

Universitatea POLITEHNICA din Timișoara
Facultatea de Chimie industrială și Ingineria Mediului

RAPORT FINAL LA Grantul A 293:

POLIMERIZARE CONTINUA IN FRONT

Director proiect,

Prof. Dr. Ing. Lucian Mircea Rusnac

2002 - 2004

Cuprins.

1. Considerații generale privind polimerizarea în front	3
2. Studiul experimental al polimerizării în front	6
2.1. Polimerizarea în front a unor diacrilati alifatici	6
2.2. Copolimeri acrilici și metacrilici reticulați obținuți prin polimerizare în front	11
2.3. studiu asupra polimerizării în front a dimetacrilatului de dietilenglicol	16
2.4. Studiu comparativ pentru polimerizarea în front a dimetacrilatilor de dietilenglicol și trietilenglicol	20
2.5. Studiul polimerizării și copolimerizării dimetacrilatilor alifatic-aromatici	23
2.6. Polimerizarea radicalică în front a unor dimetacrilati ai α, ω - dihidroxipoliesterilor alifatici	34
2.7. Analiza termica și dinamic mecanica a unor polimeri și copolimeri obtinuti prin polimerizarea în front a unor diacrilati alifatici	41
2.8. Concluzii	45
3. Modelarea matematică a polimerizării în front	47
3.1. Deducerea modelului	47
3.2. Integrarea modelului	50
3.3. Rezultate și discuții	51
4. Efecte postamestecare în aparate echipate cu promotori statici de amestecare	54
4.1. Rezultate experimentale	57
5. Reactorul de polimerizare continuă în front	59
6. Bibliografie	60

1. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND POLIMERIZAREA ÎN FRONT

Polimerizarea în front este o modalitate de transformare a monomerului în polimer, printr-o zonă de reacție localizată, care se propagă în direcția monomerului nereacționat (fig. 1).

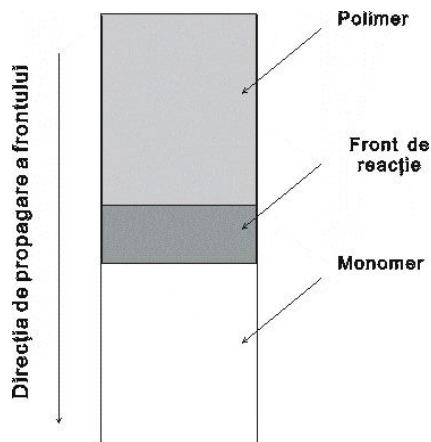


Fig.1. Schemă de principiu a polimerizării în front

Terminologia de polimerizare în front (frontal polymerization) a fost preluată de la cercetătorii din fosta URSS, care au realizat primele cercetări în acest domeniu. Au fost utilizate și alte terminologii, de exemplu front progresiv de polimerizare (travelling fronts of polymerization) sau front de propagare a polimerizării (propagating fronts of polymerization), dar din respect pentru prioritate a fost adoptată terminologia de polimerizare în front [1].

Fronturile termice de reacție în medii condensate sunt fenomene foarte interesante și importante din mai multe rațiuni. Fronturile termice au fost descoperite și utilizate în 1967 de Merzhanov și Borovinskaya [2], denumite sinteze la temperaturi înalte cu autoîntreținere (self-propagating high temperature synthesis, SHS) pentru obținerea unor compoziții ceramice sau intermetalice [3-8].

Primii care au studiat polimerizarea în front, la începutul deceniului opt al secolului XX, au fost Chechilo și colab. [9] în fosta URSS. Ei au studiat polimerizarea metacrilatului de metil utilizând POB drept inițiator, în reactoare metalice sub presiune, astfel că nu au fost capabili să urmărească frontul în mod direct. Ulterior [10], ei au observat că se desprind picături de polimer din front, care suferă astfel o destrămare convectivă. Aceasta se datorează instabilității Taylor și/sau instabilității dublu-difuzive deoarece produsul este un polimer topit.

Un mare număr de reacții de polimerizare radicalică sunt puternic exoterme și sunt capabile să suporte regimul polimerizării în front. Se consideră mecanismul de autocataliză ca fiind o condiție necesară pentru existența modului de propagare în front [1].

O polimerizare radicalică, cu inițiator cu descompunere termică, poate fi prezentată printr-un mecanism în trei etape: inițiere, propagare și întrerupere. Cantitatea majoritară de căldură este eliberată în etapa de propagare. Totuși, pentru a asigura un regim în front, reacția de propagare nu trebuie să aibă o energie de activare prea mare, ceea ce implică o diferență de temperatură mai redusă între zona de reacție și cea rece. Astfel, cantitatea de căldură transferată de la zona caldă spre cea rece nu este prea mare și deci căldura nu va fi un activator direct așa cum aceasta este în reacțiile SHS.

În polimerizarea în front controlul principal al vitezei de polimerizare se realizează în etapa de descompunere a inițiatorului, altfel spus concentrația radicalului de inițiator este cea care realizează controlul vitezei de polimerizare, însă efectul de gel și polimerizarea termică (prezente în proces) au, la rândul lor, un aport semnificativ. Adoptarea stării staționare în modelul polimerizării dă o relație aproximativă între energia de activare efectivă a întregului proces de polimerizare (E_{ef}) și energia de activare a reacției de descompunere a inițiatorului (E_i):

$$E_{ef} = E_p + \frac{E_i - E_t}{2} \quad (1)$$

unde E_p este energia de activare în etapa de propagare și E_t cea pentru etapa de întrerupere [1].

Termenul al doilea din ecuația (1) depinde în mare măsură de inițiator, deoarece el este cu valoarea cea mai mare. De aceea, inițiatorul joacă un rol important în existența sau inexistența unui front și va determina de asemenea viteza de deplasare (propagare) a frontului.

Se impun anumite cerințe (condiții) pentru proprietățile fizice ale mediului de polimerizare. În lucrările de început ale polimerizării în front, autorii [9-12] au aplicat presiuni mari (peste 5000 atm) pentru a elimina fierberea monomerului (metacrilat de metil) și distrugerea zonei de reacție datorită gradientului de densitate în zona de reacție (instabilitate Taylor). Încă de la început fronturile de propagare au fost descendente, deoarece convecția naturală disipează rapid căldură degajată într-un front ascendent, ceea ce duce la distrugerea frontului.

Pe baza rezultatelor din literatură [9-16] se pot stabili următoarele cazuri în care este de așteptat ca polimerizarea în front să aibă loc:

Primul caz corespunde monomerilor care reticulează, cum ar fi dimetacrilatul de trietilenglicol sau dietilenglicol. Polimerizarea radicalică a acestor monomeri produce un polimer reticulat și rigid care susține o interfață netă. Unii din aceștia (de exemplu dimetacrilatul de trietilenglicol) sunt foarte vâscoși și de aceea permit chiar fronturi de polimerizare ascendente sau orizontale deoarece convecția este redusă.

Al doilea grup de monomeri îl formează cei care produc polimeri insolubili în monomer. Exemple sunt acidul acrilic și metacrilic [14-16]. În timpul formării lor, particulele insolubile de polimer aderă unele de altele și de peretele reactorului sau tubului de testare, formând o fază rezistentă mecanic și o interfață distinctă polimer/monomer.

Al treilea grup de monomeri include monomerii foarte reactivi care produc polimeri termoplastici, care sunt topiți la temperatura frontului. În cazul folosirii monomerilor ca atare, fronturile se distrug datorită instabilității Taylor. Acești polimeri pot fi solubilizăți în monomerii din care provin, însă solubilizarea are loc într-un timp lung comparativ cu timpul în care frontul înaintează, și ca urmare polimerii sunt considerați că nemiscibili cu monomerul. Cu toate acestea este necesară o creștere a vâscozității mediului pentru a obține fronturi stabile, creștere care se realizează adăugând fie o umplutură inertă (cum ar fi silicagelul ultra-fin) fie un polimer solubil. Pentru unii monomeri, cum ar fi stirenul sau metacrilatul de metil, polimerizarea în front necesită presiuni moderate (20-30 atm) pentru a evita fierberea monomerului. Monomerii cu temperaturi de fierbere mai înalte (cum ar fi metacrilatul de metil) pot fi însă polimerizați în front la presiune normală.

Etapile procesului de polimerizare în front sunt similare cu cele întâlnite la procesele obișnuite de polimerizare radicalică [17]. În prima fază are loc descompunerea termică a inițiatorului radicalic (I), cu formarea a doi radicali (R).



unde: f – factor de eficiență a inițiatorului

Următoarea etapă este de inițiere propriu-zisă a procesului radicalic de polimerizare, ca urmare a reacției dintre radicalul R și o moleculă de monomer (M):



Urmează etapa de creștere a lanțului polimeric:



În etapa de întrerupere a creșterii lanțului polimeric au loc reacții fie între doi macroradicali (P_n, P_m), fie între un macroradical (P_n) și un radical R; în ambele situații în urma reacției rezultă un polimer mort (inactiv) (P).



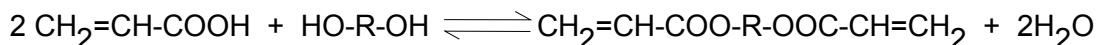
În reacțiile 1.1. – 1.4, k_d , k_p și k_t reprezintă constantele de viteză ale etapelor corespunzătoare mecanismului radicalic de polimerizare.

2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL POLIMERIZĂRII ÎN FRONT

2.1. POLIMERIZAREA ÎN FRONT A UNOR DIACRILAȚI ALIFATICI

Prezentul capitol prezintă sinteza și caracterizarea unor diacriilați alifatici, precum și stabilirea condițiilor în care aceștia pot fi polimerizați prin procedeul polimerizării în front.

Diacriilații au fost sintetizați, în laborator, în conformitate cu reacția:



Literatura de specialitate [18] prezintă numeroase variante de sinteză. Din variantele propuse s-a optat pentru esterificarea directă, folosind un raport molar diol :acid acrilic de 1:2,5, agent de antrenare a apei de reacție benzenul (la un raport de volum amestec de reacție : benzen de 1 :1), catalizator acidul p-toluensulfonic (1,5% față de amestecul de reacție) iar drept inhibitor pentru reacția de polimerizare a acidului acrilic s-a utilizat acidul picric (0,5% față de amestecul de reacție). Reacția de esterificare se urmărește prin cantitatea de apă de reacție eliminată, precum și prin variația indicelui de aciditate a amestecului. Procesul s-a considerat încheiat la două ore după ce nu s-a mai observat eliminare de apă de reacție iar variația indicelui de aciditate a fost nesemnificativă. În continuare amestecul de reacție a fost neutralizat cu soluție de 5% NaHCO₃ iar apoi spălat cu apă distilată (prin aceasta s-a îndepărtat excesul de acid acrilic, catalizatorul dar și inhibitorul). Purificarea în continuare s-a realizat prin devolatilizare, la început la trompa de apă, apoi la vid de 5 mmHg, timp de 30 minute, folosind de această dată drept inhibitor de polimerizare, IRGANOX 1010 (Ciba-Geigy) 0,1% față de amestec. Diacriilații astfel obținuți au fost caracterizați prin indice de brom și indice de saponificare.

Pe baza valorilor teoretice pentru aceste mărimi s-au calculat puritățile corespunzătoare. Deoarece polimerizarea în front este puternic perturbată de formarea bulelor în timpul procesului, este esențial ca diacriilații să aibă un conținut cât mai redus de volatile. Din acest motiv s-a realizat determinarea conținutului în volatile (%volatile), la 140°C, timp de 3 ore.

În tabelul 2.1 sunt prezentați diacriilații sintetizați, precum și caracteristicile lor. În continuare în cadrul lucrării diacriilații vor fi identificați pe baza numărului curent utilizat în tabelul 2.1.

Polimerizarea în front s-a realizat după procedeul descris în lucrările anterioare [19, 20], folosind drept inițiator de polimerizare azo-bis-izobutironitril (AIBN), POB și peroxidul de lauroil (POL), la diverse concentrații; tuburile de sticlă utilizate au fost de tip Sovirel, cu diametrul interior de 8 mm și perete cu grosimea de 2 mm iar termostatarea probelor s-a făcut la temperaturi diferite.

Din tabelul 2.1 se observă că puritatea calculată pe baza indicilor de brom, respectiv de saponificare se plasează în intervalul 76,5 – 79,3%, rezultate care sunt în bună concordanță cu sinteze de același tip, prezentate în literatura de specialitate [21]. De asemenea diferențele de puritate sunt nesemnificative în cadrul seriei, ceea ce va permite stabilirea unor corelații între structura chimică a diacrilatului și viteza de înaintare a frontului. Se observă de asemenea un conținut de volatile scăzut (aproximativ 0,3%) ceea ce nu va afecta frontul de polimerizare.

Tabelul 2.1. Caracteristicile de puritate ale diacriilaților sintetizați

Nr. Crt	Diol din structura diacrilatului	Indice de brom [mgBr ₂ /g]		Puritate [%]	Indice de saponif. [mgKOH/g]		Puritate [%]	Volatile [%]
		Calc.	Exp.		Calc.	Exp.		
1	Etilendiol	1882,3	1473,8	78,3	169,7	132,2	77,9	0,31
2	1,2-propilendiol	1739,1	1349,5	77,6	152,1	117,9	77,5	0,26
3	1,3-propilendiol	1739,1	1377,4	79,2	152,1	120,6	79,3	0,28
4	2,2-dimetil-1,3-propilendiol	1509,4	1154,7	76,5	132,1	101,2	76,6	0,32
5	1,3-butilendiol	1616,1	1255,7	77,7	141,4	109,6	77,5	0,27
6	2,3-butilendiol	1616,1	1241,1	76,8	141,4	108,4	76,7	0,21
7	1,5-pentilendiol	1509,4	1183,4	78,4	132,1	103,8	78,6	0,37
8	1,6-hexilendiol	1415,9	1103,0	77,9	123,9	96,0	77,5	0,32

Polimerizarea în front ca atare a diacriilaților sintetizați nu a dat rezultate bune, deoarece frontul prezenta tendințe de cădere, ceea ce făcea dificilă urmărirea sa. Pentru a preîntâmpina acest neajuns, pe baza indicațiilor din literatură [16], s-a introdus un material de umplutură inert. Rezultatele foarte bune s-au obținut la utilizarea bentonitei coloidale, care nu a prezentat tendință de separare și a permis în același timp o evoluție foarte bună a frontului de polimerizare pentru toți diacriilații. Pentru aceste determinări s-a utilizat bentonită , 20% masic față de diacrilat.

Pentru toți diacriilații sintetizați au fost realizate polimerizări în front, folosind 20% bentonită drept material de umplutură, termostatare la 70°C, inițiator AIBN, în concentrație de 0,8; 1,0; 1,2 și 1,5% față de diacrilat. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.1.

Din figura 2.1 se observă că fronturile cu cea mai mare viteză de înaintare sunt cele corespunzătoare diacriilaților la care distanța între grupările acrilat este mai mare (se observă scăderea vitezei în ordinea diacrilat 8, diacrilat 7, diacrilat 3, diacrilat1). De asemenea apariția grupelor metil laterale, între grupările acrilat, fac ca viteza de înaintare a frontului să scadă. Deși prin creșterea distanței dintre grupele acrilat concentrația lor pe unitatea de volum scade, viteza de înaintare a frontului crește. Această situație poate fi explicată prin faptul că flexibilitatea lanțului diacrilatului crește și în felul acesta gradul de transformare al celei de a doua grupări acrilat crește, ceea ce duce la creșterea cantității de căldură degajate și deci la mărirea vitezei de polimerizare. Această variație se regăsește și în literatura de specialitate [21]. Grupările metil laterale rigidizează lanțul diacrilatului, în consecință duc la scăderea gradului de transformare a grupelor acrilat, determinând deci scăderea vitezei de polimerizare.

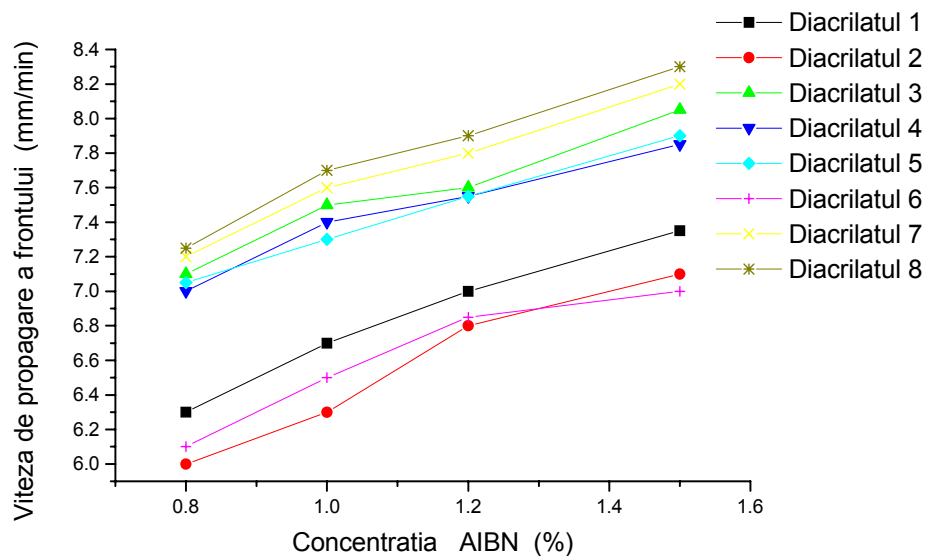


Figura 2.1. Viteza de înaintare a frontului pentru diacriilații sintetizați în funcție de concentrația AIBN, la temperatura de termostatare de 70°C și 20% masic umplutură (bentonită coloidală)

În continuare a fost urmărită influența tipului și a concentrației de inițiator, asupra vitezei de înaintare a frontului de polimerizare. Determinările au fost realizate cu diacrilatul 8 (diacrilat de 1,6-hexandiol), la 70°C, utilizând patru concentrații de inițiator (0,8; 1,0; 1,2; 1,5% față de diacrilat) și 20% umplutură (Bentonită coloidală). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.2.

Inițiatorul cel mai puțin stabil, AIBN-ul, produce frontul cel mai rapid, în timp ce POL-ul, care este cel mai stabil, face ca viteza frontului să fie mai redusă. De altfel, cu cât inițiatorul este mai stabil cu atât energia de activare este mai ridicată, ceea ce aduce în mod implicit, scăderea vitezei frontului. De altfel, rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu cele obținute pentru alți monomeri acrilici și metacrilici [16].

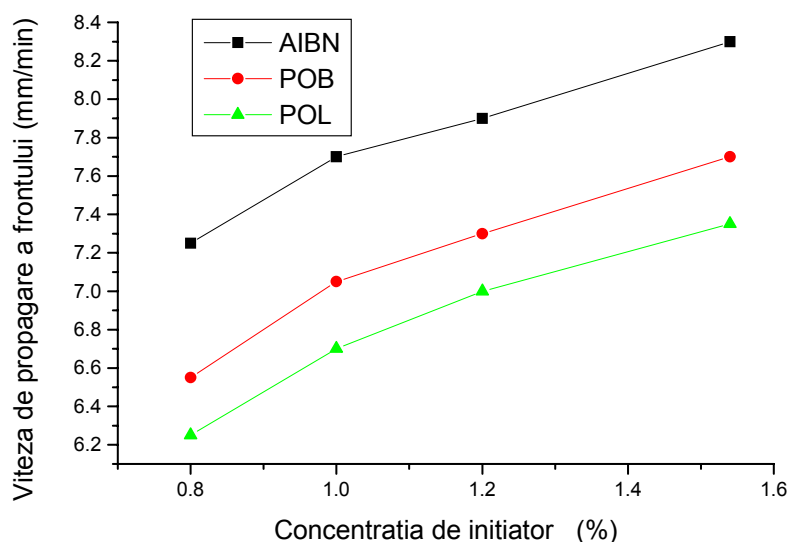


Figura 2.2. Influența tipului și a concentrației de inițiator asupra vitezei de înaintare a frontului, pentru diacrilatul 8, la 70°C și 20% umplutură (bentonită coloidală)

Un alt aspect important care a fost urmărit, a fost cel referitor la temperatura de termostatare a probei de polimerizat. S-a urmărit influența acestei temperaturi asupra polimerizării în front a diacrilatului 3 (diacrilat de 1,3-propilenglicol), diacrilatului 4 (diacrilat de neopentilglicol) și a diacrilatului 5 (diacrilat de 1,3-butilenglicol); acești compuși prezintă aceeași distanță între grupele acrilat, dar au diverși substituenți. Procesele au fost conduse la concentrații de 1,5% AIBN și 20% umplutură (bentonită coloidală). În figura 2.3 sunt prezentate rezultatele obținute.

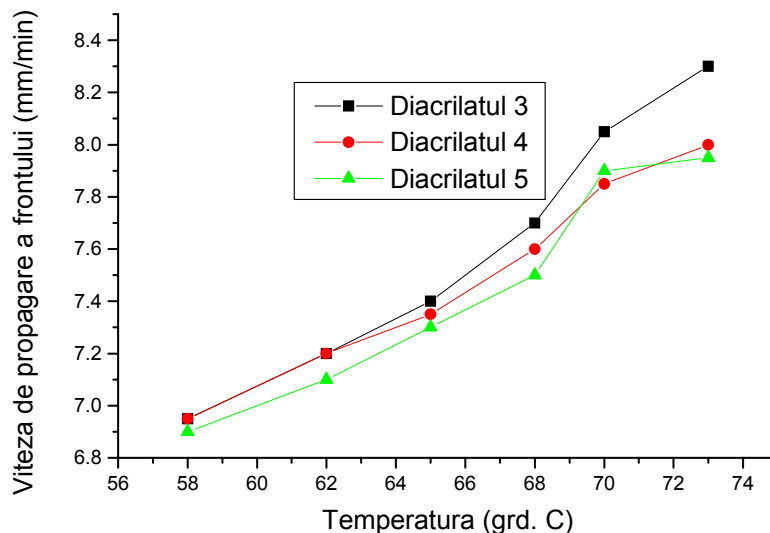


Figura 2.3. Influența temperaturii de termostatare asupra vitezei de înaintare a frontului pentru diacrilatii 3, 4 și 5, la 1,5% AIBN și 20% umplutură (bentonită coloidală)

Se observă din figura 2.3 că odată cu creșterea temperaturii crește și viteza de înaintare a frontului, dar creșterea este cu atât mai pronunțată cu cât lanțul diacrilatului este mai flexibil (deci cu cât numărul grupărilor metil laterale este mai redus).

Pentru toate determinările efectuate s-a constatat că frontul de polimerizare are o viteză constantă pe tot parcursul procesului, ceea ce este de altfel în bună concordanță cu datele de literatură [16].

A fost sintetizată o serie de diacrilati alifatici (vezi tabelul 2.1) care au fost caracterizați din punct de vedere al purității (prin indice de brom și de saponificare), precum și din punctul de vedere al conținutului de volatili. Rezultatele obținute la caracterizare au permis utilizarea acestor diacrilati pentru polimerizări în front.

Au fost analizate influențele diferiților factori asupra polimerizării în front a acestor diacrilati. Din determinările efectuate se pot trage următoarele concluzii :

- creșterea distanței dintre grupele acrilat favorizează mărirea vitezei de înaintare a frontului;
- apariția grupărilor metil laterale rigidizează lanțul diacrilatului și astfel viteza de înaintare a frontului scade;
- mărirea concentrației de inițiator aduce creșterea vitezei frontului, iar pentru inițiatorii utilizați (AIBN, POB, POL) vitezele cele mai mari au fost obținute pentru AIBN, iar cele mai mici pentru POL;

- creșterea temperaturii de termostatare aduce o mărire a vitezei de înaintare a frontului, influența fiind mai mare pentru diacriilații care nu prezintă substituenți pe lanțul dintre grupările acrilat;
 - fronturile de polimerizare se deplasează cu viteză constantă în toate determinările;
- Rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu cele din literatura de specialitate.

2.2. COPOLIMERI ACRILICI ȘI METACRILICI RETICULAȚI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE ÎN FRONT

La ora actuală se întrevăd câteva utilizări speciale pentru polimerizarea în front : obținerea de IPN-uri [10] deoarece la temperaturile înalte din front este posibil ca vitezele de reacție pentru formarea celor două rețele, care se întrepătrund, să fie egale; întărirea compozitelor de dimensiuni mari, unde temperaturile în mod normal nu sunt uniforme în întreaga masă a compozitului, ceea ce duce la apariția neuniformităților în compoziție [22, 23].;

reticularea compozitelor cu un conținut mare de material de umplură unde există pericolul separării, ca fază distinctă, a acestuia prin sedimentare [24, 25].

Din studiile anterioare [19, 20] s-a observat că dimetacriilații și acriilații sunt monomeri care se pretează la procese de polimerizare și copolimerizare în front. Prezenta lucrare își propune caracterizarea proceselor de copolimerizare în front , a unor diacriilați alifatici cu diverși monomeri acrilici și metacrilici.

Copolimerizarea în front s-a realizat cu următorii monomeri : acid metacrilic (MAA), hidroxipropilmetacrilat (HPMA), metacrilat de butil (BMA) și acrilat de 2-etilhexil (2EHA), iar drept material de umplură inert s-a utilizat bentonita coloidală. Inițiatorul radicalic folosit a fost azo-bis-izobutironitrilul (AIBN). Procesele de polimerizare au avut loc în tuburi de sticlă Sovirel, cu diametrul interior de 7, 8, 10 , 12 mm, iar grosimea peretelui de 1 mm.

Pentru prima serie de determinări s-au realizat amestecuri de 20%diacrilat (10 g), 40% HPMA (20 g), 40% MAA (20 g) și 1,5% (față de amestecul de comonomeri) AIBN (0,75 g). Cu aceste amestecuri s-au realizat copolimerizări în care s-a introdus drept material de umplură bentonita coloidală, în proporție de 20, 30, 40% față de amestecul de comonomeri. Diametrul interior al tubului de polimerizare a fost de 8 mm. În tabelul 2.2 sunt prezentate rezultatele pentru vitezele de propagare a frontului pentru probele astfel realizate.

Tabelul 2.2. Vitezele de propagare a frontului la copolimerizarea diacriilaților cu HPMA și MAA, folosind drept material de umplutură bentonita coloidală

Copolimerul cu diacrilatul	Viteza de propagare a frontului [mm/min], pentru:		
	20% bentonită	30% bentonită	40% bentonită
1	7,85	7,55	7,20
2	7,60	7,40	7,00
3	8,50	8,35	8,15
4	8,20	8,00	7,85
5	8,40	8,35	8,05
6	7,35	7,05	6,80
7	8,55	8,40	8,20
8	8,70	8,50	8,45

După cum se observă din tabelul 2.2 ordinea care a fost stabilită pentru vitezele de înaintare a frontului în cazul polimerizării diacriilaților puri ($8 > 7 > 3 > 5 > 4 > 1 > 2 > 6$) se respectă și în cazul copolimerizării acestor amestecuri de comonomeri. În comparație cu polimerizările diacriilaților ca atare, în cazul copolimerizării cu monomeri monofuncționali (HPMA și MAA) viteza de propagare a frontului crește; lucru explicabil prin creșterea concentrației de grupe nesaturate pe unitatea de volum, cât și prin creșterea mobilității sistemului prin reducerea gradului de reticulare. De asemenea prin creșterea cantității de material de umplutură, viteza de propagare a frontului scade, însă deși cantitatea de umplutură este mare, scăderea este neînsemnată. Oricum, scăderea vitezei de propagare nu poate fi pusă decât pe seama scăderii importante a concentrației de grupe nesaturate pe unitatea de volum.

Pentru diacriilații care au prezentat viteza cea mai mare de înaintare a frontului, atât la polimerizarea ca atare cât și la copolimerizare cu HPMA și MAA, s-au realizat copolimerizări, în aceleași condiții, însă HPMA a fost înlocuit cu 2-EHA și respectiv cu BMA. În tabelul 2.3 sunt prezentate rezultatele obținute pentru viteza de înaintare a frontului pentru diacriilații 3, 7 și 8, copolimerizați cu MAA și HPMA, 2-EHA și BMA, în condițiile descrise la tabelul 2.2 și la un conținut de 30% bentonită.

Utilizarea celor trei comonomeri BMA, HPMA și 2-EHA conduce la viteze de înaintare a frontului diferite; vitezele cele mai mari se obțin cu 2-EHA, apoi cu HPMA și cele mai mici cu BMA. Rezultatele obținute pot fi explicate prin faptul că energia efectivă de activare în cazul polimerizării celor trei monomeri, scade în ordinea BMA > HPMA > 2-EHA [26].

Tabelul 2.3. Vitezele de propagare a frontului la copolimerizarea diacriilaților 3, 7 și 8 cu MAA și HPMA, 2-EHA și BMA (30% bentonită – umplutură)

Diacrilat [20%]	Proporție MAA în amestec [%]	Comonomer și proporția lui în amestec [%]	Viteza de propagare a frontului [mm/min]
3	40	HPMA / 40	8,35
		2-EHA / 40	9,10
		BMA / 40	6,40
7	40	HPMA / 40	8,40
		2-EHA / 40	9,25
		BMA / 40	6,60
8	40	HPMA / 40	8,50
		2-EHA / 40	9,60
		BMA / 40	6,80

S-a urmărit în continuare influența concentrației de diacrilat din amestecul de monomeri asupra vitezei de înaintare a frontului. În acest scop au fost realizate amestecuri de 2-EHA, MAA și diacrilat în care concentrația de diacrilat a fost de 20; 30 și 50% (masic). Drept inițiator s-a utilizat AIBN, în proporție de 1,5% față de amestecul de monomeri, la un conținut de 30% bentonită coloidală; temperatura de termostatare a probelor a fost de 70°C. Rezultatele sunt prezentate în figura 2.4, pentru diacriilații 3, 7 și 8.

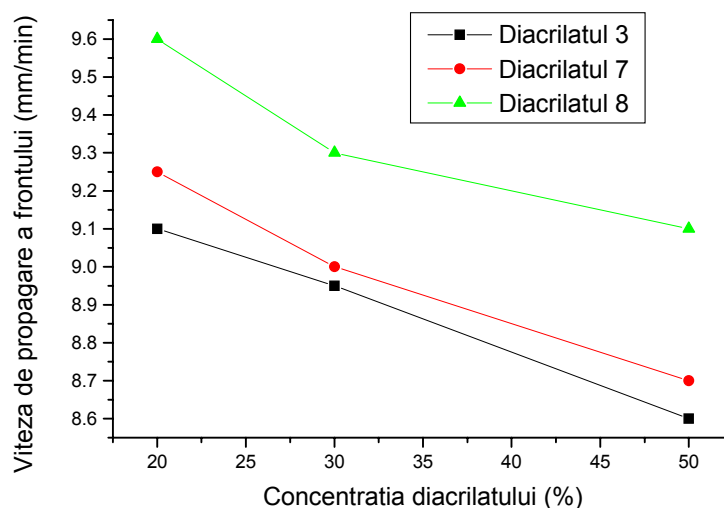


Figura 2.4. Variația vitezei de propagare a frontului în funcție de concentrația de diacrilat.

Se observă din figura 2.4 că mărirea concentrației de diacrilat duce la scăderea vitezei de propagare a frontului, lucru de așteptat, de altfel, deoarece mobilitatea sistemului scade.

Un alt aspect care a fost urmărit la copolimerizarea în front a diacrilatilor alifatici a fost diametrul tubului de polimerizare. Au fost utilizați aceiași diacrilati 3, 7 și 8, copolimerizați cu MAA și 2-EHA, la compozițiile prezentate în tabelul 3. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.5.

Se observă din figura 2.5 că odată cu mărirea diametrului tubului viteza de propagare a frontului crește, lucru explicabil prin faptul că, la diametre mai mici pierderea de căldură este mai mare, ceea ce face ca temperatura frontului să fie mai mică și astfel viteza de scindare a inițiatorului să scadă. În mod implicit, vitezele de polimerizare, respectiv de propagare a frontului vor scădea corespunzător. De altfel, în lucrări precedente [20] măsurarea temperaturii frontului a confirmat această ipoteză.

Toate probele obținute au fost supuse testelor de încălzire care au confirmat obținerea de copolimeri reticulați.

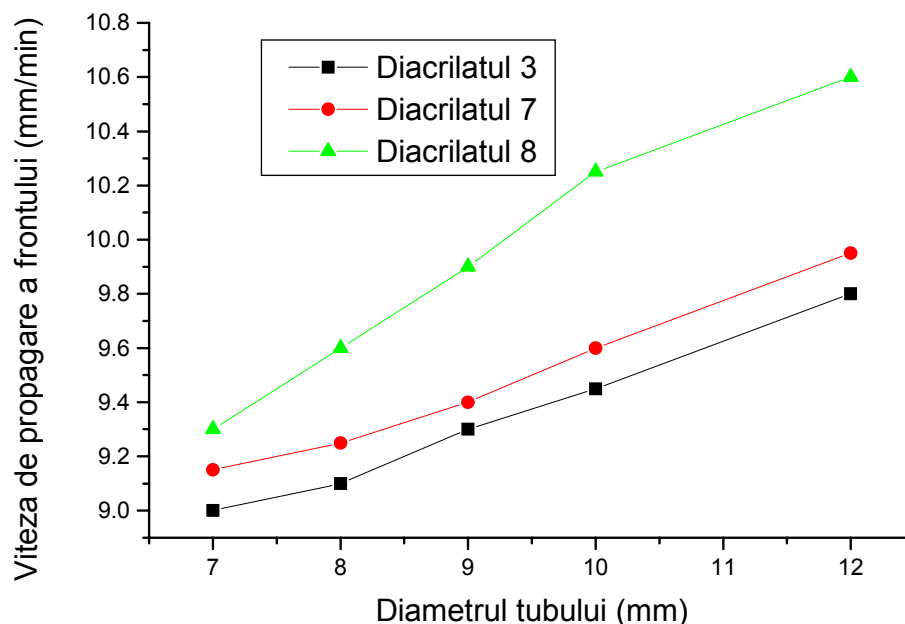


Figura 2.5. Influența diametrului tubului de polimerizare asupra vitezei de propagare a frontului

Lucrarea și-a propus caracterizarea proceselor de copolimerizare în front a unor diacrilati alifatici cu diverși monomeri acrilici și metacrilici. Din determinările efectuate se pot trage următoarele concluzii:

- ordinea care a fost stabilită pentru vitezele de înaintare a frontului în cazul diacriilaților puri se respectă și în cazul copolimerizării acestor diacriilați;
- la copolimerizarea diacriilaților alifatici cu monomeri acrilici și metacrilici viteza de propagare a frontului crește;
- creșterea conținutului de material de umplutură aduce scăderea vitezei de propagare a frontului;
- la copolimerizarea diacriilaților alifatici cu MAA și unul din următorii comonomeri BMA, HPMA, 2-EHA, vitezele cele mai mari de propagare a frontului se obțin pentru 2-EHA, iar cele mai mici pentru BMA;
- mărirea concentrației de diacrilat duce la scăderea vitezei de propagare a frontului;
- creșterea diametrului tubului de polimerizare duce de asemenea la mărirea vitezei de propagare a frontului;
- supuse la teste de încălzire, toate probele s-au dovedit a fi reticulate.

2.3.STUDIUL ASUPRA POLIMERIZĂRII ÎN FRONT A DIMETACRILATULUI DE DIETILENGLICOL

Prezenta lucrare își propune stabilirea unor corelații între viteza de înaintare a frontului, la polimerizarea în front a dimetacrilatului de dietilenglicol și diverși factori cum ar fi: diametrul și poziția tubului, temperatura de termostatare, concentrația și tipul inițiatorului.

Instalația de polimerizare în front cuprinde tubul de polimerizare, tubul de termostatare prin care circulă aer cald (precizia de termostatare $\pm 1K$) și sistemul de urmărire a poziției frontului.

Drept tuburi de polimerizare au fost utilizate tuburi Sovirel cu diametrul interior de 7 mm, 8 mm și 10 mm (pentru toate cazurile grosimea peretelui a fost de 1 mm) și lungimea de 25 cm.

Dimetacrilatul de dietilenglicol (DMDEG) utilizat a fost de două tipuri : sinteză proprie (cu 88% conținut DMDEG și 0,7% fenotiazină) și produs Fluka.

Drept inițiatori au fost utilizați azoizobutironitrilul (AIBN), peroxidul de benzoil (POB) și peroxidul de lauroil (POL). Înainte de utilizare toți inițiatorii au fost purificați prin recristalizare.

Pentru a preveni distrugerea frontului de polimerizare, datorită instabilității Taylor și/sau instabilității dublu-difuzive, în monomer a fost introdus un material de umplutură fin, Ultrasil (în proporție de 10% masic).

După dizolvarea inițiatorului și dispersarea materialului de umplutură soluția a fost degazată la vid și apoi introdusă în tubul de polimerizare. Termostatarea s-a realizat în curent de aer cald, iar

inițierea reacției de polimerizare în front s-a realizat cu un ciocan de lipit. Pentru a asigura o viteză constantă a frontului de polimerizare, temperatura în tubul de termostatare se menține constantă, la aceeași valoarea la care a fost termostată inițial proba.

Pentru început s-a urmărit influența temperaturii asupra vitezei de înaintare a frontului. În acest scop s-au utilizat tuburi de diametrul 7 mm, respectiv 8 mm și DMDEG -sinteză proprie, cu 0,7% AIBN drept inițiator.

Trebuie precizat că la toate probele frontul de polimerizare are o viteză constantă pe tot parcursul procesului (vezi figura 2.6), ceea ce este de altfel în bună concordanță cu datele de literatură[16].

Rezultatele obținute , pentru toate probele, sunt prezentate în tabelul 2.4 și în figura 2.7. Se observă o creștere aproape liniară a vitezei frontului cu creșterea temperaturii.

Tabelul 2.4. Vitezele frontului pentru polimerizarea în front a DMDEG în funcție de temperatură

Temperatura, °C	44,5	48	53	57	61	67	69	71.5	76	79
Viteza frontului, cm/min	0,96	0.98	1.02	1.05	1.10	1.15	1.19	1.21	1.27	1.28

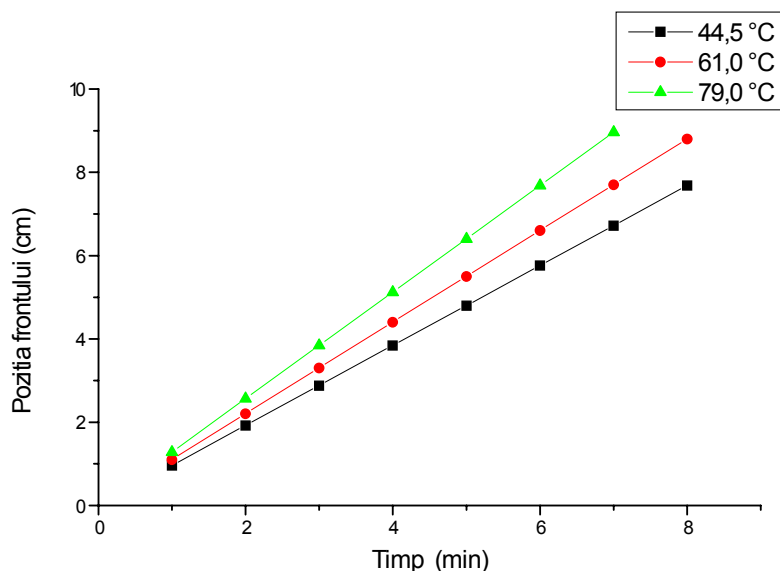


Figura 2.6. Poziția frontului în funcție de timp

Se constată că întotdeauna la tuburile cu diametrul de 7 mm viteza frontului este mai mică, lucru explicabil prin faptul că la diametre mai mici pierderea de căldură este mai mare, ceea ce face ca temperatura frontului să fie mai mică și astfel viteza de scindare a inițiatorului să scadă. Implicit vitezele de polimerizare, respectiv de înaintare a frontului vor scădea corespunzător. Acest lucru este de

altfel confirmat și de măsurătorile de temperatură din front. Determinările de temperatură s-au realizat cu ajutorul unor termocuple fier-constantan plasate în centrul tubului de polimerizare. Rezultatele obținute pentru tuburi de 7, 8, respectiv 10 mm sunt prezentate în tabelul 2.5, folosind DMDEG-sinteză proprie, 0,7% AIBN, la temperatura de 69°C.

Tabelul 2.5. Viteza frontului și temperatura din front în funcție de diametrul tubului

Diametrul tubului Mm	Viteza frontului cm/min	Temperatura frontului °C
7	1.15	136
8	1.19	141
10	1.30	157

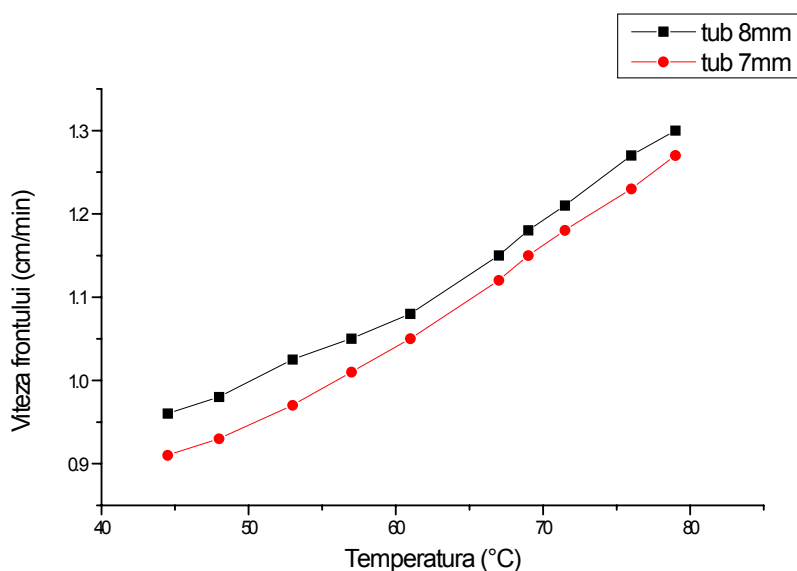


Figura 2.7. Variația vitezei frontului în funcție de temperatură

Se observă că odată cu creșterea diametrului tubului cresc atât viteza frontului cât și temperatura sa.

În continuare a fost analizată influența concentrației de inițiator asupra vitezei frontului. Determinările au fost realizate cu DMDEG-sinteză proprie, la 71,5°C utilizând câte patru concentrații de inițiator (0,2 ; 0,5; 0,7; 1,0 % masic). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.8.

Inițiatorul cel mai puțin stabil, AIBN-ul, produce frontul cel mai rapid, în timp ce POL-ul care este cel mai stabil, face ca viteza frontului să fie mai redusă.

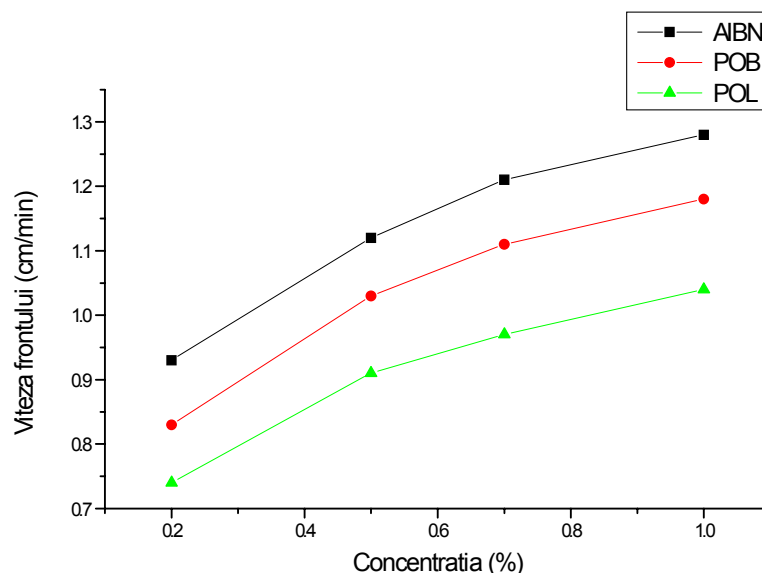


Figura 2.8. Influența tipului și a concentrației de inițiator asupra vitezei frontului

De altfel cu cât inițiatorul este mai stabil cu atât energia totală de activare este mai ridicată, ceea ce aduce, în mod implicit, scăderea vitezei frontului. Rezultatele obținute sunt în bună concordanță cu cele obținute pentru alți monomeri acrilici și metacrilici[16].

Pentru a stabili influența concentrației de inhibitor asupra vitezei frontului au fost comparate rezultatele obținute la polimerizarea în front a DMDEG-sinteză proprie cu cele obținute la utilizarea DMDEG-Fluka. Suplimentar pentru DMDEG Fluka au fost realizate probe cu 0,1 ; 0,3 și 0,5 % (masic) fenotiazină. La toate polimerizările în front realizate în condiții identice (temperatură și concentrație de inițiator) valorile obținute pentru viteza frontului au fost identice. Acest experiment dovedește că inhibitorul nu influențează viteza de polimerizare în front.

În final s-a analizat influența poziției tubului asupra polimerizării în front. A fost utilizat DMDEG-sinteză proprie, tuburi de 8mm, 0,7% AIBN, temperatura 71,5°C și au fost comparate rezultatele obținute pentru tubul în poziție verticală cu cele obținute pentru tubul înclinat cu 10°, 30°, 45° față de verticală. Pentru toate polimerizările viteza frontului a fost aceeași, 1,21 cm. Suplimentar s-a observat că pentru această dimensiune a tubului frontul se plasează perpendicular pe direcția tubului.

Au fost analizate influențele diferiților factori asupra polimerizării în front a DMDEG. În acest scop a fost utilizat DMDEG-sinteză proprie și DMDEG Fluka. Din determinările efectuate se pot trage următoarele concluzii:

- creșterea temperaturii de termostatare aduce o creștere liniară a vitezei frontului;
- fronturile de polimerizare se deplasează cu viteză constantă;

- creșterea diametrului tubului favorizează viteza frontului;
- mărirea concentrației de inițiator aduce creșterea vitezei frontului, iar pentru inițiatorii utilizați (AIBN, POB, POL) vitezele cele mai mari au fost obținute pentru AIBN, iar cele mai mici pentru POL;
- viteza de înaintare a frontului nu este influențată de concentrația de inhibitor;
- pentru polimerizările în front la care tubul de polimerizare este plasat la diverse unghiuri față de verticală s-a constatat că întotdeauna frontul este perpendicular față de direcția tubului.

2.4. STUDIU COMPARATIV PENTRU POLIMERIZAREA ÎN FRONT A DIMETACRILAȚILOR DE DIETILENGLICOL ȘI TRIETILENGLICOL

Studiul se referă la stabilirea unor corelații între viteza de înaintare a frontului la polimerizarea în front a dimetacrilatului de dietilenglicol (DMDEG) și dimetacrilatul de trietilenglicol (DMTEG) și diverși factori cum ar fi : diametrul și poziția tubului, temperatura de termostatare, tipul și concentrația inițiatorului.

S-au utilizat DMDEG și DMTEG sinteză proprie (cu conținut de 94% dimetacrilat și 0,7% fenotiazină) și produse Fluka (95%). Inițiatorii utilizați au fost AIBN, POB și POL, ei au fost purificați prin recristalizare înainte de utilizare. Tuburile utilizate au fost cu diametrele de 7mm, 8mm și 10mm cu grosimea peretelui de 1mm.

Pentru a evita distrugerea frontului datorită instabilității Taylor și/sau dublu difuzive în amestecul de monomeri s-a incorporat un material de umplură fin (10% masic) Ultrasil.

Pentru a studia influența temperaturii de termostatare asupra vitezei de avansare a frontului, s-au utilizat tuburi de 7 și 8 mm și DMDEG și DMTEG sintetizați în laborator, cu 0,7% AIBN. Figura 2.9 prezintă poziția poziția frontului pentru cei doi dimetacriilați la 44,5°C și 76°C.

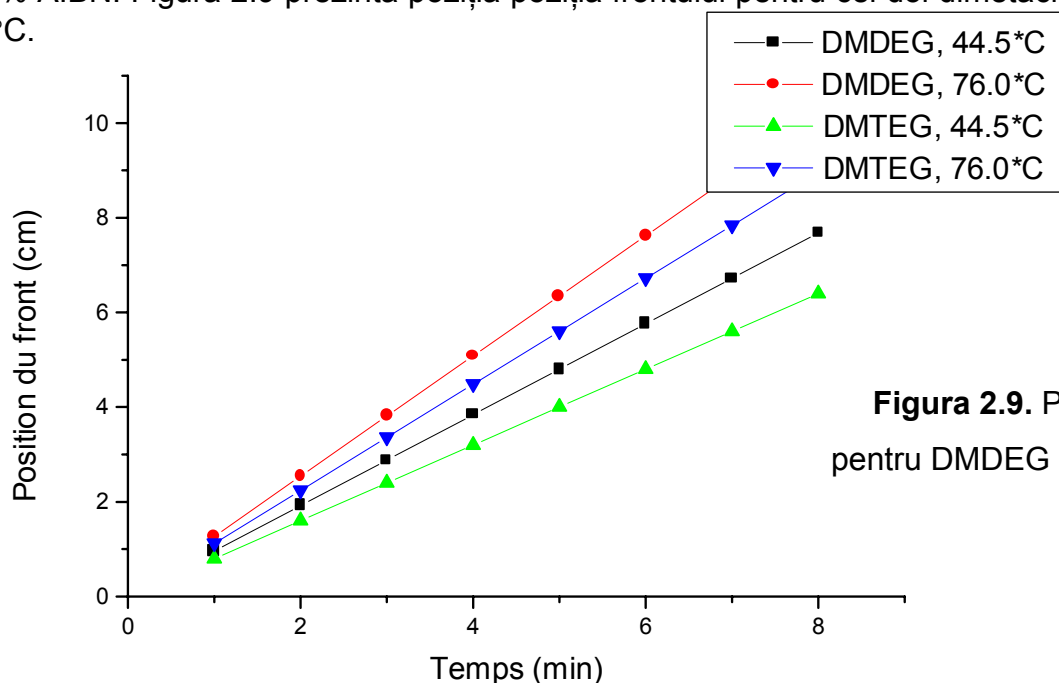


Figura 2.9. Poziția frontului pentru DMDEG și DMTEG

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.6 și figura 2.10. Se poate observa că odată cu creșterea temperaturii se produce o creștere liniară a vitezei de înaintare a frontului.

Rezultatele obținute pentru tuburile de 7mm, 8mm și 10mm sunt prezentate în tabelul 2.7 pentru polimerizările cu DMDEG și DMTEG sintetizați în laborator și 0,7% AIBN, la 69°C.

Tabelul 2.6. Viteza de înaintare a frontului la polimerizarea în front a DMDEG și DMTEG sintetizați în laborator

Temperatură [°C]	Viteză de înaintare a frontului			
	DMDEG		DMTEG	
	Tub 7 mm	Tub 8 mm	Tub 7 mm	Tub 8 mm
44.5	0.91	0.96	0.75	0.80
48	0.93	0.98	0.77	0.82
53	0.97	1.02	0.81	0.86
57	1.01	1.05	0.85	0.91
61	1.05	1.10	0.89	0.95
67	1.12	1.17	0.96	1.02
69	1.15	1.19	0.98	1.04
71.5	1.18	1.21	1.01	1.07
76	1.23	1.27	1.06	1.12

Tabelul 2.7. Viteza frontului și temperatura frontului pentru polimerizarea în front a DMDEG și DMTEG sintetizați în laborator , funcție de diametrul tubului

Diametrul tubului [mm]	Viteza frontului [cm/min.]		Temperatura frontului [°C]	
	DMDEG	DMTEG	DMDEG	DMTEG
7	1.15	0.98	136	132
8	1.19	1.04	141	139
10	1.30	1.16	157	151

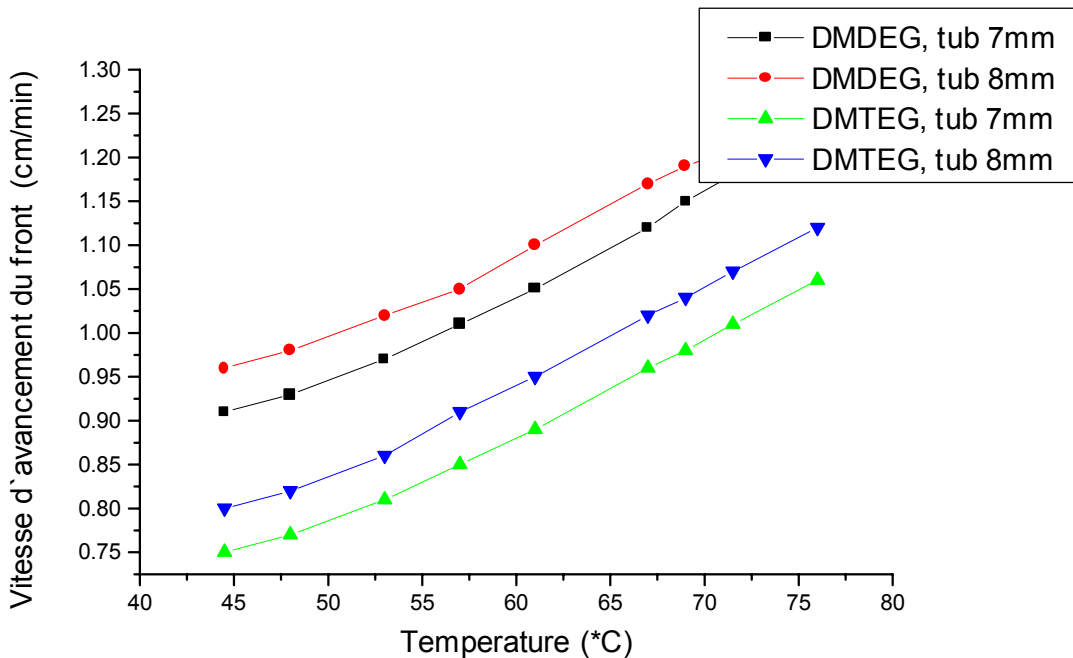


Figura 2.10. Variația vitezei de înaintare a frontului pentru polimerizarea în front a DMDEG și DMTEG sintetizați în laborator

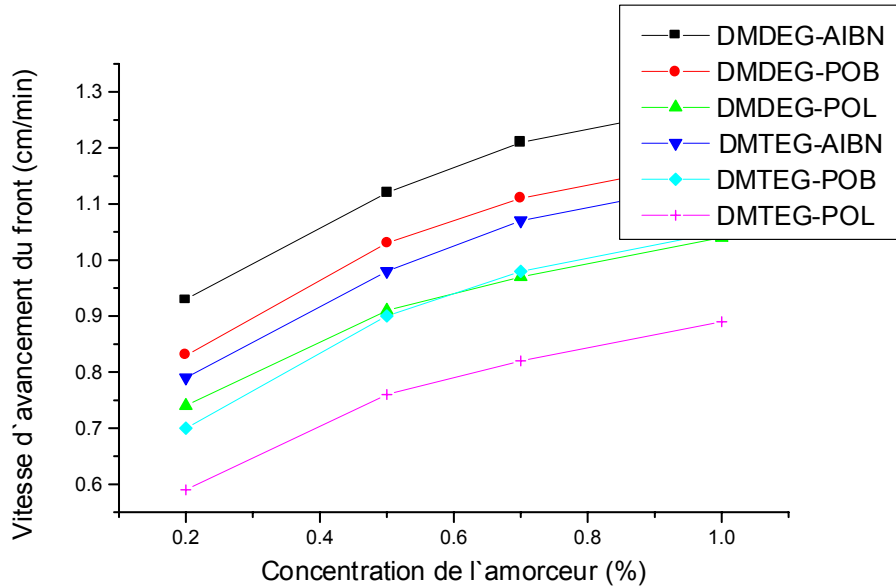


Figura 2.11. Influența tipului și concentrației de inițiator asupra vitezei de înaintare a frontului pentru polimerizarea DMDEG și DMTEG.

Rezultatele obținute conduc la următoarele concluzii :

- creșterea temperaturii de termostatare produce o creștere liniară a vitezei de înaintare a frontului ;
- fronturile de polimerizare se deplasează cu viteză constantă ;
- creșterea diametrului tubului are un efect favorabil asupra vitezei de înaintare a frontului ;
- creșterea concentrației de inițiator produce creșterea vitezei de înaintare a frontului ; pentru inițiatorii utilizați (AIBN, POB, POL) vitezele cele mai mari au fost obținute pentru AIBN, iar cele mai mici pentru POL ;

- viteza de înaintare a frontului este totdeauna mai mare pentru DMDEG față de cea a DMTEG, pentru condiții similare de operare.

2.5. STUDIUL POLIMERIZĂRII SI COPOLIMERIZĂRII DIMETACRILATILOR ALIFATIC-AROMATICI

Dimetacriilații sintetizați și prezentați sunt de viscozitate ridicată și nu permit dizolvarea inițiatorului. Din acest motiv inițiatorul a fost dizolvat la început într-un monomer cu reactivitate mare și temperatură de fierbere ridicată : metacrilat de butil (BMA), acrilat de 2-etilhexil (2EHA) și hidroxipropil metacrilat (HPMA). Pentru vizualizarea frontului în amestecul de copolimerizat s-a introdus și acid metacrilic (MAA). Pentru situațiile când amestecul ternar de copolimerizat prezenta o viscozitate prea scăzută s-a adăugat un material de umplură inert (foarte fin) Ultrasil. Amestecurile ternare pregătite pentru polimerizare în front au fost degazate înainte de pornirea procesului. Degazarea s-a realizat cu ajutorul vidului (10 mm Hg) timp de 10 minute.

Drept inițiator s-a utilizat azo-bis-izobutironitril (AIBN). Literatura de specialitate [48] propune inițierea frontului prin adăugarea la partea superioară a 0,5 ml soluție de peroxid de benzoil în acid metacrilic și a 0,5 ml dimetilanilină, sau cu ajutorul unui ciocan de lipit încălzit. În încercările realizate s-a optat pentru utilizarea unui ciocan de lipit încălzit, cu care frontul de polimerizare a fost inițiat de la partea superioară a tubului, deci frontul obținut a fost de tip descendent.

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

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

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

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

În tabelul 2.8 sunt prezentate încercările realizate pentru dimetacrilatul 1a, precum și rezultatele obținute. Concentrațiile sunt calculate în procente de masă, iar concentrația inițiatorului (AIBN) este calculată față de monomeri fără Ultrasil.

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

Din tabelul 2.8. se pot trage următoarele concluzii. Nici chiar mărirea concentrației dimetacrilatului la 30% (masic) nu asigură un front clar și net. Introducerea Ultrasilului (care mărește viscozitatea) permite obținerea unor fronturi clare și nete, fără apariția fenomenului de “fingering”, însă creșterea cantității de material inert duce la reducerea vitezei de înaintare a frontului. De asemenea,

Tabelul 2.8. Polimerizarea în front a dimetacrilatului 1a (materiale și rezultate)

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

Tabelul 2.9. Polimerizarea în front a dimetacrilatului 2a (materiale și rezultate)

Nr. crt.	Cantitate 2a [%]	Cantitate MAA [%]	Comonomer		Ultrasil [%]	AIBN [%]	Temp. ext. [°C]	Vit. front [cm/min]	Temp. int. [°C]	Observații
			Tip	Cant[%]						
1.	25	32,5	BMA	32,5	10	1,0	70	0,78	137	-
2.	25	32,5	BMA	32,5	10	0,7	70	0,64	130	-
3.	25	32,5	BMA	32,5	10	0,4	70	-	-	N-a polimerizat
4.	30	30	BMA	30	10	1,0	70	0,76	138	-
5.	25	32,5	BMA	32,5	10	1,3	70	0,83	140	-
6.	30	30	HPMA	30	10	1,0	70	0,86	142	-
7.	30	30	2EHA	30	10	1,0	70	0,88	144	-

creșterea cantității de dimetacrilat produce scăderea vitezei de înaintare a frontului (lucru explicabil prin scăderea numărului de duble legături pe unitatea de masă).

Se observă, de asemenea, că utilizarea HPMa aduce viteze de înaintare a frontului mai mari decât în cazul utilizării BMA. Cea mai importantă concluzie este că pentru susținerea frontului este necesară o concentrație a dimetacrilatului de cel puțin 20% și a Ultrasilului de 10% sau a dimetacrilatului de 25% și a Ultrasilului de 5%.

Rezultatele obținute pentru dimetacrilatul 1a au fost verificate în continuare pentru dimetacrilatul 2a. Cercările efectuate, precum și rezultatele pentru dimetacrilatul 2a sunt prezentate în tabelul 2.9.

Respectând condițiile stabilite pentru dimetacrilatul 1a, se observă că pentru dimetacrilatul 2a nu a mai apărut fenomenul de “fingering”. La fel ca în tabelul 2.8 și în tabelul 2.9 se observă că odată cu creșterea concentrației de dimetacrilat viteza frontului scade. Analizând influența concentrației de inițiator (AIBN) se observă o creștere a vitezei de înaintare a frontului cu creșterea concentrației de inițiator. Se poate constata că pentru o concentrație de inițiator de 0,4% (masic) polimerizarea nu are loc. De fapt, literatura de specialitate [16] arată că viteza de înaintare a frontului depinde de concentrația inițiatorului după o relație care poate fi exprimată printr-o funcție putere cu exponenți cuprinși între 0,25 și 0,29. De altfel, AIBN este un inițiator puțin stabil la încălzire și de aceea produce un front puternic. Un inițiator mai stabil (t-butilperoxidul sau hidroperoxidul de cumen) produce un front mai lent. Cu cât inițiatorul este mai stabil, cu atât este mai mare energia de activare globală a frontului, rezultatul fiind un front lent. Motivul pentru care s-a ales AIBN-ul pentru aceste studii, este tocmai energia globală de activare globală necesară scăzută, deoarece tuburile utilizate având diametre mici, disiparea căldurii prin convecție este mare. De altfel, se observă în tabelele 2,8 și 2,9 că temperaturile interioare (corespunzătoare momentului trecerii frontului) sunt de ordinul 130-145°C. Aceste temperaturi interioare scăzute sunt avantajoase pentru că monomerii utilizați au temperaturi de fierbere mult mai ridicate, și în felul acesta se evită riscul formării bulelor în interiorul amestecului de polimerizat. Formarea și mai ales creșterea bulelor cauzează o convecție mărită pentru un front descendent și poate afecta semnificativ viteza de înaintare a frontului. Bulele pot mări viteza frontului prin forțarea monomerului nereacționat în jurul dopului de polimer încălzit, dar pot și să întrerupă propagarea atunci când se acumulează o bulă mare izolând frontul în propagare de soluția de monomer [16].

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

Concluziile desprinse din tabelele 2.8 și 2.9 se verifică și pentru datele obținute pentru dimetacriilații 5a și 6a în tabelele 2.10 și 2.11. Suplimentar se observă că micșorarea temperaturii exterioare aduce după sine o scădere a vitezei de înaintare a frontului.

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

De altfel și temperaturile interioare, pentru compoziții de același tip, se așează în aceeași ordine. Valorile diferite pentru temperaturile interioare se datoresc în primul rând entalpiei de polimerizare, care este mai mare pentru 2EHA și mai scăzută pentru HPMA și respectiv BMA [44], ceea ce explică de altfel și vitezele de înaintare diferite.

Dimetacriilații 1a și 2a au aceeași structură, diferind numai ca masă molară, lucru valabil și pentru dimetacriilații 5a și 6a. Comparând rezultatele pentru situații identice, de exemplu poziția 10 din tabelul 2.8 și poziția 4 din tabelul 2.9, se observă că viteza de înaintare a frontului este mai mare pentru dimetacrilatul 2a.

Similar dacă se compară pozițiile 5, 6 și 4 din tabelul 2.10 cu pozițiile 1, 2 și 3 din tabelul 2.11 se observă că vitezele de înaintare a frontului sunt mai mari pentru dimetacrilatul 6a.

Dimetacrilatul 2a are masă molară mai mare decât dimetacrilatul 1a, iar dimetacrilatul 6a mai mare decât 5a. Aceasta duce la concluzia că dimetacriilații cu masă molară mai mare (pentru aceeași structură) dau viteze de înaintare a frontului mai mari [23]. După unii autori [45], reactivitatea macromonomerilor rămâne

Tabelul 2.10. Polimerizarea în front a dimetacrilatului 5a (materiale și rezultate)

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

Tabelul 2.11. Polimerizarea în front a dimetacrilatului 6a (materiale și rezultate)

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

neschimbată la creșterea lungimii lanțului, dar în multe cazuri s-a dovedit că la creșterea maselor molare, reactivitatea scade. Această însușire a fost atribuită următorilor doi factori: a). influența substratului legat de nesaturarea de la capătul lanțului; b). influența lungimii macromonomerului.

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

- reacția dintre radical și macromonomer se presupune a fi controlată de difuzie,
- limitarea accesului la grupa reactivă se datorează efectului volumului exclus,
- au loc respingeri termodinamice între lanțurile în creștere și grefe care sunt, în general, diferite din punct de vedere chimic [45].

Pentru dimetacriilații studiați, însă, creșterea maselor molare favorizează activitatea. Acest fapt a fost observat, de altfel, și la studiile dilatometrice, când a fost determinat timpul de gel dilatometric τ_{GD} . De altfel, după cum s-a arătat și anterior, după unii autori [46], pentru grade de polimerizare mai mici de 25, reactivitatea dublelor legături rămâne nemodificată indiferent de lungimea macromonomerului. Numeroși autori [47 - 49] au accentuat efectul substituentului la nesaturare asupra reactivității acestuia. Efectele polare - respectiv prezența grupărilor donoare sau acceptoare de electroni asociate cu nesaturarea - determină reactivitatea acestora. Deci pe baza acestor date se poate spune că nu masa molară este cea care determină modificările de reactivitate, aceasta deoarece dimetacriilații sintetizați și analizați prezintă grade de policondensare mici (de ordinul unităților), iar modificările de reactivitate sunt legate de efectele substituenților la dublele legături, de distanța dintre grupările metacrilat, precum și de flexibilitatea lanțurilor prin creșterea numărului de grupări metilen din restul acidului dicarboxilic din care a fost sintetizat dimetacrilatul respectiv. În continuare s-au realizat copolimerizări în front pentru toți dimetacriilații obținuți, utilizând condițiile optime stabilite pentru dimetacriilații 1a, 2a, 5a și 6a. Temperatura exterioară a fost stabilită la 70°C, concentrația de dimetacrilat la 30% (masic), de acid metacrilic 30% (masic), comonomer (BMA, HPMA și 2EHA) 30% (masic), Ultrasil 10% (masic). Inițiatorul utilizat AIBN 1% (masic) față de amestecul de monomeri.

În tabelul 2.12 sunt prezentate vitezele de înaintare a fronturilor pentru toți dimetacriilații, respectând condițiile prezentate anterior.

Tabelul 2.12. Vitezele de înaintare a frontului pentru dimetacriilații sintetizați

Dimetacrilatul	Viteza de înaintare a frontului folosind comonomerul :		
	BMA [cm/min]	HPMA [cm/min]	2EHA [cm/min]
1a	0,68	0,80	0,82
2a	0,76	0,86	0,88
3a	0,84	0,86	0,90
4a	0,90	0,94	0,96
5a	0,78	0,84	0,92
6a	0,86	0,98	1,02
7a	0,80	0,92	0,96
8a	0,88	0,90	0,98
9a	0,96	0,98	1,04
10a	0,94	0,98	1,06
11a	1,04	1,08	1,12
12a	0,94	0,96	1,00
13a	1,00	1,04	1,06

Comparând rezultatele din timpii de gel convențional (determinați dilatometric) [50] și cele din tabelul 2.12, unde sunt prezentate vitezele de înaintare a fronturilor se constată o bună corelare a rezultatelor. Respectiv dimetacriilații cu timp de gel τ_{GD} mic prezintă vitezele de înaintare a fronturilor mari și invers când timpul de gel este mare atunci viteza de înaintare a frontului este mică.

Trebuie remarcat că pentru toate determinările, vitezele de înaintare a fronturilor au fost constante, neexistând creșteri sau scăderi pe parcursul întregii polimerizări de-a lungul tubului. Pentru exemplificare în figura 2.12 sunt prezentate deplasările fronturilor pentru copolimerizarea dimetacrilatului 6a, cu cei trei comonomeri (BMA, HPMA, 2EHA).

O problemă a fronturilor de propagare este că la creșterea rapidă a temperaturii se produce o descompunere rapidă a inițiatorului, el se “arde”, ceea ce poate conduce la conversii scăzute [51].

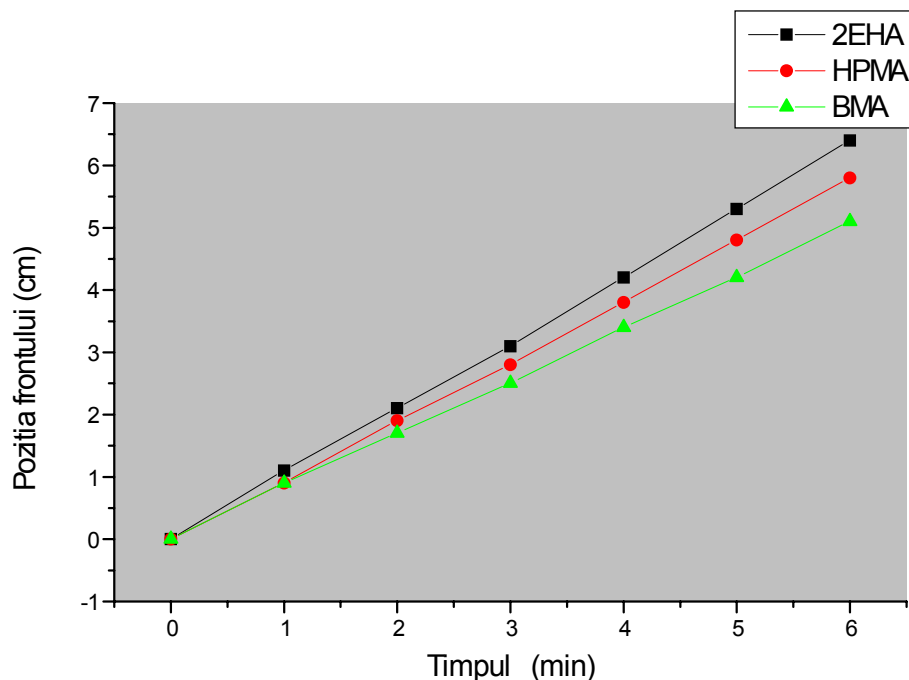


Figura 2.12. Deplasările fronturilor pentru copolimerizarea dimetacrilatului 6a cu BMA, HPMA și 2EHA

Dacă se dorește o utilitate practică pentru fronturile de polimerizare, este necesar să se atingă conversii ridicate. O metodă posibilă de realizare a acestui deziderat este utilizarea a doi inițiatori cu energii de activare suficient de diferite, astfel încât unul din inițiatori să pornească descompunerea după ce primul s-a consumat. Literatura propune sisteme duale de inițiere, de exemplu peroxid de benzoil și t-butilperoxid.

Din rezultatele obținute la polimerizarea în front a acestor dimetacrilati se pot trage următoarele concluzii:

- Polimerizarea în front este un mod de transformare a monomerului în polimer, printr-o zonă de reacție localizată, care se propagă.
- Dimetacriilații sintetizați, având viscozități ridicate, nu permit dizolvarea inițiatorului; din acest motiv este necesară dizolvarea lui într-un monomer lichid.
- Monomerii utilizați în acest scop trebuie să prezinte reactivitate mare și temperatură de fierbere ridicată.

- Pentru vizualizarea frontului a fost necesară introducerea acidului metacrilic ceea ce în final a dus la scăderea viscozității amestecului; în aceste condiții frontul prezintă adesea fenomenul de “fingering”; pentru mărirea viscozității s-a adăugat un material de umplură inert, foarte fin (Ultrasil).
- Proporția, care a dat cele mai bune rezultate pentru toți dimetacriilații, a fost 30% dimetacrilat, 30% acid metacrilic, 30% un alt monomer (BMA, HPMA, 2EHA) și 10% Ultrasil (totul în procente de masă).
- Din încercările efectuate pentru stabilirea condițiilor optime de polimerizare s-a stabilit că la mărirea concentrației de metacrilat, viteza de înaintare a frontului scade, ca urmare a scăderii concentrației dublelor legături pe unitatea de masă.
- Analizând influența concentrației de inițiator (AIBN) se observă o scădere a vitezei de înaintare a frontului cu scăderea concentrației de inițiator, iar la concentrații mai mici de 0,4%, procesul nu are loc.
- Utilizarea tuburilor cu diametre reduse asigură o disipare a căldurii prin convecție, ceea ce face ca temperaturile interioare să fie mai mici decât temperaturile de fierbere a monomerilor utilizați (în felul acesta se evită formarea bulelor în interiorul amestecului polimerizat) iar propagarea fronturilor să nu fie afectată de astfel de factori.
- Prin micșorarea temperaturii exterioare, viteza de înaintare a frontului scade.
- Utilizarea celor trei comonomeri, BMA, HPMA și 2EHA, duce la viteze diferite de înaintare a frontului; vitezele cele mai mari obținându-se cu 2EHA, apoi cu HPMA și cele mai mici cu BMA. Aceste viteze de înaintare a frontului sunt în corelație directă cu temperatura interioară, care de asemenea este influențată, în mare măsură, de entalpia de polimerizare, care este maximă pentru 2EHA și minimă pentru BMA.
- Pentru dimetacriilații cu aceeași structură, viteza frontului este mai mare pentru cei cu masă molară mai mare; vitezele de înaintare a fronturilor pot fi corelate cu rezultatele obținute pentru timpul de gel convențional (dilatometric), τ_{GD} .
- Pentru toate determinările vitezele de înaintare a fronturilor au fost constante.

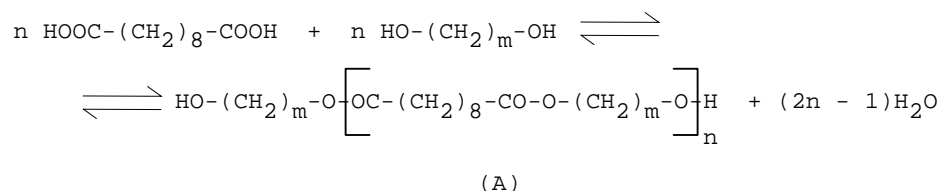
2.6. Polimerizarea radicalică în front a unor dimetacriilați ai

α, ω - dihidroxipoliesterilor alifatici.

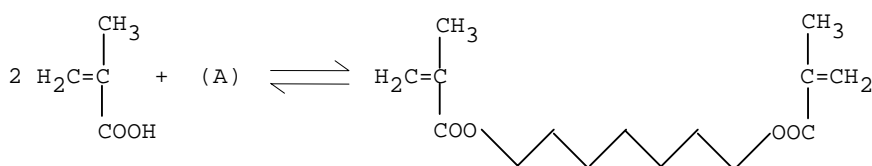
Din studiile anterioare [23, 28] s-a observat că dimetacriilații și acriilații alifatici și/sau alifatic-aromatici sunt monomeri care pot fi polimerizați prin procedeul polimerizării în front. Prezenta lucrare își propune studiul sintezei și al copolimerizării în front a unor dimetacriilați alifatici cu diverși monomeri metacrilici și acrilici.

Dimetacriilații studiați în lucrarea de față au fost sintetizați, în laborator, în două etape, în conformitate cu următoarea schemă de reacții:

a). sinteza α, ω -dihidroxipoliesterilor cu structură alifatică:



b). sinteza dimetacriilaților corespunzători α, ω -dihidroxipoliesterilor obținuți în etapa a).:



Pentru sinteza α, ω -dihidroxipoliesterilor alifatici, prin reacție de esterificare directă, în topitură, s-a optat pentru metoda balanței stoichiometrice, ea fiind una dintre cele mai utilizate metode pentru obținerea α, ω -dihidroxii- și α, ω -dicarboxi-poliesterilor [9], chiar dacă nu dă suficient control asupra structurii oligomerilor reactivi. În toate sintezele s-a utilizat un raport molar diol : acid sebacic de 3 : 2, catalizator acid p-toluensulfonic (1,5% față de amestecul de reacție); s-a lucrat în atmosferă de gaz inert (azot). Sintezele au fost realizate într-o instalație tipică de poliesterificare, prevăzută cu agitare și cu un sistem de eliminare/condensare a apei de reacție alcătuit din două refrigerente, unul ascendent (de reflux) și altul descendent. Temperatura s-a ridicat, progresiv, la 150°C, unde a fost menținută timp de cinci ore; poliesterificarea s-a realizat, în această primă fază, în condiții de echilibru – fără eliminarea

din sistem a apei de reacție formate. Apoi, temperatura s-a ridicat, treptat, la 185°C, simultan aplicându-se și un vid de 10 mmHg (refrigerentul ascendent fiind încălzit la 95°C).. Sistemul s-a menținut la acești parametri timp de șapte ore. Scăderea presiunii a fost necesară pentru definitivarea reacției (eliminarea urmelor de apă de reacție și a diolului în exces) dar și pentru a asigura politransesterificarea în scopul reducerii distribuției maselor molare ale poliesterilor [27].

Reacția a fost urmărită prin variația indicelui de aciditate a amestecului; ea a fost considerată terminată atunci când valoarea indicelui de aciditate a fost de circa 2 (mg KOH/g) – valoare ce corespunde acidității aduse de catalizator (acidul p-toluensulfonic).

α , ω -Dihidroxipoliesterii alifatici astfel rezultați au fost folosiți, în continuare, la sinteza dimetacriilaților corespunzători prin esterificare directă cu acidul metacrilic. Sintezele s-au realizat într-o instalație de esterificare tipică, în atmosferă de gaz inert (azot), timp de 12 ore. S-a folosit un raport molar acid metacrilic : α , ω -dihidroxipoliester de 10 : 1, agent de antrenare a apei de reacție, benzenul (la un raport de volum amestec de reacție : benzen de 1 : 1) iar drept catalizator, acidul p-toluensulfonic (1,5% față de amestecul de reactanți). Deoarece temperatura de reacție a fost scăzută, 80°C, nu s-a impus folosirea unui inhibitor pentru reacția de polimerizare a acidului metacrilic. Spre finalul procesului s-a mărit debitul de azot în scopul scoaterii din sistem atât a benzenului cât și a unei părți din excesul de acid metacrilic.

Purificarea dimetacriilaților s-a realizat prin devolatilizare în vid, 5 mmHg, timp de o oră, pentru îndepărtarea produselor volatile și a restului de acid metacrilic rămas nereacționat.

În tabelul 2.13 sunt prezentați dimetacriilații sintetizați, precum și o serie de caracteristici ale lor. În continuare dimetacriilații vor fi identificați după numărul curent din tabelul 2.13.

Polimerizarea în front s-a realizat după procedeul descris în lucrările anterioare [3, 4] folosind drept inițiator de polimerizare azo-bis-izobutironitrilul (AIBN), peroxidul de benzoil (POB) și peroxidul de lauroil (POL), la diverse concentrații. Tuburile de sticlă utilizate au fost de tip Sovirel, cu diametrul interior de 7, 8, 10 și 12 mm și perete cu grosimea de 1 mm,

Tabelul 2.13. Caracteristicile dimetacriilaților sintetizați

Nr. crt.	Diolul din structura dimetacrilatului	Raport molar diol : ac.sebacic (la sinteza α,ω -dihidroxipoliesterului corespunzător)	Masa molară medie numerică, M_n (teoretică)	Conținut în volatile [%]
1.	1,2-etandiol	3 : 2	747	0,31
2.	1,3-propandiol	3 : 2	782	0,30
3.	1,2-propandiol	3 : 2	782	0,28
4.	1,5-pentandiol	3 : 2	853	0,32
5.	1,6-hexandiol	3 : 2	889	0,28
6.	1,7-heptandiol	3 : 2	924	0,26
7.	1,10-decandiol	3 : 2	1031	0,38

iar termostatarea probelor s-a făcut la diverse temperaturi. Drept comonomeri s-au utilizat acidul metacrilic (MAA), hidroxipropilmetacrilatul (HPMA), metacrilatul de butil (BMA) și acrilatul de 2-etilhexil (2-EHA), iar ca material de umplutură inert s-a utilizat bentonita coloidală.

Din tabelul 2.13 se observă că dimetacriilații sintetizați au un conținut scăzut de volatile (aproximativ 0,3%) ceea ce nu va afecta polimerizarea în front. Polimerizarea în front ca atare a dimetacriilaților sintetizați nu este posibilă, deoarece ei sunt solizi, ceea ce face imposibilă dizolvarea inițiatorului radicalic. Din acest motiv s-a apelat la procedeele deja cunoscute [19] adică la copolimerizarea în front. Pentru început s-au efectuat copolimerizări ternare pentru cei șapte dimetacriilați, cu MAA și unul din cei trei comonomeri: HPMA, BMA sau 2-EHA. Procesele au fost conduse pentru următoarele compoziții: 13,3% dimetacrilat, 26,6% MAA, 26,6% comonomer și 33,5% bentonită coloidală. Drept inițiator s-a utilizat AIBN (1,5% față de amestecul de monomeri) iar temperatura de termostatare a fost de 70°C; diametrul tubului de sticlă a fost de 8 mm. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 214.

Tabelul 214. Vitezele de propagare ale frontului la copolimerizarea în front a dimetacrialaților cu MAA și un comonomer (2-EHA, BMA, HPMA) la 70°C, 1,5% AIBN

Dimetacrilat	Viteza de propagarea a frontului (mm/min) coresp. comonomerului:		
	2-EHA	HPMA	BMA
conf. tab.1			
1.	7,7	7,5	7,1
2.	8,2	7,9	7,4
3.	7,6	7,4	7,0
4.	8,9	8,7	8,2
5.	9,0	8,8	8,3
6.	9,3	8,9	8,35
7.	9,4	9,2	8,8

Din tabelul 2.14 se observă că fronturile cu cea mai mare viteză de propagare sunt cele corespunzătoare dimetacrialaților la care distanța dintre grupările metacrilat este mai mare (respectiv lanțurile sunt mai flexibile), scăderea fiind în ordinea dimetacrilat 7 > dimetacrilat 6 > dimetacrilat 5 > dimetacrilat 4 > dimetacrilat 2 > dimetacrilat 1. Se observă că dimetacrilatul 3 (cel care pornește de la 1,2 propandiol) are cea mai scăzută valoare pentru viteza de propagare a frontului. Deși prin creșterea distanței dintre grupele metacrilat concentrația lor pe unitatea de volum scade, viteza de înaintare a frontului crește. Această situație poate fi explicată prin faptul că flexibilitatea lanțului dimetacrilatului crește și în felul acesta gradul de transformare al celei de a doua grupări metacrilat crește, ceea ce duce la creșterea cantității de căldură degajate și deci la mărirea vitezei de polimerizare. Această variație se regăsește și în literatura de specialitate [21] dar a fost regăsită și pentru alte polimerizări în front ale acrialaților și dimetacrialaților [19,29]. Grupările metil laterale rigidizează lanțul dimetacrilatului, și în consecință, duc la scăderea gradului de transformare a grupelor metacrilat, determinând deci scăderea vitezei de polimerizare, deci și a vitezei de înaintare a frontului.

Utilizarea celor trei comonomeri. 2-EHA, HPMA și BMA, conduce la viteze de înaintare a frontului diferite; vitezele cele mai mari se obțin cu 2-EHA, apoi cu HPMA și cele mai mici cu BMA. Rezultatele obținute pot fi explicate prin faptul că energia efectivă de activare în cazul polimerizării celor trei monomeri, scade în ordinea BMA > HPMA > 2-EHA [26].

În continuare s-a analizat influența diametrului tubului asupra vitezei de propagare a frontului. În acest scop s-au utilizat compoziții de același tip (13,3% dimetacrilat, 26,6% MAA, 26,6% HPMA, 33,5% bentonită coloidală, 1,5% AIBN față de amestecul de reacție), temperatura de termostatare 70°C, folosind dimetacriilații 1, 4 și 7. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.13.

Se observă din figura 2.13 că odată cu mărirea diametrului tubului, viteza de propagare a frontului crește, lucru explicabil prin faptul că, la diametre mai mici pierderea de căldură este mai mare, ceea ce face ca temperatura frontului să fie mai mică și astfel viteza de scindare a inițiatorului să scadă. În mod implicit viteza de polimerizare, respectiv cea de înaintare a frontului vor scădea. Aceste rezultate confirmă observațiile care s-au obținut pentru alți diacriilați și dimetacriilați [20,30].

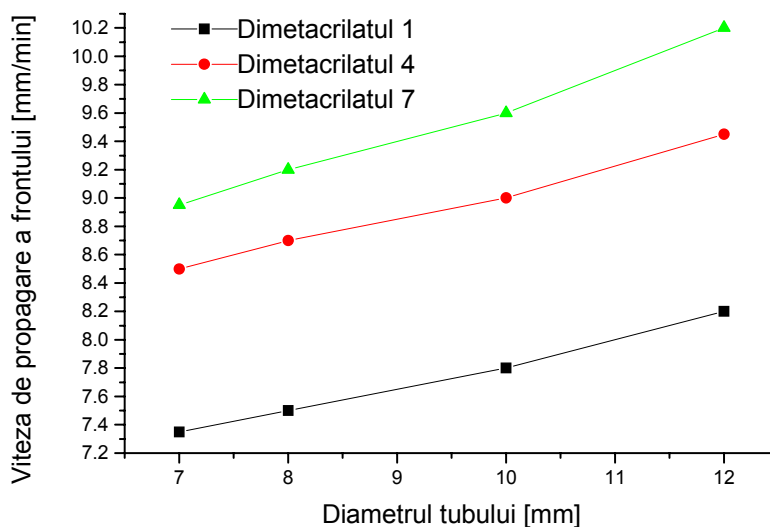


Figura 2.13. Influența diametrului tubului de polimerizare asupra vitezei de propagare a frontului.

Folosind aceeași dimetacriilați 1, 4 și 7 s-au realizat copolimerizări în aceleași condiții de compoziție ca în cazul anterior, cu tub de sticlă de 8 mm, însă pentru diferite temperaturi de termostatare (59°, 63°, 67°, 70° și 75°C). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2.

Din analiza figurii 2.14 rezultă că mărirea temperaturii de termostatare aduce o creștere a vitezei de înaintare a frontului, iar creșterea este cu atât mai pronunțată cu cât lanțul dimetacrilatului este mai flexibil (numărul de grupări CH_2 din restul diol este mai mare).

În final s-a analizat influența tipului și concentrației de inițiator asupra vitezei de propagare a frontului. Determinările au fost realizate cu dimetacrilatul 6 (în aceleași condiții de compoziție ca și în cazul anterior), la 70°C , tub de sticlă de 8 mm, utilizând drept inițiatori radicalici AIBN, POB și POL, la patru concentrații (0,8; 1,0; 1,2; și 1,5% față de amestecul de monomeri). Rezultatele sunt prezentate în figura 2.15.

Inițiatorul cel mai puțin stabil, AIBN-ul, produce frontul cel mai rapid, în timp ce POL-ul, care este cel mai stabil, face ca viteza frontului să fie mai redusă. De altfel, cu cât inițiatorul este mai stabil cu atât energia de activare este mai ridicată, ceea ce aduce în mod implicit, scăderea vitezei frontului de polimerizare. Aceleași rezultate au fost obținut și pentru cazul altor monomeri [29].

Pentru toate determinările efectuate s-a constatat că frontul de polimerizare are o viteză constantă pe tot parcursul procesului, ceea ce este de altfel în bună concordanță cu datele de literatură [16,29].

Toate probele obținute au fost supuse testelor de încălzire care au confirmat obținerea de copolimeri reticulați.

A fost sintetizată o serie de 7 α,ω -dihidroxipoliesteri ai acidului sebacic cu diverși dioli alifatici (vezi tab.1). Acești α,ω -dihidroxipoliesteri au fost modificați în dimetacriilați prin esterificare directă cu acid metacrilic. Pe baza rezultatelor obținute s-a tras concluzia că ei satisfac cerințele impuse pentru o copolimerizare în front cu diverși monomeri acrilici și metacrilici.

S-a analizat influența diferiților factori asupra copolimerizării în front a acestor dimetacriilați și s-au tras următoarele concluzii:

- creșterea distanței dintre grupele metacrilat favorizează mărirea vitezei de înaintare a frontului;

- apariția grupărilor metil laterale rigidizează lanțul dimetacrilatului și astfel viteza de înaintare a frontului scade;

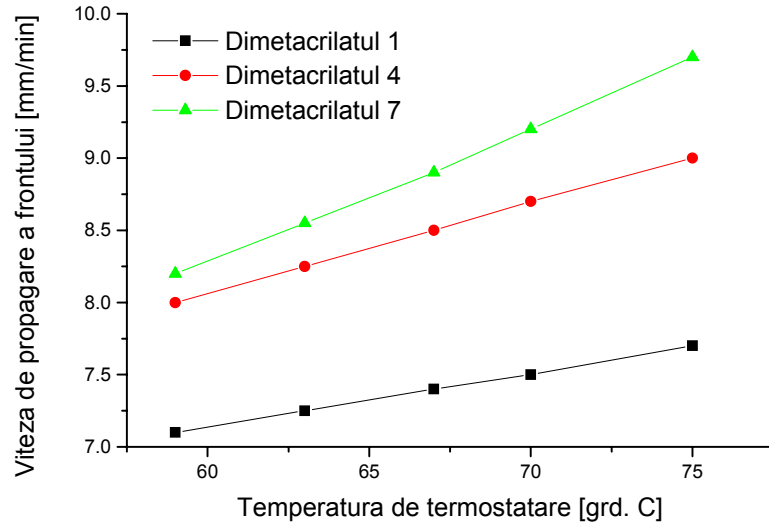


Figura 2.14. Influența temperaturii de termostatare asupra vitezei de propagare a frontului pentru dimetacriilații 1, 4 și 7

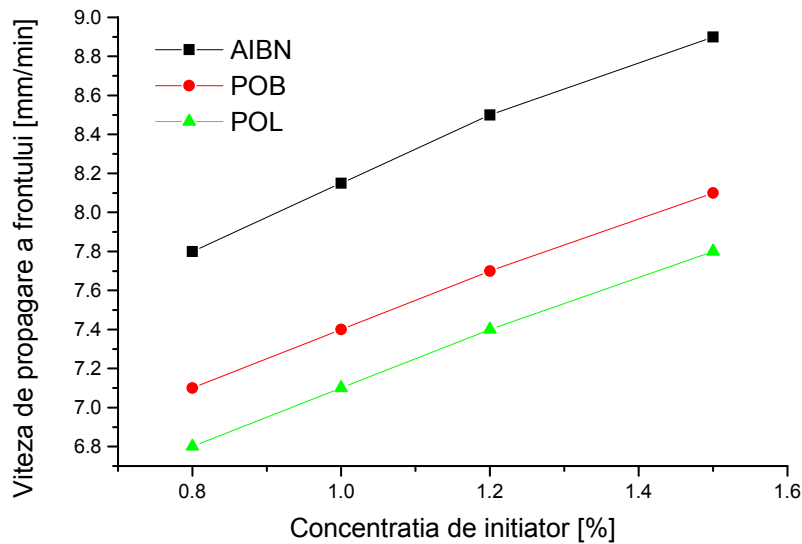


Figura 2.15. Influența tipului și a concentrației de inițiator radicalic asupra vitezei de propagare a frontului (pentru dimetacrilatul 6)

- la copolimerizarea dimetacriilaților alifatici cu MAA și unul din următorii comonomeri BMA, HPMA, 2-EHA, vitezele cele mai mari de propagare a frontului de polimerizare se obțin pentru 2-EHA, iar cele mai mici pentru BMA;

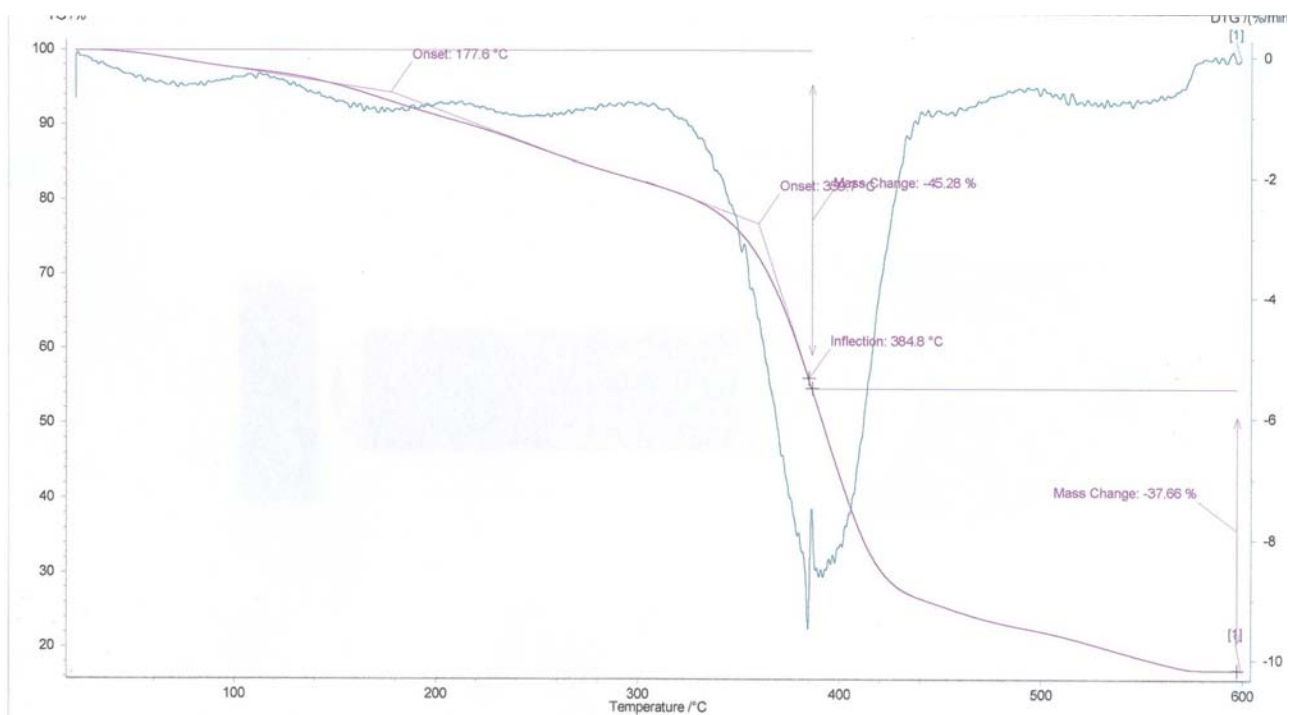
- creșterea diametrului tubului de polimerizare conduce la mărirea vitezei de propagare a frontului de polimerizare;

- creșterea temperaturii de termostatare determină o mărire a vitezei de înaintare a frontului, influența fiind cu atât mai mare cu cât lanțul dimetacrilatului este mai flexibil;

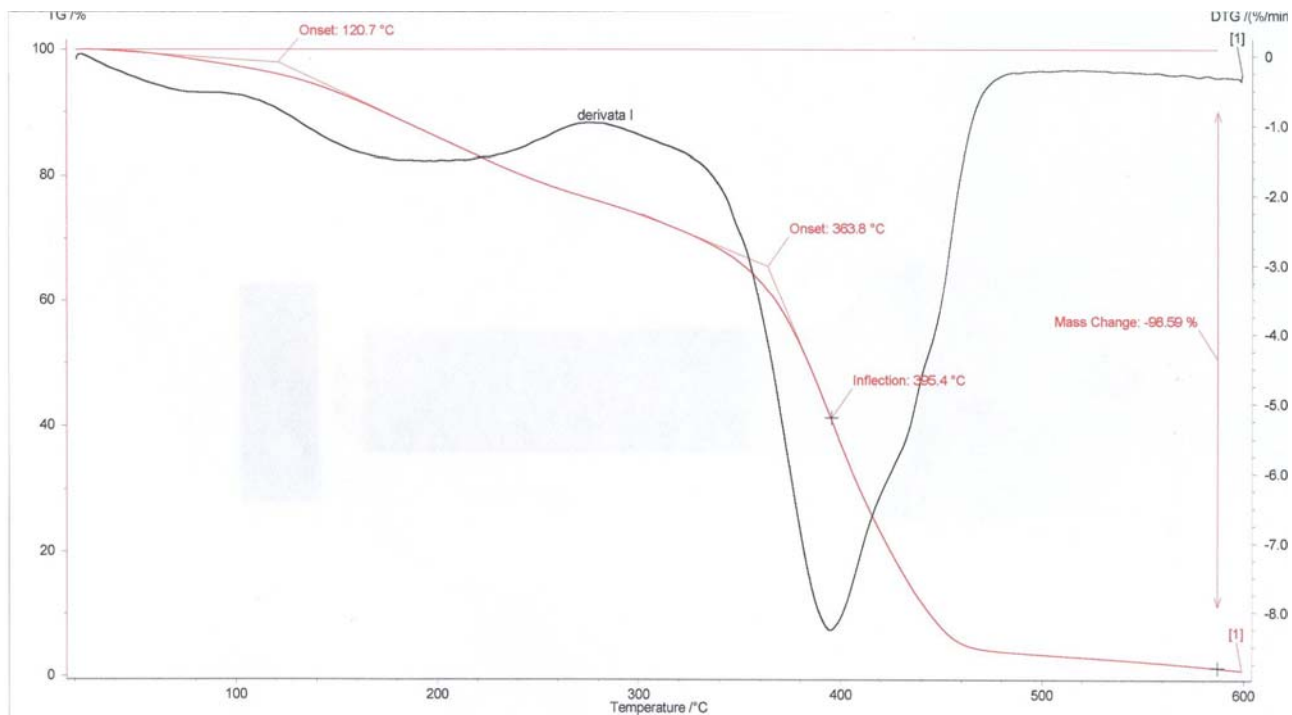
- mărirea concentrației de inițiator determină creșterea vitezei frontului, iar pentru inițiatorii utilizați (AIBN, POB, POL) vitezele cele mai mari au fost obținute pentru AIBN – inițiatorul cel mai puțin stabil, iar cele mai mici pentru POL – inițiatorul cel mai stabil;

2.7 ANALIZA TERMICA SI DINAMIC MECANICA A UNOR POLIMERI SI COPOLIMERI OBTINUTI PRIN POLIMERIZAREA ÎN FRONT A UNOR DIACRILATI ALIFATICI

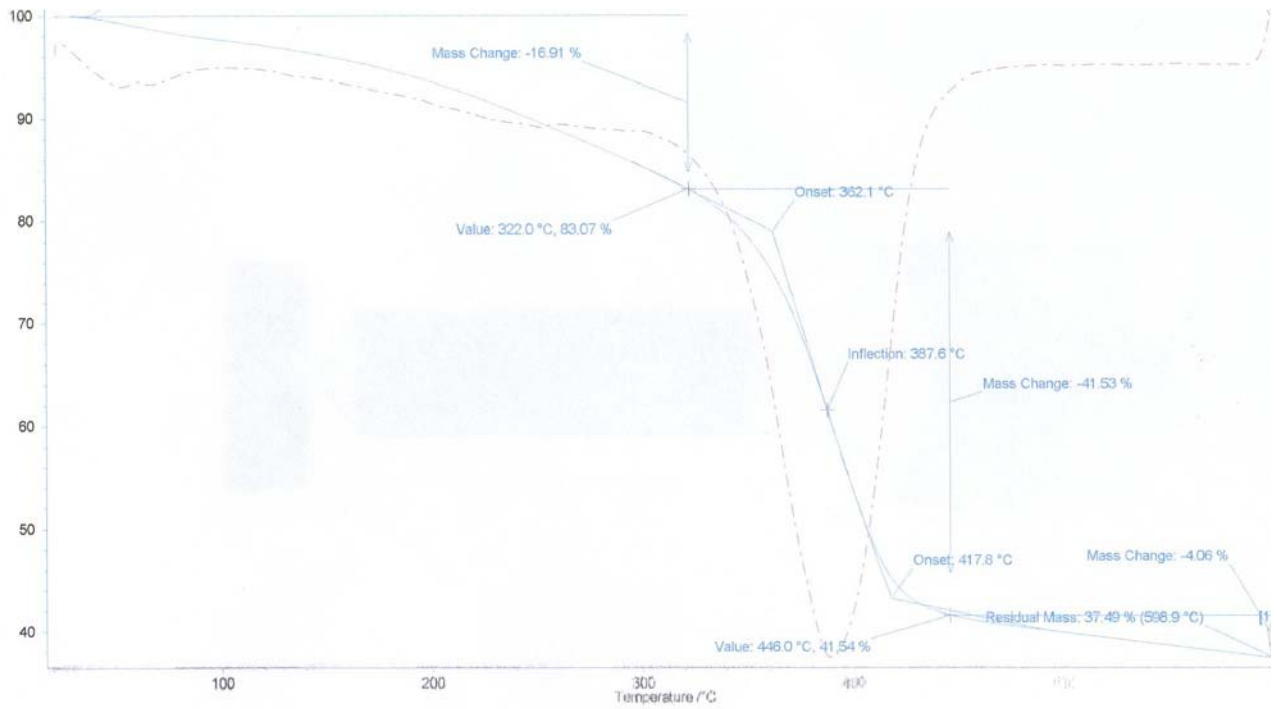
Vor fi prezentate în continuare rezultatele analizelor termice pentru o serie de polimeri și copolimeri acrilici. Toți copolimerii astfel obținuți au fost caracterizați prin analiză termică în scopul stabilirii stabilității lor termice precum și a temperaturilor de tranziție caracteristice. Au fost utilizate trei metode: TG (analiză termogravimetrică), DSC (analiză termică cu compensare de putere), DMA (analiză dinamic mecanică). Analizele au confirmat atât structura moleculară a diacrilatilor și dimetacrilatilor, cât și corelațiile stabilite anterior între structura acestor precursori polimerici. S-au stabilit corelații structură cu proprietăți termice și dinamic mecanice pentru polimerii și copolimerii studiați. În figurile următoare sunt prezentate câteva astfel de diagrame și interpretarea lor.



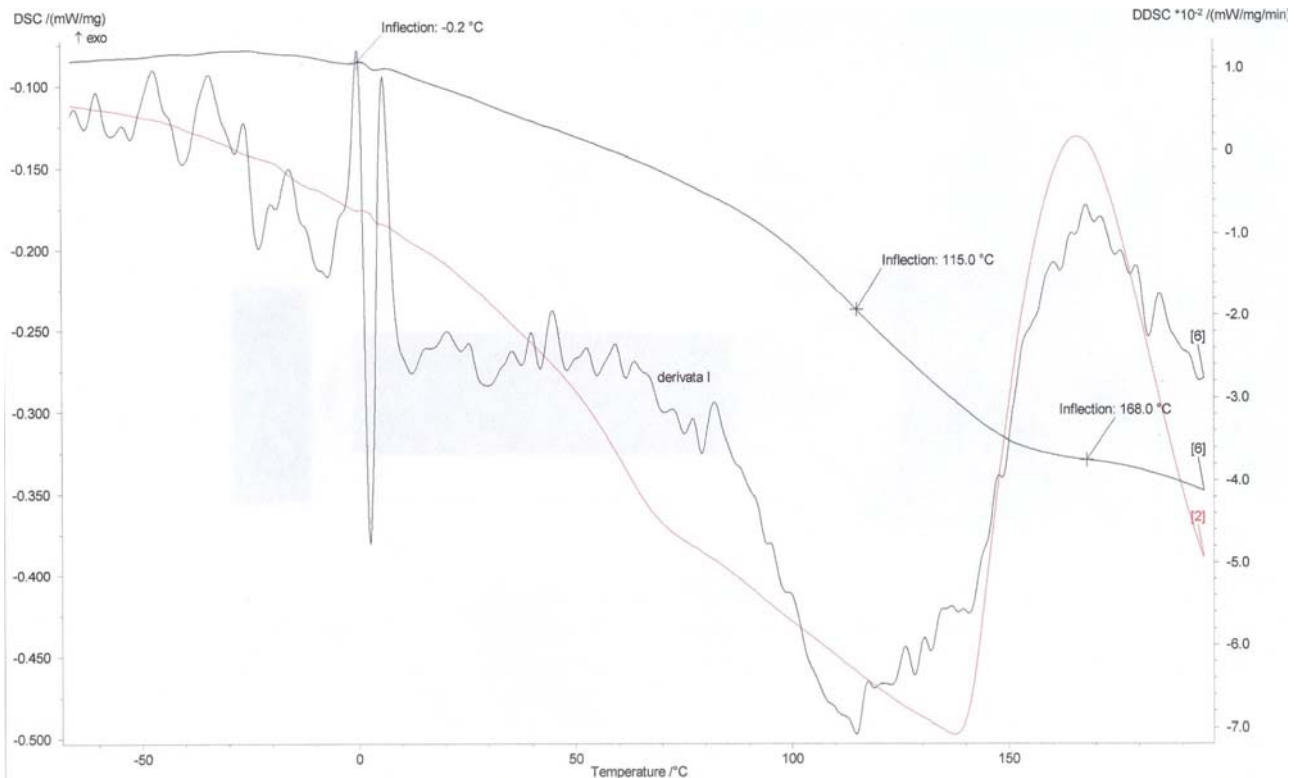
Instrument:	NETZSCH TG 209	Sample:	I3b	Mode/Type of Meas.:	TG/Sample
File:	probal3b.st2	Material:	probal3b	Segments:	1/1
Project:	206 007 499	Correction File:		Crucible:	Al2O3
Identity:	I3b	Temp. calib. file:	206007499.t2	Atmosphere:	--- / N2 /---
Date/Time:	08.07.2001 17:12:35	Range:	26 °C/10.0(K/min)/600 °C	Corr/M.Range:	400/500 mg
Laboratory:	macro	Sample Car./TC:	TG 209 standard/K	Remark:	
Operator:	florea	Sample Mass:	17.166 mg		



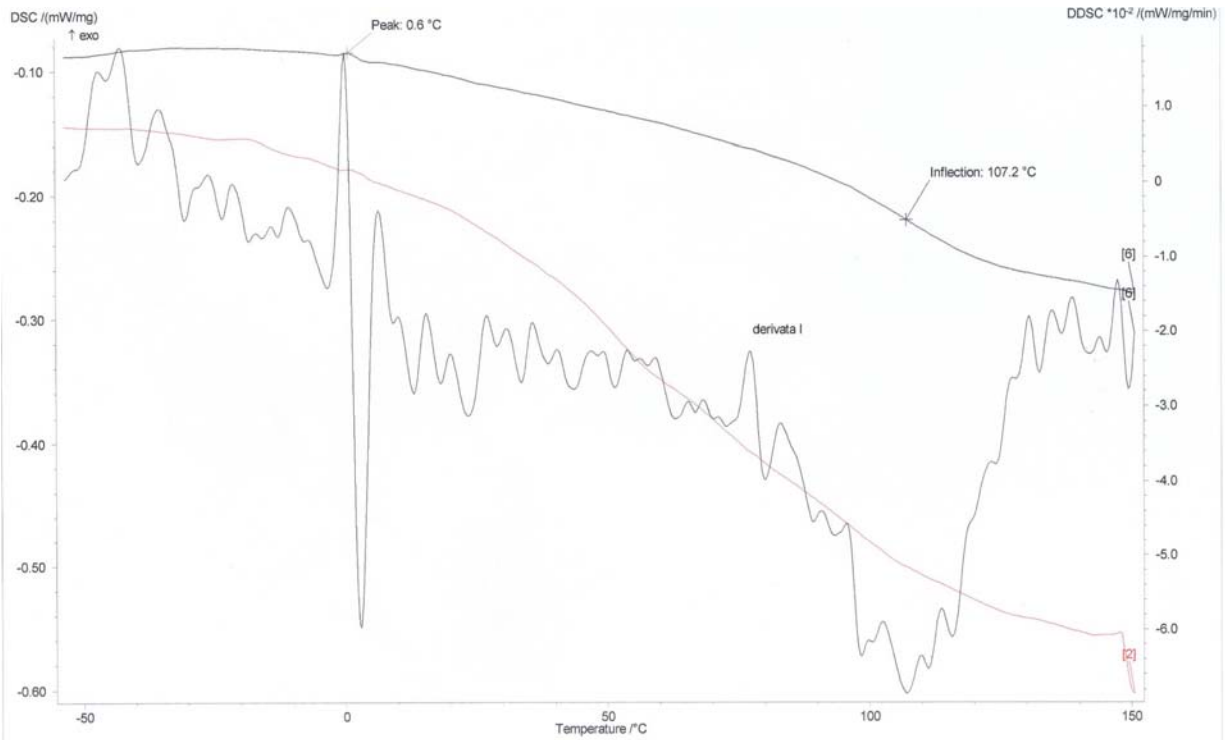
Instrument:	NETZSCH TG 209	Sample:	I4	Mode/Type of Meas.:	TG/Sample
File:	probal4.st2	Material:	probal4	Segments:	1/1
Project:	206 007 499	Correction File:		Crucible:	Al2O3
Identity:	I4	Temp. calib. file:	206007499.t2	Atmosphere:	--- / N2 /---
Date/Time:	06.07.2001 13:43:44	Range:	26 °C/10.0(K/min)/600 °C	Corr/M.Range:	300/500 mg
Laboratory:	macro	Sample Car./TC:	TG 209 standard/K	Remark:	
Operator:	florea	Sample Mass:	12.468 mg		



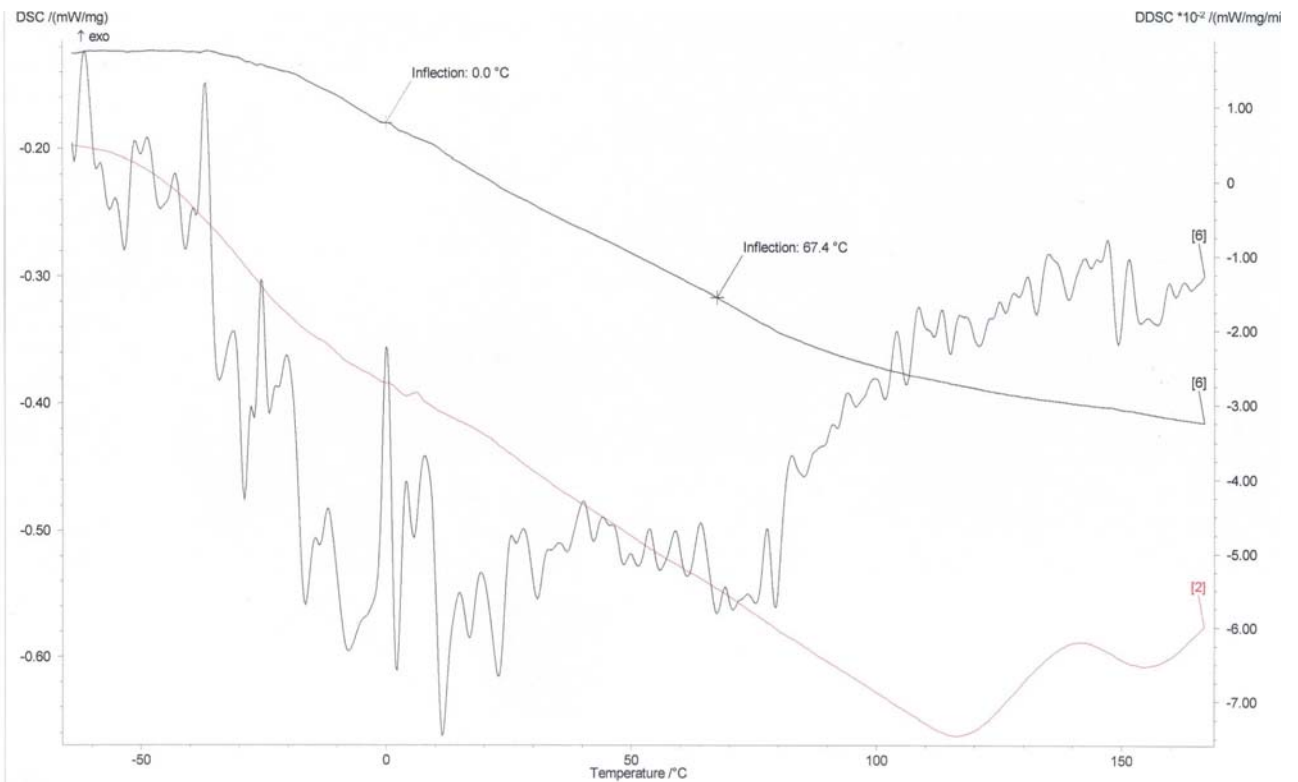
Instrument:	NETZSCH TG 209	Sample:	I4b	Modality of Data:	1/1/1
File:	probal4b.st2	Material:	probal4b	Segments:	1/1
Project:	206 007 499	Correction File:		Crucible:	1/1
Identity:	I4b	Temp. calib. file:	206007499.it2	Atmosphere:	1/1/1
Date/Time:	04.07.2001 19:38:48	Range:	28 °C/10.0(K/min)/600 °C	Control Range:	1/1/1
Laboratory:	macro	Sample Car./TC:	TG 209 standard/K	Dynamic:	
Operator:	flore	Sample Mass:	11.890 mg		



#	Instrument	File	Identity	Sample	Date	Mass	Segment	Range	Atmosphere	Correction
[2]	NETZSCH DSC 204	probal3.sdd	I3	I3	09.07.01 20:01:07	15.900 mg	2/7	-100 °C/25.0(K/min)/200 °C	--- / N2 / ---	000
[6]	NETZSCH DSC 204	probal3.sdd	I3	I3	09.07.01 20:01:07	15.900 mg	6/7	-100 °C/25.0(K/min)/200 °C	--- / N2 / ---	300



#	Instrument	File	Identity	Sample	Date	Mass	Segment	Range	Atmosphere	Correction
[2]	NETZSCH DSC 204	probal4c2.sdd	I4c2	I4c2	04.07.01 17:39:24	14.700 mg	2/7	-100 °C/25.0(K/min)/200 °C	--- / N2/---	000
[6]	NETZSCH DSC 204	probal4c2.sdd	I4c2	I4c2	04.07.01 17:39:24	14.700 mg	6/7	-100 °C/25.0(K/min)/200 °C	--- / N2/---	200



#	Instrument	File	Identity	Sample	Date	Mass	Segment	Range	Atmosphere	Correction
[2]	NETZSCH DSC 204	probal5.sdd	I5	I5	09.07.01 14:09:01	13.700 mg	2/7	-100 °C/25.0(K/min)/200 °C	--- / N2/---	000
[6]	NETZSCH DSC 204	probal5.sdd	I5	I5	09.07.01 14:09:01	13.700 mg	6/7	-100 °C/25.0(K/min)/200 °C	--- / N2/---	100

2.8. CONCLUZII

Au fost analizate influențele diferiților factori asupra polimerizării în front a diverșilor diacriilați și dimetacriilați. Din determinările efectuate se pot trage următoarele concluzii :

- creșterea distanței dintre grupele acrilat favorizează mărirea vitezei de înaintare a frontului;
- apariția grupărilor metil laterale rigidizează lanțul diacrilatului și astfel viteza de înaintare a frontului scade;
- mărirea concentrației de inițiator aduce creșterea vitezei frontului, iar pentru inițiatorii utilizați (AIBN, POB, POL) vitezele cele mai mari au fost obținute pentru AIBN, iar cele mai mici pentru POL;
- creșterea temperaturii de termostatare aduce o mărire a vitezei de înaintare a frontului, influența fiind mai mare pentru diacriilații care nu prezintă substituenți pe lanțul dintre grupările acrilat;
- fronturile de polimerizare se deplasează cu viteză constantă în toate determinările;
- Polimerizarea în front este un mod de transformare a monomerului în polimer, printr-o zonă de reacție localizată, care se propagă.
- Dimetacriilații sintetizați, având viscozități ridicate, nu permit dizolvarea inițiatorului; din acest motiv este necesară dizolvarea lui într-un monomer lichid.
- Monomerii utilizați în acest scop trebuie să prezinte reactivitate mare și temperatură de fierbere ridicată.
- Pentru vizualizarea frontului a fost necesară introducerea acidului metacrilic ceea ce în final a dus la scăderea viscozității amestecului; în aceste condiții frontul prezintă adesea fenomenul de “fingering”; pentru mărirea viscozității s-a adăugat un material de umplură inert, foarte fin (Ultrasil).
- Proporția, care a dat cele mai bune rezultate pentru toți dimetacriilații, a fost 30% dimetacrilat, 30% acid metacrilic, 30% un alt monomer (BMA, HPMA, 2EHA) și 10% Ultrasil (totul în procente de masă).
- Din încercările efectuate pentru stabilirea condițiilor optime de polimerizare s-a stabilit că la mărirea concentrației de metacrilat, viteza de înaintare a frontului scade, ca urmarea scăderii concentrației dublelor legături pe unitatea de masă.

- Analizând influența concentrației de inițiator (AIBN) se observă o scădere a vitezei de înaintare a frontului cu scăderea concentrației de inițiator, iar la concentrații mai mici de 0,4%, procesul nu are loc.
- Utilizarea tuburilor cu diametre reduse asigură o disipare a căldurii prin convecție, ceea ce face ca temperaturile interioare să fie mai mici decât temperaturile de fierbere a monomerilor utilizați (în felul acesta se evită formarea bulelor în interiorul amestecului polimerizat) iar propagarea fronturilor să nu fie afectată de astfel de factori.
- Prin micșorarea temperaturii exterioare, viteza de înaintare a frontului scade.
- Utilizarea celor trei comonomeri, BMA, HPMA și 2EHA, duce la viteze diferite de înaintare a frontului; vitezele cele mai mari obținându-se cu 2EHA, apoi cu HPMA și cele mai mici cu BMA. Aceste viteze de înaintare a frontului sunt în corelație directă cu temperatura interioară, care de asemenea este influențată, în mare măsură, de entalpia de polimerizare, care este maximă pentru 2EHA și minimă pentru BMA.
- Pentru dimetacrilatii cu aceeași structură, viteza frontului este mai mare pentru cei cu masă molară mai mare; vitezele de înaintare a fronturilor pot fi corelate cu rezultatele obținute pentru timpul de gel convențional (determinat dilatometric), τ_{GD} .

3. MODELAREA MATEMATICĂ A POLIMERIZĂRII ÎN FRONT

În literatură sunt prezentate o serie de modele matematice ale polimerizării în front [17, 19, 28] folosind o serie de variabile și mărimi determinate pentru polimerizarea în front, respectiv pentru alte polimerizări radicalice [31-44].

Punctul de plecare în modelarea matematică a acestui tip de polimerizare radicalică îl constituie ecuațiile cinetice ale etapelor mecanismului radicalic precum și modul de conservare a energiei în sistem. În acest fel se va determina pe cale analitică structura frontului de polimerizare, viteza și temperatura maximă a frontului precum și gradul de conversie al monomerului. De asemenea, se analizează și modul în care valorile acestor caracteristici sunt influențate de parametri cinetici ai reacției de polimerizare, respectiv de temperatura inițială a amestecului de reacție și de concentrațiile inițiatorului și a monomerului.

Toate aceste modele au în vedere exclusiv procesul de polimerizare și mecanismul acestuia și nu iau în considerare modul în care se face transferul de căldură în interiorul reactorului (frontului) și nici pierderile inerente de temperatură prin perete.

S-a luat în considerare deducerea unui alt model care să ia în considerare aceste aspecte.

3.1. DEDUCEREA MODELULUI

Se consideră valabile următoarele ipoteze:

1. Zona de reacție este strict delimitată și nu are loc transfer de masă prin difuziune în direcție axială;
2. Căldura se propagă exclusiv prin radiație către zona adiacentă inferioară frontului; echivalent cu căldura se transferă prin radiație numai către monomer; echivalent cu: transferul de căldură spre polimer este nul;
3. Pierderile de căldură au loc exclusiv prin pereții tubului;
4. Polimerizarea se supune unei cinetici autocatalitice al cărei profil al vitezei de reacție este prezentat în fig. 3.1. [45]

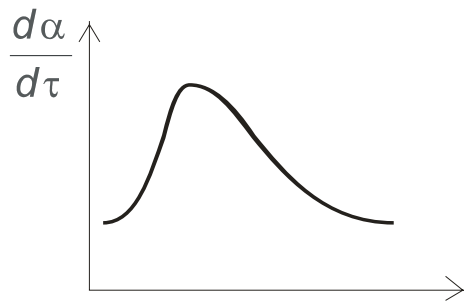


Fig. 3.1. Profilul vitezei pentru reacția autocatalitică

Prima ipoteză derivă din însăși condiția de integritate a frontului, condiție *sine qua non* pentru desfășurarea polimerizării în front. Cea de a doua ipoteză a modelului are în vedere pe de o parte faptul că propagarea frontului lasă în urmă o zonă având o temperatură egală sau apropiată de temperatura frontului, iar pe de altă parte conductivitatea termică extrem de redusă a polimerilor. Ipoteza a treia este evidentă, iar cea de a patra este recunoscută că o condiție necesară pentru ca polimerizarea să aibă loc.

Ecuția cinetică a polimerizării autocatalitice este [45]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (3.1)$$

$$\text{cu : } m + n = 2 \quad (3.2)$$

unde: m, n = ordine de reacție;
 α = conversia;
 k = constanta de viteză;
 τ = timp.

Realizarea stării staționare impune o viteză de propagare a frontului constantă și deci, o viteză de reacție constantă [46], deci $d^2\alpha/d\tau^2 = 0$. Ca urmare, se obține pentru viteza de reacție expresia:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \alpha^{2\alpha} (1 - \alpha)^{2(1-\alpha)} \quad (3.3)$$

Transferul termic bidirecțional este descris de ecuația Fourier:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \frac{q}{\lambda} \quad (3.4)$$

care, în condiții specifice, se reduce la:

$$\frac{\partial^2 T^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = - \frac{q}{\lambda_m} \quad (3.5)$$

unde căldura transferată este dată de:

$$q = Q_1 - Q_2 - Q_3 \quad (3.6)$$

cu: $Q_1 = \frac{d\alpha}{d\tau} \cdot d\tau \cdot \Delta H_R$ (3.7)

$$Q_2 = c_m m dT = c_m \rho_m V dT \quad (3.8)$$

$$Q_3 = \alpha_v \cdot S \cdot (T_f - T_0) \quad (3.9)$$

unde: Q_1 = căldura degajată în reacție

Q_2 = căldura preluată de monomer

Q_3 = căldura pierdută prin perete

q = contribuția căldurii degajate în reacție la creșterea temperaturii

ΔH_R = entalpia de reacție

c_m = căldura specifică medie

ρ_m = densitatea medie

λ_m = conductivitatea termică

S, V = aria laterală, respectiv volumul frontului

Valorile medii ale căldurii specifice, densității și conductivității termice se calculează cu relațiile:

$$c_m = (1 - \alpha)c_M + \alpha c_P \quad (3.10)$$

$$\rho_m = (1 - \alpha)\rho_M + \alpha \rho_P \quad (3.11)$$

$$\lambda_m = (1 - \alpha)\lambda_M + \alpha \lambda_P \quad (3.12)$$

indicii:

M = monomer

P = polimer

α_v = coeficientul de transfer termic al sticlei

Avansarea frontului este descrisă prin:

$$dz = u d\tau \quad (3.13)$$

cu: dz = deplasarea frontului
 u = viteza de avansare a frontului

Constanta de viteză depinde de temperatură după relația Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (3.14)$$

unde: A = factor preexponențial
 E = energie de activare
 R = constanta gazelor perfecte

3.2. INTEGRAREA MODELULUI

Ecuția de transfer de căldură se rezolvă prin integrare numerică cu metoda diferențelor finite aplicată pentru transferul bidirecțional de căldură [46].

Pe suprafața de transfer se consideră un număr de regiuni mici al căror punct central este un punct nodal (nod). Ansamblul de noduri formează rețeaua de noduri (fig.3.2). Poziția fiecărui nod în raport cu axele de coordonate este stabilită prin două numere (m, n) [45]. Temperatura medie a unei regiuni este temperatura nodului asociat acesteia. Se înlocuiesc apoi derivatele parțiale de ordinul doi prin expresiile aproximative stabilite în funcție de diferențele finite de temperatură (fig. 3.2).

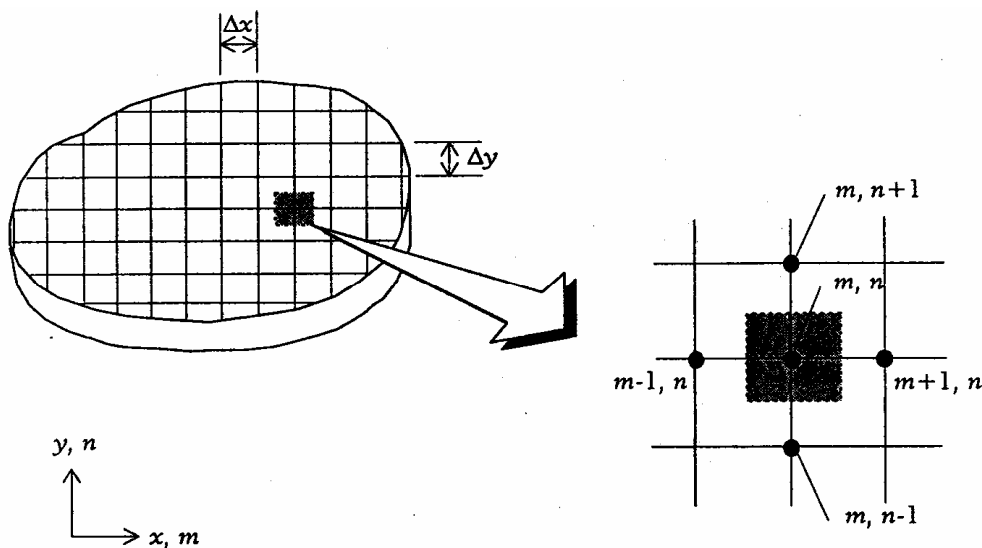


Fig. 3.2. Punctele rețelei

Gradientele de temperatură exprimate în funcție de temperaturile nodurilor sunt:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \approx \frac{t_{m+1,n} + t_{m-1,n} - 2t_{m,n}}{(\Delta x)^2} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \approx \frac{t_{m,n+1} + t_{m,n-1} - 2t_{m,n}}{\Delta y^2} \quad (3.16)$$

Deci, pentru o zonă de grosime unitară, avem:

$$\frac{t_{m+1,n} + t_{m-1,n} - 2t_{m,n}}{(\Delta x)^2} + \frac{t_{m,n+1} + t_{m,n-1} - 2t_{m,n}}{(\Delta y)^2} + \frac{q}{\lambda} = 0 \quad (3.17)$$

pentru o rețea cubică ($\Delta x^2 = \Delta y^2$) ecuația se reduce la:

$$t_{m,n+1} + t_{m,n-1} + t_{m+1,n} + t_{m-1,n} + \frac{q \cdot (\Delta x^2)}{\lambda} - 4t_{m,n} = 0 \quad (3.18)$$

Înlocuind pe q în ecuațiile (3.6 – 3.9) și, după rearanjarea termenilor, se obține ecuația prin diferențe finite pentru un nod intern:

$$\begin{aligned} & t_{m,n+1} \left(1 + \frac{\Delta x \cdot \alpha_v}{\lambda} \right) + t_{m+1,n} \left(1 + \frac{c_p \cdot \Delta x \cdot \rho}{\lambda} \right) + t_{m-1,n} + t_{m,n-1} - t_{m,n} \left(4 + \frac{\Delta x \cdot \alpha_v}{\lambda} + \frac{c_p \cdot \Delta x^2 \cdot \rho}{\lambda} \right) = \\ & = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{\Delta H_R}{\lambda} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ecuația prin diferențele finite pentru un punct pe suprafața exterioară convexă este:

$$\left(2t_{m-1,n} + t_{m,n+1} + t_{m,n-1} \right) + \frac{2\alpha_v \cdot \Delta x}{\lambda} \cdot t_f - 2 \left(\frac{\alpha_v \cdot \Delta x}{\lambda} + 2 \right) t_{m,n} = 0 \quad (3.20)$$

Modelul propus a fost integrat numeric prin utilizarea unui program realizat în MATLAB.

3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele calculelor sunt prezentate în figurile 3.3 - 3.5 comparativ cu datele experimentale .

Se observă că valorile măsurate în centrul tubului și în apropierea pereților tubulari (indicate în fig. 4 prin ∇ pentru BMA și \square pentru 2-HPMA) sunt în bună concordanță cu valorile calculate.

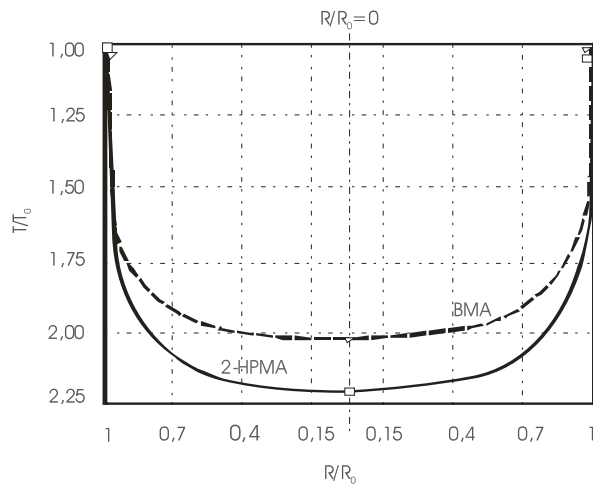


Fig. 3.3. Profilurile de temperatură în front calculate pentru copolimerizarea ternară dimetilacrilat, acid metacrilic, metacrilat de butil (BMA) sau 2-etil-hexil-acrilat (2-HPMA)
 R_a = raza tubului, T_0 , T = temperatura inițială și finală

Poziția frontului (atât calculată, cât și experimentală) se modifică liniar cu timpul și valorile obținute prin integrarea modelului sunt practic identice cu datele experimentale (fig.3.4)

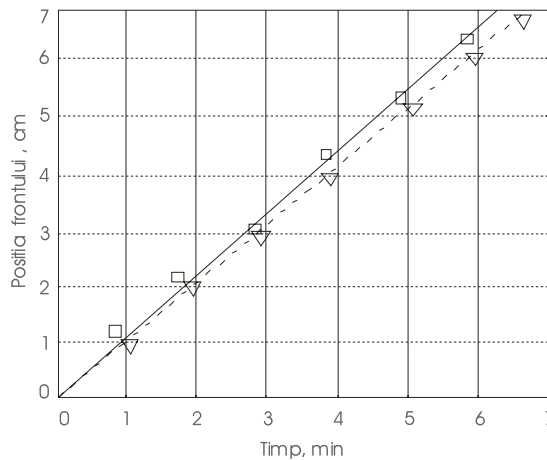


Fig. 3.4. Deplasările frontului calculate și experimentale pentru copolimerizarea ternară dimetilacrilat – 30%, co-monomeri(30%): ∇ pentru BMA sau \square pentru 2-HPMA, Acid metacrilic – 30% și ULTRASIL 10%, Temperatura inițială 70° , inițiator AIBN 1% (masă)

Modificările calculate ale temperaturilor în front (direcție axială) reproduc într-o manieră aproximativă valorile experimentale (fig. 6)

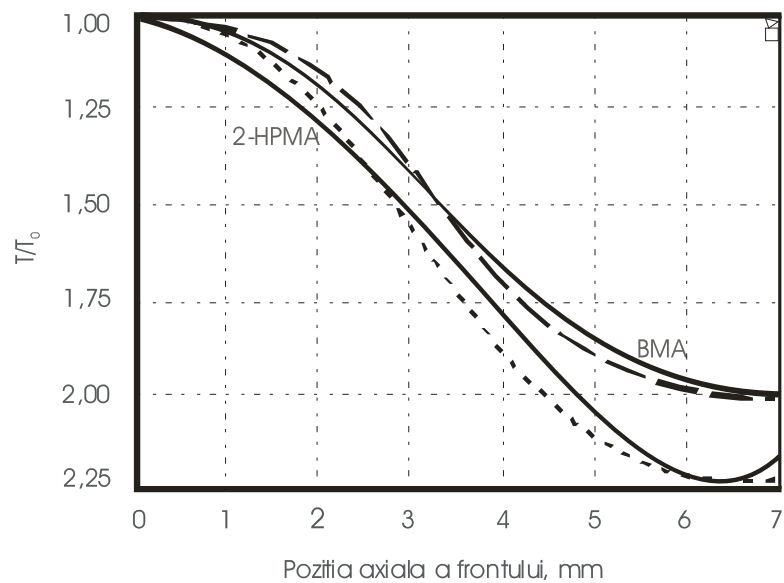


Fig. 3.5. Profilul axial al temperaturilor în front
(liniile continue indică valorile calculate; iar cele întrerupte pe cele experimentale,
condițiile de copolimerizare sunt indicate la fig. 3.4.)

Rezultatele obținute permit aprecierea că modelul propus ar fi caracteristic pentru reacția de polimerizare în front.

4. EFECTE POSTAMESTECARE ÎN APARATE ECHIPATE CU PROMOTORI STATICI DE AMESTECARE

Promotorii statici de amestecare (promotorii statici de turbulență sau, mai nou, umpluturi structurate) sunt elemente mecanice dispuse fix în conducte sau coloane care realizează amestecarea utilizând energia cinetică a fluidelor în curgere. Amestecarea este rezultatul secționării fluxului principal în două (sau mai multe) subfluxuri (fluxuri parțiale) care sunt apoi răsucite, deplasate, comprimate, decomprimate și recombinate.

Amestecătorul static este aparatul tubular echipat cu promotori statici de amestecare dispuși în serie, succesiv sau la intervale fixe. Comparativ cu amestecătoarele dinamice acestea prezintă o serie de avantaje dintre care se amintesc: aplicabilitate într-un domeniu larg de viscozități și în toate regimurile de curgere; spectru îngust al timpilor de staționare (practic curgere tip piston); adaptare ușoară la un sistem existent; cheltuieli de investiții și exploatare mici.

Forma suprafețelor promotorilor statici permite clasificarea celor aproape 200 de tipuri brevetate în trei grupe: elemente cu suprafețe plane, cu elicoidale și respectiv combinate. O altă clasificare se face pe baza lungimii de amestecare (raportul lungime/diametru pentru care se atinge gradul de amestecare impus) și pierderea de presiune aferentă acesteia; se disting: amestecătoare cu lungime mare și pierdere de presiune mică pe unitatea de lungime (Kenics, Sulzer SMV, etc.) și respectiv, amestecătoare cu lungime constructivă mică și pierderi de presiune mari pe unitatea de lungime (Sulzer SMX, Hi-Mixer, etc).



Fig. 4.1. Element Sulzer SMX

Numai câteva tipuri – Sulzer SMX și SMV, și similare - sunt folosite la scară industrială. Primul dintre acestea (fig.4.1) este frecvent utilizat, în principal datorită ușurinței de cu care poate fi fabricat din diverse materiale (oțel inoxidabil, bronz fosforat, polipropilenă, ceramică) care se aleg în funcție de caracteristicile de udare ale fluxurilor care care se amestecă.

Elementul de amestecare Sulzer SMV (fig.4.2) constă din plăci striate dispuse în planuri paralele cu axa conductei care formează canale deschise încrucișate. Unghiul dintre

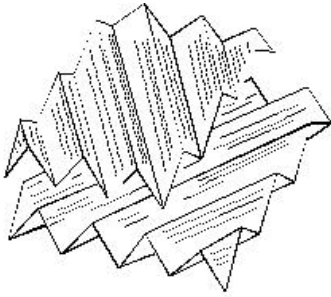


Fig. 4. 2. Element Sulzer SMV

axa canalelor și axa conductei ($30 - 70^\circ$) și mărimea canaleor triunghiulare din plăci se corelează cu viscozitatea fluidelor și respectiv cu lungimea de amestecare și căderea de presiune admise. Pentru diametre ale conductei mai mici de 100 mm, lungimea unui element de amestecare este egală cu diametrul iar la diametre mai mari lungimea este o fracțiune din acesta. În sistemul de canale triunghiulare al fiecărui element fluxul principal este divizat și dirijat pe direcții paralele cu planul axial de simetrie al elementului, dispersia spațială obținându-se după parcurgerea încă unui element, a cărui plan de simetrie este perpendicular pe al anteriorului.

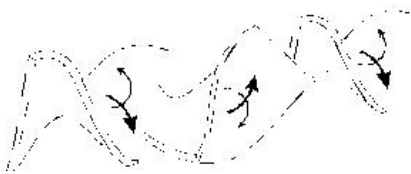


Fig. 4.3. Element elicoidal Kenics

Rar (în special în schimbătoare de căldură multitubulare) este utilizat și amestecătorul elicoidal Kenics (fig.5) care este constructiv cel mai simplu.

Cele câteva studii teoretice publicate se ocupă în principal de mecanismul de amestecare – fără însă a îl elucida. Sunt de asemenea analizate calitatea amestecării, lungimile de amestecare și căderile de presiune, și, corelat cu acestea, consumul energetic pentru un anumit tip, de obicei comparativ cu tipurile cele mai utilizate.

Deși există un număr mare de lucrări dedicate proprietăților de amestecare nu este încă posibilă o prezentare unitară a acestuia, în special datorită neelucidării mecanismului de amestecare.

Factorii care influențează (într-o măsură mai mare sau mai mică) calitatea amestecării sunt: raportul volumetric al fluxurilor care se amestecă, densitatea și viscozitatea fluxurilor alimentate.

Căderile de presiune sunt apropiate ca valoare pentru diferitele tipuri de elemente dacă diametrul hidraulic, însă diferă mult în funcție de regimul de curgere și de lungimea de amestecare (mare sau mică). Geometria complicată a promotorilor statici de amestecare nu a permis însă dezvoltarea unor ecuații generalizate pentru corelarea căderilor de presiune cu diametrul hidraulic și forma specifică a canalelor; se obișnuiește exprimarea pierderii de presiune ca multiplu al căderii de presiune în conducta goală.

Amestecătoarele statice sunt utilizate în principal pentru omogenizarea și dispersarea continuă; îngustarea spectrului timpilor de staționare, respectiv pentru îmbunătățirea transferului termic și de masă. Domeniile de aplicare pot fi grupate după cum urmează:

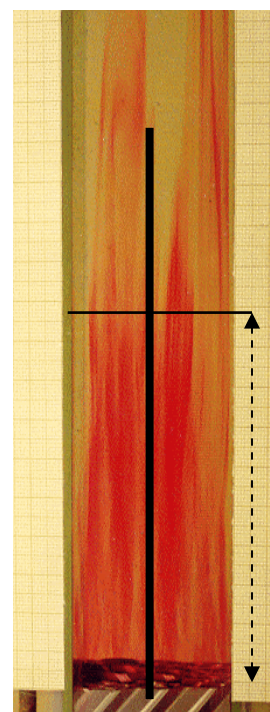
1. Amestecare propriu - zisă: omogenizarea concentrației, viscozității și temperaturii; intensificarea transferului termic; dispersări (suspensii, emulsii);
2. Procese de transfer de masă: extracție; solubilizare; absorbție, rectificare, stripare, desorbție cu gaz inert
3. Reactoare chimice: absorbție însoțită de reacție chimică; polimerizare continuă; procese multifazice; fermentație; epurare biologică. Este de remarcat că din 1990 când firma Sulzer a anunțat primele sisteme catalitice suportate pe elemente statice, numărul tipurilor de catalizatori și al ofertanților crește în mod continuu.

4.1. REZULTATE EXPERIMENTALE

Pentru studiul efectelor postamestecare, s-a utilizat o coloană de sticlă, cu secțiune pătrată, echipată cu elemente statice de amestecare tip Sulzer SMV. La baza coloanei s-a alimentat apă, debitul fiind controlat cu un debitmetru. Cu ajutorul unei seringi s-au injectat cantități controlate de fluid colorat și s-a înregistrat fotografic imaginea fluxurilor la ieșirea din zona de amestecare (zona postamestecare).

Imaginile obținute au fost analizate și măsurate în vederea obținerii unor date cantitative asupra lungimii zonei de curgere fără amestecare. Pe imagini s-au poziționat linii de ghidaj verticale, paralele cu subfluxurile formate la ieșirea din zona de amestecare, măsurându-se (pe grila dispusă la marginea coloanei) distanța pe care se menține paralelismul subfluxurilor (FIG.4.4.).

Fig. 4.4. Evaluarea Lungimii zonei de curgere tip piston



Gradul de omogenitate s-a apreciat raportând suprafețele colorate dintr-un patrat cu latura egală cu latura secțiunii coloanei, amplasat adiacent zonei terminale a umpluturii, la suprafața acestuia. În acest scop s-au delimitat prin figuri geometrice regulate zonele colorare și s-a determinat suprafața acestor figuri care a fost apoi însumată (FIG.4.5)

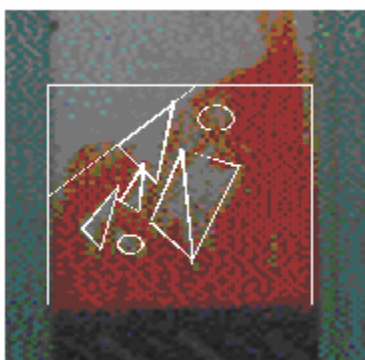


Fig. 4.5. Calculul omogenității

Rezultatele sunt exemplificate în fig. 4.6 care redă dependența lungimii pe care se păstrează paralelismul subfluxurilor (echivalată cu

zona în de curgere tip piston) pentru un număr de 4 și respectiv 5 elemente statice în zona de amestecare și în fig. 4.7 care redă dependența gradului de omogenitate în zona de postamestecare în funcție de numărul elementelor statice din zona de amestecare.

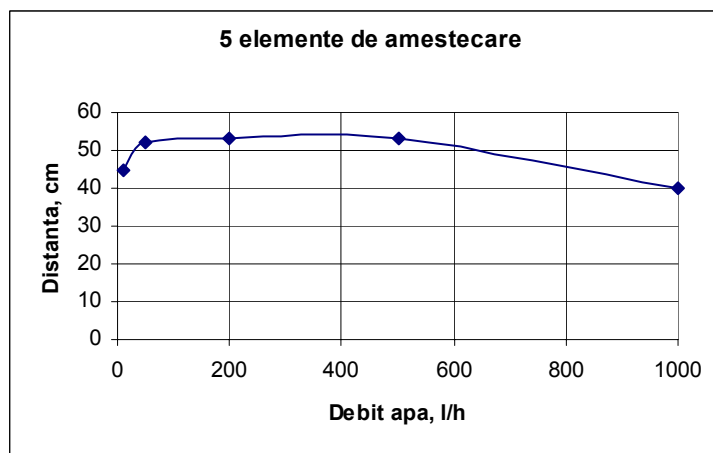
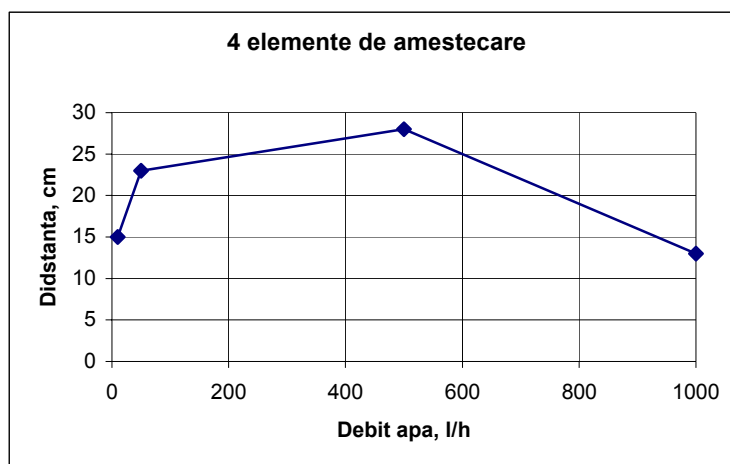


Fig. 4.6. Dependența lungimii de curgere tip piston (în zona postamestecare) de numărul elementelor statice și de debitul de alimentare a coloanei

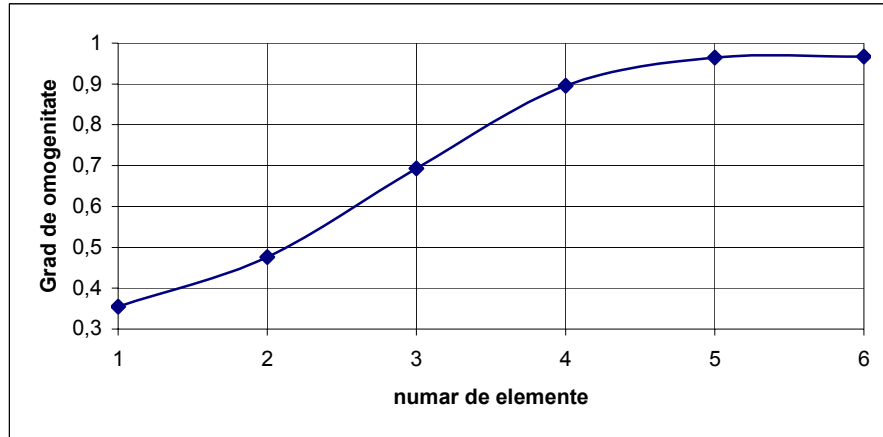
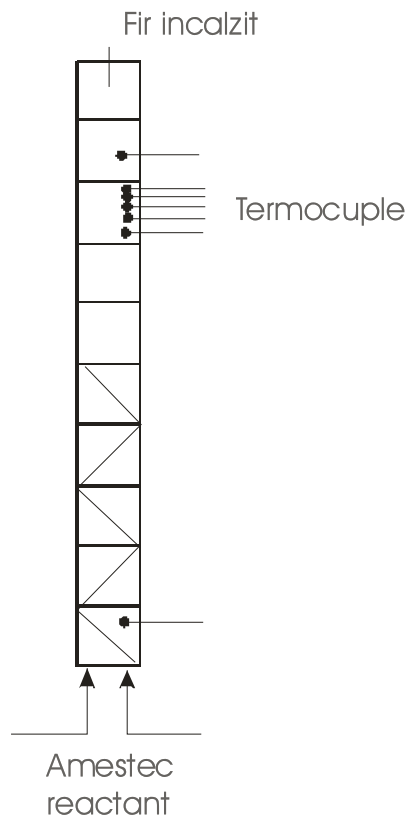


Fig. 4.7. Dependența gradului de omogenitate în zona postamestecare de numărul elementelor statice în zona de amestecare.

Studiile privind descompunerea inițiatorilor în coloane cu elemente statice de amestecare au fost efectuate într-o coloană de oțel inoxidabil echipată cu același tip de elemente statice(Sulzer SMV). Încălzirea coloanei a fost asigurată cu ajutorul unei benzi de încălzire comandate electronic. Dozarea inițiatorilor s-a făcut chimic. S-au efectuat teste la diferite temperaturi, debite de alimentare pentru un număr de 5- 15 elemente statice, datele experimentale confirmând că descompunerea inițiatorilor are loc în conformitate cu ecuația timpului de înjumătățire.

5. REACTORUL DE POLIMERIZARE CONTINUĂ ÎN FRONT

Reactorul de polimerizare în front (fig.5.1) a fost construit din oțel inoxidabil fiind format



din 10 tronsoane având lungimea egală cu diametrul.

În primele 5 tronsoane de la bază au fost dispuse

elemente statice de amestecare, iar în tronsonul 8 au

fost inserate pe generatoarea cilindricului 5

termocuple, a căror poziție poate fi reglată radial.

Inițierea polimerizării s-a făcut la vârful reactorului

folosind un fir încălzit.

După inițierea polimerizării frontul s-a deplasat

descendent, iar când acesta a ajuns în zona

termocuplelor, s-a pornit alimentarea cu amestecuri

reactante folosind două pompe dozatoare cu piston,

având fiecare 2 capete de pompare. Unul din cele 4

capete a pompat soluția de inițiator în monomeri iar

celelalte amestecul de reacție. Debitul de amestec

reactant a fost reglat până la stabilizarea frontului în

zona termocuplelor, fapt controlat prin profilul axial de

temperatură (fig. 5.2.).

Fig.5.1. Schema reactorului

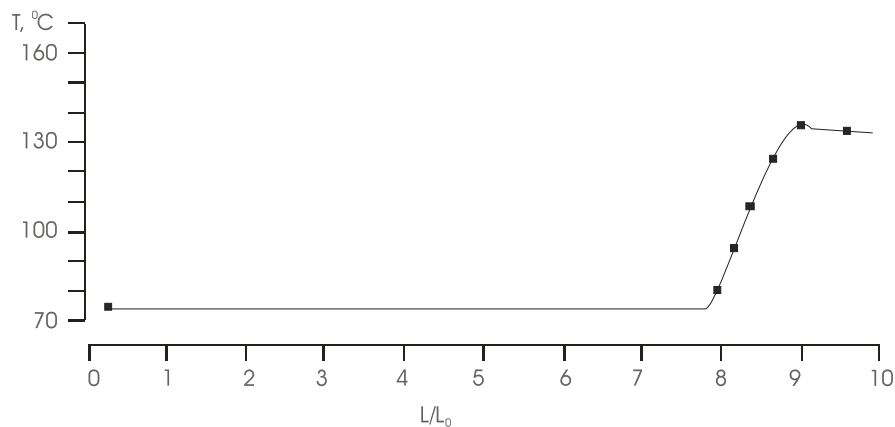


Fig. 5.2. Variația temperaturii în reactorul de polimerizare continuă în front (amestec DMEG 30%, MAA 30%, MMA 30%, Ultrasil 10%; AIBN 30%)

6. BIBLIOGRAFIE

1. Pojman, J.A., Ilyashenko, V.M., Khan, A.M. – *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (16), 1996, p. 2825
2. Merzhanov, G.A., Borovinskaya, P.I. – *Dokl. Nauk. SSSR*, **204**, 1972, p. 336
3. Merzhanov, G.A. – *Archiv.Comd.*, **1**, 1981, p. 23
4. Varma, A., Lebrat, J.P. – *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1992, p. 2179
5. Puszynski, J., Degreve, J., Hlavacek, V. – *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1987, p. 1424
6. Anselm-Tamburini, U., Munir, Y.A. – *J. Appl. Phys.*, **66**, 1989, p. 5039
7. Merzhanov, G.A. – *Int. J. Self Propagating High Temp. Synth.*, **2**, 1993, p. 113
8. Merzhanov, G.A. – *Combust. Sci. Technol.*, **98**, 1994, p. 307
9. Chechilo, N.M., Khvilivitskii, R.J., Enikolopyan, N.S. – *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **204**, 1972, p. 180
10. Chechilo, N.M., Enikolopyan, N.S. – *Dokl. Phys. Chem.*, **230**, 1976, p. 840
11. Chechilo, N.M., Enikolopyan, N.S. – *Dokl. Phys. Chem.*, **214**, 1974, p. 174
12. Chechilo, N.M., Khvilivitskii, R.J., Enikolopyan, N.S. – *Dokl. Phys. Chem.*, **215**, 1974, p. 170
13. Manelis, G.B., Smirnov, L.V. – *Combust. Explos. Shock Waves*, **5**, 1976, p. 665
14. Pojman, J.A. – *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1991, p. 6284
15. Pojman, J.A., Khan, A.M., West, W. – *Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **33**, p. 1188
16. Pojman, J.A., Willis, J., Fortenberry, D., Ilyashenko, V.M., Khan, A.M. – *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **33**, 1995, p. 643
17. Gowariker, V.R., Viswanathan, N.V., Sreedhar, J. – *Polymer Science*, J. Wiley&Sons, Ed., New York, 1986
18. Sorensen, W.R., Campbell, W. – *Praeparative Methoden der Polymeren-Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weiheim, 1962
19. Bandur, G., Florea, S., Manovicu, V., Manovicu, I. – *Bul. St. Univ. Politehnica Timișoara*, **44** (58), vol. 2, 1999, p. 192
20. Bandur, G., Florea, S., Manovicu, V., Manovicu, I. – *Zilele Academice Timișene*, Ed. VI, 27-28 Mai 1999, Timișoara
21. Berlin, A.A., Mirenskaia, N.B., Saskova, V. – *Plast. und Kautschuk*, **1**, 1971, p. 12
22. White, S.R., Kim, J.K. – *Reinforced Plastics Comp.*, **12**, 1992, p. 520

23. Kim, C.J., Teng, H., Tucker, C.L., White, S.R. – *J. Comp. Mater.*, **29**, 1995, p. 1222
24. Nagy, I.P., Sike, L., Pojnam, J.A. – *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1995, p. 3611
25. Nagy, I.P., Sike, L., Pojnam, J.A. – *Adv. Mater.*, **7**, 1995, p. 1038
26. Immergut, E.H., Brandrup, J. – *Polymer Handbook*, Third Edition, J.Wiley&Sons Ed., New York, 1989, p. II/335
27. Judas, D., Fradet, A., Marechal, E. – *Macromol. Chem.*, **184**, 1983, p. 1129
28. Elias G.H. – *Macromolecules*, Plenum Press Ed., New York, 1977
29. Bandur, G., Florea, S., Manovicu, V., Manovicu, I., Florea, L. – “Polimerizarea în front a unor diacriilați alifatici”, Ses. Com. Șt. cu part. internațională, Univ. “Aurel Vlaicu” Arad, oct. 2000, Analele Universității “Aurel Vlaicu” Arad, seria Chimie, 2000, p. 147
30. Bandur, G., Florea, S., Manovicu, V., Manovicu, I., Florea, L. – “Copolimeri acrilici reticulați obținuți prin polimerizare în front”, Ses. Com. Șt. cu part. internațională, Univ. “Aurel Vlaicu” Arad, oct. 2000, Analele Universității “Aurel Vlaicu” Arad, seria Chimie, 2000, p. 156
31. Manelis, G.B., Smirnov, L.P., Peregudov, N.I. – *Combust. Explos. Shock Waves*, **13**, 1977, p. 389
32. Goldfeder, P.M., Volpert, V.A., Ilyashenko, V.M., Khan, A.M., Pojman, J.A. – *J. Phys. Chem. B.*, **101** (18), 1997, p. 3474
33. Davtyan, S.P., Gelman, E.A., Karyan, A.A., Tnoyan, A.O., Enikolopyan, N.S. – *Dokl. Phys. Chem.*, **253**, 1980, p. 579
34. Gelman, E.A., Karyan, A.A., Davtyan, S.P., Volpert, A.V., *Dokl. Phys. Chem.*, **260**, 1981, p. 971
35. Bandur, G. – *Teza de doctorat*, Univ. Politehnica Timișoara, 1999
36. Brandrup, J., Immergut, E.H. – *Polymer Handbook*, J.Wiley&Sons, New York, 1982
37. Solovyov, S.E., Ilyashenko, V.M., Pojman, J.A. – *CHAOS*, **7** (2), 1997, p. 331
38. Pojman, J.A., Craven, R., Khan, A.M., West, W. – *J. Phys. Chem.*, **96**, 1992, p. 7466
39. Pojman, J.A., Willis, J., Khan, A.M., West, W. – *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1996, p. 991
40. Khanukaev, B.B., Kozhushner, M.A., Enikolopyan, N.S. – *Combust. Explos. Shock Waves*, **10**, 1974, p. 562
41. Matkowsky, B.J., Sivashinsky, G.I. – *SIAM (So. Ind. Appl. Math.)*, **35**, 1978, p. 465
42. Bayliss, A., Matkowsky, B.J. – *J. Comput. Phys.*, **71**, 1987, p. 147
43. Zeldovich, Y.B., Barenblatt, G.I., Librovich, V.B., Makhviladze, G.M. – *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*, Cons. Bureau, New York, 1985

44. Odian, G. – *Principles of Polymerization*, J.Wiley&Sons, New York, 1981
45. Rusnac, L.M., Bandur, G.N., Rusnac, C. – *Chem. Bull. POLITEHNICA Univ. (Timișoara)*, **48** (62), 2003, p. 38-40
46. Leca, A., Cerna-Mladin, E., Stan, M. – *Transfer de căldură și masă*, Ed. Tehnică, București, 1998, p. 181