor fiind un proces rapid, ca și reacția ce-i urmează viteza reacțiilor fotochimice este dictată de fluxul luminos, de intensitatea luminii.

În reacțiile fotochimice preparative, sînt necesare intensități mari pentru a obține randamente corespunzătoare. Astfel sînt necesare 10^{17} cuante/sec., pentru a transforma 1 mol de substanță, cînd randamentul cuantic este egal cu 1.

Cercetătorii sînt interesați în a obține lumină monocromatică de intensitate mare (10^{14} pînă la 10^{15} cuante/sec.). Există sisteme optice care realizează și acest lucru, astfel cu un monocromator la care se atacează la o distanță de 10 cm o lentilă din cuarț (\varnothing 10 cm și distanța focală 10 cm), după care se așează o prismă de cca 10 cm, cu secțiunea de triunghi echilateral - obținîndu-se o intensitate de 10^{17} cuante/sec.

3.5. Surse de radiații utilizate în procesele de fotopolimerizare

La alegerea sursei de radiație, celei mai convenabile se ține seama de condițiile în care se desfășoară procesul de fotopolimerizare.

Sursele care furnizează radiații cu lungimi de unde cuprinse între 2500 și 7000 Å, sînt numeroase și acest subiect a stat foarte mult timp în atenția cercetătorilor.

În succinta prezentare a acestor surse, voi căuta să redau cîteva din ele, pe acelea care le-am considerat mai eficiente, în actul inițierii polimerizării și care se pot realiza cu eficiență economică mai mare, ținînd totodată seama de posibilitatea aplicării lor în procesele industriale.

3.5.1. LAMPA CU MERCUR DE 250 W:

Presiunea mercurului aprox. 1,5 atm. cu emisie în

întregul spectru de la 2400 la 10.000 Å /141/.

Repartiția spectrală a energiei (după datele măsurate de H.Kreffft și F.Rössler), este dată în tabela 30.

TABELA 30.

Lungimi de undă (λ) în Å	2652	2699	2753	2804	2894	2967
Intensitatea relativă	19	3,5	2,5	8	5	15
Lungimi de undă în Å	3022/26	3126/32	3341	3650/63	4047	4358
Intensitatea relativă	28	56	8	100	33	52

3.5.2. BEC COMBINAT CU FILAMENT DE WOLFRAM și tub
cu descărcare în vapori de mercur de înaltă presiune, tip OSRAM ultra-vitalux /142/.

Becul conține două surse de lumină și tinde să dea lumină asemănătoare celei solare.

În tabela 2, sînt date caracteristicile radiațiilor becului combinat cu filament de Wolfram, comparative cu radiațiile solare.

TABELA 2

Nr. crt.	Domeniul spectral	Domeniul lungimii de undă	Cantit.% a radiației Bec ULTRA- SOARE VITALUX	
1.	U.V.mediu	280 - 392 mμ	0,5	0,1
2.	U.V.îndepărtat	313 - 400 mμ	2,6	5,0
3.	Vizibil	400 - 750 mμ	9	39
4.	I.R.apropiat	0,75 - 1,5 μ	37	39
5.	I.R.mediu	1,5 - 3,0 μ	39	17
6.	I.R.îndepărtat	3,0 μ	11	-

..//..

3.5.3. TUB FLUORESCENT 40 W (\emptyset 38 mm; L=1200 /143/

Este un tub cu descărcare în gaze cu o perioadă de funcționare foarte lungă, de peste 7.500 ore, are intensitate luminoasă constantă pe toată lungimea tubului, iar fluxul luminos variază foarte puțin cu modificările de tensiune din rețeaua de alimentare. Cei 40 W ce îi emite tubul sînt repartizați astfel:

24 W în radiații U.V.	- 60 %
1 W lumină vizibilă	- 2,5 %
8 W radiații calorice	- 20 %
7 W pierderi electrice	- 17,5 %

Radiațiile u.v. se pot transforma cu ajutorul stratului luminescent în max. 7 W lumină și max. 17 W în radiații calorice.

Fabricile produc tuburi fluorescente de diferite puteri și dimensiuni, ce sînt redată în tabela 3/144/.

TABELA 3:

Nr. crt.	Puterea cons.W	10	16	25	40	65	90
1.	Lung.tubului (cm)	47	72	97	120	150	152
2.	Diametr.tubului (mm)	26	26	38	38	38	54
3.	Intensitatea (mA)	170	200	290	420	680	1560
4.	Densit.crt.(mA/cm ²)	38	44	28	41	67	73
5.	Tensiunea de aprindere în tub (V)	70	31	97	106	113	63
6.	Fluxul luminos(funcție de culoare) (lum.)	380 440	730 810	1150 1300	1700 2520	3100 4000	3800 5400
7.	Randamentul în emisie de lumină (funcție de culoare lm/W)	38 44	46 51	46 52	43 63	48 60	42 60

3.5.1. BEC CU DESCARCARE IN VAPORI DE MERCUR, de
înaltă presiune și cu strat luminiscent.

Aceste becuri se caracterizează prin fluxuri luminoase mari, dar au și emisie de căldură relativ mare, fapt ce duce la scăderea randamentului lor. În afară de aceasta, există și o interdependență strânsă între tensiune și fluxul luminos, după cum se vede în fig.6.

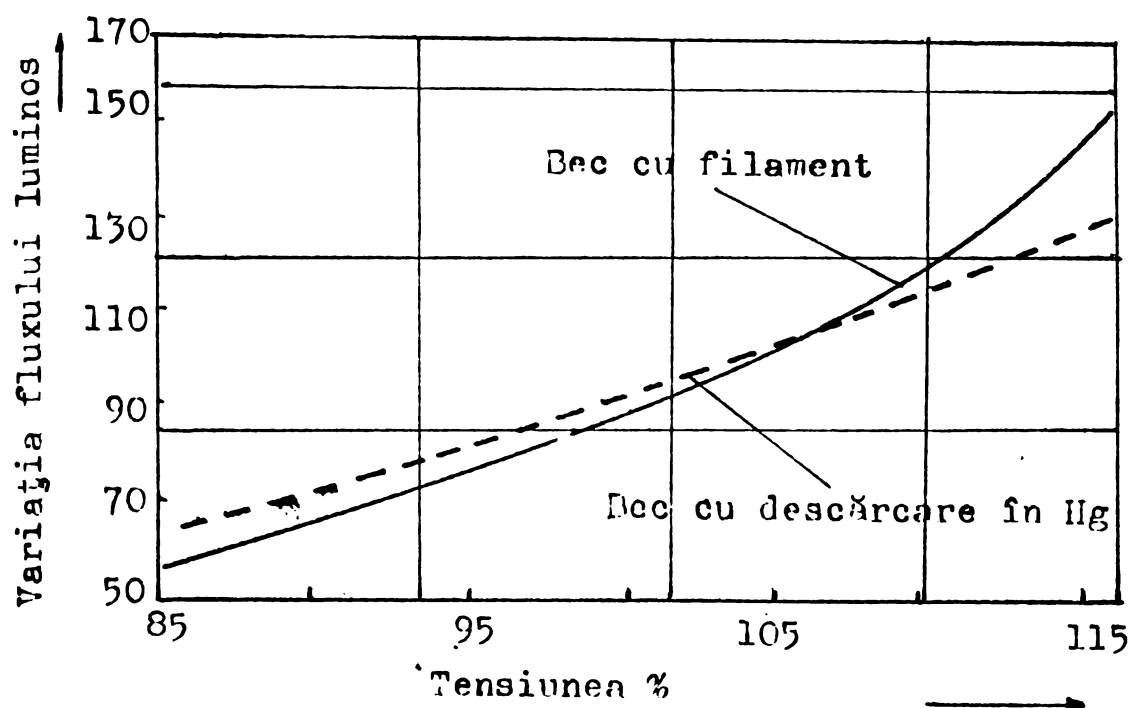


Fig.6. Variația fluxului luminos în funcție de tensiune, la becul cu filament incandescent și la becul cu descărcare în vapori de Hg de înaltă presiune cu strat luminiscent.
/145/

...//...

In tabela 4, /146/ se dau datele electrice și fotometrice ale becurilor cu descărcare în vapori de Hg tip HQL 500 - 1000 W.

TABELA 4:

1. Puterea consumată (fără bobină) (W)	125	250	400	700
2. Puterea consumată (cu bobină de șoc) (W)	137	266	425	735
3. Intensitatea curentului(A)	1,15	2,2	3,3	5,5
4. Fluxul luminos (lm)	4800	11000	19000	37000
5. Randamentul (lm/W)	35	41	45	50

3.5.5. BECURILE CU FILAMENTE INCANDESCENTE:

Acestea au în general o viață mai scurtă decât tuburile fluorescente (cca 1000 ore de funcționare) și randamente mai scăzute.

Spectrul de emisie este deplasat spre radiații cu lungime de undă mai mare, ele fiind bogate în radiații galbene, roșii și I.R., radiații cu potențial energetic scăzut.

3.5.6. Lămpi cu descărcare în xenon:

Ele sînt construite să funcționeze la presiune ridicată și constituie o realizare remarcabilă în tehnica iluminatului, dar sînt foarte scumpe și necesită instalații anexe costisitoare.

Lămpile pot funcționa numai în poziție verticală sau cu o înclinație de max. 30°.

In tabela 5, sînt datele electrice și fotometrice ale unor tipuri de lămpi cu xenon, produse de firma OSRAM /143/.

TABELA 5:

Tipul lămpii	XBO 162	XBO 501	XBO 1001
Puterea consumată	150 W	500 W	1000 W
Felul curentului	continuu și alternativ.	continuu	continuu
Tensiune minimă	65 V	65 V	65 V
Rendamentul (lm/W)	21	27	32

Cap. 4. PARTEA EXPERIMENTALA:

In prezenta lucrare se studiaza principalele aspecte, care determina formarea unei organizari superioare a structurilor supermoleculare la PMMA obtinut prin fotopolimerizare, conditiile care favorizeaza aceasta organizare, modul de evidentiare a existentei organizarii (macroeterogenitatea sistemului), inca ne studiat pina in prezent.

Din incercarile experimentale a rezultat ca organizarea mai superioara a structurilor supermoleculare este direct legata de prezenta radiatiilor in sistemul de polimerizare precum si a unui inițiator sensibil la acestea. Sistemul de polimerizare il constituie solutia de polimer in propriul monomer (PMMA + MMA) + inițiator si radiatii.

Rezultate satisfacatoare se obtin si prin introducerea in masa de reactie a unor amestecuri formate din peroxizi si compusi organici fotosensibili. Dintre amestecurile incercate, care au dat rezultate bune, se pot aminti:

- a) P.O.B. + Benzoină (sau eter-metil-benzoină)
- b) P.O.L. + Benzoină
- c) P.O.B. + diacetilul
- d) P.O.B. + acetilul
- e) P.O.B. + diazo derivați aromatici (ex.2 fenil azo-izobutironitrilul)

- f) P.O.B. + DIPROXID
- g) P.O.L. + acetil
- h) P.O.L. + diazo derivați aromatici
- i) P.O.L. + diacetil

Rezultatele sînt cu totul ne satisfăcătoare în cazul utilizării în sistem a inițiatorilor peroxidici fără compusul sensibil la radiații. Din motiv de a găsi un inițiator care să îndeplinească ambele roluri (sensibil, termic și la radiații) a fost ales: α, α' - azo-bis-izobutironitrilul, (A.I.B.N.).

In prima parte a lucrării se stabilesc condițiile optime în realizarea unei fotopolimerizări, apoi se evidențiază principalele aspecte cinetice de fotopolimerizarea metacrilatului de metil în prezență de α, α' - azo-bis-izobutironitril, precum și distribuția masei moleculare a polimerului format. Lucrarea continuă cu studiul privind evidențierea cu ajutorul microscopiei electronice a structurilor secundare în masa de polimer, a evidențierii apariției de interacțiuni intermoleculare în procesul de organizare a structurilor secundare și în final se evidențiază macroscopic existența unei organizări mai superioară a structurilor supermoleculare în poli (metacrilatul de metil) obținut prin acțiunea radiațiilor asupra masei de reacție, structuri macrosupermoleculare.

4.1. Reactanți și materiale:

In studiul experimental, au fost utilizate următoarele substanțe și materiale:

a) Reactanți:

- metacrilatul de metil (MMA)
- α, α' azo-bis-izobutironitrilul (AIBN) inițiator termic și sensibil la radiații din domeniul studiat ($\lambda = 3100 - 4300 \text{ \AA}$).

b) Materiale:

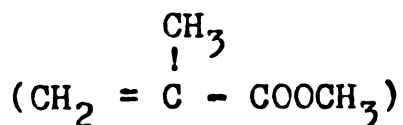
- sursa de lumină (tub fluorescent tip LFA 40/H₁),
- sticlă geam pentru confecționarea formelor de polimerizare (V.cap.4.4.)
- pigmentul sidefiu (produs sintetic), denumirea comerciale "IRIODIN"

Se pot utiliza cu aceleași rezultate tipurile:

- IRIODIN; producător firma MERK-RFG, tipurile: P.C.L.35; P.C.L.35B și FWF 50
- GUANINA, produs natural fabricat de I.C.I.Anglia.

4.1.1. Purificarea reactanților și determinarea purității lor

4.1.1.1. Metacrilatul de metil:



Este un lichid incolor, cu miros specific, volatil și inflamabil.

Se fabrică industrial la Intreprinderea Chimică "Carbosin", avînd puritatea redată de cromatograma nr.1 fig.7. Pentru a avea certitudinea unei reproductibilități în procesul de polimerizare s-a procedat la o purificare suplimentară a monomerului, utilizînd procedee consacrate /147-149/, procedîndu-se astfel:

Esterul brut s-a spălat cu o soluție apoasă de 5 % NaOH, 20 % NaCl. Raportul monomer soluție a fost de 5 : 1.

Spălarea s-a repetat de 5 ori, avîndu-se în vedere și temperatura care s-a menținut aproximativ constantă, împiedîcîndu-se astfel procesul de emulsionare a esterului.

După spălare cu soluție alcalină, s-a spălat cu apă distilată, pînă la pH = 7. În modul acesta s-a îndepărtat hidrocchinona și acidul metacrilic.

Esterul spălat s-a rectificat într-o instalație de laborator, utilizînd o coloană din sticlă cu umplutură, cu cca 15 talere teoretice. La rectificare s-a ținut seama de elementele:

- fracțiunea ce distilă între 100,4 - 100,9°C, a fost de 95 %,

- începutul distilării (la cap coloană) 99,8°C; sfîrșitul distilării (la cap coloană) = 101,2°C,

- nu s-a epuizat întreaga cantitate de monomer supusă rectificării, colectîndu-se numai 90 % din volumul inițial,

- rectificarea s-a terminat în două ore, în vederea evitării polimerizării monomerului,

- rectificarea monomerului s-a făcut sub vid (80 mm col.Hg), la + 45°C, într-o atmosferă de azot.

Esterul astfel purificat a ajuns la indicii calitativi redați de cromatograma nr.2 fig.8.

Analiza calității monomerului s-a efectuat gaz-cromatografic și prin metoda bromură-bromat (adiția bromului la dubla legătură vinilică).

Determinarea concentrației esterului s-a făcut pe un cromatograf Perkin-Elmer 900, în condițiile:

- temperatura coloană = 96 - 98°C
- temperatura în evaporator = 148°C
- lungimea coloanei = 1,5 m
- umplutura coloanei = sebacat de 2 etil hexil pe cromosorb W.60 - 80 mesh.

- debitul de aer = 300 ml/min.
- debit azot = 60 ml/min.
- debit hidrogen = 60 ml/min.

Principalele proprietăți fizice ale MMA utilizat, sînt:

- greutatea moleculară = 100,11
- concentrația în MMA = 99,9%
- punct de fierbere = 100,6°C
- punct de topire = -48,2°C
- vîscozitate la 25°C = 0,569-0,570 cst.
- densitate: $D_4^{20} = 0,9430$; $D_4^{25} = 0,9374$; $D_4^{35} = 0,9200$;
- indice de refracție: $d_D^{20} = 1,4146$; $n_D^{25} = 1,4118$;
 $n_D^{30} = 1,4099$
- căldura specifică (20-30°C) = 0,45 cal/g.°C
- căldura de hidratare (82°C) = 28,636 Kcal/mol.
- căldura de polimerizare = 13,2 Kcal/mol.
- punct de inflamabilitate (după Abel-Pinky) = 9-10°C
- amestecuri explosive: 2,12-12,5 val.% în aer (la 25°C și 760 tori).

In tabela 16 se dă presiunea de vapori a MMA, funcție de temperatură.

TABELA 16:

Temp. °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Presi- une (tori)	18	24	35	53	81	124	189	279	397	517	760

Solubilitatea MMA în apă, se poate observa în tab. 34.

Temp. °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80
gr/l apă	1,85	1,72	1,59	1,5	1,43	1,43	1,49	1,60	1,80

Metacrilatul de metil formează amestecuri azeotrope cu apa și cu metanolul, care sînt redată în tabela 28 /43/.

TABELA 28:

Nr. crt.	Ester %	Apă %	Metanol %	Pct. fierb. °C	Presiune torr
1.	86	14	-	83	760
2.	88,4	11,6	-	49	200
3.	15,5	-	84,5	64,2	760
4.	18	-	82	34,5	200

4.1.1.2. ^{α, α'} Azo-izobutironitrilul /CN-C(CH₃)₂-N=N-C(CH₃)₂-CN/

S-a utilizat produsul POROFOR N, importat de la firma BAYER R.F.G. Înainte de utilizare s-a supus unui proces de purificare, aplicîndu-se metoda recristalizării din alcool etilic. Au fost făcute două recristalizări.

Recristalizarea s-a efectuat la temperatură de + 15°C. Cristalele obținute s-au uscat în vid la temperatura de + 20°C, iar puritatea lui a rezultat din punctul de topire + 101,3°C /150/.

AIBN, se prezintă sub formă de cristale albe, cu p.t. 101,3°C, se descompune termic între 75 - 90°C.

..//..

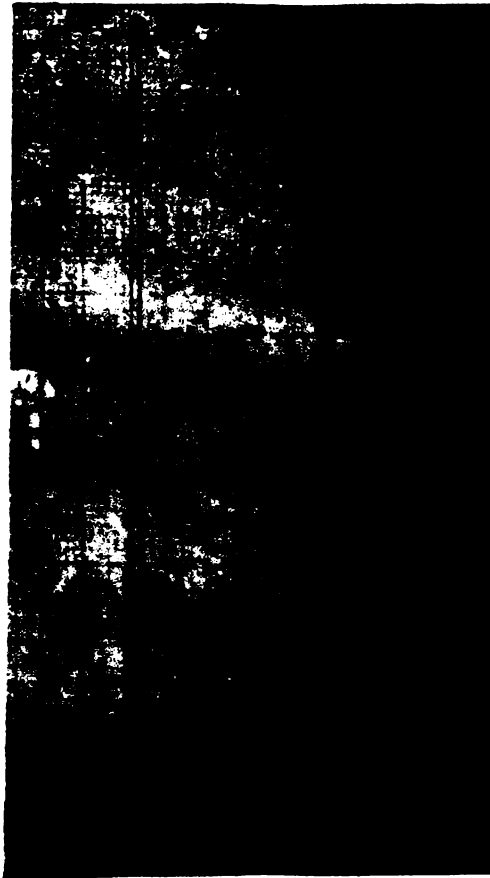


Fig.7. Cromatograma MMA supus purificării.



Fig.8. Cromatograma MMA purificat.

///..

4.2. Aparatura și metodele de analiză folosite în tehnica de lucru

Ca o observație este bine să amintim faptul că pentru realizarea și evidențierea macroscopică a structurilor macro-supermoleculare este absolut necesar ca radiațiile să se aplice unei soluții de polimer în monomer polimerizabil, prepolimer **, în masa căreia să se găsească și un inițiator fotosensibil.

Modul de pregătire al prepolimerului, a se vedea la cap.4.8.1. (prepolimer).

Aparatura utilizată a fost:

a) Pentru realizarea soluției de polimer în monomer, s-a utilizat un reactor obținut din sticlă Pyrex, cu trei șturi și cu agitare, încălzit pe o plită electrică.

b) La realizarea fotopolimerizării (soluția de polimer obținută în reactorul descris la punctul a, s-a introdus în forme de polimerizare), s-au utilizat casete (forme de polimerizare), confecționate din sticlă silicat de calitate arătată la cap.4.4, distanțate între ele printr-un tub flexibil din poli(clorură de vinil) plastifiată cu 40 % D.B.F.

La determinarea vitezelor de fotopolimerizare, au fost utilizate baloane din sticlă de aceeași compoziție (vezi cap. 4.4), cu o formă de polimerizare, care au fost închise ermetic prin sudură.

** PREPOLIMER - denumire tehnică frecvent utilizată în procesele tehnologice de polimerizare în masă a monomerilor și este faza premergătoare polimerizării, având un conținut de polimer în monomerul polimerizabil de 7 până la 25 %. Deci prepolimerul îl constituie o soluție de polimer în monomerul (monomerii) polimerizabil.

c) Instalația (de polimerizare) de laborator în care s-au introdus formele de polimerizare cu soluția de polimer, constă dintr-o cameră de fotopolimerizare - în principiu identică cu aceea din lucrarea /153/ cu excepția așezării corpurilor de iluminat - în care corpurile de emisie a radiațiilor sînt dispuse orizontal fig.13. Mediul de termostatare îl constituie aerul, care se găsește într-un regim de circulație forțată, asigurat de un grup aerotermic.

Ca sursă de radiații a servit un grup de 6 lămpi fluorescente tip LFA 40/H₁.

Cît privește metodele de analiză folosite în tehnica de lucru, ele vor fi arătate la începutul fiecărei determinări experimentale.

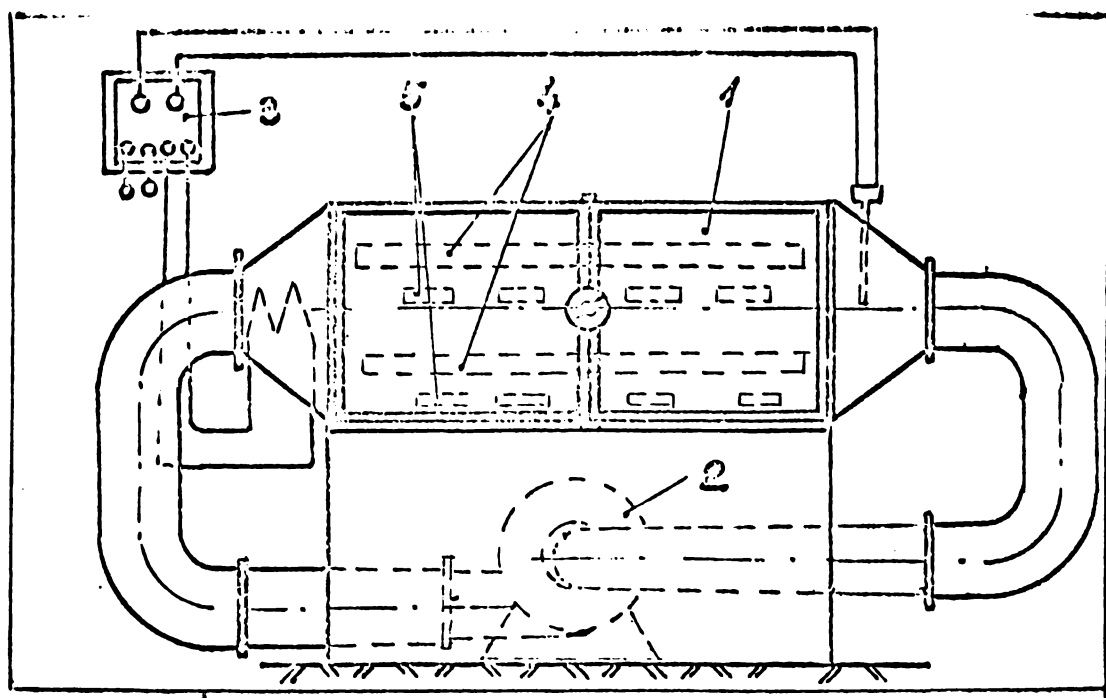


Fig.13. Instalație de laborator pentru polimerizare fotochimică: 1-cameră termostată, 2-grup aerotermic, 3-dispozitiv cu releu pentru reglarea temperaturii, 4-sursă de radiații, 5-probe supuse fotopolimerizării.

4.3. Determinarea spectrului de absorbție al reac- tanților (MMA și AIBN)

În cazul fotopolimerizării metacrilatului de metil în prezență de compus azo-nitrilic (AIBN), s-a determinat spectrul de absorbție a celor doi compuși. Determinarea s-a făcut în domeniul lungimilor de undă cuprinse între 2000 și 8000 Å, pe un spectrofotometru u.v. și vizibil tip SPECORD (Karl Zeiss Jena), iar curbele de absorbție sînt redată în fig.9 și 10.

S-a lucrat în următoarele condiții:

- conc. AIBN - 0,2 % în MMA,
- etalonarea pentru AIBN s-a făcut față de MMA
- grosimea stratului spectrografiat 0,5 cm,
- la determinarea spectrului de absorbție a MMA, etalonarea aparatului s-a făcut față de apă bidistilată.

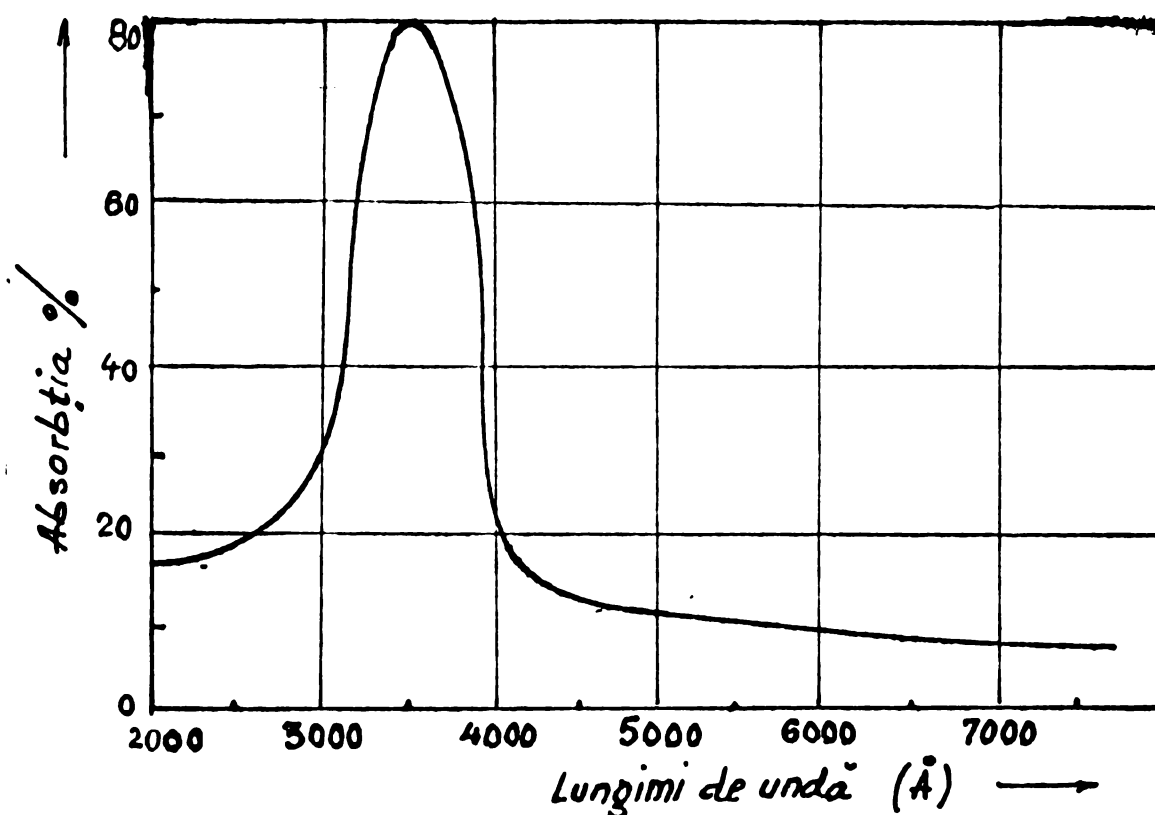


Fig.9. Curba de absorbție a radiațiilor ($\lambda = 2000 - 8000 \text{ \AA}$) ale AIBN, în mediu de MMA.

..//..

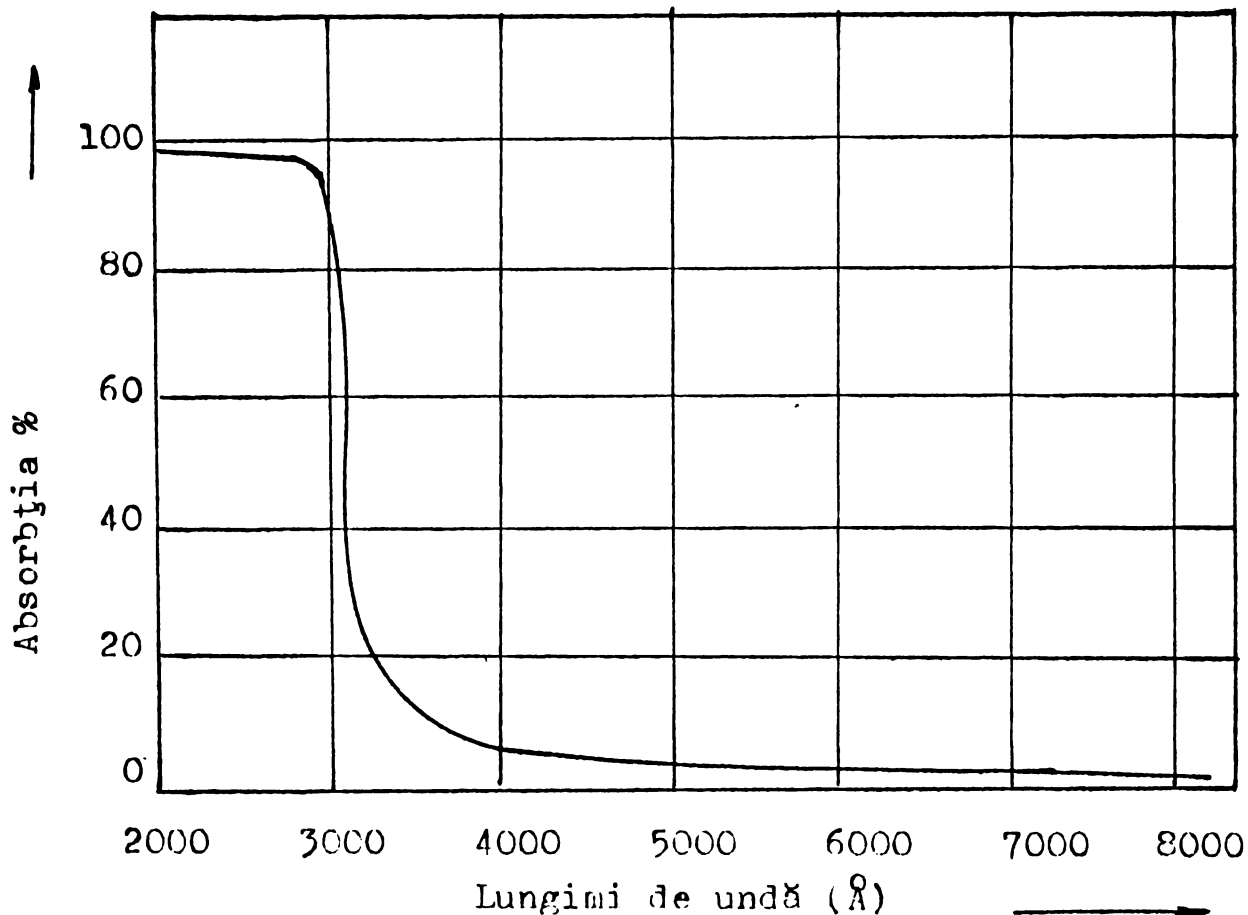


Fig.10. Curba de absorbție a radiațiilor ($\lambda = 2000 - 8000 \text{ \AA}$) ale met.metil.

Din analiza curbei redată în fig.9, rezultă că AIBN, are maximum de absorbție în jurul valorii de 3450 \AA , acest rezultat este în deplină concordanță cu cele redată în literatură /151 - 152/.

Metacrilatul de metil are maximum de absorbție sub 3000 \AA , prezintă o scădere între 3000 și 3600 \AA până la aproximativ 4% , peste această valoare (3600 \AA), absorbția rămâne aproxim. constantă ($2 - 4 \%$).

..//..

4.4. Alegerea materialului din care se confecționează formele de polimerizare

În cazul folosirii în procesul de fotopolimerizare a radiațiilor din domeniul u.v., este necesar să se utilizeze vase de reacție (forme de polimerizare) confecționate din sticlă specială - cum ar fi silicea topită. În cazul tratat în prezenta lucrare, tehnico-economic și practic, nu se poate materializa acest lucru. Din considerentele tehnice și de exploatare (a se vedea cap.5), s-a adoptat varianta utilizării sticlei silicatică de grosime între 6 și 8 mm, având compoziția chimică:

$\text{SiO}_2 = 72,0 \%$

$\text{Na}_2\text{O} = 14,5 \%$

$\text{K}_2\text{O} = 0,3 \%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0 \%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,2 \%$

$\text{MgO} = 4,0 \%$

$\text{CaO} = 8,0 \%$

Diagrama de transmisie a fluxului luminos prin sticla silicat cu compoziția chimică de mai sus, determinată practic pe aparat tip SPECORD, este dată în fig.11. Rezultatele sînt în bun acord cu cele din literatură /154/.

..//..

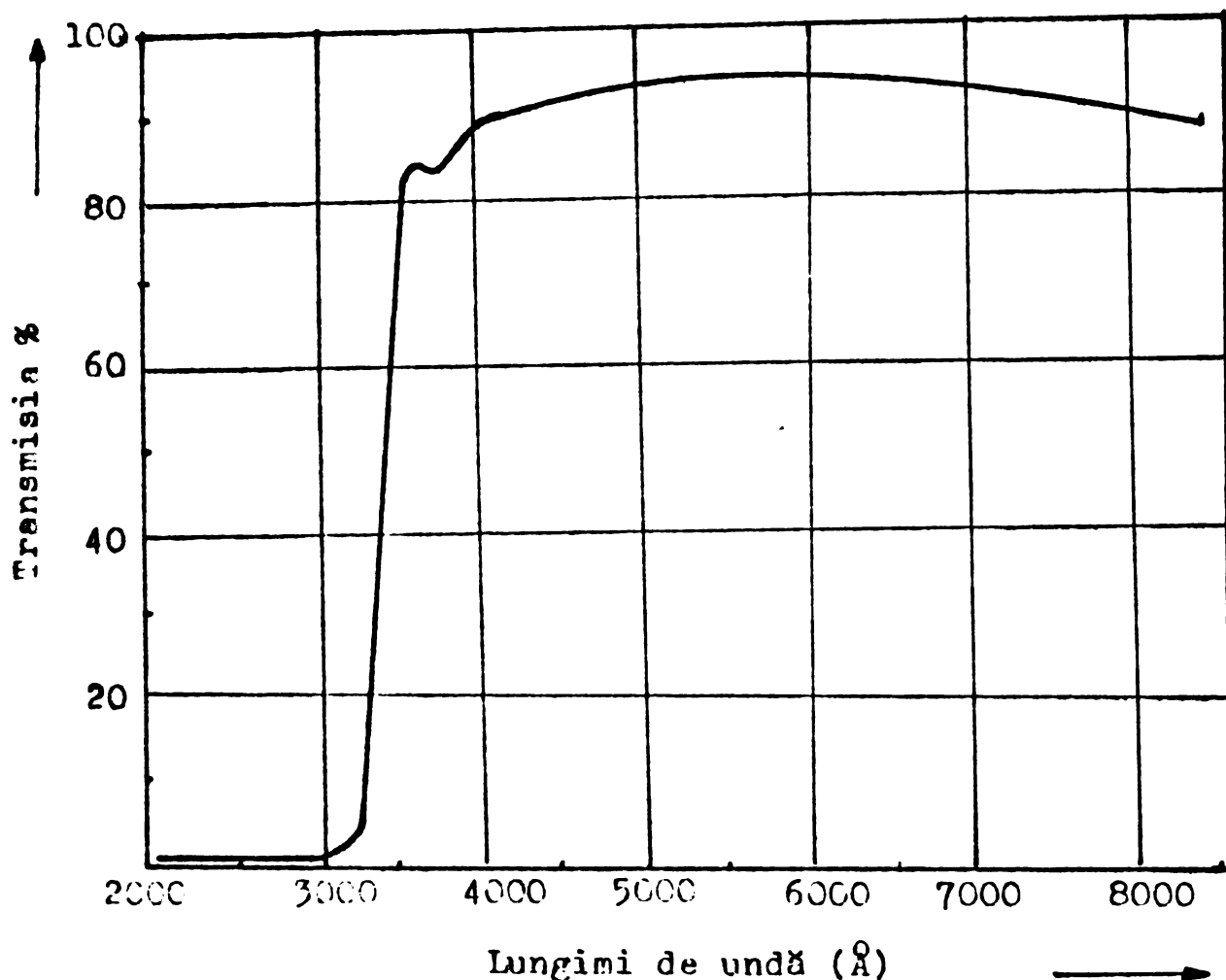


Fig.11. Curba de transmisie a fluxului luminos prin sticla silicat (geam 6 mm grosime)

Sticla cu compoziția de mai sus filtrează lungimile de undă scurte a luminii ultraviolete (λ 320 m μ), după cum se vede din fig.11. Acest lucru a fost confirmat și de Hutchinson și Ledwith /2/. Reținerea radiațiilor u.v. se impune ca necesară pentru a evita degradarea polimerului format (v.cap.4.5)

4.5. Alegerea sursei de radiații:

Sursele, care furnizează radiații cu lungimi de undă cuprinse între 2500 - 7000 Å, (ce sînt capabile să realizeze unele transformări chimice), sînt numeroase și din acest motiv

este indicat a se lua în considerare pe lângă parametrii tehnici, aspectul economic. În general, la alegerea sursei se efectuează un studiu al parametrilor în funcție de produsul dorit a se obține, se determină spectrul de absorbție al substanțelor după care se alege lungimea de undă cu absorbția cea mai mare.

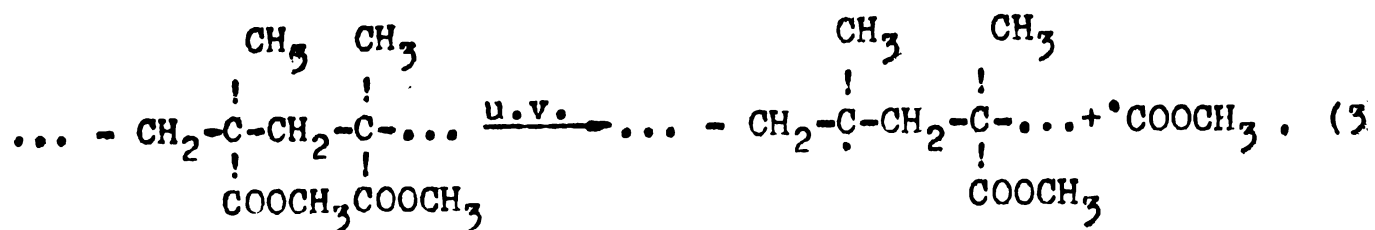
În cazul în care s-au stabilit condițiile optime, se alege o lampă cu intensitate maximă, necesară pentru a obține în final randamente de transformare suficient de ridicate, se ia în considerare și aspectul privind reducerea la maximum a eventualelor reacții secundare nedorite.

În literatură sînt citate folosirea în majoritatea cazurilor (la realizarea reacțiilor fotoinduse) a lămpilor cu vapori de mercur sub presiune, produse de firmele (Osram GmbH, Berlin și Hanovia Chemical and Manufacturing Co), care au un randament mare în producerea radiațiilor u.v. Acestea impun la o funcționare corectă un voltaj minim și din acest motiv intensitatea de iluminare nu se poate ajusta prin schimbări de voltaje. În acest scop trebuiesc utilizate o serie de filtre, care să rețină o parte din radiații, lucru ce se realizează destul de incomod, în practică.

În plus radiațiile cu lungimi de undă scurte (sub 3000 Å), cauzează reacții secundare nedorite, în special reacții de distrugere /178/, mai ales în prezența oxigenului.

Deasemenea ozonul, care ia naștere în cantități considerabile, cînd se utilizează surse puternice de radiații u.v., deranjează realizarea lucrărilor respective.

După C.David, D.Fuld și G.Geuskens /178/, radiațiile cu lungimi de unde din domeniul u.v. și γ , descompun PMMA, după schema următoare:



Din aceste motive este mai normal să se utilizeze în procesele de fotopolimerizare radiații cu lungimi de undă peste 3000 Å, deci și lămpi care emit aceste radiații. Legat de aceste motivări tehnice și aplicative, se impune folosirea de inițiatori, care să se descompună în radicali liberi (primari) în proporție suficientă la absorbția radiațiilor. Aceste surse de lumină sînt ieftine și dirijarea intensității lor chiar la randamente ridicate nu prezintă greutăți.

Din considerentele tehnice arătate mai sus și a posibilității de procurare a lămpilor, s-a adoptat lampa cu descărcare în gaze, cu o perioadă de funcționare foarte lungă, aproximativ 7000 ore și o intensitate constantă pe toată lungimea tubului.

Tipul lămpii adoptate este: L.F.A. 40/H₁, producție Electrofar București, lungimea tubului 1180 mm și Ø = 40 mm.

Spectrul de emisie a lămpii a fost determinat pe aparat tip Spectrograf, Q 24, Karl Zeiss Jene și redat în fig.12.

Cei 40 W, pe care îi emite tubul sînt repartizați astfel /155/:

21 W, în radiații U.V.	- 52,5 %
3 W, lumină vizibilă	- 7,5 %
8 W, radiații calorice	- 20,0 %
8 W, pierderi electrice	- 20,0 %

..//..

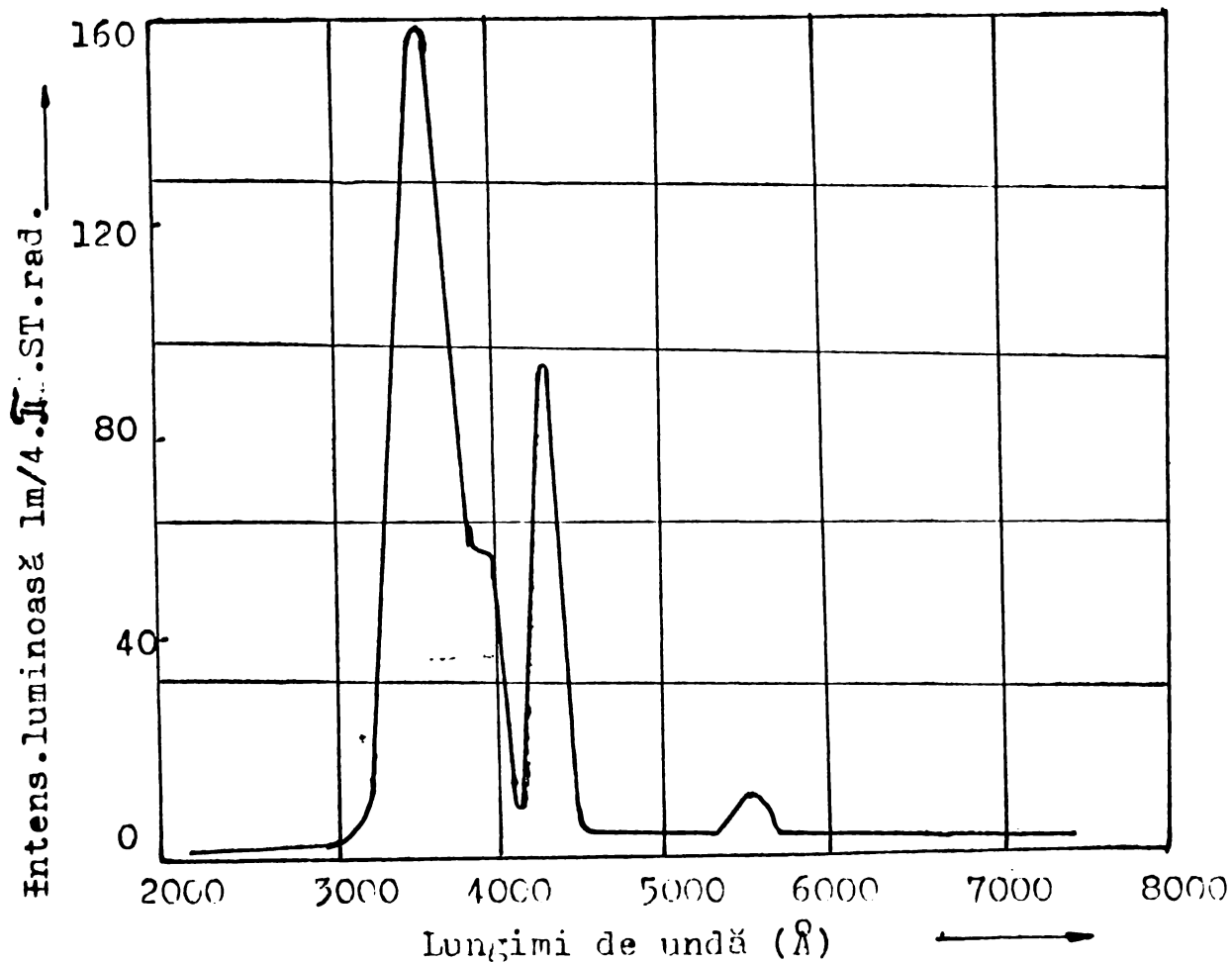


Fig.12. Curba de emisie a fluxului luminos a tubului fluorescent tip LFA 40/H₁.

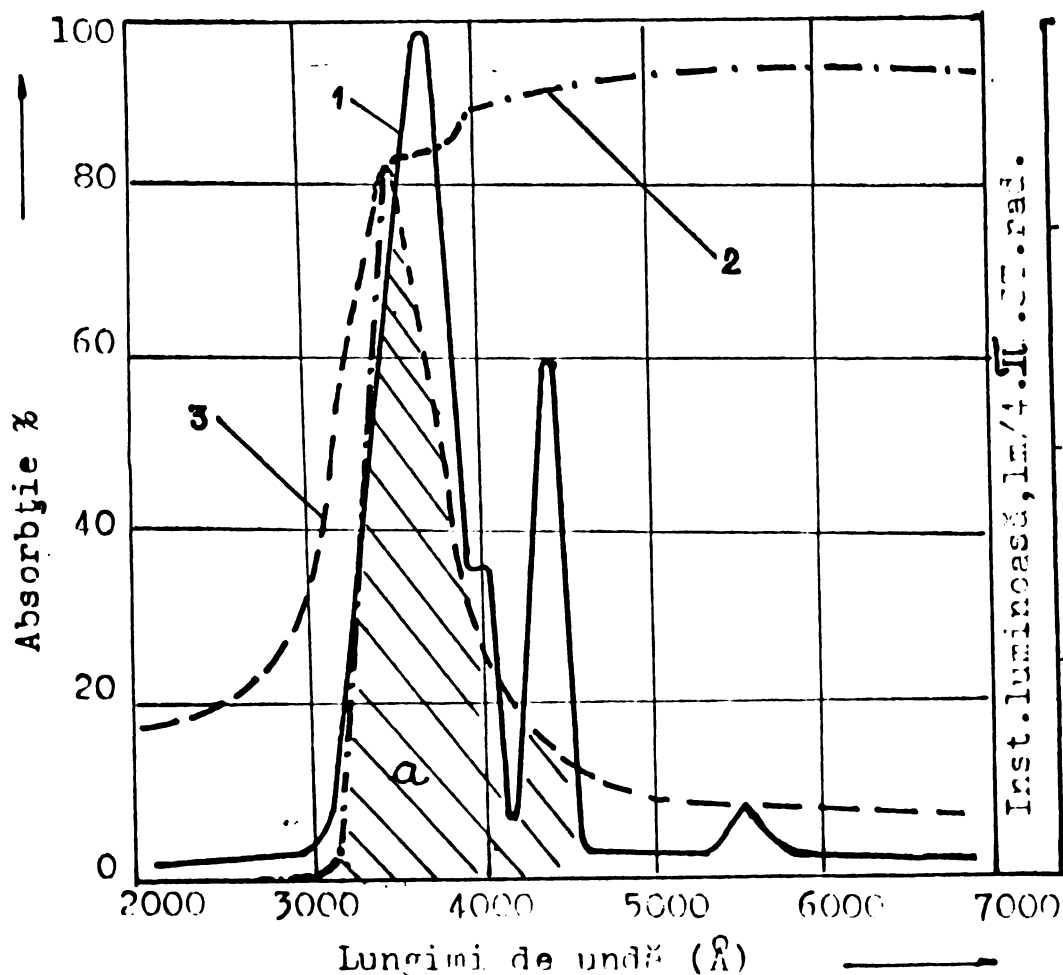


Fig.61. Diagramele corelării celor 3 elemente (emisie, transmisie, absorbție) a radiațiilor.-

1) Curba de emisie a intensității fluxului luminos, de către sursa de radiații,

2) Curba de transmisie a fluxului luminos prin sticla silicat,

3) Curba de absorbție a radiațiilor de către AIBN în mediu de MMA.

Analizând diagramele din fig.9,11 și 12, emisia radiațiilor de către sursă (fig.12) - transmisia acestora prin materialul^{din} care sînt confecționate formele de polimerizare (fig.11) și - absorbția lor de către inițiator în vederea realizării actului primar al polimerizării, se pot desprinde:

- o bună corelare între sursa de emisie a radiațiilor ($\lambda = 310 - 430 \text{ m}\mu$) și transmisia lor (peste 80 %) prin sticla silicat (geam);

- inițiatorul (AIBN) are un maxim de absorbție a radiațiilor în jurul valorii de $345 \text{ m}\mu$, cunoscînd apoi o scădere bruscă. Valoarea este în bun acord cu aceea găsită în literatură /182/;

- posibilitatea utilizării la confecționarea formelor de polimerizare a sticlei silicat (geam) în grosimi (4-10 mm) și suprafețe mari peste 2 m^2 , dă largi posibilități tehnice de realizare a instalațiilor industriale mecanizate.

Pentru o bună ilustrare a celor afirmate, în fig.61 sînt sintetizate valorile elementelor arătate și redată de cele 3 curbe. Domeniul hașurat (a), este cel activ.

Corelarea bună între radiațiile emise de sursă cu aceea a transmisiei lor prin sticla silicat și în special absorbția lor de către inițiator (diazoderivați), în vederea realizării actului de inițiere a polimerizării esterilor metacrilici, a

stirenilui și a monomerilor acrilici, dă posibilitatea de a realiza și homopolimeri sau copolimeri la temperaturi scăzute sub + 20°C, fără efect al: O.M.S.M. (V. cap. 4.9.3.3.).

4.6. Necesitatea prezenței în sistem (soluție de polimer în monomer polimerizabil) a radiațiilor și a unui inițiator sensibil la acestea pentru realizarea condițiilor dinamice care duc la formarea organizărilor supermoleculare

Existența unei eterogenități macroscopice în soluțiile de polimeri, care este legată direct de formarea structurilor supermoleculare, a fost dovedită de o serie de cercetători /6,8,42,125 - 129/.

Formarea structurilor supermoleculare după Belgovski și colaboratorii /6/, este determinată de existența centrilor activi în masa de reacție. Zubov și colaboratorii /130/, arată că mobilitatea mare a elementelor structurale favorizează formarea structurilor moleculare secundare.

Vitezele mari de executării proceselor de polimerizare, duc la favorizarea formării structurilor supermoleculare de mărime neegală /188/.

S.Ia.Frenkel și colaboratorii /131/, arată că și schimbarea rapidă a concentrației soluției de polimer poate determina formarea structurilor supermoleculare.

V.A.Kargin și colaboratorii /129/, a atras atenția asupra faptului că formarea structurilor supermoleculare este favorizată de existența în sistem a unei mișcări termice și că interacțiunile intermoleculare conduc la această organizare.

L.B.Peeva și colaboratorii /60/, arată că la formarea structurilor supermoleculare contribuie și existența unei interacțiuni însemnată între acestea. Astfel de condiții creează

în soluții de polimeri ; cu creșterea concentrației polimerului în soluție, cresc și dimensiunile structurilor secundare (supermoleculare) /132/.

Dintr-o analiză succintă a concluziilor cercetărilor arătate mai sus, rezultă că vitezele mari de polimerizare, care sînt evident determinate de prezența centrilor activi, pot crea restul de condiții (agitație termică ridicată, care la rîndul ei, evident, poate să înlesnească mobilitatea macromoleculare) favorabile formării structurilor supermoleculare, acestea la rîndul lor conduc la o organizare mai superioară. Din aceste motive în lucrare se prezintă în continuare cîteva aspecte legate de cinetica procesului de fotopolimerizare a MMA în prezență de AIPN.

4.7. Cîteva considerațiuni cinetice, în procesul de fotopolimerizare a MMA în prezență de AIBN

Fotopolimerizarea MMA în prezență de AIBN, s-a realizat în condiții speciale de lucru; radiații cu lungimi de undă între 3100 și 4300 Å, care sînt emise de sursă, transmise prin geamul de sticlă și absorbite de inițiator, în vederea realizării unui act de inițiere.

Esterul supus polimerizării a avut o puritate de 99,27 (determinată prin metoda bromură-bromat) sau 9,32 mol/l și o reactivitate medie de 3 ore: concentrație determinată cromatografic 99,9 %, purificat conform procedurii descris la capitolul 4.1.1.1.

Fotopolimerizarea în masă a MMA, în prezență de AIBN, a fost condusă în mediu de azot. Formele de polimerizare (balonage), după ce impenetrabil au fost spălate cu un curent de azot, s-au încărcat cu compoziția de reacție (MMA și inițiator)

având un grad de umplere de aproximativ 60 % și s-au închis ermetic prin sudare.

După operația de umplere și închidere, s-au introdus în instalația de polimerizare de laborator (fig.13) în care temperatura s-a menținut constantă, cu o eroare de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, prin intermediul unui grup aerotermic cu sistem de încălzire-răcire, comandat de un releu. După efectuarea reacției de fotopolimerizare, balonagele au fost brusc răcite în apă cu gheață, la temperatura de 0°C , pentru întreruperea polimerizării.

Probele supuse fotopolimerizării s-au așezat la o distanță de 120 mm de sursă.

Polimerizarea s-a condus la temperaturile: $25^{\pm 0,5^{\circ}\text{C}}$; $30^{\pm 0,5^{\circ}\text{C}}$; $35^{\pm 0,5^{\circ}\text{C}}$; $40^{\pm 0,5^{\circ}\text{C}}$ și $45^{\pm 0,5^{\circ}\text{C}}$, o concentrație în AIBN de: $0,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ și $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Probele s-au polimerizat timp de 50 minute.

Pentru a scoate în evidență efectul AIBN asupra vitezei de fotopolimerizare a metacrilatului de metil /152,153/, au fost supuse fotopolimerizării în aceleași condiții de reacție, dar la întuneric, probe de metacrilat de metil cu concentrații inițiale comparabile în AIBN și MMA și probe fără AIBN la lumină.

Sensibilitatea mare față de radiații ($\lambda = 3450 \text{ \AA}$) ale AIBN, a fost dovedită în cazul fotopolimerizării acetatului de vinil /151,156/, a clorurii de vinil /157/, a stirenului /158/ /152/. După J.C.Bevington, viteza de fotodescompunere a AIBN, este insensibilă la natura solventului /159/, excepție fac solventii care pot produce complexare /160,161/.

Amestecul de reacție după iradiere, a fost introdus

împreună cu balonagul în solvent (acetona), în care s-a scos polimerul prin sacrificarea balonagului și apoi s-a precipitat și spălat cu metanol, uscat la presiune redusă (la temperatura camerei), până la greutatea constantă. Viteza de polimerizare a fost determinată prin măsurarea greutății polimerului obținut în funcție de timp.

4.7.1. Determinarea vitezei de fotopolimerizare a MMA, în prezență de AIBN

După Koji Nishihara și Naokazu Sakota /31/, care au făcut investigații cinetice în cazul fotopolimerizării MMA, indusă prin tiocianuri (SCN)₂ în soluție de benzen și acid acetic (a cărei descompunere foto nefiind influențată de natura solventului), ecuația vitezei inițiale de fotopolimerizare este dată de relația:

$$- \frac{d[M]}{dt} = k[S]^{1/2}[M] \quad (35)$$

în care:

$$k = k_p \left(f \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (36)$$

f = eficacitatea inițiatorului

k_p = const.vit.propagare

k_d = const.vit.de descompunere a inițiatorului

și este funcție de $(I_0 \text{ și } I/S)$, a se vedea ec. 12 și 13 pag. 32 și 33.

k_t = const.vit.de terminare.

Fotopolimerizarea MMA cu AIBN, s-a condus la concentrații variabile ale acestuia și la diferite temperaturi rămânând constantă concentrația inițială a monomerului (9,320 mol/l).

Conversiile calculate din randamentul polimerului în %, au fost trasate în funcție de timpul de reacție redat în fig.14-18, iar constantele de viteză sînt trecute în tab.6-10.

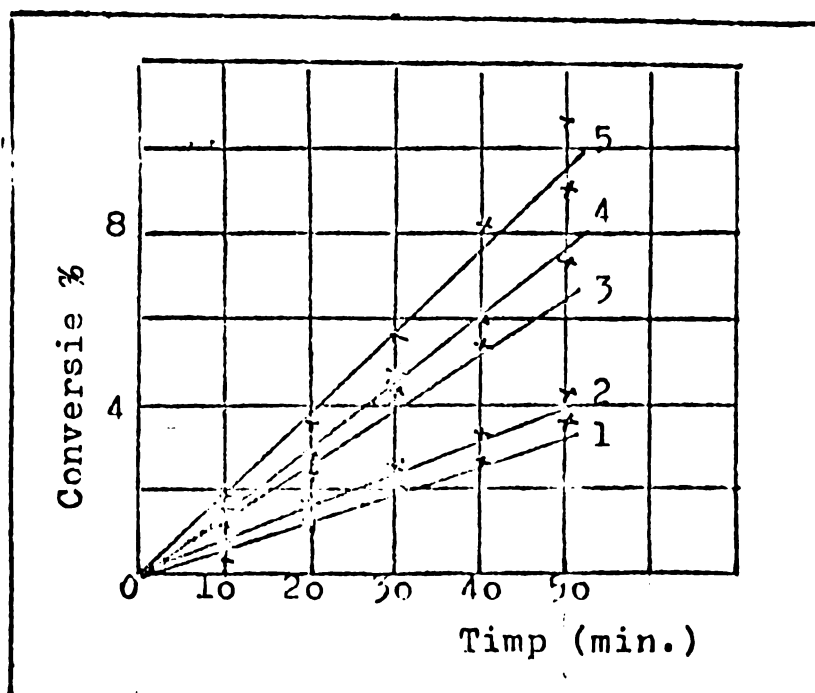


Fig.14. Diagrama conversie - timp, a polimerizării MMA la $+25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

$$[\text{MMA}] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{ATDN}] = (1) 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; (2) 0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1};$$

$$(3) 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; (4) 1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; (5) 1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

TABELA 6, reprezintă valorile calculate din diagramele fig.14.

Nr. curbei	1	2	3	4	5
$k_p \cdot 10^3 (\text{l.mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	1,11	1,40	0,82	2,61	3,22
$V_p \cdot 10^4 (\text{mol.l}^{-1} \text{s}^{-1})$	0,27	0,42	0,72	1,02	1,38

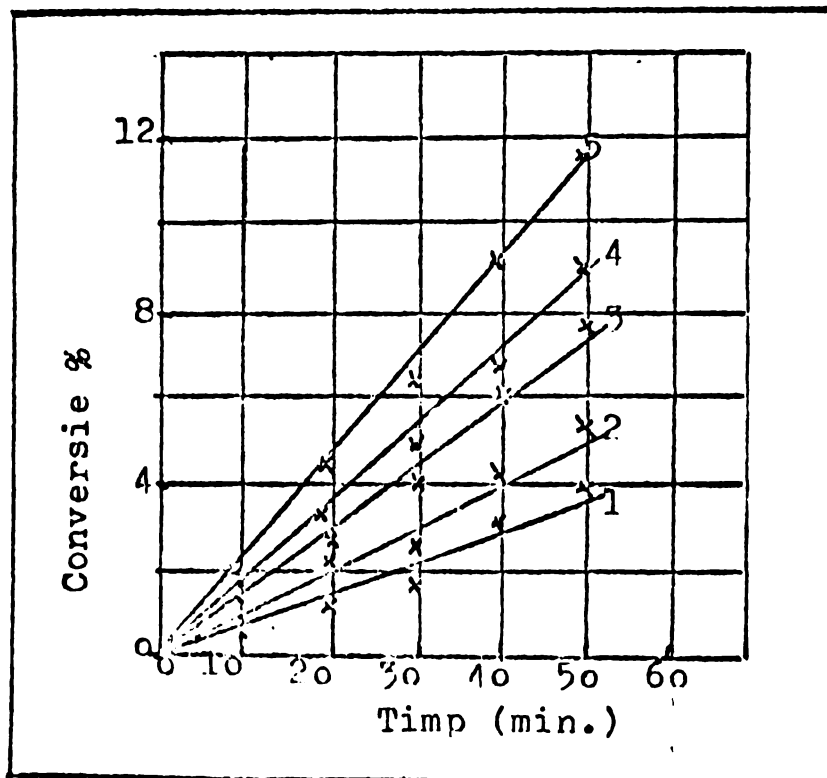


Fig.15. Diagrama conversiei de timp, a fotopolimerizării MMA la $+30-0,5^{\circ}\text{C}$ $[\text{MMA}] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{AIBN}]$: (1) $0,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ față

TABELA 7, reprezintă valorile calculate din diagramele fig.15.

Nr. curbei	1	2	3	4	5
$K \cdot 10^3$	1,16	1,55	2,33	2,78	3,22
$V \cdot 10^4$	0,29	0,47	0,81	1,09	1,38

..//..

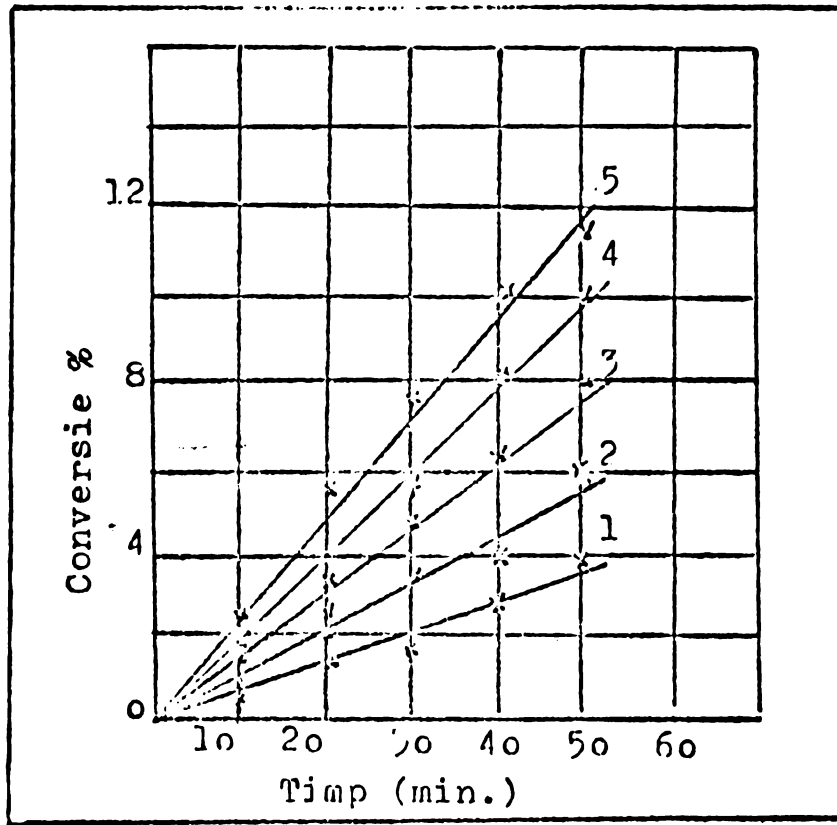


Fig.16. Diagrama conversiei față de timpul de reacție, a fotopolimerizării MMA la $+35 \pm 0,5^\circ\text{C}$ $[\text{MMA}] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{AIBN}]$: (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

In tubela 8, sînt trecute valorile calculate din diagramele fig.16.

TABELA 8:

Nr. curbei	1	2	3	4	5
$K \cdot 10^3$	1,22	1,77	2,44	3,11	3,89
$V \cdot 10^4$	0,30	0,54	0,85	1,22	1,66

..//..

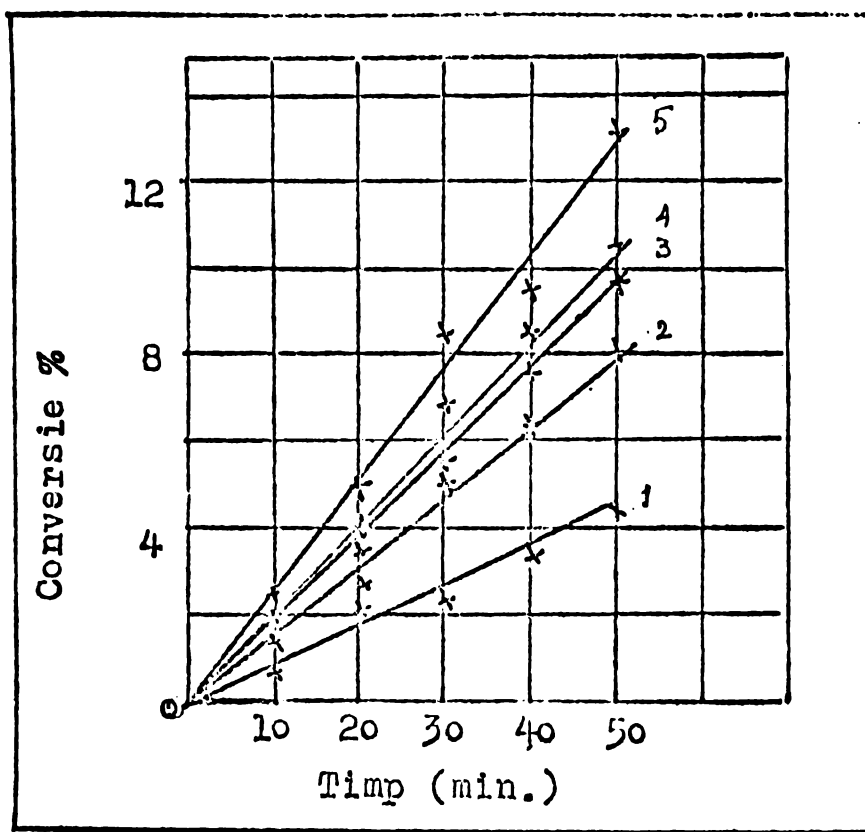


Fig.17. Diagrama conversiei față de timpul de reacție, a fotopolimerizării MMA la $+40-0,5^{\circ}\text{C}$ $[\text{MMA}] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{AIBN}]$: (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

In tabela 9, sînt redată valorile calculate din diagramele fig.17.

TABELA 9:

Nr. curbei	1	2	3	4	5
$K \cdot 10^3$	1,33	2,44	3,05	3,33	4,11
$V \cdot 10^4$	0,33	0,74	1,06	1,30	1,76

...//...

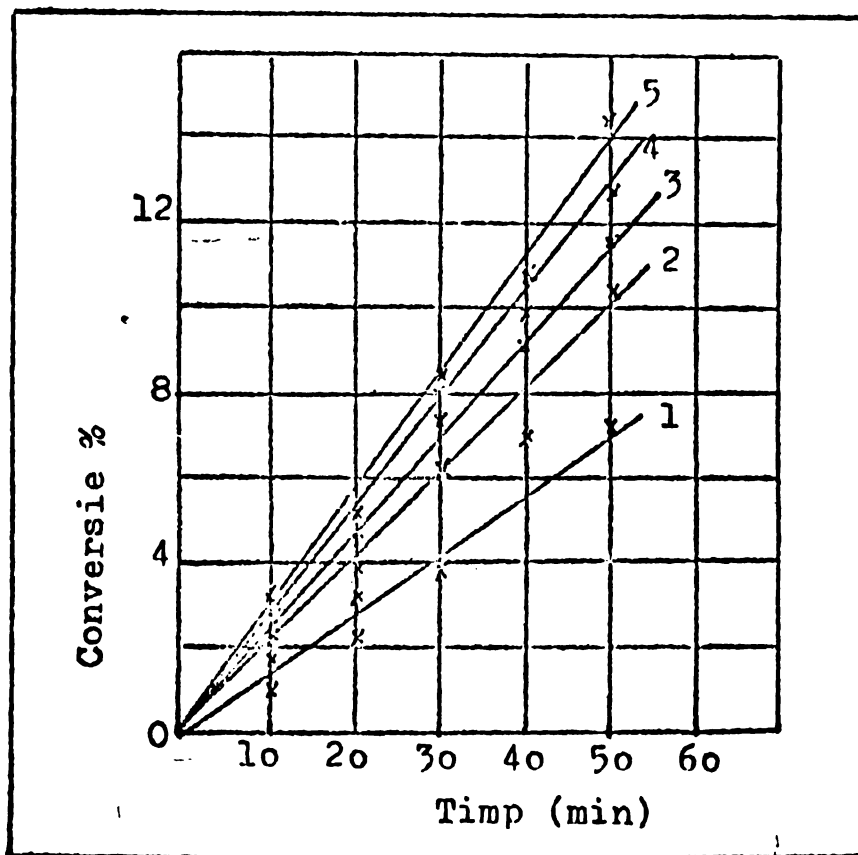


Fig.18. Diagrama conversiei față de timpul de reacție, a fotopolimerizării MMA la $+45 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $[\text{MMA}] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{AIBN}]$: (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

In tabela 10 sînt trecute valorile calculate din diagramele fig.18.

TABELA 10:

Nr. crubei	1	2	3	4	5
$k \cdot 10^3$	2,22	3,22	3,55	4,16	4,50
$v \cdot 10^4$	0,55	0,97	1,24	1,62	1,92

Vitezele fotopolimerizării a MMA, la concentrație inițială constantă a monomerului, la diferite concentrații ale AIBN și la diverse temperaturi, pentru o mai bună comparare a acestora se dau centralizate în tabela 11.

TABELA 11:

Nr. crt.	/AIBN/= mol.l ⁻¹ .10 ⁻³	Temp. °C Vitezele (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹) .10 ⁴					
			25	30	35	40	45
1.	0,610	V ₁	0,27	0,29	0,30	0,33	0,55
2.	0,914	V ₂	0,42	0,47	0,54	0,74	0,97
3.	1,220	V ₃	0,78	0,81	0,85	1,06	1,24
4.	1,525	V ₄	1,02	1,09	1,22	1,30	1,62
5.	1,828	V ₅	1,38	1,38	1,66	1,76	1,92

În tabela 15, sînt trecute valorile experimentale ale fotopolimerizării și polimerizării MMA, în prezență de inițiator în condițiile de lucru arătate la cap.4.7, scoțîndu-se în evidență sensibilitatea mare a AIBN-ului față de acțiunea radiațiilor din domeniul 310-410 mμ.

Conversiile au fost realizate în aceleași condiții la:

- X₁ - lumină cu inițiator (AIBN)
- X₂ - întuneric, cu inițiator (AIBN)
- X₃ - lumină fără inițiator

..//..

TABELA 15:

Nr. pro- bei	Timp de ex- punere în min.	Temp. lucri C	Conversii comparative (%) la diferite conc.de /AIEN/în rol.1 ⁻¹										
			/AIEN/=0,6. 10 ⁻³			/AIEN/=0,914. 10 ⁻³			/AIEN/=1,22. 1,525.10 ⁻³			/AIEN/= 1,828.10 ⁻³ X ₃	
			X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂			
1.	10		0,10	0,10	0,45	0,17	1,05	0,08	1,95	0,15	2,95	0,4	0,09
2.	20		1,2	0,15	1,55	0,13	2,15	0,14	3,40	0,29	4,55	0,16	0,13
3.	30	30	1,78	0,15	2,50	0,18	4,15	0,13	4,95	0,18	6,55	0,31	0,11
4.	40		3,52	0,23	4,20	0,21	6,35	0,19	6,55	0,25	9,10	0,28	0,15
5.	10		0,22	0,10	0,30	0,12	0,60	0,10	1,70	0,15	2,56	0,11	0,12
6.	20		1,51	0,16	2,20	0,14	2,70	0,16	3,35	0,19	5,50	0,20	0,11
7.	30	35	1,85	0,20	3,65	0,15	4,70	0,23	5,80	0,20	7,55	0,31	0,16
8.	40		3,09	0,28	4,04	0,21	6,40	0,25	8,60	0,30	10,40	0,34	0,19
9.	10		0,64	0,07	0,86	0,16	1,05	0,15	1,20	0,12	2,50	0,08	0,10
10.	20		2,27	0,12	2,80	0,16	4,20	0,16	3,55	0,15	4,95	0,10	0,21
11.	30	40	2,42	0,16	5,35	0,17	6,93	0,18	5,45	1,25	8,40	0,28	0,24
12.	40		3,57	0,20	6,40	0,24	7,56	0,25	8,40	1,16	9,39	0,41	0,34
13.	10		0,25	0,10	0,87	0,14	1,30	0,11	1,40	0,10	1,50	0,08	0,09
14.	20		1,80	0,20	3,20	0,12	3,60	0,15	4,20	0,13	4,10	0,16	0,21
15.	30	45	3,80	0,21	4,90	0,15	6,06	0,55	6,70	0,25	7,70	0,77	0,23
16.	40		6,50	0,25	7,50	0,21	8,06	0,58	9,00	1,06	10,70	0,81	0,28

In fig.19, sînt redată curbele conversiei fa  de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA în masă, la o concentrație inițială constantă a monomerului de $9,320 \text{ mol.l}^{-1}$  i la o concentrații variabile de AIBN  i temperatură, merg ndu-se la conversii mai ridicate (aproximativ 21 %).

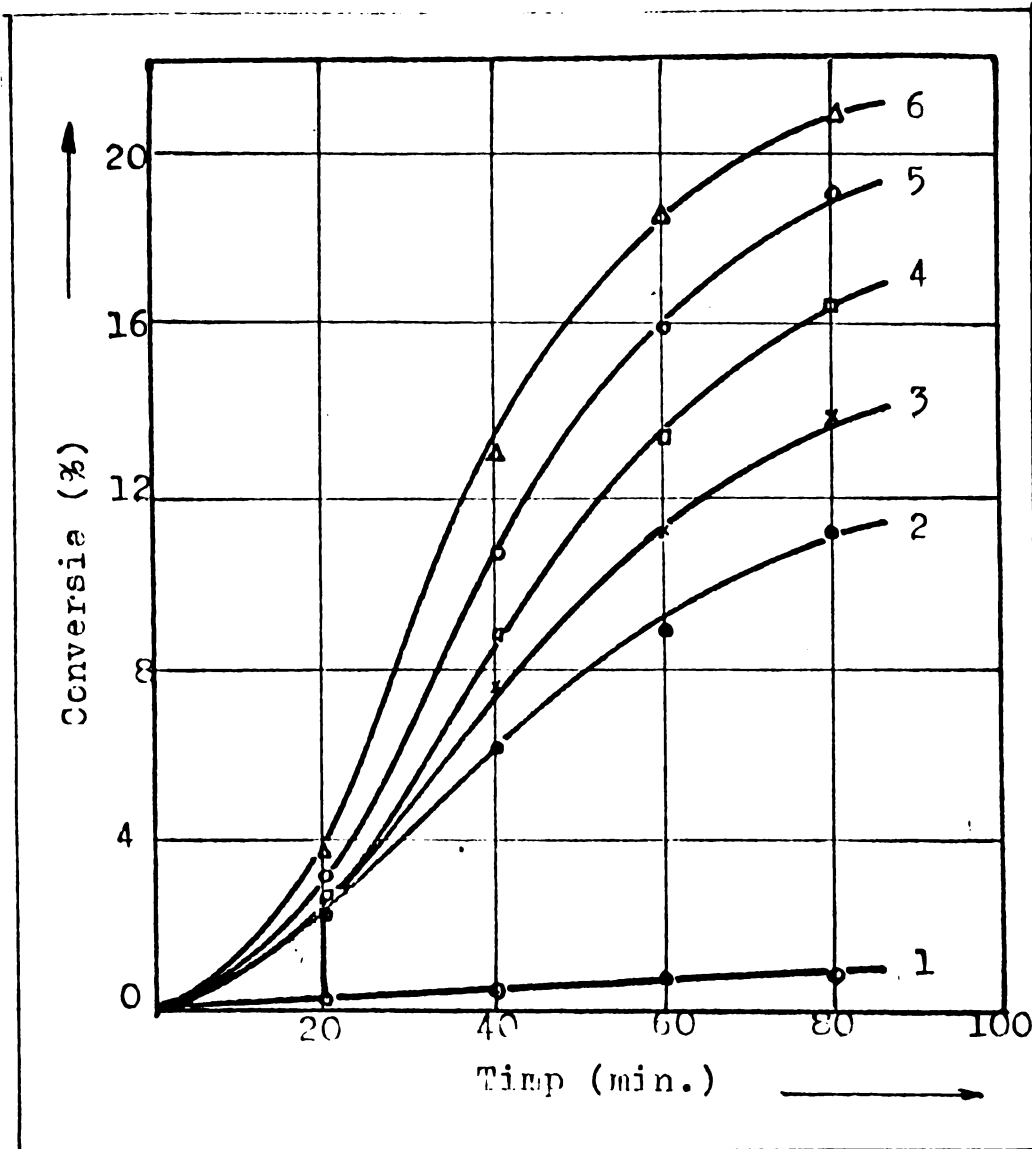


Fig.19. Diagrama conversiei - timp de fotopolimerizare a MMA, la 45°C $[\text{MMA}] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{AIBN}] = (1) 0$, (2) $0,61 \cdot 10^{-3}$, (3) $0,914 \cdot 10^{-3}$, (4) $1,22 \cdot 10^{-3}$, (5) $1,525 \cdot 10^{-3}$, (6) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Fotopolimerizarea în masă a metacrilatului de metil în prezen  de α , α' azo-bis-izobutironitril, s-a condus la concentrație constantă a monomerului  i a intensit ii radiațiilor, la concentrație variabilă ale inițiatorului  i diferite

temperaturi - Diagramele conversie - timp - , sînt redade de fig.14 - 19.

Valorile calculate cu ajutorul diagramelor fig.14-18, sînt trecute în tabelul 11, din care se desprinde faptul că viteza de fotopolimerizare este direct proporțională cu concentrația inițiatorului (a se vedea și cap.4.7.2), valorile găsite experimental sînt cuprinse între $0,27 \cdot 10^{-4}$ și $1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sînt în bun acord cu cele din literatură /183/.

Valorile mari ale vitezelor de fotopolimerizare în prezență de AIBN sînt dictate de sensibilitatea mare la radiațiile din domeniul studiat (v.tab.13), ale inițiatorului.

Din fig.19, se observă în mod evident, marea sensibilitate a inițiatorului față de radiațiile din domeniul studiat. După un timp de expunere de 80 minute, proba fără inițiator a ajuns la o conversie în polimer de 0,88%, iar proba cu $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ inițiator (AIBN), a avut o conversie de peste 20 %, curba(6)

Analizîndu-se valorile experimentale redade în tabela 15, ne demonstrează același lucru, sensibilitatea mare a AIBN față de radiațiile din domeniul lungimilor de undă $310-410 \text{ m}\mu$. Astfel conversiile în polimer, la probele care au avut-o concentrație în AIBN de $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ și iradiate, au ajuns după 40 minute la peste 10 %, comparativ cu probele ne iradiate a căror conversie n-a depășit valoarea de 0,81 %.

4.7.2. Relația dintre viteza de fotopolimerizare și concentrația inițiatorului

..//..

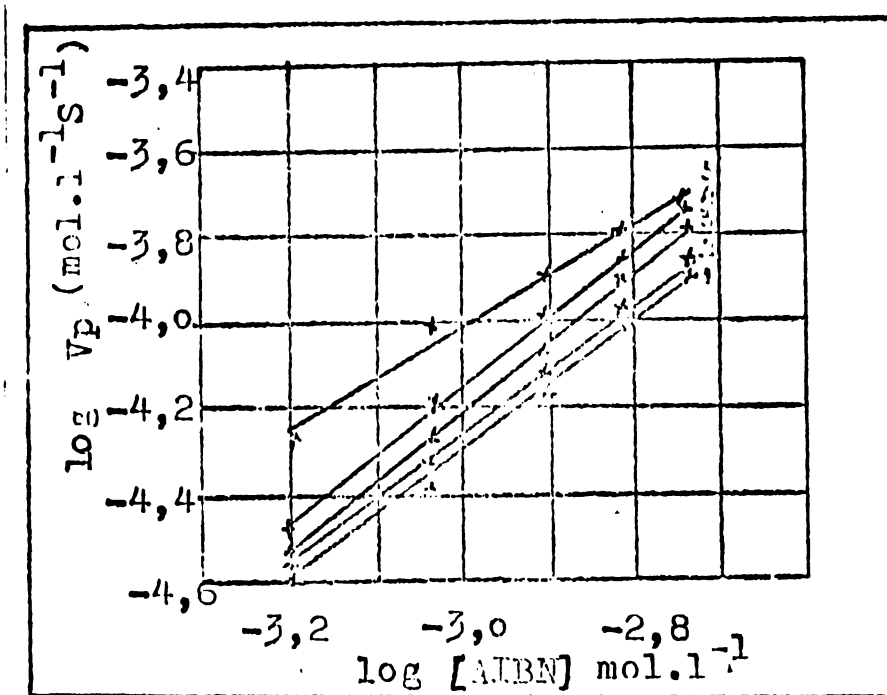


Fig.20. Diagrama $\log (V_p)$ în raport cu $\log [AIBN]$, $[MMA] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$. Temperatura de lucru: (1) 25°C; (2) 30°C; (3) 35°C; (4) 40°C; (5) 45°C.

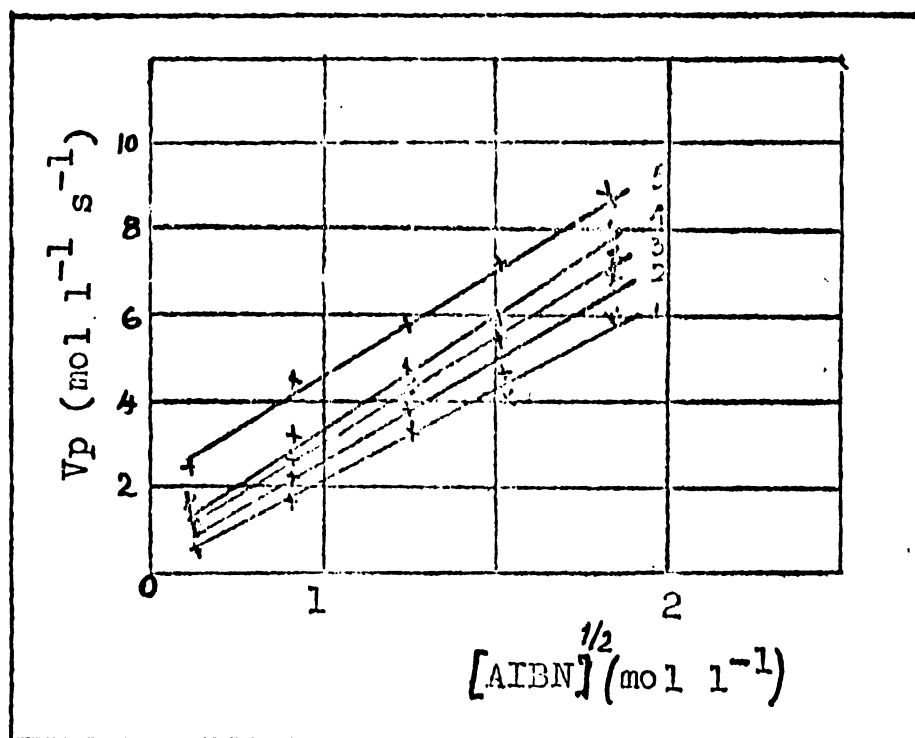


Fig.21. Diagrama vitezei de fotopolimerizare a MMA în raport cu concentrația $[AIBN]$, la temperaturile de lucru: (1) 25°C, (2) 30°C, (3) 35°C, (4) 40°C, (5) 45°C.

...//...

4.7.3. Influența concentrației MMA asupra vitezei de fotopolimerizare

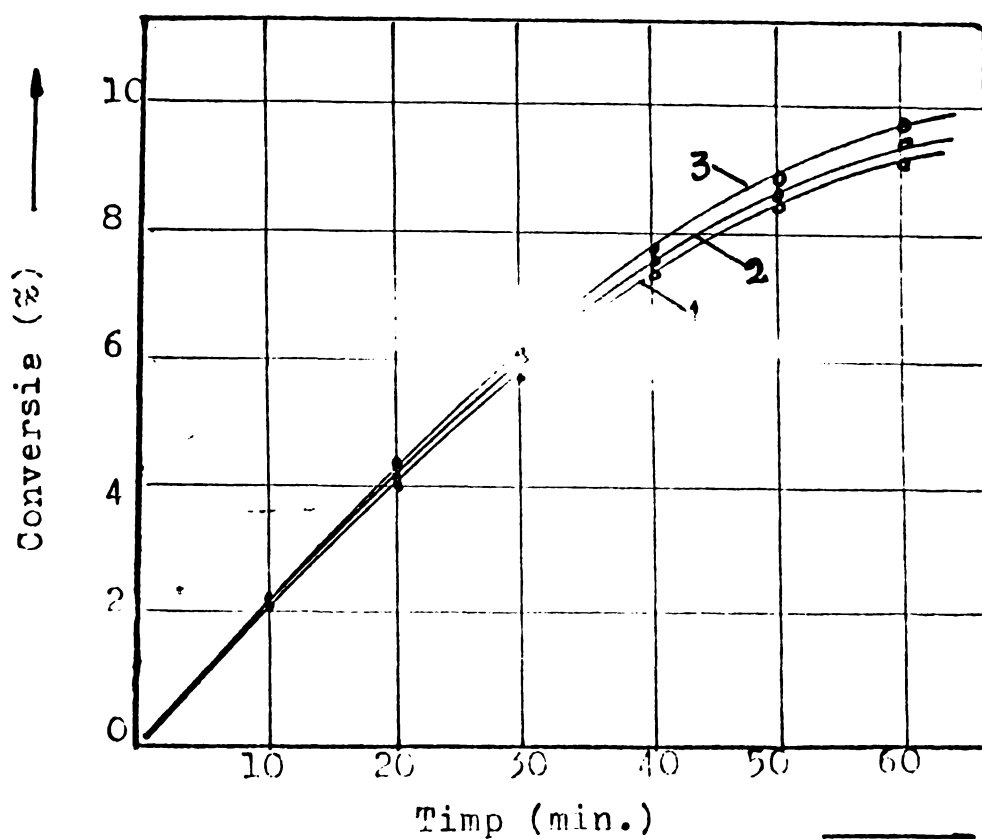


Fig.28. Diagrama fotopolimerizării în masă a metacrilatului de metil la concentrații diferite ale monomerului și concentrație constantă în AIBN: (1) $[MMA] = 2,45$, (2) $5,68$, (3) $9,03 \text{ mol.l}^{-1}$, temp.de reacție $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $[AIBN] = 1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Curbele de timp funcție de conversia, fig.28, au fost obținute printr-un set de experiențe, fotopolimerizarea în masă a MMA, la diferite concentrații ale acestuia la temperatură, concentrație de inițiator și intensitate de radiații constante. Curbele inițiale ale conversiei - timp pentru concentrații diferite ale monomerului aproape coincid și prin urmare viteza de fotopolimerizare este proporțională de prim ordin cu concentrația MMA $[31,152]$.

Pe baza rezultatelor și a discuțiilor arătate mai sus (cap.4.7.1, 4.7.2, 4.7.3), se poate scrie relația vitezei de fotopolimerizare a MMA în prezență de AIBN și anume:

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[AIBN]^{1/2} \cdot [MMA]; \quad (40)$$

iar:

$$K = K_p \left(\frac{f \cdot k_d}{K_t} \right)^{1/2} \quad (41)$$

In ecuația (40), $[AIBN]$ și $[MMA]$, reprezintă concentrația inițiatorului și respectiv a monomerului nereacționat, iar f, k_p și k_t (ecuația 41), sînt eficiența inițiatorului, constanta vitezei de propagare și constanta vitezei de terminare $[30,31]$.

4.7.4. Influența inhibitorului asupra vitezei de fotopolimerizare în masă a MMA în prezență de AIBN

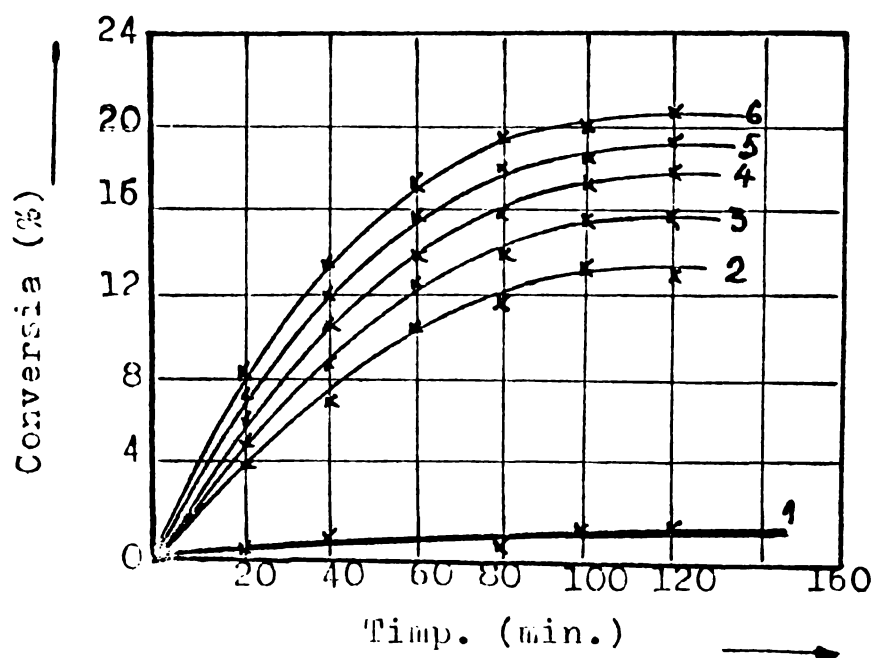


Fig.20. Diagramele conversiei - timp a fotopolimerizării MMA la $45 \pm 0,5^\circ C$, concentrație inițială constantă a $[MMA] = 9,320 \text{ mol.l}^{-1}$ și concentrație variabilă a $[AIBN] = (1) 0, (2) 0,61 \cdot 10^{-3}, (3) 0,914 \cdot 10^{-3}, (4) 1,22 \cdot 10^{-3}, (5) 1,525 \cdot 10^{-3}, (6) 1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Probele 2-6, au fost inhibitate după 80'.

...//...

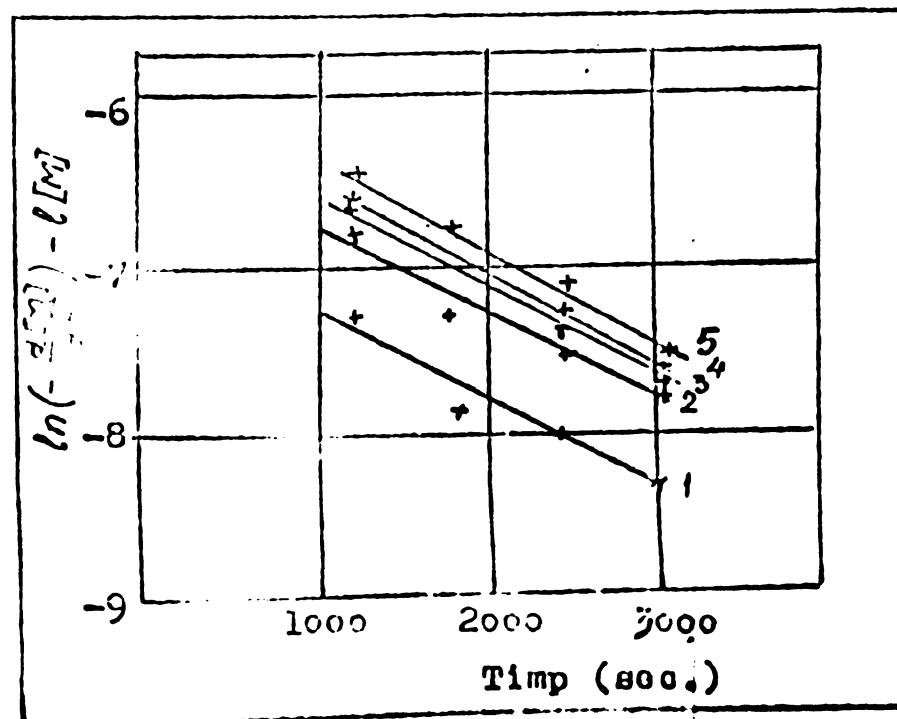
În fig.20, sînt trasate diagramele conversie-timp a fotopolimerizării MMA în prezență de AIBN, în care polimerizarea este oprită la o conversie joasă prin introducerea de inhibitor (hidrochinonă) în masa de reacție. În aceste condiții, vitezele de polimerizare s-au apropiat de viteza fotopolimerizării MMA fără inițiator (curba 1). Astfel fotopolimerizarea MMA în prezență de AIBN, este o polimerizare deplină ce decurge prin radicali liberi, așa după cum a arătat Tobolsky /133/.

4.7.5. Determinarea constantei de viteză a descompunerii AIBN

Constantele vitezei de descompunere a inițiatorului (k_d), s-a determinat din panta dreptelor redată în diagramele din fig.22-26.

Pentru trasarea acestor diagrame s-au supus polimerizării la lumină probe de metacrilat de metil, cu concentrația variabilă de inițiator, la diferite temperaturi și timpuri (vezi cap.4.7), reprezentîndu-se grafic funcția: $\ln\left(\frac{d/M/}{dt}\right) - \ln/M/$; față de timpul de reacție /31/. Concentrația monomerului $/M/$ la un timp de reacție, s-a calculat din ^{probele} diagramele fig.14-18.

Fig.22. Diagramele, $\ln\left(\frac{d/M/}{dt}\right) - \ln /M/$, funcție de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA la 25°C și $/AIBN/$: (1) $0,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.



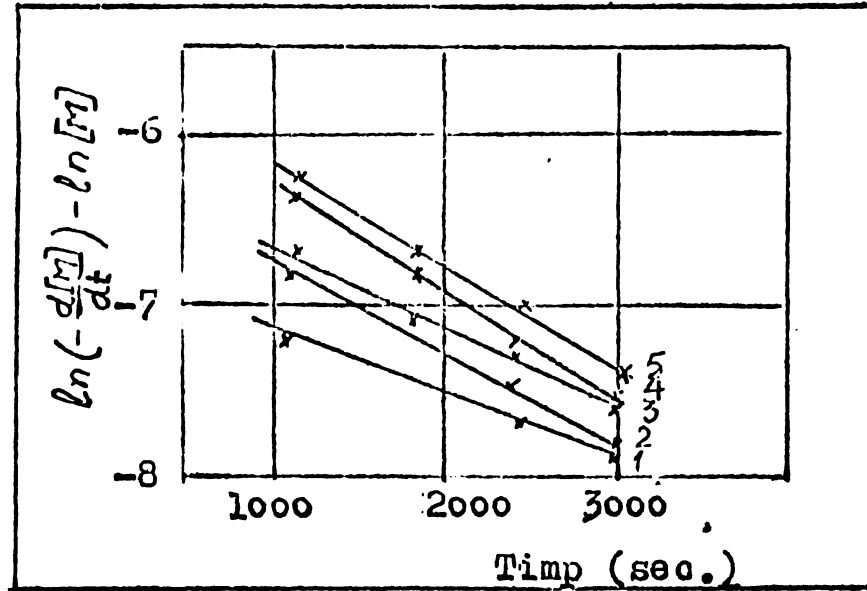


Fig.23. Diagrammele $\ln(-\frac{d[M]}{dt}) - \ln[M]$, funcție de timpul de reacție, la fotopolimerizarea MMA la 30°C și /AIBN/:
 (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,220 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

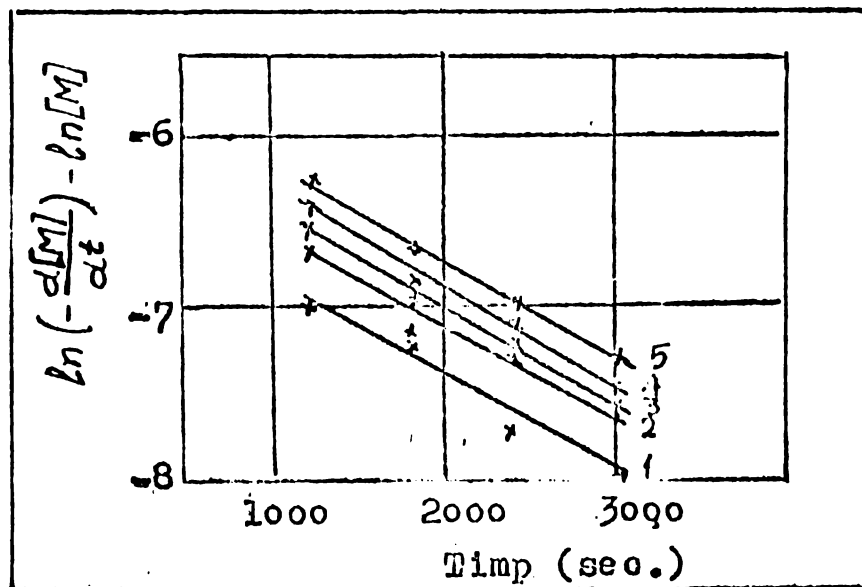


Fig.24. Diagrammele $\ln(-\frac{d[M]}{dt}) - \ln[M]$, funcție de timpul de reacție al fotopolimerizării MMA la 35°C și /AIBN/:
 (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,220 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3}$.

...//...

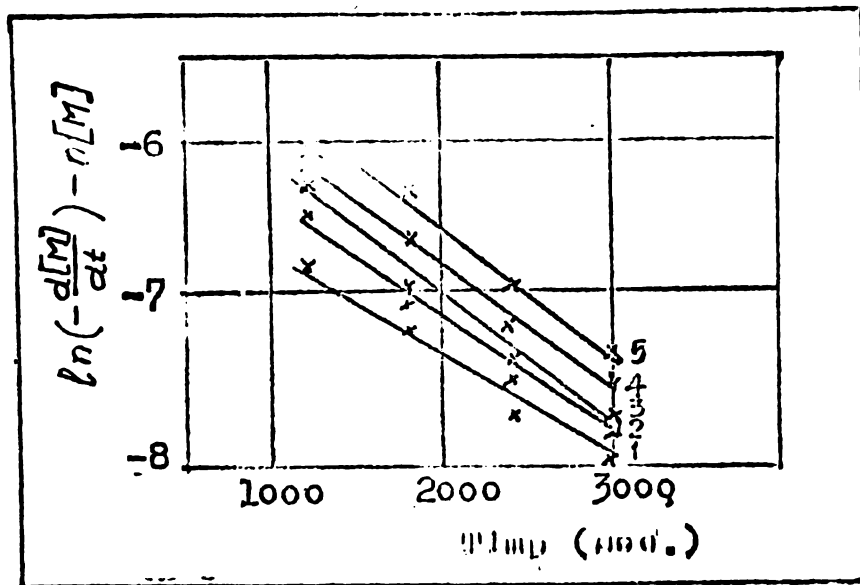


Fig.25. Diagramele: $\ln(-d[M]/dt) - \ln[M]$, funcție de timpul de reacție al fotopolimerizării MMA la 40°C și $[AIBN]$: (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,220 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \cdot \text{mol.l}^{-1}$.

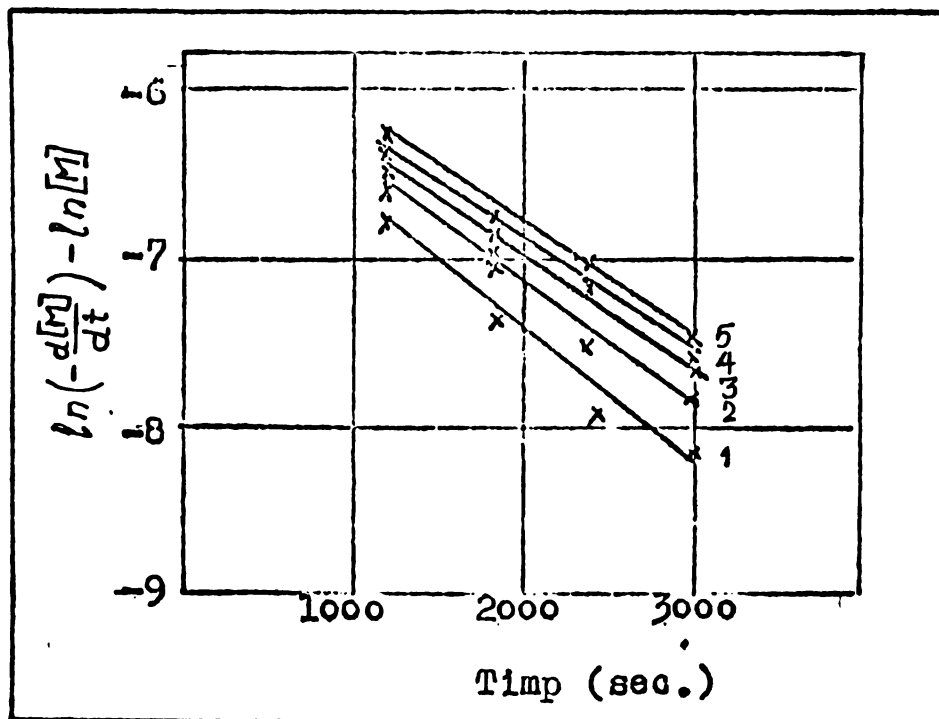


Fig.26. Diagramele $\ln(-d[M]/dt) - \ln[M]$, funcție de timpul de reacție al fotopolimerizării MMA, la 45°C și $[AIBN]$: (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (3) $1,220 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Valorile constantelor de viteză a descompunerii AIBN, în condițiile experimentale arătate la cap.4.7 au fost calculate și sînt redade în tabela 12, aceste valori sînt cuprinse între $0,90 \cdot 10^{-3}$ și $1,91 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$.

TABELA 12:

Nr. curbei	Conc. AIBN = $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$	Simbolul constantei de viteză	Constanta vitezei de descompunere a AIBN-ului la diferite temperaturi de lucru. $10^{-3} (\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$				
			25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1.	0,610	k1	1,27	0,90	1,43	1,43	1,91
2.	0,914	k2	1,27	1,27	1,31	1,66	1,68
3.	1,224	k3	1,27	1,31	1,31	1,73	1,52
4.	1,525	k4	1,28	1,50	1,38	1,46	1,50
5.	1,828	k5	1,28	1,38	1,34	1,47	1,57

Viteza de scindare a inițiatorului (dacă se ține seama de cinetica scinderii induse a inițiatorului), după Nozaki și Bartlett /163/, este dată de relația:

$$-\frac{d/I/}{dt} = k_i /I/^{n}; \quad (37)$$

unde:

k_i , este constanta vitezei de scindere a inițiatorului, iar $n = \text{constantă}$, care variază cu natura dizolventului, în general este egală cu 1,5. Pentru metacrilat de metil și stiren este cuprinsă între 0,5 și 0,55 /164,165/.

În tabela 13, sînt trecute valorile vitezelor de descompunere ale α , α' - azo-bis-izobutironitrilului, la diferite temperaturi de lucru și concentrații variabile ale inițiatorului.

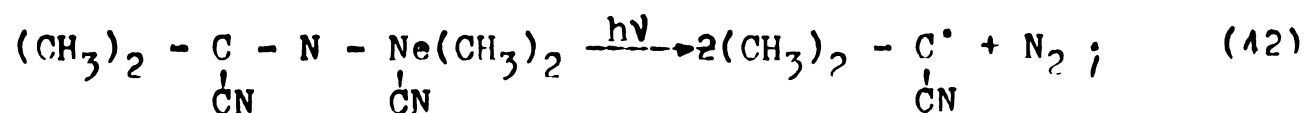
TABELA 13:

Nr. curbei	Conc. AIBN ·10 ⁻³ mol/l	Simbolul vitezei	Viteza de descompunere a AIBN-ului la diferite temp.de lucru.10 ³ .				
			25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
1.	0,610	V ₁	3,14	3,22	3,53	3,53	4,72
2.	0,914	V ₂	3,84	3,84	4,33	5,02	5,08
3.	1,22	V ₃	4,44	3,95	4,58	6,04	5,31
4.	1,525	V ₄	4,96	5,86	5,39	6,34	6,86
5.	1,828	V ₅	5,43	5,90	5,73	6,57	6,71

Un raport liniar s-a obținut între $\ln(-d/M/ / dt/ - \ln/M/$ și timpul de reacție, cum se poate vedea în fig.22-26.

Din pantele liniilor acestor diagrame au fost calculate valorile constantelor de viteză pentru descompunerea AIBN și sînt redată în tabela 12. Ele sînt cuprinse între (0,90 și 1,91.10⁻³ l.mol.sec⁻¹).

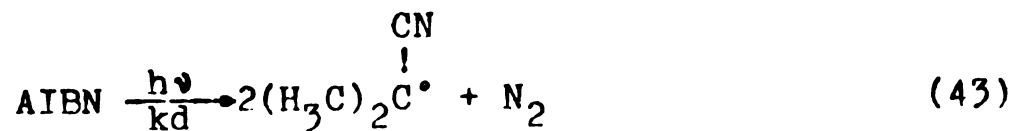
Radicalii primari (în cazul de față (CH₃)₂-C[•] sînt generați prin homoliza AIBN sub influența radiațiilor, după schema următoare:



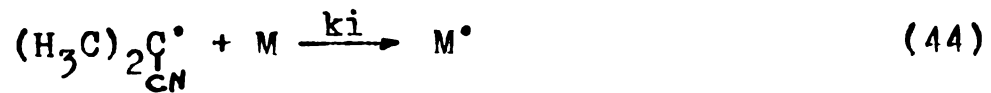
în care $h\nu$ = cuanta de energie a radiațiilor cu lungimi de undă între 310 și 430 m μ . Polimerizarea are loc conform cu polimerizarea deplină a mecanismului radicalilor liberi, urmată de terminațiile bimoleculare /30,31/.

Schema cinetică a fotopolimerizării MMA în prezență de AIBN, pe baza afirmațiilor de mai sus, este următoarea:

a) descompunerea AIBN-ului:



b) inițiere:



c) propagare:



d) terminare:



Prin tratarea cinetică a stadiului staționar, schema cinetică pentru fotopolimerizare conduce la ecuația (48):

$$- \frac{d/M/}{dt} = k_p \left(f \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot /M/ \cdot /AIBN/^{1/2} \quad (48)$$

În ecuația (48) $/AIBN/$ și $/M/$, reprezintă concentrația inițiatorului respectiv a monomerului nereacționat, f, k_p, k_d și k_t , sînt eficiența catalizatorului, viteza de propagare, viteza de descompunere a inițiatorului și viteza de terminare a polimerizării.

Deoarece k_d (v. tab. 12), este de aproximativ o sută de ori mai mare ca valoarea uzuală pentru inițierea radicalică cu AIBN fără radiații /32/, se poate aprecia că fotopolimerizarea MMA cu AIBN are loc printr-o polimerizare totală. Acest aspect a fost descris în cazul fotopolimerizării MMA cu $(\text{SCN})_2$ /31/.

Această valoare ridicată a constantei de descompunere a AIBN, sub influența radiațiilor imprimă viteze mari de descompunere în radicali primari a inițiatorului. Valorile vite-

zelor funcție de concentrația AIBN sînt trecute în tabela 13, din care se pot desprinde aspectele:

- viteza de descompunere a inițiatorului este foarte puțin influențată de temperatură pînă la 30°C, crește puțin peste această valoare.

Aceste date sînt în acord deplin cu afirmațiile lui G.Oster și colaboratorii /33/, care arată că procentul de producere termică a radicalilor primari este dependent de temperatură, pe cînd cel realizat prin acțiunea radiațiilor este aproape independent.

- viteza de descompunere crește cu creșterea concentrației inițiatorului (ex. la 30°C, la o variație a /AIBN/ de la $0,610 \cdot 10^{-3}$ la $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, viteza crește ^{de} la $3,22 \cdot 10^{-5}$ la $5,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$).

Viteza mare de descompunere în radicali primari va conduce la realizarea de viteze mari de polimerizare, aspect al problemei pe care am urmărit să-l dovedim. Aceste viteze mari vor conduce, după cum vom vedea la cap.4.8.-. și la o micșorare a gradului de polimerizare (\bar{P}_n).

4.7.6. ENERGIA de activare în fotopolimeriz.MMA.

Energia de activare (valorile acesteia) constituie argument sigur privind mecanismul de reacție.

Expresia globală a acesteia, a reacțiilor în lanț, are forma:

$$E = \frac{1}{2} E_i + (E_p - \frac{1}{2} E_t),$$

în care: E este energia globală, E_i = energia de inițiere, E_p = energia de propagare și E_t = energia de întrerupere (terminare) a polimerizării.

Pentru polimerizarea radicalică a celor mai mulți monomeri, s-a constatat că $E_p - \frac{1}{2} \cdot E_t = 4-7 \text{ Kcal/mol}$, /134-137, 14, 100/.

Pentru fotopolimerizarea MMA în prezență de AIBN, energia de activare a fost determinată din studiul influenței temperaturii asupra vitezei de reacție, rodut de reprezentările Arrhenius /162/, fig.27.

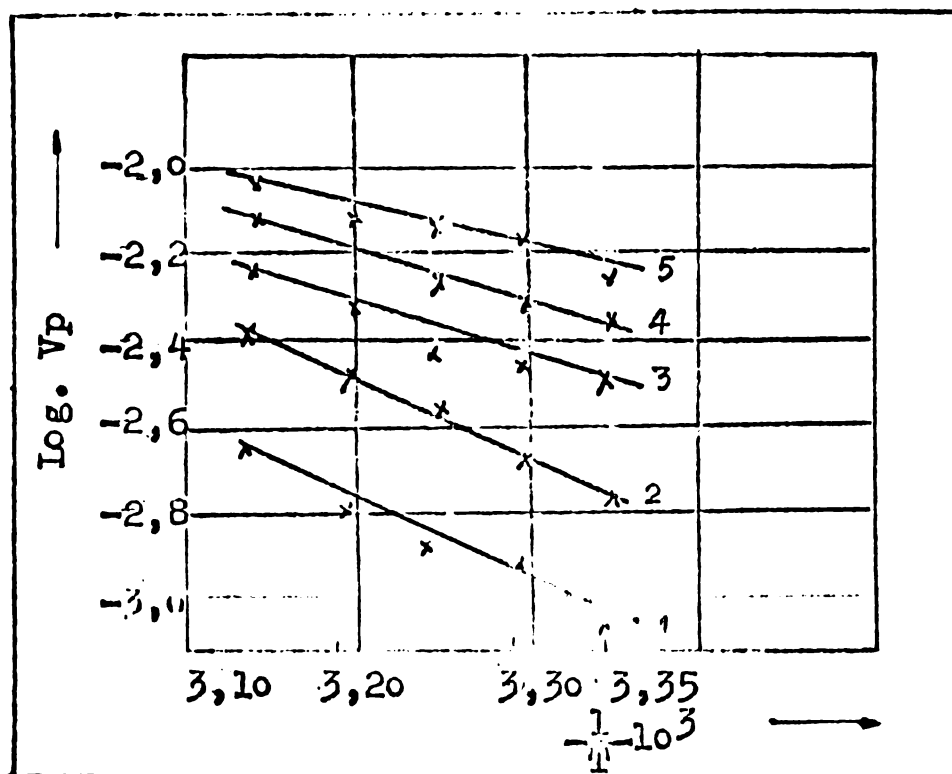


Fig.27. Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție în fotopolimerizarea metacrilatului de metil în prezență de α, ω - azo-bis-izobutironitril.

/MMA/ = $9,320 \text{ mol.l}^{-1}$, /AIBN/: (1) $0,610 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, (2) $0,914 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, (3) $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, (4) $1,525 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, (5) $1,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Temperaturile la care s-a efectuat fotopolimerizarea au fost: 25, 30, 40 și $45 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

În tabela 14 sînt prezentate energiile de activare aparente, calculate din fig.27.

..//..

Energiile de activare pentru reacția de fotopolimerizare a MMA în prezență de AIBN.

____ TABELA 14: _____

Conc./AIBN/ $\cdot 10^{-3}$ mol/l	0,610	0,914	1,220	1,525	1,828
Energia de activare Kcal/mol.	7,04	6,40	4,66	4,57	4,12

În cazul producerii radicalilor primari, care determină viteza de polimerizare, efectul principal de creștere a temperaturii va fi acela de descreștere a vîscozității sistemului și de aici rezultă o creștere a cîmpului cuantic (Φ) (v.rel.de la pag.32), /33/, se micșorează "efectul de colivie".

Deoarece energia de activare este foarte mică, dependența temperaturii de procentul fotopolimerizării este determinată în mod prioritar de etapele nonfotochimice a reacției de polimerizare, etapa de propagare. În general s-a tras concluzia că constanta vitezei de propagare (k_p) este aceeași pentru etapele de propagare independent de mărimea radicalului de lanț /34/.

Reacția de propagare nu este controlată prin difuzie, deoarece energia de activare a etapelor de propagare este aproximativ 7 Kcal/mol /33/.

O trăsătură specială a propagării radicalilor de lanț este aceea că procesul constă din repetarea în continuare a unei reacții exotermice (în cazul polimerizării MMA $\Delta H = 13,3$ Kcal/mol), aceasta însumată cu energia de activare (în cazul studiat, a se vedea tabela 14), destul de scăzută, va da ca rezultat o acumulare de energie la locul activ al radicalului de lanț (după G.Oster /33/ "radical fierbinte").

Radicalul astfel format va trebui să intre repede în

reacție. Vitezele mari de propagare, acumularea de energie (căldură), ducând evident la agitații termice mari, - condiție esențială pentru organizarea de structuri supermoleculare (v.cap.4.6).

Tot din datele experimentale, în cazul fotopolimerizării MMA în prezență de AIBN, a rezultat că energia de activare are valori cuprinse între 4,12 și 7,04 Kcal/mol (v.tab. 14), valori care sînt tocmai date de Ép-1/2 Et, astfel că Ei, are o valoare neglijabilă. Datele găsite sînt în bun acord cu cele din literatură pentru acest gen de polimerizare /30, 166/.

După cum reiese din cele arătate mai sus, în polimerizarea fotochimică a MMA în prezență de AIBN, energia de activare nu este determinată de energia de descompunere a inițiatorului - producerea radicalilor primari (fotoliza inițiatorului) este influențată foarte puțin de temperatură - pe cînd în cazul polimerizării termice a celor mai mulți monomeri, inițiate cu azocombinații, $E_i = 31-34$ Kcal/mol /135,134/ temperatura are o mare influență.

Inițierea fotopolimerizării ne fiind influențată de temperatură, se poate realiza și la temperaturi mai scăzute, aspect deosebit de important pentru realizarea practică a reacției, deoarece îndepărtarea căldurii din sistem la temperaturi ridicate prezintă probleme deosebite. Totodată pe lîngă alte avantaje, fotopolimerizarea conduce la realizarea de polimeri foarte puri și cu proprietăți fizico-mecanice deosebite.

4.8. Polidispersia PMMA, realizat prin fotopolimerizare

Determinarea repartiției procentuale a fracțiunilor

cu aceeași masă moleculară caracterizează în mare parte polimerul și permite un control asupra reproductibilității proceselor de polimerizare /166-168/.

În literatura de specialitate nu se găsesc date, cu privire la caracterizarea din punct de vedere al distribuției masei moleculare a poli(metacrilatului de metil), obținut prin fotopolimerizare, specificându-se numai valori medii ale greutății moleculare și variația acestora (tot ca valoare medie) /169,170/, în funcție de gradul de conversie și al intensității radiațiilor.

Pentru a evidenția influența gradului de polidispersie al polimerului din soluția (PMMA în MMA), obținut prin acțiunea radiațiilor (lungimi de undă între 310-410 m μ) asupra masei de reacție, se redă în continuare un succint studiu experimental asupra distribuției masei moleculare ale polimerului realizat.

Astfel au fost făcute determinări de distribuție a masei moleculare ^{asupra PMMA realizat} la diferite grade de conversie a monomerului în polimer, păstrându-se constantă ^{condițiile de polimerizare:} temperatura de termostatare, concentrația inițiatorului și intensitatea radiațiilor. Pentru a avea elemente de comparare, au fost făcute determinări și asupra polimerului obținut prin descompunerea termică a inițiatorului. În lucrare, distribuția greutății moleculare este redată atât ca viscozitatea inerentă (η_{inh}), viscozitatea intrinsecă $[\eta]$, cât și prin greutate moleculară (\bar{M}) medie pe fracțiuni (v.cap.4.8.3).

4.8.1. Prepararea soluției de polimer în monomer (prepolimerul^{**})

Metacrilatul de metil utilizat a avut principalii indici calitativi: - concentrația în MMA: = 99,27 % (prin metoda bromură-bromat),

- concentrația în MMA: = 99,9 % (cromatografic)
- densitate (D_n^{20}) = 0,942
- indice de refracție

$$n_D^{20} = 1,413$$

- lipsit de inhibitori.

Inițiatorul de polimerizare a fost AIBN, de calitate prevăzută în capitolul 4.1.1.2, iar fotopolimerizarea s-a realizat în instalația din fig.13.

S-a măsurat 0,950 l MMA, în care s-a dizolvat 0,1 % AIBN (0,95 gr).

Cei doi componenți au fost introduși într-un balon de 2.l, care s-a încălzit pe o plită electrică pînă la aproximativ 88°C, unde s-a menținut pînă la obținerea unei mase siropoase, după care s-a răcit pînă la temperatura mediului ambiant (aproximativ 23°C). Se menționează faptul că în timpul încălzirii masei de reacție, s-a introdus la suprafața acesteia azot. După răcire s-a completat masa de reacție (prepolimerul) cu 0,050 l MMA, în care s-a dizolvat 0,55 gr AIBN. Conversia în polimer a fost de 13,27% (determinată gravimetric).

4.8.2. Modul de pregătire a probelor pentru fracționare

Soluției de polimer (prepolimerului**), i s-a determinat conversia, (prin precipitare cu metanol), vîscozitatea, indicele de refracție, conținutul în monomer și greutatea moleculară medie (\bar{M}).

Polimerul din soluție, separat prin precipitare cu metanol, se usucă la o ușoară depresiune la + 40°C, pînă la greutatea constantă, pregătindu-se apoi pentru fracționare.

Acest mod de separare a polimerului s-a aplicat și la restul probelor supuse fotopolimerizării.

Tot din soluția de polimer au fost luate 7 probe, din care 6 s-au supus fotopolimerizării la diferiți timpi de reacție

și a 7-a, s-a polimerizat în aceleași condiții, dar la întineric.

Temperatura în instalația de polimerizare a fost menținută la $+ 45 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. La anumite intervale de timp (30, 40, 50, 60, 70 și 80 minute), probele au fost scoase și supuse determinărilor arătate mai sus și o cantitate de polimer din fiecare probă a fost răstrată pentru fracționare.

Polimerizarea a avut loc în forme de polimerizare (casete) confecționate din sticlă silicat cu dimensiunile de $100 \times 80 \times 6$ mm (calitatea acestora, a se vedea cap.4.4).

Fiecărei probe i s-au făcut determinările identice cu ale soluției de polimer în monomer (prepolimerului)

a) Instalația de fracționare, constă dintr-o coloană de fracționare, de tipul FRANCISC, COOKE și ELLIOT /171/, redată în fig.29; o pîlnie cu amestec solvent - nonsolvent (S/NS) și un vas în care se colectează fracțiunile.

Coloana este prevăzută cu mantă (prin care circulă apă cu anumită temperatură, menținută de un termostat).

b) Sistemul solvent - nonsolvent folosit este: diclorețan eter de petrol, de calitate p.a.

c) Pregătirea suportului inert.

Nisipul de cuarț cu $\varnothing 0,1-0,3$, a fost spălat cu un amestec de acid azotic și acid clorhidric, de mai multe ori cu apă distilată, apoi s-a calcinat la 700°C , timp de 2 h, după care s-a răcit la temperatura mediului ambiant.

d) Depunerea polimerului pe suport:

Operația a fost realizată în afara coloanei prin amestecarea nisipului cu soluția de polimer, uscarea acestuia într-o capsulă pe o baie cu nisip și introducerea polimerului cu suportul în coloana umplută în prealabil cu nonsolvent.

Introducerea suportului cu polimer în coloană se face cu precauție, pentru a se evita formarea de goluri și canale care împiedică eluția ordonată a fracțiunilor.

e) Gradientul de solvent, s-a stabilit pe baza unor fracționări preliminare prin precipitare și perfecționarea lui prin încercări de eluție pe coloană, în scopul obținerii unui număr de 9-12 fracțiuni, care s-au dovedit a fi suficiente pentru trasarea curbelor de distribuție /172/.

S-a lucrat cu un gradient, care cu mici modificări în special în domeniul mediu al greutateților moleculare, are o compoziție care variază aproximativ exponențial de la o concentrație inițială C_i la cea finală C_f .

Concentrațiile C_i și C_f , au fost obținute în felul următor: S-a cântărit 1 g polimer și s-a dizolvat în 100 ml dicloretan. S-a dozat eter de petrol, picătură cu picătură sub agitare continuă. Se notează cantitatea de eter de petrol necesară apariției precipitatului, acesta fiind C_f . Se dozează în continuare eter de petrol pînă la precipitarea completă a polimerului.

Cantitatea de eter de petrol necesară precipitării complete ne dă C_i .

S-a lucrat cu următoarele valori ale amestecului eluent (diclor etan-eter de petrol, exprimat în % trecute în tabelă 17:

TABELA 17:

Nr. fracției	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% solvent	30	40	45	52	60	68	75	82	89	95	98	100

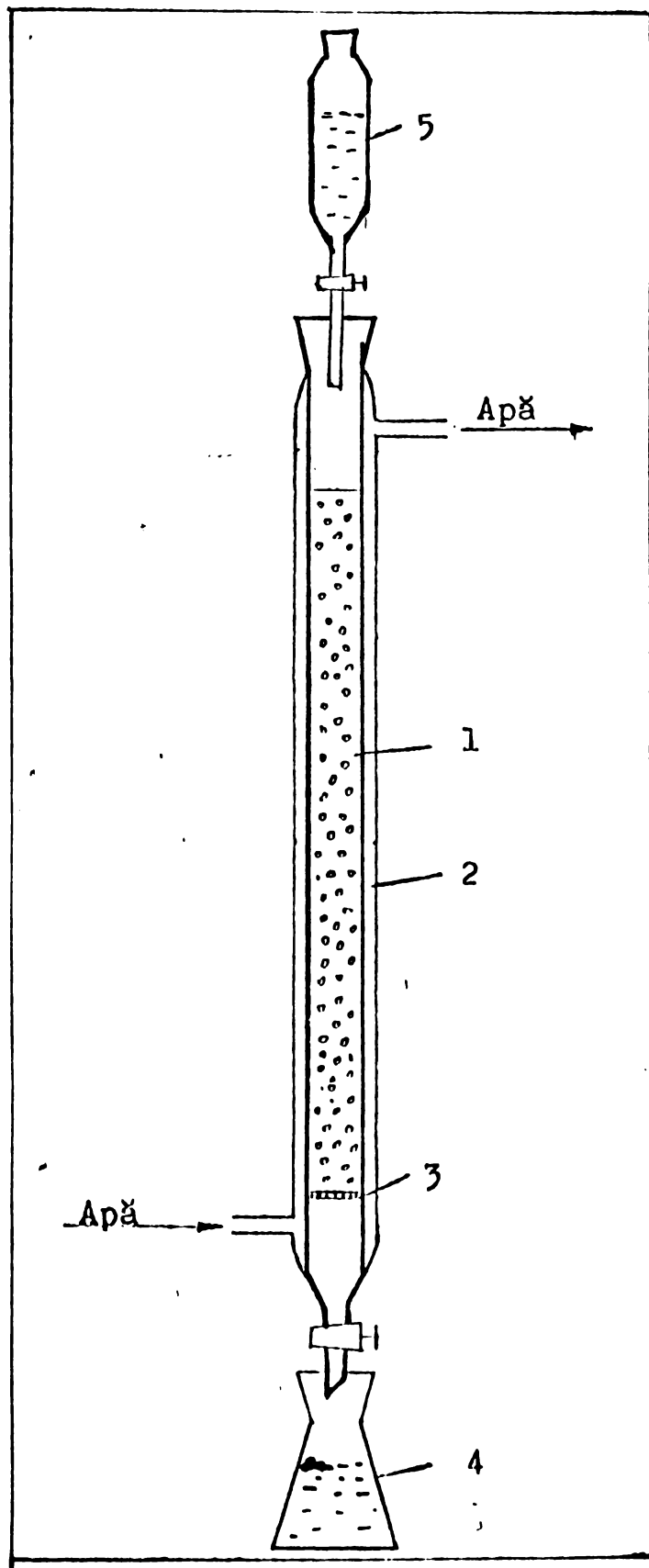


Fig.29-Coloana de fracționare prin eluție cu gradient discontinuu de solvent. /171/.

1 - coloană; 2-muta; 3-felie (0,1)

4 - vas colector de fracțiuni;

5 - pînie cu amestec S/NS de concentrație dorită.

..//..

4.8.3. Caracterizarea fracțiunilor:

Viscozitatea inerentă (η_{inh}), s-a calculat din relația:

$$\eta_{inh} = \ln \eta_r/c; \quad (38)$$

Viscozitatea intrinsecă este legată direct de dimensiunile catenei macromoleculare, a fost determinată prin reprezentarea grafică a viscozității specifice funcție de concentrație. De regulă se poate afirma că ea se supune unei legi exponențiale /173/, exprimată prin relația Mark-Houwink /174/:

$$[\eta] = kM^{\alpha}. \quad (39)$$

k și α sînt constante, ale căror valori depind de natura dizolvantului, respectiv a compusului macromolecular, în cazul nostru cele două constante au valorile:

$$k \cdot 10^5 = 6,5;$$
$$\alpha = 0,70 \text{ /37/}$$

Logaritmînd relația lui Mark - Haouwink, vom avea:

$$\log M = \frac{1}{\alpha} \cdot \log [\eta] - \frac{\log k}{\alpha}; \quad (40)$$

relație după care se calculează greutatea moleculară medie (\bar{M})

Probele supuse caracterizării, au următoarele notații

A - prepolimer, obținut prin descompunerea termică a inițiatorului (AIBN) în condițiile arătate la cap.4.8.1.

A₁ - prima probă din prepolimer supusă fotopolimerizării, la 45°C, timp de 30 minute.

A₂ - proba a doua din prepolimer supusă fotopolimerizării la 45°C, timp de 40 minute.

A₃ - proba a treia din prepolimer supusă fotopolimerizării la 45°C, timp de 50 minute.

A₄ - proba a patra din prepolimer supusă fotopolimerizării la 45°C, timp de 60 minute.

..//..

A₅ - proba a cincea din prepolimer supusă fotopolimerizării la 45°C, timp de 70 minute.

A₆ - proba a șasea din prepolimer supusă fotopolimerizării la 45°C, timp de 80 minute.

Conversia a fost totală în acest timp.

A₇ - proba a șaptea din prepolimer supusă polimerizării la întuneric la 45°C, timp de 10 ore, conversie totală.

Proba A: - Caracteristicile probei:

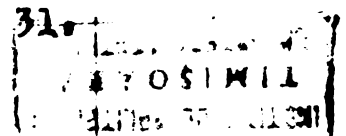
- Conversie = 17,27 %
- Vâscozitate relativă (η_r) = 1,043
- Greutatea moleculară medie (\bar{M}) = 52.810
- indice de refracție $n_D^{20} = 1.4256$
- Cantitatea de polimer supusă fracționării = 2,8 gr.
- Cantitatea de polimer recuperată = 2,401 gr.
- Randament = 86,5 %.

În tabela 18 sînt trecute valorile care dau distribuția masei moleculare în proba A.

TABELA 18:

Nr. frac- ției	Greut. frac- țiunii	Greut. %	Greut. medie cumula- tivă	η_r	η_{inh}	/ η /	\bar{M}
1.	0,0960	3,990	1,99	1,06	0,145	0,146	34,430
2.	1,1646	46,35	28,16	1,03	0,155	0,191	49,430
3.	0,5312	23,50	63,59	1,09	0,200	0,206	60,830
4.	0,2842	12,2	89,85	1,09	0,261	0,269	71,120
5.	0,1358	5,65	92,40	1,06	0,233	0,250	78.520
6.	0,0960	4,05	94,43	1,05	0,271	0,272	79.800
7.	0,0932	3,7	99,49	1,11	0,386	0,396	132.400

Cu ajutorul valorilor păsitate și trecute în tabela 18, au fost trasate diagramele din figurile: 29,30 și 31.



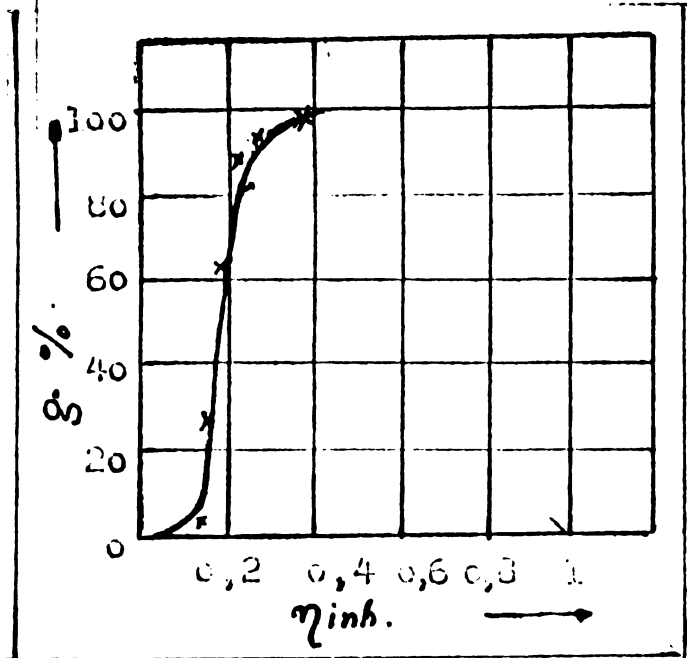


Fig. 29.
Curba integrală de distribuție, funcție de vâscozitatea inerentă (η_{inh}) pt. PMM, proba A (tab. 18).

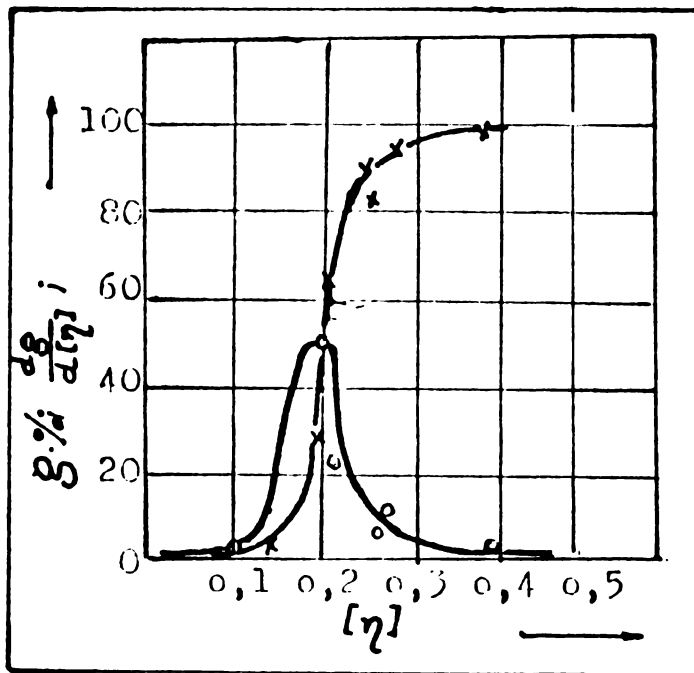


Fig. 30.
Curba de distribuție în funcție de vâscozitatea intrinsecă $[\eta]$.
- proba A (tabela 18)
- curba 1 - integrală
- curba 2 - diferențială

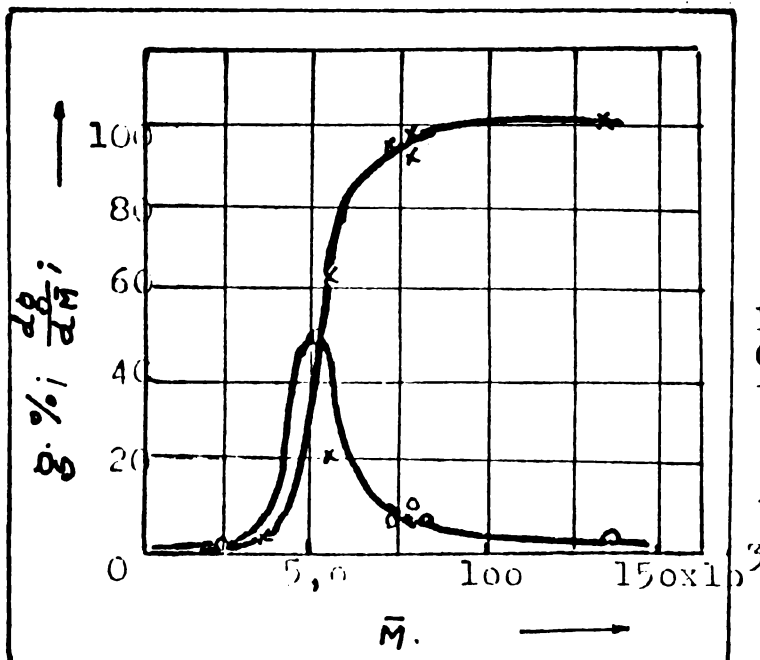


Fig. 31.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutateii moleculare (\bar{M}) pentru PMM.
- proba A (tabela 18).

Proba A₁:

Caracteristicile probei:

- conversie = 28,1 %
- $n_D^{20} = 1,4310$
- $\bar{M} = 65.700$
- cantitatea de polimer supusă fracționării = 2,8gr
- randament = 90,5 %.

În tabela 19, sînt trecute valorile care dau distribuția masei moleculare în proba A₁.

TABELA 19:

Nr. fract.	Greut. fract.	Greut. %	Greut. medie cumulativă	η^r	η^{inh}	$[\eta]$	\bar{M}
1.	0,0196	0,775	0,387	1,01	0,15	0,131	37410
2.	0,0444	1,75	1,650	1,02	0,2	0,211	55000
3.	0,4814	18,05	9,502	1,22	0,24	0,285	60560
4.	1,1542	49,75	44,450	1,085	0,21	0,230	65460
5.	0,5502	20,90	78,275	1,085	0,22	0,235	66530
6.	0,2028	8,025	93,240	1,095	0,28	0,276	71470
7.	0,0398	1,57	98,035	1,07	0,33	0,341	109400
8.	0,0264	0,94	99,715	1,03	0,35	0,352	115400

Pe baza datelor din tabela 19, au fost trasate diagramele fig.32,33 și 34.

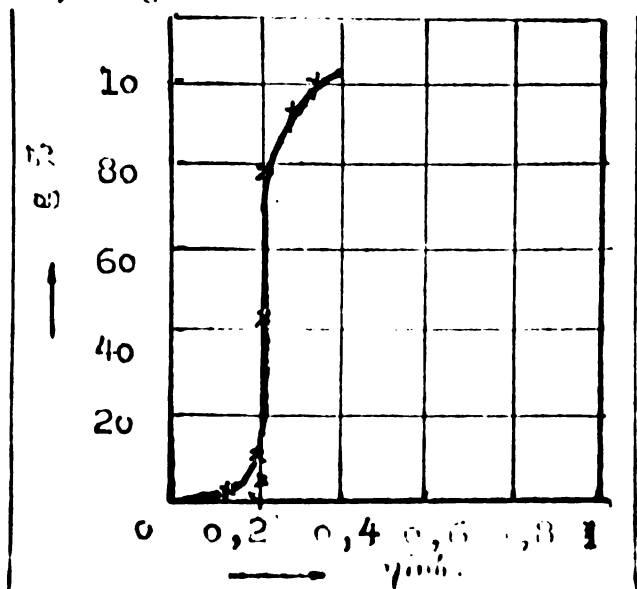


Fig.32.
Curba integrală de distribuție, funcție de (η^{inh}) pt.PMM.
- proba A₁ (tabela 19).

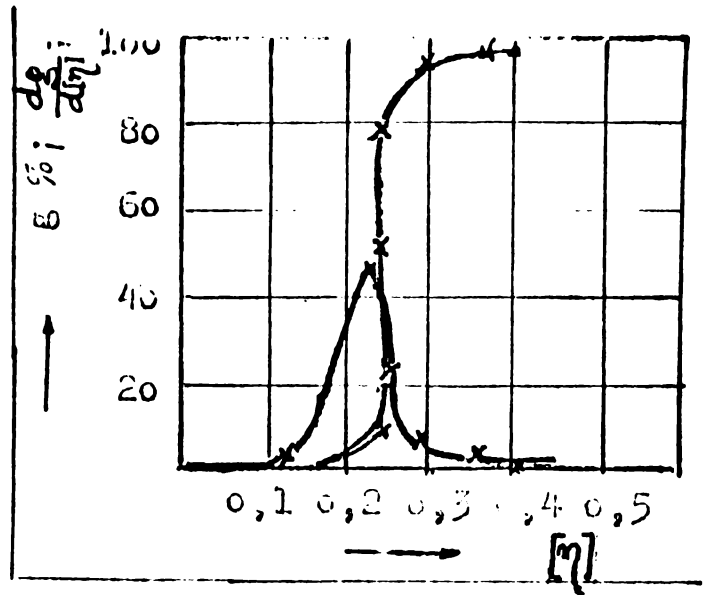


Fig.33.

Curba distribuției în funcție de vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$.

- proba A_1 (tabela 19)

- curba 1 - integrală

- curba 2 - diferențială

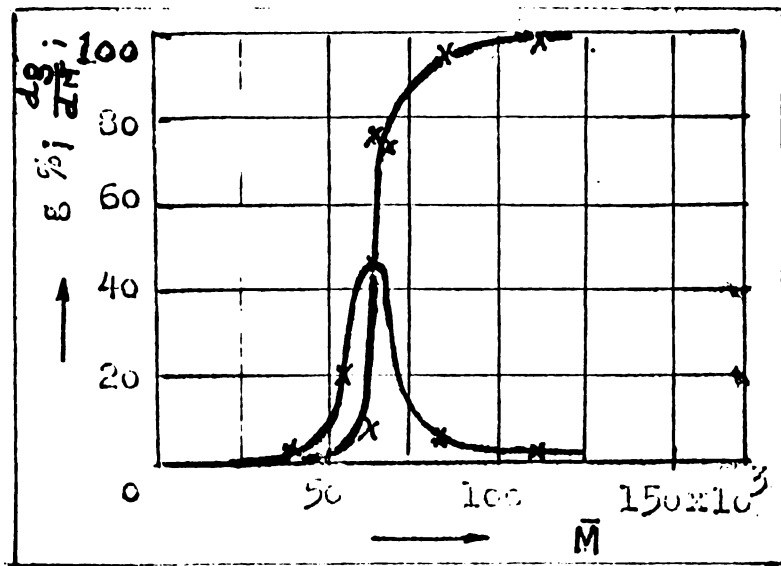


Fig.34.

Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutății moleculare \bar{M} pentru PMM.

- proba A_1 (tabela 19)

...//...

Proba A :
2

Caracteristicile probei:

- conversie = 34,3 %
- n_D^{20} = 1,4328
- \bar{M} = 76.320
- Cantitatea de polimer supusă fracționării = 3 g
- randament = 96,1 %

In tabela 20, sînt trecute valorile care dau distribuția masei moléculare în proba A₂.

TABELA 20:

Nr. crt.	Greut. fracție	Greut. %	Greut. medie cumulativă	η_{rel}	η_{inh}	η / η'	\bar{M}
1.	0,0240	0,75	0,375	1,005	0,12	0,11	25.000
2.	1,3032	40,75	21,125	1,085	0,195	0,242	68.080
3.	1,0042	34,10	58,55	1,097	0,221	0,257	73.791
4.	0,2734	14,80	83,00	1,06	0,30	0,315	97.270
5.	0,2144	7,35	94,005	1,22	0,319	0,316	97.720
6.	0,0308	0,96	98,23	1,06	0,388	0,455	160.000
7.	0,0150	0,46	98,94	1,12	0,40	0,609	237.000
8.	0,0146	0,36	99,26	1,09	0,45	0,600	242.000
9.	0,0134	0,32	99,73	1,07	0,46	0,623	260.100

Cu ajutorul datelor din tabela 19, au fost trasate diagramele din fig.35, 36 și 37.

..//..

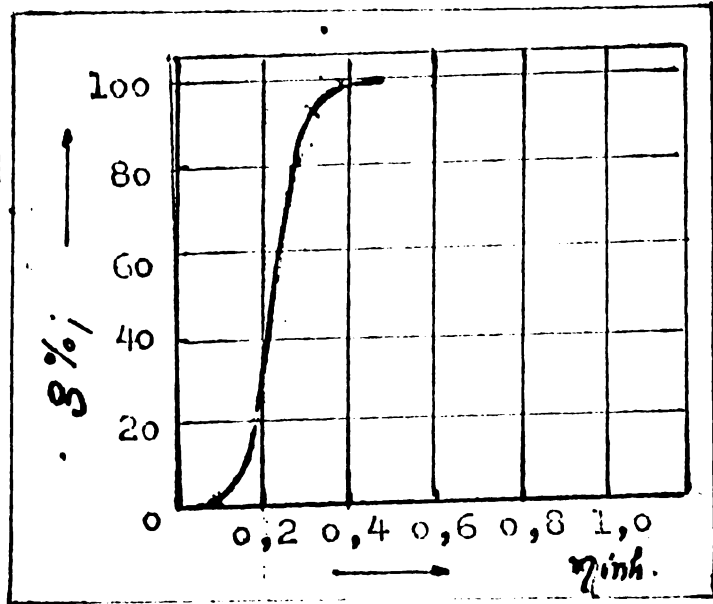


Fig. 35.
Curba integrală de distribuție, funcție de (η_{inh}) pentru PMM.
- proba A₂ (tabela 20).

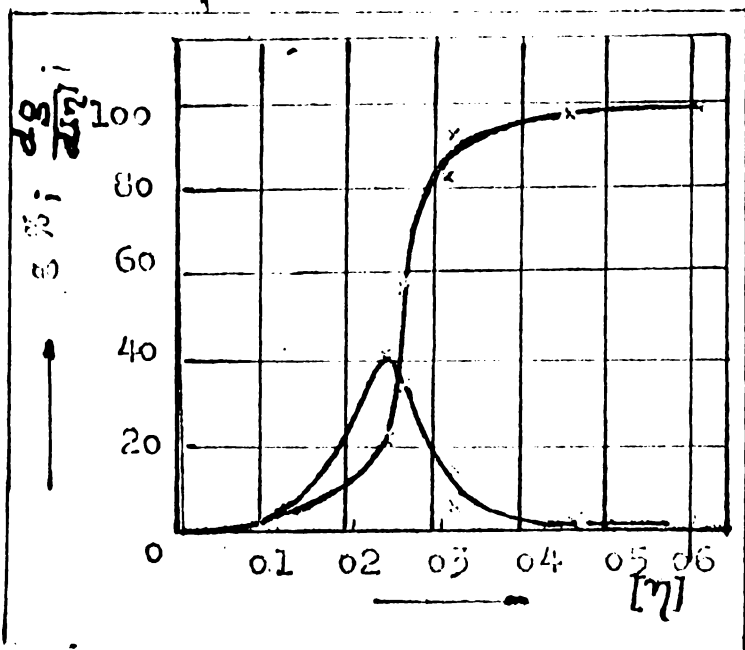


Fig. 36.
Curba distribuției în funcție de vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$.
- proba A₂ (tabela 20)
- curba 1 - integrală
- curba 2 - diferențială

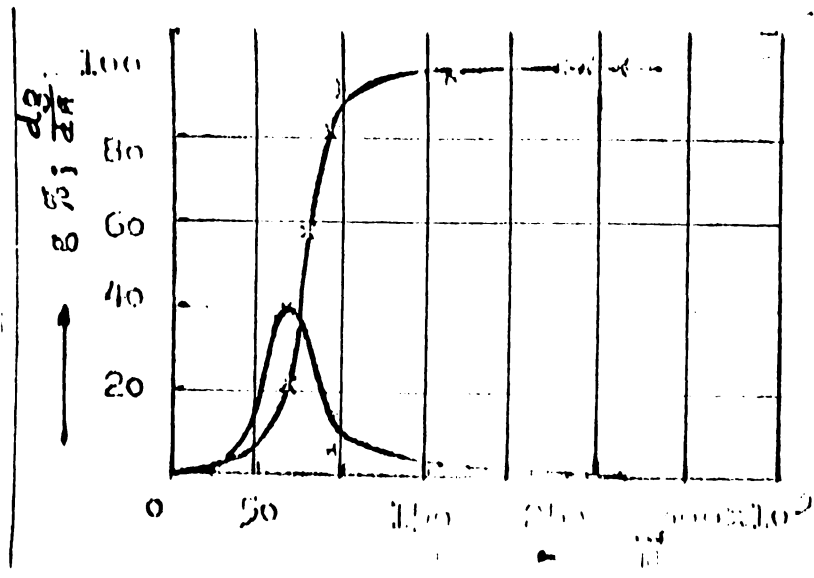


Fig. 37.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutatei moleculare pentru PMM.
- proba A₂ (tabela 20).

Proba A₃:

- conversie = 38,12 %
- n_D^{20} = 1,4443
- \bar{M} = 108.456
- greutatea probei supusă fracțiunii = 3 g
- randament = 96 %.

În tabela 21, sînt trecute valorile care dau distribuția masei moleculare în proba A₃.

TABELA 21:

Nr. fract.	Greut. fracției	Greut. %	Gr. medie cumulativă	η_{rel}	η_{inh}	$[\eta]$	\bar{M}
1.	0,0206	0,71	0,355	1,12	0,22	0,160	65200
2.	1,1044	38,2	19,81	1,17	0,31	0,248	105400
3.	1,1878	40,75	59,285	1,23	0,32	0,336	106400
4.	0,3888	13,35	86,335	1,13	0,34	0,337	127900
5.	0,1462	5,02	95,52	1,14	0,36	0,349	134000
6.	0,0426	1,46	98,46	1,02	0,46	0,559	210900

Cu ajutorul valorilor găsite și trecute în tabela 20, au fost trasate diagramele din figurile: 38, 39 și 40.

..//..

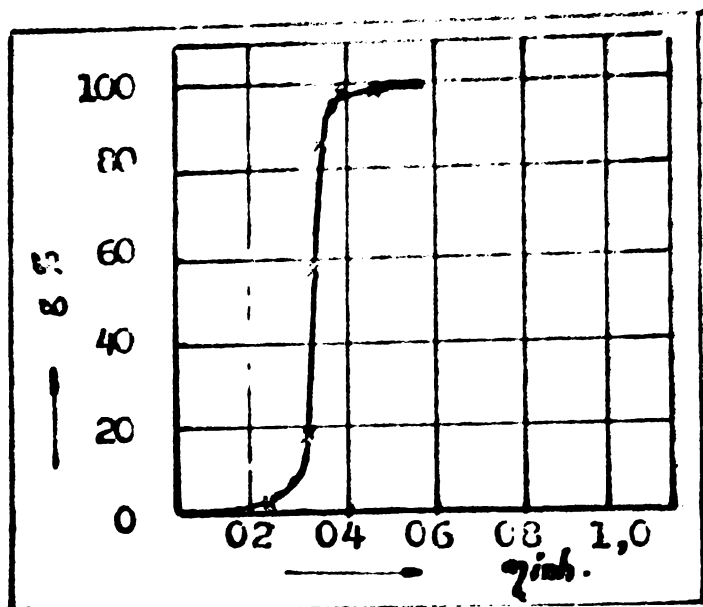


Fig. 38.

Curba integrală a distribuției greutății moleculare (η_{inh}) pentru PMM.
- proba A₃ (tabela 24)

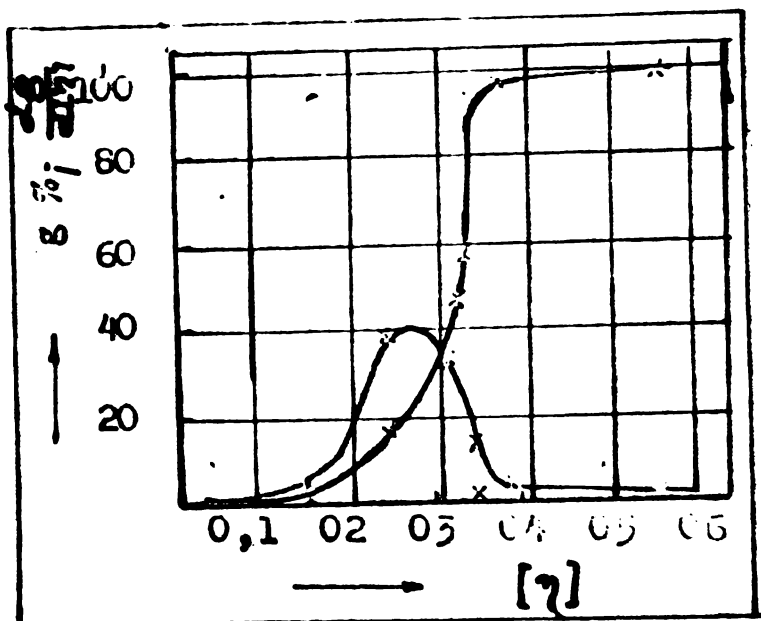


Fig. 39.

Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției, funcție de $[\eta]$ pentru PMM.
- proba A₃ (tabela 24).

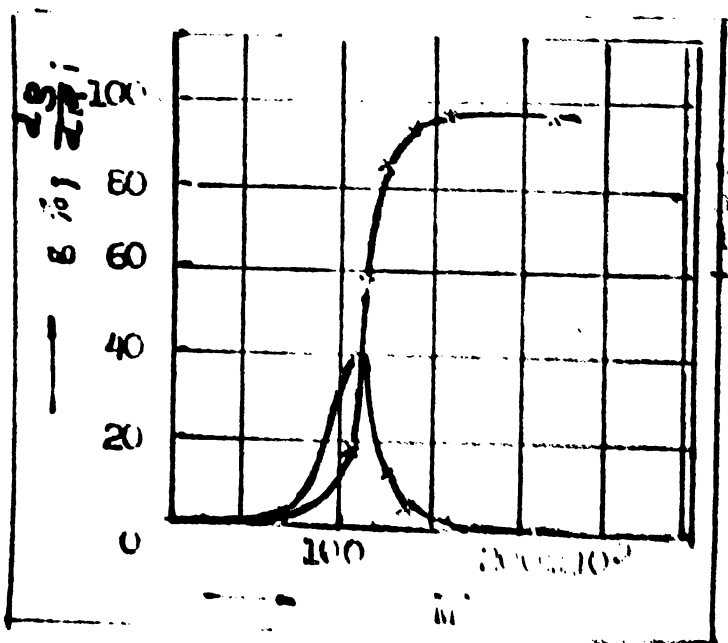


Fig. 40.

Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutății moleculare (M) ptr. PMM.
- proba A₃ (tabela 24).

Proba A :
4

Caracteristicile probei:

- conversie = 42,01 %
- n_D^{20} = 1,4440
- \bar{M} = 163.000
- greutatea probei supusă fracționării = 3 g
- randament = 98,6 %.

În tabela 22, sînt trecute valorile care redau distribuția masei moleculare în proba A₄.

TABELA 22:

Nr. fract.	Greut. %	Greut. %	Gr.medie cumulativă	η_{rel}	$\eta_{inh.}$	/ η /	\bar{M}
1.	0,0424	1,34	0,99	1,018	0,111	0,1004	20750
2.	0,8252	29,80	16,275	1,19	0,38	0,452	152100
3.	1,1204	36,50	31,175	1,208	0,423	0,461	162700
4.	0,5116	16,65	76,00	1,5	0,436	0,470	168200
5.	0,2304	7,65	88,150	1,347	0,440	0,492	170100
6.	0,1350	4,40	94,175	1,11	0,459	0,520	175600
7.	0,0784	2,56	97,655	1,25	0,56	0,591	181100
8.	0,0270	0,88	99,375	1,12	0,83	0,640	205300

Cu ajutorul valorilor găsite și trecute în tabelul 21, au fost trasate diagramele din figurile 41, 42 și 43.

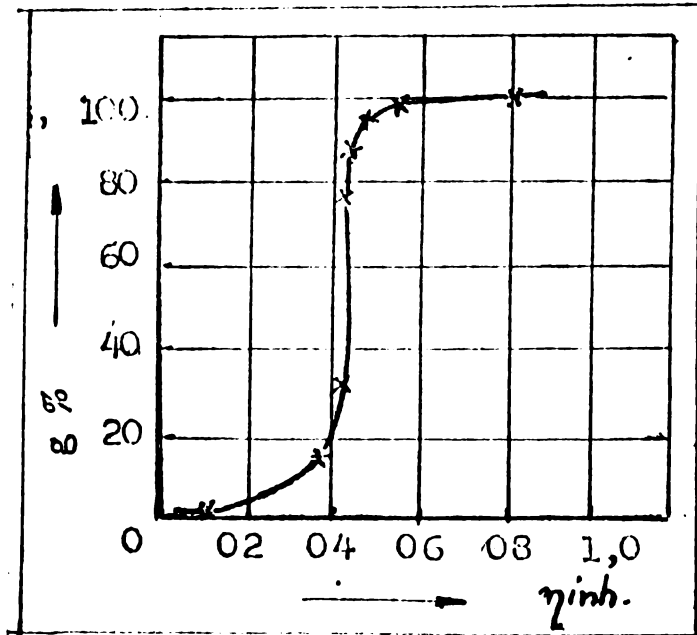


Fig.41.
Curba integrală a distribuției, funcție de (η_{inh}) pentru PMM.
- proba A_4 (tab.22)

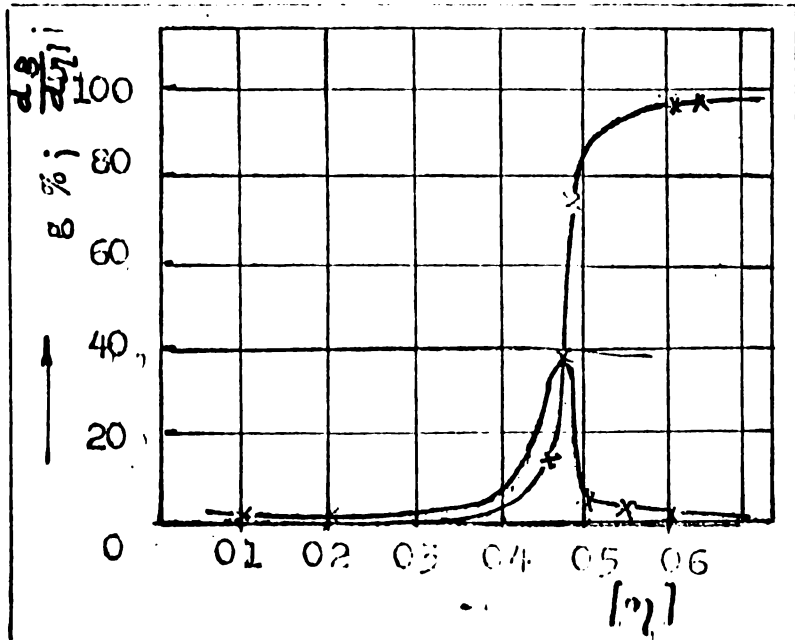


Fig.42.
Curba integrală (1) diferențială (2) de distribuție, funcție de η pentru PMM.
- proba A_4 (tabela 22)

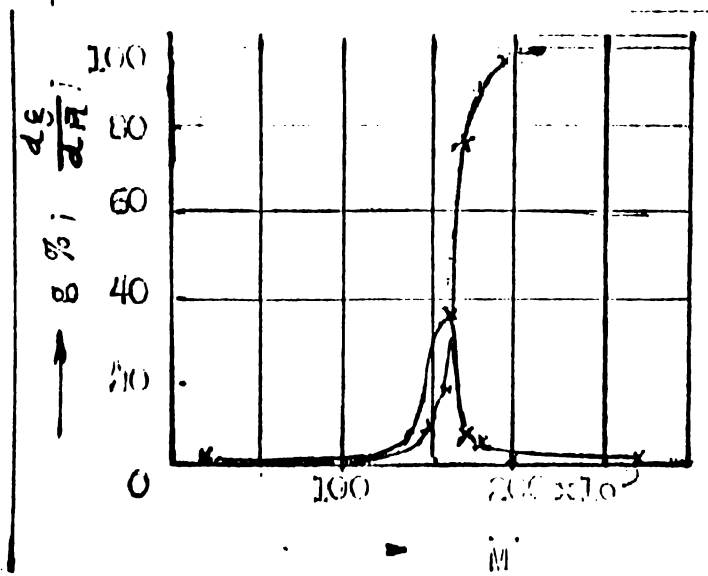


Fig.43.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutatei moleculare (M) ptr. PMM.
- proba A_4 (tabela 22).

Proba A₅:

Caracteristicile probei:

- conversie = 61,69 %
- \bar{M} = 173.000
- greutatea probei supusă fracționării = 3 gr.
- randament = 98,9 %

In tabela 23 sînt trecute valorile care redau distribuția masei moleculare în proba A₅.

TABELA 23:

Nr. fract.	Greut. fract.	Greut. %	Gr.medie cumulativă	η_{rel}	η_{inh}	η / η_{rel}	\bar{M}
1.	0,0286	0,983	0,491	1,02	0,198	0,291	98.100
2.	0,4042	13,35	7,595	1,27	0,377	0,392	130.900
3.	0,9768	32,70	30,620	1,305	0,432	0,459	162.200
4.	0,7072	24,70	59,390	1,14	0,441	0,462	172.000
5.	0,4020	13,25	78,365	1,21	0,453	0,482	195.000
6.	0,3504	11,9	90,580	1,32	0,537	0,505	210.000
7.	0,0514	1,65	97,715	1,15	0,617	0,550	262.400
8.	0,0392	1,26	99,170	1,13	0,682	0,636	295.300
9.	0,0094	0,29	99,985	1,01	0,705	0,656	325.000

Cu ajutorul valorilor găsite și trecute în tabela 22, au fost trasate diagramele din fig.44, 45 și 46.

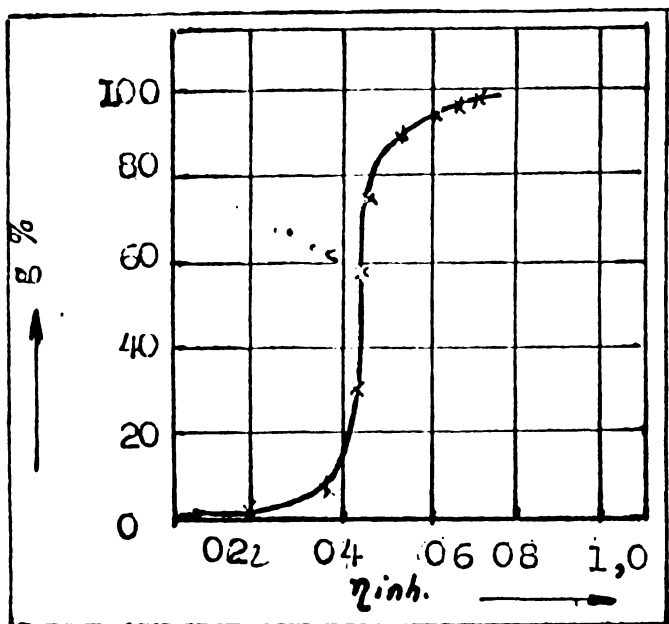


Fig. 44.
Curba integrală a distribuției, funcție de (η_{inh}) pentru PMM.
- proba A₅ (tabela 23).

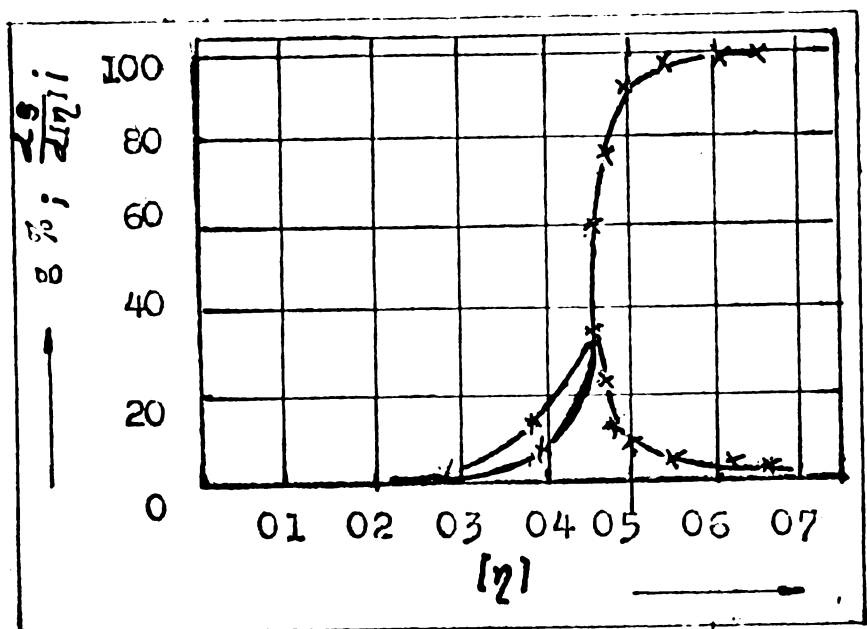


Fig. 45.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutății moleculare $[\eta]$ ptr. PMM.
- proba A₅ (tabela 23).

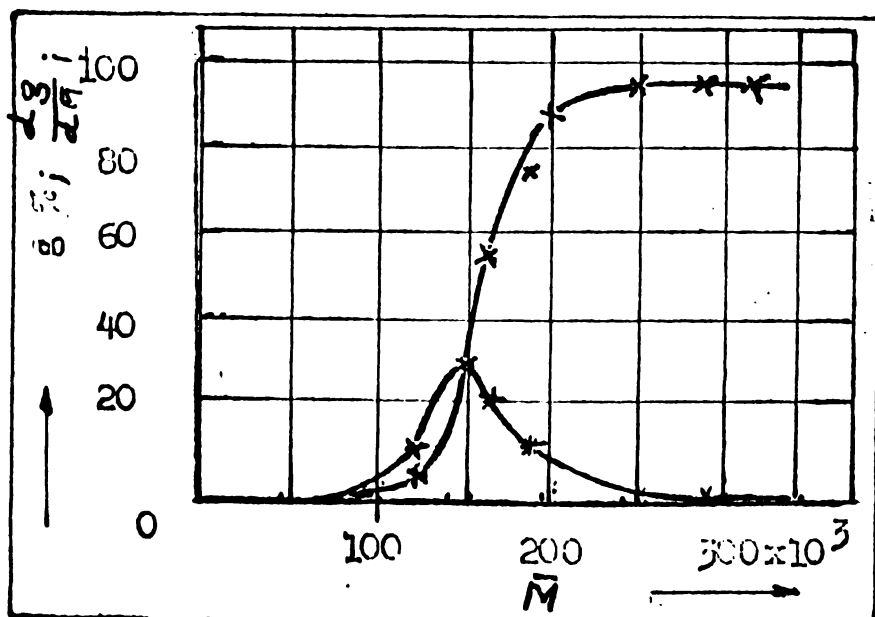


Fig. 46.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutății moleculare (\bar{M}) ptr. PMM.
- proba A₅ (tabela 23).

Proba A₆:

Caracteristicile probei:

- conversia = 99,6 %
- \bar{M} = 200.200
- greutatea probei supusă fracționării = 3 gr.
- randament = 98,12 %

În tabela 24, sînt trecute valorile care redau distribuția masei moleculare în proba A₆.

TABELA 24:

Nr. fract.	Greut. fracției (g)	Greut. %	Gr. medie cumulativă	η_{rel}	η_{inh}	η'	\bar{M}
1.	0,0116	0,386	0,193	1,01	0,310	1,176	44.360
2.	0,0166	0,552	0,662	1,03	0,352	0,377	124.200
3.	0,2286	7,62	4,748	1,05	0,373	0,386	127.900
4.	1,3612	45,30	31,158	1,17	0,411	0,454	150.600
5.	0,5100	17,00	62,358	1,13	0,456	0,480	181.100
6.	0,4162	15,96	75,188	1,17	0,476	0,490	191.500
7.	0,2400	8,65	87,488	1,24	0,48	0,500	199.200
8.	0,1374	4,25	97,613	1,07	0,70	0,532	225.200
9.	0,0136	0,420	99,965	1,06	0,86	0,864	380.200

Cu ajutorul valorilor găsite și redată în tabela 23, au fost trasate diagramele din fig. 47, 48 și 49.-

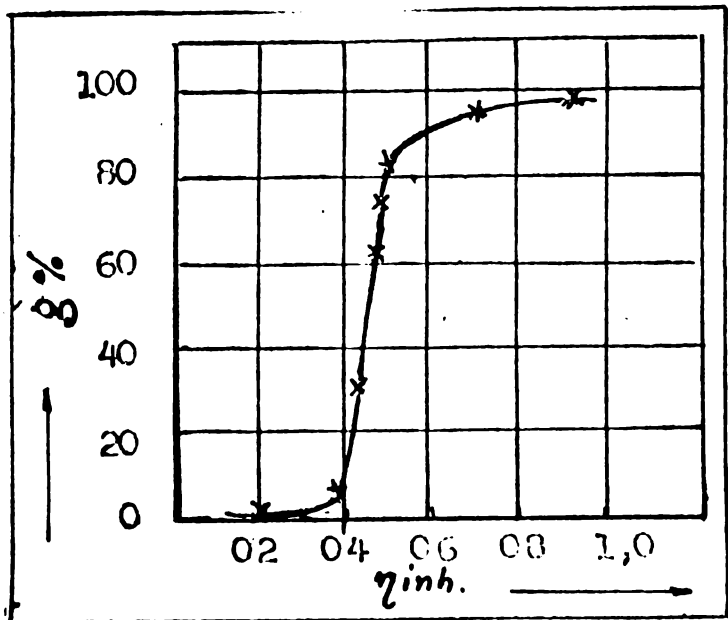


Fig. 17.
Curba integrală de distribuție, funcție de (η_{inh}) pentru PMM.
- probe A₆ (tabela 24)

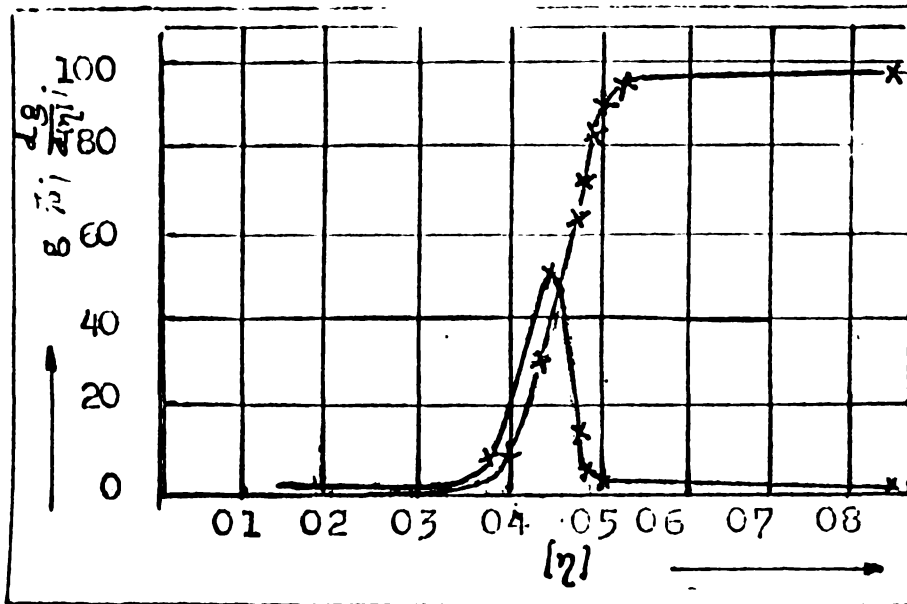


Fig. 18.
Curba integrală (1) și diferențială (2) de distribuție, funcție de $[\eta]$ pentru PMM.
- proba A₆ (tabela 24)

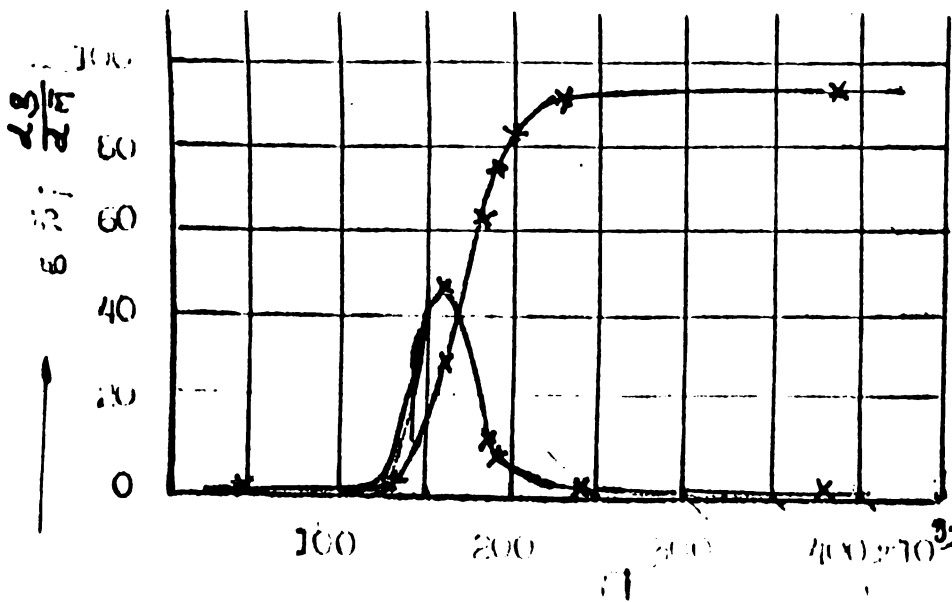


Fig. 19.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutății moleculare (\bar{M}) pentru PMM.
- proba A₆ (tabela 24)

Proba A₇

Caracteristicile probei:

- conversia = 99,3 %
- \bar{M} = 469.000
- greutatea probei supusă fracționării = 2,8 g
- randament = 88,32 %

In tabela 25 sînt trecute valorile care redau distribuția masei moleculare în proba A₇.

TABELA 25:

Nr. fracț.	Greut. fracț. (g)	Greut. fr. %	Gr. medie cumulativă	η_r	η_{inh}	η / η'	\bar{M}
1.	0,0170	0,0355	0,0177	1,21	0,408	0,377	146.600
2.	0,0212	0,864	0,4675	1,03	0,416	0,432	150.700
3.	0,0890	3,65	2,7245	1,19	0,426	0,458	161.100
4.	0,6014	24,6	16,8495	1,38	0,870	0,913	406.400
5.	0,5174	21,8	39,7495	2,2	0,892	0,930	412.100
6.	0,3686	12,98	58,8395	1,99	0,93	1,014	472.100
7.	0,2536	10,35	82,4995	1,43	1,07	1,289	603.900
8.	0,2092	8,78	86,5595	1,73	1,11	1,218	666.800
9.	0,1664	6,79	92,8395	1,43	1,14	1,300	700.300
10.	0,0522	3,16	94,2095	1,402	1,49	1,400	853.800
11.	0,0225	0,870	95,146	1,450	1,501	1,410	890.250

Cu ajutorul valorilor găsite și redată în tabela 24, au fost trasate diagramele din fig.50, 51 și 52.

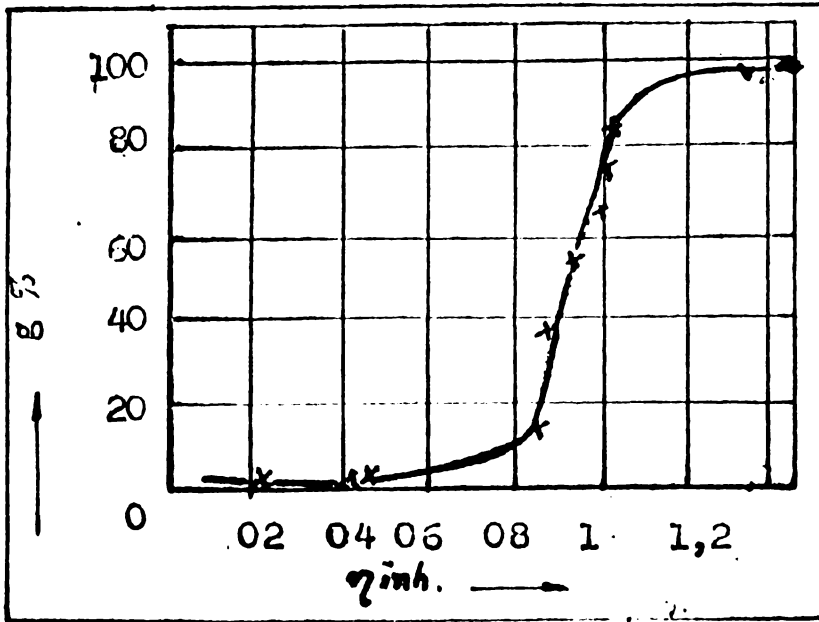


Fig. 50.
Curba integrală de distribuție, funcție de (η_{inh}) pentru PMM.
- proba A₇ (tabela 25)

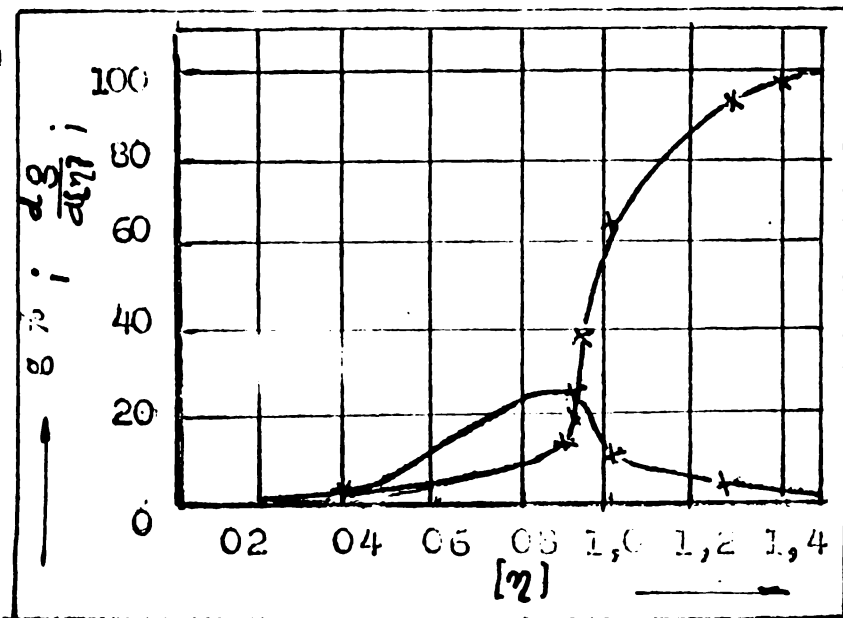


Fig. 51.
Curba integrală (1) și diferențială (2) de distribuție, funcție de $[\eta]$ pentru PMM.
- proba A₇ (tabela 25)

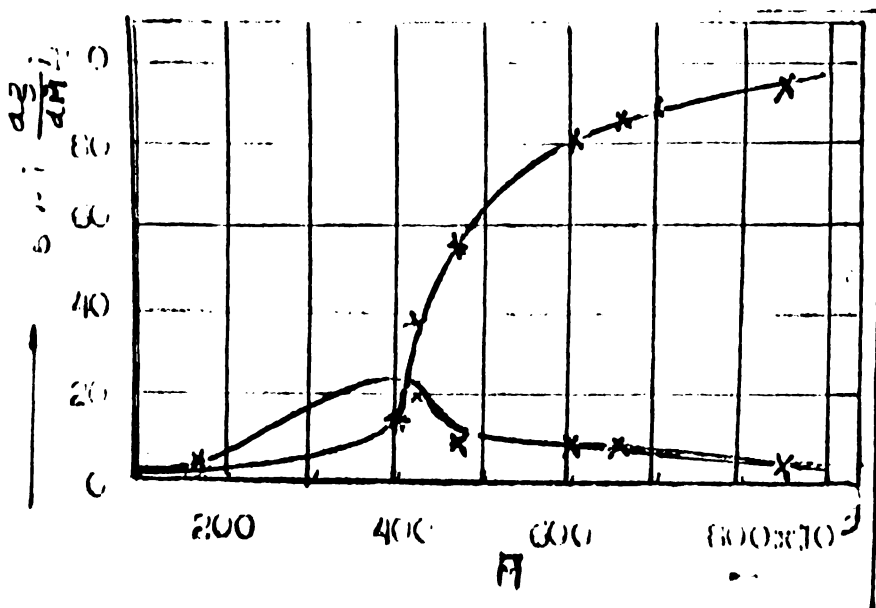


Fig. 52.
Curba integrală (1) și diferențială (2) a distribuției greutatei moleculare (\bar{M}) pentru PMM.
- proba A₇ (tabela 25)

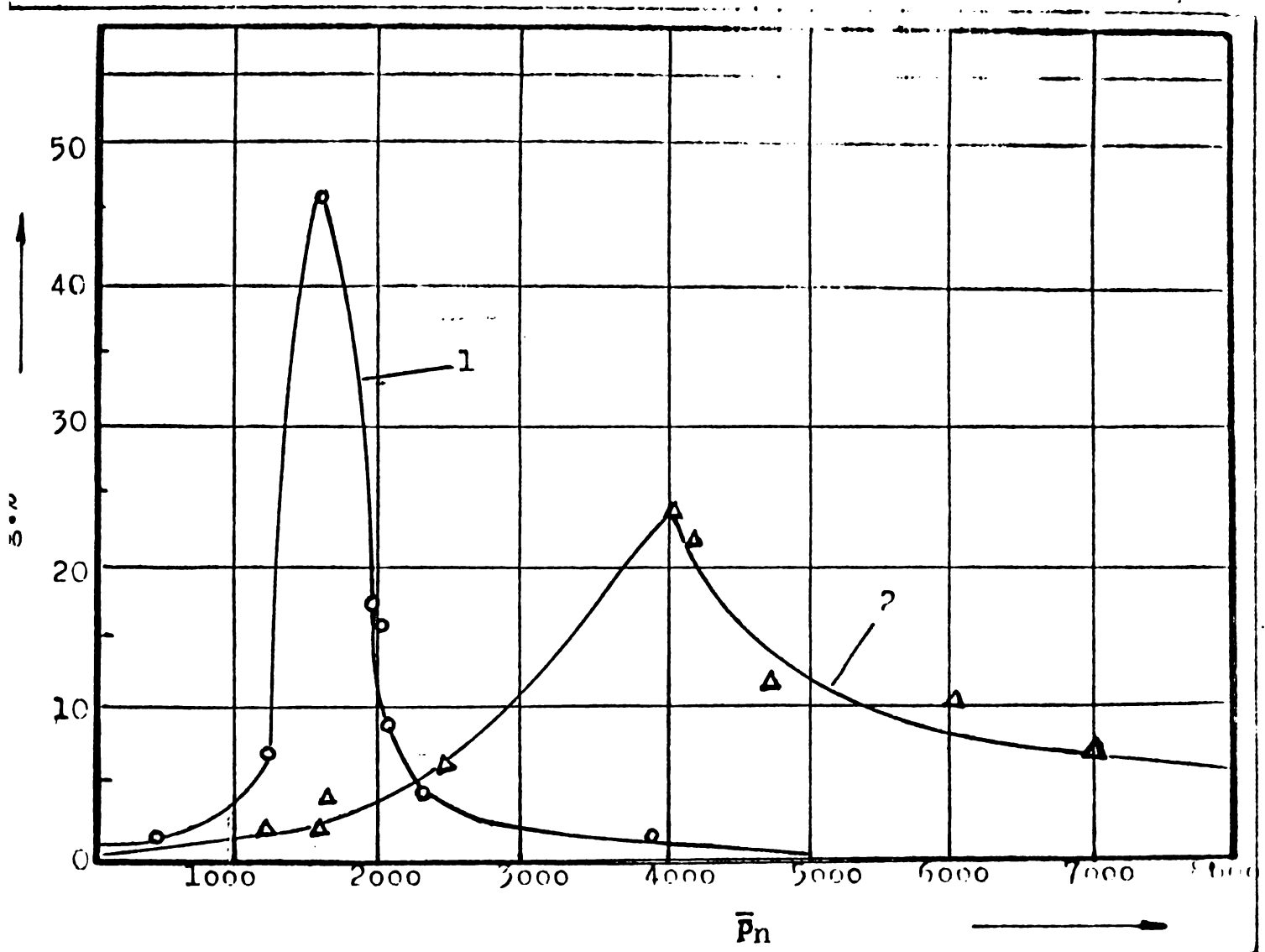


Fig.72. Curbele comparative de distribuție a \bar{P}_n la poli(metacrilatul de metil) realizat prin:

- fotopolimerizare (curba 1)
- polimerizare prin descompunere termică a inițiatorului (curba 2).

Condiții de reacție: conc. inițială constantă a /MMA/ și /AIBN/, concentrație constantă a radiațiilor pentru curba (1), timp de polimerizare diferit și temperatura de termostatare constantă $45 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Probele supuse determinării sînt: A_6 (curba 1) și A_7 curba (2), a se vedea cap.4.8.3.

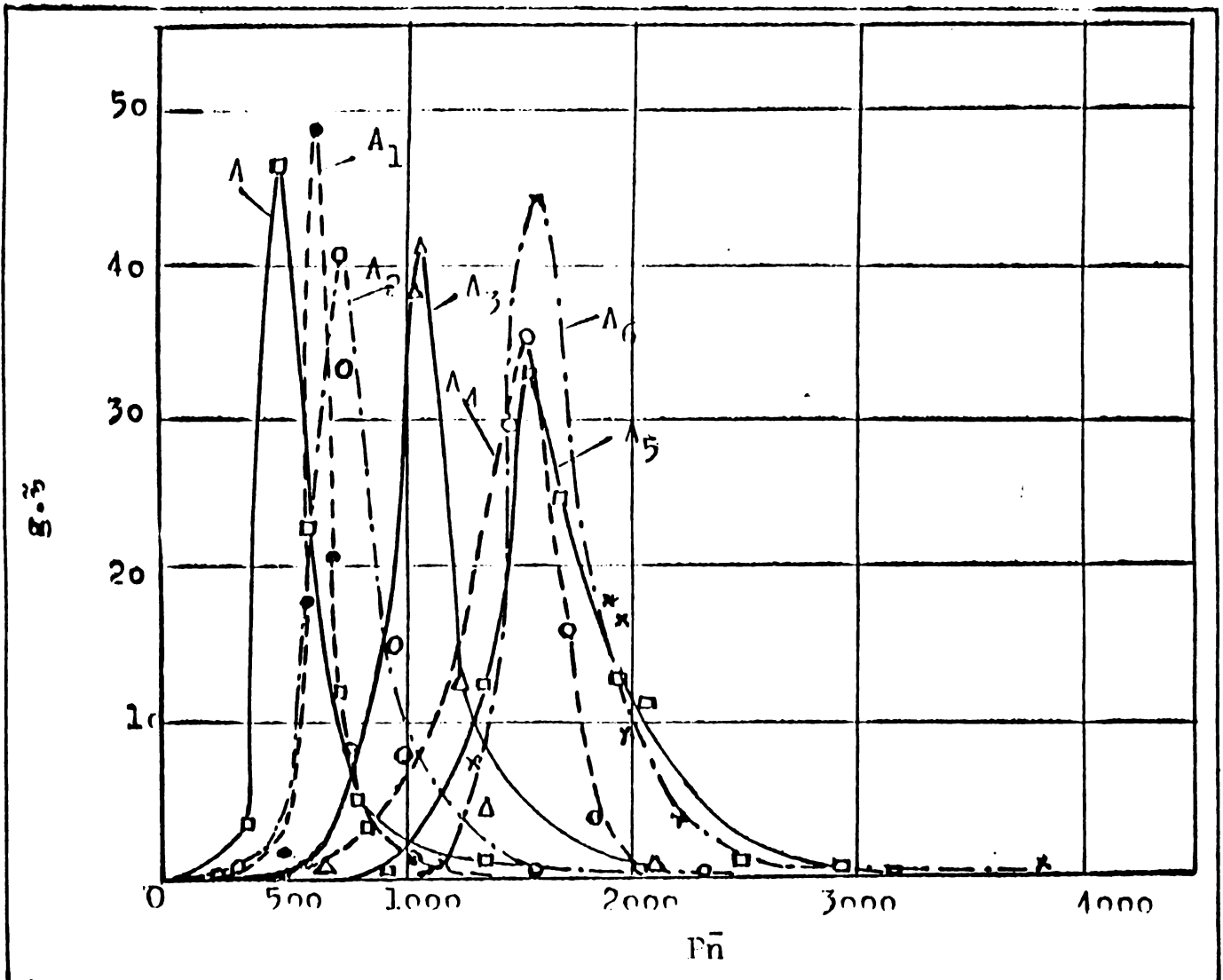


Fig.73. Curbele comparative de distribuție a \bar{P}_n , în cazul realizării de organizații de structuri macrosupermoleculare la PMMA, realizat prin fotopolimerizare, probele: A, A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ și A₆, după anumit grad de conversie în polimer și anume:

- proba A = 17,27 % conversie
- proba A₁ = 28,10 % "
- proba A₂ = 34,30 % "
- proba A₃ = 38,12 % "
- proba A₄ = 42,01 % "
- proba A₅ = 61,69 % "
- proba A₆ = 99,60 % "

...//...

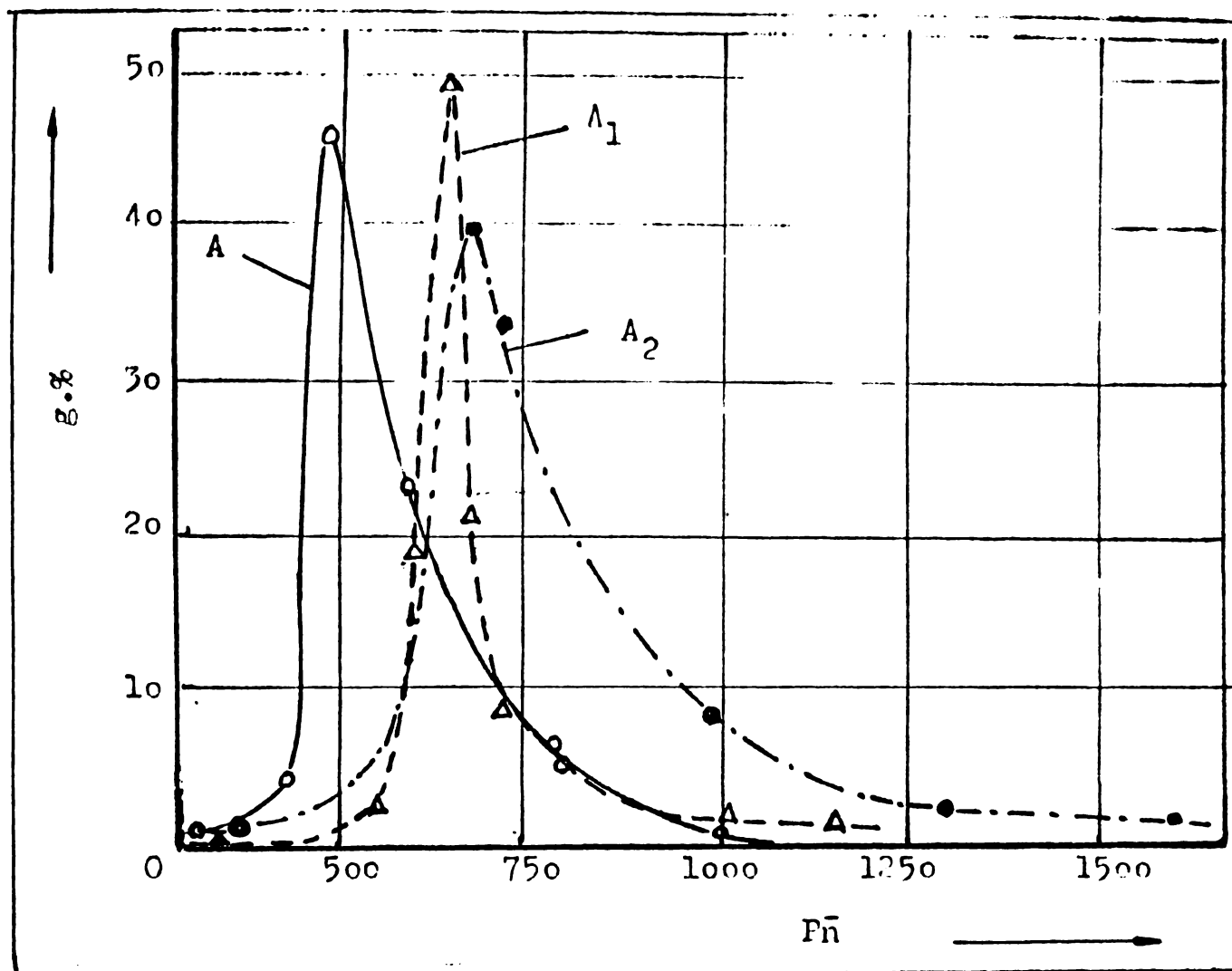


Fig.56. Curbele comparative de distribuție a \bar{P}_n la PMMA, în faza de constituire a unei organizări macrosupermoleculare (conversie în polimer max. 36 %, proba A₂).

Din analiza curbelor de distribuție a \bar{P}_n , fig.72, rezultă:

1) Curba 1, reprezintă distribuția \bar{P}_n în raport cu procentul fracțiunilor, la PMMA realizat prin acțiunea radiațiilor asupra masei de reacție (v. proba A₆, pag. 103), arătând o distribuție relativ îngustă.

2) Curba 2, reprezintă distribuția \bar{P}_n în raport cu procentul fracțiunilor a PMMA realizat prin descompunerea termică a inițiatorului (v. proba A₇, pag. 105). Curba arată o distribuție foarte largă a \bar{P}_n .

...//...

La poli (metacrilatul de metil) realizat prin acțiunea radiațiilor asupra masei de reacție în care se găsește un inițiator sensibil foto, se obțin valori ale distribuției \bar{P}_n , cuprinse între 440 și 3800, are loc o creștere foarte pronunțată a cantității fracțiunilor în raport cu creșterea mică a \bar{P}_n . Pe când la PMMA, realizat prin descompunerea termică a inițiatorului, valorile \bar{P}_n sînt cuprinse între 1466 și 8900, se obține o creștere mică a cantității fracțiunilor în raport cu mărirea \bar{P}_n .

Gradul de polimerizare mediu (\bar{P}_n) la PMMA realizat pr fotopolimerizare în prezență de AIBN, după cum a rezultat din determinările experimentale fig.72, curba 1, este ca valoare 1/2 din aceea a polimerului realizat prin descompunerea termică a inițiatorului fig.72, curba 2. Aceasta ~~ne~~ sugerează că, în cazul fotopolimerizării în prezență de inițiator foarte sensibil^{la radiații}, distribuția \bar{P}_n este dată de viteza mare de descompunere în radicali primari a inițiatorului (v.cap.4.7.1.)

Intreruperea polimerizării este determinată în mare parte de reacția de combinare a macroradicalilor de lanț cu radicali primari.

Dacă se urmăresc curbele de distribuție a \bar{P}_n ale PMMA, după un anumit grad de conversie în polimer, ex.fig.73, se desprind aspectele:

- curba A, de distribuție a \bar{P}_n , s-a obținut prin fracționarea polimerului realizat prin descompunerea termică a AIBN, la o conversie a MMA în polimer de 17,27 %, proba A (vezi pag^{91,}92').

Repartiția relativ îngustă a \bar{P}_n , ne conduce la concluzia că intreruperea este realizată atât prin disproporționare cît mai cu seamă prin recombinație,

- curba A_1 de distribuția a \bar{P}_n , s-a obținut prin fracționarea polimerului realizat prin acțiunea radiațiilor ($\lambda = 310 - 410 \text{ m}\mu$), asupra soluției de PMMA în MMA (proba A) la o continuare a conversiei de la 17,27 % la 28 % (v. pag 93).

În urma aplicării radiațiilor asupra soluției de polimer, s-a obținut o distribuție extrem de îngustă a \bar{P}_n , astfel sugerăm, că întreruperea s-a realizat aproape în exclusivitate prin recombinație de radicali, probabil în proporții apreciabile, recombinații cu radicali primari. Sugerăm faptul că tocmai în acest interval de conversie și în aceste condiții de reacție (v. proba A_1), se produce o organizare mai superioară a structurilor supermoleculare, existența lor apreciem că am dovedit-o macroscopic printr-o metodă originală (v. cap. 4.9.3.1) ne întâlnită în literatură și care va fi descrisă în capitolul arătat,

- curba A_2 , de distribuție a \bar{P}_n , s-a obținut prin fracționarea polimerului realizat la o continuare a acțiunii radiațiilor asupra soluției de polimer (proba A_1) mergându-se la conversia de 34,3 %. Curba arată o distribuție mai largă a \bar{P}_n , comparativ cu A_1 , întreruperea se realizează atât prin recombinație cât și prin disproporționare.

Pe măsură ce crește conversia în polimer, se deplasează și distribuția în sensul creșterii \bar{P}_n și scăderea cantității fracțiunilor. Întreruperea polimerizării se realizează în procente mai mari prin disproporționare, dar polimerul final ajunge la o distribuție a \bar{P}_n relativ îngustă, fig. 73, curba A_6 .

Deoarece gradul de polidispersie, determină deosebirile de solubilitate a diferitelor fracțiuni de polimer în solventul dat, o repartiție mai îngustă a acestuia (având totuși valori mai ridicate) va influența negativ solubilitatea poli-

merului - După cum procesul de gelificare în soluții concentrate de polimer este influențat de reducerea solubilității polimerului, deci de asigurarea unei repartiții înguste a \bar{P}_n (valori apreciabile de mari) și că la faza primară a gelificării stă constituirea structurilor supermoleculare /36/, sugerăm că și în cazul prezent o distribuție îngustă a gradului de polimerizare (dar la valori destul de ridicate ale acestuia), va favoriza organizarea supermoleculară în soluția de PMMA, având totuși o concentrație apreciabilă de polimer în soluție în momentul constituirii acestor organizații.

Totodată \bar{P}_n , scăzut și cu o repartiție îngustă a polimerului, la aceeași concentrație de polimer în soluție ca și în cazul unei soluții de polimer cu un \bar{P}_n mai ridicat a acestuia și cu o repartiție largă (cazul polimerizării normale, curba 2, fig.72), va influența vâscozitatea soluției în sensul scăderii mărimii acesteia. Prin scăderea vâscozității crește mobilitatea structurilor supermoleculare (mobilitatea macromoleculară) în soluție putându-se crea două din condițiile organizării structurilor supermoleculare: 1) posibilitatea de creștere a concentrației polimerului în soluție /131/ și 2) menționarea unei agitații termice ridicate în sistem /129/. Aceste condiții asigurate vor favoriza evident, în cazul când structurile supermoleculare sînt formale, o organizare mai superioară a acestora.

În concluzie, fotopolimerizarea conduce la o repartiție îngustă a \bar{P}_n , ca atare sugerăm că aceasta va favoriza organizarea structurilor supermoleculare într-o formă mai avansată, macrosupermoleculară.

4.9. STRUCTURA SUPERMOLECULARA, MACROSUFERMOLECULARA
SI MICROSTRUCTURA PMMA, REALIZAT PRIN FOTOPOLI-
MERIZARE

4.9.1. Evidențierea prin microscopie electronică a
existenței structurilor supermoleculare în
PMMA, obținut prin fotopolimerizare

Sugerînd faptul că, macrosupereterogenitatea sistemului unei soluții concentrate de PMMA în propriul monomer evidențiată macroscopic (v.cap.4.9.3), realizată prin acțiunea radiațiilor ($\lambda = 310 - 410 \text{ m}\mu$); asupra masei de reacție în prezența unui inițiator sensibil foto, (modul de pregătire a masei de reacție v.cap.4.8.1), este cauzată de formarea în prima fază a structurilor supermoleculare (care conduc la macroeterogenitatea sistemului /6/) și constituirea acestora în faza următoare, în organizări macrosupermoleculare (macro-supraeterogenitate). Din acest motiv am considerat că este necesar să punem în evidență prin microscopie electronică existența structurilor secundare (supermoleculare) din faza primară.

Deoarece pentru evidențierea existenței macrosupraeterogenității în soluție concentrată de PMMA (sugerăm că am dovedit-o printr-o metodă originală v.cap.4.9.3.1.), este necesară încorporarea de pigment în masa de reacție, iar pentru evidențierea structurilor supermoleculare, prin microscopie electronică (structuri ce stau la baza macrosupraeterogenității) sînt necesare probe fără pigment, au fost stabilite în prima etapă condițiile în care se evidențiază macroscopic macrosupraeterogenitatea sistemului (soluție concentrată de PMMA în MMA + radiații + pigment) și apoi păstrîndu-se constante condițiile optime de reacție, s-au realizat probe de polimer fără pigment. Probele au fost apoi supuse determinării la microscopie

cul electronic.

Determinările au fost făcute cu ajutorul microscopului electronic, electrostatic tip ELMI D2, K. Zeiss Jena.

- Tensiunea de accelerare max. 50 kv.
- Mărimea maximă directă x.30.000
- Probele au fost vizualizate și înregistrate.

Au fost supuse determinări la microscopul electronic următoarele probe:

A_{mi} = PMMA, obținut din soluție de polimer identică cu proba A_6 (v. cap. 4.8.3) pag. 91,

$A_{m.n}$ = PMMA, obținut din soluție de polimer identică cu proba A_7 (v. cap. 4.8.3) pag. 91,

$A_{m.i.p.1}$ = PMMA, obținut prin precipitare cu metanol identică cu proba A_1 (v. cap. 4.8.3) pag. 90,

$A_{m.i.p.2}$ = PMMA, obținut prin precipitare cu metanol identică cu proba A_2 (v. cap. 4.8.3) pag. 90.

Din probele de poli(metacrilat de metil) redacte mai sus ($A_{m.n}$ și $A_{m.i.p.2}$), au fost preparate soluții de 0,3 și 0,6 % polimer în acetona.

Prin metoda fixării termice /58/, au fost obținute pojghițe din polimer, care s-au pescuit pe grile atât cu suport de colodiu cât și fără suport. Pojghițele s-au obținut prin așezarea unei picături de soluție de polimer peste o picătură de alcool amilic pe suprafața apei bidistilate la + 90°C într-un cristalizator.

Rezultatele determinării la microscopul electronic sînt date prin microfotografiile din fig. 53 și 54.



Fig.53. Structura pojghiței de PMMA, obținută din probele soluției de polimer, concentrație de 0,6 % la a și b.

a) proba $A_{m.n}$ = x 9120

b) proba $A_{m.i.p.1.}$ = x 10120

c) proba $A_{m.i.p.2.}$ = x 5060,

concentrația soluției = 0,3 %

...//...

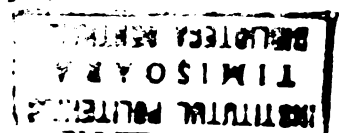


Fig.54. Structura
pojghițelor de PMMA ob-
ținută din soluții de
polimer conc.0,3 %,proba
A_{m.i}; $\epsilon = x 9120$; $b = x 10120$.

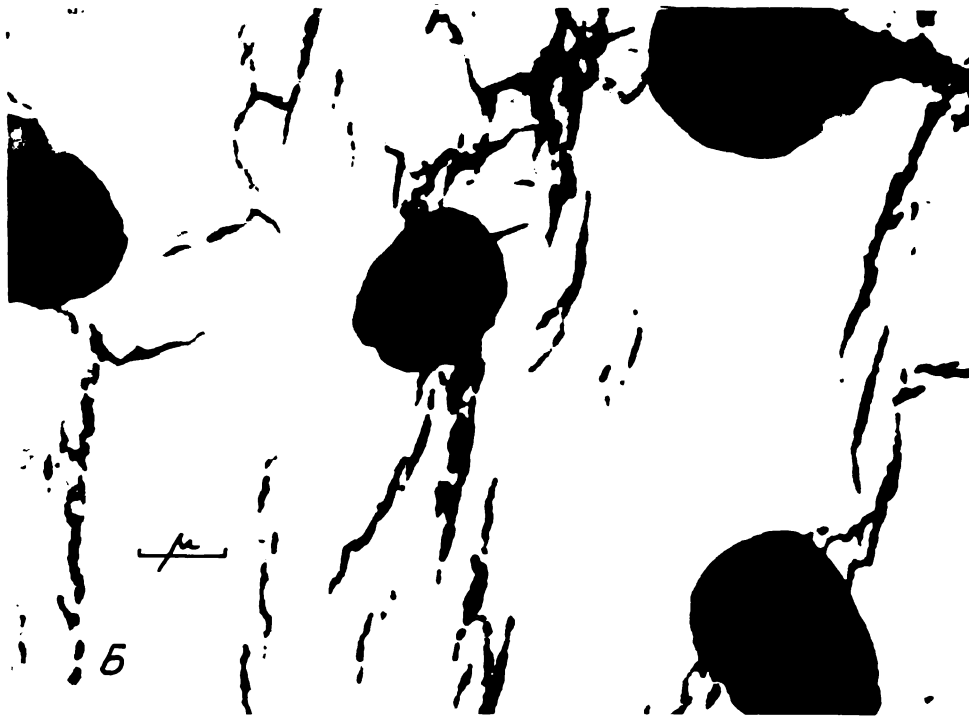


Fig.54/c.Structura
pojghiței de PMMA, obți-
nută din soluție de po-
limer, conc. = 0,60 %
proba A_{m.i}; $C = x 10120$.

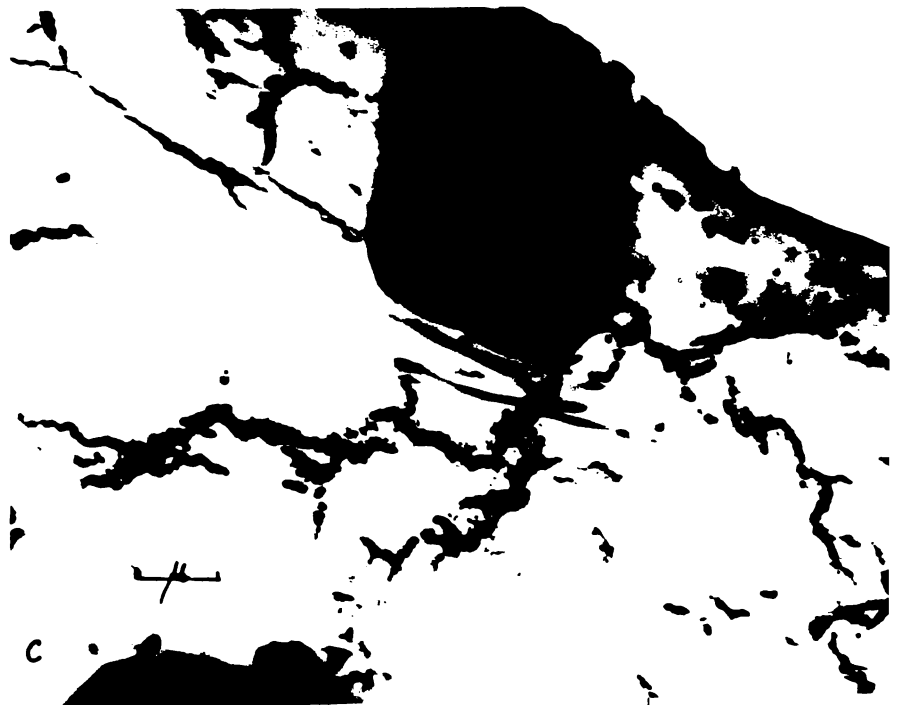


Fig.53.a, reprezintă microfotografia PMMA (proba $A_{m.n}$) obținută la microscopul electronic. Pojghița de polimer a fost preparată prin metoda fixării termice din soluție de polimer de 0,6 %, iar pescuirea s-a făcut pe o grilă ce conținea o peliculă de colodiu ca suport.

Polimerii supuși cercetării electrono-microscopice (probele $A_{m.n}$; $A_{m.i.p.1}$ și $A_{m.i.p.2}$), au un tablou amorf, caracteristic acestui polimer (PMMA), după cum ne arată și röntghenogramele din fig.59.

La poli(metacrilatul de metil) obținut prin polimerizare normală (proba $A_{m.n}$; fig.53.a), procesul interacțiunii macromoleculare a dus la formarea structurilor secundare bine dezvoltate, apare un tablou de structuri supermoleculare, agregate de tip fibrilar (cu o morfologie fibrilară) după cum le numește Kargin și colaboratorii /186,47/ sau superdomenii, denumire propusă mai recent de către Arjakov și colaboratorii/7/ făcând studii proprii și discuții asupra lucrărilor lui Klement, Geil și Yech /4,5/.

Din valorile experimentale efectuate asupra densității polimerilor amorfi, după Arjakov și colaboratorii /7/, rezultă că acestea se pot obține numai în cazul unei organizări foarte înalte a ansamblului fibrilelor în domenii întinse.

Astfel de organizări după toată posibilitatea, sînt superdomenii descrise și de Klement și Geil /4/.

Fotografia electrono-microscopică din fig.53.b, obținută asupra probei $A_{m.i.p.1}$ (polimer obținut prin precipitare din soluția de polimer expusă timp de 30 minute la radiații), ne arată tabloul în curs de constituire a structurilor supermoleculare, ~~constituite~~ ^{acestea} /nu sînt omogene ca formă și dimensiuni, apar structuri atât ca în fig.53.a, cît și structuri de forme

sferice, care predomină. Structurile sînt relativ mari ajungînd la dimensiuni apropiate de 1μ .

Rezultatele sînt în bun acord cu cele relatate de Kargin, Kitaigorodski și Slonimski /46/.

Continuîndu-se iradierea probei $A_{m.i.p.1}$, încă 10 minute (proba $A_{m.i.p.2}$) se obține un tablou microscopic (fig.53.c) identic ca formă de aranjare a structurilor secundare, cu cel puțin în evidență macroscopică (v.fig.63,65), observîndu-se o ordonare în dispunerea organizațiilor supermoleculare mai superioară, existența căreia o vom dovedi în capitolul 4.9.3.3, prin fotografii realizate asupra masei de polimer stît în plan orizontal cît și în secțiuni transversale.

Continuîndu-se iradierea masei de reacție (proba $A_{m.i}$) pînă la realizarea polimerizării finale (conversie peste 98 %) se definitivează organizațiile structurilor supermoleculare, ajungînd la forme de organizare ca în fig.54.a,b și 54.c, cu dimensiuni fluctuaționiste, cele mari depășesc cîtiva microni. În fotografiile electrono-microscopice din fig.54, se vede clar tabloul structurilor supermoleculare (la polimerul obținut prin iradiere) ne omogene din punct de vedere al formei și al dimensiunilor lor. Dimensiunile variază de la zecimi de microni pînă la peste 4μ (fig.54.c), dimensiuni ce se apropie de cele găsite de către Kargin și colaboratorii /186,47/ mai mici față de cele determinate de către Pecva și Patov /60/ la PMMA, prin evaporarea solventului în timp îndelungat.

Efimov și Kocikaia, au stabilit în foliile de PMMA slab întinse prezența formațiunii sferice cu dimensiuni de zecimi de microni, prin metoda difractometriei optice.

Acest aspect este relatat de către S.A.Arjakov și colaboratorii în lucrarea /190/.

Forma structurilor supermoleculare, după cum se observă și din fig.54.a și b și 54.c, înclină spre aceea de sfere.

În concluzie se poate afirma că s-au pus în evidență prin microscopie electronică formele de organizare în structurile supermoleculare (care înclină ca formă geometrică spre aceea de sfere) a poli(metacrilatului de metil), realizat prin fotopolimerizare.

Existența acestor organizări, au fost puse în evidență în soluții diluate (0,3 și 0,6 %).

4.9.2. Evidențierea existenței de interacțiuni între structurile supermoleculare la PMMA, obținute prin fotopolimerizare

Formarea structurilor secundare în polimerii amorfi (a superdomeniilor), este cauzată după unii cercetători /29,40, 175,176,39,177,36,4/, de apariția de legături intermoleculare, care s-au presupus că pot fi de tipurile: electrostatice, între grupe polare, între grupe ne polare, de hidrogen, etc.

După Arjakov și colaboratorii /7/, cauza formării structurilor supermoleculare este determinată de necesitatea corelării în amplasarea fibrelor unul față de celălalt, corespunzător cu condiția de formare a împachetajului maxim.

Indiferent care ar fi cauza formării structurilor supermoleculare, este evident și dovedit faptul că la constituirea acestora apar interacțiuni, lucru stabilit prin măsurători termografice /41,181/. Recent, Mihailev /181/, făcând un studiu asupra compatibilității structurale a polimerilor la nivelul formațiilor macromoleculare, obținute prin dizolvarea comună (în solvent comun) a poli(stirenului) și copolimerul: butadien-stiren, a obținut un amestec de polimeri care dau, prin măsur-

rători termografice, trei maxime pe curbele termogramelor, explicând prin apariția celui de la treilea maxim, apariția unor interacțiuni intermoleculare.

Dacă la formarea structurilor supermoleculare apar interacțiuni intermoleculare, este evident că la o organizare mai superioară a acestora, un rol esențial îl vor juca interacțiunile între formațiunile secundare (supermoleculare). Acest aspect a fost explicat și de către Arjakov /7/ la formarea gelurilor.

În cazul unei soluții de poli(metacrilat de metil) în metacrilat de metil, a fost dovedită prin microscopie electronică existența structurilor secundare (v. cap. 4.9.1). Prin aplicarea radiațiilor (din domeniul studiat $\lambda = 310$ și $410 \text{ m}\mu$) sistemului de soluție în care se găsește și un inițiator sensibil foto, sugerăm că se realizează - organizări mai superioare a structurilor supermoleculare, ducând la o organizare macrosupermoleculară (v. cap. 4.9.3). Este evident că în cazul constituirii acestor organizări, un rol hotărâtor îl au și interacțiunile între formațiunile secundare. Acest aspect al problemei s-a evidențiat în cazul prezent prin determinări de vâscozități și prin măsurători termografice.

Astfel, în cazul sistemului format din soluție de poli(metacrilat de metil), în metacrilat de metil, creșterea substanțială a vâscozității sub influența radiațiilor, se produce la concentrații mai mari ale polimerului în solvent (peste 18 %) și este influențată și de timpul de expunere la radiații, după cum ne arată valorile din tabela 27.

În tabela 27, sînt trecute datele experimentale privind variația vâscozității soluției concentrate de polimer (PMMA în MMA) în masa căreia se găsește un inițiator fotolabil (AIBN).

Masa de reacție este supusă iradierii ($\lambda = 310 - 410 \text{ m}\mu$) la diferite temperaturi de termostatare.

Compoziția și caracteristicile masei de reacție supuse iradierii sînt:

- PMMA = 17,80 %
- MMA = 82,04 %
- AIBN = 0,14 %
- (20) = 97,76 CP
- $D_n^{20} = 0,97668$
- $n_D^{20} = 1,4234$

TABELA 27:

Nr. probei	T ^o C termostatare	Timpul de expunere la radiații (min)	η (CP)	Conținut de polimer în soluție %	Obs.
1.	45	15	90,2	19,80	
2.	45	22	183,5	21,90	
3.	45	29	495,1	24,90	
4.	45	36	1845,0	28,50	
1.	38	15	91,4	19,85	
2.	38	22	178,2	22,05	
3.	38	29	408,2	24,81	
4.	38	36	1985,0	27,32	
1.	31	15	92,6	19,40	
2.	31	22	72,1	21,57	
3.	31	29	505,4	23,36	
4.	31	36	1568,0	26,95	
1.	27	15	93,0	18,06	
2.	27	22	145,2	20,42	
3.	27	29	330,1	22,56	
4.	27	36	636,8	24,52	

Evidențierea existenței de interacțiuni intermoleculare, care duc la formarea structurilor secundare, precum și existența de interacțiuni între formațiunile secundare, care duc la o organizare mai superioară a acestora, a fost determinată și prin măsurători termografice - diagramele sînt redată în fig.58, în care apariția celui de al treilea maxim se poate atribui interacțiunilor care duc la formarea de structuri macrosupermoleculare. Este foarte posibil ca astfel de organizări să fi apărut și în cazul lui Mihailov /181/ prin evaporarea solventului din soluție.

Măsurătorile termografice au fost făcute pe aparat "Thermol Evolution Analyzer" tip 916 (U.S.A).

S-a lucrat cu o sensibilitate de 0,1 și la o viteză de încălzire de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

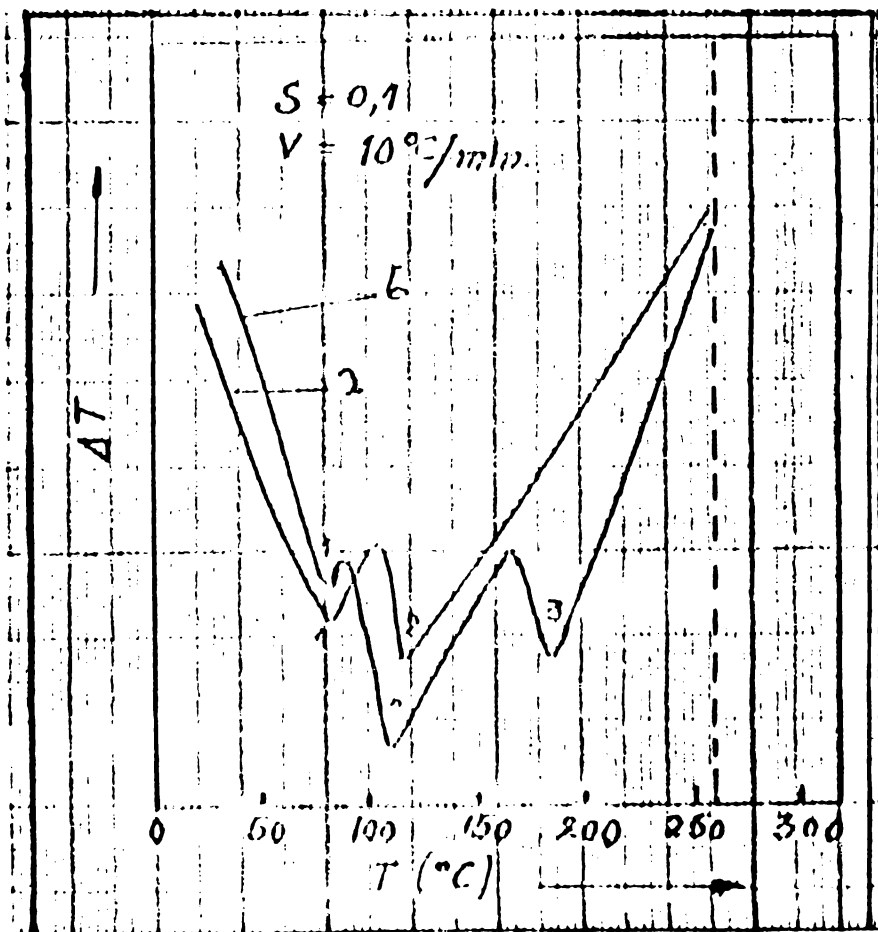


Fig.58. Termogramele comparative ale PMMA (realizat) prin polimerizare normală și foto.-

...//...

In fig.58, sînt redade termogramele polimerului:

a) poli (metacrilat de metil) realizat prin descompunerea termică a AIBN la întuneric;

b) poli (metacrilat de metil) realizat prin acțiunea radiațiilor ($\lambda = 310 - 410 \text{ m}\mu$), asupra soluției de PMMA în MMA, la 45°C , în masa căreia s-a introdus 0,14 % AIBN.

Din analiza tabelii 27, se desprinde o creștere mică a vîscozității soluției de polimer după 22 minute de iradiere, perioadă în care (determinat experimental) se organizează mai superior structurile supermoleculare. Peste acest timp de iradiere, creșterea vîscozității în raport cu conversia este foarte mare. Această creștere substanțială a vîscozității ne duce la concluzia că interacțiunile între structurile supermoleculare sînt apreciabile de mari.

Cel de al treilea maxim de pe termograma din fig.58, sugerăm că este atribuit interacțiunilor între structurile supermoleculare care, datorită condițiilor create în masa de reacție (v.cap.7.1 și 4.8), au condus la organizarea mai superioară a acestora la structuri macrosupermoleculare.

4.9.3. Evidențierea macroscopică a existenței unei organizări superioare a structurilor supermoleculare în poli (metacrilatul de metil) realizat prin fotopolimerizare

Existența unei organizări supermoleculare în poli (metacrilatul de metil) realizat prin polimerizarea în masă (descompunerea termică a inițiatorilor), a fost dovedită în numeroase lucrări /3,6,60/, precum și în prezenta (v.cap.4.9.1) fig.53.a. Recent Belgovskii și colaboratorii /6/, au observat încă în faza incipientă a polimerizării MMA, apariția unei heterogenități în sistem, dovadă că structurile secundare se for -

mează chiar la conversii foarte mici ale metacrilatului de metil în polimer.

Plecînd de la faptul incontestabil și dovedit, că în soluțiile de polimeri amorfi există organizări supermoleculare am căutat să găsim o metodă de stimulare a organizării mai superioară a acestora și un mijloc de a le pune în evidență. Astfel am ajuns la concluzia că prin aplicarea radiațiilor din domeniul lungimilor de undă de 310 și 410 $m\mu$, unei soluții de PMMA în MMA (concentrație în polimer între 10 și 25 %) la temperaturi de polimerizare cuprinse între 20 și 50°C și în masa căreia se găsește un inițiator sensibil foto (sau o substanță fotosensibilă) se creează condiții optime de organizare mai superioară a structurilor supermoleculare, condiții care sînt tratate la cap.4.9.3.2.

4.9.3.1. METODA PROPUȘA PENTRU EVIDENȚIEREA EXISTENȚEI UNEI ORGANIZĂRI SUPERIOARE A STRUCTURILOR SUPERMOLECULARE LA PMMA, REALIZAT PRIN FOTOPOLIMERIZAREA ÎN MASA A MMA

4.9.3.1.1. Descrierea metodei

În prima fază se realizează soluția de polimer în monomerul polimerizabil în masă (prepolimerul^{**}). Modul de realizare a soluției de polimer în monomer a se vedea cap.4.8.1 și cap.4.9.3.2.1.

Procentul de polimer în soluție poate să varieze între 10 și 25 %, valoarea procentuală este funcție de grosimea stratului de soluție expus la radiații și este direct proporțional cu acesta. După pregătirea soluției, se introduce în masa de reacție sub agitare, cantitatea necesară de pigment (v.cap.4.9.3.2.5), care poate varia între 0,3 și 0,8 % (ca sub-

uscată). Cantitatea de pigment variază cu grosimea stratului de reacție și este invers proporțional cu acesta.

Amestecul de reacție astfel pregătit se degazează prin aplicarea de vid în vasul de stocare și apoi se încarcă fără a fi agitat în formele de polimerizare (v.cap.5.2.2.1).

Formele încărcate se expun ulterior (în poziție orizontală sau înclinate sub un anumit unghi, care nu are voie să depășească 30°), acțiunii radiațiilor (cuprins între 310 și 410 m μ), când procesul de polimerizare (continuă) se reia foto. După atingerea unui conținut în polimer în jur de 50 %, se întrerupe sursa de radiații și se continuă polimerizarea masei de reacție prin menținerea unei temperaturi relativ ridicate (30 - 50°C). Temperatura de termostatare a masei de reacție este funcție de cantitatea de inițiator, care este corelată cu grosimea stratului de reacție, variind invers proporțional cu acesta.

Necesitatea întreruperii iradierii masei de reacție după timpul de consolidare a organizărilor secundare ale polimerului în masa de reacție este justificată astfel:

a) economicitatea la energie electrică,

b) prezența radiațiilor în sistem, măresc foarte mult viteza de polimerizare (v.cap.4.7.1), apare o dificultate tehnică în posibilitatea de preluare a exotermicității reacției,

c) radiațiile au o acțiune distrugătoare asupra grupărilor cromafore ale coloranților (în cazul când se lucrează și cu coloranți) decolorând masa de polimer în curs de realizare, etc.

4.9.3.2. CONDițiile ce se impun în realizarea și
evidențierea unei organizări superioare
a structurilor supermoleculare în solu-
țiile de PMMA în MMA

Din încercările experimentale au rezultat principalele condiții necesare realizării unei organizări superioare a structurilor supermoleculare în soluțiile de PMMA în MMA și care sînt:

4.9.3.2.1. Conținutul de homopolimer sau copolimer
în solvent (prepolimerul)

Realizarea unui conținut de polimer în monomerul polimerizabil, după cum a rezultat din determinările experimentale, se poate face prin:

a) - introducerea unui inițiator, ce se descompune termic în radicali primari (POB, POL, AIBN, etc), în masa de reacție, formată (în cazul studiat) din MMA sau MMA + comonomeri metacrilici (ex. ME, MB, 2 EHM, etc) și polimerizarea acesteia la conversii cuprinse între 10 și 25 % (v. tab. 15). Temperatura la care se realizează această polimerizare este de aproximativ 80-90°C (funcție de inițiatorul utilizat). Procentul de comonomeri a variat între 3 și 10 %;

b) - dizolvarea de poli(metacrilat de metil) în metacrilat de metil, concentrația polimerului în solvent este identică cu aceea de la punctul (a);

c) - realizarea conversiei în polimer (între limitele arătate la punctul a), prin fotopolimerizare la temperatură în jur de 50°C;

d) - dizolvarea de copolimeri metacrilici, în MMA sau chiar copolimeri ai metacrilatului de metil cu stiren și diverși acrilati. Au fost încercate sistemele:

- MMA + n (i) B.M.
- MMA + 2 EHM
- MMA + St.
- MMA + St. + A.E.
- MMA + St. + A.B.
- MMA + n.B.M. + A.E.

În cazul realizării soluției de polimer în monomer prin dizolvarea de homopolimer sau copolimer, masa de reacție înainte de a fi expusă la radiații se completează cu 0,04 - 0,15 % AIBN.

4.9.3.2.2. Solventul să fie un compus polimerizabil:

Deoarece evidențierea existenței de organizări superioare a structurilor supermoleculare se face (conform metodei propuse v.cap.4.9.3.1), prin urmărirea deplasării pigmentului în masa de reacție și rigidizarea la un moment dat a acesteia, este necesar a se trece de la un sistem în care mobilitatea macromoleculară (a structurilor supermoleculare) este mare, la un sistem rigid. În această situație se impune ca solventul să fie un monomer polimerizabil în masă, în cazul studiat solventul l-a constituit metacrilatul de metil cu indicii calitativi descriși la cap.4.1.1.1.

4.9.3.2.3. Masa de reacție să conțină un compus sensibil foto

Din încercările experimentale realizate, a rezultat că este necesar ca în soluția de polimer în solvent să existe și un compus sensibil la radiații (domeniul studiat $210-410 \mu$) care sub influența acestora să genereze radicali primari (vezi cap.4.6 și 4.7 și justificările de la cap.4, partea introductivă).

Mergându-se pe linia de a folosi același compus pentru obținerea soluției de PMMA în MMA (prin descompunerea termică a inițiatorului) cât și pentru continuarea conversiei monomerului în polimer prin acțiunea foto, s-a concluzionat că inițiatorul corespunzător scopului este α, α' -azo-bis-izobutironitrilul, în concentrații cuprinse între 0,04 și 0,15 %.

OBS. Concentrația inițiatorului (rezultat din determinările experimentale) este direct corelat cu posibilitatea preluării din sistem a exotermicității reacției de polimerizare.

În cazul când se utilizează în sistem moderatori de reacție, conținutul în inițiator poate să crească până la 0,25%. Ca și moderatori au fost încercați cu rezultate bune: acidul *benzen sulfonic* și mercaptanii.

4.9.3.2.4. Prezența în sistem a radiațiilor

Fără prezența radiațiilor în sistem, nu este posibilă evidențierea existenței, unei organizări superioare a structurilor supermoleculare (OMSM) în masa de reacție (v. fig. 65/1). Suprimarea radiațiilor după vizualizarea efectului OMSM - perioadă în care în sistem există o mobilitate ridicată a structurilor supermoleculare - determină omogenizarea macroscopică a sistemului (v. fig. 68_a). Totodată prin ecranarea inițială (prin scrieri, litere sau desene) a suprafeței formei de polimerizare, suprafața ecranată rămâne omogenă pe când pe cea iradiată apare o macroheterogenizare în sistem (efect OMSM), astfel că se poate realiza orice desen (v. fig. 69).

Aceste aspecte ale problemei prezentate și redată prin fig. 65/1, 68 și 69, (rezultate din determinările experimentale) ne face să concluzionăm că prezența radiațiilor în sistem este a condiții hotărâtoare pentru *formarea și întreținerea* OMSM.

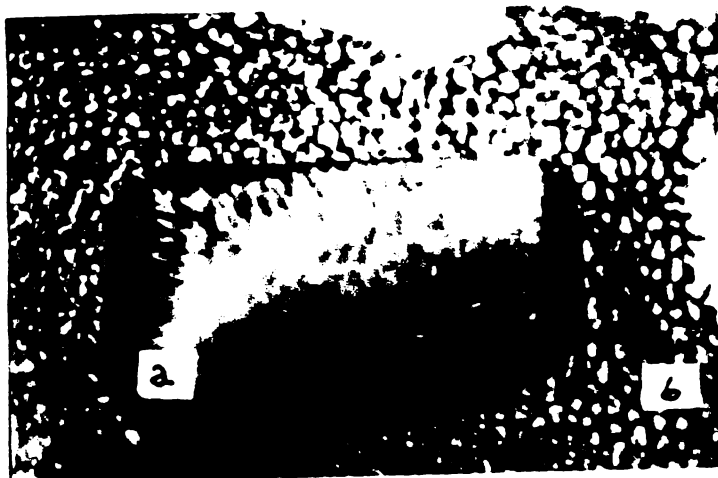
... a fost selecționată sursa de radiație, precum și elementele de care s-a ținut seama în alegerea radiațiilor cu lungimi de undă cuprinse între 310 și 410 m μ , este redată în cap. 4.5.

Legat de ^{prezența} prezența radiațiilor în sistem este și aceea a inițiatorului fotosensibil (AIEN), concluzie care ne face să întărim afirmația că viteza mare de inițiere a polimerizării creiază una din condițiile de bază în formarea structurilor secundare în masa de reacție. Un alt aspect posibil în creerea condițiilor pentru dinamizarea sistemului (realizarea structurilor secundare) de către radiațiile prezente, ar fi acela de schimbare a potențialului de suprafață. Acest element ar fi unul dintre multe altele arătat de către H. Baba, în lucrarea [19], care însă se referă la comportarea ftaloxiaminei și a compuşilor metalici ai acesteia în cazul peliculogenelor, privind floatarea pigmentului.

Fig.68. Fotografia unei plăci de PMMA, realizată prin fotopolimerizare (v. cap. 4.9.3.1.

a) Suprafața a fost ecranată după o perioadă de 10 minute de la apariția efectului OMSM.

b) Suprafața rămasă sub influența radiațiilor.



...//...

Fig.69. Fotografia unei plăci de PMMA, realizată prin fotopolimerizare (vezi cap.4.9.3.1). Desenele care sînt redată prin omogenizarea macroscopică în masa de reacție reprezintă zonele ecranate.



4.9.3.2.5. Introducerea de pigment în masa de reacție

Vizualizarea efectului OMSM, prin metoda propusă (vezi cap.4.9.3.1), este atribuită prezenței pigmentului în masa de reacție. Inglobarea lui preferențială și orientarea acestuia în masa de polimer, ne dă un tablou sugestiv asupra existenței structurilor OMSM și asupra existenței unei mișcări ordonate în soluția de polimer în care solventul este un compus polimerizabil.

Vizualizarea efectului este redat de fig. 63,65,68,69 și 70.

Din încercările experimentare a rezultat că pigmentul are rolul în exclusivitate de a vizualiza efectul OMSM, el se formează și în absența pigmentului. Pentru a demonstra acest aspect, au fost efectuate plăci de PMMA fără pigment, introducîndu-se în masa de reacție un colorant solubil. La terminarea fotopolimerizării s-a observat în masa de polimer aceleași organizări ca și în aceea cu pigment dar mult mai voalate. Tot pentru a aduce dovezi asupra existenței efectului OMSM în lipsa pigmentului s-a confecționat o formă de polimerizare cu grosimea de 10 mm, în care s-a introdus amestecul de reacție preparat (v.cap.4.8.1) fără pigment în grosime de 5 mm. Aerul

din interiorul formei a fost înlocuit cu azot și s-a expus la radiații, pînă la polimerizarea finală, la temperatura de 40°C. Polimerul final a prezentat pe suprafața superioară neregularități ordonate a căror contururi erau identice cu ale probelor vizualizate prin pigment. Acest experiment ne mai conduce și la dovedirea separării sistemului, în faza inițială constituirii organizărilor macrosupermoleculare, în zone concentrate și zone sărace în polimer.

În centrul zonelor bogate în polimer se nasc germeni asemănători celor care conduc la formarea celulelor de tip Bénard /14/.

În timp germenii se măresc ajungînd la organizări foarte mari care sînt delimitate față de solvent prin tensiuni superficiale (interfaciale). Cum solventul este un compus polimerizabil (MMA) fiind mai sărac în polimer va suferi prin polimerizare o contracție de volum mai substanțială decît zonele bogate în polimer dînd în final aceste contururi care delimitează în exterior organizările formate. În timpul organizării acestor structuri, în masa de reacție există o continuă mișcare care, în urma studiului făcut asupra deplasării (orientării) pigmentului se poate prezenta schematic ca în fig.64.

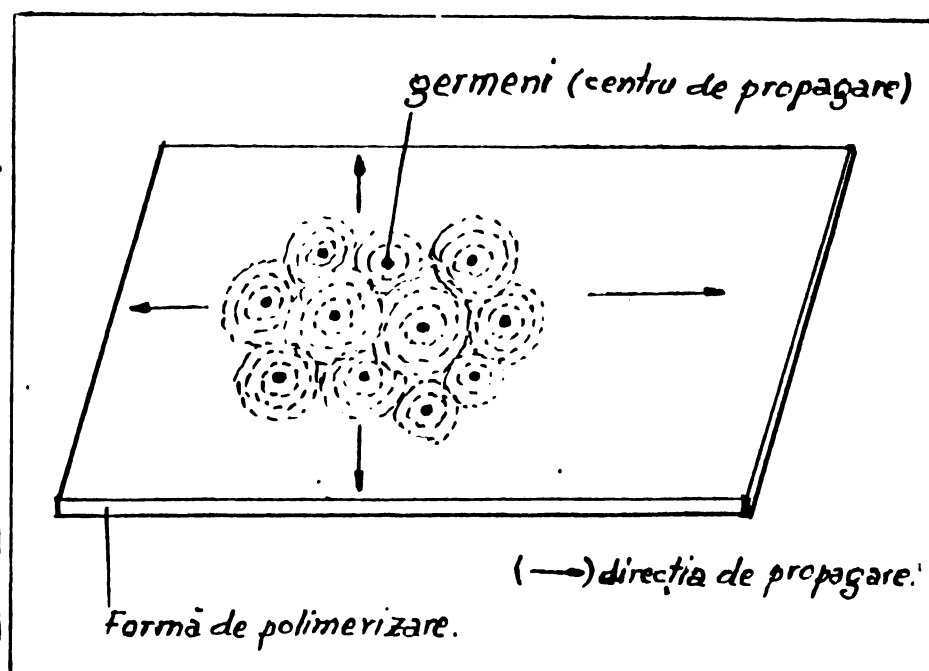
Fotografiile realizate asupra secțiunii polimerului fig.65/7 și 8, redau mai sugestiv mișcarea ce are loc în masa de reacție.

4.9.3.3. Organizarea structurilor supermoleculare în structuri macrosupermoleculare (evidențierea lor)

După o perioadă de iluminare cuprinsă între 12 și 60 minute (perioada este în funcție de procentul inițiatorului, a temperaturii de termostatare și a intensității radiațiilor,

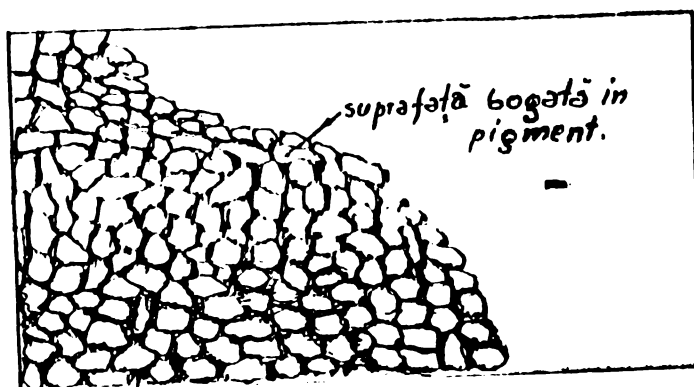
toate aceste elemente sînt corelate cu grosimea stratului de reacție), începe să se evidențieze o macrosupraeterogenitate în sistem, dovedită de separarea sistemului în zone bogate în pigment (concentrate în polimer). Zonele apar la început punctiform (germeni), apoi se dezvoltă în timp relativ scurt (5-20 minute) schematic arată ca în fig.62.

Fig.62. Faza incipientă a evidențierii macrosupraeterogenității sistemului (PMNA+MMA) apariția



În timpul realizării macrosupraeterogenității sistemului (5-20 minute), forma geometrică a zonelor (din circulară), se modifică, ajungînd în final la forme cu contururi înăpășate, se pot vedea în fig.63.

Fig.63. Forma geometrică a conturilor zonale deja maturizate (macrostructuri supermoleculare).



... ..

Ernanarea suprafeței iradiate sau suprimarea iradierii la scurt timp după apariția macrosupereheterogenității în sistem, conduce la omogenizarea lui - dispar centurile zonale, iar o nouă iradiere a sistemului după un timp în care conversia în polimer a crescut cu mai mult de 6 %, nu conduce la macrosupereheterogenizarea acestuia (v.fig.68), dovadă concludentă că agitația termică a fost redusă substanțial de către creșterea vîscozității masei de reacție, și că organizarea este întreținută de prezența radiațiilor în sistem.

Tot din determinările experimentale a rezultat că o suprimare a radiațiilor după atingerea unei conversii în polimer de peste 36 % ($\eta = 1500$ cP), nu conduce la omogenizarea sistemului, el rămînînd consolidat ca în fig.63 și 65, reprezentînd un tablou sugerat, al modului de organizare în structuri macrosupermoleculare. Tabloul acestora, în caz cînd se urmărește obținerea de polimer colorat, se poate vedea în fig. 70.

A mai rezultat din determinările experimentale că în timpul procesului de constituire a organizărilor macrosupermoleculare, există în sistem o continuă mișcare, evidențierea acesteia s-a făcut prin fotografierea secțiunilor transversale ale polimerului obținut (v.fig.65, probele 7 și 8).

Orientarea pigmentului este o dovadă că, în timpul organizării superioară a structurilor supermoleculare are loc o continuă deplasare a acestora în plan vertical creînd astfel un flux de polimer în interiorul organizărilor macrosupermoleculare, care în faza incipientă este foarte probabil să aibă orientarea ca în celula de tip Bénard (v.cap.2.3) transformîndu-se în timp într-o sigmoidă (v.fig.65/7 și 8).Sche-

matic această mișcare (deplasare), arată ca în fig.64.

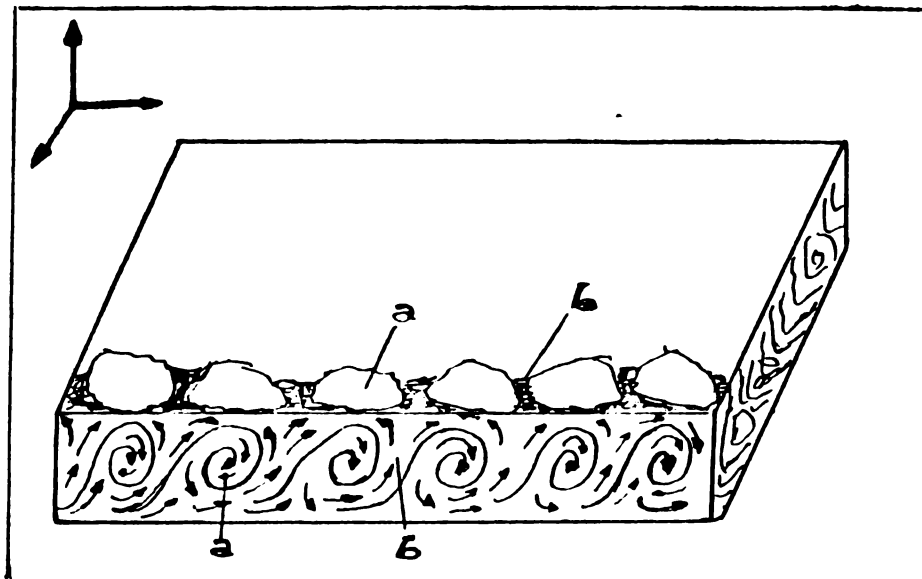


Fig.64. Orientarea mișcării în plan vertical în interiorul structurilor macrosupermoleculare. Secțiune în plan vertical printr-o placă de PMMA, realizată prin fotopolimerizare, în care:

a - zona bogată în pigment

b - zona săracă în pigment

Mișcările pornesc de la baza masei de reacție, ajung la partea superioară unde deversează (prin rostogolire de valuri, asemenea revărsări unei lave vulcanice din crater), ele provoacă curenți de orientare ascendenți, iar pigmentul lamelar (dimensiune sub 50μ), este purtat și orientat de fluxul lor.

OBS. Este bine să reamintim faptul că sistemul este închis, lipsit de aer și umiditate, nu se poate compara cu acela al peliculegenelor (flatarea pigmentului în soluții peliculogene de protecție) /179/.

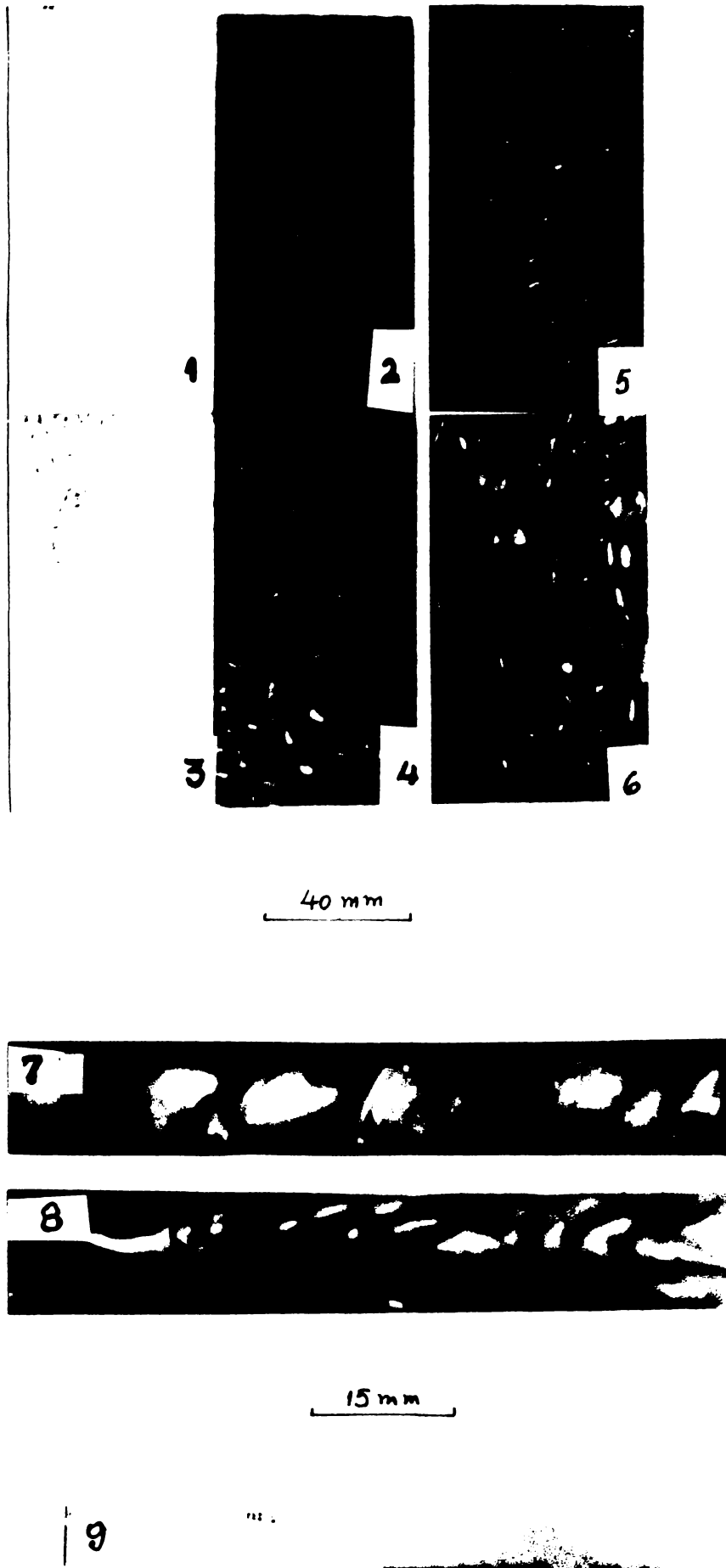


Fig.65. Tabloul macroscopic al organizării macro-supermoleculare, evidențiată la poli (metacrilatul de metil), realizat prin fotopolimerizare în masă a metacrilatului de metil (v.cap.4.9.3.1).

Fotografiile din fig.65 sînt realizate pe probe de poli(metacrilat de metil) realizat prin fotopolimerizarea în masă a monomerului metacrilic în prezență de inițiator (AIBN) și pigment (IRIODIN) la temperatura de $40^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, conform metodei descrise la cap.4.9.3.1.

Fig.65/1, reprezintă fotografia suprafeței plăcii de PMMA, realizată prin polimerizare normală, fără prezența radiațiilor în sistem. Secțiunea transversală prin acest polimer este redată de fig.65/9. În aceste figuri se observă o omogenitate în repartizarea pigmentului în masă; nu s-au format structuri macrosupermoleculare, care să se evidențieze.

Fig.65/2,3,4,5 și 6, reprezintă fotografia suprafețelor plăcilor de poli(metacrilat de metil) în grosime de 2,3, 5,8 și 12 mm, realizate prin fotopolimerizare. Aceste probe prezintă un tablou omogen de structuri organizate puse în evidență de prezența pigmentului în masă.

Fig.65/7 și 8, reprezintă fotografia secțiunilor în plan vertical (7,secțiune transversală prin probă și 8, secțiune longitudinală) prin aceeași probă ale probei nr.5 din aceeași figură. Secțiunile în plan vertical sînt realizate sub un unghi de 90° una față de alta. În aceste secțiuni se vede foarte clar sensul mișcării în constituirea organizărilor precum și forma organizărilor, desprinzîndu-se faptul că sînt foarte asemănătoare cu organizările supermoleculare determinate, din soluții diluate ale aceluiași polimer, prin microscopie electronică (v.cap.4.9.1, fig.54).

În final putem concluda că, fotografiile din fig.65 (2,3,4,5,6,7 și 8), ne aduc mărturii sigure asupra existenței unei organizări superioare a structurilor supermoleculare, în cazul realizării PMMA ca urmare acțiunii radiațiilor asupra

masei de reacție (soluție de PMMA în MMA + AIBN).

Mărimea structurilor cresc cu creșterea grosimii stratului de reacție, după cum rezultă din datele experimentale trecute în tabela 29 și a observațiilor ce se pot face asupra probelor din fig.65, probele 2,3,4,5 și 6, unde grosimile sînt: 2, 3, 5, 8 și 12 mm.

TABELA 29:

Nr. probei	Temp.de statare	Grosimea strat. masei de reacție (mm)	Diametrul conturilor zonale OMSM (mm)	Concentrația în pigment (%)	Cantitatea de inițiator (%)	Obs.
1.	45	2,0	3 - 4	1,3	0,14	
2.	40	3,0	4 - 7	1,0	0,12	
3.	40	4,0	6 - 8	0,8	0,11	
4.	38	5,0	9 - 13	0,8	0,09	
5.	35	8,0	11 - 15	0,8	0,07	
6.	30	16,0	14 - 19	0,7	0,05	
7.	25	22,0	15 - 22	0,6	0,04	

În tabela 15, sînt trecute valori experimentale, din care rezultă condițiile optime necesare în evidențierea prin metoda propusă (v.cap.4.9.3.1) a existenței unei organizări mai superioară a structurilor supermoleculare la PMMA, realizat prin fotopolimerizare.

TABELA 17:

Nr. probe	Conc. AIBN %	Distanța față de sursa de radiații mm	% inițial de polimer în solvent	T. (°C) de termostatare	Conc. pigmentului %	Timp. în care se realizează vizualiz. efectului OMSM (minute)	Observații
1.	0,12	120	28,20	40	0,8	-	Nu se evidențiază efectul de OMSM
2.	0,12	120	24,50	40	0,8	28	Evidențierea f. slabă a efect. OMSM
3.	0,12	120	22,96	40	0,8	25	Evidențiere slabă a efectului OMSM
4.	0,12	120	21,46	40	0,8	21	- " -
5.	0,12	120	18,92	40	0,8	18	Evidențiere f. bună a efectului OMSM
6.	0,12	120	17,20	40	0,8	16	- " -
7.	0,12	120	15,78	40	0,8	19	- " -
8.	0,12	120	12,52	40	0,8	28	- " -
9.	0,12	120	11,60	40	0,8	35	Evidențiere slabă a efectului OMSM
10.	0,12	120	10,05	40	0,8	40	- " -
11.	0,12	120	8,02	40	0,8	-	Nu se evidențiază efectul OMSM

OBS. Grosimea stratului de reacție supus iradierii, a fost de 3 mm.

...//...

Ca o concluzie a cap. 4.9.3.3., se poate afirma că: vizualizarea efectului OMSM (prin metoda propusă v.cap. 4.9.3.1), este atribuită prezenței pigmentului în masa de reacție. Prin înglobarea preferențială a acestuia de către organizările macrosupermoleculare ce se formează, încep să se separe din sistem zone mai bogate în polimer (în pigment) și zone sărace în polimer (bogate în solvent), care evident vor fi delimitate prin tensiune superficială atâta timp cât sistemul este în stare de soluție de polimer.

Antrenarea pigmentului în interiorul acestor zone este la început în plan vertical, modificându-se în timp ajungând la formă sinusoidală (fig.65/7). Deplasarea acestuia ne redă tabloul orientării fluxului de polimer (format, sugerăm din structuri supermoleculare) și totodată ne aduce dovezi sigure asupra existenței unei mișcări ordonate în masa de reacție, mișcare care imprimă acea ordonare în formarea - dispunerea structurilor, care în final sugerăm, conduce la organizarea macrosupermoleculară în masa de polimer.

Despre o existență a ordonării în dispunerea macromoleculilor din interiorul structurii supermoleculare, au fost aduse dovezi sigure de către Kargin și colaboratorii /40,41/, astfel sugerăm că și la un nivel mai superior, în organizarea superioară a structurilor supermoleculare, aceea de macrosupermoleculară (sugerată de cercetările din prezenta lucrare), există o ordonare în dispunerea structurilor supermoleculare din polimer. Este foarte posibil ca în faza inițială a formării structurilor, mișcarea fluxului de polimer pe verticală să fie identică cu cea din celulele de tip Bénard (v.cap.2.3) și datorate gradientului termic, ce evident se formează în secțiunea pe verticală în masa de reacție. Prezența radiațiilor în sistem (după cum a rezultat din datele experimentale v.cap.4.7 și 4.8),

creiază condiții pentru a se naște în secțiunea masei de reacție un gradient termic. Gradientul termic duce evident și la un gradient de densitate, care așa după cum arată și Bénard /14/ pot imprima o mișcare pe verticală locală descriind în timpul acestor mișcări forma de celulă tip Bénard (v.cap.2.3).

În cazul studiat, mișcările ce au loc în masa de reacție (rezultate din observațiile experimentale), nu se opresc la forma de celule tip Bénard, ele continuă atât în plan vertical cât și în plan orizontal, ducând la organizări ce înclină spre cele sferice (v.fig.65/7 și 8).

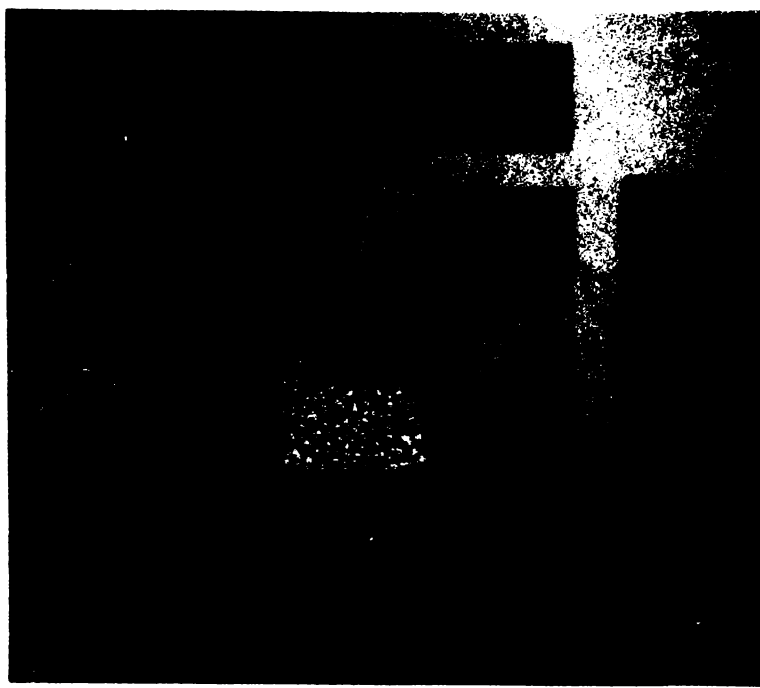


Fig.70. Tabloul macroscopic al efectului OMSM.

In figura 70, se vede fotografia suprafețelor unei palete de plăci de PMMA colorate realizate prin fotopolimerizare, ^{cu efect omSM} expuse în prezenta lucrare.

4.9.4. Microstructura PMMA, realizat prin fotopolimerizare

Pentru a pune în evidență anumite modificări posibile în microstructura poli(metacrilatului de metil), realizat prin fotopolimerizare, au fost supuse determinării la radiații "X" și spectru IR probe din acest polimer.

4.9.4.1. Difracție de raze "X"

Determinările au fost făcute pe aparat tip U.R.S.60 cu anticatod de cupru și filtru Ni. Tensiunea de accelerare a electronilor 10.000 V. Camera de difracție tip DEBYE-SCHERRER



Fig.59. Diffractograme raze "X":

a) PMMA normal

b) PMMA realizat prin fotopolimerizare.

Deși există o ordonare în structura supermoleculară în polimer (PMMA), difractograma "X" din fig.59.a și b, ne arată că această ordonare nu este dictată de existența unui proces de cristalizare, cele două figuri ne precizează foarte clar tabloul amorfic a polimerului obținut în condițiile de reacție arătate (foto și normal).

4.9.4.2. Determinarea spectrului de absorbție în IR

Pentru a observa eventualele modificări în structura catenei polimere și a tacticității așezării grupelor pe catena principală, s-au supus determinării spectrului în IR, una probă de poli (metacrilat de metil) obținută în condiții normale și una probă realizată prin iradierea sistemului.

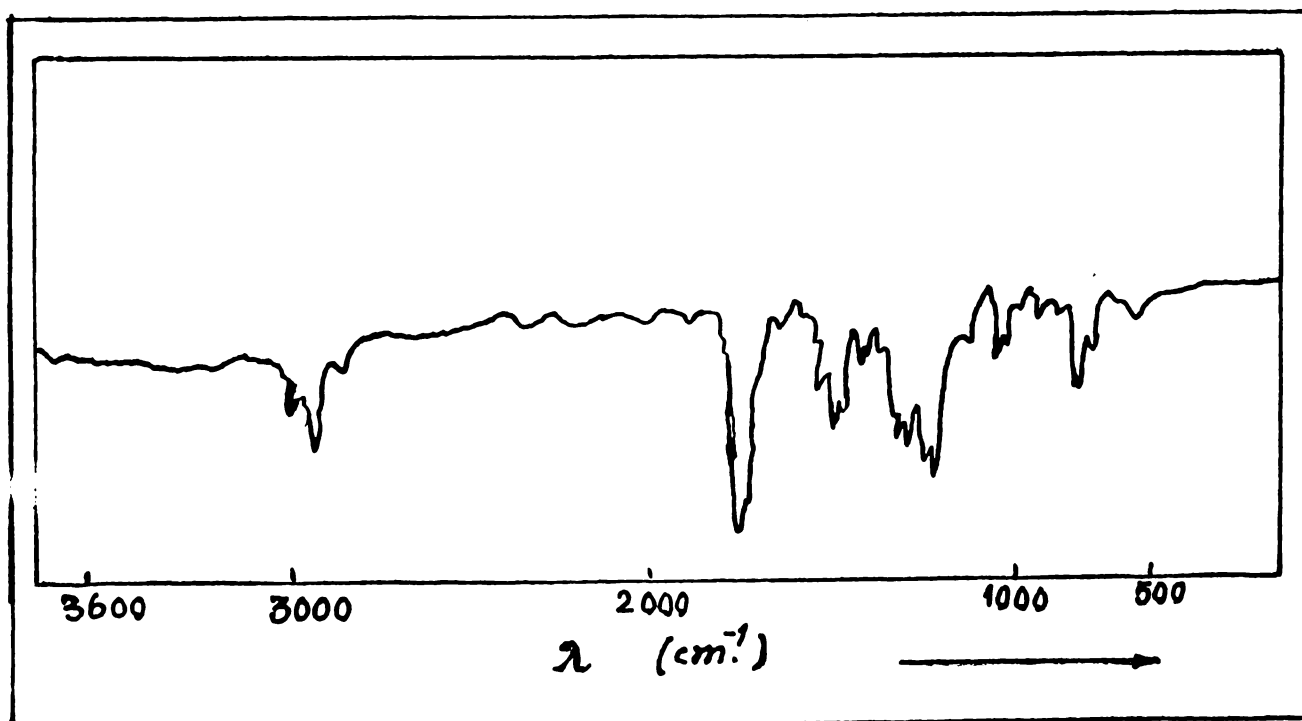


Fig.60/a. Spectrul infra-roșu al poli(metacrilatului de metil), realizat prin fotopolimerizarea MMA în prezență de AIBN, proba A₆, pag.91.

..//..

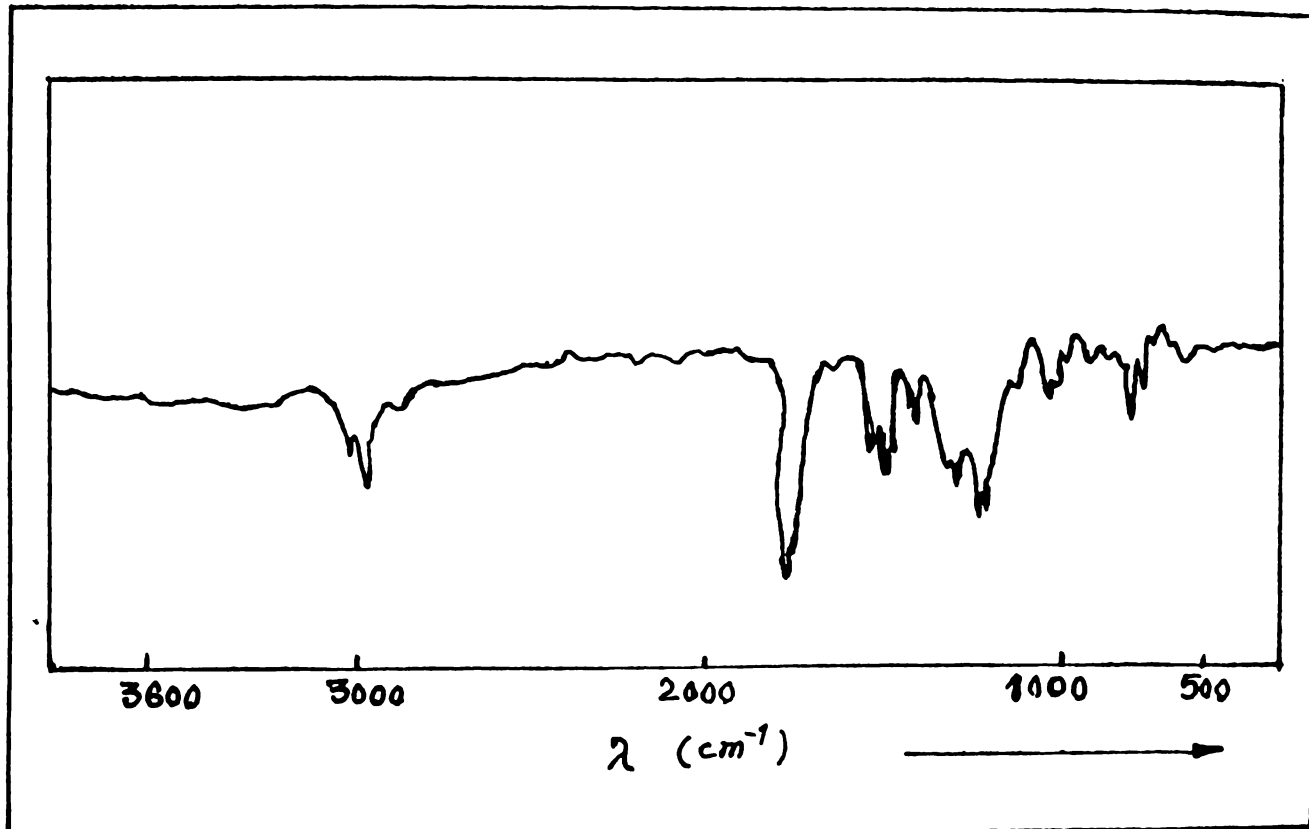


Fig.60/b. Spectrul infra-roșu al poli (metacrilatului de metil) realizat prin polimerizare normală a MMA, (descompunerea termică a AIBN-ului) proba A₇, pag.91.

Așa după cum se observă, din analiza comparativă a spectrelor IR (fig.60/a și 60/b) ale polimerilor realizați atât în condiții normale (proba A₇) cât și prin acțiunea radiațiilor (proba A₆), că prin acțiunea radiațiilor asupra masei de reacție (soluție de polimer, PMMA+MMA+AIBN), prin fotopolimerizare,

...//...

nu au loc schimbări în structura moleculară a PMMA.

După părerea lui M.G.Alder și colaboratorii /160/, prezența liniei dubel la 1250 cm^{-1} și a liniei slabe la 1060 cm^{-1} , arată că produsul conține atât polimeri atactici cât și sindiafactici, precum și amestecul lor.

Mai recent H.A.Willis și colaboratorii /57/, făcând studii și discuții asupra spectrelor în IR și Raman, la poli (metacrilatul de metil), ajung la concluzia că grupările esterice sînt aranjate într-un mod asimetric și că spectrul IR, obținut este în concordanță deplină cu cel obținut de Nagoy /48/ după care banda caracteristică a PMMA este de 2920 cm^{-1} și este atribuită modului de așezare a grupărilor esterice, fiind chiar deplasată la frecvențe mai mici pînă la 2915 cm^{-1} .

După Willis /57/, benzile care indică leg.C-C, sînt deformate, fiind în cazul polimerului de intensitate medie sau mare. Ele sînt caracteristice PMMA sindiotactice, lipsit de fragmente izoactice.

Aceste benzi provin din legăturile de bază ale scheletului polimeric /48,49/.

Indiferent care sînt părerile cercetătorilor asupra benzilor caracteristice pentru PMMA, este evident că polimerul (PMMA), obținut prin iradierea sistemului, este identic ca structură moleculară cu cel obținut în condiții normale (v.fig.60.a și b), benzile caracteristice în IR sînt identice, deci nu au loc schimbări structurale în molecula polimerului.

CONCLUZII GENERALE LA CAPITOLUL EXPERIMENTAL

Analizînd concepțiile moderne, cu privire la structura polimerilor amorfi a lui Arjakov și colaboratorii /7/, văzînd totodată cercetările întreprinse de Kargin și colaboratorii

/27, 42, 46, 47, 55/, de către Klement și Geil /4/, de Yech /5/, de Mihailov /181/, de Peeva și Patov /60/, etc, analizând și studiile făcute de către Ferguson /169/ și S.H.Bell /61/.

asupra flatației pigmentului în soluții peliculogene de protecție, bazându-ne pe cercetările proprii (cap.4), sugerăm faptul că structurile supermoleculare găsite în soluția de PMMA se organizează mai superior în structuri macrosupermoleculare. Organizare care în cazul studiat este influențată de prezența radiațiilor (λ între 310 și 410 m μ) și a unui inițiator fotosensibil în sistemul de reacție.

Plecând de la ideea de a realiza o dinamizare a sistemului (soluție de PMMA în MMA) și bazându-ne pe cercetările întreprinse în domeniul structurii polimerilor amorfi /6,8,42,125-129,188,131,60,132/, cercetări care concluzionează condițiile în care au loc formarea structurilor supermoleculare, având la bază și cercetările proprii (cap.4), sugerăm că prin iradierea soluției de PMMA în MMA în care se găsește un inițiator sensibil foto, se creează condiții, cum sînt: - număr mare de centri activi /6/, care conduc la viteze mari de polimerizare /129/, la realizarea unei repartiții înguste a gradului de polimerizare, creșterea rapidă a concentrației soluției în polimer, etc, condiții care favorizează constituirea organizărilor supermoleculare, precum și (sugerăm) o organizare mai superioară a acestora.

Totodată, bazându-ne pe rezultatele experimentale cap. 4.7.1; 4.9.1; 4.9.2 și pe concluziile lucrării cercetărilor întreprinse de Peeva și Patov /60/, cu privire la formarea structurilor supermoleculare în polimerii amorfi (care susțin că pentru formarea structurilor supermoleculare este necesar să existe în sistem atât o mobilitate mare a macromoleculelor cât și o interacțiune însemnată între ele), sugerăm că și în cazul organizării

mai superioare a structurilor supermoleculare în macrosupermoleculare, mobilitatea mare de data aceasta, a structurilor supermoleculare, precum și a existenței unei interacțiuni între ele, conduc evident la o organizare mai superioară a acestora, o organizare ordonată. Interacțiunile între structurile supermoleculare, sugerăm că se intensifică sub influența radiațiilor, aspect observat și din determinările experimentale (v. cap. 4.9.2).

Pe măsură ce conversia în polimer crește, mișcarea structurilor supermoleculare, care se interacționează, este mult redusă astfel că încep transformările de fază fixându-se structurile organizate (OMSM), ca urmare a formării unei mase sticloase în cazul PMMA, dând în final tabloul unei organizări ordonate în masa de polimer. Tabloul existenței unei organizări ordonate (efectul OMSM) este pus în evidență de prezența unui pigment (vezi cap. 4.9.3.2.5), care poate urmări deplasarea unor formațiuni mari stit timp cât sînt mobile și fixează vizual starea care îngheață ultimele structuri organizate.

Cum prin acțiunea radiațiilor asupra masei de reacție, nu au loc schimbări în structura macromoleculară și nici fenomene de cristalizare (a se vedea spectrul IR și difracția de raze "X"

fig. 59 și 60), se sugerează că rezultatul acțiunii lor este orientat spre crearea de condiții în organizarea structurilor atât supermoleculare cât mai ales a organizării acestora mai superior, la structuri macrosupermoleculare.

Considerăm că prin rezultatul cercetărilor întreprinse am reușit să evidențiem și prin aceasta să aducem dovezi concludente (vizuale) asupra faptului că polimerii amorfi au o structură bine determinată, constituiți din structuri supermoleculare, iar în cazul polimerului (PMMA) realizat foto din structuri macrosupermoleculare.

In final, se propune următorul model de structură a polimerului amorf PMMA sau a copolimerilor pe bază de MMA realizați prin fotopolimerizarea în masă (dar nu este inclus ca și alți polimeri sau copolimeri realizați prin acțiunea radiațiilor asupra masei de reacție, să prezinte astfel de model structural) și anume: sînt constituiți din organizări de structuri (secundare) macrosupermoleculare, care la rîndul lor sînt formate din structuri supermoleculare (superdomenii), propusă de Arjakov și colaboratorii /7/, Klement și Geil /4/ și Yech /5/, iar ca element morfologic de bază, rămîne fibrila, propusă de Kargin și colaboratorii /27,42,47/.

In urma cercetărilor întreprinse au rezultat și condițiile de bază a formării efectului OMSM, prin a cărei exploatare s-a reușit realizarea unei tehnologii originale /189/, de fabricare a plăcilor de PMMA cu aspect ornamental - sîndefiu "STICRIL OR", într-o paletă foarte largă de culori și nuanțe, a se vedea fig.70.

Cap5. ELEMENTE TEHNOLOGICE PRIVIND OBTINEREA PLĂCILOR DE POLI (METACRILAT DE METIL) CU EFECT ALORGANIZĂRII MACROSUPERMOLECULARE (OMSM)

5.1. GENERALITATI:

Din datele experimentale (de laborator) redată în cap.4, precum și din datele de inginerie chimică (care nu sînt redată în lucrare), s-a realizat instalația și tehnologia de fabricare a plăcilor de poli(metacrilat de metil) cu efect OMSM "STICRIL OR", în grosimi de la 2,5 la 25 mm.

Reacția de polimerizare (în cazul prezent de fotopolimerizare), este puternic exotermă (13,2 Kcal/mol), conductivitatea termică a polimerului este mică (0,5 Kcal/m.h°C), preluarea căl-

durii și în general conducerea procesului este foarte dificilă datorită acestui aspect.

În vederea realizării unui polimer compact, cu indici calitativi constanți și cu reproductibilitate sigură, trebuie să se îndeplinească o serie de condiții:

- puritatea monomerului (ridicată și constantă, lipsită de inhibitori);
- forma constructivă a formelor de polimerizare (în acord cu forma constructivă a instalației și procedeului de inițiere aplicat);
- aplicarea unui regim corect de încălzire și răcire precum și utilizarea unui agent de termostatare corespunzător;
- menținerea constantă a temperaturii în timpul polimerizării, $\pm 3^{\circ}\text{C}$;
- alegerea corectă a inițiatorului precum și dozajul acestuia să fie bine corelat (cu posibilitățile de preluare a exotermicității reacției), cu grosimea stratului masei de reacție), cu temperatura de termostatare, etc.

În general, procesele de polimerizare și copolimerizare în masă sunt foarte greu de condus, fapt care creează greutate în găsirea soluțiilor tehnice optime pentru realizarea lor, soluțiilor de mecanizare și automatizare a acestora.

În timpul polimerizării MMA, are loc o concentrație de volum, care poate fi evaluată cu ajutorul ecuației 49, /56/.

$$\text{Concentrație (\%)} = \frac{D_p - D_m}{D_p} \quad (49)$$

în care: D_p = densitatea polimerului

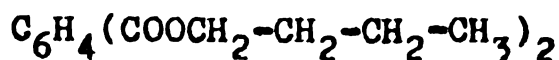
D_m = densitatea monomerului.

5.2. Materii prime, materiale și produsul finit

5.2.1. Materiile prime: metacrilatul de metil, iniția-

ul și sursa de radiații, au fost descrise la cap. experimental 4.

5.2.1.1. DIEUTILFTALAT (DBF)



- ftalat de butil, % min. : 98,5
- masa moleculară : 278
- densitate (D_4^{20}) = 1,050 - 1,053
- limita de fierbere: 212-218°C, la 20 mm col.Hg.
- punct de inflamabilitate: 170°C, (după Perkins Martens)
- aciditate, exprimată în acid ftalic % max. : 0,2

Produsul se utilizează ca plastifiant general, produs de Intreprinderea "Solventul" Timișoara, calitate conform STAS 3831-53. Nu are influență asupra efectului OMSM, se utilizează în exclusivitate pentru plastifierea masei de polimer.

5.2.2.1. GEAM PENTRU CASETE: (forme de polimerizare)

Se utilizează plăci de sticlă silicat, cu grosimi de 6 și 10 mm. Suprafețele geamului trebuie să fie cât mai plane, să nu prezinte defecțiuni mecanice (zgârieturi, aspirități, etc), calitatea acestora este arătată la cap.4.4.

5.2.2.2. DISTANȚIERE ELASTICE:

Ca distanțiere (limitatoarele de grosimi), se pot utiliza în egală măsură tuburile din PVC, plastificate cu 40 % DBF și tuburile din cauciuc, cele din urmă necesită protejare cu celofan, cauciucul fiind solubil în monomer.

5.2.3. PRODUSUL FINIT - P.M.M.A. sub formă de plăci

"STICRIL OR"*

1. Caracteristici fizico-chimice:

- masa moleculară medie (\bar{M}) = 200.000 și 300.000
- greutatea specifică (gr/cc) = 1,18
- absorbție de apă (%) = 0,2 - 0,3
- rezistența la agenți chimici (se încadrează în limitele prevăzute de ASTM, pentru PMMA)

2. Caracteristici mecanice:

a) rezistența la tracțiune

- la rupere (kg/cm^2) = 700
- alungire (%) = 3,5
- modul de elasticitate (kg/cm^2) = 31.000

b) Rezistența la flexiune:

- la rupere (kg/cm^2) = 1.200

c) Rezistența la șoc (Charpy)

- la + 23°C (kg.cm/cm^2) = 25
- la 0°C "- = 25
- la - 25°C "- = 25

d) Duritate Brinell (kg/cm^2) = 2.000

3. Caracteristici termice:

- punct înmuiere Vicat (°C) = 104 - 108
- căldura specifică ($\text{cal./g}^\circ\text{C}$) = 0,35
- coeficient de dilatare liniară ($\text{m/m}^\circ\text{C}$) = $7-9 \cdot 10^{-5}$
- conductibilitate termică ($\text{cal.c/cm sec}^\circ\text{C}$) = $5 \cdot 10^{-4}$
- temperatura maximă de serviciu (°C) = 85
- inflamabilitate (cm/min) = 2,5-3
- contracție la cald după două dimensiuni(%) = cca 2

4. Caracteristici electrice:

- const.dielectrică (60 cicluri/sec) = 3,5 - 4,5
- factor de pierdere (60 cicl./sec) = 0,03 - 0,04
- rezistivitate de volum (Ohm.cm) = 10^{15}
- rigiditate dielectrică instantanee (KV/mm) = 35

După acest procedeu se pot fabrica plăci de PMMA, cu grosimi între 2,5 până la 25 mm și suprafețe până la $2,1 \text{ m}^2$, în diferite culori și nuanțe, păstrându-se aspectul efectului OMSM pe toată suprafața și în secțiune transversală, Tot prin acest procedeu se pot realiza, prin ecranare parțială, diferite desene în masa de polimer.

Trebuie remarcat faptul că efectul este atit de suprafață cit și de adâncimea pe toată secțiunea polimerului.

5.3. INCERCARILE DE LABORATOR:

În încercările de laborator au fost stabiliți (în afara studiilor redade la cap.4) și alți parametri optimi tehnologici, care duc la o asigurare a reproductibilității efectului OMSM și care constau în:

- distanța de la sursa de radiații la forma de polimerizare,
- modul de pregătire a șarjei de prepolimer (% de polimer în monomer),
- procentul de pigment (IRIODIN), funcție de grosimea plăcii,
- confecționarea formelor de polimerizare,
- corelarea temperaturii de termostatare cu cantitatea de inițiator și grosimea plăcilor de polimer,
- condiții de polimerizare finală pentru realizarea unei converyii avansate în polimer, care să ducă la indici calitativi

superiori ai acestuia ca: (proprietăți fizico-chimice, mecanice, termice și electrice).

5.3.1. Distanța optimă de la sursă, la suprafața formei de polimerizare, în funcție de grosimea stratului de reacție, (din determinările experimentale).

- a) 120 mm ptr.plăci cu grosimi între 2,5 și 4 mm
- b) 150 mm ptr.plăci cu grosimi între 4,5 și 6 mm
- c) 200 mm ptr.plăci cu grosimi între 6,5 și 15 mm
- d) 250 mm ptr.plăci cu grosimi între 15,5-20 mm
- e) 330 mm ptr.plăci peste 20 mm grosime.

Valorile de mai sus au fost determinate experimental și sînt impuse de viteza de reacție care, la rîndul ei este influențată de intensitatea radiațiilor absorbite (scade cu creșterea distanței față de sursă în conformitate cu relația de iluminare a unei suprafețe și care este dată de ecuația (56). Toate acestea în final sînt determinate de posibilitatea îndepărtării din sistem a cantității de căldură.

$$E = \frac{\Phi}{S} ; \quad (50)$$

unde:

E = iluminarea unei suprafețe

Φ = fluxul luminos

S = suprafața iluminată.

5.3.2. Modul de pregătire a prepolimerului
(soluție de polimer în monomer)

În general tehnologiile consacrate pe plan mondial ce se aplică la polimerizarea MMA prin procedeul masă, utilizează ca primă fază, obținerea unei mase vîscoase (prepolimer), cu o conversie de aproximativ 15-18 % în polimer și care conține în

amestec toți componenții recepturii. Realizarea acestei primei faze se face cu scopul de a reduce timpul de polimerizare și a diminua contracția volumetrică a acestuia în timpul polimerizării, iar pentru actuala tehnologie mai are și rolul esențial de a înlesni condițiile realizării eterogenității în sistemul de reacție.

În cazul prezentei tehnologii, acestei faze i se atribuie un rol hotărâtor în asigurarea reproducerii efectului OMSM vizualizat cu ajutorul pigmentului. Se procedează astfel:

- Într-un reactor din OL inoxidabil (V_2A) corespunzător dimensionat pentru preluarea exotermicității reacției, se introduce 95 % din cantitatea de MMA, necesară pentru o garjă și 60 % din cea de inițiator (AIBN). Se ridică temperatura masei de reacție la $88^{\circ}C$, unde se menține până la atingerea unei viscozități (corespunzătoare unui grad de conversie de aproximativ 14 %), după care se răcește la temperatura mediului ambiant. La atingerea acestei temperaturi, conținutul din reactor, se completează cu restul de monomer (5 %), în care s-a dizolvat cantitatea de inițiator rămasă (40 %) și plastifiantul (DBF) 4 %. Tot în acest timp se introduce în reactor pigmentul (IRIODIN) și colorantul (în caz că se fabrică plăci colorate). După o omogenizare bună, conținutul rece din reactor se supune dezaerării (într-un vacuumizator) și se introduce în formele de polimerizare. În timpul răcirii de la $88^{\circ}C$ la aproximativ $25^{\circ}C$, conversia în polimer continuă, ajungând în final la circa 16-18 %.

5.3.3. Pregătirea pigmentului:

Se măsoară o cantitate din pigmentul de sidere (IRIODIN) care se introduce într-un vas cu agitare și se aduce la un volum dublu cu MMA.

După o omogenizare bună, suspensia se filtrează printr-o pînză filtrantă, colectîndu-se într-un alt vas cu agitare, din care se scoate o cantitate măsurată și se introduce în garja de prepolimer.

In tabela 24, sînt date cantitățile de pigment și DBF (% față de MMA), în funcție de grosimea plăcilor.

TABELA 24:

Grosimea plăcilor mm	2,5-3	4-5	6-8	10-14	16-20
Cantit.de pigment %	2,0	1,5	1,0	0,8	0,6
Cantit.de DBF %	6	6	5	5	4

OBS. Procentul de pigment se referă la suspensia inițială.

5.3.4. Realizarea casetelor (formelor de polimerizare)

Materialul din care se confecționează casetele îl constituie geamul de sticlă silicat, de grosimi între 6 și 10 mm.

Geamurile se introduc bucată cu bucată în mașina de degresat, spălat și uscat, după care se așează pe masa de confecționare a casetelor, care se face manual. Distanțierul elastic între geamuri îl constituie tubul din PVC (plastifiat cu 40 % DBF) sau furtunul de cauciuc (protejat cu celofan). Fixarea geamurilor se face cu ajutorul unor cleme speciale, care se pot strînge pînă la limita calibrului. In tabela 25 sînt date grosimea elementelor de calibrare, a formelor de polimerizare.

TABELA 25:

Grosimea plăcii de PMMA în mm	2,5	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20
Grosimea cablului mm	2,8	3,4	4,6	5,9	7	9,2	11,6	14	16,5	19,2	24

5.3.5. Faza de polimerizare:

Formele de polimerizare, în care s-a introdus prepolimerul cu ajutorul unui dispozitiv prin intermediul unei pompe dozatoare (volumetrice), se introduc în tunelul de fotopolimerizare, poz.17 de pe schema tehnologică din fig.67.

Casetele se introduc prin capătul tunelului și sunt deplasate la locul stabilit cu ajutorul a două cabluri cauciucate antrenate de un dispozitiv special. Termostatarea formelor de polimerizare se realizează cu ajutorul unui curent de aer printr-o circulație forțată a acestuia, asigurată de către un ventilator.

Fotopolimerizarea se conduce la temperaturi mai mici decât cea termică și este funcție de grosimea stratului de reacție cuprinsă între 28 și 45°C.

Parametrii găsiți optimi care asigură o bună corelare între grosimea plăcilor, cantitatea de inițiator, temperatura de termostatare și timpul de polimerizare sunt dați în tab.26.

După stabilirea efectului OMSM (când gradul de conversie depășește valoarea de aproximativ 45 %), se suprimă iradierea suprafețelor casetelor, acest lucru se face prin întreruperea surselor de radiații continuându-se polimerizarea prin ridicarea temperaturii aerului cu 8°C.

În tunelul de polimerizare se atinge o conversie de aproximativ 95 %.

5.3.6. Polimerizarea finală:

La atingerea unei conversii de circa 95 % în polimer, casetele se introduc într-o etuvă în care regimul termic, în funcție de timp se menține conform diagramei din fig.66.

TABELA 26:

Nr. crt.	Grosimea plăcilor de polimer în mm	Cantitatea de inițiator (AIBN) %	Temp.de termostatare °C	Timpul de polimerizare h
1.	2,0-3	0,14	45	5
2.	4	0,12	40	6
3.	5 - 6	0,10	38	8
4.	8+10	0,08	36	14
5.	12	0,07	34	16
6.	14-16	0,06	30	20
7.	16-20	0,05	30	25
8.	20-25	0,04	28	35

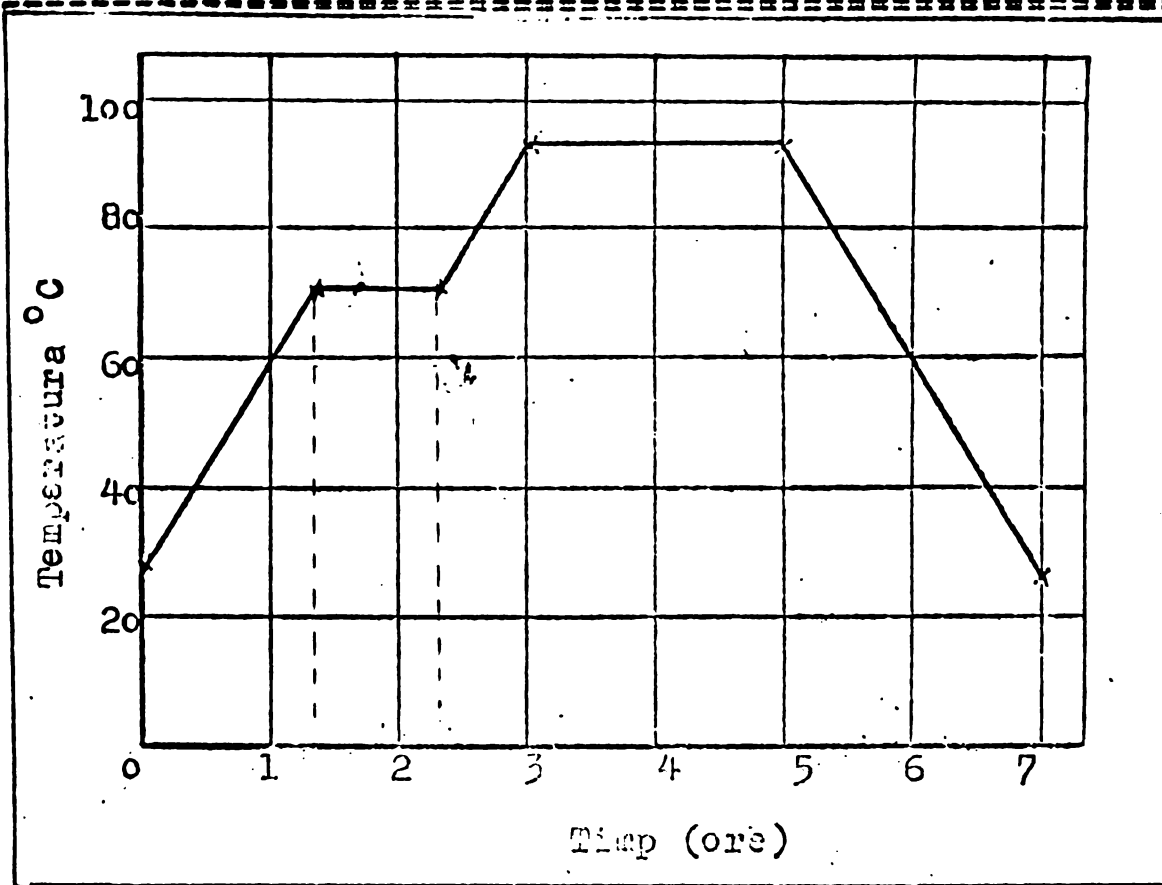


Fig.66. Diagrama: Variația temperaturii în raport cu timpul, la faza finală a polimerizării MMA.

5.4. Fluxul tehnologic și principalii parametri în instalația industrială

Schema tehnologică este dată în fig.67.

Materiile prime, metacrilatul de metil, dibutilftalatul sînt depozitate în rezervoarele 1 și 2, din care prin intermediul pompelor 3 se introduc în vasele de dozare 4 și 5.

Inițiatorul (AIBN) 60 % din cantitatea stabilită pentru una garjă (a se vedea tabela 26), se dizolvă separat într-un vas cu 2 l de MMA.

Din vasul de dozare 4, prin intermediul unui contor volumetric (22), metacrilatul de metil se introduce în reactorul de prepolimerizare (6), unde după introducerea cantității de inițiator, se ridică temperatura treptat (cu o viteză de $10^{\circ}\text{C}/3$ min) pînă la aproximativ 88°C . Se menține la această temperatură, prin admisia apei în manta și serpentină, pînă la realizarea unei mase siropoase (conversie aprox.14 % în polimer), după care se răcește la temperatura mediului ambient. În timpul răcirii (sub 60°C), se introduce în reactor și cantitatea de plastifiant (DBF) din vasul de dozare (5).

În amestecul de reacție răcit, se introduc sub o continuă agitare, diferența de inițiator (40 %) dizolvată în aproximativ 5 l MMA. Agitarea se continuă încă 20 minute, după care prepolimerul este trecut în vasul (9) (vacumizator) trecînd prin filtrul cu pînză (8).

În vasul (9), se aplică un ușor vacuum (pres.250 tori) timp de 30 min., după care prepolimerul este introdus prin intermediul pompei cu pinioane (10), în vasul de amestecare (11), unde se introduce sub o ușoară agitare amestecul de pigment + MMA și colorant, pregătit în vasul (12).

Masa de reacție astfel pregătită se menține sub agitare lentă (pentru a nu se depune pigmentul), trece prin filtrul cu pânză (13) și se introduce în formele de polimerizare, așezate pe suportul (16).

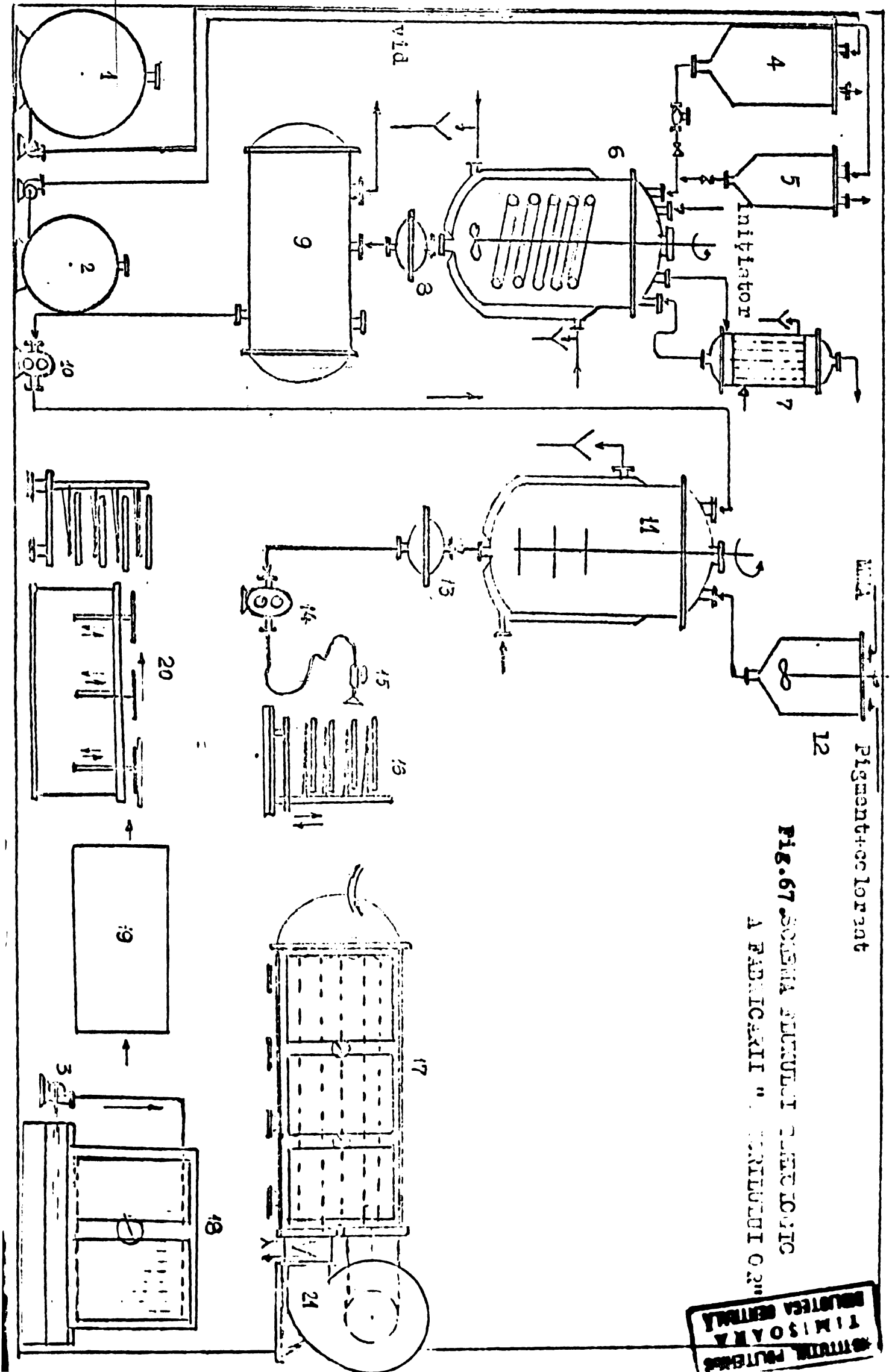
Pompa cu pinioane (14), are rolul de a vehicula prepolimerul prin intermediul unui tub flexibil și a dozatorului volumetric (15) în casete (forme de polimerizare).

Formele de polimerizare umplute sînt luate cu electrostivuatorul și introduse în tunelul de fotopolimerizare poz. (17) unde se mențin pînă la polimerizarea masei, după care se scot și se introduc în etuva de polimerizare finală (18).

În tunelul de polimerizare, agentul de termostatare îl constituie aerul, care se găsește într-un regim de circulație forțată asigurată de ventilatorul poziția (21), iar în etuvă se recirculă apă deionizată. Regimul termic din tunel, este în funcție de grosimea plăcilor de polimer (a se vedea tabela 26), iar cel din etuvă se conduce conform diagramei din fig.66.

După terminarea polimerizării finale și răcirea plăcilor, se separă plăcile de polimer de cele de sticlă silicat, primele se verifică calitativ și li se aplică hîrtie protectoare pe suprafață, apoi sînt expediate pentru desfacere, iar cele de silicat se reintroduc în fluxul tehnologic.

Plăcile de sticlă după o prealabilă verificare a stării lor, sînt introduse în mașina de degresat, spălat și uscat poz. (19). De la uscare sînt depuse pe mesele de confecționare poz. (20), operație care se execută manual și apoi se așează pe suporturi (16), transportîndu-se cu ajutorul electrostivuatorului la umplere.



Raw Pigment+colorant

Fig. 67. SCHEMA SISTEMULUI DE FABRICATION A PASTII DE VARSARE

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMISOARA
INDUSTRIA CENTRALA

Cap.6. CONCLUZII ASUPRA LUCRĂRII

=====

Teza cuprinde contribuții la dovedirea existenței unei organizări supermoleculare în polimerii amorfi, în speță la poli (metacrilatul de metil) realizat prin fotopolimerizare. Se evidențiază macroscopic existența unei organizări superioare (vizualizate) a structurilor supermoleculare sugerînd că acestea pot fi structuri macrosupermoleculare.

Totodată se propune și un model de structură a poli (metacrilatului de metil), realizat prin fotopolimerizare. Se evidențiază macroscopic (vizual) existența unei ordonări în dispunerea structurilor supermoleculare în polimerul amorf.

Aplicarea practică a rezultatelor a fost protejată prin publicarea brevetului nr.53.820 din 1971.

Contribuțiile lucrării de doctorat în domeniul studiat pot fi rezumate astfel:

1. S-au stabilit condițiile care asigură o dinamizare a sistemului, favorizînd organizarea supermoleculară precum și organizarea superioară a structurilor supermoleculare. Organizarea este influențată în mod hotărîtor de acțiunea radiațiilor asupra sistemului de polimerizare, care conține și un inițiator sensibil la radiațiile din domeniul studiat ($\lambda = 310 - 410 \text{ m}\mu$).

2. S-au stabilit condițiile optime pentru fotopolimerizarea în masă a metacrilatului de metil în prezență de α, α' , bis-azoizoburinitrilul.

3. S-a efectuat și un succint studiu cinetic (acesta direct legat de punctul 1), a fotopolimerizării MMA, determinîndu-se:

- constantele vitezei de fotopolimerizare,
- vitezele de fotopolimerizare în prezență de AIBN,

- constantele de descompunere ale AIBN, prin acțiunea radiațiilor (λ cuprins între 310 și 410 $m\mu$),

- influența temperaturii asupra vitezei de reacție (energia de activare).

4. S-a determinat prin metoda viscozometrică distribuția gradului de polimerizare (P_n) la polimerul realizat atât prin fotopolimerizare cât și prin descompunerea termică a AIBN-ului.

5. S-a evidențiat pe cale viscozometrică și prin determinări de termograme, existența de interacțiuni atât la formarea structurilor supermoleculare cât și la cele macrosupermoleculare.

6. S-a evidențiat prin microscopie electronică existența organizărilor supermoleculare în soluții de polimer, obținute atât prin dizolvarea PMMA realizat prin descompunerea termică a AIBN, cât și prin dizolvarea PMMA realizat prin fotopolimerizare, precum și probe realizate prin fotopolimerizare cu grad diferit de conversie în polimer.

7. S-a elaborat o metodă prin care se evidențiază macroscopic (vizual) existența unei macroeterogenități atât în soluție de polimer cât și în polimerul final. Totodată prin această metodă se evidențiază modul de mișcare ordonată a fluxului de polimer în masa de reacție în timpul procesului de polimerizare, mișcare care în faza incipientă constituirii organizărilor macrosupermoleculare se sugerează a fi asemănătoare celei din celulele Bénard.

8. S-au stabilit condițiile necesare realizării și punerii în evidență în polimerul final, a existenței unei organizații, care s-a vizualizat.

9. S-a determinat prin spectroscopie în IR microstructura polimerului realizat prin fotopolimerizare comparativ cu cel realizat prin descompunerea termică a AIBN-ului.

10. S-a pus în evidență prin difracție de raze "X", structura amorfă a poli (metacrilatului de metil) realizat prin fotopolimerizare.

11. S-a sugerat un model de structură a polimerilor amorfii, cu exemplificare a poli(metacrilatului de metil), realizat prin fotopolimerizare în prezență de α, α' -bis-azo-izobutironitril.

12. S-a stabilit procedeul industrial de obținere a plăcilor de PMMA integral sidefate - "STICRIL OR" - procedeu care are la bază efectul ORGANIZĂRII MACROSUPERMOLECULARE (efect.OM

13. Prin realizarea acestui procedeu de fabricare a plăcilor de PMMA, integral sidefate, s-a reușit o perfecționare tehnică atât în tehnologie cât și în realizarea unui produs constant ca și calitate față de brevetele /20,21/. Procedeul se poate realiza foarte bine la mecanizarea operațiilor din fluxul tehnologic și chiar la o automatizare a fazei de polimerizare.

14. În urma studiului întreprins, s-a ajuns la concluzia că prin fotopolimerizare se pot realiza și plăci de homopolimer sau copolimeri, prin procedeul polimerizării în masă, de grosimi foarte mari (peste 30 mm) utilizând radiațiile din anumit domeniu al lungimilor de undă pentru realizarea radicalilor primari.

Acest lucru este foarte important în tehnică, putându-se face polimerizări la temperaturi sub + 15°C, temperaturi la care se pot evita supraîncălzirile locale.

LISTA FIGURILOR
=====

Page

1. Valori procentuale comparative, privind producția de PMMA, prin diverse procedee	11
2. Modelul cutat - franjuri micelare, a structurii polimerilor amorfi	18
3. Microfotografiile electronomicroscopice a polimerilor amorfi	20
4. Modelul fibrilelor cutate	21
5. Schema dispunerii fibrilelor în polimerii amorfi. . .	23
6. Variația fluxului luminos în funcție de tensiune, la becul cu filament incandescent și cel cu descărcare în vaporii de Hg	40
7. Cromatograma MMA, supus purificării	48
8. Cromatograma MMA, purificat	48
9. Curba de absorbție a radiațiilor ale AIBN, în mediu de MMA	51
10. Curba de absorbție a radiațiilor ale MMA	52
11. Curba de transmisie a fluxului luminos prin sticla silicat	54
12. Curba de emisie a fluxului luminos a tubului fluorescent tip LFA 40/H ₁	57
13. Instalația de laborator pentru polimerizare fotochimică	50
14. Diagrama conversiei - timp, a fotopolimerizării MMA, la 25°C	63
15. Diagrama conversie - timp, a fotopolimerizării MMA, la 30°C	64
16. Diagrama conversie timp, a fotopolimerizării MMA, la 35°C	65
17. Diagrama conversie - timp, a fotopolimerizării MMA, la 40°C	66
18. Diagrama conversie - timp, a fotopolimerizării MMA, la 45°C	67
19. Diagrama conversie - timp, la fotopolimerizarea MMA la 45°C, mergându-se la conversii mai ridicate . .	70

20. Diagrama $\log.(V_p)$, în raport cu $\log./AIBN/$	72
21. Diagrama vitezei de fotopolimerizare a MMA, în raport cu concentrația $/AIBN/$	72
22. Diagramele $\ln(\frac{d/M/}{dt}) - \ln /M/$, funcție de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA, la $25^\circ C$ și $/AIBN/$ variabil	75
23. Diagramele $\ln(\frac{d/M/}{dt}) - \ln /M/$, funcție de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA, la $30^\circ C$ și $/AIBN/$ variabil	76
24. Diagramele $\ln(\frac{d/M/}{dt}) - \ln /M/$, funcție de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA, la $35^\circ C$ și $/AIBN/$ variabil	76
25. Diagramele $\ln(\frac{d/M/}{dt}) - \ln /M/$, funcție de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA, la $40^\circ C$ și $/AIBN/$ variabil	77
26. Diagramele $\ln(\frac{d/M/}{dt}) - \ln /M/$, funcție de timpul de reacție a fotopolimerizării MMA, la $45^\circ C$ și $/AIBN/$ variabil	77
27. Efectul temperaturii asupra vitezei de reacție în fotopolimerizarea MMA, în prezență <i>de</i> AIBN	82
28. Diagrama fotopolimerizării în masă a MMA, la conc. diferite ale monomerului și $/AIBN/$ variabil	73
29. Curba integrală de distribuție, funcție de viscozitatea inerentă pentru MMA, proba A	92
30. Curba de distribuție în funcție de viscozitatea intrinsecă la PMMA, proba A	92
31. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A	92
32. Curba integrală de distribuție, funcție de viscozitatea inerentă pentru PMMA, proba A_1	93
33. Curba distribuție - funcție de viscozitatea intrinsecă, a PMMA, proba A_1	94
34. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, la PMMA proba A_1	94
35. Curba integrală de distribuție, funcție de viscozitatea inerentă, pentru PMMA, proba A_2	96
36. Curba distribuției în funcție de viscozitatea intrinsecă a PMMA, proba A_2	96
37. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A_2	96
38. Curba integrală a distribuției, funcție de viscozitatea inerentă, pentru PMMA, proba A_3	98

39. Curba integrală și diferențială de distribuție, funcție de viscozitatea intrinsecă la PMMA, proba A ₃	98
40. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A ₃	98
41. Curba integrală a distribuției, funcție de viscozitatea inerentă, PMMA, proba A ₄	100
42. Curba integrală și diferențială de distribuție, funcție de viscozitatea intrinsecă, PMMA, proba A ₄	100
43. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A ₄	100
44. Curba integrală a distribuției, funcție de viscozitatea inerentă pentru PMMA, proba A ₅	102
45. Curba integrală și diferențială a distribuției intrinsecă, PMMA, proba A ₅	102
46. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A ₅	102
47. Curba integrală a distribuției, funcție de viscozitatea inerentă, PMMA, proba A ₆	104
48. Curba integrală și diferențială de distribuție, funcție de viscozitatea intrinsecă	104
49. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A ₆	104
50. Curba integrală de distribuție, funcție de viscozitatea inerentă, PMMA, proba A ₇	106
51. Curba integrală și diferențială de distribuție, exprimată ca viscozitate intrinsecă, PMMA, proba A ₇	106
52. Curba integrală și diferențială a distribuției \bar{M} , la PMMA, proba A ₇	106
53. Structura pojghiței de PMMA, obținută din probele soluției de polimer A _{m.n} , A _{m.i.p.1} și A _{m.i.p.2}	115
54. Structura pojghiței de PMMA, soluție 0,3 %, proba A _{m.i}	116
54/c. Structura pojghiței de PMMA, soluție 0,60 %, proba A _{m.i}	116
55. Diagrama conversie - timp a fotopolimerizării MMA, conc. variabilă AIBN, probele au fost inhibitate după 80 minute	74
56. Curbele comparative de distribuție a P _n , la PMMA, realizate prin fotopolimerizare	109
57. Coloană de fracționare prin eluție tip Francisc, Cooke și Elliot	87

58. Termogramele comparative ale PMMA, realizat prin polimerizare normală și foto	124
59. Difractograme de raze "X", a PMMA	144
60. Spectrul IR al PMMA, realizat normal și foto, în prezență de AIBN	144
61. Diagramele corelării celor 3 elemente a radiațiilor (emisie, transmisie și absorbție)	57
62. Faza incipientă a evidențierii macrosupereterogenității sistemului (MMA + AIBN + radiații)	134
63. Forma geometrică a conturilor zonale deja maturizate (macrostructuri supermoleculare)	134
64. Orientarea mișcării în plan vertical în interiorul structurilor macrosupermoleculare. Secțiune în plan vertical printr-o probă PMMA	134
65. Tabloul macroscopic al organizărilor macrosupermoleculare	134
66. Diagrama, variației temp. în raport cu timpul, la faza finală polimerizării MMA	156
67. Schema fluxului tehnologic a fabricării "sticrilului-OR"	159
68. Fotografia unei plăci de PMMA, realizată prin fotopolimerizare (suprafața ecranată și ne ecranată)	129
69. Fotografia unei plăci de PMMA, pe suprafața căreia s-au realizat desene în masa de polimer	130
70. Tabloul macroscopic al efectului OMSM	140
71. Secțiune prin celula ideală a lui Bénard	24
72. Curbele comparative de distribuție a P_n , la PMMA, realizat prin polimerizare normală și fotopolimerizare. <i>distribuție a P_n în cazul realizării de</i>	107
73. Curbele comparative de organizări de structuri macrosupermoleculare la PMMA, realizat <i>prin</i> fotopolimerizare.	108

LISTA TABELELOR
=====

	<u>Pag.</u>
1. Productie de PMMA în principalele țări producătoare	10
2. Caracteristicile radiațiilor becului combinat cu filament de Wolfram, comparativ cu radiațiile solare . . .	38
3. Puterea și dimensiunile tuburilor fluorescente	39
4. Datele electrice și fotometrice a becurilor cu descărcare în vapori de Hg	41
5. Date electrice și fotometrice ale tipurilor de lămpi cu Xenon	42
6. Valorile constantelor ale vitezelor de fotopolimerizare a MMA, la 25°C și conc.variabile de AIBN	63
7. Valorile constantei și ale vitezelor de fotopolimerizarea MMA, la 30°C și conc.variabile de AIBN	64
8. Valorile constantelor ale vitezelor de fotopolimerizare a MMA, la 35°C și conc.variabile de AIBN	65
9. Valorile constantelor și ale vitezelor de fotopolimerizare a MMA, la 40°C și conc.variabile de AIBN	66
10. Valorile constantelor și ale vitezelor de fotopolimerizare a MMA, la 40°C și conc.variabile de AIBN	67
11. Vitezele fotopolimerizării MMA, la temperaturi diferite și concentrații variabile de AIBN	68
12. Valorile constantelor de viteză a descompunerii AIBN	78
13. Valorile vitezelor de descompunere a AIBN la diferite temperaturi și /AIBN/ variabil	79
14. Energiile de activare pentru reacția de fotopolimerizare a MMA în prezență de AIBN	83
15. Valorile experimentale (cap.7.1) ale fotopolimerizării și polimerizării MMA, în prezență de AIBN	69
16. Presiunile de vapori ale MMA, funcție de temperatură	46
17. Valorile amestecului eluent-solvent %, la fracționarea PMMA	88
18. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A	91
19. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₁	93
20. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₂	95

	<u>Pa</u>
21. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₃	9
22. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₄	9
23. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₅	10
24. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₆	10
25. Valorile distribuției masei moleculare la PMMA, proba A ₇	10
26. Valorile regimului termic la polimerizarea finală a PMMA	15
27. Variația viscozității soluției concentrate de PMMA, în MMA, după anumiți timpi de iradiere	12
28. Valorile amestecului azeotrop ale MMA, cu apă și metanol	4
29. Mărimea structurilor macrosupermoleculare, formate în PMMA, realizat prin fotopolimerizare	13
30. Repartiția spectrală a energiei	3
31. Condițiile optime necesare evidențierii existenței unei organizări superioară în masa de PMMA, date experimentale	13
32. Cantitățile de pigment și DBF, funcție de grosimea plăcilor de PMMA	15
33. Valorile grosimii elementelor de calibrare a formelor de polimerizare -	15
34. Solubilitatea MMA, în apă, valori experimentale	40

B I B L I O G R A F I E

=====

- /1/ Iu.S.Sereda, B.P.Starklan și S.A.Arjakov; *Visokomol.Soed.*, 17, 6 (1975) p.1282
- /2/ J.Hutchinson and A.Ledwith, *Polimer* 14 (1973) p.405
- /3/ D.N.Borg, V.D.Romanov și S.A.Arjakov; *Visokomol.Soed.* 12, 5 (1974) p.323
- /4/ I.J.Klement, P.H.Geil, *Makomol.Sci. B.*5 (1971) p.505
- /5/ G.S.Yech, *Makromol.Sci. B.*6 (1972) p.451
- /6/ I.M.Belgovski, G.N.Kornienka și N.S.Enic^ol^ogian; *Visokomol. Soed.*, 13, 8 (1971) p.564
- /7/ S.A.Arjakov, N.F.Bakeev și V.A.Kabanov, *Visokomol. Soed*, A.15, 5 (1973) p.1154 - 1167
- /8/ N.F.Bek^oev, *JVHO D.I.Mendeleev*, 9 (1964) p.630
- /9/ *Kunststoff Technik*, 9 2 (1970) p.52 - 53
- /10/ *L'Industrie Chimique*, 55, 616 (1968), p.462-464
- /11/ *Chemical Economy and Engineering Review*, 1, (1970) p.42
- /12/ *** *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals*, 8 2, mai (1969) p.199
- /13/ *Rev.Economic News* din 3 dec. (1973) p.125
- /14/ H.Bénard, *Rev.g^en.Sci.poures appl.*11 (1900) p.1269
- /15/ *Oil, Paint and Drug Reporter*, 195, 18 5 mai (1969) p.9
- /16/ *Modern Plastics*, 45, 15 nov. (1968) p.125
- /17/ *Chemical Week*, 106, 8 (1971) p.47
- /18/ *Polymer Report*, 136 (1969) p.9
- /19/ *Plastiques Modernes et Elastomères*, 20, 2 (1968) p.72
- /20/ *** *Patent USA*, 2, 168, 331
- /21/ *** *Patent USA*. 2, 265, 226
- /22/ *** *I.C.C.Chimice-Centrul de Documentare al M.I.Ch.- POLIMETACRILAT DE METIL - martie* (1972) p.42-46
- /23/ *** *Plastics Ind.News Japan*, Sept.(1969) p.113-114

- /24/ G.Beyer, J.Phys.Chem., 58 (1954) p.1050
- /25/ H.Boedtker, P.Doty, J.Phys, Chem. 58 (1954) p.928
- /26/ A.L.Volfinski, N.B.Zmienko, N.F.Bakeev, Visocomolek, Soed, A.13, 1 (1971) p.44-48
- /27/ V.A.Kargin, N.F.Bakeev, Koll.jurnal, 19 (1957) p.133
- /28/ L.P.Romankova, A.I.Slydker, Visokom.Soed. 4 (1962) p.282
- /29/ J.D.Ferry, Adv.in Protein Chemistry, 4 (1948) p.1
- /30/ Naokazu Sakota, Takahashi, K. si Koji Nishihara, Die Makrom.Chem. 161 (1972) p.173-184
- /31/ Koji Nishihara si Naokazu Sakota; Die Makrom.Chem.165 (1973), p.105 - 119
- /32/ L.Arnett, J.Amer.Chem.Soc.74 (1952) p.3927
- /33/ G.Oster si Nan-Loh Yang, Chem.Rev.68, 2 (1968) p.127
- /34/ I.A.Tutonskii, S.V.Norikov si B.A.Dogadkin Usp.Kim., 35 (1966) p.191
- /35/ Lord Rayleigh "Theory Of.Formation Of Convection Cells", Phil.Mag. 8th series, 32 (1916) p.529
- /36/ I.S.Lipatov si N.F.Progleakova, Uspehi Himii, 4 (1961)p.156
- /37/ S.R.Rafikov, S.A.Panova si I.I.Tverbohlerova, Visokomol. Soed. Uzg-va AH.CCCP. (1963) p.325
- /38/ S.A.Arjakov, N.F.Bakeev si V.A.Kabanov, Visokom. Soed, 10, 5 (1973) p.1159
- /39/ P.I.Zubov, Z.N.Jurkina si V.A.Kargin, Koll, jurn. 9 (1947) p.109 si p.367
- /40/ S.I.Meerson, S.M.Lipatov, Koll, jurn.17 (1955) p.230
- /41/ S.M.Lipatov, P.M.Lapin, Koll.jurn.3 (1937) p.723
- /42/ V.A.Kargin, N.P.Bakeev, H.Verghin, "Dokl.AN.SSSR", 122 (1958) p.97
- /43/ *** Proces tehnologic de fabricare a metacrilatului de metil, elaborat I.C.P.A.O. 1973
- /44/ K.Z.Ghimargalieva, Visokomol.Soed.8,10 (1966) p.1742
- /45/ A.L.Volfinski, T.M.Orlova, N.F.Bakeev, V.A.Kargin, Viso molec. Soed. B, 12 (1970) p.202

- /46/ V.A.Kargin, A.I.Kitaigorodski și G.L.Slonimskii, Kolloid J. 19 (1957) p.131
- /47/ V.A.Kargin, J.Polymer Sci. 30 (1958) p.247
- /48/ H.Nagay, I.Appl.Polymer Sci. 7 (1963) p.1967
- /49/ S.Havriliak și N.Roman, Polymer Lond, 7 (1966) p.387
- /50/ E.B.Bohian, I.K.Obsinnikov, G.S.Markova, V.A.Kargin, Viskomol.Soed, A. 13 (1971) p.1805
- /51/ W.L.Gözlz, H.Zachmann, Kolloid Z.und Z.für Polymere, 247 (1971) p.814
- /52/ P.V.Kozlov, V.A.Kabanov, A.A.Fralova, Viskomol.Soed. 2 (1959) p.324
- /54/ A.D.Slugin, Sb.Makromolecule și viscomolec. Soed. 1 (1972) p.2
- /55/ V.A.Kargin, T.A.Korețkaia, Viskomol.Soed. 1 (1959) p.172
- /56/ C.M.Burnett, G.L.Dunearn, Makromol.Chem. 15 (1962) p.154
- /57/ H.A.Willis, V.J.Zichy și P.I.Hendra, Polymer., vol.10, 2 (1969) p.737
- /58/ A.L.Volinski, N.B.Zmeifneko, I.F.Bakeev, Viskomol.Soed. A. 13 (1971) p.44
- /59/ V.A.Kargin, A.A.Efendiev, Z.Ia.Berestneva, Dokl.An. SSSR 155 (1964) p.1401; 157 (1964) p.125
- /60/ L.B.Peeva și M.A.Patov, Viskomol.Soed.B. 12 (1970) p.888
- /61/ S.H.Bell, PH.D., F.R.I.C., A.R.C.S.C., Jurnal of.Theoil, COLOUR CH.ASSO. 386 (1952) p.380
- /62/ W.Stockmayer, J.Chem.Phys.vol. 12 (1944) p.125
- /63/ G.OSTER and N.L.YANG, Chemical Rev. 68, 2 (1969) p.125
- /64/ D.Delzenne, Industrie Chimique Belge, 24 (1959) p.739-764
- /65/ G.Oster, G.K.Oster, and H.Morosonm J.Polymer Sci, 34, 67 (1969)
- /66/ Ferguson, FLOTATION IN PAINTS - A.SUGGESTED MECHANISM; BRITISH TITAN PROD.CO-LTD 10 (1975) p.4
- /67/ *** Brevet Franța, nr.1.543.208, (1967)
- /68/ P.Weiss, Pure and Appl.Chem. 15 (1967) p.587

- /69/ J.Hutchison and A.Ledwith, *Advances in Polymer Sci* 14
(1974) p.50-52
- /70/ E.J.Bowen, *Quart Rev.(London)* 4 nr.3 (1947) p.236
- /71/ C.Wolling, *Free radicals in solution*, New York 1957, p.239
- /72/ D.Berthelot, and H.Gaudechon.*Compt.Rend.*150 (1900) p.1169
- /73/ Ellis; "The Chemistry Of.Sinthetic Resins" vol.II (1935)
p.1072
- /74/ H.W.Melville *Proc.Roy.Soc.A* 167 (1938) p.99
- /75/ G.Oster and N.L.Yang, *Chem.Rev.*68, 2 (1968) p.125-151
- /76/ S.S.Medvedev, *J.Chim.Phys.* 52 (1955) p.677
- /77/ W.E.Mochel, J.L.Crandell, J.N.Peterson, *J.Am.Chem.Soc.*77
(1955) p.494
- /78/ *** Brevet Franca 926.637
- /79/ W.Cooper, G.Vaughan, S.Miller and M.Fichlen, *J.Polym.Sci.*
A - 1 (1959) p.651
- /80/ *** S.Afr.Patent 6904, 724
- /81/ S.Okamura and T.Motoyama; *Kobunshi Kagaku*, 15 (1958) p.84
- /82/ J.F.Rabek; *Photochem. Photobiol.* 7 (1968) p.5
- /83/ *** Br.Pat.1198259 (1976)
- /84/ *** U.S.A. Pat.2760863 (1956)
- /85/ F.Stain, H.Rudolff, B.J.Dewitt, H.C.Stevens, and J.H.
Langston, *J.Am.Chem.Soc.*72 (1950) 1254
- /86/ G.Oster, G.K.Oster, and H.Morosan, *J.Polym. Sci* 34 (1959)
p.671
- /87/ G.K.Oster, and G.Oster, *Am.Chem.Soc., Div.Polymer Chem.*
Preprints 1 (2) (1960) p.287
- /88/ A.B.Riakov, L.A.Cmirnova, G.D.Panova, U.M.Soldomov, A.A.
Rudin, *Visokomol.Soed: (A)* 16 (1974) p.29
- /89/ K.Yokota, H.Tomioka and K.Adachi, *Polymer* 14 (1973) p.561
- /90/ K.Yokota, H.Tomioka, T.Ono and F.Kuno, *J.Polym.Sci, A-1*,
10 (1972)p.1335-1343
- /91/ G.Oster, *Nature*, 173 (1954) p.300
- /92/ G.K.Oster and G.Oster, *J.Am.Chem.Soc.*81 (1959) p.554

- /93/ T.J.Mao, R.J.Eldred, Am.Chem.Soc.Polym.Preprints, 6, 1
(1965) p.267
- /94/ Dainton, F.S., James.D.G., Trans Faraday Soc.54, 5 (1958)
p.649
- /95/ C.Simionescu, D.Feldman, J.Appl.Polymer Sci. 8 (1964)
p.447 - 454
- /96/ P.E.Allen și B.A.Casey, Eu.Polym.J.2, 1 (1966) p.9-14
- /97/ *** Brevet C.S.R.; 1,162, 432 (1967)
- /98/ S.R.Raficov și G.P.Gladigev, Bisok.Soed.(1962) p.1345-1350
- /99/ P.Ausloos, and G.W.R.Steacie; Bull.Soc.Chim.Belges, 63
(1954) p.87
- /100/ D.P.Dingledy, and J.G.Calvert; J.Am.Chem.Soc.85 (1963)p.856
- /101/ G.Oster și N.L.Yang; Chemical Reviews, 68, 2 (1968) p.138
- /102/ M.Yoshida and M.Taniyama, Kobunshi Kagaku 19 (1962) p.627
- /103/ T.G.Fox.W.E.Cord, B.S.Gorrett, J.Am.Chem.Soc.80 (1958)p.1768
- /104/ Yoshiva Sakai, J.Polym.Sci. A-1, 7, 11 (1969) p.3177-3190
- /105/ *** Brevet URSS, 209742 (1968)
- /106/ *** Brevet Japonéz, 3,515,656 (1970)
- /107/ H.Taylor, A.Vernon. J.Am.Chem.Soc. 52 (1930) p.4708
- /108/ H.W.Melville, Proc.Ray.Soc. A. 167 (1938) p.99
- /109/ J.Hutchison and A.Ledwith, Polymer, 14, 9 (1973)
- /110/ W.Cooper, G.Vanghan, S.Miller and M.Fiechlen, J.Polym.
Sci. 34 (1959) p.651
- /111/ K.Nishihara and N.Sakota, Die Makrom.Chem.165 (1973)p.105-119
- /112/ H.S.Bagdasarian, Jurnal fiz.himii 18 (1944) p.294
- /113/ G.Oster, and N.Wathespaon, J.Am.Chem.Soc.79 (1957) p.4836
- /114/ J.G.Calvert and J.N.Pitts, Jr.Photochemistry, John Wiley
& Sons, Inc.New York, 1966
- /115/ C.G.Hatchard and C.A.Parker, Proc.Roy.Soc. /London/
A.235 (1956) p.518

- /116/ S.Bagdasarian, "Teoria polimerizării radicalice" Moscova (1959) p.163
- /117/ R.D.Burkhart, and J.A.Fancher; J.Polymer Sci. A-2 (1964) p.3103
- /118/ I.A.Tutonskii, S.V.Norikov, and B.A.Dogadkin; Usp.Khim. 35 (1966) p.191
- /119/ A.M.North, and G.A.Reed; J.Polymer Sci, A-1 (1963) p.1311
- /120/ G.K.Oster, G.Oster and G.Prati, J.Am.Chem.Soc. 79 (1957)p.59
- /121/ Y.Nishijima, and G.Oster; J.Polymer Sci 19 (1956) p.337
- /122/ C.H.Bamford, A.D.Jenkins, and R.Johnston, Trans.Faraday Soc. 55 (1959) p.1451
- /123/ R.M.Noyes, Progr.Reaction Kinetics 1 (1961) p.129
- /124/ G.Henrier-Olivé, Fortschr.Hochpolymer-Forsch, 2 (1961)p.469
- /125/ S.N.Jurkov, V.A.Marihin, L.P.Romankova și A.I.Slutker; Visokomol.Soed. 4 (1962) p.282
- /126/ V.A.Kargin, V.G.Juravleva, Z.Ia.Berestneva, Dokl. AN. S.S.S.R. 144 (1962) p.1089
- /127/V.A.Kargin, S.H.Fakirov, N.F.Bakeev; Dokl.AN.BSSR 159 , (1964) p.885
- /128/ V.A.Kargin,A.A.Efendiev, Z.Ia.Berestneva, Dokl. AN. S.S.S.R. 155 (1964) p.1401
- /129/ V.A.Kargin, G.L.Slonimski "Fizico-Chimia polimerilor", Seria Chimie (1967) p.28
- /130/ P.I.Zubov, M.R.Kiselev și L.A.Suhareva, Dokl.Akod. SSSR 176, 2 (1967) p.926
- /131/ S.Ia.Frenkel, V.G.Baranov, T.I.Volkov și L.G.Saltâkov, Viscomol. Soed. 10 (1968) p.599
- /132/ P.I.Zubov, V.A.Voronkov și L.A.Suhareva, Visocomol.Soed., 10, 2 (1968) p.92
- /133/A.V.Tobolsky, J.Amer.Chem.Soc. 80 (1958) p.5927
- /134/ I.Nanu și C.Andrei, Rev.Roumaine Chim. 16 (1971) p.75
- /135/ I.Muregan, "Chimia Macromoleculelor", Ed.didactică și pedagogică, București 1976, p.55

- /136/ G.G.Overberger, M.T.O'Shaughnessy și A.Shalit, J.Am. Chem.Soc. 71 (1949) p.266
- /137/ M.Mackay și Melville, Frans.Faraday Soc.45 (1949) p.323
- /138/ K.Kamide, K-Yamaguchi, Y.Miyazaki, Die Makrom.Chem. 173, (1973) p.157-174
- /139/ W.E.Bell, F.E.Blacet, J.Am.Chem.Soc.63 (1941) p.816
- /140/ J.G.Roof, F.E.Blacet, J.Am.Chem.Soc. 63 (1941) p.1126
- /141/ H.Kreff, F.Rössler und A.Rütenauer, Z.Techn.Physik, 18 (1937) p.20
- /142/ K.Larchie, Rev.Techn.Wiss. Abh.Osram Ges. 5 (1943) 26 und 6 (1953) p.43
- /143/ Ullmanns Ensyklopödie der Technischen Chemie Ed.3.a. vol. II, 11 (1960) p.742
- /144/ W.R.BLEVIN Measurement Of.electrical chareacteristics Od fluorescent lamps.Trans.Illum.Eng.Soc. 22, 164 (1957)
- /145/ J.F.WAYMOUTH, F.BITTER, E.F.LOWRY. Factors to le considerent in the design of high output fluorescent lamps Illum. Eng. 52, 257 (1957)
- /146/ W.ELENBAAS. T.HENENKAMP.A. new fluorescent lamps in as-tarles circuit. Phill.Techn.Rev. 17 288 (1955/56)
- /147/ Prospect Röhm Haas GmbH; Cerere de brevet 1047793 (1957)
- /148/ *** Methylmethaxrylat - Prospect al firmei MONTECATINI VEES, Nr.522.G
- /149/ Tessmark - Hauben - Weyl - XIV/1, (1961) p.1035
- /150/ M.M.Zafar, Ruquia Mahmood, Lal Khan, and H.A.Jilani; Die Makrom.Chem.166 (1973) p.219-226
- /151/ M.S.Matheson, E.E.Auer, E.B.Bevilacqua, and J.E.Hart; J.Am.Chem.Soc. 71 (1949) p.2610
- /152/ H.Miyama; Bull.Chem.Soc.Japan 29 (1956) p.715
- /153/ V.Sipos și I.Pintea, Rev.Mase Plastice 8, 20 (1971) p.85
- /154/ R.Reichherzer, in Kunststoffe-Plastics 9 (1969) p.345
- /155/ *** Catalog "Electrofar" Buc. 1968
- /156/ H.Miyama, Bull.Chem.Soc.japon 74 (1952) p.2027
- /157/ G.M.Burnett, and W.W.Wright, Proc.Roy.Soc.(London) A.221 (1954) p.22

- /158/ M.S.Matheson, E.E.Auer, E.B.Bevilacqua and E.J.Hart,
J.AM.Chem.Soc. 73 (1951) p.1700
- /159/ J.C.Bevington, Trans.Faraday Soc. 51 (1955) p.1392
- /160/ M.G.Alder, and J.E.Leffler; J.Am.Chem.Soc. 76 (1954)p.142
- /161/ D.M.Cohen, J.E.Leffler, and M.L.Barbato, J.Am.Chem.Soc.
86 (1954) p.4169
- /162/ C.H.Bamford, A.D.Jenkins, Trans.Faraday Soc.56 (1960)p.90
- /163/ K.Nozaki, P.Barlett; Amer.Chem.Soc.68 (1946) p.1686
- /164/ J.C.Bevington, J.H.Bradburry, G.M.Burnet, J.Polymer,Sci
12 (1954) p.469
- /165/ J.C.Bevigton; Trans.Faraday Soc. 51 (1955) p.1392
- /166/ K.H.Bagdasaryan, Zhur.Fiz.Khim.21 (1947) p.25
- /167/ Allen, P.W.Technique Of.polymer characterisation; Londra
1959
- /168/ Homma, T.Kawahara și Fujito, A; I.Appl.Polymer Sci. 8, 6
(1954) p.2853
- /169/ Mikib, K.Saha și Santi R.Polit; Die Makromolekulare
Chemie 127 (1969) p.224-239
- /170/ S.R.Rafikov și G.P.Gladisev; Visokomol Soed. 9 (1962)
p.1345 - 1350
- /171/ Francis P.S., Cooke, R.C.I. și Elliot, I.A.Polymer Sci
31 (1958) p.459
- /172/ El.Ceaugescu, P.Lebădă și M.Minți; Mase Plastice 9 (1972)
p.463
- /173/ STUART, H.A.: Physik der Hochpolymeren, Bd.II.ed.1953
- /174/ J.V.Dawkins: European Polymer Journal; 6 (1970) p.831-840
- /175/ P-Flory, J.Phys.Chem.46 (1942) p.132
- /176/ P.L.Zuhov, Z.N.Jurkina și V.A.Kargin, Koll.Jurn. 16
(1951) p.108
- /177/ I.Bello, H.Reisse, I.Vinograd, J.Phys.Chem. 60 (1956)p.12
- /178/ C.David, D.Fuld, and G.Geuskens; Die Makrom.Chemie 139
(1970) p.269 - 276
- /179/ I.Ferguson THE JOURNAL OF THE OIL și COL.CHIM.ASSOCI. 8
(1959) p.529 - 542

- [180] Thompson, D.A. W_a) Growth and Form. Cambridge University
Presse. 1942
- /181/ M.V.Mihailov, Visokomol. Soed. 13 (1971) p.395-409
- /182/ G.Oster. and Nan-Loh, Ch.Reviews, 2 (1968) p.141
- /183/ M.P.Tikhomolova, M.M.Koton, and A.N.Baburina, Zh.Prikl.
Khim. 32 (1959) p.1874
- /184/ I.Ferguson, FLOTATION IN PAINTS-A SUGESTED MECHANISM,
BRITISH T.Prod.Co-LTD. 10 (1975) p.2-12
- /186/ V.A.Kargin, G.L.Slonimskii, Kratkie Ocerki po fizico-
himii polimerev; izdvo "HIMIA" (1967) p.28
- /188/ S.P.Papkov, Visokomol. Soed. 12 (1968) p.2691
- /189/ *** Brevet R.S.R. Nr. 53 320, V.Sipos și Alex.Stan
- /190/ S.A.Arjakov, N.F.Bakeev și V.A.Kabanov, Visokomol. Soed;
A. 15, 5 (1973) p.1159
- /191/ H.Babu, K.Chitaku și K.Nitta, Nature, 177 (1956) p.672.
- /158/ S. A. Arjakov, V. A. Kabanov, ~~A. A. Fralov~~, Visokomol. Soed., B 13
(1971) p. 318.