

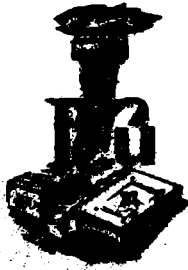
FUNDAMENTUM

MINODORA LECA

CHIMIA FIZICĂ
A
MACROMOLECULELOR



EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI



BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA
Bucuresti

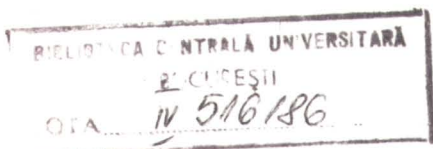
Cota IV 516 186
C 199901829
Inventar

MINODORA LECA

**CHIMIA FIZICĂ
A
MACROMOLECULELOR**

Editura Universității din București

– 1998 –



226/99

Referenți științifici: **Prof. dr. Corneliu PODINĂ**
Prof. dr. Zoica CENUȘE

B.C.U. București



C199901829

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; 410.23.84

ISBN 973-575-229-8

P R E F A Ț Ă

Prezenta ediție revizuită a cursului "Chimia fizică a macromoleculilor", apărut în 1993 în Tipografia Universității București, are ca scop două obiective majore. Primul constă în creșterea valorii sale ca manual. Acest lucru s-a realizat subdivizând materialul prin introducerea - acolo unde a fost oportun - de noi paragrafe și subparagrafe pentru a accentua sistematizarea și a ușura urmărirea conținutului, rearanjând unele subcapitole și paragrafe pentru a facilita înțelegerea, concepând aplicații pentru toate capitolele - cunoscut fiind faptul că încă nu există culegeri de probleme pentru această disciplină, introducând bibliografia reprezentativă la fiecare capitol.

Al doilea obiectiv este aducerea la zi a conținutului cursului, realizat prin adăugiri, eliminări și revizuirii judicioase. Astfel, multe secțiuni conțin modificări ce reflectă atât maturizarea cât și dezvoltarea deosebit de dinamică a Chimiei fizice a macromoleculilor, practic fiecare capitol având înserate elemente noi. În acest sens merită a fi specificate: subcapitolul "Tehnici de sinteză a polimerilor", capitolele "Particularitățile structurale ale polimerilor" și "Proprietățile specifice polimerilor" și subcapitolul "Materiale polimerice multicomponente și/sau multifazice".

Dat fiind numărul extrem de mare de publicații în domeniu, în special în numeroasele reviste de specialitate, nu s-a putut prezenta o bibliografie exhaustivă și s-au citat numai cărțile de bază și cele mai recente de care am putut dispune, specifice capitolului cuprinse în curs. De asemenea, dat fiind numărul redus de ore de curs afectat acestei discipline nu s-au putut aborda toate capitolele de Chimia fizică a macromoleculilor, ca: metodele hidrodinamice de studiu a macromoleculilor în soluție, difuzia luminii, proprietăți electrice, optice și de transport prin polimeri, comportarea termică a acestora sau - mai pe larg - materialele compozite, deosebit de moderne, studiate și utile.

Imi exprim speranța că editia de față va fi mult mai utilă nu numai studenților cărora se adresează, ci și cercetătorilor sau specialiștilor care lucrează în domeniu.

Mulțumesc tinerilor mei colegi, asist. Teodora Staicu și asist. Marin Mîcuț, pentru ajutorul dat în redactarea computerizată a materialului.

Februarie 1998

Minodora Leca

CUVÂNT ÎNAINTE LA PRIMA EDIȚIE

Lucrarea de față îmbină cuantumul de cunoștințe obligatoriu pentru un licențiat în chimie într-un domeniu ce cunoaște, practic, o dezvoltare expolzivă și numărul de ore afectat, prin planul de învățământ, acestei discipline.

Materialul este destinat studenților anului IV al secțiilor de Chimie și Chimie-Fizică din Facultatea de Chimie, care au parcurs deja cursurile generale de chimie organică și chimie fizică - inclusiv cursul de "Chimie coloidală" - și care pot fi introduși direct în "Chimia fizică a macromoleculor". Astfel, unele noțiuni clasice sunt reluate foarte sumar și numai în cazurile strict necesare pentru ca diferențele dintre comportarea micro- și macromoleculor să devină evidente.

Conceptul de stare macromoleculară, teoriile, mecanismele și cinetica proceselor de sinteză a polimerilor, structura primară și de ordine superioare împreună cu cauzele care o produc, soluțiile de polimeri - cu prezentarea particularităților dizolvării, a proprietăților soluțiilor, a teoriilor ce explică proprietățile specifice, a mărimilor ce se determină din proprietăți în soluție și prevederea solubilității, stările fizice și de fază ale polimerilor, comportarea specifică a acestora în stările respective sub acțiunea forțelor exterioare sunt prezentate în întreaga complexitate, evitând totuși folosirea unui aparataj matematic excesiv.

Unitatea prezentării ar fi necesitat și introducerea unui subcapitol de procedee de polimerizare și policondensare. Din lipsă de spațiu și având în vedere că doar polimerizarea în emulsie are implicații teoretice deosebite, absența acestuia este suplinită de o lucrare de laborator.

Capitolul "Soluții de polimeri" este mai extins decât poate fi prezentat în numărul de ore afectat pentru a veni - într-o măsură redusă - în sprijinul studenților anului V de la specialitatea Chimie fizică a secției de Chimie în ceea ce privește cursul "Termodinamica soluțiilor de polimeri".

Sunt prezentate, pentru prima dată, aplicații numerice la trei dintre capitole, în scopul unei mai bune fixări și însușiri a cunoștințelor.

Orice sugestii privitoare la organizarea și conținutul cursului sunt binevenite, în vederea unei viitoare editări.

Februarie 1993

Minodora Leca

CUPRINS

1. CONCEPTUL DE STARE MACROMOLECULARĂ	13
1.1. Introducere	13
1.2. Noțiuni și definiții	14
1.3. Clasificarea polimerilor	17
1.4. Mase moleculare medii; distribuția maselor moleculare	21
1.4.1. Mase moleculare medii uzuale	21
1.4.2. Distribuția maselor moleculare	23
1.5. Aplicații	24
Bibliografie	26
2. TEORIILE PROCESELOR DE SINTEZĂ A POLIMERILOR	27
(în colaborare cu asist. Teodora Staicu)	
2.1. Mecanismul, cinetica și termodinamica polimerizării radicalice	29
2.1.1. Reacțiile radicalilor și importanța acestora în procesul de polimerizare	29
2.1.2. Metode de inițiere a polimerizării radicalice	31
2.1.3. Cinetica polimerizării radicalice	34
2.1.4. Termodinamica polimerizării radicalice	44
2.2. Mecanismul și cinetica polimerizărilor ionice și coordinative	48
2.2.1. Particularitățile polimerizărilor ionice	48
2.2.2. Polimerizarea prin mecanism cationic	49
2.2.3. Polimerizarea prin mecanism anionic	53
2.2.4. Polimerizări ionice cu obținere de polimeri heterocatenari	56
2.2.5. Polimerizarea coordinativă (stereospecifică)	61
2.3. Copolimerizarea	67
2.3.1. Clasificarea copolimerilor binari	68
2.3.2. Ecuația de compoziție a copolimerilor binari	69
2.3.3. Clasificarea copolimerizărilor	74

2.4. Mecanismul și cinetica policondensării	78
2.4.1. Deosebirile dintre polimerizare și policondensare	78
2.4.2. Cinetica policondensării monomerilor difuncționali	81
2.4.3. Controlul maselor moleculare în policondensările liniare	83
2.4.4. Distribuția maselor moleculare în polimerii de condensare liniari	86
2.4.5. Relația dintre gradul de policondensare mediu numeric și constanta de echilibru a reacției de policondensare	88
2.4.6. Policondensarea sistemelor polifuncționale	90
2.5. Transformări chimice ale polimerilor	91
2.5.1. Transformări polimer-analoge	92
2.5.2. Reacții de reticulare	94
2.5.3. Reacții de degradare	95
2.6. Tehnici de sinteză a polimerilor	97
2.6.1. Tehnici de polimerizare	98
2.6.2. Tehnici de policondensare	104
2.7. Aplicații	105
Bibliografie	108
3. PARTICULARITĂȚILE STRUCTURALE ALE POLIMERILOR	110
3.1. Microstructura lanțurilor macromoleculare	110
3.1.1. Izomeria structurală	111
3.1.2. Izomeria secvențială	113
3.1.3. Izomeria sterică	114
3.1.4. Izomeria geometrică	116
3.2. Flexibilitatea lanțurilor macromoleculare	117
3.2.1. Ghemuri macromoleculare	118
3.2.2. Conformația statistică a lanțurilor macromoleculare individuale	120
3.2.3. Funcția de distribuție pentru distanța dintre capetele lanțului	125
3.2.4. Efectul compoziției chimice asupra flexibilității lanțurilor macromoleculare	135
3.3. Structuri macromoleculare superioare	137
3.3.1. Structuri secundare - conformații regulate	137
3.3.2. Structuri terțiare - aranjarea segmentelor mai mari	139
3.3.3. Structuri cuaternare - aranjamente multicomponente	139
3.4. Aplicații	140

Bibliografie	141
4. SOLUȚII DE POLIMERI (în colaborare cu asist. Marin Micuț)	143
4.1. Particularitățile dizolvării polimerilor	144
4.1.1. Imbibarea și dizolvarea polimerilor	144
4.1.2. Factorii care determină imbibarea și dizolvarea	148
4.2. Termodinamica soluțiilor concentrate de polimeri	149
4.2.1. Teoria Flory-Huggins	151
4.2.1.1. Amestecuri de compuși micromoleculari	151
4.2.1.2. Deducerea ecuațiilor termodinamice în teoria Flory -Huggins	154
4.2.1.3. Modificări aduse de Flory teoriei	162
4.2.1.4. Proprietățile soluțiilor Flory-Huggins	163
4.2.1.5. Imbunătățiri ulterioare aduse teoriei Flory-Huggins	165
4.2.2. Teoria ecuațiilor de stare	166
4.2.2.1. Teoria ecuațiilor de stare pentru lichide pure	167
4.2.2.2. Teoria ecuațiilor de stare pentru amestecuri binare	172
4.2.3. Teorii pentru soluții diluate	177
4.2.3.1. Soluții de molecule sferice compacte	178
4.2.3.2. Soluții de ghemuri macromoleculare	180
4.2.4. Abordarea fenomenologică a soluțiilor de polimeri	182
4.3. Metode de echilibru pentru studiere soluțiilor de polimeri	183
4.3.1. Osmometria	184
4.3.2. Echilibrul de sedimentare	186
4.4. Prevederea solubilității polimerilor	187
4.4.1. Conceptul de parametru de solubilitate	188
4.4.2. Parametrul de solubilitate tricomponent	189
4.4.3. Metode de calcul a parametrului de solubilitate	191
4.4.4. Metode experimentale de determinare a parametrilor de solubilitate	193
ai polimerilor	
4.5. Aplicații	194
Bibliografie	197
5. PROPRIETĂȚILE POLIMERILOR	198
5.1. Stări fizice și de fază	198
5.1.1. Conceptele de stare fizică și de fază	198

5.1.2. Tranziții de faze și de stări fizice	199
5.2. Tranziții de faze și de stări fizice în polimeri	201
5.2.1. Stările de fază ale polimerilor	201
5.2.2. Stările fizice ale polimerilor	202
5.2.3. Tranziții multiple în polimeri	204
5.3. Cristalizarea și cristalinitatea polimerilor	208
5.3.1. Structura macromoleculilor și cristalinitatea polimerilor	208
5.3.2. Cristalizarea din soluții diluate	209
5.3.3. Cristalizarea din topitură	210
5.3.4. Topirea polimerilor cristalini	212
5.3.5. Gradul de cristalinitate	214
5.4. Starea sticloasă	218
5.4.1. Aspectul fenomenologic al tranziției de vitrifiere	219
5.4.2. Teoriile tranziției de vitrifiere	223
5.4.3. Factorii care afectează temperatura de vitrifiere	227
5.5. Starea înalt-elastică	231
5.5.1. Condițiile de elasticitate înaltă	231
5.5.2. Teoriile elasticității înalte	232
5.6. Starea fluid-vâscoasă	237
5.7. Materiale polimerice multicomponente și/sau multifazice	238
5.7.1. Polimeri plastifiați	238
5.7.2. Amestecuri și aliaje polimerice	239
5.7.3. Materiale polimerice multifazice	240
5.8. Aplicații	242
Bibliografie	243
6. COMPORTAREA REOLOGICĂ A POLIMERILOR	245
6.1. Ecuații reologice de stare	246
6.1.1. Solidul ideal elastic	246
6.1.2. Fluidul ideal vâscos	247
6.2. Curgerea soluțiilor, dispersiilor și a polimerilor în stare fluid-vâscoasă	249
6.2.1. Fluide newtoniene	249
6.2.2. Vâscozitatea soluțiilor diluate de polimeri	251
6.2.3. Vâscozitatea soluțiilor concentrate și a polimerilor în stare fluid-vâscoasă	253

6.3. Vâsco-elasticitatea liniară a polimerilor	254
6.4. Comportarea mecanică a polimerilor	261
6.4.1. Tipuri de curbe tensiune-deformație pentru polimeri în stare sticloasă	261
6.4.2. Comportarea mecanică a polimerilor cristalino-amorfi	264
6.5. Aplicații	265
Bibliografie	265
Anexa 1	267
Anexa 2	268
Anexa 3	269
Anexa 4	269

1. CONCEPTUL DE STARE MACROMOLECULARĂ

1. 1. INTRODUCERE

Chimia fizică a macromoleculor este definită ca știința care aplică chimia fizică (metodele experimentale și teoretice ale fizicii) la studiul polimerilor sau a compușilor macromoleculari.

Începuturile sale datează din 1861, an în care Thomas Graham a descris existența unei clase de substanțe care diferă în privința proprietăților de difuzie de substanțele obișnuite: difuzează lent în solvenți, nu cristalizează din soluții și nu trec prin membrane semipermeabile. La data respectivă în această categorie intrau polimeri naturali de tipul albuminelor și cleiului, de la demunirea grecească a ultimului (colla) derivând și numele de coloizi dat întregii clase de substanțe cu asemenea proprietăți, precum și unele "soluții" de aur și sulf, denumite încă de pe atunci pseudosoluții pentru a le deosebi de cele obișnuite. Trebuie remarcat faptul că Graham a interpretat corect proprietățile specifice de mai sus, atribuindu-le maselor mari ale moleculelor, respectiv ale particulelor fazei disperse.

Cu excepția soluțiilor de polimeri, particulele fazei disperse a sistemelor coloidale sunt alcătuite din asociate de molecule mici sau mari, motiv pentru care și moleculele polimerilor au fost considerate inițial, de Mark și Mayer - adepții teoriei micelare, constituite asemănător. Prin sinteza polimerilor de condensare, Staudinger (1925) și Carothers (1931) au demonstrat că macromoleculele se formează prin unirea unor molecule mici prin legături covalente.

În soluții diluate compușii macromoleculari sunt dispersați la nivel molecular și formează soluții adevărate, stabile termodinamic, proprietate ce le deosebește fundamental de sistemele coloidale tipice, instabile. Comportarea coloidală se datorează dimensiunilor foarte mari ale macromoleculor flexibile, care se încolăcesc formând ghemuri statistice de dimensiuni coloidale. Astfel, chimia fizică a macromoleculor a debutat cu capitolul de soluții, în cadrul chimiei coloidale.

Întârzierea dezvoltării chimiei fizice a macromoleculor ca știință independentă s-a datorat faptului că existența moleculelor cu mase foarte mari a fost stabilită ferm abia spre sfârșitul anilor 1920, date fiind proprietățile prezentate de substanțele macromoleculare, care par a sfida regulile clasice ale chimiei și fizicii. Astfel, termeni ce reprezintă corecții mici în diverse teorii dezvoltate pentru a descrie diferite proprietăți ale compușilor micromoleculari devin predominanți pentru compușii macromoleculari.

O altă caracteristică a chimiei fizice a macromoleculilor o constituie numărul relativ limitat de metode experimentale adecvate pentru a determina proprietățile polimerilor. Adesea, valorile experimentale sunt legate cu proprietățile urmărite în mod indirect, fiind necesare teorii destul de complicate pentru a le putea determina.

Cu toate acestea, știința macromoleculilor a cunoscut o dezvoltare explozivă, datorată importanței imense a polimerilor - ca materiale de bază sau drept componente ale unor amestecuri - în tehnologiile moderne și deci a necesității stringente de a cunoaște proprietățile și comportarea acestora. Dacă tehnologia nu va depăși nivelul actual de înțelegere a materialelor polimerice, ritmul progresului va fi discutabil. De aceea este necesară cunoașterea și aprofundarea acestei științe de specialiști din cât mai multe domenii, pentru a putea conlucra în dezvoltarea sa.

Lordul Todd, președintele Societății Regale din Londra, întrebat care este contribuția cea mai importantă a chimiei la dezvoltarea științei și societății a răspuns: "Sunt înclinat să cred că dezvoltarea polimerizării este, probabil, cel mai mare lucru pe care l-a făcut chimia, deoarece aceasta are cel mai mare efect asupra vieții de toate zilele. Lumea ar fi total diferită fără fibre artificiale, materiale plastice, elastomeri etc." [I am inclined to think that the development of polymerization is, perhaps, the biggest thing chemistry has done, where it has had the biggest effect on everyday life. The world would be a totally different place without artificial fibres, plastic, elastomers, etc.", Chem. Eng. News 58 (40), 29 (1980)].

1. 2. NOȚIUNI ȘI DEFINIȚII

Denumirea de macromoleculă sugerează o moleculă de dimensiuni foarte mari. Trebuie stabilit însă cât de mare trebuie să fie aceasta pentru a putea fi clasificată drept macromoleculă.

O moleculă organică este definită ca cea mai mică parte din substanță în care atomii sunt uniți prin legături covalente. Definiția se aplică și compușilor macromoleculari. De multe ori, definiția de mai sus nu coincide însă cu definiția fizică a moleculei, considerată ca agregat de atomi care, în fază gazoasă sau în soluție, rămân totdeauna împreună. Ca și micromoleculele, macromoleculele se pot asocia prin forțe intermoleculare, iar particulele rezultate se comportă - în cele mai multe din fenomenele fizico-chimice - ca o moleculă. Așa se întâmplă cu acizii nucleici, constituiți din două helixuri \propto menținute laolaltă în special prin legături de hidrogen, cu colagenul - constituit din trei helixuri \propto legate similar, cu miosina - formată din două helixuri \propto răsucite unul în jurul altuia, structură stabilizată de legăturile hidrofobe dintre resturile acizilor nepolari în fiecare a șaptea poziție.

Se poate vorbi despre molecule numai în cazul compușilor macromoleculari care se dizolvă și nu în al celor care formează rețele tridimensionale ce pot cuprinde chiar întreaga masă de polimer. În acest caz entitatea structurală este molecula sub formă de lanț, constituită din secvențe continue, mai

mult sau mai puțin regulate, de elemente de lanț identice sau diferite unite prin legături covalente, care se repetă în structura sa, numite **unități care se repetă** sau **unități structurale**. Unitatea care se repetă provenită de la o moleculă de monomer se mai numește **unitate monomeră**. Lanțul constituie scheletul macromoleculii și poartă numele de **catenă principală**, iar grupele funcționale și catenele legate de acesta se numesc **grupe laterale**, respectiv **catene laterale sau secundare**.

Moleculele mici care se combină sunt cunoscute sub numele de **monomeri** sau **meri**, iar reacția de combinare se numește, în general, **polimerizare**. Polimerii constituiți din unități care se repetă identice sunt denumiți **homopolimeri**, iar unitatea structurală corespunzătoare se mai numește **unitate monomeră**; cei ce conțin două sau mai multe tipuri de unități monomere sunt numiți **copolimeri**. Lungimea lanțului polimeric este specificată prin numărul de unități care se repetă, numit **grad de polimerizare**. Termenii cu grad de polimerizare redus se numesc **oligomeri** și fac tranziția între compușii micro- și macromoleculari.

Astfel, structura unei molecule de homopolimer liniar se poate scrie: $X-(M)_n-Y$, unde X și Y reprezintă grupele terminale, M - unitatea monomeră și n - gradul de polimerizare. Pentru grade de polimerizare mari natura grupelor terminale este irelevantă și, de cele mai multe ori, nu este cunoscută. Într-un asemenea caz formula polimerului se scrie $-(M)_n-$, iar masa moleculară este dată de produsul dintre masa unității monomere și gradul de polimerizare.

Polimerii care au catena principală constituită prin legarea covalentă a unui singur tip de atomi se numesc **homocatenari**, iar cei care conțin heteroatomi ce alternează regulat sunt denumiți **heterocatenari**.

Cu excepția unor polimeri naturali și a celor obținuți prin metode speciale (prin mecanism anionic), compușii macromoleculari au grade de polimerizare cuprinse între limite destul de largi, fiind constituiți din serii polimer omologe, ceea ce înseamnă că aceștia sunt, în general, **polimolecuari** sau **polidisperși**. În consecință și masele moleculare au distribuții largi și trebuie caracterizați prin **grade de polimerizare**, respectiv **mase moleculare, medii**.

Existența unei mase moleculare definite constituie o parte a conceptului de puritate chimică. Din cele de mai sus rezultă că și noțiunea de puritate chimică își modifică înțelesul în cazul polimerilor: un compus macromolecular este considerat chimic pur dacă moleculele sale sunt constituite din unități monomere identice.

Între compușii micro- și macromoleculari nu se poate trage o linie de demarcație netă, această trecere nefiind însoțită de modificări sensibile ale proprietăților. Proprietățile mecanice, intervalul de înmuiere, intervalul de topire pentru polimerii cristalino-amorfi se modifică continuu pentru mase moleculare cuprinse între 10000 și 100000, depinzând de structura polimerului. Peste

valorile de mai sus, proprietățile amintite se modifică puțin sau deloc, permițând identificarea maselor moleculare de la care începe domeniul macromolecular.

Dacă se ia ca exemplu dependența temperaturii de topire a parafinelor normale de masa moleculară sau de gradul de polimerizare, GP, aceasta crește în seria omologă mult pentru termenii inferiori, apoi panta se micșorează până când, pentru polimetilenă sau pentru polietilena complet liniară, nu mai este netă și ajunge la 135-140°C pentru un interval larg de mase moleculare (fig. 1.1.). Masa moleculară la care temperatura de topire devine practic independentă de gradul de polimerizare corespunde începutului domeniului macromolecular.

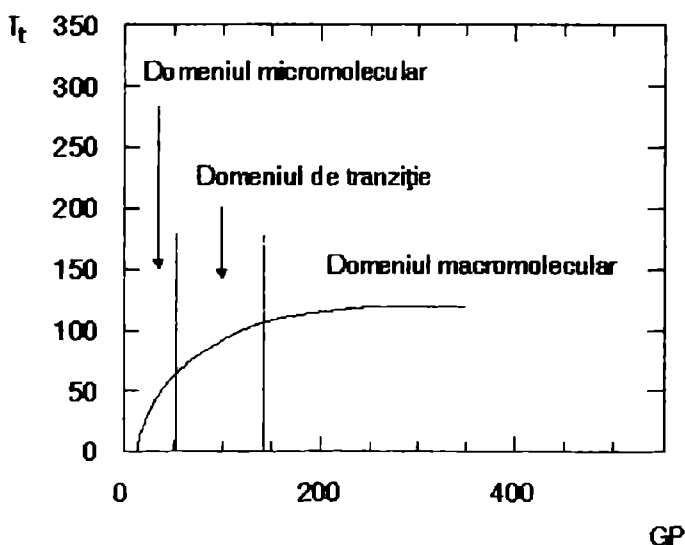


Fig. 1.1. Dependența temperaturii de topire de gradul de polimerizare pentru hidrocarburi normale

Seria de polimeri cu aceeași structură chimică care diferă prin gradul de polimerizare a fost numită de Staudinger serie polimer-omologă. Diferențele de omologie servesc la delimitarea domeniului micro- de cel macromolecular. Peste o masă moleculară dată, dependentă de structura polimerului, termenii seriei omologe își pierd individualitatea și noțiunea de serie polimer-omologă își pierde sensul.

Polidispersia afectează puternic proprietățile fizico-mecanice ale polimerilor și de aceea este necesar ca, pe lângă masele moleculare medii, să se cunoască și distribuția acestora în jurul valorilor medii.

Frecvent unitatea monomeră are compoziție elementară identică sau foarte apropiată de a moleculei de monomer de la care a provenit sau de la care ar fi putut proveni. Această identificare conduce la nomenclatura obișnuită a polimerilor: numele polimerului este dat de numele monomerului la care se adaugă prefixul **poli**. Dacă numele monomerului este format dintr-un singur cuvânt, ca în cazul etilenei, propilenei, caprolactamei etc., și polimerul se scrie într-un singur cuvânt:

polietilenă, polipropilenă, policaprolactamă etc. Când numele monomerului este format din două sau mai multe cuvinte - ca de exemplu metacrilat de metil, acetat de vinil, acrilat de etil etc. - se adaugă prefixul poli la numele monomerului scris în paranteză: poli(metacrilat de metil), poli(acetat de vinil), respectiv poli(acrilat de etil) etc.

Pentru denumirea copolimerilor se introduce prefixul **co** între numele primului și celui de al doilea monomer: poli(butadienă-co-stiren), poli(stiren-co-acrilonitril) etc.

1. 3. CLASIFICAREA POLIMERILOR

Pentru a putea cuprinde toți polimerii cunoscuți, clasificarea se face după mai multe criterii.

1. Primul criteriu de clasificare a fost **proveniența** sau **originea** și, din acest punct de vedere, se deosebesc trei clase:

a. polimeri **naturali**, cum sunt proteinele, acizii nucleici, albuminele, polizaharidele, polihidrocarburile etc.;

b. **artificiali** sau **derivați**, obținuți prin modificarea celor naturali ca: vâscoza, celulozidul, galalitul etc.;

c. **sintetici**, obținuți prin polimerizare, policondensare sau deschideri de cicluri ca: polietilenă, poli(clorură de vinil), poliesteri, poli(etilenoxid) etc.

2. Luând în considerație **structura catenei principale**, se disting două clase de polimeri:

a. **de adiție**, rezultați în urma reacțiilor de polimerizare;

b. **de condensare**, obținuți prin reacții de policondensare.

Noțiunile de polimerizare și policondensare se vor defini după prezentarea următorului criteriu de clasificare.

3. După **mecanismul de sinteză** se împart în două clase:

a. polimeri obținuți prin **mecanism în lanț**;

b. polimeri obținuți prin **mecanism în trepte**.

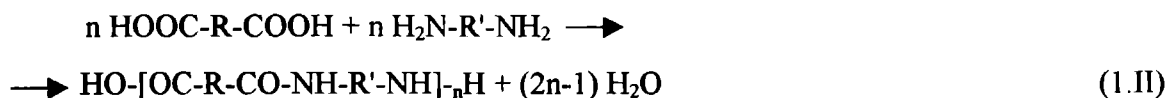
Polimerizarea reprezintă reacția de unire a moleculelor de monomeri fără formare de compuși secundari micromoleculari. Polimerii rezultați se numesc **de adiție** și ca exemplu se poate da clasa polimerilor vinilici, a căror obținere se poate reprezenta astfel:



Polimerizarea are loc prin mecanism în lanț. Compoziția chimică elementară a polimerului este identică cu a monomerului. Marea majoritate a polimerilor de adiție sunt **homocatenari**.

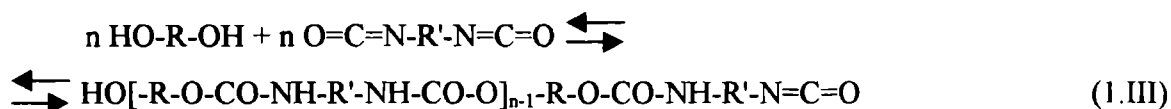


Policondensarea reprezintă reacția de unire a moleculelor de monomeri însoțită de formarea unor compuși micromoleculari secundari ca: apă, acid clorhidric, amoniac etc. Polimerii rezultați se numesc **de condensare**. Ca exemplu se poate da obținerea poliamidelor din diacizi și diamine:



Compoziția chimică elementară a unității structurale diferă de a celor doi monomeri prin molecula mică eliminată, iar polimerii obținuți sunt **heterocatenari**. De obicei, policondensările sunt, ca și condensările, o succesiune de reacții de echilibru, deci decurg prin mecanism în trepte.

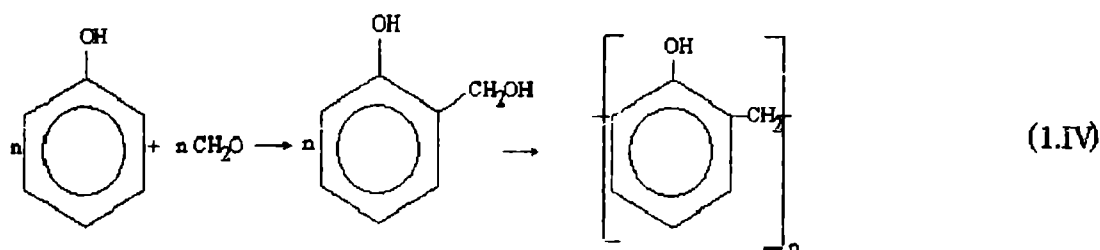
Dacă se consideră definițiile de mai sus, noțiunile de polimeri de adăuție și de condensare nu sunt suficiente pentru a cuprinde toți polimerii cunoscuți. Astfel în cazul poliuretanelor, care se obțin prin reacția dintre dioli și diizocianați:



formarea polymerului decurge fără eliminare de molecule mici. Deci, după definițiile anterioare, poliuretani intră în categoria polymerilor de adăuție. În ceea ce privește structura sunt însă apropiați de polymerii de condensare. Pentru a-i cuprinde și pe aceștia, sunt numiți de condensare polymerii care conțin grupe funcționale, -X-, în catena principală și care pot fi reprezentați sub forma: $-(\text{R-X})_n$ sau $-(\text{R-X-R}'\text{-X})_n$. Reacțiile de tipul arătat mai sus se numesc reacții de adăuție prin migrare (migrează atomul de hidrogen de la alcool la azotul izocianatului).

Conform ultimei definiții, majoritatea polymerilor obținuți prin deschiderea de cicluri intră în categoria celor de condensare, ciclurile conținând - de obicei - grupe funcționale.

Există situații care impun și considerarea primei definiții. De exemplu, polymerii fenol-formaldehidici sunt de condensare, deși nu conțin grupe funcționale în catena principală. Formarea acestora este însoțită însă de eliminare de apă de la compuşii metilolici formați intermediar, ca în cazul obținerii novolacului:



4. Considerând drept criteriu de clasificare **forma geometrică a macromoleculor**, polimerii sunt de patru tipuri:

a. **liniari**, sau **monodimensionali**, în care legarea atomilor ce constituie macromolecula are loc într-o singură direcție a spațiului (pot conține grupe funcționale, dar nu ramificații sau catene laterale), cum sunt - de exemplu - polimerii vinilici;

b. **ramificați**, în care legarea atomilor nu este strict liniară și comportă un număr mai mare sau mai mic de ramificații scurte sau lungi, cum sunt amidonul sau glicogenul. Topologic, polimerii ramificați pot fi: întâmplători - cu puncte de ramificare distribuite la întâmplare de-a lungul lanțului, pieptene - cu multe lanțuri laterale scurte, sau stea - cu trei sau mai multe ramificații lungi pornind din același nod central;

c. **reticulați** sau **tridimensionali**, cu legături covalente între catenele principale, ca diamantul, cauciucurile vulcanizate sau polimerii de condensare ai aldehidei formice cu fenolul în exces de aldehydă formică;

d. cu structură **bidimensională**, **lamelară** sau **stratificată**: atomii situați într-un strat cu grosimea de ordinul dimensiunilor atomice sunt legați prin legături chimice formând macromolecule plane, iar între straturi există forțe intermoleculare sau interatomice obișnuite (de natură fizică). Asemenea structură se întâlnește pentru un număr redus de polimeri naturali, exemplele fiind furnizate în special de chimia minerală: grafit, mică, talc, azotură de bor, iodură mercurică, sulfură de molibden. Asemenea structură au și cheratinele din păr sau din lână.

5. **Comportarea la încălzire** permite diferențierea a două clase de polimeri:

a. **termoplastici**, care se înmoaie sau se lichefiază reversibil sub acțiunea căldurii, fără a suferi deci transformări chimice. În această categorie intră polimerii liniari și ramificați cu temperaturi de descompunere ridicate;

b. **termorigizi** sau **termoreactivi**, care se înmoaie prin încălzire și se solidifică ireversibil la cald, devenind insolubili și infuzibili, datorită formării unei structuri tridimensionale determinată de reacțiile chimice care au loc la cald. În această categorie intră polimerii de condensare dacă unul din monomeri are funcționalitatea mai mare decât doi, cum este cazul polimerilor de condensare ai aldehidei formice cu fenol, uree sau melamină în exces de aldehydă formică. Polimerii termorigizi se obțin plecând de la polimeri incomplet polimerizați, numiți prepolimeri, și se completează polimerizarea în timpul procesului de fabricație.

6. După **starea fizică la temperatura camerei**, determinată de energia de coeziune, polimerii se divid în trei clase:

a. **elastomeri** sau **cauciucuri**, care la temperatura camerei sunt în stare înalt-elastică;

b. **materiale plastice**, în stare sticloasă sau cristalino-amorfă;

c. **fibre**, în stare înalt cristalină.

Energia de coeziune reprezentând energia necesară pentru a îndepărta o moleculă din compusul considerat la o distanță la care forțele intermoleculare nu se mai manifestă, în cazul polimerilor depinde de dimensiunea moleculei și deci de gradul de polimerizare. Pentru a putea compara energiile de coeziune ale diferiților polimeri, s-a introdus noțiunea de **energie de coeziune specifică**, considerată prin convenție ca energia de coeziune corespunzătoare unei lungimi de 5 Å a catenei. Elastomerii au o energie de coeziune specifică de 1-2 kcal.mol⁻¹, materialele plastice de 2-5 kcal.mol⁻¹ și fibrele de peste 5 kcal.mol⁻¹. Valorile energiilor de coeziune specifice pentru câțiva polimeri se vor prezenta în paragraful referitor la relația dintre compoziția chimică și flexibilitatea catenelor macromoleculare.

Energia de coeziune scade cu ridicarea temperaturii și stările polimerilor în funcție de forțele intermoleculare și de temperatură sunt prezentate în figura 1.2.

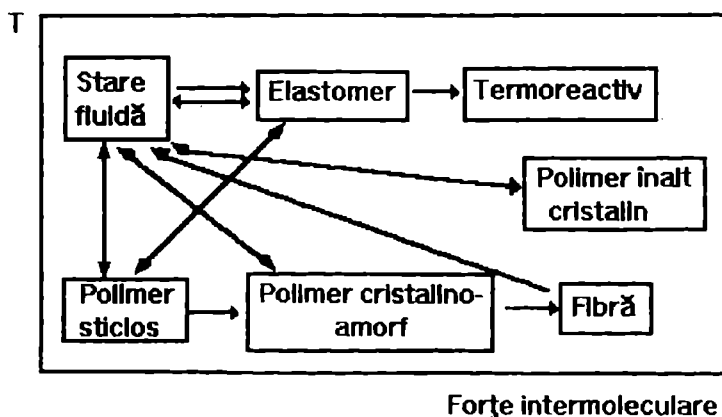


Fig. 1.2. Dependența stărilor polimerilor de forțele intermoleculare și de temperatură

Polimerii cu energii de coeziune specifice mici sunt în stare înalt-elastică sau sticloasă la temperatura camerei, cei cu energii medii sunt cristallino-amorfi în aceleași condiții, iar cei cu energii mari - puternic cristallini. Ultima categorie, prin orientarea catenelor, poate conduce la fibre. Dacă se ridică temperatura suficient, toate clasele de polimeri de mai sus trec în stare fluidă, transformările fiind reversibile cu excepția fibrelor, care se pot forma din topitură numai sub acțiunea unei forțe de orientare. Polimerii în stare sticloasă, înainte de a se fluidiza, trec reversibil în stare înalt-elastică sau de cauciuc (elastomer). Dacă energia de coeziune specifică este mare, polimerul se descompune fără a mai trece în stare fluidă sau de topitură.

Vulcanizarea elastomerilor conduce la polimeri reticulați, termorigizi, datorită legării catenelor macromoleculare, transformare care este ireversibilă.

1. 4. MASE MOLECULARE MEDII; DISTRIBUȚIA MASELOR MOLECULARE

Trăsătura cea mai importantă, care distinge compușii macromoleculari de cei micromoleculari, este distribuția lungimilor lanțurilor și deci a gradelor de polimerizare și a masei moleculare. De aceea metodele experimentale permit doar determinarea unor valori medii pentru masele moleculare.

1. 4. 1. Mase moleculare medii uzuale

Pentru a ilustra modurile cele mai importante și mai uzuale de calcul a masei moleculare medii se consideră un polimer cu un număr mare dar finit de specii moleculare. Fie N_i numărul total de molecule de specia i din probă (care au i unități monomere în lanț) cu masa moleculară M_i . **Fracția numerică**, n_i , a moleculelor de specia i , egală cu fracția molară, este dată de raportul dintre numărul de molecule de specia considerată și numărul total de molecule din probă, $\sum_{i=1}^{\infty} N_i$:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1.1)$$

Prin Σ se va înțelege în continuare însumarea pentru toate speciile existente. În mod similar, **fracția de greutate** a moleculelor de tip i , w_i , este dată de raportul dintre masa W_i a acestora și masa totală a probei, $W = \sum W_i$:

$$w_i = \frac{W_i}{W} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (1.2)$$

unde $W_i = N_i M_i$ și $W = \sum N_i M_i$.

Raportul dintre masa unei probe de polimer și numărul total de molecule din probă este, prin definiție, **masa moleculară medie numerică**, \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = \frac{W}{N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i \quad (1.3)$$

Cu alte cuvinte, masa moleculară medie numerică este dată de suma produselor dintre fracțiile numerice ale moleculelor de toate speciile și masele moleculare corespunzătoare. Prin analogie se poate defini **masa moleculară medie gravimetrică**, \overline{M}_g , ca suma produselor dintre fracțiile gravimetrice ale moleculelor de toate speciile și masele moleculare respective:

$$\overline{M}_g = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.4)$$

Similar se poate defini masa moleculară medie de orice ordin z , \overline{M}_z :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^z}{\sum N_i M_i^{z-1}} \quad (1.5)$$

Practic nu se pot determina mase moleculare de ordin superior ordinului 3.

Diferitele metode experimentale de determinare a maselor moleculare permit determinarea anumitor valori medii. Proprietățile coligative, ca: ebulioscopia, crioscopia, presiunea de vapori, presiunea osmotică, dozarea grupelor terminale, depind numai de numărul de molecule din sistem și dau masa moleculară medie numerică. Masa moleculară medie gravimetrică se obține din măsurători de difuzia luminii, echilibru de sedimentare, cromatografie de penetrație în gel, sedimentare și difuzie, proprietăți care depind atât de numărul cât și de masa moleculelor. Din măsurători de ultracentrifugare, difuzia luminii și cromatografie de penetrație în gel se pot obține masele moleculare de ordinul 3 sau z , indicele z provenind de la cuvântul centrifugă în limba germană - zentrifuge.

În afara maselor moleculare medii de mai sus se definește și **masa moleculară medie vâscozometrică**, \overline{M}_v , bazată pe relația empirică Mark-Houwink-Sakurada între vâscozitatea intrinsecă, $[\eta]$, a polimerului într-un solvent dat și masa moleculară ($[\eta] = K M^a$):

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} = \left(\frac{\sum W_i M_i^a}{\sum W_i} \right)^{1/a} \quad (1.6)$$

cu a (exponentul din relația vâscozitate intrinsecă - masă moleculară) având valori cuprinse între 0,5 și 0,8, depinzând de tăria solventului pentru polimerul dat și de temperatură.

Se poate arăta matematic că, pentru orice distribuție a maselor moleculare, se respectă inegalitatea:

$$\overline{M}_n \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_g \leq \overline{M}_z \quad (1.7)$$

semnul egal fiind valabil numai pentru polimeri monodispersi.

Toate masele moleculare medii pot fi reprezentate prin ecuația generală dată de Meyerhoff:

$$\overline{M}_\beta = \frac{\sum W_i M_i^\beta}{\sum W_i M_i^{\beta-1}} \quad (1.8)$$

Dacă $\beta = 0$ se obține masa moleculară medie numerică:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} \quad (1.9)$$

pentru $\beta = 1$ se obține masa moleculară medie gravimetrică:

$$\overline{M}_g = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (1.10)$$

iar pentru $\beta = 2$, masa moleculară de ordinul z:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} \quad (1.11)$$

Rapoartele diferitelor mase moleculare medii se utilizează pentru caracterizarea polidispersiei polimerilor. Mai utilizat este raportul:

$$\overline{M}_g / \overline{M}_n = u \quad (1.12)$$

numit **dispersia maselor moleculare**, **coeficient de neuniformitate** sau **indice de polimolecularitate**. Totuși, comparația a două probe de polimer prin raportul $\overline{M}_g / \overline{M}_n$ este semnificativă numai când există motive ca acestea să aibă distribuții similare.

1. 4. 2. Distribuția maselor moleculare

Cunoașterea maselor moleculare medii este importantă pentru caracterizarea polimerilor, dar acestea nu spun nimic despre modul în care masele moleculare constituente sunt distribuite în jurul valorilor medii. Distribuția acestora depinzând de modul de sinteză, caracterizarea completă a polimerului presupune și determinarea **curbelor de distribuție a maselor moleculare**, care dau ponderea fracțiilor de molecule cu o anumită masă. Ecuațiile matematice ale curbelor de distribuție vor fi prezentate în capitolul următor, atât pentru polimerii de adiție, cât și pentru cei de condensare.

Fracții cu distribuții mai înguste ale maselor moleculare, dar nu monodisperse, se obțin pe baza diferenței de solubilitate (cu cât masa este mai mare solubilitatea este mai redusă) - prin dizolvare sau precipitare - sau de dimensiune moleculară - prin cromatografie de penetrație în gel.

Se cunosc trei tipuri de curbe de distribuție:

- **histograme**;
- **curbe integrale** de distribuție a maselor moleculare sau **cumulative**;
- **curbe diferențiale** de distribuție a maselor moleculare.

Histogramele sunt acele curbe de distribuție în care se reprezintă fracțiile numerice sau gravimetrice în funcție de masele moleculare corespunzătoare; forma acestora este arătată în figura 1.3a. Totodată, pe figură este indicată poziția maselor moleculare medii față de maximum. După cum se observă, \bar{M}_g este cea mai apropiată de maximum sau de distribuția cea mai probabilă.

Dacă se reprezintă suma fracțiilor cu o masă mai mare decât o valoare dată în funcție de masele moleculare corespunzătoare se obțin **curbele de distribuție integrală** sau **cumulative**, ca în figura 1.3b.

Curbele de distribuție diferențială sunt definite de relația:

$$f(M) = \frac{d\sum Q_i}{dM_i} \quad (1.13)$$

și se obțin prin derivarea grafică a celor integrale. Forma unei asemenea curbe este prezentată în figura 1.3c. Maximul curbei reprezintă masa moleculară cea mai probabilă din sistem și corespunde punctului de inflexiune al curbei integrale.

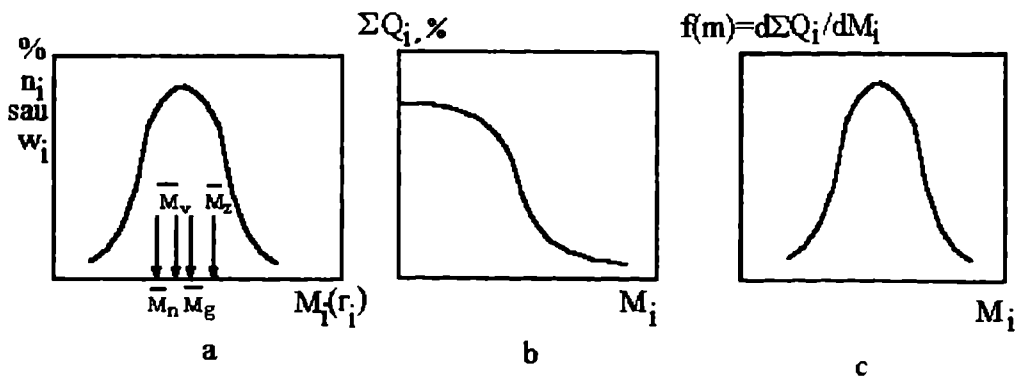


Fig. 1.3. Curbele de distribuție a maselor moleculare: a - histograme; b - integrale; c - diferențiale

Ponderea w_i a unei fracții cu masa moleculară cuprinsă între M_a și M_b este dată de aria cuprinsă sub curba diferențială ce are ca limite masele moleculare considerate:

$$w_i = \int_{M_a}^{M_b} f(M)dM \quad (1.14)$$

În mod similar se pot media gradele de polimerizare.

1. 5. APLICAȚII

1. Cunoscând expresiile pentru \bar{M}_n și \bar{M}_g , să se obțină relații similare pentru gradul de polimerizare mediu numeric \bar{P}_n , respectiv gravimetric \bar{P}_g .

2. a) O suspensie conține **numere** egale de particule cu masele 10^4 și $2 \cdot 10^4$. Să se calculeze \overline{M}_n și \overline{M}_g .

b) Să se efectueze același calcul dacă suspensia conține **mase** egale din speciile de mai sus.

3. Se consideră trei fracții monodisperse ipotetice ale unui polimer având masele 10^4 , 10^5 și 10^6 g.mol⁻¹. (a) Să se calculeze \overline{M}_n și \overline{M}_g dacă la 5 părți (numeric) fracție cu $M = 10^5$ g.mol⁻¹ se adaugă:

- 2 părți fracție cu $M = 10^4$ g.mol⁻¹;

- 2 părți fracție cu $M = 10^6$ g.mol⁻¹.

(b) Să se discute dependența \overline{M}_n și \overline{M}_g de prezența fracțiilor cu masă moleculară mică și mare.

4. O probă de 21,3 g polihexametilenadipamidă (nylon 66) conține $2,5 \cdot 10^{-3}$ moli grupe carboxilice (dozate prin titrare cu bază și prin spectrometrie în IR). Să se calculeze masa moleculară medie numerică.

5. 50 g poliester s-au separat în 5 fracții mai omogene din punctul de vedere al maselor moleculare prin adaus de nesolvent. Grupele carboxil ale fiecărei fracții s-au titrat cu bază și s-au obținut următoarele rezultate:

Masa fracției, g	1	10	25	9	5
Moli bază pentru titrare	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}

a) Să se determine \overline{M}_n , \overline{M}_g și coeficientul de neuniformitate. b) Să se discute limitările acestei metode de determinare a maselor moleculare ale polimerilor.

Indicație: se determină mai întâi relația dintre \overline{M}_n și fracția în greutate w_i , plecând de la faptul că, prin definiție, $N_i = W_i/M_i$.

6. Vâscozitatea relativă a unei soluții de polimer cu concentrația 1 g.dl⁻¹ este de 2,8, iar a unei soluții cu concentrația de două ori mai mică este 1,8. Să se calculeze: a) vâscozitatea intrinsecă $[\eta]$ presupunând o dependență liniară a vâscozității reduse de concentrația c_2 a polimerului: $\eta_{sp}/c_2 = [\eta] + k c_2$; b) să se calculeze \overline{M}_v cu relația Mark-Houwink-Sakurada dacă $a = 0,6$ și $K = 5 \cdot 10^{-4}$.

7. La fracționarea unei probe de polistiren s-au obținut rezultatele: masele fracțiilor, m_i - 0,20; 0,38; 0,48; 0,36; 0,22; 0,16; 0,12 și 0,08 g și masele moleculare corespunzătoare, $M_i \cdot 10^{-4}$ - 1,2, 2,1, 3,5, 4,9, 7,3, 10,2, 12,2, respectiv 14,6. (a) Să se determine: \overline{M}_n , \overline{M}_g și u. (b) Să se reprezinte: histograma și curbele de distribuție integrală și diferențială. (c) Cu care masă moleculară medie este

egală masa obținută prin suma contribuțiilor fracțiilor? (d) Să se compare masa moleculară obținută cu cea determinată din maximul curbei diferențiale.

8. Un polimer are următoarea distribuție a fracțiilor:

Fracția în greutate, w_i	0,05	0,20	0,35	0,20	0,15	0,05
Masa moleculară a fracției, $M_i \cdot 10^{-5}$	1	2	3	4	6	8

Să se calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g și u și să se reprezinte histograma, curba de distribuție integrală și cea diferențială.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Batzer și F. Lohse, "Introduction to Macromolecular Chemistry", Wiley, New York, 1979.
2. N.C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymere Science", Halsted Press, Wiley & Sons, New York, 1977.
3. F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Chemistry", ed. 3-a, Wiley, New York, 1984.
4. M. Leca, "Chimia fizică a macromoleculilor", Tipografia Universității București, București, 1993.
5. I. Mândru și M. Leca, "Chimia macromoleculilor și a coloizilor", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
6. P. Munk, "Introduction to Macromolecular Science", Wiley, New York, 1989.
7. C. Simionescu, C. Vasiliu Oprea, V. Bulacovschi, B. Simionescu și C. Negulian, "Chimie macromoleculară", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.

2. TEORIILE PROCESELOR DE SINTEZĂ A POLIMERILOR

Procesele de sinteză a polimerilor sunt cunoscute sub denumirea generală de **polimerizare**.

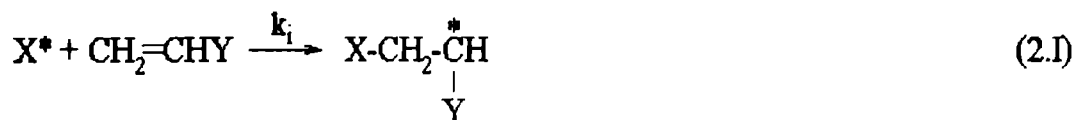
Din punct de vedere istoric, reacțiile care conduc la macromolecule au fost clasificate ca **policondensări** dacă pe lângă polimer se obține și un produs secundar micromolecular și ca **polimerizări** dacă nu se formează asemenea produși, cele două tipuri de reacții fiind complet diferite în special din punct de vedere cinetic. Totuși, așa cum s-a arătat și la clasificarea polimerilor, în unele reacții de obținere a polimerilor nu se obțin compuși micromoleculari, deși - din punct de vedere structural - polimerii rezultați au structură asemănătoare cu a celor de condensare și nu cu a celor de adiție. Așa se întâmplă în cazul polimerilor obținuți prin deschiderea heterociclicurilor sau al reacțiilor diizocianatilor cu dioli sau diamine. Asemenea reacții de sinteză a polimerilor au fost denumite **poliadiții**. Deoarece această clasificare a reacțiilor de sinteză a polimerilor este nesatisfăcătoare, mai recent s-a adoptat clasificarea bazată pe mecanismul de reacție.

În cazul **reacțiilor în trepte** toți monomerii participă de la început în reacție. De obicei dimensiunea moleculelor crește cu viteză mică în timp și concentrația monomerilor scade foarte mult înainte ca gradul de polimerizare să crească apreciabil. În plus, două lanțuri mai scurte se pot uni pentru a forma unul mai lung. În această clasă intră cele mai multe dintre policondensări și unele poliadiții.

Reacțiile în lanț sunt caracterizate de prezența unui număr mic de centri activi, care se aditionează la monomeri într-un asemenea mod încât centrul activ se deplasează de-a lungul lanțului în creștere, putându-se adiona la altă moleculă de monomer. Astfel, în timpul reacției unele molecule cresc rapid și capătă dimensiuni considerabile, în timp ce în sistem este prezentă o cantitate mare de monomer. Asemenea reacții în lanț se clasifică, în funcție de natura centrilor activi, în: radicalice, ionice sau coordinative. Fiecare act de creștere a moleculei de polimer implică dispariția unei molecule de monomer. Formarea polimerilor prin reacții în lanț se deosebește de formarea prin reacții în trepte în primul rând prin timpul necesar pentru obținerea polimerului cu grad de polimerizare maxim și prin dependența acestuia de gradul de transformare a monomerului. În cazul reacțiilor în lanț acest timp este mult mai mic decât timpul de reacție și masa moleculară a polimerului este independentă de gradul de transformare a monomerului. De asemenea, viteza de adiție a speciei

active la monomer - viteza reacției de propagare - este mai mare decât a oricărei alte reacții ce poate avea loc în sistem.

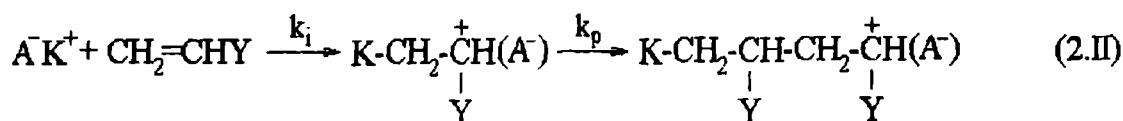
Mecanismul în lanț presupune existența unei specii active X^* care se adăunează la o moleculă de monomer nesaturat, ca de exemplu la legătura dublă a unui monomer vinilic, cu transferarea caracterului activ la capăt, activându-se în acest fel molecula de monomer:



Dacă specia activă X^* este un radical liber se numește **inițiator**, iar dacă este o specie ionică sau un compus coordinativ - **catalizator**.

Dacă X^* este radical, se adăunează la monomer începând lanțul de reacție și rămâne la capăt fără a juca vreun rol în procesul de propagare. Când este ion sau compus coordinativ, o parte a speciei active produce inițierea prin adiție la legătura dublă, iar cealaltă se deplasează de-a lungul lanțului, alături de specia activă, determinând atât viteza procesului cât și modul de intrare a monomerului.

Astfel, inițierea moleculelor de monomer prin mecanism cationic implică adiția unui cation la monomer, partea anionică - contraionul, rămânând în vecinătatea speciei active cationice, după reacția:



iar inițierea prin mecanism anionic - adiția unui anion, după același mecanism, unde A^- reprezintă anionul și K^+ - cationul.

Polimerizarea prin mecanism radicalic se poate realiza practic pentru toți monomerii, în timp ce polimerizările ionice au loc numai pentru anumiți monomeri, deci sunt selective.

Indiferent de modul de activare a moleculei de monomer, polimerizarea monomerilor vinilici cu formarea polimerilor de adiție decurge prin mecanism în lanț, care implică existența a trei etape:

- **inițierea** - activarea moleculei de monomer prin adiția speciei active și transferul caracterului activ la capăt;

- **propagarea** - adiția speciilor active formate în urma reacției de inițiere la alte molecule de monomer și transferarea caracterului activ la capătul speciei ce se propagă, a acestora la alte molecule etc.;

- **terminarea** - pierderea caracterului activ al speciei macromoleculare, cu transformarea într-o moleculă de polimer inactiv sau mort.

2.1. MECANISMUL, CINETICA ȘI TERMODINAMICA POLIMERIZĂRII RADICALICE

Polimerizarea radicalică este cunoscută de cel mai lung timp și este cea mai complet înțeleasă polimerizare prin mecanism în lanț.

Polimerizarea radicalică a monomerilor vinilici necesită existența unei surse de radicali liberi stabilă în condițiile de temperatură utilizate, capabilă să mențină o viteză adecvată de generare.

Radicalii liberi sunt compuși organici care conțin un orbital simplu ocupat. De aceea, în cele mai multe cazuri, sunt specii bogate în energie, reactive și au, de obicei, viață scurtă. În continuare se discută principalele reacții date de radicalii liberi, pentru o mai bună înțelegere a rolului acestora în procesul de polimerizare radicalică.

2. 1. 1. Reacțiile radicalilor și importanța acestora în procesul de polimerizare

Se vor prezenta numai acele reacții ale radicalilor liberi importante pentru procesul de polimerizare, adică reacțiile cu specii neradicalice și cu alți radicali.

Radicalii dau cu speciile neradicalice două tipuri importante de reacții: **adiție** (de obicei la legături duble) și **extragere** de atomi singulari. În ambele cazuri reacția nu modifică numărul de radicali din sistem; pentru fiecare radical consumat în reacție se formează un nou radical. Adiția radicalilor, exemplificată pentru un compus vinilic:



constituie de obicei etapa de inițiere și propagare în procesul de polimerizare în lanț și se va discuta în detaliu în paragrafele următoare.

Radicalii liberi se pot adăuna la oxigenul din atmosferă:



reacție importantă pentru stabilitatea polimerilor în condițiile de utilizare, putând apărea macroradicali în polimeri prin solicitări mecanice sau sub influența radiațiilor din atmosferă.

Reacțiile de extragere a unor atomi de hidrogen sau de halogeni de la specii moleculare, AX,

transformă aceste specii în radicali:



Aceștia din urmă pot extrage sau nu atomi de la alte molecule. Importanță pentru polimeri este posibilitatea ca un lanț radicalic în creștere să atace alte molecule, reacție ce conduce la terminarea lanțului polimeric inițial și la formarea unui nou radical. Dacă noul radical este suficient de reactiv, poate începe un alt lanț de reacție și procesul se numește **transfer de lanț**. Radicalii cu reactivitate scăzută opresc efectiv procesul de polimerizare și substanțele ce dau asemenea radicali se numesc **inhibitori**.

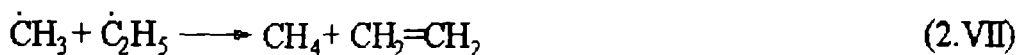
Întâlnirea a doi radicali în soluție înseamnă, de obicei, anihilarea acestora și terminarea efectivă a lanțului cinetic de reacție. În cazul cel mai simplu, cei doi radicali se **recombină** sau se **cuplează** și formează o moleculă:



Recombinarea conduce la eliminarea unei cantități de energie considerabile și reacția decurge cu energie de activare foarte mică.

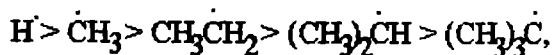
Recombinarea face ca nu toți radicalii produși prin descompunerea inițiatorului să fie disponibili pentru inițierea lanțului polimeric.

Întâlnirea a doi radicali poate avea ca rezultat extragerea unui atom de hidrogen de la unul din radicali (de la atomul de carbon vecin cu carbonul radicalic); diradicalul format se izomerizează imediat în olefină:

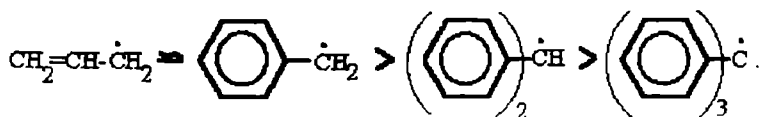


O asemenea reacție se numește **disproporționare** și este competitivă cu recombinarea pentru terminarea reacțiilor radicalice. Disproporționarea este preferată când substituenții sunt voluminoși, olefinele fiind mai puțin împiedicate steric decât compușii saturați corespunzători.

Reactivitatea speciilor radicalice este determinată de structură, fiind redusă de efectele sterice și de conjugare, ceea ce face ca în seria alifatică reactivitatea să scadă în următoarea ordine:



iar pentru cei nesaturați și aromatici în ordinea:



De asemenea, aceasta depinde și de structura partenerilor de reacție: radicalii cu densitate electronică mare, ca cei derivați de la compuși aromatici, au afinitate mare față de compușii nesaturați deficitari în electroni, cum este anhidrida maleică.

2. 1. 2. Metode de inițiere a polimerizării radicalice

Cea mai obișnuită modalitate de generare a radicalilor liberi este ruperea homolitică a legăturilor covalente, energia necesară fiind furnizată de căldură sau de radiații. În consecință, după modul de generare a radicalilor liberi, inițierea polimerizărilor se poate realiza: **termic** - prin descompunerea homolitică a legăturilor covalente cu energie scăzută utilizând energie termică; **fotochimic** și **radiochimic** dacă speciile active se formează sub acțiunea radiațiilor; cu ajutorul reacțiilor **redox** atunci când speciile active rezultă în urma unor reacții de oxido-reducere; **mecanochimic** - în situația în care formarea radicalilor liberi are loc sub acțiunea solicitărilor mecanice.

Descompunerea termică este cea mai utilizată metodă de inițiere a polimerizării radicalice și în acest scop se utilizează compuși cu energii de legătură mici, cuprinse între 25 și 40 kcal.mol⁻¹, astfel încât să poată fi transformați în radicali la temperaturi moderate.

Labile sunt legăturile dintre doi atomi electronegativi identici ca: oxigen-oxigen, fluor-fluor, brom-brom și iod-iod. Pentru moleculele simple, energia de disociere este egală cu energia de activare a descompunerii homolitice. Cu cât energia de activare este mai mică, cu atât temperatura necesară ca descompunerea să devină apreciabilă este mai scăzută.

În cazul moleculelor complexe, disocierea unei legături poate fi însoțită de o reorganizare simultană a structurii sterice și electronice a fragmentelor radicalice, reorganizare ce micșorează, de obicei, energia de disociere, stabilizând în același timp radicalii.

Substanțele care se descompun în radicali liberi la temperaturi convenabile sunt utile ca inițiatori în polimerizările radicalice.

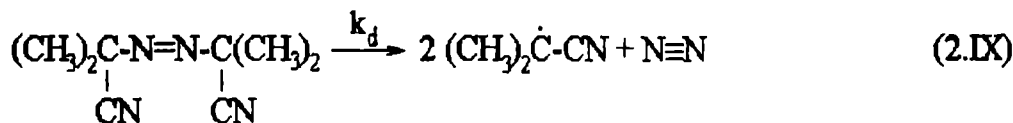
Descompunerea termică a compușilor peroxidici se bazează pe energia mică a legăturii oxigen-oxigen. În soluție, descompunerea acestora este monomoleculară și rezultă doi radicali:



Dacă R și R' sunt acil sau aril, radicalii formați pierd o moleculă de dioxid de carbon, rezultând radicali hidrocarbonați.

Peroxizii alifatici, al căror reprezentant este peroxidul de terț-butil, au energii de descompunere mai mari decât cei aromatici, ca de exemplu peroxidul de benzoil, ceea ce îi face - pe primii - convenabili pentru temperaturi de 100-120⁰C, iar pe ultimii la temperaturi de 60-80⁰C.

Energia de disociere scăzută a compușilor azoici este rezultatul tendinței de a se forma molecula de azot. Aceștia se descompun în trei fragmente: doi radicali și molecula de azot, când compusul azoic este alifatic. În cazul celor aromatici, grupele azo leagă două sisteme aromatice de electroni π și efectul de conjugare micșorează energia totală. Cel mai utilizat azo-derivat este azo-bisizobutironitrilul, AIBN, care se descompune după schema:

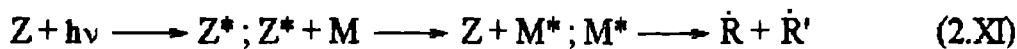


Inițiatorul se alege în funcție de energia (temperatura) de activare a descompunerii și temperatura polimerizării.

Inițierea fotochimică. Absorbția cuantelor de lumină, în special din domeniul ultraviolet, se poate folosi pentru inițierea reacțiilor de polimerizare radicalică. Speciile radicalice se pot forma direct din monomer, sau prin intermediul unui **fotosensibilizator**. Inițierea fotochimică implică absorbția unei cuante de lumină și transformarea speciei absorbante într-o specie excitată M^* care, prin ruperea homolitică a unei legături covalente, produce radicali capabili să inițieze polimerizarea:



Monomerii, în marea majoritate, nu absorb nici în ultraviolet și de aceea se folosesc substanțe cu energii de legătură mici, de tipul inițiatorilor ce produc radicali liberi prin descompunere termică, care formează radicali la temperaturi joase prin iradiere. Pe lângă compușii de mai sus, se mai folosesc compuși carbonilici, halogenuri de alchil, compuși organo-metalici etc. În afara acestora se mai pot utiliza **fotosensibilizatori**, substanțe care absorb energia luminoasă și o transferă inițiatorului, după schema:



unde Z reprezintă fotosensibilizatorul și M - inițiatorul, care poate fi și o moleculă de monomer. Polimerizările fotochimice sunt importante deoarece permit determinarea constantelor vitezelor reacțiilor de propagare și terminare.

Inițierea radiochimică are loc prin acțiunea radiațiilor de energie înaltă: neutroni și electroni accelerați, radiații β , γ , X asupra diferitelor molecule organice ce produc specii radicalice capabile să inițieze o polimerizare. Datorită energiei mari, formarea speciilor radicalice poate avea loc pe orice fel de molecule organice: monomeri, polimeri, inițiatori peroxidici, fotosensibilizatori etc. Din această

cauză inițierea radiochimică se folosește numai în scopuri ca: polimerizarea monomerilor ce nu pot fi activați prin alte metode de inițiere, obținerea polimerilor reticulați și a copolimerilor grefați.

Inițierea prin reacții de oxido-reducere. Reacțiile de oxido-reducere pot conduce la radicali liberi la temperatura camerei sau chiar sub aceasta, atât în medii apoase cât și neapoase, permițând astfel polimerizarea la asemenea temperaturi. Ca exemple de reacții ce conduc la radicali liberi se poate da reactivul Fenton:



Ionii Fe^{3+} pot produce descompunerea nu numai a apei oxigenate, ci și a peroxizilor și hidroperoxizilor organici, după următoarea reacție:



sau a peroxisărurilor anorganice, cum este persulfatul de potasiu:

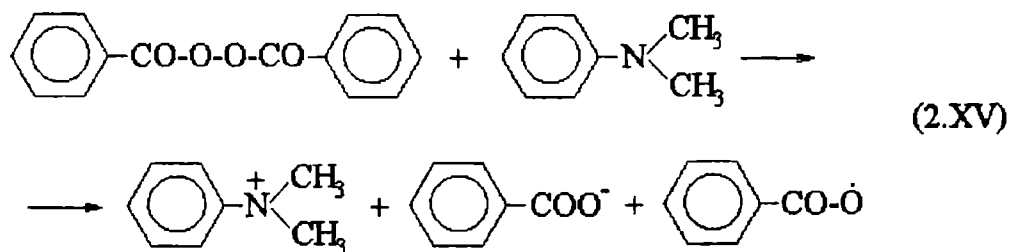


Dacă metalul reducător intră în compoziția sării unui acid carboxilic cu lanț alifatic lung, sistemul se poate utiliza pentru inițierea polimerizării radicalice în medii nepolare.

În locul ferului divalent se pot utiliza și alți ioni reducători: Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} .

De multe ori, în cazul inițierii cu sisteme redox, cinetica clasică a proceselor de polimerizare se modifică, datorită posibilității de terminare prin reacția dintre radicalii în creștere și una dintre componentele sistemului redox.

Reacția dintre amine aromatice terțiare (**promotori**) și peroxizi are loc după un mecanism similar, insuficient cunoscut. Astfel, din reacția dintre peroxidul de benzoil și dimetil-benzoil-amină rezultă radicali benzoat:



Promotorii pot fi utilizați pentru micșorarea temperaturii de descompunere a inițiatorilor.

Sistemele redox sunt folosite în special pentru polimerizarile în emulsie.

Inițierea mecano-chimică. Solicitățile mecanice (cicluri repetate îngheț-dezghet, masticarea la rece, ultrasonarea, măcinarea vibratorie etc.) pot produce scindarea homolitică a legăturilor covalente atât în substanțe macro- cât și micromoleculare, cu formarea unor specii radicalice capabile să inițieze polimerizarea. Dacă compusul supus solicitării mecanice este un polimer, în prezența monomerului propriu are loc creșterea masei moleculare, iar în prezența unui monomer străin se obține copolimer bloc.

2. 1. 3. Cinetica polimerizării radicalice

În acest paragraf se vor analiza reacțiile de inițiere, propagare și terminare a lanțurilor macromoleculare din punct de vedere cinetic și se vor discuta relațiile dintre vitezele de polimerizare, masele moleculare ale polimerilor și distribuția acestora în jurul valorilor medii.

a. **Inițierea** polimerizării radicalice constă, așa cum s-a mai spus, în adăugarea speciei radicalice $R\cdot$ la o moleculă de monomer și transferarea caracterului radicalic la capătul speciei active formate, conform reacției:



unde M reprezintă molecula de monomer, k_i - constanta vitezei de inițiere și $R_1\cdot$ - molecula de monomer activată.

Cea mai utilizată metodă de inițiere a polimerizării radicalice este cea termică. Inițiatorul, I , se descompune după reacția:



unde k_d este constanta vitezei de descompunere. Viteza de descompunere, v_d , este dată de relația:

$$v_d = k_d [I] \quad (2.1)$$

Dacă se dorește o viteză aproximativ constantă de descompunere a inițiatorului de-a lungul întregului timp de polimerizare, t_p , condițiile de reacție trebuie astfel alese încât produsul $k_d \cdot t_p < 1$ și acest lucru se poate realiza prin alegerea adecvată a inițiatorului. Constantele vitezelor de descompunere sunt de ordinul $10^{-5} s^{-1}$.

În cazul ideal, toate fragmentele de inițiator se adăunează la moleculele de monomer producând inițierea lanțului de reacție. O moleculă de inițiator conducând la doi radicali liberi, viteza de inițiere, v_i , este de două ori mai mare decât viteza de descompunere. În situațiile reale, unii radicali se pierd prin recombinație sau în alte reacții secundare, astfel încât numai o parte dintre

valoare constantă, adică se atinge o **stare staționară**. Pentru polimerizarea stirenului în soluție benzenică la 60°C, de exemplu, variația concentrației radicalilor liberi în timp arată ca în figura 2.1: crește rapid într-un interval de aproximativ 2 s, după care rămâne constantă.

Modificarea concentrației radicalilor liberi în timp este dată de suma algebrică a vitezelor reacțiilor în care apar specii radicalice și a vitezelor în care acestea dispar. Radicali se formează în procesul de inițiere și dispar în cel de terminare.

Viteza de variație a concentrației speciilor radicalice va fi dată deci de diferența dintre vitezele reacțiilor de inițiere și de terminare, v_i :

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = v_i - v_t \quad (2.4)$$

și are valoarea zero în condiții de staționaritate. De aici rezultă că, în asemenea condiții, viteza de inițiere este egală cu cea de terminare.

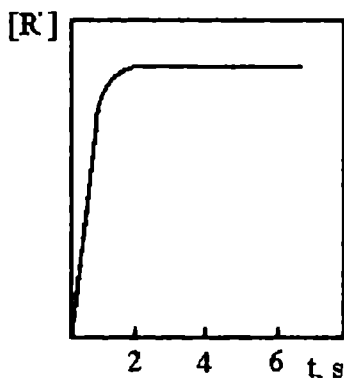


Fig. 2.1. Creșterea concentrației radicalilor în timp la polimerizarea stirenului în benzen la temperatura de 60°C

c. **Terminarea** constă în dispariția speciilor active radicalice și poate avea loc prin trei mecanisme diferite, subliniate în paragraful referitor la reacțiile radicalilor: cuplare sau recombinare, disproporționare și transfer de lanț.

Recombinarea sau cuplarea se poate scrie sub forma generală:



unde k_{tc} este constanta vitezei reacției de terminare prin cuplare, iar **disproporționarea**:



k_{td} fiind constanta vitezei reacției de terminare prin disproporționare. În acest caz o macromoleculă are un capăt saturat, iar celălalt nesaturat.

Ecuatiile cinetice pentru cele două mecanisme de întrerupere a creșterii lanțului sunt:

$$v_{tc} = 2 k_{tc} [R \cdot]^2 \quad (2.5)$$

respectiv:

$$v_{td} = 2 k_{td} [R \cdot]^2 \quad (2.6)$$

Însumând relațiile (2.5) și (2.6) se obține viteza de terminare prin cele două mecanisme, v_t :

$$v_t = 2 k_t [R \cdot]^2 \quad (2.7)$$

unde $k_t = k_{tc} + k_{td}$. Coeficientul 2 a fost introdus din motive de simetrie cu relația (2.2). Constanta de viteză a reacției de terminare a creșterii lanțului, k_t , este de ordinul 10^6 - 10^8 l.mol⁻¹.s⁻¹, cu mult mai mare decât k_p . Are loc totuși polimerizarea, cu obținere de mase moleculare mari, deoarece speciile macroradicalice au concentrație extrem de mică și posibilitatea de întâlnire a acestora este, în consecință, foarte redusă.

În prima etapă trebuie evaluată viteza de polimerizare, masa moleculară a polimerului și distribuția sa într-un interval de timp suficient de mic pentru a putea considera constante concentrațiile de inițiator și monomer. Totuși, această perioadă de timp este mult mai mare decât timpul de viață al lanțurilor în creștere, care este de cel mult câteva secunde. În această perioadă, considerând condiția de staționaritate, viteza de polimerizare este constantă. Aceasta implică un număr constant de lanțuri în creștere, condiție realizată atunci când viteza de producere este egală cu cea de dispariție. Se obține astfel:

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [R \cdot]^2 \quad (2.8)$$

și pentru concentrația speciilor radicalice în condiții de staționaritate se obține:

$$[R \cdot] = \left(\frac{k_i}{k_t} \cdot [I] \right)^{1/2} = \left(\frac{f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \quad (2.9)$$

În consecință, expresia (2.3) pentru viteza de propagare devine:

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

sau:

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

adică aceasta este proporțională cu concentrația monomerului și cu radical din concentrația inițiatorului. În ecuația (2.10') s-au separat factorii care depind numai de natura monomerului și de temperatură (prima paranteză) de cei care pot fi manipulați experimental. Cum se va vedea și mai departe, constantele vitezelor de propagare și de terminare apar totdeauna sub forma $(k_p/k_t^{1/2})$ când se studiază polimerizarea staționară. Dacă este necesară cunoașterea constantelor separate, trebuie utilizate experiențe cinetice nestaționare.

Lungimea medie a lanțului cinetic, \bar{v} , este dată de numărul mediu de molecule de monomer care reacționează în urma unui act primar de inițiere. Aceasta este dată, în mod evident, de raportul dintre viteza de propagare și viteza de inițiere:

$$\bar{v} = v_p/v_i = v_p/v_t \quad (2.11)$$

sau, combinând ecuația (2.11) cu ecuațiile (2.7) - (2.10'), se obține:

$$\bar{v} = \frac{k_p}{f^{1/2} k_t^{1/2} k_d^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (2.12)$$

Lungimea medie a lanțului cinetic (a speciei macroradicalice) este deci direct proporțională cu concentrația monomerului și invers proporțională cu radical din concentrația inițiatorului. La o concentrație dată de monomer, viteza de polimerizare și lungimea medie a lanțului cinetic sunt deci invers proporționale una cu alta. Rezultă că atunci când se dorește obținerea de lanțuri lungi trebuie să se recurgă la polimerizări lente și invers. Totuși, în relația (2.12) rol dominant are natura monomerului, reflectată în valoarea raportului $k_p/k_t^{1/2}$: același inițiator poate conduce la lanțuri lungi cu un monomer și la lanțuri scurte cu un altul. Relația dintre lungimea lanțului cinetic și gradul de polimerizare mediu numeric \bar{P}_n depinde de transferul de lanț și de celelalte moduri de terminare a lanțului.

În absența transferului de lanț, dacă terminarea are loc numai prin disproporționarea macroradicalilor, gradul de polimerizare (lungimea fizică a lanțului polimeric) este identic cu lungimea lanțului cinetic, din fiecare macroradical rezultând o macromoleculă. Când terminarea are loc numai prin recombinarea sau cuplarea macroradicalilor, numărul de lanțuri se înjumătățește la terminare, deci - în medie - gradul de polimerizare de dublează. Dacă terminarea are loc simultan prin cele două mecanisme amintite, se obține următoarea relație pentru gradul mediu numeric de polimerizare în absența transferului, $(\bar{P}_n)_0$:

$$\left(\overline{P}_n\right)_0 = \frac{k_{td} + k_{tc}}{k_{td} + \frac{k_{tc}}{2}} \quad (2.13)$$

Mai obișnuită este terminarea prin cuplare; terminarea prin disproporționare apare numai pentru radicalii puternic ramificați, datorită impedimentelor sterice la recombinație.

Transferul de lanț. Radicalii polimerici sau macroradicalii, în afara adăptiei la monomer și de a reacționa unii cu alții, pot reacționa cu un număr de alte specii ca: solvent, monomer (dar altfel decât prin adăptie la legătura dublă), inițiator sau alte specii prezente în sistem. Dacă în urma unor astfel de reacții rezultă radicali liberi suficient de activi pentru a iniția un nou lanț de reacție, propagarea lanțului poate continua, dar integritatea sa fizică este deranjată. Asemenea reacții se numesc reacții de **transfer de lanț cinetic** și se pot scrie sub forma generală:



unde A este specia transferată, X - agentul de transfer și k_{tt} - constanta vitezei de terminare prin transfer de lanț.

Reacțiile de transfer de lanț aparțin, în special, reacțiilor de extragere a radicalilor liberi, entitatea extrasă fiind un atom de hidrogen, de halogen sau un fragment de inițiator.

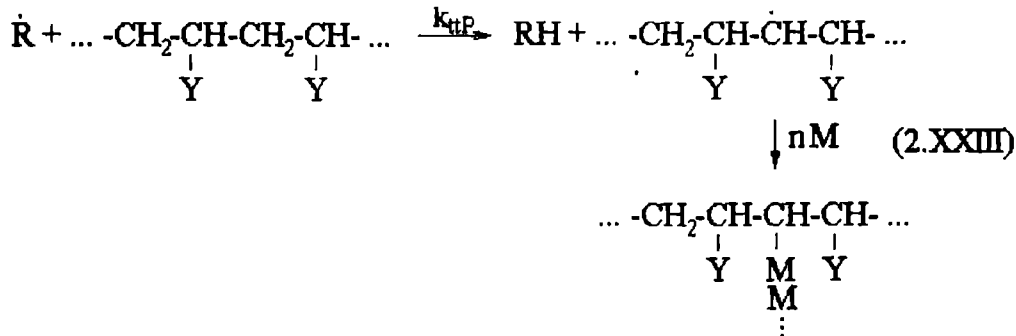
Extinderea transferului de lanț depinde de natura compușilor prezenți în sistemul de reacție și de reactivitatea radicalului polimeric în creștere. În general, radicalii mai puțin reactivi -ca cei obținuți pentru polistiren și poli(metacrilat de metil) - stabilizați prin conjugare - au tendință mai redusă de a da reacții de transfer, pe când cei mai reactivi, neconjugați - ca macroradicalii poli(acetatului de vinil) - dau frecvent asemenea reacții.

Moleculele de inițiatori sunt destul de labile, motiv pentru care sunt, de fapt, utilizate în acest scop. De aceea reacționează ușor cu un radical în creștere, reacție cunoscută sub numele de **descompunere indusă**:



unde k_{ttI} reprezintă constanta vitezei de terminare prin transfer la inițiator. Similar, pentru a indica transferul la o moleculă de solvent se va folosi indicele S, pentru monomer - M, iar pentru un agent de transfer oarecare - AX.

Transferul cu polimerul mort nu conduce la noi molecule de polimer, ci la macromolecule ramificate, motiv pentru care este omis din discuția efectului asupra gradului de polimerizare:



Efectul net al transferului de lanț asupra gradului de polimerizare mediu numeric depinde de relațiile ce există între k_p , k_{tr} și constanta vitezei de reinițiere prin agentul de transfer X' , k_{ri} :

- dacă $k_p \gg k_{tr}$ și $k_{ri} \cong k_p$, transferul se numește **normal**, nu are efect asupra vitezei de polimerizare, dar micșorează \bar{P}_n ;

- când $k_p \ll k_{tr}$ și $k_{ri} \cong k_p$, procesul se numește **telomerizare**, viteza de polimerizare nu se modifică, dar scade mult \bar{P}_n ;

- când $k_p \gg k_{tr}$ și $k_{ri} < k_p$ are loc o **întârziere** a reinițierii, viteza de polimerizare scade și, de asemenea, \bar{P}_n ;

- dacă $k_p \ll k_{tr}$ și $k_{ri} < k_p$ reinițierea este redusă, concentrația radicalilor formați în stare staționară este mare și participă intens atât la reacția de întrerupere cu macroradicalii, cât și între ei, producând reducerea puternică a vitezei de polimerizare și a gradului mediu numeric de polimerizare, proces denumit **transfer degradativ**.

În cazul terminării prin transfer de lanț, gradul mediu numeric de polimerizare este mai redus decât lungimea medie a lanțului cinetic și poate fi reglat, în sensul scăderii.

Dacă terminarea creșterii lanțului macromolecular are loc prin toate cele trei mecanisme posibile: cuplare, disproporționare și transfer, \bar{P}_n este dat de raportul dintre viteza de propagare și suma vitezelor de terminare:

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_t + \sum v_{tr}} \quad (2.14)$$

unde $\sum v_{tr}$ reprezintă suma tuturor vitezelor de terminare prin transfer.

Pentru a stabili efectul transferului de lanț asupra \bar{P}_n este convenabil să se scrie relația (2.14) inversată:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{v_t + \sum v_{tr}}{v_p} \quad (2.15)$$

sau, înlocuind vitezele de transfer cu expresiile corespunzătoare:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} + \frac{k_{tm}[R\cdot][M] + k_{ts}[R\cdot][S] + k_{ti}[R\cdot][I] + k_{tAX}[R\cdot][AX]}{k_p[R\cdot][M]} \quad (2.15')$$

Denumind raportul dintre constanta vitezei reacției de transfer la una dintre componente și viteza de propagare **constantă de transfer** și notând-o cu C_Y , relația (2.15') se poate scrie:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_{AX} \frac{[AX]}{[M]} \quad (2.16)$$

Dacă transferul are loc numai cu solventul, relația (2.16) devine:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (2.17)$$

Deci, reprezentând $1/\bar{P}_n = f([S]/[M])$ se obțin relații liniare pentru solvenți cu constante de transfer diferite, a căror ordonată la origine dă inversul gradului de polimerizare în absența transferului de lanț (figura 2.2).

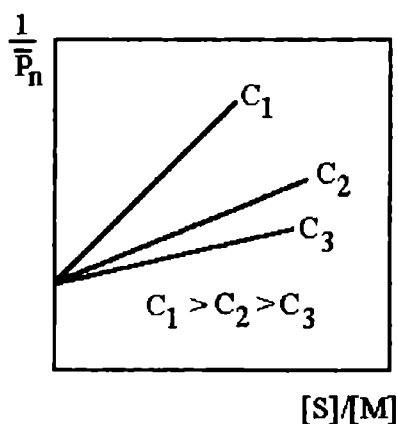


Fig. 2.2. Efectul transferului de lanț asupra gradului de polimerizare în diferiți solvenți

Dacă se adaugă sistemului de polimerizare un agent de transfer cu constanta apropiată de unitate, acesta se consumă cu aceeași viteză ca monomerul, astfel că raportul $[AX]/[M]$ se menține constant pe tot parcursul reacției. Un asemenea agent de transfer de lanț se numește **regulator de lanț** și în acest scop se folosesc mercaptanii alifatici.

La alegerea solvenților în care au loc polimerizările radicalice trebuie să se țină seama de constantele de transfer ale acestora, solvenții cu constante de transfer mari conducând la mase moleculare scăzute.

Constantele de transfer la solvent sunt determinate de polaritatea legăturilor solventului și de natura monomerului, dacă aceștia sunt polari. În tabelul 2.1 se dau constantele de transfer pentru unii

solvenți la 60°C pentru polimerizarea stirenului și a acetatului de vinil.

După cum se poate vedea din tabel, atomii de hidrogen din compuși aromatici sunt mult mai puțin reactivi decât cei din compuși alifatici, motiv pentru care valorile C_s ale benzenului sunt mult mai mici decât ale toluenului. Reactivitatea crește de la atomii de hidrogen sau halogen primari la cei secundari și la cei terțiari. Grupa carbonil în cetone activează atomii de hidrogen din poziția α mai puternic decât în esteri. Fenolii și aminele aromatice sunt agenți de transfer de lanț foarte eficienți. Ușurința de extragere a halogenilor crește de la clor, la brom, la iod; fluorul nu poate fi extras. Mai mulți atomi de halogeni pe același atom de carbon măresc ușurința de extragere.

Tabelul 2.1. Constantele de transfer de lanț pentru unii solvenți la 60°C pentru polimerizarea stirenului și a acetatului de vinil

Solvent	$C_s \cdot 10^4$	
	Stiren	Acetat de vinil
Benzen	0,18	2,2
Toluen	1,25	21
Etilbenzen	6,70	55
Izopropilbenzen	8,20	90
n-Heptan	0,42	17
Acetonă	4,1(80°C)	11
Fenol	-	220(45°C)
Anilină	-	210
Clorură de n-butil	0,04	10
Bromură de n-butil	0,06	50
Iodură de n-butil	1,85	800
Clorură de metilen	0,15	4
Cloroform	0,50	140
Tetraclorură de carbon	92	960
Tetrabromură de carbon	13600	39000

Așa cum s-a discutat la efectul transferului de lanț asupra gradului de polimerizare mediu numeric, pot rezulta radicali cu reactivitate scăzută, care fac dificilă reînceperea unui nou lanț cinetic.

Un caz extrem de asemenea transfer degradativ îl constituie inhibarea polimerizării. **Inhibitorii** sunt compuși care au constante de transfer foarte mari, deci permit numai creșterea unor lanțuri foarte scurte, și care conduc la radicali cu o reactivitate atât de mică, încât nu pot reîncepe un

alt lanț polimeric și dispar prin recombinație. Inhibitorii fac să dispară efectiv toți radicalii reactivi din sistem și opresc procesul de polimerizare până sunt epuizați. După o asemenea perioadă de inhibare, polimerizarea poate avea loc în mod obișnuit.

Altă clasă de compuși, numită **întârziatori**, are proprietăți asemănătoare inhibitorilor, dar constante de transfer mai mici, care permit formarea unei oarecare cantități de polimer. De asemenea, reactivitatea radicalilor formați poate fi, ocazional, suficientă pentru a reîncepe un lanț de reacție după o oarecare întârziere. Nu există linie de demarcație netă între inhibitori și întârziatori, diferența constând în principal în cât de extinsă este acțiunea acestora. Inhibitorii se introduc pentru a preveni polimerizarea în timpul stocării monomerilor, iar întârziatorii pentru a modifica viteza de reacție. Cei mai utilizați inhibitori sunt: fenolii substituiți, aminele aromatice, chinonele, sulful, clorura ferică, oxigenul molecular. Acțiunea inhibitorilor a acestuia din urmă se explică prin adiția unui radical cu formare de radical peroxidic de forma:



cu reactivitate foarte scăzută. O parte din acești radicali se pot adăuna la monomer și reinițiază lanțul, efectul fiind întârzierea. În afara încetinerii polimerizării, legăturile peroxidice intrate în polimer se pot rupe la ridicarea moderată a temperaturii conducând la degradarea sa. Din cauza efectului de întârziere, când se efectuează studii cinetice, oxigenul trebuie îndepărtat din sistem prin purjare cu azot. De asemenea, inhibitorii trebuie îndepărtați din monomer înainte de polimerizare, de obicei prin distilare.

Schemele cinetice descrise mai sus, bazate pe existența stării staționare, sunt aplicabile numai la conversii mici; cu creșterea conversiei natura procesului se modifică datorită, în special, creșterii vâscozității.

În polimerizarea radicalică constantele cinetice au valori mult mai mari decât în cazul policondensării, în special cea de terminare. Astfel, probabilitatea ca o reacție să aibă loc în timpul unei ciocniri este relativ mare și crește cu mărirea duratei ciocnirii. Dacă sistemul capătă vâscozitate suficient de mare și mobilitatea moleculelor este redusă puternic, viteza de reacție devine proporțională cu numărul de ciocniri. Acestea sunt rezultatul difuziei și reacția devine controlată de difuzie, situație în care constantele cinetice scad brusc.

Difuzia moleculelor mici: monomer, inițiator, agent de transfer de lanț rămâne apreciabilă chiar la conversii mari, deci procesele în care acestea intervin: inițiere, propagare, transfer de lanț sunt reduse moderat. În schimb, mobilitatea radicalilor la capetele lanțurilor în creștere este micșorată sever: moleculele de polimer sunt puternic încurcate și deplasarea capătului lanțului, chiar pe distanțe mici, necesită descurcare apreciabilă. Mobilitatea redusă a capetelor lanțurilor nu influențează prea

puternic reacția de propagare deoarece monomerii pot difuza și creșterea se produce. Reacția de terminare necesită însă întâlnirea a doi radicali în creștere, întâlnire ce devine din ce în ce mai improbabilă. Terminarea este deci puternic suprimată, în timp ce inițierea și propagarea rămân aproape nemodificate. Numărul de radicali în creștere se mărește și viteza de polimerizare se accelerează foarte mult. Lanțurile moleculare terminându-se foarte rar, masa moleculară crește considerabil.

Pe când constantele cinetice încep să scadă relativ repede, modificarea cineticii devine evidentă doar în momentul în care sistemul de polimerizare gelificază, adică atunci când își pierde fluiditatea macroscopică, fenomen numit **efect de gel**. Efectul de gel poate fi controlat cu ajutorul întârzietorilor. Acesta mai este cunoscut și sub numele de **autoaccelerare**, **efect Trommsdorff** sau **efect Norrish-Smith** și constă în creșterea bruscă a vitezei și a gradului de polimerizare la un anumit grad de transformare a sistemului, dependent de concentrația sa, când polimerizarea se realizează în masă sau în soluție concentrată.

Efectul de gel apare, de obicei, în limite înguste de conversie, deci există o fracție de volum a polimerului la care se produce autoaccelerarea. Acesta a fost pus în evidență la polimerizarea în masă sau în soluții concentrate a acriilaților și metacriilaților de alchil.

2. 1. 4. Termodinamica polimerizării radicalice

Reacția de polimerizare radicalică poate avea loc, ca orice reacție chimică, numai când variația energiei libere Gibbs în procesul de polimerizare este mai mică decât zero:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \quad (2.18)$$

unde indicele p semnifică polimerizarea.

Trebuie discutată deci, pe de o parte, variația entalpiei de polimerizare și, pe de altă parte, variația entropia de polimerizare.

Polimerizările sunt, în general, puternic exoterme, datorită transformării legăturilor duble carbon-carbon în legături simple. Pentru olefina cea mai simplă - etilena, această transformare are loc cu o variație a entalpiei standard, ΔH_p^0 , de aproximativ $-21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. În cazul altor derivați olefinici această valoare este modificată de două fenomene: sterice și de rezonanță sau conjugare care, în cele mai multe cazuri, micșorează entalpia de polimerizare negativă.

Dintre efectele sterice, un rol major are rearanjarea substituenților legăturii duble: legăturile a doi substituenți geminali, care fac inițial un unghi de 120° , au în polimer un unghi tetraedric. Această modificare aduce substituenții mai aproape și forțele repulsive măresc entalpia polimerului. Când este substituit un singur atom de hidrogen, efectul este minor. Astfel, entalpia de polimerizare a propilenei

și a altor 1-alcene este aproximativ $-19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. În schimb, doi substituenți micșorează considerabil entalpia, așa încât atât izobutilena, cât și metacrilatul de metil au ΔH_p^0 aproximativ $-13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Substituția cu fluor are efect invers și entalpia de polimerizare standard a tetrafluoretilenei este $-33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

În unii monomeri legătura dublă este conjugată cu o altă legătură dublă, cu o legătură triplă sau cu un ciclu aromatic, cum se întâmplă în cazul butadienei, acrilonitrilului și, respectiv, stirenului. Conjugarea dispare la polimerizare și entalpia de polimerizare este micșorată, astfel încât pentru monomerii de mai sus devine aproximativ $-17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Micșorarea entalpiei standard de polimerizare este mai accentuată când cele două efecte - steric și de rezonanță - acționează simultan. Aceasta face ca α -metilstirenul, de exemplu, să aibă o entalpie de polimerizare de numai $-8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, motiv pentru care nu poate fi homopolimerizat prin mecanism radicalic. Pe de altă parte, afinitatea mare dintre monomerii bogați și săraci în electroni, care conduce la tendința de alternare în copolimeri, se manifestă prin entalpii de copolimerizare negative mari. Pentru copolimerizarea acrilonitrilului cu stirenul, de exemplu, entalpia de copolimerizare este de $-35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, dublă față de entalpiile de homopolimerizare ale monomerilor.

Modificarea entropiei standard de polimerizare, ΔS_p^0 , este determinată de faptul că în timpul reacției de polimerizare numărul de molecule scade, deci gradele de libertate externe (translație și rotație externă) sunt înlocuite de grade de libertate interne noi (rotație și vibrație interne). Ultimele grade de libertate se manifestă la temperaturi mai ridicate decât primele, deci contribuie mai puțin la entropie. Astfel, cele mai multe dintre reacțiile de polimerizare au valori ΔS_p^0 negative. Aceste valori sunt, practic, independente de natura sistemului supus polimerizării și, pentru cei mai mulți monomeri olefinici polimerizați în fază lichidă, ΔS_p^0 este aproximativ $-26 \pm 2 \text{ cal}\cdot\text{grd}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

În cele discutate până acum, polimerizarea radicalică a fost tratată ca un proces complet ireversibil, ceea ce nu este totdeauna adevărat. Pentru α -metilstiren, de exemplu, la temperatura de 20°C entalpia de polimerizare este egală cu contribuția termenului entropic la energia liberă și sistemul monomer-polimer este în echilibru. Ridicarea temperaturii are drept consecință mărirea entropiei și deci creșterea cantității de monomer la echilibru; scăderea temperaturii are efect invers. Rezultă că asemenea monomeri pot fi polimerizați numai la temperaturi scăzute, când echilibrul este deplasat spre polimer.

Teoretic, toate reacțiile de polimerizare sunt reversibile dar, de obicei, sunt atât de exoterme, încât la temperaturile obișnuite nu mai există monomer în sistem.

Pentru a analiza efectul temperaturii asupra procesului de polimerizare radicalică trebuie să se considere acțiunea sa asupra constantelor de viteză ale celor trei etape: k_d , k_p și k_t . Fiecare dintre constantele de viteză de mai sus, k_y , poate fi exprimată printr-o ecuație de tip Arrhenius:

$$k_y = A_y \exp(-E_y/RT) \text{ sau } \ln k_y = \ln A_y - E_y/RT \quad (2.19)$$

unde A_y este factorul preexponențial sau factorul de frecvență, iar E_y - energia de activare a procesului respectiv.

În expresia vitezei de propagare - relația (2.10') - cele trei constante de viteză intră sub forma $k_p \cdot k_d^{1/2} \cdot k_t^{-1/2}$. Înlocuind constantele cu expresiile (2.19) se obține:

$$\ln k_p \cdot \frac{k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} = \ln \left(A_p \cdot \frac{A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} \right) - \frac{E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2}}{RT} \quad (2.20)$$

Aceasta înseamnă că energia de activare totală, E_T , a unei reacții de polimerizare radicalică este:

$$E_T = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \quad (2.21)$$

Introducând relația (2.21) în ecuația (2.10') se obține pentru viteza de propagare:

$$\ln v_p = \ln \left(A_p \cdot \frac{A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} \right) + \ln(f[I]^{1/2}[M]) - \frac{E_T}{RT} \quad (2.22)$$

Deci E_T și raportul factorilor preexponențiali, în forma în care intră în relația (2.22), se obțin din panta, respectiv din ordonata la origine a reprezentării $v_p = v_p(1/T)$, dacă f este independent de temperatură.

Energia de activare a descompunerii inițiatorilor peroxidici este de cca 30 kcal.mol⁻¹, a propagării este de 5-10 kcal.mol⁻¹ și cea pentru terminare de 2-5 kcal.mol⁻¹, astfel că energia totală de activare a reacțiilor de polimerizare radicalică este de cca 20 kcal.mol⁻¹ și corespunde aproximativ căldurii de polimerizare dacă lanțurile sunt suficient de lungi. Într-o asemenea situație, ridicarea temperaturii cu 10⁰C dublează sau triplează viteza de polimerizare. Problema este oarecum diferită pentru inițierile prin reacții redox sau fotochimice, pentru care energia de descompunere a inițiatorului este cu mult mai mică, sau chiar zero, ceea ce face ca E_T să scadă foarte mult.

Dacă transferul de lanț este neglijabil, influența temperaturii asupra gradului mediu numeric de polimerizare se poate obține din relația (2.21):

$$\frac{d \ln \bar{P}_n}{dT} = -\frac{E_p - E_d - E_i}{RT^2} \quad (2.23)$$

Considerând valorile celor trei energii rezultă o valoare negativă, deci masa moleculară scade cu creșterea temperaturii.

Majoritatea reacțiilor de polimerizare devin reversibile odată cu ridicarea temperaturii, deci etapa de propagare trebuie scrisă de fapt:



unde k_{dp} este constanta vitezei de **depropagare** sau de **depolimerizare**. La ridicarea temperaturii de polimerizare k_p crește. Ridicând temperatura, termenul $T\Delta S$ poate deveni însă atât de mare, încât începe procesul de depolimerizare și k_{dp} capătă valori din ce în ce mai mari. La 200-300°C, depinzând de natura monomerului, k_{dp} are valori apreciabile, comparabile sau chiar mai mari decât k_p . Temperatura la care $k_p = k_{dp}$ poartă numele de **temperatură de plafonare**, T_p , dată de relația:

$$T_p = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p} \quad (2.24)$$

T_p reprezintă deci temperatura până la care se poate realiza polimerizarea. Acestei temperaturi îi corespunde o concentrație de echilibru a monomerului, care se află din constanta de echilibru a reacției (2.XXV). Ridicarea temperaturii peste T_p produce creșterea concentrației monomerului și scăderea gradului de polimerizare.

Numai speciile active sunt instabile la temperaturi peste T_p . Polimerii morți sunt stabili la temperaturi mai mari decât aceasta și se pot depolimeriza numai la temperaturi la care se rup legăturile chimice dintre unitățile monomere.

Temperaturile de plafonare depind numai de natura monomerului. Astfel, temperatura de plafonare pentru polistiren este de 310°C, pentru poli(metacrilat de metil) de 220°C, iar pentru poli(α -metilstiren) doar 61°C, ceea ce explică imposibilitatea polimerizării termice, inițiatorii având temperatura de descompunere, de obicei, peste această valoare. Rezultă că polimerii, în funcție de temperatura la care se realizează polimerizarea, pot conține cantități mici de monomer. În condiții obișnuite de lucru, pentru olefine și monomeri vinilici echilibrul este puternic deplasat spre formarea polimerului, ceea ce demonstrează că polimerizarea poate fi condusă până la grade de conversie foarte ridicate.

Entalpiile și entropiile de polimerizare nu depind de procesul prin care se realizează echilibrul, adică nu depind de mecanismul de polimerizare.

2. 2. MECANISMUL ȘI CINETICA POLIMERIZĂRILOR IONICE ȘI COORDINATIVE

Se numesc ionice acele polimerizări în care capătul speciei active ce se propagă conține două grupe mai mult sau mai puțin ionizabile între care intră o moleculă de monomer.

Monomerii vinilici și carbonilici, precum și cei ciclici, pot polimeriza și sub acțiunea unor specii ionice, care scindează heterolitic legătura π din monomer. În funcție de natura centrului activ care inițiază polimerizarea, aceasta poate fi **anionică** - dacă centrul activ este un anion sau **cationică** - dacă centrul activ este un cation. În plus, polimerizarea poate avea loc prin mecanisme care implică coordinarea monomerului, apoi a lanțului în creștere, cu catalizatorul, de obicei un complex cristalin, numite polimerizări **coordinative**.

Polimerizările ionice și coordinative, spre deosebire de cele radicalice, sunt selective: monomerii vinilici cu substituenți respingători de electroni, ca de exemplu izobutilena, polimerizează numai prin mecanism cationic, în timp ce monomerii vinilici cu substituenți atrăgători de electroni, ca stirenul și acrilonitrilul, polimerizează numai prin mecanism anionic.

2. 2. 1. Particularitățile polimerizărilor ionice

În afara selectivității, polimerizările ionice au și alte trăsături specifice comune:

1. Substanțele care produc inițierea nu se consumă, în general, în procesul de polimerizare, nu intră în compoziția polimerilor și își exercită influența pe tot parcursul desfășurării reacției, motive pentru care sunt numite **catalizatori**.

Inițierea polimerizărilor ionice implică, de obicei, transferul unui ion sau a unui electron la sau de la monomer, cu formarea unei perechi ionice. Ionul care produce inițierea se adăunează la monomer producând specia activă, iar ionul de semn contrar -contraionul - se află în permanență în vecinătatea speciei care se propagă. Măsura în care contraionul este legat de ionul în creștere depinde de natura contraionului și a solventului. În polimerizarea radicalică solventul se manifestă doar prin posibilitatea transferului de lanț, pe când în cele ionice determină, în măsură apreciabilă, și viteza reacției de propagare.

În solvenți cu constanta dielectrică foarte mică disocierea substanțelor polare nu are loc. Cu creșterea acesteia se formează perechi ionice, apoi perechi ionice solvate (ionii sunt despărțiți parțial de molecule de solvent) și ioni liberi, conform schemei: AK ; A^+K^- ; A^-/K^+ ; $A^- + K^+$ - barele semnificând solvatarea. Ionii liberi sunt mai activi decât perechile ionice solvate și de aceea

creșterea puterii de solvatare a solventului are ca efect mărirea vitezei de propagare prin mărirea concentrației ionilor liberi și a ușurinței de pătrundere a monomerului între specia activă și contraion. Utilizarea unor solvenți cu constantă dielectrică mare, ca alcoolii sau apă, ar avea ca efect mărirea vitezei de propagare, dar asemenea solvenți distrug catalizatorii.

2. Reacțiile de inițiere a polimerizărilor ionice necesită energii de activare foarte mici, ceea ce înseamnă că viteza globală de polimerizare depinde puțin de temperatură. Unele pot decurge exploziv chiar la temperaturi sub 50°C . Ca exemple de polimerizări ionice ce decurg la temperaturi foarte scăzute se pot da: polimerizarea anionică a stirenului în tetrahidrofuran la -70°C , sau polimerizarea cationică a izobutilenei în etilenă lichidă la -100°C .

3. Terminarea creșterii lanțului macromolecular prin cuplare este exclusă, deoarece macroionii, având același semn, nu pot reacționa. Terminarea este totdeauna monomoleculară în raport cu specia activă și, în majoritatea cazurilor, are loc prin transfer de lanț. În absența solventului sau a unui agent de transfer de lanț centrii activi pot exista timp îndelungat.

4. Rezultă polimeri liniari, cu mase moleculare foarte mari, din cauza vitezei de propagare enorme, cu regularitate intramoleculară (legarea este totdeauna cap la coadă pentru unitățile monomere, datorită polarizării legăturii duble), deoarece lipsește transferul de lanț cu polimerul.

Polimerizările ionice, cu excepția celor coordinative, nu se aplică industrial pe scară largă, din cauza purității înalte cerute de desfășurarea reacțiilor. Cea coordinativă se aplică în ultimii ani pe scară largă pentru obținerea polimerilor **stereoregulați** sau **stereospecifici**.

2. 2. 2. Polimerizarea prin mecanism cationic

Inițierea are loc prin adiția unui ion puternic acid la o moleculă de monomer care are, la unul din atomii de carbon ai legăturii duble, substituent sau substituenți respingători de electroni. Specia cationică rezultată se adăunează la alte molecule de monomer în reacția de propagare, până la terminarea creșterii lanțului.

Catalizatorii polimerizării cationice. Cel mai obișnuit cation care produce inițierea polimerizării este protonul. Acesta trebuie să aparțină unui acid foarte puternic. Cei mai puternici acizi cunoscuți sunt complecșii acizilor Lewis (**inițiatori**) cu compuși ce posedă atomi de hidrogen cu caracter acid (apă, alcoolii, acid clorhidric) numiți **cocatalizatori** sau **coinițiatori**.

Acizii Lewis sunt compuși cu un atom central legat de un număr de atomi sau grupe puternic electronegative (halogeni, alcoxizi), astfel încât aranjamentul electronic stabil în jurul atomului central este incomplet. Cele mai cunoscute exemple sunt BF_3 și AlCl_3 , care au un strat electronic sp^3 incomplet, în care acceptă orice compus cu o pereche de electroni neparticipantă, cum sunt alcoolii și apa:



Altă clasă de acizi Lewis o constituie halogenurile elementelor tranziționale, capabile de a forma un strat electronic sp^3d^2 ce conduce la o aranjare octaedrică cu șase liganzi în jurul atomului central. Dacă stratul este incomplet, halogenurile reacționează cu cointiatorii similar cu compușii din prima clasă. Asemenea inițiatori sunt: SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , FeCl_3 și ZnCl_2 . Reacția cu cointiatori se exemplifică pentru SnCl_4 :



Unele polimerizări cationice pot fi inițiate de acizi protonici tari: sulfuric, clorhidric, periodic, fosforic, triflic ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), dar polimerii obținuți au mase moleculare mici, deoarece anionii corespunzători sunt puternic nucleofili și se adăunează la olefină formând legături covalente și întrerup creșterea lanțului.

Polimerizările cationice sunt inițiate nu numai de protoni, ci și de cationi alchil sau acil obținuți de la perclorați sau tetrafluoroborați:



În general, formarea complexului catalitic prin reacția dintre inițiator și cointiator se poate scrie:

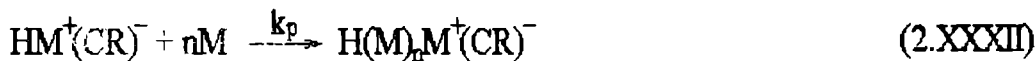


unde cu C s-a notat catalizatorul și cu RH - cointiatorul.

Inițierea polimerizării cationice constă în adădirea cationului speciei active la monomerul M, cu formarea speciei active carbocationice:

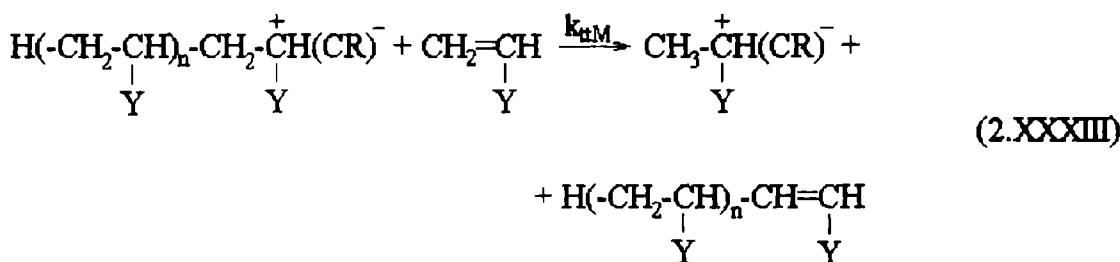


Propagarea are loc prin pătrunderea monomerului între carbocation și contraion și poate fi reprezentată prin reacția:

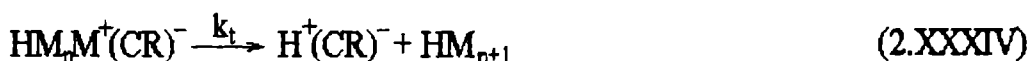


Terminarea creșterii lanțului în polimerizările cationice diferă de la un sistem la altul și poate avea loc cu sau fără terminarea lanțului cinetic. Se poate realiza prin:

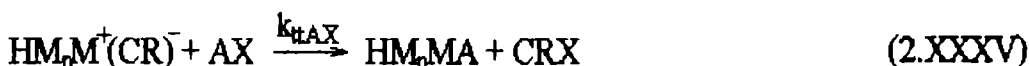
- **transfer de lanț cu monomerul** - modul cel mai frecvent de întrerupere a creșterii lanțului. Acesta constă în transferul unui proton de la macroion la monomer, odată cu contraionul și, pentru un macrocation vinilic, se poate scrie reacția (2.XXXIII): se formează o legătură dublă la capătul macromoleculii și se activează o altă moleculă de monomer. Un asemenea transfer are ca rezultat terminarea lanțului macromolecular, dar nu terminarea lanțului cinetic, deoarece se regenerează specia activă. Terminarea creșterii lanțului prin transfer cu monomerul este competitivă cu propagarea și gradul mediu numeric de polimerizare depinde de constanta de transfer la monomer, C_M , dacă nu există și alte reacții de terminare:



- **extragerea unui proton de către contraion sau refacerea perechii ionice**, care nu este altceva decât refacerea catalizatorului, reacție neîntâlnită la polimerizarea anionică sau radicalică:



- **transfer de lanț cu solvent, impurități, agent de transfer**, scrise sub forma generală AX:



specia CRX fiind inactivă.

Ca agenți de transfer de lanț se folosesc: apa, alcoolii, acizii, anhidridele, esterii, aminele.

Cinetica polimerizării cationice diferă de la sistem la sistem, în funcție de reacția determinantă de viteză atât în etapa de inițiere cât și în cea de terminare.

În etapa de inițiere poate fi determinantă de viteză fie adiția complexului catalitic la monomer, fie formarea acestuia.

Dacă adiția complexului catalitic este determinantă de viteză, viteza de inițiere se scrie:

$$v_i = K k_i [C][RH][M] \quad (2.25)$$

unde K este constanta de echilibru a formării complexului catalitic.

Când reacția de formare a complexului catalitic este determinantă de viteză, din expresia (2.24) dispare concentrația monomerului.

Viteza de terminare este de ordinul unu în raport cu specia activă:

$$v_t = k_t [M^+] \quad (2.26)$$

Aplicând condiția de staționaritate (2.4), rezultă următoarea expresie pentru concentrația speciei active:

$$[M^+] = (K k_i/k_t) [C][RH][M] \quad (2.27)$$

și viteza de propagare, egală cu viteza globală de polimerizare, este dată de relația:

$$v_p = k_p [M][M^+] = K \frac{k_p k_i}{k_t} [C][RH][M]^2 \quad (2.28)$$

Deci viteza de polimerizare crește proporțional cu concentrația catalizatorului și cu pătratul concentrației monomerului, în contrast cu viteza polimerizării prin mecanism radicalic, dată de relația (2.10), care crește proporțional cu radical din concentrația inițiatorului și cu concentrația monomerului.

În etapa de terminare poate fi determinantă de viteză terminarea lanțului cinetic sau transferul de lanț. Dacă terminarea lanțului cinetic predomină asupra transferului de lanț, gradul mediu numeric de polimerizare este:

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p}{k_t} [M] \quad (2.29)$$

iar dacă predomină transferul de lanț cu monomerul:

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_{tM}} = \frac{k_p}{k_{tM}} = \frac{1}{C_M} \quad (2.30)$$

Relațiile de mai sus au fost obținute considerând că se ajunge la o stare staționară. Uneori polimerizarea cationică decurge cu o viteză atât de mare, încât starea staționară nu se atinge și relațiile nu mai sunt deci valabile.

Adesea, energia de activare a terminării este mai mare decât suma energiilor de activare a inițierii și propagării deoarece ultimele implică apropierea unui ion de o moleculă neutră într-un mediu cu constantă dielectrică mică, pe când rearanjarea perechii ionice necesită energie apreciabilă, situație inversă comparativ cu polimerizarea radicalică. Ca rezultat, lanțurile individuale cresc mai

încet la temperaturi scăzute, dar numărul lanțurilor în creștere este mai mare și viteza globală de polimerizare crește. Acest lucru este descris de obicei folosind termenul de energie de activare totală, care în cazul de față are expresia: $E_T = E_i + E_p - E_t$ [vezi relația (2.28)] și are valoare negativă. Existența unei energii de activare negative nu are sens fizic și își are originea în aplicarea conceptului de energie de activare, definit pentru reacții simple, la reacții globale, mai complexe.

Valorile energiilor de activare pentru polimerizările cationice sunt cuprinse între -5 și 10 kcal.mol⁻¹. Acestea se realizează deci la temperaturi scăzute, care determină nu numai mărirea vitezei de polimerizare, ci suprimă și efecte ca transferul de lanț și terminarea cu impurități, dar micșorează masa moleculară a polimerului. Polimerizarea la temperatura camerei conduce la polimeri cu masă moleculară mică sau la oligomeri.

Schema cinetică simplă de mai sus a polimerizării cationice este doar una din schemele posibile. Dacă reacția de inițiere are loc cu viteză mare, majoritatea lanțurilor cinetice începe să crească foarte devreme și polimerizarea capătă un curs nestaționar, putând decurge chiar exploziv.

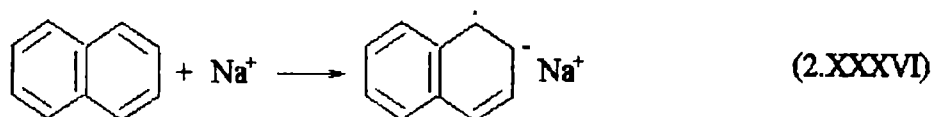
2. 2. 3. Polimerizarea prin mecanism anionic

Inițierea are loc prin adiția unui anion puternic bazic la monomeri care au la unul din atomii de carbon ai legăturii duble substituenți atrăgători de electroni. Speciile anionice formate în procesul de inițiere se adăunează la alte molecule de monomer în etapa de propagare.

Catalizatorii polimerizării anionice. Particularitățile reacțiilor de polimerizare anionică sunt determinate de diversitatea inițiatorilor, solvenților și monomerilor, care imprimă caracteristici specifice centrilor activi. Cei mai utilizați catalizatori sunt derivații metalelor alcaline și alcalino-pământoase ai elementelor mai electropozitive decât magneziul, de tipul alcoxizilor, amidurilor sau derivaților alchilici. Se mai utilizează complecși ai metalelor alcaline cu hidrocarburi aromatice policiclice (cea mai utilizată este naftalina) și metale alcaline.

Desfășurarea reacției de polimerizare anionică este influențată de condițiile de reacție și, în mod special, de puterea de solvatare a solventului. Astfel, solvenții polari aprotici solvatează perechea ionică care, în funcție de natura monomerului, poate avea rol diferit. Pentru monomerii vinilici și dienici importantă este solvatarea cationului.

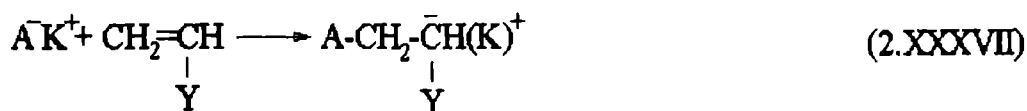
De exemplu, la temperatura camerei naftalina reacționează cu sodiul:



dând radicali-anioni în proporție de 95% dacă solventul este tetrahidrofuran și de numai 1% când solventul este eter dietilic.

Cu toată diversitatea catalizatorilor, mecanismele de acțiune se reduc la două tipuri:

a) adățiia directă a fragmentului A⁻ din catalizatorul bazic:

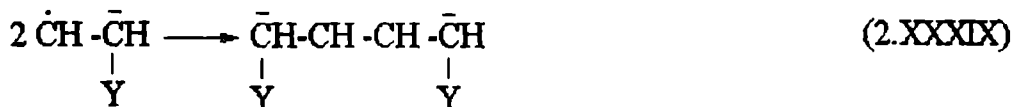


unde A⁻ poate fi NH₂⁻, RO⁻ sau R⁻;

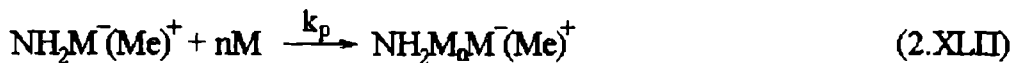
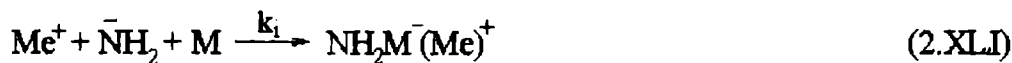
b) transferul unui electron de la donor (complexi ai metalelor alcaline cu hidrocarburi aromatice policiclice, metale alcaline) la monomer, cu formarea unui radical-anion care, în general, se poate scrie:



Radicalii-anioni se dimerizează imediat, cu formare de dicarboanioni:



În polimerizarea anionică în mediu polar un loc aparte îl ocupă amidurile metalice în amoniac lichid, pentru care creșterea lanțului are loc prin participarea ionilor liberi. Inițierea se face prin ionul NH₂⁻ liber, mecanism dovedit prin introducerea de ioni metalici suplimentari care, reducând disocierea amidurii, micșorează viteza de reacție. O asemenea polimerizare poate fi schematizată astfel:



Terminarea creșterii lanțului are loc prin transfer de lanț cu solventul:



având loc regenerarea catalizatorului.

Terminarea este deci tot monomoleculară în raport cu specia activă, ca și în cazul polimerizării cationice, dar nu poate avea loc prin extragerea unui ion hidrură de la macroamion, pentru a se forma o legătură dublă la capătul moleculei. De aceea întreruperea lanțului poate avea loc numai prin transfer de lanț cu solventul sau cu alte molecule străine existente sau introduse special în

sistem. În absența unui agent de transfer de lanț propagarea continuă până la epuizarea monomerului și macroanionii își păstrează caracterul activ timp nedefinit, motiv pentru care asemenea polimeri se numesc **polimeri vii**. Adăugarea unei noi cantități de monomer conduce la mărirea gradului de polimerizare, iar introducerea unui monomer străin are ca urmare obținerea copolimerilor bloc. Caracterul de polimer viu se poate distruge prin adăugare de apă, alcooli, acizi halogenați.

Lanțurile în creștere rămânând active și după epuizarea monomerului, depropagarea poate avea loc ușor și trebuie luat în considerație echilibrul dintre propagare și depropagare. Situația termodinamică este similară cu a polimerizării radicalice și depolimerizarea este semnificativă în special pentru polimerii cu temperatură de plafonare scăzută, cum este α -metilstirenul.

Capacitatea unică a polimerilor vii de a rămâne activi este utilizată în chimia polimerilor sintetici în trei scopuri diferite: (a) obținerea polimerilor cu distribuție îngustă a maselor moleculare, (b) prepararea polimerilor cu anumite grupe terminale și (c) sinteza copolimerilor bloc. Acestea vor fi descrise în continuare pe scurt.

(a) Toate moleculele de inițiator produc lanțuri polimerice și reacția decurge până la conversie completă. Astfel, gradul mediu numeric de polimerizare este egal cu raportul molar dintre concentrațiile monomerului și catalizatorului când se utilizează compuși organo-metalici și de două ori mai mare când se utilizează metale alcaline sau naftil-sodiu, deoarece două molecule de inițiator produc o moleculă de polimer viu cu două capete în creștere.

Îngustimea distribuției maselor moleculare se datorează faptului că toate moleculele cresc aceeași perioadă de timp în aceleași condiții. Dacă purificarea monomerilor este realizată cu grijă pentru a elimina toate speciile ce pot da transfer de lanț, se pot obține distribuții atât de înguste, încât raportul $\overline{M}_g / \overline{M}_n = 1,02$. Asemenea condiții implică lăsarea în repaus a polimerului viu timp suficient după ce s-a consumat monomerul, timp în care echilibrul propagare-depropagare aduce sistemul la echilibru termodinamic complet, caracterizat prin distribuția cea mai probabilă a maselor moleculare.

(b) Odată procesul de polimerizare terminat, caracterul activ se distruge prin transfer de lanț cu un agent de transfer. Acesta se poate alege astfel încât să se introducă anumite grupe terminale. Ca exemplu se poate da reacția cu dioxid de carbon, care conduce la săruri carboxilice ce pot fi hidrolizate la acizi.

(c) Polimerii vii pot iniția polimerizarea anionică a altor monomeri. Când cel de al doilea monomer se adaugă după consumarea integrală a primului, rezultă copolimer bloc. Procedeu se poate repeta și se pot prepara în felul acesta copolimeri cu câteva blocuri. Secvența adăugării monomerilor controlează numărul de blocuri iar cantitatea determină lungimea acestora. Importanță specială prezintă copolimerii tribloc stiren-butadienă-stiren, care constituie baza cauciucurilor

reticulate reversibil, blocurile polistirenice acționând ca porțiuni de reticulare sub temperatura de vitrifiere.

Toți catalizatorii anionici sunt foarte sensibili la umiditate și la oxigen. Din acest motiv sinteza, păstrarea, pregătirea pentru polimerizare și utilizarea trebuie făcute în absența umidității și în gaz inert. Monomerii și solvenții trebuie utilizați în aceleași condiții.

2. 2. 4. Polimerizări ionice cu obținere de polimeri heterocatenari

Catalizatorii ionici produc și desfacerea legăturilor duble sau triple ale carbonului cu alți heteroatomi: C=O, C=S, C≡N, precum și a legăturilor carbon-heteroatom din unele heterocicluri saturate, rezultând polimeri heterocatenari cu atomi de oxigen, sulf respectiv azot.

Condițiile termodinamice de polimerizare a monomerilor carbonilici și ciclici.

Monomerii carbonilici, cu excepția aldehidei formice, au fost polimerizați relativ recent, din cauza temperaturii de plafonare scăzute. Astfel, aldehida formică are în stare gazoasă o temperatură de plafonare de 126°C și în soluție 0,06M de 30°C, pe când pentru aldehidele acetică și propionică în stare lichidă această temperatură este de numai -31°C. Valoarea mică a temperaturii de plafonare se datorează entalpiei de polimerizare, mai scăzută decât pentru legătura C=C, de aproximativ -7 kcal.mol⁻¹, comparativ cu -15-(-20) kcal.mol⁻¹ pentru monomerii vinilici. Entropia de polimerizare are însă valori comparabile cu ale compușilor olefinici.

Ușurința de polimerizare a monomerilor ciclici este determinată de dimensiunea ciclului, de reactivitatea grupei funcționale din ciclu și de natura catalizatorului utilizat.

Stabilitatea termodinamică a ciclurilor în funcție de dimensiune a fost măsurată numai pentru cicloalcani, din călduri de combustie. Ca măsură a stabilității s-a luat diferența căldurilor de combustie pe grupă CH₂ pentru cicloalcan și pentru n-alcanul corespunzător, mărime care scade cu micșorarea tensiunii din ciclu. Tensiunea este foarte mare pentru ciclurile de 3 și 4, scade brusc pentru 5, 6 și 7 atomi, crește pentru ciclurile de 8 până la 11, apoi scade pentru cele mai mari.

Tensiunea în structurile ciclice are două cauze:

- deformarea unghiurilor legăturilor de valență de la valoarea normală de 109°28';
- repulsiile produse de aglomerarea grupelor metilenice sau a substituenților acestora în interiorul ciclului.

Ciclurile de cinci atomi de carbon sunt practic fără tensiune, unghiurile pentagonului fiind foarte apropiate de unghiul normal al legăturilor σ. Începând cu șase atomi, tensiunea datorată unghiurilor de valență devine excesivă pentru forma plană și ciclurile mai mari de cinci atomi sunt stabile sub formă neplană. Ciclurile de 6 și 7 sunt stabile, primele având stabilitate mai mare. Cele cu 8-11 atomi nu au tensiune datorată unghiurilor de valență, dar sunt instabile termodinamic datorită

aglomerării atomilor de hidrogen sau a altor substituenți în interiorul ciclului. Ne mai existând repulsii determinate de aglomerare, începând cu 12 atomi acestea sunt foarte stabile.

Din cele de mai sus rezultă următoarea ordine de stabilitate a ciclurilor: 3, 4, 8 până la 11 < 7, 12 și mai mari < 5 < 6. Heterociclurile au aceeași ordine a stabilității în funcție de dimensiune; înlocuirea unei grupe CH₂ cu O, N, C=O poate mări ușor stabilitatea acestora prin micșorarea repulsiilor datorate aglomerării, numărul de substituenți fiind mai redus.

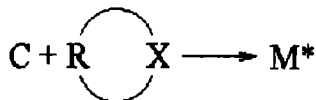
Rezultă că polimerizarea heterociclurilor de 3, 4 și 8-11 atomi decurge cu scăderea apreciabilă a energiei libere Gibbs. Substituenții pot face ca această diferență să devină pozitivă sau, cu alte cuvinte, monomerii să fie mai stabili decât polimerii și polimerizarea unor compuși heterociclici substituiți nu are loc. Din punct de vedere practic, polimerizarea prin deschideri de cicluri este limitată la ciclurile mai mici de 9 atomi, datorită dificultăților de obținere a ciclurilor mai mari și reactivității scăzute a acestora în polimerizare.

În tabelul 2.2 sunt prezentate entalpiile de polimerizare ale unor monomeri ciclici comparativ cu a etilenei.

Tabelul 2.2. Entalpiile de polimerizare pentru unii monomeri ciclici

Monomer	$-\Delta H$, kcal.mol ⁻¹
Etilenă	21
Ciclopropan	27
Ciclobutan	25
Ciclopentan	2
Ciclohexan	-1
Cicloheptan	5
Ciclooctan	12
Oxid de etilenă	22
Trimetilen oxid	19
Tetrahidrofuran	3
Tetrahidropiran	-1
Caprolactamă	4

Dacă se notează cu X grupa funcțională din ciclu și cu C catalizatorul, **inițierea** se poate scrie sub forma:



(2.XLIV)

unde M^* este specia activă, dependentă de natura catalizatorului utilizat, iar creșterea:

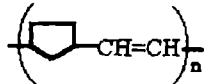
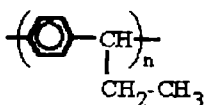


(2.XLV)

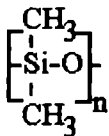
Polimerizarea monomerilor ciclici se poate realiza cu catalizatori ionici sau cu specii moleculare. Cei mai utilizați sunt catalizatorii ionici; cei moleculari sunt activi numai pentru ciclurile cele mai reactive, ca ϵ -caprolactama, pentru care singurul catalizator molecular este apa. În prima etapă are loc hidroliza ϵ -caprolactamei la acid caproic, apoi policondensarea acestuia.

În tabelul 2.3 sunt prezentați principalii monomeri ciclici, unitățile structurale ale polimerilor care se formează și catalizatorii de polimerizare utilizați.

Tabelul 2.3. Principalii monomeri ciclici, unitățile structurale ale polimerilor și catalizatorii de polimerizare utilizați

Tipul de monomer	Unitatea structurală a polimerului	Catalizatori
Hidrocarburi ciclice		
1. Derivați ai ciclopropanului	$-(CHR-CH_2-CH_2)_n-$	AlX_3
2. Norbornenă		$LiAl(R)_4$; $TiCl_4$; RuX_4
3. Fenilciclopropan		AlX_3
Eteri ciclici		
4. Epoxizi		
- etilenoxid	$-(CH_2-CH_2-O)_n-$	HO^- ; RO^- ; oxizi metalici; compuși organometalici; acizi protonici; acizi Lewis
- propilenoxid	$-(CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-O)_n-$	
- stirenoxid	$-(CH_2-\underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-O)_n-$	
- epiclorhidrină	$-(CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_2Cl}}{CH}-O)_n-$	
5. Oxetani	$-[CH_2-C(R)_2-CH_2-O]_n-$	Acizi Lewis
6. Tetrahidrofuran	$-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_n-$	

Tabelul 2.3. (continuare)

Acetoli		
7. Trioxan	$-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$	Acizi Lewis
8. Formali ciclici m = 2; 4; 5	$-[(\text{CH}_2)_m\text{-O-CH}_2\text{-O}]_n-$	Acizi Lewis
Lactame		
9. - γ -butirolactamă	$-[(\text{CH}_2)_3\text{-CO-NH}]_n-$	Potasiu metalic
9'. - ϵ -caprolactamă	$-[(\text{CH}_2)_5\text{-CO-NH}]_n-$	Acizi protonici; acizi Lewis; compuși organometalici; apă
Lactone		
10. - β -propiolactonă	$-[(\text{CH}_2)_2\text{-CO-O}]_n-$	Acizi Lewis; baze; radicalic; termic
10'. - δ -valerolactonă	$-[(\text{CH}_2)_4\text{-CO-O}]_n-$	Acizi Lewis; baze
Sulfide ciclice		
11. Propilensulfidă	$-(\text{CH}_2\text{-CH-S})_n-$ CH ₃	Aril-sodiu; ZnR ₂ -H ₂ O
12. Tritian	$-(\text{CH}_2\text{-S})_n-$	BF ₃ ; SbF ₅
Imine		
13. Etilenimina	$-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_n-$	Acizi Lewis
14. Anhidridele N-carboxi- α - aminoacizilor	$-(\text{CO-CH-NH})_n-$ R	Hidroxizi; alcoxizi
Ciclosiloxani		
15. Octametilciclotetrasiloxan		Acizi Lewis; baze
Ciclosilazani		
16. Disulfide ciclice	$-[\text{S}-(\text{CH}_2)_m\text{-S}]_n-$	AlCl ₃
17. Sulf rombic	$-(\text{S}_8)_n-$	Termic

Polimerizarea cationică a aldehydelor și a monomerilor ciclici. Atomul de oxigen din grupa carbonil și din heterociclii care conțin oxigen este o bază în sens Lewis. Acesta poate reacționa cu cationi și, în condiții adecvate, poate conduce la polimerizare.

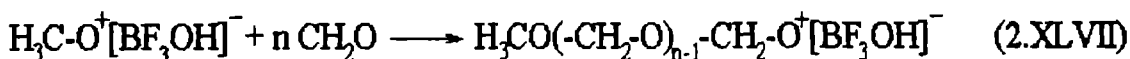
Aldehida formică polimerizează ușor cu toate tipurile de catalizatori cationici. Totuși, pentru a obține polimeri cu masă moleculară mare este necesar ca reacția să se realizeze la temperaturi

scăzute, utilizând, de preferință, acizi Lewis. Într-o asemenea situație aceasta decurge după cum urmează:

- inițiere:



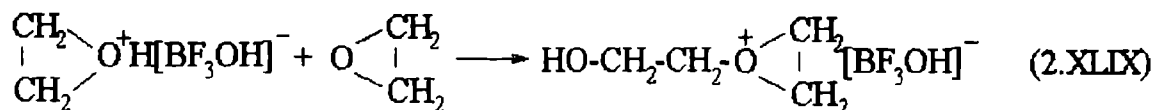
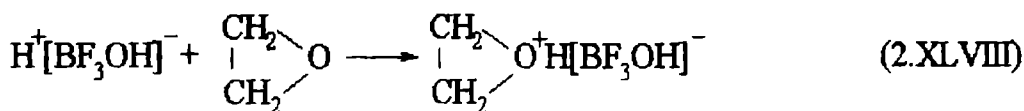
- propagare:



Temperatura de plafonare a polioximetilenei fiind 127⁰C, polymerul trebuie stabilizat și acest lucru se face prin reacția capetelor hidroxilice cu anhidridă acetică și transformare în acetat.

Aldehida acetică și aldehidele superioare, și chiar acetona, pot fi polimerizate - în condiții similare - la temperaturi foarte scăzute. Totuși, polymerii rezultați au temperaturi de plafonare foarte joase și nu sunt suficient de stabili pentru a avea utilizări practice.

Polimerizarea cationică a eterilor ciclici decurge prin formarea unui ion de oxoniu ciclic ca specie activă. Pentru etilenoxid, de exemplu, etapele de inițiere și de propagare se pot scrie:



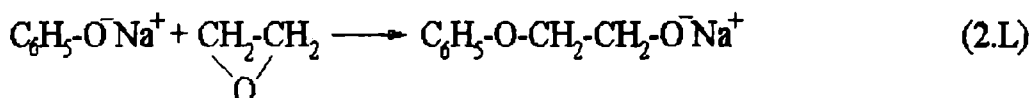
Oxidul de etilenă polimerizat astfel conduce la polymeri cu masă moleculară scăzută și, de aceea, industrial se obține prin polimerizare anionică. Cu catalizatori cationici, oxidul de propilenă și epichlorhidrina dau oligomeri ciclici, în principal dimeri.

Catalizatorii cationici pot polimeriza chiar și monomeri cu entalpie de polimerizare scăzută, cum este tetrahidrofuranul, dar o asemenea polimerizare necesită anhidrizarea riguroasă a monomerului prin distilare pe oglindă de sodiu și pentafluorură de fosfor.

Din punct de vedere industrial, importantă este polimerizarea cationică a trioxanului la polioximetilenă. Reacția este inițiată practic de orice acid Lewis și conduce la polymer puternic cristalin cu masă moleculară mare.

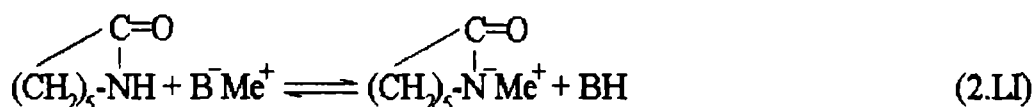
Polimerizarea anionică a monomerilor ciclici. Prin mecanism anionic pot fi polimerizate trei tipuri de monomeri ciclici: epoxizii, lactamele și anhidridele N-carboxi- α -aminoacizilor; mecanismul de reacție este complex.

Oxidul de etilenă se polimerizează, de obicei, cu fenoxid de sodiu, inițierea putând fi scrisă:



Totuși, reacția nu are loc dacă nu este prezent fenol liber în amestecul de reacție. Aparent, acesta este necesar pentru complexarea cationului sodiu, pentru a-l separa suficient de anionul fenoxid, astfel încât acesta din urmă să poată ataca nucleofil epoxidul.

Lactamele, și în special caprolactama, se polimerizează anionic cu metale alcaline sau cu compuși care transformă lactama în sarea sa:



unde B⁻ este o bază puternică și Me⁺ - cationul metalic. Anionul format atacă grupa carbonil a lactamei într-o reacție nucleofilă și deschide astfel ciclul. Totuși, o asemenea reacție nucleofilă este suficient de rapidă numai când atomul de azot al lactamei are încă o grupă acil, adică atunci când acesta face parte dintr-o imidă.

Polimerizarea anionică a anhidridelor N-carboxi- α -aminoacizilor este singurul procedeu sintetic de obținere a homopolipeptidelor și, totodată, singura reacție în lanț care decurge cu eliminare de produși secundari micromoleculari. Se crede că inițiatorul bazic - o amină terțiară sau un ion metoxid - atacă nucleofil grupa carbonil a aminoacidului, apoi se elimină dioxid de carbon și sarcina se deplasează la atomul de azot. Reacția permite obținerea unor polipeptide cu masă moleculară mare, până la 10⁶ g.mol⁻¹, dacă se elimină dioxidul de carbon din sistem.

Compoziția chimică elementară a polimerilor obținuți prin deschideri de cicluri este identică cu cea a monomerilor ciclici, cu excepția celor obținuți prin polimerizarea anhidridelor N-carboxi- α -aminoacizilor. Deci polimerii obținuți pot fi clasificați în categoria polimerilor de adiție. Din punct de vedere structural însă intră în categoria polimerilor de condensare. Rezultă că polimerizarea ciclurilor are loc prin mecanism de adiție, dar se obțin polimeri tipici de condensare.

2. 2. 5. Polimerizarea coordinativă (stereospecifică)

Inițierea, ca și propagarea, constă în formarea de complecși coordinativi între sistemul catalitic și monomer înaintea desfacerii legăturii duble, ceea ce a condus la denumirea de **polimerizare coordinativă**. În acest fel este favorizată formarea de structuri stereoregulate în cursul propagării și polimerii rezultați, având o structură spațială foarte regulată, au mai fost numiți **stereospecifici** sau **stereoregulați**.

Catalizatorii polimerizării stereospecifice. În 1955 Ziegler a descoperit că trietil-alumiului reacționează cu tetraclorura de titan formând un complex coordinativ intens colorat, care inițiază polimerizarea etilenei, conducând la o polietilenă puternic cristalină, cu structură strict liniară, așa cum s-a demonstrat ulterior. În același an, Natta a găsit că acest complex face posibilă și polimerizarea propilenei, care până atunci nu putuse fi polimerizată, și că polimerul rezultat este puternic cristalin. Independent, Ziegler a utilizat același catalizator pentru polimerizarea etilenei, motiv pentru care catalizatorii de acest tip au primit numele de catalizatori Ziegler-Natta.

În momentul de față se cunoaște un număr foarte mare de sisteme catalitice de tip complecși, constituite din doi sau mai mulți componenți, care se pot clasifica după natura fazei în care are loc polimerizarea sau după compoziție. Caracteristicile comune ale acestor catalizatori constau în poziția intermediară între cei anionici și cationici (complexul activ nu este ionizat nici măcar la nivelul unei perechi ionice) și coordinarea monomerului cu complexul activ. În urma unei reacții de rearanjare concertate, monomerul este încorporat în lanțul în creștere.

Catalizatorii Ziegler-Natta se prepară in situ, prin reacția unei halogenuri a unui metal tranzițional din grupele IV-VIII ale sistemului periodic cu un compus organo-metalic al unui metal din grupele I-III în solvenți nepolari. Cele mai reactive halogenuri sunt: VCl_3 , VCl_4 , $VOCl_3$, $CrCl_3$, $ZrCl_4$, $CoCl_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiBr_4$, diciticlopentadienil-diclor titanul, $MnCl_2$, $CuCl$. Cei mai utilizați compuși organo-metalici sunt: trialchilii aluminiului, dialchil- și alchil-halogenurile acestuia - unde halogenul este clor sau brom, iar alchilul etil sau izobutil, derivați dialchilici ai beriliului, magneziului sau zincului.

În tabelul 2.4 se dau cele mai uzuale combinații de componente, numărul acestora fiind literalmente foarte mare.

Tabelul 2.4. Componente tipice ale catalizatorilor Ziegler-Natta

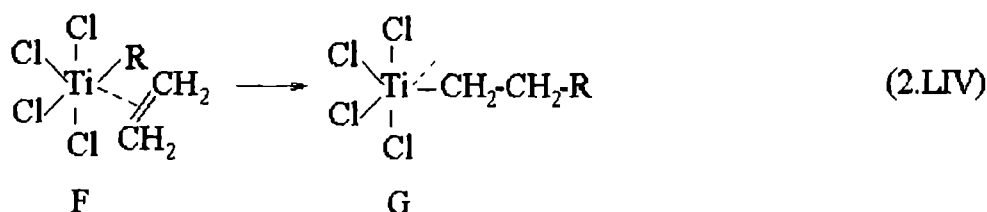
Compusul organo-metalic	Halogenura metalului tranzițional
Trietil aluminiu	Tetraclorură de titan
Clorură de dietil aluminiu	Triclorură de vanadiu
Clorură de dietil aluminiu	Vanadiu triacetil acetonă
Clorură de dietil aluminiu	Crom triacetil acetonă
Clorură de dietil aluminiu	Complex clorură de cobalt-piridină
Butil litiu	Tetraclorură de titan
Iodură de butil magneziu	Triclorură de titan
Diclorură de etil aluminiu	Diclordiciclopentadienil titan

mediul de reacție.

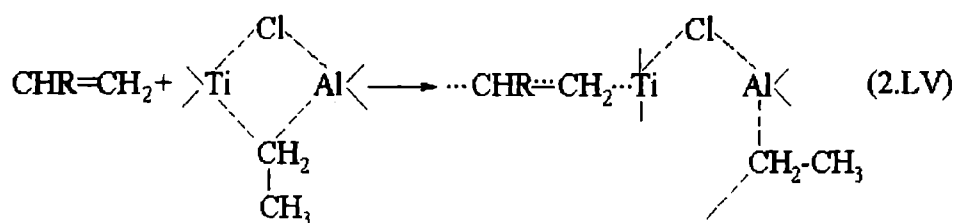
Pentru a explica propagarea în polimerizarea coordinativă s-au propus două mecanisme: un mecanism **monometalic**, care include numai metalul tranzițional, și un mecanism **bimetalic**, care admite prezența continuă a aluminiului în vecinătatea locului de reacție, ajutând coordinarea și rearanjarea.

Mecanismul monometalic pleacă de la forma octaedrică a tricolorurii de titan, în care atomii de titan sunt înconjurați de șase atomi de clor. În mod evident, orbitalii d ai titanului participă la legătură. Locul activ din punct de vedere catalitic este pe suprafața cristalului. Numai patru dintre locurile de coordinare ale atomului activ de titan sunt ocupate de clorul din rețea; unul dintre locuri leagă o grupă alchil, iar ultimul rămâne vacant. În timpul polimerizării, o moleculă de alchenă se coordonează cu titanul în poziția vacantă. Se crede că la această legare contribuie acoperirea dintre orbitalul d al titanului și electronii π ai alchenei. Apoi are loc o reacție de rearanjare, în care electronii π formează o legătură adevărată cu titanul și grupa alchil se deplasează la celălalt capăt al legăturii duble. După rearanjare, locul ocupat inițial de grupa alchil devine vacant, coordonează o nouă moleculă de monomer și lanțul se propagă. Noua moleculă de monomer inserându-se în legătura metal-alchil, procesul mai este cunoscut sub numele de **polimerizare prin inserție** sau **poliinsertie**.

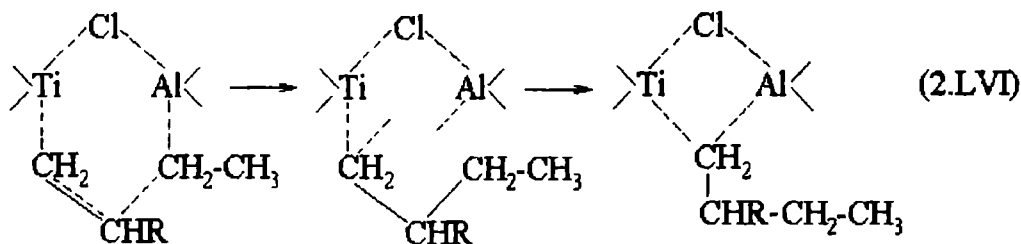
Mecanismul monometalic, dezvoltat pentru explicarea polimerizării coordinative în sisteme omogene, poate fi înfățișat astfel:



Mecanismul bimetalic consideră participarea ambelor metale implicate în complexul coordinativ în procesul de propagare și se poate schematiza după cum urmează: la apropierea unei molecule de olefină, legătura carbon-titan din complexul coordinativ se desface și se formează un nou complex prin interacțiunea electronilor π ai monomerului cu electronii 3d ai titanului (metalului tranzițional). Rezultă astfel o nouă legătură carbon-titan și două valențe reziduale, una pe unul dintre atomii de carbon ai olefinei și cealaltă pe grupa alchil:

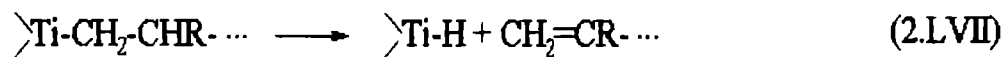


În următoarea etapă valențele reziduale se satisfac reciproc prin închiderea unui ciclu de șase atomi (acoperire 2p-2p), după care acoperirea 2p-2p se transformă într-o legătură σ obișnuită într-o reacție exotermă cu hibridizare. În același timp, se rupe legătura carbon-aluminiu și se formează valențe reziduale pe aluminiu și pe carbonul metilenic al olefinei:

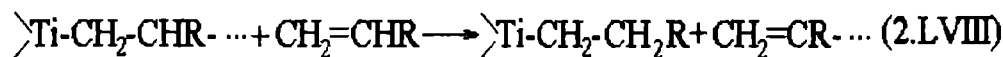


Cele două valențe reziduale se satisfac și se reface astfel structura complexă inițială, în care poate intra o altă moleculă de monomer, deci începe procesul de **propagare**.

Terminarea creșterii lanțului macromolecular are loc monomolecular, catalizatorul scindându-se prin transferul spontan de ioni de hidrură la metalul tranzițional:



prin transfer la monomer (sau la solvent):



sau prin întrerupere cu alchil-aluminiul:



Toate reacțiile de terminare fac parte din categoria reacțiilor de transfer cu păstrarea lanțului cinetic, ceea ce înseamnă că un centru activ poate iniția un număr mare de macromolecule. În cazul olefinelor, astfel de reacții duc la obținerea unor polimeri cu mase moleculare mici și cu o distribuție largă a acestora, în special când se lucrează la rapoarte Al/Ti mari.

Formarea polimerilor stereospecifici presupune realizarea unor condiții structurale, diferite pentru monomerii vinilici și divinilici, care trebuie discutate deci separat.

Se obțin polimeri stereospecifici din monomeri vinilici când:

- lanțurile polimerice sunt strict liniare;
- adiția monomerilor este numai cap-coadă;
- atomii de carbon pseudoasimetrici au configurații identice sau acestea alternează.

Sunt numiți **pseudoasimetrici** acei atomi de carbon care devin asimetrici prin polimerizare. De fapt, cei patru substituenți nu sunt cu adevărat diferiți, doi dintre aceștia diferind numai prin lungimea lanțului legat, dar fiind identici în imediata vecinătate a atomului de carbon considerat. Asemenea atomi de carbon nu aduc activitate optică. Totuși, configurațiile relative ale atomilor de carbon asimetrici sunt importante deoarece, în cazul anumitor monomeri, se obțin structuri limită simple dacă se folosesc drept catalizatori complecși coordinativi. Când toți atomii de carbon pseudoasimetrici au aceeași configurație polimerii se numesc **izotactici**, iar când configurațiile acestora alternează se numesc **sindiotactici**. Polimerii care nu prezintă regularitate configurațională a atomilor de carbon pseudoasimetrici se numesc **atactici**.

Pentru monomerii divinilici (dienici) condițiile de stereospecificitate sunt:

- adiție 1-4 (adiția 1-2 conduce la condițiile pentru monomerii vinilici);
- catene strict liniare;
- adiție cap-coadă pentru monomerii dienici substituiți;
- legături duble numai cis sau numai trans.

Lipsa ramificării și ordonarea monomerilor ca adiția să se facă cap-coadă sunt realizate și în polimerizările ionice. Catalizatorii coordinativi mai realizează și condiția configurației atomilor de carbon pseudoasimetrici sau a aranjării legăturilor duble. Polimerii obținuți au structuri regulate în anumită proporție, numită **grad de stereospecificitate** sau **de stereoregularitate**.

Sistemele catalitice omogene conduc la polimeri sindiotactici, iar cele eterogene la polimeri izotactici.

Mecanismele de reacție propuse explică satisfăcător obținerea acestor structuri. Locurile de reacție sunt foarte aglomerate și, astunci când o moleculă de olefină se apropie de acestea, apropierea se poate face numai într-un singur mod, ceea ce conduce la polimeri stereospecifici. Din cauza naturii eterogene a catalizatorului, sunt prezente simultan câteva tipuri de centri activi, care diferă ca aranjare sterică în jurul atomului de titan și care conduc la lanțuri cu stereospecificități diferite. Locurile (centrii) active mai puțin aglomerate dau polimeri atactici, iar cele mai aglomerate polimeri izotactici. Locurile mai puțin aglomerate fiind mai reactive, se blochează prin otrăvire selectivă cu cantități mici de apă, piridină, eter sau amină. Asemenea aditivi micșorează viteza de polimerizare, dar măresc randamentul de polimer izotactic.

Obținerea polimerilor sindiotactici cu ajutorul catalizatorilor omogeni se explică în mod similar, prin faptul că substituentul moleculei fixate anterior face foarte dificilă adiția unei molecule noi în poziție identică și aceasta se orientează, astfel încât polimerul rezultat este sindiotactic.

Catalizatorii Ziegler-Natta se folosesc pentru polimerizarea α -olefinelor, etilenei, stirenului, cicloolefinelor, dienelor. Polimerii obținuți au proprietăți mecanice și termice superioare celor atactici, datorită simetriei moleculelor, care determină capacitatea de cristalizare.

2. 3. COPOLIMERIZAREA

Procesul de polimerizare simultană a doi sau mai mulți monomeri se numește **copolimerizare**. Polimerii obținuți, care conțin unități structurale de la toți monomerii, se numesc **copolimeri**, monomerii utilizați - **comonomeri** și amestecul inițial de monomeri - **substrat**.

După numărul componentelor prezente în substrat, reacțiile de copolimerizare se împart în:

- copolimerizări **binare** - în care participă doi comonomeri;
- copolimerizări ternare sau **terpolimerizări** - când substratul este format dintr-un amestec de trei comonomeri;
- copolimerizări **multicomponente** - dacă participă la reacție mai mult de trei comonomeri.

Copolimerizarea este importantă atât din punct de vedere teoretic, cât și practic.

Din punct de vedere teoretic, permite obținerea de date privind capacitatea de reacție a diferiților monomeri și specii active implicate în procesul de polimerizare și explică influența structurii chimice asupra capacității de reacție.

Importanța practică a copolimerizării trebuie considerată cel puțin din trei puncte de vedere:

(a) Permite obținerea unor polimeri cu proprietăți prestabilite, care combină proprietățile homopolimerilor corespunzători. De exemplu, polistirenul este un polimer fragil, puțin rezistent la șoc. Prin copolimerizare cu cantități mici de acrilonitril crește rezistența la șoc. Copolimerizându-l cu butadienă se obține un copolimer cu proprietăți elastice. Terpolimerul stiren-acrilonitril-butadienă însumează proprietățile menționate. Variind natura și proporția comonomerilor se lărgeste gama de polimeri cu proprietăți dorite, necesari anumitor aplicații.

(b) Monomeri care nu pot homopolimeriza printr-un mecanism dat, pot fi copolimerizați cu monomeri aleși în mod convenabil, mărindu-se în felul acesta gama de monomeri. Stilbenu, α -metilstirenul sau anhidrida maleică, de exemplu, practic nu homopolimerizează, dar pot copolimeriza, conducând la copolimeri cu proprietăți utile.

(c) Folosind comonomeri cu funcționalitate mai mare decât doi, cum este divinilbenzenul, se obțin copolimeri reticulați, care constituie scheletul schimbătorilor de ioni sintetici.

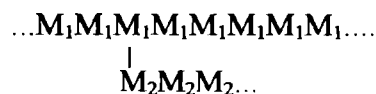
2. 3. 1. Clasificarea copolimerilor binari

Modul de intrare al monomerilor în copolimer este determinat de structura chimică și de raportul cantitativ al acestora în substrat, putând conduce la microstructuri diferite. Astfel, **copolimerii binari** se clasifică în trei tipuri:

- **statistici** sau **întâmplători**, cu unități structurale distribuite întâmplător de-a lungul lanțului, cum se întâmplă în majoritatea copolimerizărilor binare. Ca exemple se pot da copolimerii: butadienă-co-stiren, butadienă-co-acrilonitril sau cei constituiți din oricare doi esteri diferiți ai acidului acrilic;

- **alternanți**, cu unități structurale alternând de-a lungul lanțului. Dacă se notează unul din comonomeri cu M_1 și celălalt cu M_2 , un copolimer alternant va avea formula: $\dots M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 \dots$. Asemenea copolimeri apar la copolimerizarea stirenului cu anhidrida maleică sau cu acrilonitrilul. Polimerii de heteropolicondensare, despre care se va discuta în subcapitolul următor, fac parte, de asemenea, din copolimerii alternanți;

- **bloc sau secvențiali**, formați din secvențe mai scurte sau mai lungi constituite din unități monomere ce provin de la unul dintre comonomeri, urmate de secvențe formate din celălalt comonomer. Se disting două categorii de asemenea copolimeri: **liniari și ramificați**. **Copolimerii secvențiali liniari** se pot reprezenta sub forma: $\dots M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_2 M_2 M_2 \dots$, iar cei **ramificați**, numiți cel mai adesea **copolimeri grefați**, au catena de bază (principală) constituită dintr-un singur comonomer și catenele laterale sau secundare formate din cel de al doilea comonomer:



Asemenea polimeri se obțin prin metode speciale, ce se vor discuta, pe scurt, la sfârșitul paragrafului.

Copolimerizarea prin mecanism în lanț a comonomerilor vinilici se poate realiza radicalic, ionic sau coordinativ, cu specificarea că ultimele sunt selective.

Reactivitatea unei perechi de comonomeri este influențată puternic de mecanismul de inițiere. Pentru exemplificare poate servi sistemul stiren - metacrilat de metil: compoziția copolimerului, exprimată prin fracția F_1 de stiren, în funcție de compoziția substratului, exprimată prin fracția f_1 a aceluiași monomer, depinde de mecanismul de inițiere ca în figura 2.3.

Astfel, dacă se pleacă de la un amestec echimolecular al celor doi comonomeri, copolimerul are compoziția aproximativ 1/1 în cazul inițierii prin radicali liberi, este mult mai bogat în stiren în cazul inițierii cationice și mult mai sărac în stiren dacă inițierea se face prin mecanism anionic.

Indiferent de mecanismul de inițiere, compoziția copolimerului este independentă de masa moleculară. De asemenea, compoziția acestuia nu este afectată de sistemul particular ales pentru inițiere, atât timp cât nu se modifică mecanismul de inițiere.

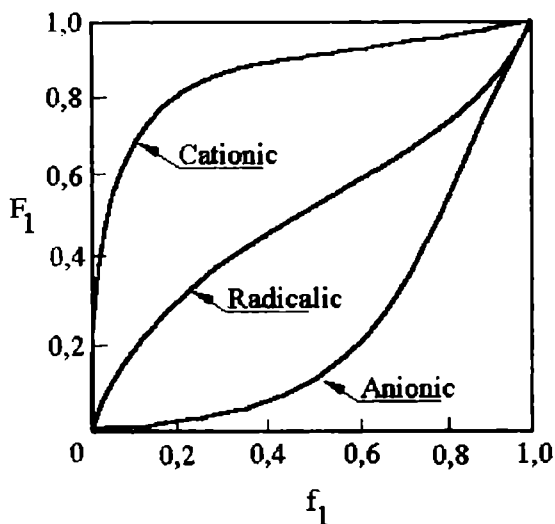


Figura 2.3. Dependența compoziției copolimerului de mecanismul de inițiere pentru sistemul stiren - metacrilat de metil

2. 3. 2. Ecuatia de compoziție a copolimerilor binari

În general, compoziția copolimerilor nu este aceeași cu a substraturilor corespunzătoare, datorită tendinței diferite a monomerilor de a intra în compoziția copolimerilor, ceea ce duce la consum inegal de monomeri și deci la modificarea compoziției substratului.

Compoziția copolimerilor nu se poate determina din comportarea comonomerilor la homopolimerizare, deoarece tendința de copolimerizare este - cel mai adesea - diferită de cea de homopolimerizare.

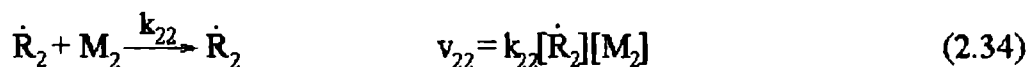
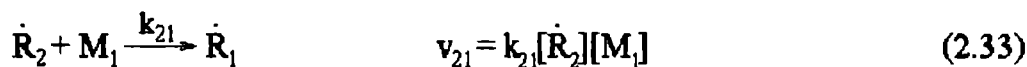
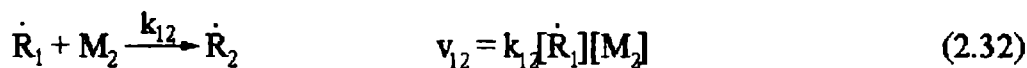
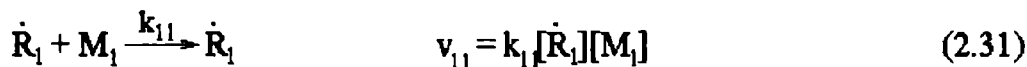
Indiferent de mecanism, etapele de inițiere și de întrerupere a creșterii lanțului în copolimerizări sunt similare cu etapele corespunzătoare ale homopolimerizărilor. Diferențe apar doar în etapa de propagare, care imprimă caracteristicile procesului.

Pe lângă presupunerile făcute în cazul homopolimerizărilor [formarea lanțurilor macromoleculare (absența depropagării); consumarea monomerului numai în reacția de propagare; întreruperea creșterii lanțului de ordinul doi în raport cu specia activă în mecanismul radicalic și de ordinul unu în raport cu aceasta pentru celelalte mecanisme; independența constantei vitezei de propagare de lungimea lanțurilor în creștere], tratarea cinetică a copolimerizării mai necesită următoarele presupuneri:

- reactivitatea lanțurilor în creștere (speciilor active) este determinată numai de natura ultimei unități structurale și nu de natura unităților structurale din restul lanțului;
- cele două tipuri de specii active respectă condiția de staționaritate.

Modul de stabilire a relației dintre compoziția copolimerului și compoziția substratului este independent de sistemul de inițiere și obținerea ecuației de compoziție se va exemplifica pentru mecanismul radicalic.

Notând cu $R_1\cdot$ speciile radicalice terminate în monomerul M_1 și cu $R_2\cdot$ speciile radicalice terminate în monomerul M_2 , sunt posibile patru reacții de propagare, cu vitezele corespunzătoare scrise alăturat:



Pentru diferențierea celor patru viteze și constante se folosesc doi indici: primul arătând tipul speciei active, iar cel de al doilea tipul monomerului. Constantele pentru adițiile omogene, k_{11} și k_{22} , sunt, în mod evident, egale cu constantele de homopropagare k_p pentru monomerii respectivi. Constantele pentru adițiile eterogene k_{12} și k_{21} depind de natura ambilor monomeri, de reactivitatea radicalilor și a monomerilor și de interacțiunile polare dintre cele două specii. Propagarea centrului activ prin adiție la monomerul străin se numește **propagare încrucișată**.

Stabilirea ecuației de compoziție pleacă de la faptul că raportul numărului de unități monomere de speciile 1 și 2 în copolimer trebuie să fie egal cu raportul vitezelor de dispariție a monomerilor din sistemul de polimerizare.

Viteza de consumare a monomerului M_1 este dată, ținând seama de relațiile (2.31) - (2.34), de ecuația:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1\cdot][M_1] + k_{21}[R_2\cdot][M_1] \quad (2.35)$$

iar cea de consumare a monomerului M_2 de:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[R_2\cdot][M_2] + k_{12}[R_1\cdot][M_2] \quad (2.36)$$

Raportul vitezelor cu care cei doi monomeri intră în compoziția copolimerului dă **compoziția instantanee sau momentană** a copolimerului:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[R_1\cdot][M_1] + k_{21}[R_2\cdot][M_1]}{k_{22}[R_2\cdot][M_2] + k_{12}[R_1\cdot][M_2]} \quad (2.37)$$

Din expresia de mai sus trebuie eliminată concentrația speciilor active, nedeterminabilă experimental, și acest lucru se realizează folosind presupunerea existenței stării staționare, discutată la polimerizarea radicalică. Condiția de staționaritate trebuie îndeplinită de fiecare dintre cele două

specii radicalice. Interconversia radicalilor se realizează în reacțiile (2.32) și (2.33), deci din condiția de staționaritate presupune $v_{21} = v_{12}$, relație din care se poate obține numai raportul concentrațiilor speciilor active:

$$\frac{[R_1]}{[R_2]} = \frac{k_{21}[M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (2.38)$$

Înlocuind în ecuația (2.37) se obține pentru raportul concentrațiilor comonomerilor în copolimer:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{k_{11}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + \frac{k_{22}}{k_{21}} \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{[M_1] [M_2] + \frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1]^2}{[M_2] [M_1] + \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2]^2} \quad (2.39)$$

adică se obține **ecuația de compoziție a copolimerului** pentru o compoziție dată a substratului.

k_{11}/k_{12} și k_{22}/k_{21} reprezintă rapoartele dintre constantele vitezelor de adiție ale unei specii active la monomerul propriu și la monomerul străin și se numesc **rapoarte de reactivitate sau constante de copolimerizare**. Acestea exprimă tendința de copolimerizare a ambilor comonomeri și se notează cu r_1 , respectiv cu r_2 . Cu aceste notații ecuația de compoziție (2.39) devine:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] [M_2] + r_1 [M_1]^2}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]^2} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (2.40)$$

Se pot defini și fracțiile de comonomeri în copolimer, F , și în substrat, f :

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2.41)$$

respectiv:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.42)$$

care, înlocuite în ecuația de compoziție (2.40), conduc la:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.43)$$

relație ce dă fracțiile de comonomeri în copolimer în funcție de fracțiile de comonomeri în substrat.

Ecuația de compoziție a copolimerului este valabilă atât pentru procesele radicalice cât și pentru cele ionice sau coordinative, dar constantele de copolimerizare r_1 și r_2 ale perechilor de

comonomeri depind de mecanismul de inițiere. Pentru sistemul stiren - metacrilat de metil de exemplu, a cărei diagramă de compoziție este reprezentată în figura 2.3, constantele de copolimerizare sunt aproape egale dacă copolimerizarea este radicalică ($r_1 = 0,52$, $r_2 = 0,46$, stirenul fiind considerat monomerul 1 și metacrilatul de metil monomerul 2), $r_1 = 10$ și $r_2 = 0,1$ pentru copolimerizarea cationică și $r_1 = 0,1$ și $r_2 = 6$ pentru copolimerizarea anionică.

Ecuția de compoziție este aplicabilă pentru grade foarte mici de avansare a reacției, de maximum 5%. Limitarea este determinată de consumul inegal de monomeri, care conduce la modificarea compoziției substratului pe măsura avansării reacției.

După cum se poate vedea, în expresia ecuației de compoziție nu intră constantele vitezelor de inițiere și de terminare, deci compoziția copolimerului este independentă de vitezele amintite. Aceasta este independentă, de asemenea, de prezența sau absența inhibitorilor, a agenților de transfer de lanț, de solvent și de inițiatorul ales, atâta timp cât mecanismul de polimerizare este același. Rapoartele de reactivitate depind însă de temperatură.

În tabelul 2.5 sunt date rapoartele de reactivitate pentru câteva perechi de comonomeri, la temperaturile de reacție specificate, ordonate după tipul de copolimerizare și mecanismul de inițiere.

Tabelul 2.5. Constantele de copolimerizare ale unor perechi de comonomeri

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	T, °C
Metacrilat de metil	Clorură de viniliden	1,0	1,0	60
Acetat de vinil	Acetat de izopropil	1,0	1,0	75
Etilenă (1000 at)	Acetat de vinil	1,07	1,08	90
Metacrilat de metil	Acrilonitril	1,20	0,15	60
Butadienă	Stiren	1,40	0,40	5
Clorură de vinil	Acetat de vinil	1,80	0,60	40
Izopren	Stiren	1,92	0,54	80
Metacrilat de metil	Clorură de vinil	15,0	0,02	45
Metacrilat de metil	Acetat de vinil	28,0	0,035	30
Stiren	Clorură de vinil	35,0	0,067	50
Stiren	Acetat de vinil	62,0	0,12	60
Acrilonitril	Izobutilenă	1,02	0	60
Butadienă	α-Metil stiren	1,60	0	12
Stiren	Etil-vinil eter	90,0	0	60
Stiren	p-Metil stiren	0,83	0,96	63
Stiren	Acrilat de etil	0,80	0,20	70
Stiren	Metacrilat de metil	0,50	0,50	60

Tabelul 2.5. (continuare)

Stiren	Acrilat de metil	0,75	0,20	70
Stiren	Acrilonitril	0,41	0,03	75
Butadienă (emulsie)	Acrilonitril	0,35	0,05	50
Izopren	Acrilonitril	0,30	0,05	50
Acetat de vinil	Anhidridă maleică	0,055	0,003	75
Clorură de vinil	Anhidridă maleică	0,30	0,008	75
Stilben	Anhidridă maleică	0,03	0,03	60
Stiren	Anhidridă maleică	0,01	0	60
Anhidridă maleică	2-Clor-alil-acetat	0	0	120
Dietilfumarat	Izobutilenă	0	0	70
Izopren	Stiren	2,05	1,38	50
Acrilat de etil	Acrilat de sodiu	5,70	1,50	50
p-Clor stiren	Izobutilenă	1,20	8,60	0
		(SnCl ₄ /hexan)		
Etilenă	Propilenă	15,70	0,11	75
		TiCl ₃ /AlR ₃		
Izobutilenă	Stiren	9,00	2,00	90
		(AlCl ₃ /CH ₃ Cl)		
Izopren	Stiren	1,92	0,54	80
		(radicalic)		
Izopren	Stiren	5,90	0,03	20
		(n-Butil Li-anionic)		

Selectivitatea mare a copolimerizărilor ionice a limitat aplicarea practică a copolimerizării prin aceste mecanisme.

După cum se știe, reactivitatea radicalilor este determinată de conținutul acestora în energie. În situația în care energia electronului liber este micșorată prin conjugare - radicali stabilizați prin rezonanță, radicalii sunt mai puțin reactivi decât cei nestabilizați.

În procesul de homopolimerizare, reactivitatea scăzută a radicalilor stabilizați, ca de exemplu cei ai stirenului, este compensată parțial de reactivitatea mai mare a monomerilor de la care au provenit, de obicei conjugați și deci predispuși să adăuneze alți radicali. Astfel, vitezele de propagare pentru asemenea monomeri sunt mult mai mici decât vitezele pentru radicalii cu energie

mare, cum sunt cei derivați de la acetatul de vinil. Totuși, radicalii mai reactivi sunt mai activi și în alte reacții, în special în cele de terminare, efect care reduce viteza globală de polimerizare. Cele două fenomene explică de ce monomeri cu reactivități foarte diferite pot homopolimeriza cu rezultate similare.

În copolimerizare, efectele de compensare descrise sunt absente. Radicalii vor reacționa preferențial cu monomerii mai reactivi și se vor transforma în radicali cu energie mai scăzută. Asemenea radicali mai săraci în energie pot să nu aibă energie suficientă pentru a reacționa cu monomerii mai puțin reactivi și, în consecință, vor reacționa numai cu monomerul propriu, conducând la homopolimeri. Așa se întâmplă în sistemul stiren - acetat de vinil, în care rezultă polistiren. În cazul unei cantități de stiren mai mici, toți radicalii în creștere vor fi terminați numai în unități monomere de stiren și nu au partener de reacție. Astfel, stirenul acționează ca inhibitor pentru acetatul de vinil.

Din cele de mai sus rezultă că doi monomeri pot copolimeriza numai când reactivitățile celor doi radicali sunt comparabile, reactivitatea comonomerilor fiind mai puțin importantă. Monomerii ai căror radicali au reactivități foarte diferite nu copolimerizează.

Reactivitățile radicalilor participanți nu pot explica toate fenomenele de copolimerizare. Două perechi de comonomeri cu relații similare între reactivități pot copolimeriza într-un mod cu totul diferit, diferența fiind determinată de abundența relativă a electronilor.

Un radical bogat în electroni reacționează preferențial cu un monomer sărac în electroni și nu cu monomerul propriu, care este, de asemenea, bogat în electroni, rezultând un radical sărac în electroni, care reacționează preferențial cu monomerul bogat în electroni și nu cu monomerul său. Astfel, doi monomeri cu disponibilitate diferită a electronilor manifestă tendința de alternare în copolimerizare.

2. 3. 3. Clasificarea copolimerizărilor

Copolimerizările se clasifică în funcție de valorile constantelor de copolimerizare, considerate prin produsul r_1r_2 . Acestea sunt de patru tipuri, după cum produsul r_1r_2 este egal cu 1, cu zero, mai mic sau mai mare ca unitatea.

1. Când produsul $r_1r_2 = 1$ copolimerizarea se numește **ideală**. Acest tip de copolimerizare are loc când cele două specii active au tendință asemănătoare de a se adăuna la oricare dintre cei doi comonomeri, situație în care natura unității structurale terminale nu mai influențează viteza de adiție și cei doi comonomeri intră în copolimer întâmplător, în cantități determinate de compoziția substratului și de reactivitățile relative ale comonomerilor. Curbele ce reprezintă fracția molară instantanee a monomerului M_1 în copolimer, F_1 , în funcție de fracția sa molară în substrat, f_1 , sunt

simetrice față de diagonală (dreapta $F_1 = f_1$), la fel ca în cazul curbelor pentru echilibrul lichid-vapori al amestecurilor ideale, motiv pentru care copolimerizarea este numită ideală. Acest tip de copolimerizare este întâlnit mai frecvent în copolimerizările ionice, precum și în copolimerizările radicalice a doi acrilati sau a doi metacrilati cu polarități foarte apropiate.

Pentru copolimerizarea ideală $r_2 = 1/r_1$ și ecuația de compoziție se reduce la:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}; F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (2.44)$$

deci compoziția instantanee a copolimerului depinde numai de concentrația relativă a comonomerilor în substrat.

Produsul $r_1 r_2 = 1$ poate implica trei situații diferite: $r_1 > 1$ și $r_2 < 1$; $r_1 < 1$ și $r_2 > 1$; $r_1 = r_2 = 1$, cărora le corespund trei tipuri de diagrame de compoziție, reprezentate în figura 2.5.

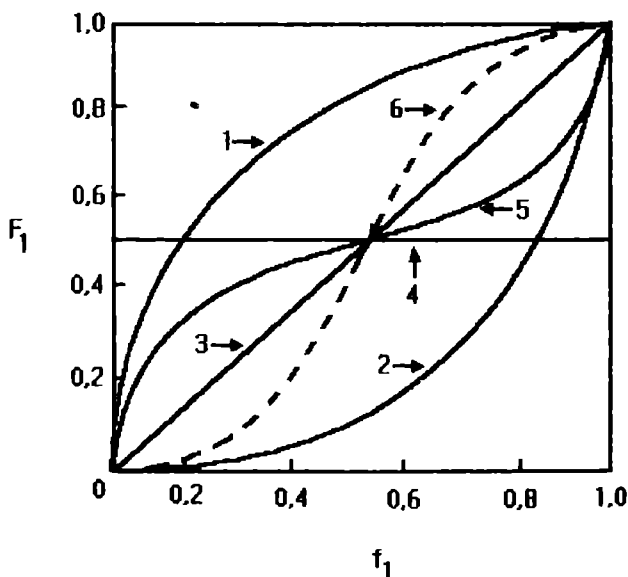


Fig. 2.4. Diagramele de copolimerizare pentru: 1 - $r_1 = 10$, $r_2 = 0,1$; 2 - $r_1 = 0,1$, $r_2 = 10$;

3 - $r_1 = r_2 = 1$; 4 - $r_1 = r_2 = 0$; 5 - $r_1 = r_2 = 0,135$; 6 - $r_1 = r_2 = 7,4$

Când $r_1 > 1$ și $r_2 < 1$ copolimerul este mai bogat în comonomerul M_1 (fig. 2.5, curba 1); pentru $r_1 < 1$ și $r_2 > 1$ copolimerul este mai bogat în comonomerul M_2 (fig. 2.5, curba 2); în cazul în care $r_1 = r_2 = 1$ cei doi comonomeri sunt la fel de reactivi față de oricare dintre cele două specii active ($k_{11} = k_{12}$ și $k_{22} = k_{21}$) și diagrama de compoziție a copolimerului este dată de diagonala pătratului, ceea ce indică o compoziție a copolimerului identică cu cea a substratului. Prin analogie cu diagramele de echilibru lichid-vapori, o asemenea copolimerizare se numește **azeotropă**. Aranjarea unităților structurale de-a lungul lanțului este complet întâmplătoare și se obține un **copolimer statistic**. Ecuația de compoziție a copolimerului azeotrop capătă forma:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}; F_1 = f_1 \quad (2.45)$$

2. Copolimerizarea este **alternantă** când produsul $r_1 r_2 = 0$. Condiția matematică este îndeplinită în două situații diferite: când $r_1 = r_2 = 0$ sau când doar una dintre constantele de copolimerizare este zero.

În primul caz $k_{11} = k_{22} = 0$ (monomerii nu homopolimerizează), ceea ce înseamnă că fiecare specie activă reacționează numai cu monomerul străin. Cei doi comonomeri vor intra deci în copolimer alternativ. Ecuația de compoziție se reduce la o constantă:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1; \quad F_1 = 0,5 \quad (2.46)$$

ceea ce semnifică o compoziție 1/1 a copolimerului. Diagrama de compoziție este o dreaptă paralelă cu abscisa, având ordonata la origine 0,5 (curba 4 din figura 2.5). Un asemenea proces mai este denumit **heteropolicondensare** sau **heteropoliadiție**.

Dacă $r_1 = 0$ și $r_2 \neq 0$, monomerul 1 - care nu homopolimerizează - intră în copolimer sub formă de unități structurale separate, dar concentrația sa nu poate depăși 50% chiar dacă este luat în exces. Situația este similară pentru monomerul 2, când $r_1 \neq 0$ și $r_2 = 0$. În aceste ultime cazuri, diagrama de compoziție este reprezentată prin curba 5 sau 6 din figura 2.5 la concentrații ale monomerului M_1 în substrat cu $f_1 > 0,5$ și prin dreapta 4 din aceeași figură pentru $f_1 < 0,5$.

3. **Copolimerizarea generală.** Pentru majoritatea perechilor de comonomeri produsul $r_1 r_2$ este cuprins între 0 și 1 (vezi tabelul 2.5), ceea ce înseamnă că, în general, copolimerizarea binară este intermediară între cele două cazuri limită descrise la punctele 1 și 2. Pe măsură ce produsul amintit se apropie de zero, tendința de aranjare alternantă a comonomerilor crește.

Condiția $r_1 r_2 < 1$ poate fi îndeplinită în următoarele situații: $r_1 = r_2 < 1$ și $r_1 \neq r_2 < 1$, precum și pentru $r_1 \gg 1$ și $r_2 \ll 1$ sau $r_1 \ll 1$ și $r_2 \gg 1$.

Când r_1 și r_2 sunt mai mici ca unitatea, k_{12} și k_{21} sunt mai mari decât k_{11} , respectiv k_{22} , ceea ce înseamnă că ambii monomeri au tendința de copolimerizare mai mare decât cea de homopolimerizare, adică este favorizată aranjarea alternantă a unităților structurale. Diagramele de compoziție pot intersecta diagonala pătratului, în punctul de intersecție compozițiile copolimerului și substratului fiind identice, deci copolimerizarea devine azeotropă. Punând ecuației de compoziție condiția de azeotropie:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2.46)$$

se obține:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.47)$$

sau:

$$F_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} \quad (2.47')$$

Dacă $r_1 = r_2 < 1$ și cei doi comonomeri au concentrații molare identice și diagrama de copolimerizare are punctul de inflexiune la $F_1 = 0,5$.

În cazul în care una dintre constantele de copolimerizare este mult mai mare decât cealaltă, cum se întâmplă pentru sistemul stiren - acrilonitril, pentru care $r_1 = 0,4$ și $r_2 = 0,03$, ambele specii active se adăunează preferențial la primul monomer și apare tendința de homopolimerizare succesivă a ambilor monomeri. Lanțul macromolecular are secvențe foarte frecvente de stiren, dar foarte rare de acrilonitril. Stirenul copolimerizează până la epuizare, după care homopolimerizează acrilonitrilul. De remarcat că în acest caz r_1 este apropiat de unitate. Dacă $r_1 \gg 1$ și $r_2 \ll 1$, ca în cazul sistemului stiren - acetat de vinil ($r_1 = 55$, $r_2 = 0,03$), punctul de inflexiune al diagramei de compoziție a copolimerului se deplasează spre concentrații mari de stiren. Dacă $r_1 < r_2$ punctul de inflexiune se află la concentrații mici ale primului comonomer.

4. **Copolimerizarea bloc** are loc când $r_1 > 1$ și $r_2 > 1$. Aceasta înseamnă că ambele specii active se adăunează preferențial la monomerul propriu și apare tendința ca secvențe sau blocuri constituite dintr-un comonomer să fie urmate de blocuri formate din al doilea monomer. Cum ambii radicali nu pot să-și prefere monomerii simultan, acest caz nu se întâlnește în copolimerizarea radicalică, dar poate să apară în procesele coordinative. Dacă r_1 și r_2 au valori mari, se formează secvențe lungi. Când $r_1 \gg 1$ și $r_2 \gg 1$ se produce homopolimerizarea simultană a celor doi monomeri și se obține amestecul celor doi homopolimeri.

Copolimeri grefați. Sinteza acestora necesită formarea unui centru activ, de obicei radicalic, pe catena unui polimer în prezența unui alt monomer. Formarea centrilor radicalici se poate realiza prin: (a) polimerizarea unui monomer în prezența polimerului pe care se face grefarea (transferul de lanț cu polimerul creează centrii activi necesari grefării); (b) formarea de radicali liberi pe catena polimerului cu ajutorul radiațiilor de energie înaltă - preiradiere - și adăugarea monomerului ce se grefează; (c) îmbibarea polimerului cu monomerul ce trebuie grefat și iradierea polimerului îmbibat - iradiere simultană.

2. 4. MECANISMUL ȘI CINETICA POLICONDENSĂRII

Policondensarea mai poate fi definită ca procesul de formare a polimerilor care implică condensarea chimică a monomerilor di- sau polifuncționali. Fiecare act de creștere implică dispariția a doi centri de reacție: grupe funcționale (cel mai adesea), radicali liberi, ioni, complecși sau perechi ionice, rezultând produși stabili, izolabili. Reacțiile de policondensare sunt deci reacții în trepte.

Mai frecvente sunt policondensările cu eliminare de produși secundari micromoleculari, deși se obțin polimeri din compuși difuncționali și fără eliminare de asemenea produși: poliuretani, poliuree, poliamide, diamine și poliesteri.

2. 4. 1. Deosebirile dintre polimerizare și policondensare

Policondensarea fiind o succesiune de reacții în trepte, se deosebește fundamental din punct de vedere cinetic de polimerizare, care - așa cum s-a văzut - se desfășoară prin mecanism în lanț. Principalele diferențe cinetice dintre polimerizare și policondensare, datorate caracteristicilor diferite ale celor două reacții de creștere a lanțului, sunt rezumate în tabelul 2.6.

Tabelul 2.6. Trăsăturile cinetice specifice ale reacțiilor de creștere a lanțului în polimerizare și policondensare, prezentate comparativ

Polimerizare	Policondensare
<ul style="list-style-type: none"> - Centrii activi există numai la un capăt al lanțului în creștere, deci adiția are loc într-un singur sens. - Creșterea are loc prin reacția (adiția) centrului activ cu monomerul. - Fiecare act de creștere duce la dispariția unei molecule de monomer. - Concentrația monomerului scade treptat, pe măsură ce avansează reacția. - Polimer cu \bar{P}_n maxim se formează practic imediat după începerea reacției. 	<ul style="list-style-type: none"> - Grupele reactive sunt capetele monomerilor, dimerilor, etc. și acestea cresc în ambele sensuri. - Creșterea se face prin reacția oricăror două specii prezente în sistem. - Fiecare act de creștere are ca efect dispariția a două grupe reactive. - Monomerul dispare rapid din sistem, astfel că la $\bar{P}_n = 10$ rămâne mai puțin de 1% monomer. - \bar{P}_n crește treptat cu timpul de reacție.
<ul style="list-style-type: none"> În orice moment amestecul de reacție conține: monomer, polimer cu \bar{P}_n maxim și $\approx 10^{-6}\%$ lanțuri în creștere - Mărirea timpului de reacție are ca efect doar creșterea conversiei, fără a modifica practic \bar{P}_n. 	<ul style="list-style-type: none"> - În orice moment în amestecul de reacție sunt prezente toate speciile, fiecare cu o anumită pondere. - Mărirea timpului de reacție produce creșterea \bar{P}_n.

Dacă se reprezintă dependența gradului de polimerizare mediu numeric, respectiv a celui de policondensare, \bar{P}_n , de conversie, se obțin dependențele din figura 2.5, care ilustrează ultimele trei deosebiri. Aceste deosebiri fac ca și variația în timp a vitezelor globale de poliadiție și policondensare să fie diferite: viteza de polimerizare crește de la zero până la o valoare maximă, care rămâne practic constantă pe toată durata procesului (perioada de staționaritate), apoi scade din nou la zero din cauza epuizării inițiatorului, respectiv catalizatorului, și a celei mai mari părți din monomer (fig. 2.6, curba a); viteza globală de policondensare scade continuu în timp, din cauza micșorării numărului de grupe funcționale reactive (fig. 2.6, curba b). Din forma celor două curbe se desprinde concluzia că, spre deosebire de polimerizare - care trebuie amorsată prin introducerea de inițiator sau catalizator, policondensarea poate decurge autocatalitic, iar introducerea catalizatorului mărește doar viteza de reacție sau dirijează reacția în sensul dorit.

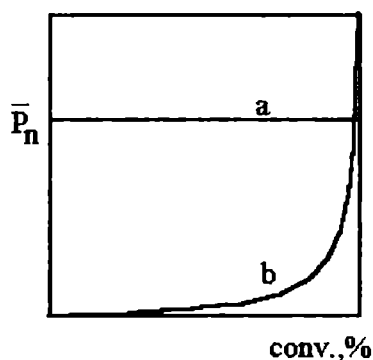


Fig. 2.5. Dependenta \bar{P}_n de conversie pentru:
a - polimerizare; b - policondensare

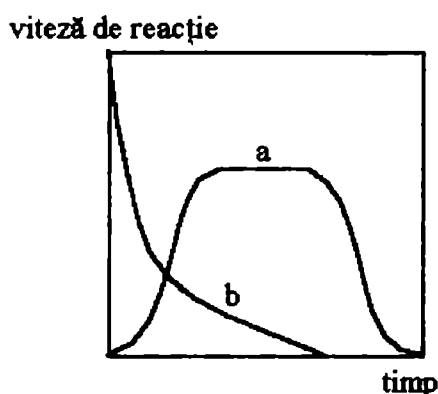


Fig. 2.6. Variația în timp a vitezei globale de reacție: a - polimerizare; b - policondensare

Alte deosebiri dintre polimerizare și policondensare sunt prezentate comparativ în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7. Caracteristicile principale ale proceselor de polimerizare și policondensare

Caracteristica	Polimerizare	Policondensare
Monomeri	Compuși nesaturați	Compuși di- sau polifuncționali
Generarea pozițiilor reactive	Inițiere	Sinteză preliminară, eventual cataliză
Natura propagării	Propagarea lanțului cu regenerarea centrului activ	Reacții chimice independente
Componentele reacției de creștere	Un centru activ și monomer	Două grupe reactive

Polimeri de condensare se pot obține prin oricare din reacțiile de sinteză din chimia organică sau anorganică ce conduc la formarea de legături covalente între grupele reactive ale monomerilor: substituție, adiție, descompunere, transpoziție.

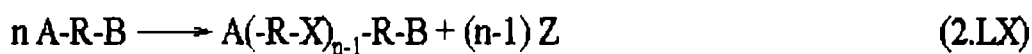
Principalele tipuri de polimeri de condensare, grupele funcționale ale monomerilor, cele rezultate în urma policondensării și produșii micromoleculari eliminați sunt rezumați în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8. Tipuri de polimeri de condensare, grupele funcționale ale monomerilor și polimerilor și compușii micromoleculari secundari care se elimină

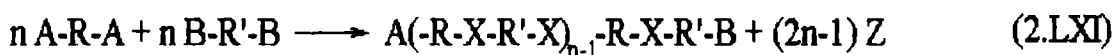
Tipul de polimer	Grupele funcționale ale monomerilor		Grupa funcțională a polimerului	Produsul micromolecular
	-A	B-		
Polieteri	-OH	HO-	-O-	H ₂ O
Poliesteri	-OH	HOOC-	-O-CO-	H ₂ O
	-OH	ClOC-		HCl
	-OH	ROOC-		ROH
Poliamide	-NH ₂	HOOC-	-NH-CO-	H ₂ O
	-NH ₂	ClOC-		HCl
	-NH ₂	ROOC-		ROH
Poliacetali	$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \end{array}$	HO-	$\begin{array}{c} \text{-O-CH-O-} \\ \end{array}$	H ₂ O
Fenoplaste	Ar-H	CH ₂ O	-Ar-CH ₂ -	H ₂ O
Aminoplaste	$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \end{array}$	CH ₂ O	$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{N-CH}_2\text{-} \\ \diagup \end{array}$	H ₂ O
	-NH ₂	CH ₂ O	$\begin{array}{c} \text{-N-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array}$	H ₂ O
Polianhidride	-COOH	HOOC-	-CO-O-CO-	H ₂ O
	-COOH	ClOC-		HCl
Polihidrocarburi	Ar-H	Cl-	-Ar-C-	HCl
	-Br	Br-	-C-C-	Br ₂ (Mg, Na)
	-Cl	Cl-		Cl ₂ (Cu)
Poliuretani	-OH	O=C=N-	-O-CO-NH-	-
Poliuree	-NH ₂	O=C=N-	-NH-CO-NH-	-
Polisiloxani	-Si-OH	HO-Si-	-Si-O-Si-	H ₂ O
Politioeteri	-SH	Cl-	-S-	HCl
Polisulfonamide	-SO ₂ Cl	H ₂ N-	-SO ₂ -NH-	HCl

Structura polimerilor de condensare este determinată de funcționalitatea monomerilor: compușii monofuncționali dau produși de condensare micromoleculari, monomerii difuncționali conduc la polimeri liniari, iar cei cu funcționalitate mai mare decât doi la polimeri ramificați sau reticulați.

Notând cu A și B grupele funcționale ale monomerilor, ca în tabelul 2.8, și cu X grupa funcțională formată în urma reacției de condensare, monomerii pot fi clasificați în două tipuri: **homofuncționali** - cu grupe funcționale identice și **heterofuncționali** - cu grupe funcționale diferite. În funcție de monomerii folosiți, policondensările se împart, de asemenea, în două grupe: **homopolicondensări** - când se pleacă de la monomeri heterofuncționali și **heteropolicondensări** - dacă se folosesc doi monomeri homofuncționali. Pentru cazul general, cele două grupe de policondensări se pot scrie:



respectiv:



unde cu Z s-a notat produsul secundar micromolecular.

În policondensare pot reacționa, așa cum s-a specificat, oricare două specii prezente în sistem și viteza de policondensare este suma vitezelor reacțiilor dintre molecule de dimensiuni diferite. O asemenea cinetică este imposibil de analizat și, pentru simplificare, se consideră că reactivitatea grupelor funcționale este independentă de dimensiunea moleculelor. Acest principiu al independenței reactivității grupelor funcționale de dimensiunea moleculei este susținut atât de vitezele constante, independente de timpul de reacție și masa moleculară a polimerului, observate în multe policondensări, cât și de reactivitatea constantă a termenilor superiori din seriile omologe cunoscute în chimia organică.

2. 4. 2. Cinetica policondensării monomerilor difuncționali

Tratarea cinetică a policondensării se face pe baza principiului independenței reactivității grupelor funcționale de dimensiunea moleculei.

Considerând reacția de policondensare generală (2.LXI), viteza de reacție se poate scrie:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2.48)$$

unde k este constanta de viteză a reacției. Pentru un raport echimolecular al monomerilor, ecuația devine:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2.49)$$

care, după integrare, conduce la:

$$\frac{1}{[A]} - ct = kt \quad (2.50)$$

Relația este valabilă pentru policondensările necatalizate sau pentru cele catalizate cu catalizatori externi, pentru care concentrația catalizatorului rămâne constantă de-a lungul policondensării. În cazul reacțiilor autocatalizate, cum sunt cele de poliesterificare, dacă A este grupa catalizatoare (acidă), relația pentru viteza de reacție se scrie:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \quad (2.51)$$

care, după integrare, devine:

$$\frac{1}{2[A]^2} - ct = kt \quad (2.52)$$

Dacă se notează cu $[A]_0$ concentrația inițială a grupelor funcționale A, cu $[A]$ concentrația acestora la timpul t și se numește **grad de avansare a reacției**, p , fracția de grupe funcționale reacționate la timpul t , concentrația $[A]$ este dată de relația:

$$[A] = [A]_0 - [A]_0 p = [A]_0(1 - p) \quad (2.53)$$

și ecuațiile integrale (2.50) și (2.52) se transformă, respectiv, în:

$$\frac{1}{1 - p} - ct = [A]_0 kt \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{(1 - p)^2} - ct = 2[A]_0^2 kt \quad (2.55)$$

Rezultă că policondensările catalizate cu catalizatori externi dau o dependență liniară a funcției $1/(1 - p)$ de timp, pe când cele autocatalizate dau o dependență liniară a funcției $1/(1 - p)^2$ de aceeași variabilă.

Semnificația funcției $1/(1 - p)$ se obține plecând de la definiția gradului de policondensare mediu numeric. Păstrând definiția dată la polimerizare - numărul mediu de unități monomere (resturi de monomer) care revin unei molecule de polimer, în cazul heteropolicondensării fiecare unitate structurală este constituită din două unități monomere.

Dacă sistemul conține numai monomeri difuncționali și nu au loc reacții secundare, numărul inițial de grupe funcționale A în cazul monomerilor heterofuncționali este egal cu numărul total inițial de molecule de monomer, N_0 . Fie N numărul de grupe funcționale nereacționate la timpul t . Cu aceste notații, gradul mediu numeric de policondensare, \bar{P}_n , este:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p} \quad (2.56)$$

Relația (2.56), dedusă de Carothers, dă dependența gradului de policondensare de gradul de avansare a reacției și se numește adesea relația lui Carothers.

Înlocuind ecuația lui Carothers în relațiile (2.54) și (2.55) se obțin relațiile dintre gradul de policondensare și timpul de reacție:

$$\bar{P}_n - ct = [A]_0 kt \quad (2.57)$$

respectiv:

$$\bar{P}_n^2 - ct = 2[A]_0 kt \quad (2.58)$$

În cazul reacțiilor de policondensare autocatalizate gradul de policondensare crește deci mai lent în timp decât în cazul celor catalizate extern, ceea ce înseamnă că în cazul policondensărilor autocatalizate se obțin polimeri cu mase moleculare mari numai la timpi de reacție foarte lungi, impracticabili experimental. Această situație poate fi evitată folosind catalizatori externi, pentru care \bar{P}_n crește proporțional cu timpul. Viteza de creștere a \bar{P}_n cu timpul scade pe măsură ce avansează reacția.

Uneori, policondensarea este complicată de reacțiile de ciclizare concurente. Acestea constituie însă o problemă numai când monomerii pot forma cicluri de 5 sau 6 atomi, stabile. Dependența stabilității ciclurilor de numărul de atomi a fost discutată la polimerizarea prin deschiderea ciclurilor.

2.4.3. Controlul maselor moleculare în policondensările liniare

Deși controlul maselor moleculare în policondensări se poate face prin stoparea reacției, ca de exemplu prin răcire în momentul dorit, stabilitatea polimerului la încălzire nu este adecvată în ceea ce privește masa moleculară. Din acest motiv se recurge la o ușoară ajustare a sistemului supus policondensării.

Controlul maselor moleculare ale polimerilor de condensare liniari se realizează prin două metode:

a) folosind unul dintre monomeri în ușor exces în cazul heteropolicondensărilor - policondensarea continuă până la consumarea integrală a monomerului în deficit;

b) utilizând cantități mici de compuși monofuncționali, care opresc creșterea lanțului - în special în homopolicondensări.

Pentru a controla masele moleculare trebuie să se cunoască exact dependența acesteia de raportul concentrațiilor molare ale monomerilor sau de cantitatea de compus monofuncțional adăugat. Problema este diferită pentru hetero- și homopolicondensări și se prezintă separat.

Se consideră heteropolicondensarea monomerilor A-R-A și B-R'-B și ultimul monomer în exces. Notând cu N_A numărul inițial de grupe funcționale A, cu N_B numărul inițial de grupe funcționale B și cu r nestoechiometria sistemului, aceasta din urmă este dată de relația:

$$r = N_A/N_B \quad (2.59)$$

Numărul total de molecule de monomer este jumătatea numărului total de grupe funcționale, care se poate scrie în funcție de numărul de grupe funcționale A și de nestoechiometrie:

$$\frac{N_A + N_B}{2} = \frac{N_A \left(1 + \frac{1}{r}\right)}{2} \quad (2.60)$$

Definind gradul de avansare a reacției, p , prin fracția de grupe funcționale A reacționate la timpul t , fracția de grupe funcționale B reacționate la timpul t este rp , fracțiile de grupe funcționale nereacționate A și B sunt $(1 - p)$, respectiv $(1 - rp)$ și numerele de grupe nereacționate A și B sunt $N_A(1 - p)$, respectiv $N_B(1 - rp)$. Numărul capetelor de lanț este dat de suma numerelor de grupe nereacționate A și B, iar numărul de molecule de polimer este jumătatea acestei sume. În consecință, \bar{P}_n este dat de relația:

$$\bar{P}_n = \frac{N_A \frac{1 + \frac{1}{r}}{2}}{N_A(1 - p) + N_B(1 - rp)} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (2.61)$$

Relația de mai sus dă dependența \bar{P}_n de gradul de avansare a reacției și de nestoechiometria sistemului. Pentru cantități stoechiometrice de monomeri ($r = 1$) relația se transformă în ecuația lui Carothers (2.56), iar pentru conversie completă ($p = 1$) în:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + r}{1 - r} \quad (2.62)$$

Dependența gradului de policondensare mediu numeric de nestoechiometrie pentru câteva valori ale gradului de avansare a reacției este reprezentată în figura 2.7.

Din ecuația (2.61) și figura 2.7 rezultă că, pentru a obține un anumit grad de policondensare, trebuie controlat atât raportul nestoechiometric, cât și gradul de avansare a reacției. Valoarea nestoechiometriei este greu de controlat din cauza impurităților conținute de monomeri. Gradul de avansare a reacției nu poate fi adus foarte aproape de unitate din motive economice și de timp. De exemplu, timpul necesar pentru ca gradul de avansare a reacției să ajungă de la 0,97 - când $\bar{P}_n = 33,3$ - la 0,98 când $\bar{P}_n = 50$, este aproximativ egal cu timpul necesar pentru a se ajunge la prima conversie.

Dacă controlul maselor moleculare se face prin adaos de N'_B molecule de compus monofuncțional R-B, nestoechiometria r se redefinește ca:

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N'_B} \quad (2.63)$$

deoarece două molecule de compus R-B au același efect ca o moleculă B-R'-B. Rezultatul este blocarea unui capăt cu un rest hidrocarbonat.

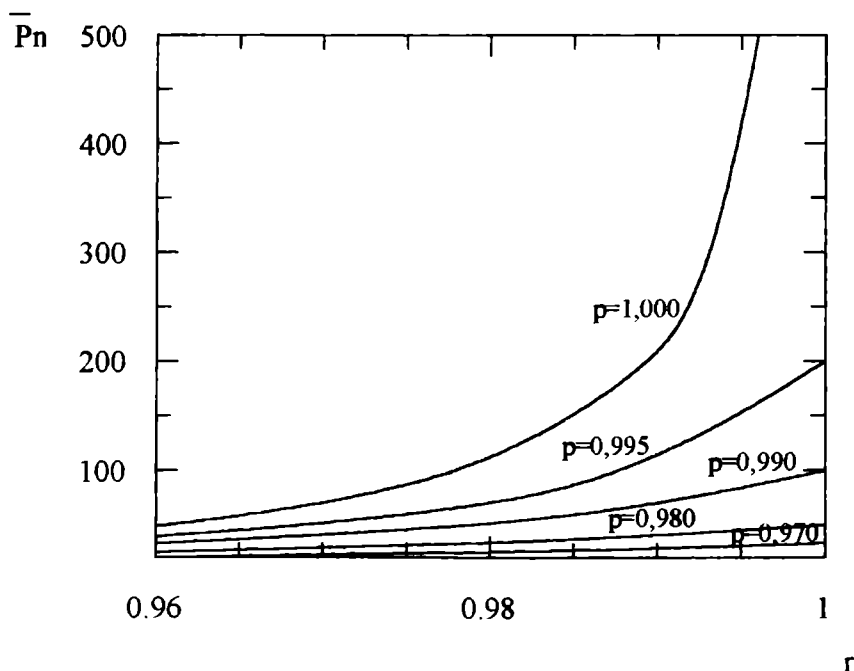


Fig. 2. 7. Dependența \bar{P}_n de nestoechiometrie pentru valorile lui p specificate în diagrame

Homopolicondensarea decurge în condiții de stoechiometrie internă, deci se aplică ecuația lui Carothers. Controlul maselor moleculare se face cu compuși monofuncționali și se aplică relația (2.63), cu specificarea că $N_A = N_B$ este numărul de molecule de monomer.

2. 4. 4. Distribuția maselor moleculare în polimerii de condensare liniari

Distribuția maselor moleculare în polimerii de condensare liniari a fost dedusă statistic de Flory, plecând de la principiul independenței reactivității grupelor funcționale de dimensiunea moleculei.

Considerând o moleculă cu gradul de policondensare mediu numeric x , aceasta conține $(x-1)$ grupe A reacționate și una nereacționată.

Conform principiului amintit, orice grupă funcțională de un tip dat are probabilitate egală de reacție, indiferent de dimensiunea moleculei căreia îi aparține. Deci probabilitatea ca o grupă funcțională să fie reacționată este egală cu fracția p a grupelor funcționale de același tip reacționate. Semnificația acestei afirmații este următoarea: dacă o unitate dată este legată prin una din grupele sale funcționale de o secvență de x unități consecutive combinate într-un lanț liniar, probabilitatea ca cealaltă grupă funcțională a unității să fie, de asemenea, reacționată este exact egală cu p și independentă de lungimea x a lanțului.

Dacă se consideră un polimer liniar de tip i , format dintr-un monomer A-R-B, probabilitatea unei secvențe continue de $(x-1)$ unități monomere este identică cu probabilitatea ca molecula să conțină $(x-1)$ grupe A reacționate și este dată de produsul probabilităților independente, adică este p^{x-1} . Atunci, probabilitatea ca o grupă A să nu fie reacționată este $(1-p)$. Rezultă că probabilitatea n_x ca molecula considerată să fie compusă din x unități monomere este dată de:

$$n_x = (1 - p) p^{x-1} \quad (2.64)$$

Dacă sunt prezente numai molecule de polimer liniare, probabilitatea n_x ca orice moleculă aleasă la întâmplare să fie compusă din x unități monomere trebuie să fie egală cu fracția molară sau fracția numerică a acestora.

Numărul total N_x de asemenea molecule este dat de:

$$N_x = N (1 - p) p^{x-1} \quad (2.65)$$

unde N este numărul total de molecule de polimer de toate dimensiunile. Notând cu N_0 numărul total de unități prezente, $N = N_0 (1 - p)$ și ecuația de mai sus devine:

$$N_x = N_0 (1 - p)^2 p^{x-1} \quad (2.66)$$

Dacă se neglijează masa grupelor funcționale terminale, masa moleculară a fiecărei specii este direct proporțională cu x și fracția gravimetrică g_x se poate scrie:

$$g_x = xN_x/N_0 \quad (2.67)$$

Eroarea introdusă de această aproximație este semnificativă numai pentru mase moleculare foarte mici. Substituind valoarea lui N_x dată de relația (2.66) se obține pentru fracția gravimetrică a moleculelor cu x unități:

$$g_x = x (1 - p)^2 p^{x-1} \quad (2.68)$$

În același mod se pot deduce fracțiile numerice și gravimetrice pentru polimerii de tip ii, formați din cantități echivalente de monomeri A-R-A și B-R'-B. În acest caz x reprezintă numărul de unități care se repetă, fiecare constituită din câte un rest din fiecare monomer. Ecuațiile se aplică și pentru situațiile în care creșterea lanțului s-a întrerupt cu compus monofuncțional, dar gradul p de avansare a reacției trebuie înlocuit cu probabilitatea ca o grupă funcțională dată să reacționeze cu o moleculă de monomer.

Dacă au loc reacții de interschimb între grupele funcționale terminale ale unei molecule și grupele funcționale din lanțul polimeric al altei molecule și reacțiile de interschimb nu permit policondensarea ulterioară (numărul total de molecule rămâne constant), fiecare specie se formează cu o viteză egală cu cea de distrugere. Într-o asemenea situație distribuția existentă reprezintă o stare de echilibru dinamic și se poate arăta că aceasta este identică cu cea dată de ecuațiile (2.64) și (2.68). Relațiile amintite s-au dedus din principiul reactivității egale în sens cinetic, ceea ce înseamnă că toate grupele funcționale de același tip sunt la fel de susceptibile în ceea ce privește condensarea. Se poate introduce și postulatul, la fel de plauzibil, al reactivității egale din punctul de vedere al echilibrului termodinamic, în sensul că fiecare grupă funcțională are o probabilitate egală de a exista în orice moment în condițiile de reacție, indiferent de dimensiunea moleculei căreia îi aparține. Această probabilitate are, de asemenea, valoarea p , adică valoarea fracției de grupe funcționale care există în stare condensată în orice moment, și deducerea de mai sus se aplică fără a fi necesară revizuirea. Echilibrarea de interschimb și condensarea întâmplătoare conduce deci la aceeași distribuție a dimensiunilor și existența reacțiilor de interschimb în timpul policondensării nu are, în mod normal, nici un efect. Din punctul de vedere al distribuției maselor moleculare nu are deci importanță dacă formarea legăturilor dintre unități este reversibilă sau ireversibilă în reacția de polimerizare condensativă. Relațiile se aplică și polimerilor rezultați în urma ruperii întâmplătoare a legăturilor dintre unități (degradării), dacă polimerii au masă moleculară suficient de mare.

Deoarece relațiile (2.64) și (2.68) se aplică pentru o varietate de circumstanțe, distribuția descrisă de acestea se numește **distribuția cea mai probabilă** sau **distribuția Flory**.

Curbele de distribuție ale fracțiilor numerice, calculate cu relația (2.64), sunt reprezentate în figura 2.8 pentru trei grade de avansare a reacției, iar cele ale fracțiilor în greutate, calculate cu ecuația (2.68) pentru aceleași grade de avansare a reacției, în figura 2.9.

După cum se vede din figura 2.8, fracția numerică a moleculelor de monomer este mai mare decât a oricărei alte specii prezente în sistem la toate conversiile, deși valoarea sa scade cu creșterea conversiei. Curbele fracțiilor numerice scad monoton cu creșterea numărului de unități în lanț.

În ceea ce privește greutatea, fracția de polimer cu masă moleculară mică este foarte redusă și se micșorează pe măsură ce crește masa moleculară medie. Maximele curbelor de distribuție sunt foarte apropiate de valoarea medie numerică a lui x , adică foarte aproape de $x = \bar{P}_n = 1/(1 - p)$.

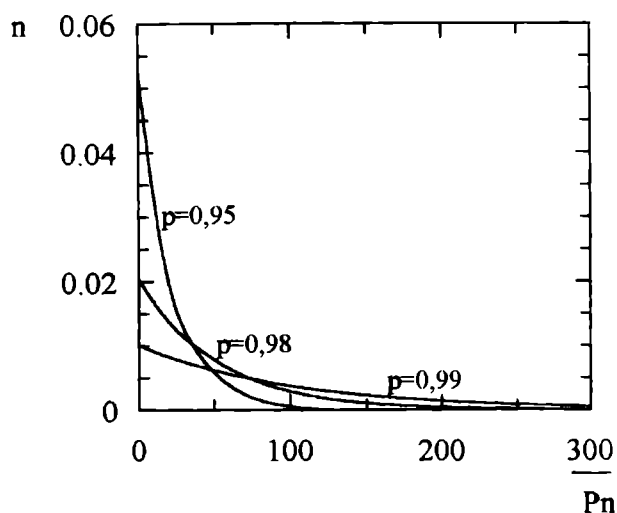


Fig. 2.8. Distribuția fracțiilor numerice în polimerii de condensare liniari pentru gradele de avansare specificate

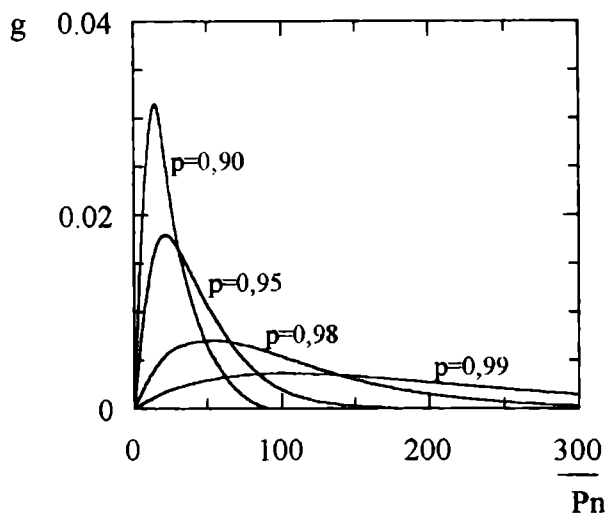


Fig. 2.9. Distribuția fracțiilor gravimetrice în polimerii de condensare liniari pentru gradele de avansare arătate

Din funcțiile de distribuție numerică și gravimetrică se pot obține gradele de polimerizare medii, considerând definiția maselor moleculare corespunzătoare. Gradul mediu numeric de polimerizare \bar{P}_n este dat de relația (2.56), iar cel mediu gravimetric, \bar{P}_g este:

$$\bar{P}_g = \frac{1+p}{1-p} \quad (2.69)$$

În consecință, lărgimea curbei de distribuție a maselor moleculare este: $\bar{P}_n / \bar{P}_g = 1 + p$. La grade foarte mari de avansare a reacției raportul tinde către 2, valoare confirmată experimental pentru nylon.

2. 4. 5. Relația dintre gradul de policondensare mediu numeric și constanta de echilibru a reacției de policondensare

Polimeri de condensare cu mase moleculare mari, cu utilizări practice, se obțin numai pentru grade foarte mari de avansare a reacției, apropiate de unitate. Marea majoritate a reacțiilor de policondensare sunt însă reacții de echilibru și, din punct de vedere practic, asemenea conversii sunt

foarte greu de realizat; dacă nu se iau măsuri de deplasare a echilibrului, reacția de policondensare încetează la gradul de avansare corespunzător acestuia.

Dacă reacționabilitatea grupelor funcționale este independentă de dimensiunea moleculelor și constanta de echilibru trebuie să fie independentă și determinată numai de natura grupelor funcționale. Reconsiderând reacția generală de obținere a polimerilor de condensare cu evidențierea numai a grupelor funcționale:



fiecare act de creștere este reprezentat prin aceeași constantă de echilibru K, ce se poate scrie numai în funcție de concentrația grupelor funcționale:

$$K = \frac{[-X][Z]}{[-A][-B]} \quad (2.70)$$

Plecând de la N_0 molecule de monomer heterofuncțional, există N_0 funcțiuni A și N_0 funcțiuni B. Dacă se notează cu N numărul moleculelor de monomer la echilibru, grupele funcționale A și B sunt fiecare în număr de N, iar numărul funcțiunilor X este $(N_0 - N)$. Notând cu N_z numărul de molecule mici eliminate, constanta de echilibru se va scrie:

$$K = \frac{(N_0 - N)N_z}{N^2} \quad (2.71)$$

Făcînd notațiile: $(N_0 - N)/N_0 = n_x$, care reprezintă numărul de funcțiuni nou formate ce revin unei molecule de monomer, $N_z/N_0 = n_z$ - numărul de molecule mici care revin unei asemenea molecule, înmulțind ambii factori cu N_0^2 și considerând $N_0/N = \bar{P}_n$, ecuația (2.70) se scrie:

$$K = n_x n_z (\bar{P}_n)^2 \quad (2.72)$$

sau:

$$\bar{P}_n = \left(\frac{K}{n_x n_z} \right)^{1/2} \quad (2.72')$$

La grade foarte mari de avansare a reacției n_x tinde către unitate și ecuația precedentă devine:

$$\bar{P}_n = \left(\frac{K}{n_z} \right)^{1/2} \quad (2.73)$$

ecuație care arată că gradul de policondensare mediu numeric crește cu micșorarea concentrației produsului micromolecular secundar.

Din punctul de vedere al valorilor constantelor de echilibru, reacțiile de policondensare se împart în două categorii: cu valori mici, cuprinse între 5 și 10, și cu valori mari, cuprinse între 10^4 și 10^5 . Din prima categorie fac parte poliesterificările și poliamidările în sistem omogen. Pentru asemenea policondensări, prezența produsului micromolecular secundar chiar în urme reduce mult gradul de policondensare, deci îndepărtarea sa este absolut necesară. Asemenea procese sunt denumite **policondensări de echilibru**. Pentru policondensările cu valori K mari, ca în cazul obținerii fenol- și aminoplastelor, îndepărtarea produsului micromolecular nu este necesară. Policondensările de acest tip sunt numite de **neechilibru**.

Policondensările de echilibru se pot transforma în policondensări de neechilibru dacă se realizează policondensarea la interfața a două lichide, fiecare conținând câte un monomer. O asemenea policondensare se numește **interfacială** și procedeul poate fi aplicat numai în cazul heteropolicondensărilor.

Polimerii cu proprietăți prestabilite se pot obține prin copolicondensare.

2. 4. 6. Policondensarea sistemelor polifuncționale

Policondensarea unui monomer A-R-B în prezența unor cantități mici de monomer R'-A_f cu funcționalitatea, f, mai mare decât 2 conduce la polimeri ramificați, cu f lanțuri legate de unitatea centrală R' și structura sa poate fi scrisă:



unde m reprezintă numărul de unități dintr-un lanț, care poate fi diferit pentru cele f lanțuri. Toate policondensările în care sunt prezenți monomeri cu funcționalitate mai mare ca 2 conduc, în ultimă instanță, la polimeri reticulați.

Reticularea are ca efect apariția unei fracții de polimer insolubil vizibile, denumit **gel**, când policondensarea ajunge într-un anumit stadiu, numit **punct de gelifiere**. Apariția gelului corespunde formării unei rețele tridimensionale infinite, în care macromoleculele sunt legate unele de altele formând o macromoleculă de dimensiuni macroscopice. Conducând policondensarea peste punctul de gelifiere, fracția de polimer reticulat (gel) crește pe seama fracției de polimer solubil (sol). La punctul de gelifiere are loc mărirea bruscă a vâscozității, sistemul își pierde capacitatea de a curge și, în loc de a fi vâscos, polimerul devine elastic.

Reticularea poate fi controlată numai dacă se cunoaște relația dintre punctul de gelifiere, funcționalitatea sistemului și gradul de avansare a reacției.

Considerațiile statistice ale polimerizării tridimensionale în trepte presupun reactivitate identică a grupelor funcționale, independentă de masa moleculară sau de vâscozitate, și că reacțiile

au loc între grupe funcționale de pe molecule de dimensiuni diferite. Aceste presupuneri afectează doar concordanța numerică dintre datele teoretice și cele experimentale și nu considerațiile teoriei.

Se poate defini **funcționalitatea medie a unui sistem**, \bar{f} , ca numărul mediu de grupe funcționale care revine unei molecule de monomer:

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (2.74)$$

unde N_i reprezintă numărul de molecule cu funcționalitatea f_i .

Carothers a dedus relația dintre gradul de avansare a reacției la punctul de gelificare și funcționalitatea medie a sistemului pentru cazul în care cele două tipuri de grupe funcționale A și B sunt în cantități stoechiometrice și obținerea sa va fi prezentată în continuare.

Fie N_0 numărul inițial de molecule de monomer și N - numărul acestora la timpul t . Numărul inițial de grupe funcționale este atunci $N_0 \bar{f}$, iar cel de grupe reacționate $2(N_0 - N)$. În aceste condiții gradul de avansare a reacției este dat de relația:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{P}_n \bar{f}} \quad (2.75)$$

care se mai poate scrie:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (2.76)$$

La punctul de gelificare $\bar{P}_n = \infty$ și gradul critic de avansare a reacției, p_c , este dat de ecuația:

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} \quad (2.77)$$

Relația (2.77) permite calcularea gradului de avansare a reacției necesar pentru a atinge punctul de gelificare într-un sistem cu funcționalitatea \bar{f} .

2. 5. TRANSFORMĂRI CHIMICE ALE POLIMERILOR

Unii compuși macromoleculari se pot obține și prin modificarea structurii chimice a polimerilor naturali sau sintetici, iar alții numai prin această metodă.

Reacțiile chimice ale polimerilor se clasifică în trei tipuri:

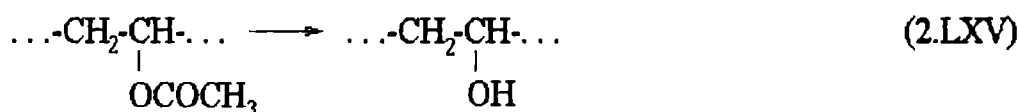
1. reacții ale grupelor funcționale sau transformări polimer-analoge;
2. reacții de reticulare;
3. reacții de degradare.

care monomerul poate fi transformat în polimer. Ca exemple se pot da: eterii și esterii celulozei, acetalii polivinilici, polietilena perclorurată, polietilena sulfoclorurată.

Din cele de mai sus rezultă că, uneori, este necesar să se sintetizeze polimeri din alți polimeri ce conțin grupe reactive. În realizarea reacțiilor de acest fel condițiile trebuie alese astfel încât modificarea lungimii lanțului macromolecular să fie prevenită. În urma transformărilor chimice se modifică deci doar compoziția chimică a polimerului, fără o modificare sensibilă a gradului de polimerizare, ceea ce l-a determinat pe Staudinger să denumească asemenea reacții **transformări polimer-analoge**.

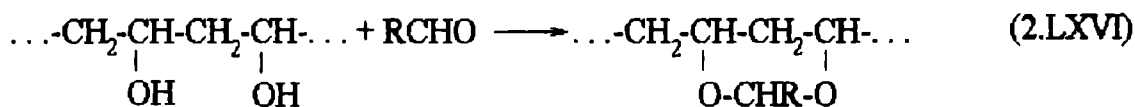
În continuare se dau câteva exemple de obținere a polimerilor prin reacții polimer-analoge.

- Poli(alcoolul vinilic) se obține numai prin alcooliza acidă sau bazică a poli(acetatului de vinil):

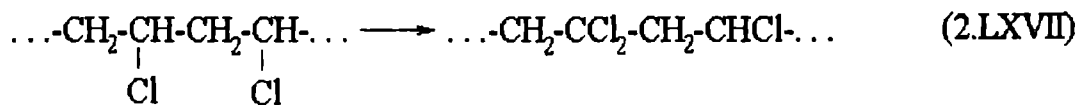


- Hidroliza parțială a poliacrilamidei este metoda preferată de obținere a copolimerului acrilamidei cu acidul acrilic.

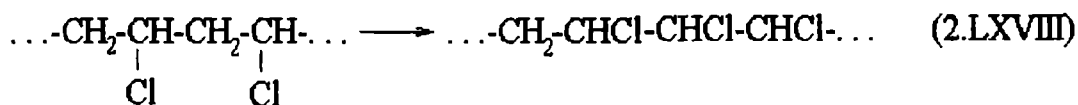
- Poli(vinil acetatii) se obțin numai prin reacția poli(alcoolului vinilic) cu aldehide sau derivați ai acestora:



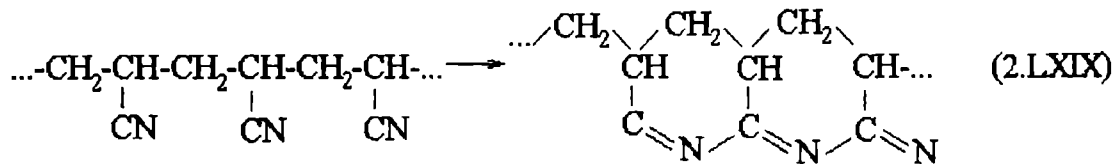
- Clorurarea poli(clorurii de vinil) poate avea loc în mod obișnuit până la un conținut de clor de 63-64%, obținându-se o rășină perclorurată, iar în condiții speciale până la 75%. Dacă clorurarea se efectuează în soluție reacția are loc la grupele CHCl și rezultă produși cu compoziție analogă copolimerului clorură de vinil-clorură de viniliden:



În suspensie reacția se produce la grupele CH₂ și polimerul este asemănător cu copolimerul clorură de vinil-1,2-dicloretilenă:



- Ciclizarea termică a poliacrilonitrilului la 175⁰C:



- Nitrarea și sulfonarea polimerilor stirenici, utilizată pentru a obține schimbători de ioni.
- Acetilarea, nitrarea și eterificarea celulozei.

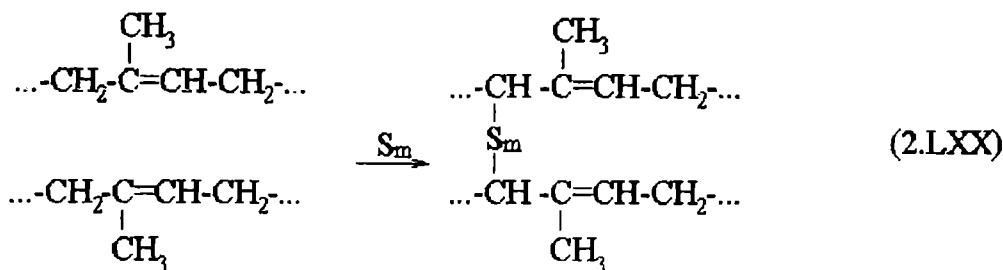
2. 5. 2. Reacții de reticulare

Reticularea se datorează reacțiilor de formare a legăturilor chimice între catenele macromoleculare, care conduc la polimeri cu structură tridimensională. Asemenea reacții au loc fie în timpul sintezei, fie în timpul prelucrării polimerilor liniari sau ramificați. De cele mai multe ori reticularea în timpul sintezei este nedorită, deoarece polimerii - insolubili și infuzibili - sunt greu de scos din reactor și de prelucrat. Polimerii de adiție sau de condensare sunt, în general, polimeri liniari sau ramificați și reticularea se realizează în timpul prelucrării, în scopul de a le imprima rezistență mecanică, chimică, termică și insolubilitate.

Reticularea se poate realiza practic prin trei metode: copolimerizarea monomerilor difuncționali cu monomeri polifuncționali, recombinația radicalilor formați pe catene diferite și reacțiile grupelor funcționale ale polimerilor. În industria cauciucurilor este cunoscută sub numele de **vulcanizare**, iar în industria materialelor plastice sau a substanțelor peliculogene - sub numele de **întărire**. Legăturile chimice se pot forma direct între atomii de carbon de pe macromoleculele vecine, fără adăugarea unei alte substanțe, sau cu ajutorul unor substanțe adăugate special, numite agenți de vulcanizare, respectiv de întărire.

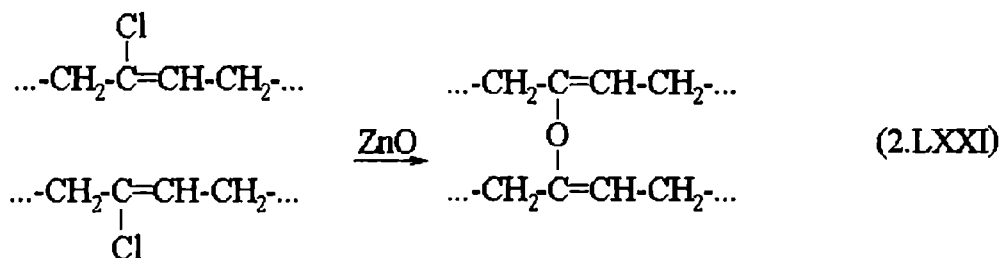
Reticularea cauciucului natural se poate realiza cu sulf sau cu compuși ai acestuia.

Vulcanizarea cu sulf este destul de lentă și nu se mai practică comercial. Sunt necesare temperaturi de 120 - 160°C pentru ruperea legăturilor din sulful ciclic. Fragmentele de lanț de sulf atacă lanțurile polimerice. Pentru mecanismul reacției, încă incomplet cunoscut, s-au postulat atât intermediari radicalici cât și ionici. Atacul primar se produce la atomii de hidrogen din poziție alilică, conform reacției:

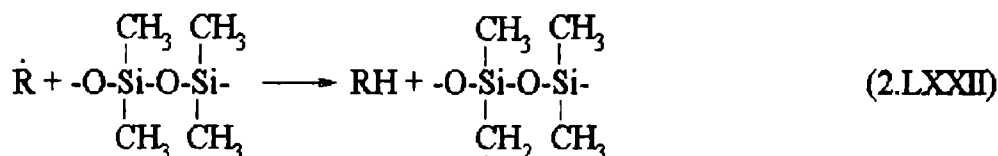


Vulcanizarea cu sulf poate fi accelerată cu substanțe organice de tipul tiazolilor, aminelor (difenilguanidină), ditiocarbamaților, substanțe numite **acceleratori**. Ca agenți de vulcanizare mai pot servi: seleniul, telurul sau oxigenul molecular. La un conținut de 2-3% sulf cauciucul este moale și flexibil; dacă procentul de sulf este de 32% se obține un produs cu duritate mare - ebonita.

În cazul policloroprenului vulcanizarea se poate face cu oxizi metalici:



Vulcanizarea cauciucurilor saturate sau siliconice se realizează cu peroxizi, care generează radicali liberi pe grupele laterale:



Doi asemenea radicali, de la două molecule diferite, se satisfac reciproc, rezultând polimerul reticulat.

2. 5. 3. Reacții de degradare

Degradarea reprezintă reacția de rupere a legăturilor chimice din lanțurile principale și are drept consecință scăderea gradului de polimerizare.

După natura produșilor care rezultă, degradarea este de două feluri:

- depolimerizare și
- degradare statistică.

Depolimerizarea reprezintă reacția inversă polimerizării, ruperea legăturilor producându-se între unitățile structurale, cu formare de monomer. Depolimerizarea este întâlnită pentru următorii polimeri: poli(metacrilat de metil) încălzit în vid la aproximativ 300⁰C - se obține aproape cantitativ monomerul; poli(α-metilstiren), polistiren, poliizopren, polibutadienă, poliformaldehidă - cu randamente ceva mai scăzute; poli ε-caprolactamă peste temperatura de topire - concentrația monomerului ajunge la 6%; degradarea enzimatică a amidonului, polizaharidelor, proteinelor; macroioni și macroradicali peste temperatura de plafonare

Degradarea statistică are loc când ruperea legăturilor se produce la întâmplare în lanț.

Cele două categorii de degradări se diferențiază prin determinări de masă moleculară: depolimerizarea produce o scădere lentă a masei moleculare și cantități considerabile de monomer,

pe când degradarea statistică are ca efect scăderea inițială rapidă a acesteia, fără obținere - practic - de monomer.

În funcție de natura agentului care produce degradarea, se poate distinge o **degradare fizică** și o **degradare chimică**.

Degradarea fizică se poate produce prin toate metodele de obținere a radicalilor liberi: termic, mecanic, fotochimic, cu ajutorul radiațiilor ionizate.

Capacitatea unui polimer de a-și menține proprietățile funcționale fără a suferi transformări chimice la temperaturi relativ ridicate se numește **stabilitate termică**. Sunt considerați stabil termic polimerii care au temperatura de vitrifiere mai mare sau egală cu 200⁰C.

Viteza reacției de descompunere termică depinde de natura chimică a polimerului. Astfel, poli(tetrafluor etilena) sau teflonul este stabil termic, polietilena se descompune la aproximativ 400⁰C, polimetacrilatii sunt cu atât mai instabili cu cât radicalul alchil este mai lung. Mecanismul degradării termice este, de obicei, radicalic. Degradarea sub acțiunea radiațiilor de energie înaltă are loc prin același mecanism, dar concomitent cu degradarea are loc și reticularea. Predomină unul sau altul dintre fenomene, în funcție de structura polimerului și de doza debit de iradiere.

Degradarea chimică are loc sub acțiunea agenților chimici. În funcție de natura agentului care o produce poate fi:

- **provocată de substanțe proteolitice**: apă (hidroliză), alcooli (alcoliză), acizi (acidoliză), amine (aminoliză);
- **oxidativă** - produsă de oxigen sau alți agenți de oxidare ca: ozon, peroxizi, ioni metalici cu valență variabilă.

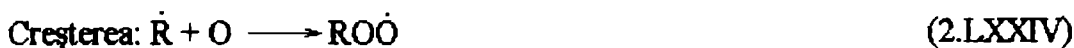
Spre deosebire de degradarea proteolitică, care este selectivă, fiind caracteristică polimerilor heterocatenari și unui anumit tip de legătură, cea oxidativă este întâlnită pentru toți polimerii, apărând și în condițiile de utilizare a obiectelor fabricate din polimeri și contribuind la fenomenul de îmbătrânire a acestora.

Îmbătrânirea totalizează procesele responsabile de modificările ce decurg lent, la temperatura ambiantă, sub acțiunea aerului, dioxidului de carbon, luminii și umidității și care au drept efect micșorarea rezistenței mecanice, mărirea fragilității, îngălbenirea, decolorarea etc. Reacțiile individuale diferă de la un polimer la altul și sunt destul de greu de definit. Cunoașterea reacțiilor de îmbătrânire este însă importantă, pentru a putea alege stabilizatorii cei mai eficienți.

Cei mai rezistenți la îmbătrânire sunt următorii polimeri: poli(clorura de vinil), poli(clorura de viniliden), poliacrilonitrilul, poliacrilatii și polimetacrilatii. Rezistența cea mai redusă este prezentată de cauciucurile naturale și de cele sintetice pe bază de izopren și butadienă, din cauza legăturilor duble din fiecare unitate structurală, care sunt atacate ușor de oxigen.

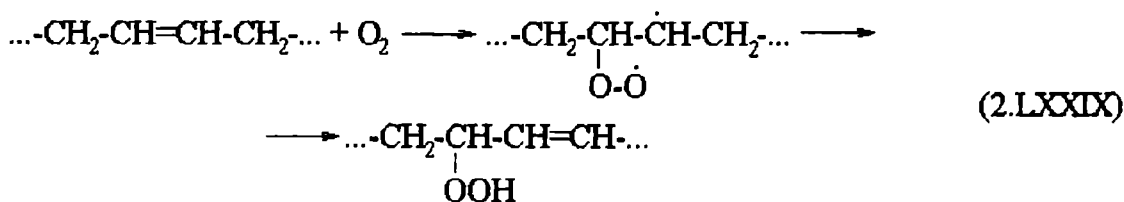
Degradarea oxidativă are ca efect nu numai reducerea gradului de polimerizare, ci și modificarea compoziției polimerului, datorată formării grupelor peroxid, hidroperoxid, carbonil, carboxil sau structurilor reticulate.

În absența luminii și la temperatura camerei inițierea degradării oxidative a polihidrocarburilor saturate are loc cu viteză foarte mică. Mecanismul de degradare a acestora este complet elucidat: radicalii R \cdot se pot forma sub acțiunea căldurii, a radiațiilor ultraviolete, a celor de energie înaltă sau a forțelor mecanice. Principalele etape sunt:



Înteruperea se poate realiza prin reacția a doi radicali oarecare, rezultând produșii corespunzători de reacție.

În cazul polidienelor are loc, în prima etapă, adiția oxigenului molecular la legătura dublă, cu formarea unui diradical, urmată de satisfacerea radicalilor și apariția unei legături duble în poziție alilică:



Viteza reacției cu oxigenul crește practic liniar cu temperatura.

2. 6. TEHNICI DE SINTEZĂ A POLIMERILOR

Cinetica polimerizărilor sau policondensărilor din subcapitolele anterioare se referă la polimerizarea monomerilor ca atare sau la polimerizarea în soluții de monomeri. Mult mai importante, în special în aplicațiile industriale, sunt însă alte tipuri de sisteme (tehnici sau procedee) de sinteză a polimerilor, care oferă avantaje incontestabile îndeosebi în ceea ce privește controlul temperaturii și conversia. Polimerizarea în masa de monomer și în soluție sunt preferate în laborator, fiind mai ușor de înțeles și conducând, de obicei, la polimeri cu proprietăți mai bine definite.

2. 6. 1. Tehnici de polimerizare

După sistemul de reacție inițial, polimerizările se clasifică în două categorii: în mediu omogen și în mediu eterogen. În prima categorie intră polimerizările în masă sau bloc și cele în soluție, iar în cea de a doua polimerizările în suspensie, emulsie și fază solidă, precum și polimerizarea precipitantă.

Reacțiile de polimerizare fiind, în majoritatea cazurilor, puternic exoterme, una din principalele probleme ce trebuie rezolvate, în special când polimerizarea se realizează la scară industrială, este eliminarea căldurii de reacție. Acest lucru este necesar atât pentru a evita ambalarea reacției - care poate căpăta caracter exploziv, cât și pentru a obține un polimer cu proprietăți determinate, reproductibile. Avantajele și dezavantajele principale ale celor mai importante sisteme de polimerizare sunt prezentate în tabelul 2.9.

Tabelul 2. 9. Compararea celor mai importante sisteme de polimerizare

Tipul	Avantaje	Dezavantaje
OMOGEN		
Bloc (masă) (discontinuu)	Contaminare minimă. Echipamente simple de turnare.	Puternic exotermă. Distribuții largi ale \bar{M} la conversii mari.
Bloc (masă) (continuu)	Conversii mai mici pe etapă duc la control mai bun al căldurii și distribuții mai înguste ale \bar{M} .	Necesită agitare, transfer de material, separare și recirculare.
Soluție	Control ușor al căldurii de polimerizare. Soluția se poate utiliza direct	Îndepărtarea completă a solventului este imposibilă. Utilă când se folosește direct soluția de polimer.
HETEROGEN		
Suspensie	Control ușor al căldurii de polimerizare. Polimerul sub formă de granule se poate utiliza direct.	Necesită agitare continuă. Posibilă contaminare cu stabilizator. Necesită spălare, uscare și, uneori, compactare.
Emulsie	Polimerizare rapidă, \bar{M} mari, distribuții înguste, control bun al căldurii. Latexul poate fi utilizat și direct.	Contaminarea cu emulgator este practic ireversibilă, ducând la colorare slabă și instabilă. Pot fi necesare: spălare, uscare, compactare.

Polimerizarea în masă necesită doar monomer și inițiator. În cazul inițierii termice, decurge cu viteze puternic dependente de temperatură. Această dependență, combinată cu transferul de căldură împiedicat de creșterea rapidă a vâscozității, fac controlul temperaturii foarte dificil. Au loc supraîncălziri locale, care produc evaporarea monomerului cu formare de bule ce conduc la goluri, degradarea, colorarea sau decolorarea polimerului, lărgirea distribuției maselor moleculare. Din aceste cauze polimerizarea în masă la conversii mari se practică în special pentru fabricarea directă a obiectelor finite. Un exemplu îl constituie polimerizarea metacrilatului de metil cu formare de plexiglas cu calități optice superioare, care se conduce extern de încet, pentru a da sistemului

timp suficient pentru disiparea căldurii. Polimerizarea la temperatură scăzută micșorează cantitatea de monomer nereacționat.

Polimerizarea în soluție necesită monomer, solvent și inițiator sau catalizator. Concentrația monomerului este, de obicei, de cca 20%, dar poate ajunge, în unele cazuri, și la 50-60%. Prezintă avantaje din punctul de vedere al îndepărtării căldurii și controlului reacției, dar are două dezavantaje principale: solventul trebuie selectat cu grijă pentru a evita transferul de lanț și formarea de mase moleculare mici; este preferabil ca polimerul să se utilizeze sub formă de soluție, îndepărtarea completă a solventului din polimer, prin oricare dintre procedee, fiind practic imposibilă. Masele moleculare sunt mai mici comparativ cu cele obținute prin alte procedee, chiar și în solvenți care nu au proprietăți de transfer de lanț, din cauza micșorării vitezei de reacție determinată de diluare.

Polimerizarea în suspensie, în mărgel, în perle sau granulară este denumită după forma sub care se obține produsul final - polimerul. Sistemul inițial este o emulsie de monomer în apă obținută prin agitare.

Monomerul trebuie să îndeplinească condiția de a fi insolubil sau foarte puțin solubil în apă. În cazul monomerilor care au o ușoară solubilitate se adaugă electroliți pentru a o micșora.

Apa constituie agentul de transfer de căldură și este, totodată, mediul de vehiculare în timpul polimerizării. Aceasta trebuie să nu conțină ioni sau impurități, care ar putea afecta procesul de polimerizare.

Emulsia de monomer în apă, nefiind stabilizată, se sparge la oprirea agitării. Coalescența picăturilor nu are loc însă instantaneu, ci acestea se mișcă un timp în ascensiunea spre suprafață, ciocnindu-se elastic. Dată fiind tensiunea interfacială relativ mare, picăturile au tendința de a-și păstra forma sferică. Odată cu micșorarea tensiunii interfaciale picăturile se deformează mai ușor prin ciocnire, obținând-se picături din ce în ce mai mici.

Reducerea tensiunii superficiale se realizează cu ajutorul **agenților de suspendare** sau a **stabilizatorilor de suspensie**. Aceștia sunt compuși macromoleculari solubili în apă cu activitate superficială slabă: amidon, caseină, gelatină, carboximetilceluloză, poli(alcool vinilic). În general nu se folosesc substanțe cu activitate superficială mare. Atunci când se folosesc, în scopul de a micșora dimensiunile picăturilor, se adaugă săruri anorganice, care măresc tensiunea superficială.

Stabilizarea emulsiilor cu ajutorul polimerilor solubili în apă se explică, pe de o parte, prin mărirea vâscozității mediului de dispersie, crescând astfel rezistența opusă de acesta la ciocnirea picăturilor de monomer, ceea ce reduce coalescența, iar pe de altă parte prin adsorbția pe suprafața picăturilor, formându-se astfel bariere sterice ce împiedică coalescența.

În afara polimerilor solubili în apă, ca stabilizatori de suspensie se mai folosesc pulberi anorganice insolubile în apă: talc, caolin, kieselgur, fosfat de calciu, carbonat de calciu, barită, care

acționează ca agenți de stabilizare prin particulele umectate suspendate în apă ce împiedică fuzionarea picăturilor. Pulberile grosiere conduc la spații mai mari între picături; pulberile mai fine au ca rezultat formarea de picături mai mici. Particulele solide nu sunt incluse în perle și pot fi spălate ușor la sfârșitul polimerizării.

Folosirea substanțelor superficial active în combinație cu pulberile accelerează dispersarea fină a monomerului, fără a modifica prea mult tensiunea superficială a apei.

Polimerizarea în suspensie este analogă cu cea în masă, fiecare picătură constituind un "bloc" de monomer. În consecință, se utilizează aceiași **inițiatori**, solubili în monomeri, ca în cazul polimerizării în masă: peroxizi organici, bisazoizobutironitril.

Gradul de polimerizare se poate regla prin adăugare de regulatori de lanț solubili în monomeri: mercaptani, aldehide, derivați clorurați.

Se lucrează la un raport apă/monomer mare, de 5/2, care favorizează obținerea unor perle fine uniforme și a unui polimer cu masă moleculară mare. Ridicarea temperaturii mărește conversia, dar micșorează masa moleculară.

Polimerizarea în emulsie este denumită astfel după sistemul inițial de polimerizare și pleacă de la o emulsie stabilizată de monomer în apă, folosind în acest scop emulgatori.

Monomerul și apa trebuie să îndeplinească aceleași condiții ca în cazul polimerizării în emulsie; prezența ionilor poate reduce sau împiedica acțiunea emulgatorilor. Raportul apă/monomer influențează nu numai schimbul de căldură, ci și viteza de polimerizare.

Emulgatorii sunt substanțe superficial active care - la concentrații foarte mici - formează soluții adevărate, în care moleculele sunt dispersate la nivel molecular, iar peste o anumită valoare a concentrației, numită **concentrație critică micelară (CCM)**, specifică fiecărui surfactant, are loc fenomenul de asociere a moleculelor amfifile cu formare de micle directe (cu partea nepolară spre interior și partea ionică sau polară spre exterior). Miclele au la concentrații relativ mici formă sferică pentru ca, la concentrații mai mari, să devină cilindrice sau lamelare. Miclele cilindrice sunt constituite din 50-100 molecule, au lungimi de 0,1-0,3 μm și diametre de aproximativ 50Å (de cca două ori lungimea moleculei de emulgator). În secțiune, o micelă cilindrică arată ca în figura 2.10 a.

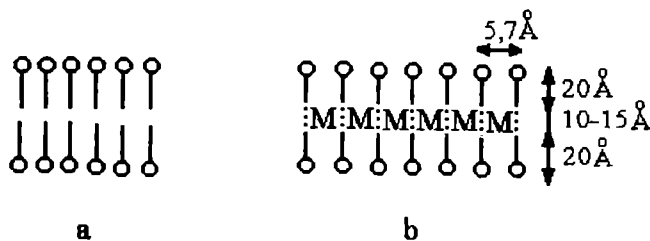


Figura 2.10. Structura idealizată a unei micle de surfactant:

a - fără monomer; b - cu monomer M solubilizat

Dacă peste soluția micelară de emulgator se adaugă monomeri insolubili sau foarte puțin solubili în apă, o parte foarte mică trece în soluție, alta - ceva mai mare - intră (se solubilizează) în miclele (figura 2.10 b), iar cantitatea cea mai mare este dispersată sub formă de picături al căror diametru depinde de intensitatea agitării.

Solubilizarea monomerilor în miclele a fost dovedită prin difuzia luminii: se observă creșterea dimensiunii miclelor când se adaugă monomer.

Picăturile sunt stabilizate prin adsorbția orientată a moleculelor de emulgator la interfața monomer-apă. Acestea au, de obicei, diametrul sub 1 μm , deci sunt ceva mai mari decât miclele ce conțin monomer; concentrația miclelor este de ordinul $10^{18}/\text{cm}^3$, iar a picăturilor de ordinul 10^{10} - $10^{11}/\text{cm}^3$. Rezultă deci că suprafața totală a miclelor este mai mare ca cea a picăturilor.

Inițiatorul, fiind solubil în apă, se găsește în faza apoasă, acesta fiind locul în care sunt generați radicalii liberi, cu o viteză de ordinul $10^{13}/\text{cm}^3\text{s}$.

Sistemul de polimerizare conține deci câteva tipuri de structuri: picături de monomer stabilizate cu emulgator (1); mediul de dispersie apos saturat cu monomer (M) și emulgator (2), care conține și inițiatorul (R^\cdot); miclele de emulgator în care este solubilizat monomer (3) - figura 2.11.

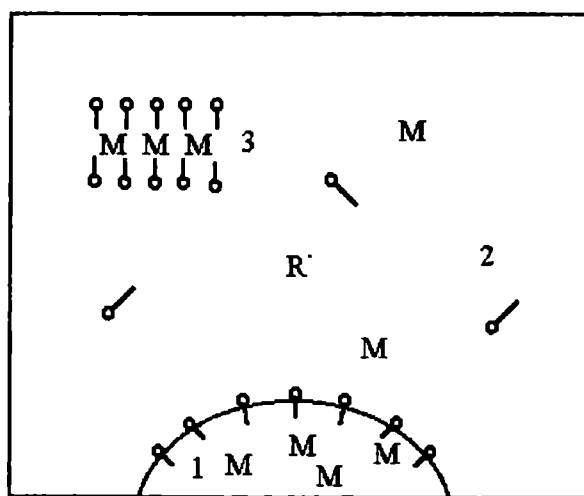


Figura 2.11. Componenta sistemului de polimerizare în emulsie: 1 - picături de monomer stabilizate cu emulgator; 2 - molecule de emulgator; 3 - miclele cu monomer solubilizat; M - monomer; R^\cdot - radical inițiator

Problema principală în acest caz este locul în care se produce inițierea, creșterea și întreruperea lanțului, deci polimerizarea. Aceasta poate avea loc și în soluție, dar nu este apreciabilă din cauza concentrației mici a monomerului.

Picăturile de monomer nu pot constitui locul reacției deoarece inițiatorul este insolubil în monomer, aceasta fiind una dintre principalele caracteristici ce distinge polimerizarea în emulsie de polimerizarea în suspensie.

Polimerizarea are loc aproape exclusiv în interiorul micelilor, care acționează ca loc de întâlnire între monomer și inițiator. Concentrația monomerului în micelle este relativ mare, iar raportul suprafață/volum este, de asemenea, mare comparativ cu al picăturilor de monomer. Monomerul se află deci în trei tipuri de particule: picături stabilizate, micelle inactive - în care nu se produce polimerizarea și micelle active - în care are loc polimerizarea.

După ce o cantitate mică (2-3%) de monomer s-a transformat în polimer, sistemul se modifică foarte mult: polimerizarea este inițiată în numai cca 0,1% din micellele prezente inițial și, pe măsură ce micellele active cresc și conțin - pe lângă monomer - și polimer, adsorb din ce în ce mai multe molecule de emulgator din soluție. Se ajunge astfel destul de repede la situația în care concentrația emulgatorului scade sub concentrația critică micelară și micellele inactive devin instabile, moleculele trecând în soluție. La conversii cuprinse între 2 și 15%, depinzând de sistemul supus polimerizării, micellele active sunt mai mari ca cele inițiale. Acestea nu mai pot fi considerate micelle, ci particule de polimer îmbibate cu monomer. Continuând polimerizarea toate micellele inactive dispar și, practic, tot emulgatorul din sistem se adsoarbe pe particulele de polimer-monomer. În consecință picăturile de monomer nu mai sunt stabile și, dacă se oprește agitarea, se produce coalescența. Polimerizarea continuă în particulele polimer-monomer, concentrația monomerului în acestea fiind menținută constantă prin difuzia monomerului din picături. Numărul de particule de polimer rămâne deci constant pe tot parcursul polimerizării.

Picăturile de monomer scad ca dimensiune pe măsură ce cresc particulele de polimer, astfel că, la conversii de 50-80%, picăturile dispar și particulele de polimer-monomer conțin tot monomerul nereacționat. Polimerizarea continuă cu viteză descrescătoare, datorită micșorării concentrației monomerului. În final conversiile sunt apropiate de 100%. Diametrul particulelor din sistemul final - latex - este de 500-2000 Å, intermediar între al micelilor și al picăturilor.

Cinetica polimerizării în emulsie este complet diferită de a celei în bloc: pentru ultima există o limită a maselor moleculare la o viteză de polimerizare dată - relația (2.11) pentru lungimea lanțului cinetic, pe când în cazul primei limitarea este eliminată, acest procedeu permițând obținerea de polimeri cu mase moleculare mai mari și cu viteze mai mari.

Cinetica polimerizării în emulsie, după Smith și Ewart, este următoarea:

Radicalii liberi generându-se cu o viteză de aproximativ $10^{13}/\text{cm}^3$, dacă există cca 10^{14} particule de polimer în unitatea de volum se poate calcula că difuzia radicalilor liberi în particulele de polimer este, în medie, de 1 pe particulă la fiecare 10 secunde.

Din constantele vitezelor de terminare rezultă că doi radicali liberi, existenți în aceeași particulă de polimer, se termină reciproc în câteva miimi de secundă. Deci fiecare particulă de polimer trebuie să conțină, cea mai mare parte a timpului, fie un radical, fie nici unul. Se poate

afirma deci că, în medie, în fiecare moment jumătate din particule conțin un radical liber și jumătate nici unul. Viteza de polimerizare pe cm^3 de emulsie este deci:

$$v_p = k_p [M] \frac{N}{2} \quad (2.78)$$

unde N este numărul de particule de polimer din unitatea de volum (cm^3). Concentrația monomerului fiind aproximativ constantă, viteza depinde în principal de numărul de particule din sistem și nu de viteza de generare a radicalilor.

Gradul de polimerizare depinde, de asemenea, de numărul de particule:

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [M] N}{v_r} \quad (2.79)$$

unde v_r este viteza de generare a radicalilor. Spre deosebire de v_p , \bar{P}_n depinde de viteza de formare a radicalilor liberi.

În cazul polimerizării în masă viteza poate fi mărită numai prin creșterea vitezei de inițiere. Aceasta produce însă o scădere a gradului de polimerizare. În polimerizarea în emulsie viteza se poate mări prin creșterea numărului de particule de polimer. Gradul de polimerizare poate să crească chiar când viteza de de inițiere este menținută constantă. Numărul de particule de polimer este determinat de numărul de micle prezente inițial, ceea ce înseamnă că atât viteza de polimerizare cât și masa moleculară cresc odată cu mărirea concentrației emulgatorului. Conform cineticii Smith-Ewart există următoarele dependențe de concentrația $[E]$ a emulgatorului:

$$N \sim [I]^{0,4} \cdot [E]^{0,6} \quad (2.80)$$

$$v_p \sim N \cdot [I]^{0,4} \cdot [E]^{0,6} \quad (2.81)$$

$$\bar{P}_n \sim N \cdot [I]^{-0,6} \cdot [E]^{0,6} \quad (2.82)$$

Din cele de mai sus rezultă că viteza de polimerizare este independentă de concentrația monomerului și depinde, în principal, de numărul de micle prezente care, la rândul său, este determinat de concentrația emulgatorului. Principalul factor cinetic în polimerizarea în emulsie este deci emulgatorul.

Polimerizarea precipitantă are loc în cazul în care polimerii sunt insolubili în monomerii proprii sau în în solvenții monomerilor. În asemenea situații apar deviații mari de la cinetica polimerizării radicalice în mediu omogen. Astfel, ca rezultat al captării sau ocluziei radicalului în polimerul ce precipită, terminarea dimoleculară nu este efectivă. În polimerul rezultat s-au pus în evidență radicali cu viață de mai multe ore la temperatura camerei.

În cazul polimerizării în bloc a clorurii de vinil, de exemplu, viteza de propagare urmează relația:

$$v_p = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \{[M] + f(P)\} \quad (2.83)$$

Primul termen apare din polimerizarea în fază lichidă omogenă, iar al doilea reprezintă creșterea de viteză datorată polimerizării în particulele de polimer precipitat. La conversii mici $f(P)$ este proporțional cu concentrația polimerului, pentru ca apoi să fie proporțional cu concentrația acestuia la puterea $2/3$.

În cazul polimerizării precipitante se folosesc concentrații de monomer de 50-70%, în cazuri speciale putând ajunge chiar la 80%.

Polimerizarea precipitantă conduce la polimeri cu distribuții înguste ale maselor moleculare, precipitarea polimerului având loc la o masă bine definită.

Polimerizarea în stare solidă se utilizează pentru monomeri vinilici și ciclici: stiren, acrilonitril, metacrilonitril, trioxan și este asociată cu defectele din cristalele de monomeri. Preorientarea moleculelor de monomeri în cristale poate conduce la polimeri puternic cristalini.

2. 6. 2. Tehnici de policondensare

Procedeele se clasifică după temperatura la care are loc policondensarea în două clase: **la temperaturi înalte** - realizate în topitură și **la temperaturi scăzute** - în soluție sau la interfață.

După sensul în care decurge reacția se disting: **policondensări de echilibru** - în topitură sau în soluție și **de neechilibru** - la interfață.

Policondensările în topitură și în soluție, fiind reacții de echilibru, necesită o puritate avansată a monomerilor utilizați în cantități stoechiometrice pentru a obține polimeri cu mase moleculare mari. Controlul maselor moleculare se realizează prin adaus de compus monofuncțional sau, în cazul heteropolicondensărilor, prin excesul slab al unuia dintre monomeri.

Policondensarea în **topitură, bloc** sau **masă** este procedeul cel mai simplu, necesitând doar monomeri și, la nevoie, catalizatori. Probabilitatea de contaminare este inexistentă, iar separarea produșilor este simplă. Polimeri cu mase moleculare mari se obțin numai în ultimele stadii ale reacției, deci vâscozitatea crește doar spre sfârșitul reacției și este posibilă agitarea. Cele mai multe policondensări sunt slab exoterme, ceea ce înseamnă că temperatura se poate controla ușor. Spre sfârșit reacția se conduce în vid, pentru a ușura eliminarea produșilor micromoleculari secundari. Reacțiile secundare, ca oxidarea și degradarea, se reduc lucrând în atmosferă inertă. Posibilitatea de ciclizare este eliminată, deoarece sistemul nu este diluat. Procedeul se poate aplica numai când monomerii și polimerii sunt stabili la temperatura de topire.

Policondensarea în **soluție** se efectuează la temperatura de fierbere a solventului, acesta având următoarele roluri: dizolvă substanțele din sistem, cu excepția produsului micromolecular secundar, permite utilizarea unor temperaturi mai ridicate sau moderează reacția, acționând ca agent de transfer de căldură. Procedul are următoarele dezavantaje: diluarea favorizează reacțiile concurente de ciclizare; solventul trebuie îndepărtat și recuperat.

Policondensarea interfacială se realizează la interfața a două lichide, fiecare conținând un monomer. Procedul are următoarele caracteristici:

- constantele de viteză sunt cu mult mai mari decât în cazul policondensărilor de echilibru;
- viteza de reacție este determinată de viteza de difuzie a celor doi monomeri la interfață;
- creșterea se realizează numai prin reacția dintre polimer și monomer, ca în cazul polimerizării.

Polimerul, insolubil în ambele faze, se îndepărtează continuu de la interfață, pentru a nu împiedica difuzia și deci pentru a nu reduce viteza de policondensare.

Principalele avantaje ale policondensării interfaciale sunt:

- se poate realiza la temperatura camerei;
- nu necesită puritate înaltă a monomerilor;
- nu impune respectarea strictă a stoechiometriei monomerilor;
- la interfață se formează polimer cu masă moleculară mare independent de conversie;
- permite sinteza unor polimeri instabili la temperaturile cerute de celelalte două procedee.

Pentru creșterea conversiei se mărește suprafața interfazică prin agitare.

Tehnica interfacială s-a aplicat pentru obținerea poliamidelor, poliesterilor, poliuretanilor, poliureelor, policarbonaților, polifosfonamidelor, polisulfonamidelor etc. Aplicarea sa este limitată de costul foarte mare al monomerilor (cloruri acide) și de cantitățile mari de solvenți ce trebuie recuperate.

2. 7. APLICĂȚII

1. Inițierea unei reacții de polimerizare radicalică în soluție este amorșată prin formarea, într-un cm^3 de amestec de reacție, a $1,5 \cdot 10^{15}$ radicali/s. Cunoscând valorile pentru factorul de eficiență a inițierii, $f = 0,5$, și constanta vitezei de descompunere a inițiatorului, $k_d = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la temperatura de polimerizare, să se calculeze cantitatea de inițiator necesară acestei polimerizări.

2. Ce concentrație trebuie să aibă un inițiator pentru a asigura realizarea unei viteze de polimerizare radicalică de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, dacă se cunosc: $k_i = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_p/k_t^{1/2} = 10^{-1} \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ și concentrația monomerului 1 mol.l^{-1} ?

3. Ce concentrație trebuie să aibă monomerul pentru a asigura obținerea unei lungimi a lanțului cinetic de 500, dacă concentrația inițiatorului este $4,54 \text{ mol.l}^{-1}$, $k_i = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, iar $k_p/k_t^{1/2} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$?

4. Să se calculeze lungimea inițială a unui lanț cinetic dacă se cunosc următoarele date: constanta vitezei de inițiere $k_i = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_p/k_t^{1/2} = 0,43 \text{ l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, concentrația monomerului $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ și concentrația inițiatorului $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

5. Prin adăugarea unor cantități suplimentare de inițiator, viteza de polimerizare a stirenului a crescut de 3 ori. a) De câte ori crește viteza de inițiere? b) Cum se modifică lungimea lanțului cinetic?

6. Într-un gram de polimetacrilat de metil se găsesc $2,5 \cdot 10^{-5}$ moli fragmente de inițiator amplasate la o extremitate a macromoleculilor. Să se calculeze viteza de polimerizare, dacă viteza de inițiere este $6,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Se precizează că nu au loc reacții ale macroradicalilor cu inițiatorul sau cu produsele sale de scindare homolitică.

7. Polimerizarea unei soluții de monomer vinilic cu concentrația de $1,2 \text{ mol.l}^{-1}$ decurge cu viteza inițială de $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ la o viteză de inițiere, la momentul inițial, de $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, concentrația solventului fiind de $12,4 \text{ mol.l}^{-1}$, iar a inițiatorului de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Să se calculeze: a) vitezele inițiale de transfer de lanț către monomer, solvent și inițiator, dacă constantele de transfer corespunzătoare sunt: $1,05 \cdot 10^{-4}$, $9,5 \cdot 10^{-6}$ și, respectiv, $3,3 \cdot 10^{-4}$; b) câte acte de transfer de lanț către monomer, inițiator și solvent revin la 10^5 acte de propagare a lanțului; c) gradul de polimerizare și să se arate influența fiecărei reacții de întrerupere și de transfer de lanț asupra acestuia, dacă raportul dintre vitezele reacțiilor de cuplare și disproporționare este $2/3$.

Indicație: se determină valorile fracțiilor de macromolecule care se întrerup prin cuplare, disproporționare și diferite reacții de transfer de lanț.

8. Să se deducă dependența fracției de molecule ce se termină prin disproporționare și transfer de lanț, λ , în funcție de: lungimea lanțului cinetic, ν , fracția de radicali ce se întrerup prin disproporționare, α , constanta de transfer la monomer, constanta de transfer la solvent, constanta de transfer la inițiator, concentrațiile monomerului, solventului și inițiatorului.

9. Să se calculeze fracția de molecule ce se obțin prin cuplarea radicalilor liberi dacă $k_p = 6,6 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_t = 3,6 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $\nu_i = 7,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 30% din numărul total de radicali se întrerup prin disproporționare, constanta de transfer la monomer este $9 \cdot 10^{-5}$, constanta de transfer la solvent este $1,2 \cdot 10^{-5}$, concentrația monomerului este 2 mol.l^{-1} , concentrația solventului este $6,4 \text{ mol.l}^{-1}$ și inițiatorul nu intră în reacții de transfer de lanț.

10. Să se calculeze valoarea constantei de transfer de lanț către agentul de reglare a masei moleculare în polimerizarea metacrilatului de metil cu concentrația de $5,7 \text{ mol.l}^{-1}$, dacă la concentrațiile de $8 \cdot 10^{-4}$, respectiv $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ale acestui agent de transfer, menținând celelalte concentrații identice, se obțin polimeri cu masele moleculare $2,57 \cdot 10^5$, respectiv $1,26 \cdot 10^5$.

11. Prin polimerizarea unei soluții 1M de monomer vinilic în prezența a $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ agent de transfer de lanț cu constanta de transfer 1,25 se obține un polimer cu gradul mediu numeric de polimerizare 750. Ce cantitate de agent de transfer de lanț cu constanta 0,98 trebuie adăugată în amestecul inițial pentru ca gradul de polimerizare să scadă la 500?

12. Să se calculeze gradul de polimerizare al unui polimer vinilic dacă valoarea constantei de transfer la monomer este $2,6 \cdot 10^{-4}$, iar în cazul neglijării transferului de lanț cu monomerul gradul de polimerizare este 1500.

13. Să se calculeze constanta de transfer la solvent, dacă prin polimerizarea unui monomer vinilic în soluție se obține un polimer cu gradul de polimerizare 90, constanta de transfer la monomer are valoarea $2,8 \cdot 10^{-4}$, iar raportul molar solvent/monomer este 15; în absența reacțiilor de transfer de lanț gradul de polimerizare este 1800.

14. Vitezele inițiale de polimerizare ale soluțiilor 10% stiren în benzen și, respectiv, în tetraclorură de carbon, în prezența a 0,2 moli % inițiator, sunt identice și egale cu $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Constantele vitezelor de propagare și întrerupere a lanțului sunt $1,62 \cdot 10^2 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ și, respectiv, $7,3 \cdot 10^7 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Să se determine gradul mediu numeric de polimerizare pentru fiecare solvent, dacă constantele de transfer la monomer, inițiator și solvenți sunt respectiv: $8 \cdot 10^{-5}$, $4,9 \cdot 10^{-2}$, $5,5 \cdot 10^{-2}$ și $2,3 \cdot 10^{-6}$, iar terminarea prin disproporționare nu are loc. Masele inițiale ale amestecurilor de reacție sunt, în ambele cazuri, egale cu 900 g.

15. Știind că energia de activare a reacției de polimerizare a metacrilatului de metil este 85 kJ.mol^{-1} , energia de activare a reacției de propagare este de $19,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ și energia de activare a reacției de terminare este 5 kJ.mol^{-1} să se determine energia de activare a reacției de inițiere. Care este abaterea procentuală, dacă valoarea experimentală este $119,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$?

16. Care este variația vitezei reacției de polimerizare a stirenului dacă temperatura reacției crește de 80 la 90°C , celelalte condiții rămânând constante? $E_p = 30,5$, $E_i = 64,0$ și $E_t = 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

17. Să se calculeze constantele reacției de copolimerizare a unui amestec binar, dacă o compoziție molară a copolimerului de 11/6 corespunde unei compoziții a substratului de 1/1, iar compoziția copolimerului de 34/11 corespunde la un substrat de 2/1.
18. Prin copolimerizarea a 33,3 moli % acrilat de metil cu etil-vinil-eter se obține un copolimer cu un conținut inițial de unități structurale ale primului monomer de 72,6%. Ce valoare vor avea constantele de polimerizare, dacă în condițiile reacției și în absența acrilatului de metil etil-vinil-eterul nu homopolimerizează.
19. Prin copolimerizarea cationică a unui amestec în părți egale în greutate de stiren și p-clor stiren s-a obținut un copolimer ce conține 66,7% în greutate unități monomere de stiren. Care vor fi valorile constantelor de copolimerizare în cazul copolimerizării ideale?
20. Să se particularizeze ecuația de compoziție a copolimerilor binari pentru cazurile: a) copolimerizare azeotropă; b) copolimerizare ideală (ambele situații); c) în cazul copolimerizării azeoptrope s-a plecat de la o compoziție a substratului de 33,3 moli % monomer M_1 , respectiv 75 moli %. Care este valoarea constantelor de copolimerizare?
21. O probă de 21,3 g poli(hexametilenadipamidă) conține $2,5 \cdot 10^{-3}$ moli grupe carboxil. Să se determine masa moleculară medie numerică. Ce s-a presupus implicit în acest calcul?
22. Să se calculeze gradele medii numerice de policondensare ale amestecului echimolecular de acid adipic și hexametilendiamină pentru următoarele conversii: 0,5, 0,8, 0,9, 0,95, 0,97, 0,98, 0,99, 0,995.
23. a) Să se calculeze raportul dintre cantitatea de acid adipic și hexameten diamină care trebuie utilizate pentru a obține o poliamidă cu masa moleculară 15000; b) Care este identitatea grupelor terminale ale acestui polimer? c) Să se efectueze calculul pentru masa moleculară 19000.
24. Să se calculeze gradul de avansare a reacției la care se produce gelifierea pentru următoarele amestecuri de monomeri: a) anhidridă ftalică/glicerină în condiții stoechiometrice; b) anhidridă ftalică/glicerină/etilen glicol în raport molar 1,5/0,99/0,002; c) anhidridă ftalică/glicerină în raport molar 1,5/0,98.

BIBLIOGRAFIE

1. Allport, D.C. și W.H. Janes, edit., "Bloc Copolymers", Wiley, New York, 1973.
2. Billmeyer, F.W., "Textbook of Polymer Chemistry", ed. 3-a, Wiley, New York, 1984.

3. Boor, J., Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press, New York, 1979.
4. Brandrup, J. și E.H. Immergut, "Polymer Handbook", ed. a 3-a, Wiley, New York, 1989.
5. Cassidy, P.E., "Thermally Stable Polymers: Synthesis and Properties", Dekker, New York, 1980.
6. Elias, H.G., "Macromolecules", ed. 2-a, vol. I și II, Plenum Press, New York, 1984.
7. Grassie, N. și G. Scott, "Polymer Degradation and Stabilization", Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
8. M. Leca, "Chimia fizică a macromoleculilor", Tipografia Universității București, București, 1993.
9. Mândru, I. și M. Leca, "Chimia macromoleculilor și a coloizilor", ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
10. McCafery, E., "Laboratory Preparation of Macromolecular Chemistry", McGraw Hill Book Company, New York, 1970.
11. Morgan, P.W., "Condensation Polymerization: by Interfacial and Solution Methods", Intersc. Publ. John Wiley, New York, 1965.
13. Morton, M., "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic Press, New York, 1983.
14. Munk, P., "Introduction to Macromolecular Science", Wiley, New York, 1989.
15. Odian, G., "Principle of Polymerization", Wiley, New York, 1981.
16. Penczek, S., P. Kubisa și K. Matyjaszewski, "Cationic Ring-Opening Polymerization of Heterocyclic Monomers: Mechanisms", Springer, Berlin, 1980.
17. Rodriguez, F., "Principles of Polymer Systems", ed. 2-a, McGraw-Hill, New York, 1982.
18. Sawada, H., "Therodynamics of Polymerization", Dekker, New York, 1976.
19. Simionescu C., C. Vasiliu Oprea, V. Bulacovski, B. Simionescu și C. Negulescu, "Chimie macromoleculară", ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
20. Szwark, M., "Living Polymers and Mechanism of Anionic Polymerization", Springer, Berlin, 1985.
21. Vasiliu Oprea C. și V. Bulacovski, "Polimeri. Teoria proceselor de sinteză", ed. Tehnică, București, 1986.

3. PARTICULARITĂȚILE STRUCTURALE ALE POLIMERILOR

Substanțele organice și anorganice au molecule cu structuri bine determinate, caracterizate prin mase moleculare unice, puncte de topire și de fierbere nete, utilizate pentru a le caracteriza. În schimb polimerii, așa cum s-a văzut în capitolele anterioare, prezintă rar regularitate a structurii și deci a proprietăților fizice. Variațiile posibile ale lungimilor lanțurilor, compoziției și stoechiometriei, inerente polimerilor, dau naștere la variații considerabile în structură și proprietăți chiar în cazul polimerilor constituiți din același monomer dar preparați prin metode diferite. Trăsăturile structurale principale ale moleculelor polimerice sunt discutate în acest capitol, cu excepția maselor moleculare și a distribuției acestora, prezentate în subcapitolul 1.4.

Proprietățile fizice ale polimerilor sunt afectate de energia interacțiunilor intermoleculare, de raportul dintre aceasta și energia mișcărilor termice și de densitatea de împachetare a moleculelor. Toți factorii enumerați sunt determinați de natura chimică a unităților monomere și sunt influențați de lungimea și de distribuția lungimilor macromoleculelor. Modul în care lanțurile polimerice interacționează în stare solidă pentru a forma regiuni ordonate (cristaline) sau dezordonate (amorfe) determină proprietățile fizice ale polimerilor solizi.

Alegerea monomerului sau a monomerilor determină compoziția chimică a polimerului, dar pot exista diferențe considerabile în modul de legare a unităților structurale pentru a forma lanțurile polimerice. Aceste diferențe sunt responsabile de intervalul de proprietăți fizice prezentat de o serie de polimeri obținuți prin diferite tehnici din același monomer. Din aceste motive trebuie cunoscute tipurile de variații structurale care pot să apară în lanțurile polimerice.

3.1. MICROSTRUCTURA LANȚURILOR MACROMOLECULARE

Neregularitățile structurale ale lanțurilor macromoleculare sunt determinate de mecanismul reacțiilor de creștere. Astfel, din cauza reacțiilor de creștere specifice, care impun restricție considerabilă modului de întreprindere a unităților structurale, polimerii de condensare au regularitate intramoleculară (de-a lungul lanțului), ramificare controlată și compoziție determinată a copolimerilor. Polimerii de adiție pot prezenta, în schimb, neregularități structurale apreciabile,

determinate de natura reacțiilor de propagare, care face posibilă adăugarea unităților structurale la lanțul în creștere în mai multe moduri. Problema neregularităților structurale există deci doar în cazul polimerilor de adiție și se va discuta în continuare.

Polimerii de adiție pot prezenta patru tipuri de neregularități structurale:

- a) **izomerie structurală a homopolimerilor**, determinată de ramificare și reticulare, și **izomerie structurală a copolimerilor**, datorată distribuției diferite a unităților monomere;
- b) **izomerie secvențială**, datorată variației orientării unităților monomere pseudoasimetrice;
- c) **stereoizomerie**, produsă de configurațiile diferite ale atomilor de carbon pseudoasimerici;
- d) **izomerie geometrică**, produsă de configurațiile diferite ale legăturilor duble.

Caracterizarea completă a microstructurii unui polimer necesită precizarea tipului sau tipurilor de neregularități structurale, determinarea distribuției unităților monomere izomere de-a lungul lanțului și stabilirea ponderii fiecărui tip de unitate structurală.

3. 1. 1. Izomeria structurală

Izomeria structurală trebuie discutată separat pentru homopolimeri și pentru copolimeri.

Izomeria structurală a homopolimerilor. Ramificarea este mult mai probabilă în polimerizările radicalice decât în cele ionice, radicalii devenind activi la temperaturi ridicate comparativ cu catalizatorii.

În polimerizările radicalice apariția ramificațiilor se datorează transferului de lanț și este produsă de următoarele tipuri de reacții:

(i) **transfer de lanț la polimer** - radicalii care se propagă se pot termina prin extragerea unui atom de hidrogen sau a altui atom de la o moleculă de polimer, producând un centru activ radicalic pe molecula respectivă. Propagarea la asemenea centru produce un lanț ramificat. Reacțiile de transfer de acest tip pot fi intermoleculare, producând în general ramificații lungi, sau intramoleculare, conducând la ramificații scurte;

(ii) **inițiere prin transfer** - un centru activ poate fi creat pe o moleculă de polimer prin extragerea unui atom de către un radical inițiator. Fenomenul devine important numai la concentrații mari de inițiator sau de polimer, sau când radicalii inițiatori sunt puternic reactivi;

(iii) **transfer la monomer** - un lanț polimeric în creștere sau un radical inițiator poate extrage un atom labil de la o moleculă de monomer, producând un centru de propagare care păstrează nesaturarea vinilică. Încorporarea unei asemenea grupe vinilice într-un alt lanț care se propagă conduce la ramificare. Transferul la monomer este redus și apare numai la conversii foarte mici.

Măsura în care se produce ramificarea în procesul de polimerizare este determinată de competiția dintre viteza de transfer de lanț la polimer și viteza de propagare și este guvernată de

factorii ce afectează cele două viteze: temperatură, prezența agenților de transfer de lanț, concentrațiile polimerului și monomerului, precum și de natura chimică a monomerului, polimerului și inițiatorului.

Mărirea temperaturii de polimerizare produce creșterea ambelor viteze, dar favorizează ramificarea, energia de activare pentru extragerea unui atom de hidrogen ($10-15 \text{ kcal.mol}^{-1}$) fiind apreciabil mai mare decât cea a propagării ($4-10 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

La conversii ridicate, când concentrația polimerului este mare și viteza de propagare este micșorată de consumarea monomerului, este favorizat transferul la polimer și numărul de ramificații crește cu conversia. Prezența agentului de transfer de lanț, solvent sau adaos special, produce o competiție suplimentară, agenții de transfer concurând cu polimerul și cu monomerul în privința reacției cu radicalii care se propagă. Ca rezultat numărul de molecule de polimer crește și cel de ramificații pe moleculă scade considerabil. Din cele de mai sus rezultă că un agent de transfer eficient poate elimina complet efectul de ramificare, dar pe seama unei reduceri considerabile a masei moleculare.

Extinderea transferului de lanț în polimerizare depinde de natura și de concentrația radicalilor liberi prezenți în sistem. Ramificarea lanțului este favorizată, în general, de radicali care se propagă puternic reactivi și de prezența atomilor de hidrogen labili în polimer. Radicalii inițiatori foarte activi, în concentrații mari, produc ramificare considerabilă în polimerii cu grupe sau atomi labili, datorită inițierii prin transfer. Deoarece concentrația centrilor de propagare și probabilitatea de întrerupere cresc, se formează ramificații multe și scurte.

Structura macromoleculilor ramificate variază de la forme simple, **de tip pieptene**, constituite dintr-o catenă principală și lanțuri laterale lungi sau scurte formate prin transfer inter- sau intramolecular, la structuri **de tip dendritic**, în care și lanțurile laterale sunt ramificate și, dacă terminarea are loc prin cuplarea macromoleculilor ramificate, se obțin în ultimă instanță polimeri reticulați. Pe măsură ce complexitatea crește, caracterizarea polimerului devine mai complicată.

Polimerii cu ramificații multe și scurte, având concentrații mari de grupe terminale, pot fi caracterizați prin metode chimice și spectroscopice. Ramificațiile foarte lungi, chiar în număr redus, afectează mult proprietăți fizice ca: grad de cristalinitate, temperatură de topire, rezistență mecanică, scăzându-le valoarea, precum și proprietăți în soluție, cum sunt vâscozitatea intrinsecă și cel de al doilea coeficient virial. Totodată are loc creșterea raportului M_g/M_n , adică lărgirea distribuției maselor moleculare, mărime transformată în metodă de caracterizare a ramificării în polimeri.

Limitarea discuției la reacțiile de ramificare în polimerizările radicalice nu înseamnă că aceasta este absentă în polimerizările ionice. Pe lângă faptul că este mai puțin frecventă, polimerizările având loc la temperaturi mai mici, se știe puțin despre reacțiile care o produc.

Izomeria structurală a copolimerilor. Prezența a două sau mai multe tipuri de unități monomere în lanțul polimeric creează posibilități suplimentare de izomerie structurală, produse de distribuția diferită a acestora, izomerie ce poate influența puternic proprietățile copolimerului. Cei mai studiați sunt copolimerii obținuți prin mecanism radicalic, factorii care guvernează reactivitatea radicalilor polimerici și influența acestora asupra compoziției polimerului fiind bine stabiliți. O asemenea copolimerizare conduce, în general, la copolimeri întâmplători. Așa cum s-a arătat pentru tipurile de copolimerizări, studii complete există numai asupra copolimerilor binari.

Caracterizarea unui copolimer liniar implică trei etape: (a) determinarea compoziției globale prin analiză chimică: analiză elementară, identificarea grupelor funcționale ale celor două specii de monomeri și a produșilor de degradare termică; (b) determinarea distribuției compoziției în copolimer; (c) determinarea lungimilor și a distribuției lungimilor segmentelor. Copolimerul format la începutul procesului diferă în privința compoziției de cel format spre sfârșit, astfel încât în copolimerul final există molecule cu compoziții diferite, fiecare având o anumită pondere. În cazul în care copolimerizarea urmează o cinetică simplă, distribuția compoziției se poate afla din raportul reactivităților comonomerilor.

Distribuția compoziției se determină experimental din diferența proprietăților constituenților, cum sunt densitatea și solubilitatea și, mai puțin, din proprietăți chimice, RMN, difuzia luminii.

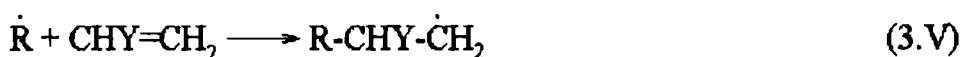
Distribuția lungimilor secvențelor se determină din dependența proprietăților unei unități monomere de natura unităților vecine din lanț: unitatea monomeră M_1 are proprietăți diferite când este în centrul unei secvențe ($-M_1-M_1-M_1-$), când se află la joncțiunea unei secvențe ($-(M_2-M_1-M_1)-$), sau când este cuprinsă între două unități străine ($-M_2-M_1-M_2-$). Această distribuție se compară cu cea calculată pe baza unei distribuții întâmplătoare. Proporția celor trei tipuri de legături se poate determina prin spectroscopie IR, RMP, $RM^{13}C$ sau prin metode chimice, depinzând de structura comonomerilor și deci a copolimerului.

3. 1. 2. Izomeria secvențială

Policondensarea și polimerizarea ciclurilor conduce la alternarea regulată a grupelor funcționale de-a lungul lanțului, pe când polimerizarea monomerilor vinilici și vinilidenici nu are ca rezultat obținerea de polimeri cu regularitate intramoleculară în toate situațiile. Numind grupa $=CXY$ cap și $=CH_2$ coadă, există trei posibilități de legare a unităților structurale:



Proporția acestor secvențe izomere în orice lanț polimeric depinde de vitezele relative ale reacțiilor de mai jos:



unde R' este un lanț care se propagă, indiferent de natura capătului activ. Vitezele relative ale celor două reacții este de așteptat să fie influențate de forțele electrostatice dintre lanțul în creștere și molecula de monomer polarizată care se apropie (mai importante pentru polimerizările ionice), de împiedicarea sterică la atacul unui centru activ la atomul de carbon cel mai substituit și de producerea preferențială a centrului activ cel mai stabil. Deși importanța relativă a acestor trei factori este dificilă de stabilit, este evident că prima reacție este favorizată atât de factorii de stabilitate și sterici, cât și de cei de stabilizare prin conjugare, care acționează în special în polimerizările radicalice. Este de așteptat ca polimerii vinilici și vinilidenici să conțină predominant structuri cap-coadă. Adiția cap-cap apare numai în cazul substituenților cu volum mic, care nu oferă împiedicare sterică suficientă la atacul centrului activ, sau al celor care nu au efect mare de stabilizare prin rezonanță, cum sunt atomii de fluor. Creșterea temperaturii de polimerizare mărește, de asemenea, proporția de legături cap-cap, prin micșorarea selectivității adiției. Întreruperea prin recombinația macroradicalilor conduce la o legătură cap-cap pe moleculă.

Determinarea izomeriei secvențiale necesită evaluarea concentrațiilor relative ale celor trei tipuri de legături și a distribuției acestora de-a lungul lanțului prin metode chimice sau prin RMN, în funcție de structura monomerilor.

3. 1. 3. Izomeria sterică

Stereoizomeria polimerilor, la fel ca a compușilor organici, poate fi de două tipuri: geometrică și optică.

În polimerii vinilici, existența atomilor de carbon pseudoasimetrici poate da naștere unei izomerii sterice prin cele două configurații diferite, **l** și **d**, pe care le pot lua, așa cum s-a arătat la polimerizarea coordinativă.

Structurile izo- și sindiotactice pot fi reprezentate considerând lanțul principal, în formă de zig-zag, în planul hârtiei și substituenții H și X deasupra și dedesubtul planului, ca în figura 3.1 A.

În proiecție Fischer, în care configurația fiecărui atom de carbon este figurată prin transformarea conformațiilor intercalate - în urma rotației cu un unghi de 60° - în conformații eclipsate și proiectarea legăturilor substituenților în plan, se obține imaginea din figura 3.1 B. În acest

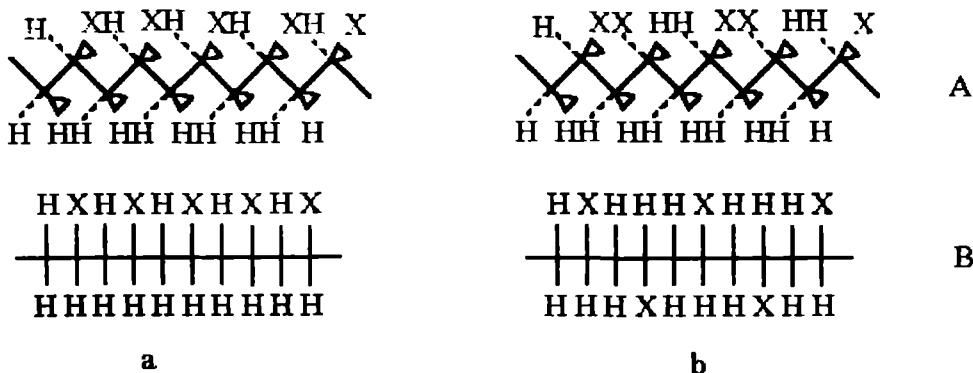


Fig.3.1. Stereoizomeria polimerilor vinilici (a) izotactici și (b) sindiotactici; A - reprezentare spațială și B - în proiecție Fischer. Liniile triunghiulare indică substituții de deasupra lanțului, iar cele punctate substituții de dedesubt

fel, linia orizontală corespunde legăturilor care vin din spatele hârtiei, iar liniile verticale legăturilor care vin în fața planului.

Polimerii vinilidenici cu substituții identici nu prezintă izomerie sterică, iar cei cu substituții diferiți arată aceeași stereoizomerie ca cei vinilici.

Polimerii vinilici 1,2-disubstituiți au două tipuri de centre pseudoasimetrice și există câteva posibilități de combinare a tacticității acestora: dacă fiecare centru este izotactic, polimerul are structură **di-izotactică**; dacă fiecare este sindiotactic, structura este **di-sindiotactică**; centrul pseudoasimetric al unităților structurale pot avea configurații identice și dau izomeri **eritro**, sau diferite și rezultă izomeri **treo**. Rezultă că sunt posibile patru combinații și deci patru izomeri: (a) **eritro-di-izotactic**, (b) **treo-di-izotactic**, (c) **eritro-di-sindiotactic** și (d) **treo-di-sindiotactic**, reprezentați în proiecție Fischer în figura 3.2. Stereoizomerii c și d sunt identici, cu excepția grupelor terminale, deci reprezintă același polimer di-sindiotactic.

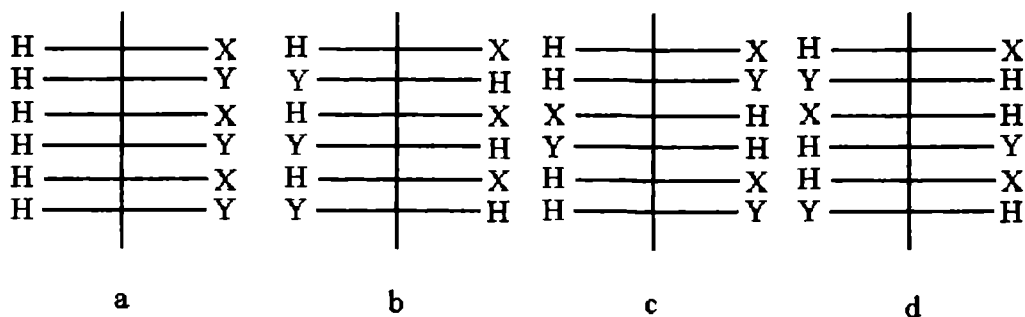


Fig. 3 2. Stereoizomeria polimerilor vinilici 1,2-disubstituiți: a - eritro-di-izotactic; b - treo-di-izotactic; c și d - di-sindiotactic.

Interacțiunile sterice și dipolare dintre substituții fac ca lanțurile să adopte formă helicoidală, formă ce nu afectează tacticitatea polimerului, obținându-se doar prin rotație în jurul legăturilor simple, ceea ce nu modifică configurația atomilor de carbon.

Caracterizarea tacticității polimerilor necesită determinarea tipului de tacticitate și a lungimii medii a secvențelor tactice.

Gradul de regularitate izo- sau sindiotactică a unui polimer se definește în funcție de configurația centrilor asimetrici din unitățile structurale vecine. Pentru o secvență de două unități structurale s-a definit tacticitatea **diadă**, de trei - **triadă** etc. Numărul de n-ade, adică numărul de tipuri de secvențe ce conțin n unități structurale, este teoretic 2^{n-1} , dar practic este mai redus, unele fiind echivalente. Dacă se reprezintă segmentele lanțului prin linii orizontale și configurațiile atomilor de carbon asimetrici prin linii verticale, diadele se reprezintă ca în figura 3.3a și triadele ca în 3.3b.

Prin analogie cu substanțele organice cu doi atomi de carbon asimetrici vecini, grupa CH_2 din centrul diadelor dd și ll se numește mezo, iar cea din centrul diadelor dl și ld - racemică. În consecință, considerând unitățile vecine două câte două, triadele se pot scrie: mm - izotactică, rr - sindiotactică, mr și rm - heterotactice, iar tetradele: mmm - izotactică, rrr - sindiotactică, mmr, mrm, mrr și rmr - heterotactice, dacă se notează forma mezo cu m, iar cea racemică cu r.

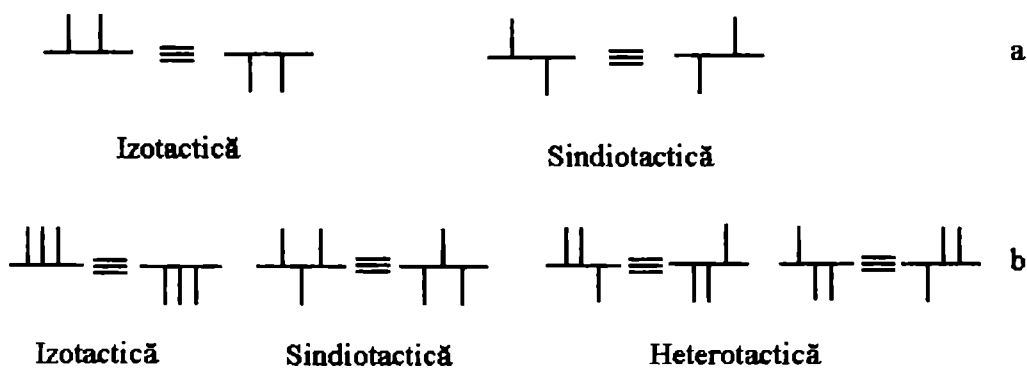


Fig. 3.3. Reprezentarea schematică a diadelor (a) și triadelor (b).

Determinarea celor trei parametri care caracterizează tacticitatea se poate face prin spectroscopie în IR și RMN. Tacticitatea afectează proprietăți ca: gradul de cristalinitate, temperatura de topire, solubilitatea, cel de al doilea coeficient virial. Din primele două proprietăți se poate determina gradul de tacticitate. Metoda cea mai utilizată de determinare a tacticității este RMP, putându-se aplica și la polimeri cu tacticitate scăzută.

3. 1. 4. Izomeria geometrică

Dienele monosubstituïte dau trei tipuri de unități structurale izomere, rezultate prin adiție 1,2, 3,4 sau 1,4. Pentru butadienă primele două tipuri de unități structurale sunt identice.

Polimerii cu unități structurale aparținând primelor două tipuri prezintă izomeriile polimerilor vinilici: secvențială și sterică. Polimerii cu unități structurale de ultimul tip pot exista sub formă de izomeri secvențiali sau geometrici. În ceea ce privește izomeria secvențială, s-a găsit că predomină

adiția cap-coadă, deși pentru cloropren, de exemplu, aproximativ 30% din unități nu sunt legate astfel. Izomeria geometrică, prin cele două configurații cis și trans, poate conduce la două structuri ordonate diferite: 1,4-trans și 1,4-cis.

Conținutul de unități structurale izomere se determină prin spectroscopie IR, RMP și RM¹³C.

Izomerii trans sunt mai simetrici, ceea ce permite o împachetare mai densă a catenelor macromoleculare, care conduce la o cristalinitate avansată.

3. 2. FLEXIBILITATEA LANȚURILOR MACROMOLECULARE

Pozițiile atomilor în moleculele polimerilor organici se conformează regulilor stabilite pentru compușii organici. Totuși, părți din molecule se pot roti - mai mult sau mai puțin liber - în jurul unor legături simple, conducând la un număr mare de conformații care dau flexibilitate macromoleculii.

Distribuția moleculelor în conformațiile posibile este dată de legile termodinamicii și mecanicii statistice. Factorul Boltzmann, $\exp(-E/kT)$, face să fie preferate conformațiile cu energie mai scăzută, unde E este energia moleculei în conformația dată, calculată față de o energie de referință zero arbitrară, k - constanta lui Boltzmann și T - temperatura absolută.

Energiile moleculelor sunt determinate de interacțiunile intra- și intermoleculare ale atomilor sau ale grupelor de atomi nelegate unele de altele și conformația este determinată de suma algebrică a acestor contribuții. Astfel, între atomii vecini nelegați predomină forțele de repulsie, iar între molecule cele de atracție.

Cel mai simplu caz este conformația unei molecule izolate în gaz diluat, dar o asemenea situație nu se întâlnește în cazul polimerilor, deoarece nu sunt volatili. O macromoleculă izolată se poate obține numai când se atomizează o soluție diluată și se evaporă complet solventul din picătură. O astfel de moleculă tinde să formeze un număr maxim de contacte intramoleculare pentru a se putea autosuține și a nu se aplatiza pe suprafața pe care este depusă, obținându-se o particulă mai mult sau mai puțin sferică, sau un ghem.

În practică sunt importante două situații: (a) macromolecula înconjurată de molecule de solvent, ca în soluțiile de polimeri, și (b) macromolecula înconjurată de alte macromolecule, ca în polimerul în stare solidă sau lichidă. În ambele cazuri contactele intermoleculare micșorează apreciabil energia moleculei și forma de ghem nu mai are, în mod necesar, energia cea mai scăzută.

În ceea ce privește energia conformațiilor posibile, se diferențiază două cazuri: (1) energiile diferitelor conformații sunt foarte apropiate astfel încât pot exista simultan mai multe conformații, caz în care macromoleculele formează așa numitele ghemuri moleculare; (2) o conformație a macromoleculii are o energie atât de scăzută, încât exclude practic orice altă conformație, caz în care

se obțin macromolecule cu structură secundară regulată. Cele două cazuri vor fi discutate în continuare.

3. 2. 1. Ghemuri macromoleculare întâmplătoare (statistice)

Când o macromoleculă se află în soluție sau în polimerul amorf, există - de obicei - sub forma unui ghem necompact. Trebuie înțeles cum apare ghemul macromolecular și care sunt factorii ce determină dimensiunea sa. Pentru aceasta se consideră polimerii carbocatenari saturați și se discută rotația internă și bariera de rotație. În mod analog pot fi tratați și alți polimeri.

Rotația internă; bariera de rotație. Flexibilitatea catenelor macromoleculare și influența structurii și temperaturii asupra acesteia se pot înțelege simplu dacă se pleacă de la conformația unităților monomere.

Rotația în jurul legăturii σ carbon-carbon este frânată, după cum se știe, chiar și în molecula de etan, datorită forțelor de interacțiune dintre atomii vecini nelegați între ei: distanța fiind mică, de ordinul razelor atomice, predomină repulsia, ceea ce dă naștere la două conformații cu energii extreme: **intercalată** - cu distanță maximă între substituenți și energie potențială minimă și **eclipsată** - cu distanță minimă și energie maximă. Reprezentând valoarea energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație, se obține curba din figura 3.4. În figură sunt trecute, totodată, conformațiile corespunzătoare minimelor și maximelor în proiecție Newman. După cum se vede, în intervalul $0-2\pi$ sunt trei minime și trei maxime. Diferența dintre energia maximului și minimului, U_0 , poartă numele de **energie de activare a rotirii sau bariera rotației interne**.

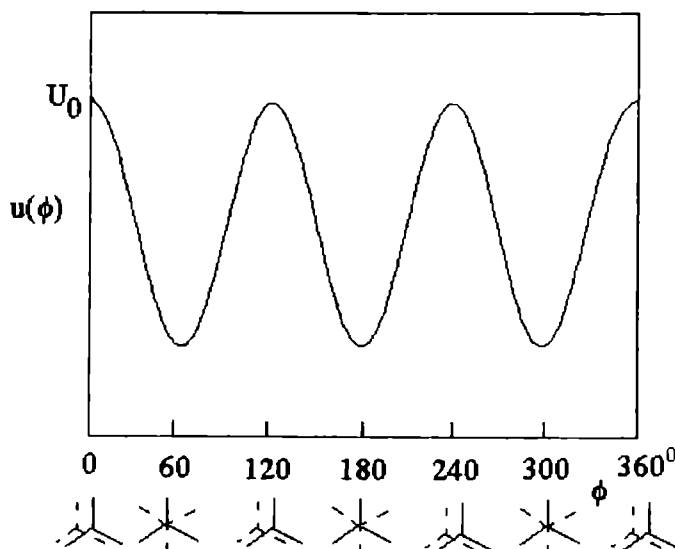


Fig. 3.4. Dependența energiei potențiale de unghiul de rotație internă pentru molecula de etan

La temperaturi foarte scăzute toate moleculele se găsesc în conformații intercalate, iar mișcarea constă în oscilații de torsiune în groapa de potențial. Ridicând temperatura amplitudinea oscilațiilor crește, până când energia furnizată egalează bariera rotației interne și rotația devine liberă.

În etanul 1,2-disubstituit curba energiei potențiale capătă o formă mai complicată. Dacă cei doi substituenți sunt identici, apar două maxime și două minime de înălțimi egale (fig. 3.5): **forma trans** (d), cu distanță maximă între substituenți, are energia potențială cea mai mică, iar cele două **forme gauche** (b și f) - cu energii egale - au valori mai mari cu ΔU decât forma trans; conformația cu ambii substituenți eclipsați (a) are energia potențială mai mare decât cele două conformații în care substituenții eclipsează fiecare câte un atom de hidrogen (c și e).

La temperaturi mici mișcarea termică constă în oscilații de torsiune în groapa de potențial. La temperaturi mai ridicate au loc treceri între izomerii trans și gauche. Rotația devine liberă numai dacă energia termică depășește înălțimea barierei maxime, U_0 .

Cu cât substituenții sunt mai voluminoși și/sau mai polari, iar lungimea legăturii este mai scurtă, bariera rotației interne este mai ridicată.

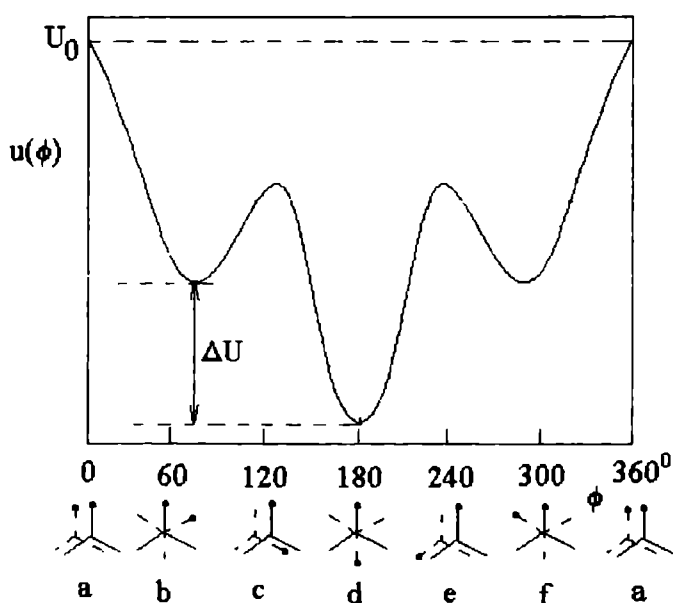


Fig. 3.5. Dependența energiei potențiale de unghiul de rotație internă pentru etan 1,2-disubstituit

Mărirea numărului de substituenți în molecula de etan accentuează asimetria curbei energiei potențiale/unghi de rotație internă.

Considerând rotația în jurul unei legături independentă de a legăturilor vecine, polietilena poate fi asimilată cu o moleculă de etan 1,2-disubstituit și trebuie să prezinte o diagramă de variație a energiei potențiale cu unghiul de rotație internă similară cu cea din figura 3.5. În mod asemănător, polimerii vinilici se pot asimila cu etanii 1,2,2-trisubstituiți, iar cei vinilidenici cu etanii 1,2,2,2-tetrasubstituiți.

În realitate, rotația în jurul unei legături σ este influențată puternic de a legăturilor vecine și energia de rotație nu mai este funcție unică de unghiul de rotație internă. Astfel, nu se obține o singură curbă, ci o adevărată hartă de nivele.

Existența rotației interne frânate determină dependența conformației macromoleculor de temperatură.

La temperaturi scăzute polietilena tinde să aibă toate legăturile în conformație trans și rezultă o moleculă plană, în formă de zig-zag, formă sub care și cristalizează (în forma cristalină moleculele adoptă conformația cu energie potențială minimă). Mișcarea termică constă în oscilații de torsiune în jurul conformației trans, ceea ce dă flexibilitate catenei; aceasta se mărește cu creșterea temperaturii.

Polimerii vinilici adoptă, la temperaturi scăzute, conformații trans-gauche alternate, rezultând o catenă sub formă de helix, conformație sub care cristalizează.

Mișcările termice ale unităților de lanț fac ca lanțurile individuale lungi să se încolăcească, formând **ghemuri statistice**. Pentru aceeași lungime a catenei și structură chimică diferită, gradul de încolăcire a acestora este dat de înălțimea barierei de potențial pentru macromolecula izolată. De aceea se discută, în continuare, conformația statistică a lanțurilor macromoleculare izolate.

3. 2. 2. Conformația statistică a lanțurilor macromoleculare individuale

Mișcările termice din lanțul macromolecular au drept urmare modificarea continuă a formei macromoleculi, motiv pentru care caracterizarea sa trebuie făcută prin dimensiuni geometrice medii.

Dimensiunile medii ale unei macromolecule se pot calcula în două moduri: (a) urmărind în timp dimensiunile unei macromolecule sau (b) măsurând dimensiunile unui număr mare de molecule identice la un anumit moment.

Pentru o macromoleculă sunt reprezentative următoarele mărimi: distanța medie ce separă capetele lanțului macromolecular sau **distanța dintre capete**, \bar{h} , și **raza medie de girație** \bar{R}_G .

Prin definiție, \bar{h} este radical din distanța pătratică medie dintre capete:

$$\bar{h} = \left(\overline{h^2} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Raza medie de girație este definită ca radical din media gravimetrică a pătratelor distanțelor ce separă elementele componente ale macromoleculi de centrul său de masă:

$$\bar{R}_G = \left(\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

unde m_i este masa elementului i din ansamblul care constituie macromolecula, iar r_i - distanța sa față de centrul de masă al macromoleculi.

Cele două mărimi ce caracterizează dimensiunea unei macromolecule sunt legate prin relația:

$$\overline{R_G^2} = \frac{\overline{h^2}}{6} \quad (3.3)$$

Distanța dintre capetele lanțului macromolecular este o mărime importantă, fiind legată direct cu proprietăți ale polimerului ca: vâscozitate intrinsecă, coeficient de difuzie și sedimentare, proprietăți de difuzie a luminii, elasticitate înaltă. Distanța medie dintre capete este însă o mărime semnificativă numai pentru molecule strict liniare și nu poate fi determinată experimental.

Macromolecula fiind formată dintr-un număr mare de unități monomere, pentru calculul distanței medii dintre capete se folosește fizica statistică. Astfel, macromolecula poate fi privită ca un sistem microscopic a cărui stare este caracterizată prin distanța dintre capete - conformațiile constituind microstările sale. Unei distanțe dintre capete date îi corespunde un număr foarte mare de conformații, cu atât mai mare cu cât distanța dintre capete este mai mică și numărul legăturilor din lanțul principal este mai mare. Din cauza mișcării termice, distanța dintre capete este o mărime supusă fluctuației.

Calculul statistic al distanței dintre capetele macromoleculi izolate se face pe baza modelelor statistice, care aproximează comportarea lanțului real. Se începe cu modele simple, care se complică treptat, pentru a corespunde cât mai bine cu comportarea reală. Pentru calculul \overline{h} s-au folosit patru modele, care vor fi discutate în cele ce urmează.

1. Modelul lanțului compus complet liber. Acest model consideră lanțul macromolecular constituit din $(n+1)$ puncte matematice legate prin n vectori de lungimi fixe dar diferite, \vec{l}_i , care pot forma orice unghi. În această situație, vectorul \vec{h} al distanței dintre capete este dat de suma vectorilor legăturilor:

$$\vec{h} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad (3.4)$$

Distanța pătratică medie dintre capete este dată de media produsului scalar al vectorului distanței dintre capete:

$$\overline{h^2} = \overline{\vec{h} \cdot \vec{h}} = \overline{\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \cdot \sum_{j=1}^n \vec{l}_j} \quad (3.5)$$

unde indicele j are aceeași semnificație ca i . Relația (3.5) se mai poate scrie:

$$\overline{h^2} = \sum_i \sum_j \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} \quad (3.6)$$

Dacă se notează cu θ complementul unghiului dintre doi vectori oarecare, produsul $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l_i \cdot l_{i+1} \cos \theta$, unde l_i și l_{i+1} sunt valorile absolute ale lungimilor celor două legături

succesive. Lanțul fiind compus complet liber, unghiul θ poate lua toate valorile posibile cu aceeași probabilitate și media pentru toate conformațiile duce la:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1}} = \overline{l_i \cdot l_{i+1} \cos \theta} = 0 \quad (3.7)$$

deoarece valorile pozitive și negative ale lui θ sunt la fel de probabile. Rezultă că toți termenii care au $i \neq j$ sunt zero și rămân numai termenii $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_i = l_i^2$. Astfel, pentru distanța pătratică medie dintre capete se obține:

$$\overline{h^2} = \sum_{i=1}^n l_i^2 = n \overline{l_i^2} \quad (3.8)$$

unde $\overline{l_i^2}$ este lungimea pătratică medie a distanțelor dintre punctele matematice. Pentru polimerii homocatenari relația devine:

$$\overline{h^2} = n l^2 \quad (3.9)$$

unde l este lungimea legăturii.

2. Modelul lanțului cu unghiuri de valență fixe și rotație internă liberă. În polimeri, la fel ca în substanțele micromoleculare, unghiurile de valență au valori determinate. Pentru polimerii homocatenari lungimile legăturilor și unghiurile de valență sunt identice și distanța pătratică medie dintre capetele lanțului macromolecular se poate calcula cu relația (3.6).

Efectuând produsele, se obțin n termeni de forma $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_i = l^2$, $2(n-1)$ termeni de forma $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1} = l^2 \cos \theta$, $(n-1)$ apărând din valorile lui i de la 1 până la $(n-1)$ cu j de la 2 până la n , iar ceilalți $(n-1)$ din valorile lui j de la 1 la $(n-1)$ cu i de la 2 până la n , $2(n-2)$ termeni de forma $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2} = l^2 \cos^2 \theta$, care apar din i având valori de la 1 până la $(n-2)$ cu j de la 3 până la n și din j de la 1 până la $(n-2)$ cu i de la 3 până la n , $2(n-3)$ termeni de forma $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+3} = l^2 \cos^3 \theta$ etc. Înlocuind în relația (3.6) se obține:

$$\begin{aligned} \overline{h^2} = n l^2 + 2(n-1) l^2 \cos \theta + 2(n-2) l^2 \cos^2 \theta + \dots \\ + 2(n-k) l^2 \cos^k \theta + \dots + 2 l^2 \cos^{n-1} \theta \end{aligned} \quad (3.10)$$

Deoarece $\cos \theta < 1$, termenii în puteri superioare din relația (3.10) sunt neglijabili și seria finită se poate înlocui cu seria infinită corespunzătoare. Dacă se mai ține seama că n este foarte mare, k se poate neglija pentru termenii inferiori și relația anterioară devine:

$$\overline{h^2} = nl^2(1 + 2 \cos \theta + 2 \cos^2 \theta + 2 \cos^3 \theta + \dots) \quad (3.11)$$

Suma din paranteză reprezintă dezvoltarea în serie a funcției $(1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta)$ și distanța pătratică medie dintre capete calculată cu acest model este:

$$\overline{h^2} = nl^2 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \quad (3.12)$$

Relația (3.12) devine identică cu cea calculată folosind modelul lanțului compus complet liber pentru $\theta = 90^\circ$. În afara acestei situații particulare, distanța dintre capete obținută cu cel de al doilea model este mai mare decât cea obținută cu primul. Considerarea unghiurilor de valență fixe are deci ca efect introducerea unei constante supraunitare în ecuația obținută cu modelul lanțului compus complet liber. Relația nu se aplică pentru θ apropiat de zero și pentru lanțuri scurte.

3. Modelul lanțului cu unghiuri de valență fixe și rotație internă frânată. În lanțurile reale rotația în jurul legăturilor σ este frânată și deci limitată la anumite unghiuri de rotație Φ . Considerarea rotației frânate conduce la încă un factor în ecuația distanței pătratice medii dintre capetele lanțului macromolecular:

$$\overline{h^2} = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (3.13)$$

unde η este valoarea medie a cosinusului unghiului de rotație. Dacă rotația este complet liberă $\eta = 0$ și ecuația (3.13) se transformă în (3.12). Considerarea rotației frânate în jurul legăturilor simple conduce la o distanță dintre capete mai mare decât cea obținută cu modelul anterior.

Din cele de mai sus rezultă că forma pe care o adoptă o moleculă de polimer depinde de lungimile legăturilor σ , de unghiurile de valență ale legăturilor și de unghiurile de rotație. Lungimile legăturilor și, într-o măsură mai mică, unghiurile de valență sunt date de structura chimică a polimerului, care determină astfel conformația macromoleculii.

4. Modelul lanțului format din segmente statistice. Ultimele două ecuații se pot scrie sub forma:

$$\overline{h^2} = n\beta^2 \quad (3.14)$$

unde β^2 este o constantă care depinde numai de natura polimerului: de lungimea legăturii, de unghiurile de valență și de gradul de frânare a rotației; n depinde numai de lungimea lanțului. Relația (3.14) este similară cu (3.8), ceea ce arată că lanțurile flexibile cu unghiuri de valență fixe și rotație internă frânată pot fi tratate matematic ca lanțuri compuse complet liber, dacă se înlocuiește lungimea medie \bar{l} a legăturii simple cu lungimea β a elementului statistic cu orientare arbitrară în spațiu.

Deoarece atât $\cos\theta$ cât și η sunt, de obicei, mai mari decât zero $\beta > \bar{l}_i$ și, pentru marea majoritate a polimerilor organici flexibili are valoarea $3\bar{l}_i$.

Câteva valori pentru β , obținute experimental pentru unii polimeri în diferiți solvenți la temperatura la care aceștia devin solvenți θ (ideali), sunt date în tabelul 3.1. Valorile experimentale sunt comparate cu cele obținute utilizând pentru calcul ultimul model.

În polimerii reali unghiurile de valență au valori fixe, deci legăturile σ nu pot avea orientări arbitrare și acestea nu pot îndeplini rolul de unități cinetice independente. Dacă legăturile sunt suficient de îndepărtate, pozițiile acestora nu se mai influențează reciproc și porțiunile de lanț constituite din a unități structurale pot fi considerate independente din punct de vedere cinetic, dacă a este suficient de mare. Vecorii ce leagă capetele acestor porțiuni au orientări și lungimi oarecare; o asemenea porțiune de lanț se numește **segment statistic**. Rezultă că o macromoleculă flexibilă poate fi divizată în $n' = n/a$ vectori \vec{b}_i , care pot forma orice unghi în spațiu. Dacă n' este suficient de mare pentru a se putea aplica tratarea statistică, lanțul poate fi considerat compus complet liber și se aplică relația (3.8), care devine:

$$\overline{h^2} = n' \overline{b_i^2} \quad (3.15)$$

unde $\overline{b_i^2}$ este lungimea pătratică medie a segmentului statistic, numit adesea și segment Kuhn, după numele celui care a elaborat primele trei modele.

Tabelul 3.1. Valorile β și rapoartele β/\bar{l}_i obținute experimental și cele calculate cu ultimul model

Polimer	Solvent	Temperatură, K	β , Å	β/\bar{l}_i	
				Experimental	Model 4
Polistiren	ciclohexan-CCl ₄	288	5,04	3,27	1,41
	ciclohexan	307	4,96	3,22	
	etilciclohexan	343	4,83	3,14	
Poliizobutilenă	benzen	297	4,00	2,60	1,41
	anisol	378,5	3,78	2,45	
Tricaprilat de celuloză	γ -fenilpropanol	321	10,75	5,22	2,66
	dimetilformamidă	413	10,55	5,12	

Kuhn a arătat că relațiile (3.14) și (3.15) se aplică pentru toate macromoleculele flexibile, indiferent de mărimea barierei de potențial, deși calculul prezentat este valabil numai pentru polietilenă.

3. 2. 3. Funcția de distribuție pentru distanța dintre capetele lanțului macromolecular

Cunoașterea valorii medii a distanței dintre capetele lanțului macromolecular este importantă pentru a explica proprietățile specifice substanțelor macromoleculare și, în special, elasticitatea înaltă. Această valoare nu spune însă nimic despre distanța dintre capetele macromoleculii la un moment dat, sau despre modul în care distanțele dintre capetele diferitelor macromolecule identice sunt repartizate în jurul valorii medii. De aceea este necesar să se cunoască și distribuția distanțelor dintre capete în jurul valorii medii.

Pentru calculul distribuției distanțelor dintre capete în jurul valorii medii se folosește modelul lanțului compus liber din segmente statistice. Se consideră, în spațiul tridimensional, un lanț compus complet liber din n segmente statistice de lungimi egale b , cu capetele legate prin vectorul \vec{h} . Se poate fixa originea sistemului în unul dintre capete, astfel încât \vec{h} poate avea totdeauna orientare pozitivă (fig.3.6).

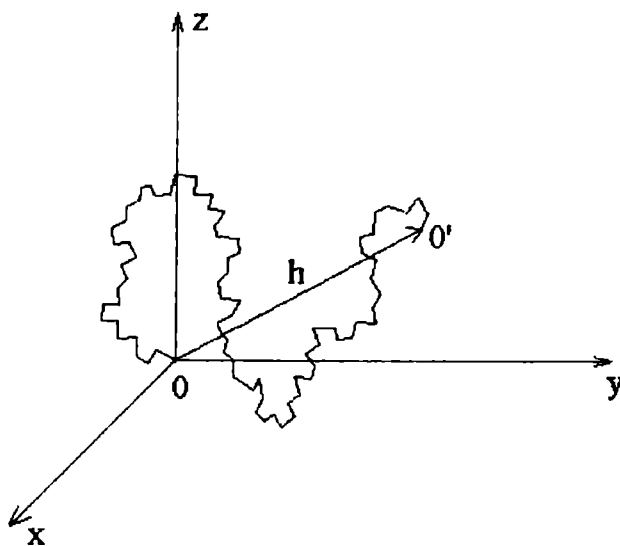


Figura 3.6. Un lanț compus liber în spațiul tridimensional

Pentru simplificare, se reduce problema la o singură dimensiune. Proiecția vectorului \vec{h} pe axa considerată se calculează prin însumarea proiecțiilor tuturor segmentelor, sau prin înmulțirea valorii medii a proiecției segmentului cu numărul acestora. Pentru a folosi ultima metodă trebuie calculată valoarea medie a proiecției unui segment pe axa considerată.

Fie axa arbitrară z , care formează cu segmentul dat un unghi θ . Proiecția vectorului \vec{b} pe axa z , b_z , este dată de relația:

$$b_z = b \cos\theta \quad (3.16)$$

Probabilitatea ca proiecția segmentului să fie cuprinsă între b_z și $(b_z + db_z)$ este identică cu probabilitatea W_θ ca segmentul dat să formeze cu direcția z un unghi cuprins între θ și $(\theta + d\theta)$. Aceasta din urmă este dată de raportul dintre unghiul solid elementar, $2\pi \sin\theta d\theta$ (fig. 3.7.), și unghiul solid total, 4π :

$$W_\theta = \frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta \quad (3.17)$$

θ putând lua valori de la 0 la π (vectorul \vec{h} are numai orientare pozitivă). În consecință, valoarea medie a proiecției segmentului este:

$$\overline{b_z} = \frac{b}{2} \int_0^\pi \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta = 0 \quad (3.18)$$

Rezultatul de mai sus era de așteptat, segmentele putând fi orientate în sens pozitiv și negativ cu probabilitate egală.

Valoarea medie a pătratelor proiecțiilor este însă independentă de orientare și trebuie să fie diferită de zero:

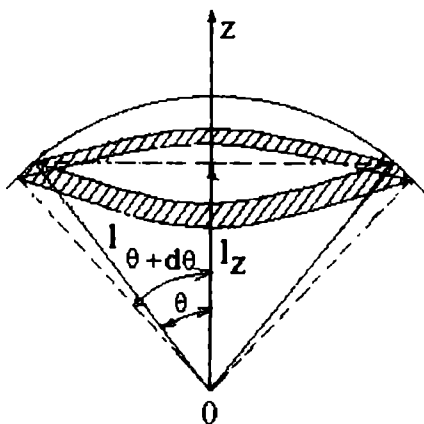


Figura 3.7. Unghiul solid elementar descris de un segment b ce poate avea orice poziție pe stratul sferic

$$\overline{b_z^2} = \frac{b^2}{2} \int_0^\pi \sin \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot d\theta = \frac{b^2}{3} \quad (3.19)$$

sau $(\overline{b_z^2})^{1/2} = \frac{b}{3^{1/2}}$. Considerând proiecțiile segmentelor pe cele trei axe independente, se obține

$$(\overline{b_x^2})^{1/2} = (\overline{b_y^2})^{1/2} = (\overline{b_z^2})^{1/2} = \frac{b}{3^{1/2}}.$$

Din cele de mai sus rezultă că la deplasarea pe macromoleculă cu un segment, deplasarea pe fiecare axă, în direcție pozitivă sau negativă, este dată de un pas cu lungimea $b/3^{1/2}$.

Vectorul \vec{h} având întotdeauna orientare pozitivă față de sistemul de coordonate ales, există un exces de segmente orientate în sens pozitiv. Fie n_+ numărul de segmente orientate în sens pozitiv, n_- - numărul celor orientate în sens negativ și m - excesul de segmente orientate în sens pozitiv; m este un număr întreg, pozitiv. Proiecția Z a vectorului \vec{h} pe direcția z este dată de suma proiecțiilor tuturor segmentelor, ceea ce este identic cu înmulțirea proiecției medii a segmentului cu m :

$$Z = m \cdot \frac{b}{3^{1/2}} \quad (3.20)$$

Numărul conformațiilor distincte în care un exces de m segmente din totalul de n au orientare pozitivă, $W(n, m)$, este dat de relația:

$$W(n, m) = \frac{n!}{n_+! n_-!} \left(\frac{1}{2}\right)^n \quad (3.21)$$

Factorul $1/2$ apare din faptul că segmentul poate fi orientat, cu aceeași probabilitate, în sens pozitiv sau negativ. Deoarece există n segmente, deci n probabilități independente, probabilitatea orientării acestora în sens pozitiv este $(1/2)^n$.

Pentru valori foarte mari ale lui n , n_+ și n_- se poate folosi pentru factoriale aproximația Stirling [$\ln n! = n \ln n - n + (1/2) \ln 2\pi n$] și funcția de distribuție (3.21) se poate scrie:

$$\ln W(n, m) = n \ln n - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_- + \frac{1}{2} (\ln n - \ln n_+ - \ln n_- - \ln 2\pi) - n \ln 2 \quad (3.22)$$

Dar $n_+ + n_- = n$, $n_+ - n_- = m$ și numerele n_+ și n_- se mai pot scrie: $n_+ = \frac{n+m}{2}$ și $n_- = \frac{n-m}{2}$.

Atunci $\ln n_{\pm} = \ln \left[\frac{n}{2} \left(1 \pm \frac{m}{n} \right) \right]$, relație de forma $\ln(1 \pm x)$, se poate dezvolta în serie, condiția de

convergență a seriei fiind îndeplinită, deoarece $m \ll n$ și deci $m/n \ll 1$. Ținând seama de expresia

dezvoltării în serie: $\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{x^2}{2} \pm \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \pm \dots$ și luând numai primii doi termeni ai

dezvoltării, relația (3.22) devine:

$$\ln W(n, m) = -\frac{m^2}{2n} - \frac{1}{2} \ln n - \frac{1}{2} \ln \pi + \frac{1}{2} \ln 2 \quad (3.23)$$

dacă se neglijează termenul $m^2/2n$, care este foarte mic. Ecuația de mai sus se mai poate scrie:

$$W(n, m) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m^2}{2n}\right) \quad (3.24)$$

Din relația (3.20) rezultă $m = 3^{1/2} \frac{Z}{b}$ și relația (3.24) capătă forma:

$$W(n, m) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3Z^2}{2nb^2}\right) \quad (3.25)$$

În calculul de mai sus n_+ și n_- au, așa cum s-a specificat, numai valori întregi. Rezultă că în cazul în care n este par și m este par, iar dacă n este impar și m este impar. În consecință m ia valori din 2 în 2 și modificarea lui m cu Δm duce la modificarea lui Z cu $\Delta Z = \frac{2b\Delta m}{3^{1/2}}$.

Probabilitatea ca excesul de pași pozitivi să fie cuprins între m și $(m + \Delta m)$ este dată de produsul $W(n, m) \cdot \Delta m$:

$$W(n, m) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3Z^2}{2nb^2}\right) \cdot \frac{3^{1/2}}{2b} \cdot \Delta Z \quad (3.26)$$

Aceasta nu este altceva decât probabilitatea ca lanțul compus din n segmente să aibă proiecția pe axa z cuprinsă între Z și $(Z + \Delta Z)$:

$$W(n, Z) \Delta Z = \left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3Z^2}{2nb^2}\right) \cdot \Delta Z \quad (3.27)$$

relație ce satisface condiția de normare.

Notând proiecțiile lui \vec{h} pe axele x și y cu X , respectiv Y , probabilitatea ca lanțul macromolecular să aibă capetele legate prin vectorul \vec{h} este identică cu probabilitatea de a găsi simultan valoarea lui X cuprinsă între X și $(X + dX)$, a lui Y cuprinsă între Y și $(Y + dY)$, a lui Z cuprinsă între Z și $(Z + dZ)$. Deoarece s-a presupus că valorile proiecțiilor lui \vec{h} pe cele trei axe de coordonate sunt independente, această probabilitate este dată de produsul celor trei probabilități și funcția de distribuție pentru cazul tridimensional se scrie:

$$W(n, X, Y, Z) = W(n, \vec{h}) = \left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3h^2}{2nb^2}\right) \quad (3.28)$$

unde $h^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$.

Probabilitatea unei macrostări caracterizate de un vector dat \vec{h} este dată de probabilitatea de situare a celui de al doilea capăt al macromoleculii în elementul de volum $dV = dX dY dZ$ (primul este situat în origine):

$$W(n, \vec{h}) \cdot dV = \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3h^2}{2nb^2} \right) \cdot dV \quad (3.29)$$

Pentru un ansamblu constituit din N macromolecule, probabilitatea $W(n, \vec{h}) \cdot dV$ reprezintă fracția de molecule cu un capăt situat în originea sistemului de coordonate și cu celălalt capăt aflat în elementul de volum dV . Funcția de distribuție are forma din figura 3.8, probabilitatea maximă corespunzând stării $h = 0$, adică stării în care capetele macromoleculii se suprapun. Un asemenea rezultat nu corespunde realității și se datorează faptului că s-a considerat acea macrostare a moleculei care are ambele capete cu poziții determinate în spațiu.

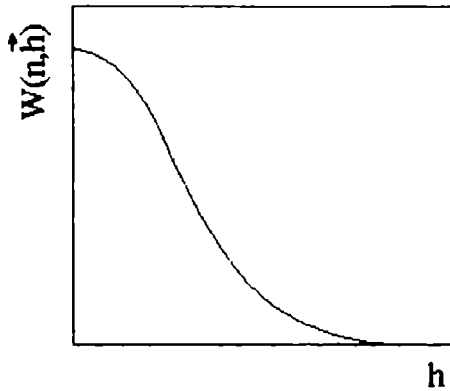


Figura 3.8. Reprezentarea grafică a relației (3.29)

Macrostarea unei macromolecule este caracterizată însă prin stanța dintre capete h , independentă de orientarea în spațiu, adică trebuie considerată numai lungimea vectorului \vec{h} . Acest lucru se poate realiza trecând relația (3.29) în coordonate sferice.

Înlocuind elementul de volum cu expresia sa în coordonatele sferice: $dV = h^2 \sin\theta \, dh \, d\theta \, d\phi$, relația (3.29) devine:

$$W(n, h) \cdot dh = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3h^2}{2nb^2} \right) \cdot h^2 \cdot dh \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad (3.30)$$

Integrând pentru toate valorile unghiurilor se obține funcția de distribuție pentru o lungime h a distanței dintre capete:

$$W(n, h) = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \cdot h^2 \cdot \exp\left(-\frac{3h^2}{2nb^2} \right) \quad (3.31)$$

numită **funcție de distribuție radială**, care are aceeași formă matematică cu ecuația lui Maxwell pentru distribuția vitezelor moleculelor într-un gaz tridimensional. Maximul său se află la o valoare cea mai probabilă, h_p (figura 3.9), care se obține punând relației (3.31) condiția de maximum.

Pentru un ansamblu constituit din N macromolecule, probabilitatea $W(n, h)dh$ reprezintă fracția de molecule cu distanța dintre capete cuprinsă între h și $(h + dh)$.

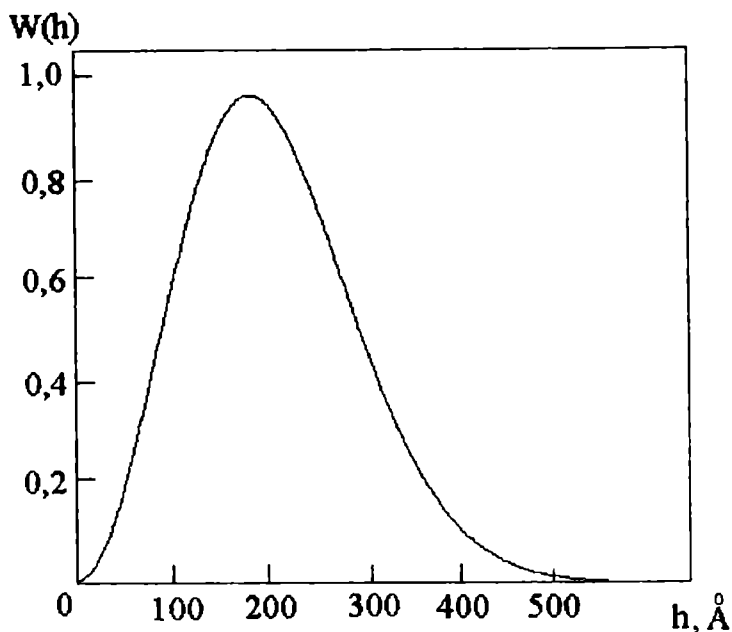


Figura 3.9. Funcția de distribuție radială pentru un lanț cu 2000 legături C-C, cu $b = 31 = 4,6 \text{ \AA}$, pentru care $\bar{h} = 206 \text{ \AA}$.

Din condiția de maximum se obține (vezi anexa 1):

$$h_p = \left(\frac{2nb^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

Funcția de distribuție (3.31) se poate scrie și în funcție de distanța cea mai probabilă dintre capetele lanțului macromolecular:

$$W(n, h) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{h^2}{h_p^3} \cdot \exp\left(-\frac{h^2}{h_p^2}\right) \quad (3.33)$$

evidențiindu-se în felul acesta semnificația fizică a exponențialei.

Funcția de distribuție pentru distanța dintre capetele lanțului macromolecular odată cunoscută, se pot calcula distanța medie și cea pătratică medie dintre capete (vezi anexa 1):

$$\bar{h} = \int_0^{\infty} h \cdot W(n, h) \cdot dh = \left(\frac{8nb^2}{3\pi} \right)^{1/2} = 2 \cdot \frac{h_p}{\pi^{1/2}} = 1,12 \cdot h_p \quad (3.34)$$

respectiv:

$$\overline{h^2} = \int_0^{\infty} h^2 \cdot W(n, h) \cdot dh = nb^2 = \frac{3}{2} \cdot h_p^2 \quad (3.35)$$

Între cele trei distanțe dintre capete de mai sus există deci relația:

$$h_p < \overline{h} < (\overline{h^2})^{1/2} \quad (3.36)$$

Se poate arăta că distanța medie dintre capetele lanțului este mai mare decât distanța medie dintre oricare pereche de segmente aleasă arbitrar. Într-adevăr, orice distanță medie depinde de numărul de segmente și oricare distanță, alta decât cea dintre capete, are numărul de segmente mai mic. Din această cauză $(\overline{h^2})^{1/2}$ este luată ca măsură a dimensiunilor medii ale ghemului macromolecular. Din relația $(\overline{h^2})^{1/2} = l \cdot n^{1/2}$ rezultă că, pentru un grad de polimerizare dat, dimensiunea ghemului este cu atât mai mare cu cât segmentele sunt mai lungi. Când înălțimea barierei de rotație este foarte mare rotația în jurul legăturilor simple nu mai are loc, macromolecula este întinsă și $h = h_{\max} = nl$.

Ca rezultat al flexibilității, macromoleculele se încolăcesc, adoptând o conformație de ghem statistic. Pentru a afla forma ghemurilor macromoleculare trebuie ca, în afara distanței dintre capete, să se afle dimensiunile medii ale acestora în direcția perpendiculară pe vectorul \vec{h} . Dimensiunea transversală a ghemurilor este caracterizată de distanța q dintre axa z și mijlocul catenei (segmentul cel mai îndepărtat de axa z este segmentul $n/2$). Repetând calculul de mai sus pentru ca jumătatea lanțului să fie legată de capătul fixat în originea sistemului prin vectorul \vec{q} și trecând apoi la lungimea q a vectorului, se obține:

$$\frac{h_p}{q_p} = 2,83; \quad \frac{\overline{h}}{q} = 2,54; \quad \left(\frac{\overline{h^2}}{q^2} \right)^{1/2} = 2,45; \quad (3.37)$$

cu o medie de 2,6, ceea ce înseamnă că $q \approx h/2,6$.

Ghemul nu este însă un elipsoid de rotație și de aceea trebuie calculată cea de a treia dimensiune, p , în direcția perpendiculară pe planul hq , având în vedere că segmentul cel mai îndepărtat de planul xz este $n/4$. În urma acestui calcul se obțin următoarele rapoarte:

$$\left(\overline{h^2} \right)^{1/2} : \left(\overline{q^2} \right)^{1/2} : \left(\overline{p^2} \right)^{1/2} = 1 : \left(\frac{1}{6} \right)^{1/2} : \left(\frac{1}{24} \right)^{1/2} = 4,9 : 2 : 1 \quad (3.38)$$

Pentru fiecare microstare a lanțului există o pereche de segmente situată la distanță maximă; cu modificarea conformației se schimbă și perechea de segmente cea mai îndepărtată.

Ca măsură a încolăcirii macromoleculilor se folosește raportul $(\overline{h^2})^{1/2} / h_{\max} = l / n^{1/2}$. De aici rezultă că atunci când segmentele au lungimi reduse, macromoleculile sunt puternic încolăcite.

În cele discutate mai sus s-a considerat lanțul macromolecular format din puncte matematice și s-a ținut seama doar de interacțiunile dintre atomii nelegați cei mai apropiați, care frânează rotirea în jurul legăturii simple și determină dimensiunile segmentului statistic. Lanțul posedă însă un volum, motiv pentru care un element de volum dat din spațiu nu poate fi ocupat simultan de mai multe segmente. În plus, între segmente îndepărtate din catenă, care se apropie întâmplător, apar forțe de repulsie sau, dacă distanța este ceva mai mare, de atracție. Toate acestea au drept urmare creșterea dimensiunilor ghemurilor macromoleculare comparativ cu cele calculate, chiar pentru molecula izolată, astfel încât distanța reală dintre capete este mai mare decât cea calculată, ideală sau neperturbată.

În masa de polimer mai apar interacțiunile intermoleculare, iar în soluții interacțiunile între polimer și solvent.

Dacă în soluții interacțiunile intermoleculare pot fi eliminate prin diluare, nu există nici o posibilitate de a suprima interacțiunile dintre segmentele aceleiași macromoleculi și acestea afectează puternic dimensiunile sale, chiar la diluție limită.

Pentru a ține seama de volumul fizic al segmentelor, Flory a introdus funcția empirică α , care leagă distanța reală dintre capetele lanțului macromolecular, h_r , cu distanța calculată:

$$\overline{h_r^2} = \alpha^2 \overline{h^2} = \alpha^2 n \beta^2 \quad (3.39)$$

numită **coeficient de expansiune a ghemului**. Spre deosebire de β , α depinde de masa moleculară și de probabilitatea ca un segment să ocupe spațiul ocupat deja de un alt segment crește cu mărirea numărului de segmente.

În masa polimerului amorf un segment este înconjurat de segmente identice, forțele de atracție se compensează și se manifestă numai efectul determinat de volumul fizic al segmentelor. Conformația macromoleculilor în polimerul amorf este descrisă deci de modelul izomeriei de rotație pentru molecule izolate cu $\alpha > 1$.

În soluții, în funcție de natura polimerului și solventului, interacțiunile segment-solvent pot fi mai puternice sau mai slabe decât segment-segment. În **solvenți buni** interacțiunile segment-solvent sunt mai puternice decât segment-segment, deci segmentele se evită reciproc, ghemurile sunt afânate și relația (3.39) se menține dacă se redefinește în funcție de un volum exclus efectiv, mai mare decât volumul exclus fizic, ceea ce înseamnă că, în acest caz, α are o valoare mai mare decât în polimerul amorf. În **solvenți slabi** predomină contactele segment-segment, mai puternice decât segment-

solvent, deci efectul de volum exclus fizic este anulat parțial și sunt preferate conformațiile compacte. Distanța dintre capete este mai mică decât pentru ghemurile gaussiene individuale, adică $\alpha < 1$. Dacă interacțiunile segment-segment sunt prea puternice, polimerul se separă ca fază distinctă.

În unele condiții limită efectul de volum exclus fizic este compensat de atracția segment-segment și distanța dintre capetele lanțului macromolecular este dată de relația (3.15) pentru lanțul compus liber din segmente statistice. Asemenea soluții sunt numite **pseudoideale** și dimensiunea ghemurilor macromoleculare se spune că este neperturbată. În aceste condiții multe proprietăți fizico-chimice devin foarte simple. Factorul Boltzmann, care influențează dimensiunile ghemului statistic, depinde de temperatură și, pentru un sistem polimer-solvent dat, efectele de atracție și respingere se compensează exact la o temperatură caracteristică, denumită **temperatură theta** (θ). Se poate deci vorbi de existența solvenților theta în **condiții theta**, despre care se discută în continuare.

Încă de la început trebuie specificat că pentru sistemele pseudoideale relațiile pentru ghemurile gaussiene izolate se păstrează numai pentru unele proprietăți ca: distanța dintre capete, raza de girație, coeficientul virial. Pentru alte proprietăți statistica rămâne distinct negaussiană.

Tratarea cantitativă a situației descrise mai sus se face cu ajutorul teoriilor perturbative. Ideile principale ale acestora vor fi prezentate în capitolul destinat soluțiilor de polimeri. Din punctul de vedere al conformației ghemurilor macromoleculare, deși rezultatele variază considerabil de la o teorie la alta, cele mai multe sunt de acord cu următoarea dependență $\overline{h^2} = f(\log n)$: dependența nu este liniară, panta pentru valori mici ale lui n (mase moleculare mici) este 1,0 (ca pentru ghemuri gaussiene), iar panta limită în regiunea valorilor n foarte mari este 1,2.

Trebuie reamintit că distanța dintre capete este un concept semnificativ numai pentru moleculele strict liniare. În plus, aceasta nu se poate determina experimental, ci din raza de girație, cu ajutorul relației (1.15), care reprezintă o aproximație acceptabilă chiar și pentru lanțuri negausiene.

Atât în cazul solvenților buni, cât și a celor theta sau indiferenți, α crește cu masa moleculară a polimerului după o relație de forma:

$$\alpha = \text{const} \cdot M^{0,1} \quad (3.40)$$

Pentru marea majoritate a solvenților buni constanta are valoarea 0,492, iar exponentul 0,086, ceea ce face ca distanța dintre capete reală să depășească valoarea ideală cu 9% pentru mase moleculare de ordinul 10^4 , cu 32% pentru mase de ordinul 10^5 și cu 61% pentru polimeri cu mase moleculare de ordinul 10^6 .

Polielectrolitii – polimeri cu grupe ionogene în catena principală sau ca grupe funcționale legate de aceasta – reprezintă un caz particular de interacțiuni intra- și intermoleculare, forțele

electrostatice acționând pe distanță mare comparativ cu cele ce se exercită între segmente îndepărtate din aceeași catenă sau între segmente de pe molecule diferite pentru polimeri neionici. Acest lucru are consecințe foarte importante asupra conformației ghemurilor macromoleculare ale polimerilor în soluții apoase, despre care se va discuta, pe scurt, în continuare.

Regulile de bază ale interacțiunilor ionice în soluții de polielectroliți sunt aceleași ca în soluții de electroliți micromoleculari: (a) ionii cu sarcini opuse se atrag, iar cei cu sarcini de același fel se resping; (b) forțele electrostatice sunt invers proporționale cu constanta dielectrică a solventului, astfel că acestea sunt relativ mici în apă; (c) sarcinile electrice sunt ecranate reciproc de atmosfera ionică difuză, caracterizată prin raza sa efectivă; (d) în solvenți cu constantă dielectrică mică ionii de semn opus formează perechi ionice strâns legate, greu de separat.

Dacă se consideră polielectroliții liniari flexibili, de tipul polisărurilor sintetice, care formează ghemuri macromoleculare în soluție apoasă, datorită repulsiilor electrostatice ale grupelor ionice de pe aceeași catenă sunt preferate conformațiile extinse, apropiate de forma liniară, pentru care energia liberă este minimă. Moleculele lungi adoptă o conformație necompactă, iar cele scurte pot adopta o conformație complet extinsă. Astfel, distanța dintre capetele lanțului macromoleculare este mare, ca și volumul ocupat de ghem, ceea ce infulețează puternic toate proprietățile în soluție care depind de dimensiunea moleculară: vâscozitatea intrinsecă, coeficienții de difuzie și de sedimentare.

La diluții mari, o fracție destul de importantă de contraioni (ioni mici, cu sarcină opusă ionilor ficși, legați de catena macromoleculară) rămâne în interiorul ghemului poliionic, din cauza potențialului electrostatic mare al acestuia, și neutralizează sau ecranează o parte din sarcinile fixe. Când concentrația polisării crește, fracția de contraioni reținută în interiorul ghemului se mărește și ecranarea sarcinilor fixe este mai accentuată, situație ce poate fi tratată ca o mărire a tăriei ionice cu creșterea concentrației polielectrolitului și o scădere a razei atmosferei ionice Debye-Hückel. În consecință, distanța dintre capete și volumul ghemului scad brusc cu creșterea concentrației polielectrolitului, ceea ce face ca unele proprietăți să depindă de concentrație invers decât pentru polimerii neionici. Cu toate acestea, la concentrații moderate dimensiunile moleculelor de polielectroliți în apă sunt cu mult mai mari decât ale moleculelor identice fără sarcină.

Dacă în soluția de polielectrolit se introduce un electrolit micromolecular uni-univalent, electrolitul penetrează ghemul macromolecular, produce efectul de ecranare Debye-Hückel și micșorează dimensiunea ghemului. Cu cât concentrația electrolitului este mai mare, efectul de ecranare este mai puternic și dimensiunile ghemurilor mai reduse. Peste o anumită concentrație a electrolitului, polielectrolitul se comportă ca un polimer neionic, deoarece creșterea concentrației electrolitului nu mai modifică semnificativ interacțiunile ionice.

În cazul poliacizilor slabi, cum sunt poli(acidul acrilic) sau poli(acidul metacrilic), gradul de ionizare crește cu diluția și efectul de polielectrolit al unor astfel de polimeri scade cu creșterea concentrației mai repede decât pentru polisăruri.

În medii cu constantă dielectrică mică polielectroliții se comportă diferit și se numesc, de obicei, **ionomeri**. Contraionii sunt asociați cu sarcinile fixe și lanțul are conformație de ghem statistic. Dacă numărul de perechi ionice este mare acestea se atrag, ceea ce conduce la o contracție a lanțului la diluții mari și la asocieri intermoleculare la concentrații mari. Astfel, poli(acidul acrilic) în metanol – solvent cu constantă dielectrică intermediară – întâi se extinde, apoi se contractă în timpul neutralizării.

3. 2. 4. Efectul compoziției chimice asupra flexibilității lanțurilor macromoleculare

În concordanță cu cele prezentate mai sus, flexibilitatea catenelor macromoleculare este determinată, în principal, de următorii factori: înălțimea barierei rotației interne, temperatură și lungimea lanțului.

Creșterea **barierei de rotație** are drept consecință scăderea flexibilității. Aceasta este o reflectare a structurii polimerului, înălțimea sa fiind determinată de natura substituenților și de lungimea legăturii. S-au obținut următoarele reguli de variație a înălțimii barierei de rotație: (a) crește prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu CH_3 , Cl, F, CN cu 10-30%, ajungând pentru hexacloretan la $4,19 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, comparativ cu $1,25 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru etan; (b) scade cu creșterea lungimii legăturii (a axei de rotație), d , de la valoarea pentru etan ($d = 1,54 \text{ \AA}$) la $7,12 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru $\text{H}_3\text{C-SiH}_3$ ($d = 1,93 \text{ \AA}$), la $4,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru $\text{H}_3\text{Si-SiH}_3$ ($d = 2,34 \text{ \AA}$) și, practic, la zero pentru $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{C-CF}_3$ ($d = 4,1 \text{ \AA}$).

Influența înălțimii barierei de rotație asupra flexibilității catenelor macromoleculare se poate stabili numai în absența interacțiunilor intermoleculare, adică pentru molecule izolate, caz în care flexibilitatea catenelor macromoleculare este determinată numai de natura, numărul, repartiția și simetria substituenților. Macromolecule izolate se pot obține numai în solvenți pseudoideali.

În cazul polimerilor homocatenari flexibilitatea scade cu creșterea volumului și/sau polarității substituenților. Din această cauză polistirenul, poli(clorura de vinil), poli(alcoolul vinilic) nu sunt elastomeri ci materiale plastice, iar poliacrilonitrilul este fibră. Dacă distanța dintre grupele voluminoase sau polare este mare, flexibilitatea polimerului nu este afectată sensibil. Astfel, copolimerul butadienă-acrilonitril cu 18% în greutate acrilonitril continuă să aibă comportare de elastomer; cu creșterea procentului de acrilonitril flexibilitatea se micșorează.

Doi substituenți polari la același atom de carbon măresc flexibilitatea polimerilor: poli(clorura de viniliden), poli(fluorura de viniliden) sau politetrafluoretilena sunt mai flexibile decât polimerii corespunzători cu un singur substituent la atomul de carbon.

Legăturile C-N, C-O, Si-O etc. din polimerii heterocatenari au lungimi mai mari și un număr mai mic de substituenți, deci au bariere de rotație mai scăzute decât legăturile C-C. Din această cauză poliamidele, poliuretanii, polieterii, poliesterii, cauciucurile siliconice au flexibilitate relativ mare.

În masa de polimer, flexibilitatea catenelor este redusă de interacțiunile intermoleculare. În cazul legăturilor de hidrogen polimerii devin rigizi, cum se întâmplă cu poli(alcoolul vinilic), poliamidele sau celuloza. Legăturile intermoleculare puternice reducând nu numai mobilitatea unităților care participă la legături, ci și a unităților vecine, produc o micșorare puternică a flexibilității.

Forțele intra- și intermoleculare influențează, în general, flexibilitatea în același sens. Excepții apar numai când polimerul poate forma o structură cristalină, care mărește mult rigiditatea. Ca exemplu se poate da polietilena, care are cea mai mică energie de coeziune specifică și care ar trebui să fie elastomerul ideal. Din cauza cristalizării comportarea sa este însă de material plastic. Din același motiv, polimerii stereospecifici sunt mai rigizi decât cei atactici corespunzători.

Teoria statistică a lanțurilor macromoleculare, care consideră macromoleculele ca sisteme liniare constituite din elemente independente, explică proprietatea principală a macromoleculor – flexibilitatea, și stă la baza teoriilor proprietăților termodinamice, hidrodinamice și optice ale macromoleculor individuale, precum și ale proprietăților înalt-elastice ale copolimerilor bloc.

Interacțiunea unităților vecine din același lanț polimeric este mai puternică decât a celor din lanțuri vecine, motiv pentru care polimerii pot fi considerați ansambluri de secvențe liniare de unități structurale care interacționează unele cu altele, adică pot fi considerați ansambluri de sisteme cooperative unidimensionale. Într-o asemenea situație interacțiunile intermoleculare pot fi privite ca factori de corecție. Teoria sistemelor cooperative unidimensionale a permis explicarea proprietăților fizice și electrochimice ale polimerilor în soluție, tranzițiile helix-ghem din polipeptide sintetice și acizi nucleici etc.

Teoria macromoleculei ca sistem cooperativ unidimensional poate ține seama de interacțiunile tuturor atomilor lanțului numai dacă acestea se împart în două categorii: la distanță mică și la distanță mare. Interacțiunile la distanță mică produc potențialul de frânare a rotației libere, generând fenomenul de izomerie rotațională, și sunt importante pentru înțelegerea proprietăților termodinamice și spectroscopice ale polimerilor. Interacțiunile la distanță mare, sau efectele de volum exclus, apar în procesul de fluctuație a dimensiunilor lanțurilor macromoleculare flexibile. În soluții concentrate și în

polimerul ca atare asemenea interacțiuni între porțiuni îndepărtate din aceeași catenă nu pot fi distinse de interacțiunile intermoleculare și contribuie împreună la volumul ghemului macromolecular.

Mărirea temperaturii are ca efect creșterea amplitudinii oscilațiilor de torsiune, sau transformarea rotației frânate în rotație liberă dacă energia termică egalează sau depășește înălțimea barierei de potențial. În consecință, ridicarea temperaturii mărește flexibilitatea catenelor macromoleculare.

Mărirea lungimii lanțului macromolecular produce creșterea numărului de conformații posibile și deci mărirea flexibilității pentru un polimer dat.

3. 3. STRUCTURI MACROMOLECULARE SUPERIOARE

Dacă o conformație a unei secțiuni a lanțului macromolecular are energie cu mult mai mică decât a altor conformații posibile, macromolecula tinde să realizeze acea conformație cât mai des posibil, rezultând un aranjament destul de regulat.

În sistemele macromoleculare există mai multe căi de a se obține un aranjament avantajos:

- datorită caracterului repetitiv al lanțului, macromoleculele pot interacționa cu ele însele, formând - de obicei - o structură helicoidală;
- aranjamentul regulat poate include un număr mic de macromolecule, formându-se structuri cuaternare;
- interacțiunea poate avea loc între un număr mare de molecule de polimer și se formează o structură cristalină.

3. 3. 1. Structuri secundare - conformații regulate

Pentru a se putea obține conformații regulate trebuie ca forțele secundare, care mențin macromolecula într-o conformație secundară specifică, să fie suficient de puternice pentru a depăși tendința sa de a forma un ghem statistic, încolăcirea mărind considerabil entropia. Trebuie amintit faptul că, chiar și în stare de ghem, se manifestă multe dintre forțele secundare. Structura regulată are doar avantajul unui număr mic de contacte suplimentare cu energie mică. Din cele de mai sus rezultă că avantajul energetic pentru un contact și/sau o conformație trebuie să fie destul de mare pentru a depăși efectul entropic. Cu unele excepții, numai porțiunile între care intervin legături de hidrogen pot avea asemenea energii.

Structuri secundare predominante se întâlnesc - de obicei - la proteine, care formează legături de hidrogen puternice între grupele amidice.

Nu toate structurile helicoidale ale lanțurilor polipeptidice cu legături de hidrogen intramoleculare sunt însă suficient de stabile pentru a deveni conformații predominante. O structură helicoidală stabilă a unei polipeptide trebuie să includă fiecare grupă amidică în două legături de hidrogen: una prin hidrogenul azotului și alta prin oxigenul grupei amidice. În plus, structura trebuie să satisfacă regulile conformaționale: (a) grupa peptidică să fie plană; (b) atomul de hidrogen implicat în legătura de hidrogen trebuie să se găsească sub un unghi mai mic de 30° față de vectorul ce leagă atomii de oxigen și azot implicați; (c) aranjarea atomilor în jurul legăturii simple să corespundă energiei minime. Singurul helix care satisface toate criteriile este helixul α , care conține 3,6 resturi de aminoacizi într-un pas al helixului, ceea ce înseamnă că rezidiile succesive se rotesc cu 100° față de axa acestuia. Lungimea unui pas este de 5,4 Å, adică translația de-a lungul axei este de 1,5 Å pentru un rest de aminoacid. Grupele laterale ale resturilor de aminoacizi ies în afara axei helixului. Helixul α poate acomoda toți aminoacizii, cu excepția prolinei care, de altfel, nu poate forma două legături de hidrogen. Helixul α este un cilindru rigid.

Când sunt dizolvate în solvenți care nu pot forma legături de hidrogen, cum este dimetilformamida, multe polipeptide sintetice - și în special poli(γ -benzil glutamul) - adoptă structură de helix α . În solvenți ce pot forma legături de hidrogen, ca acidul diclor acetic, legăturile cu solventul sunt în competiție cu cele intramoleculare și polipeptidele formează ghemuri statistice.

Dintre proteinele naturale, α -cheratina are conformație de helix α aproape pură. De asemenea, multe proteine globulare au secvențe helicoidale mai lungi sau mai scurte, care pot cuprinde până la 60% din resturile de aminoacizi.

Există alte două conformații ale lanțurilor peptidice care satisfac condițiile de stabilitate: structurile plane pliate paralel și antiparalel. În ambele structuri un număr de lanțuri sunt legate prin legături de hidrogen laterale. Termenii paralel și antiparalel specifică relația direcțiilor lanțurilor vecine, prin direcție înțelegându-se deplasarea dinspre capătul carboxilic spre cel aminic al proteinei. Energia structurilor pliate plan este chiar mai mică decât a conformației de helix α . Fiecare a doua grupă laterală este scoasă în afara planului, iar cele care rămân în plan interferă cu împachetarea compactă. În consecință, numai proteinele având a doua grupă glicină pot forma structuri de acest tip extinse. Asemenea structuri se întâlnesc la β -cheratine, cum sunt fibroina sau mătasea. De asemenea, în multe proteine globulare câteva secțiuni ale aceluiași lanț polipeptidic pot fi paralele, formând planuri pliate rudimentar în moleculă.

Polizaharidele, deși au multe grupe OH capabile de a forma legături de hidrogen, nu formează legături intramoleculare, ci intermoleculare, conducând la structuri cristaline. Excepție face amiloza care, la dizolvare în apă, formează ghemuri statistice ce trec lent în conformație helicoidală cu șase unități de glucoză într-un pas. Helixul are un canal în mijloc, în care pot intra molecule mici,

formând complecși de incluziune. Așa se întâmplă, de exemplu, cu iodul, cu care se obține un complex de culoare albastră.

3. 3. 2. Structuri terțiare - aranjarea segmentelor mai mari

Multe proteine naturale prezintă, în formă nativă, o singură conformația destul de compactă, numită globulară, care reprezintă structura terțiară a acestora. În asemenea structuri, câteva porțiuni de helixuri α sunt legate prin bucle necompacte sau segmente liniare, care participă în structuri plane pliate. Lanțurile laterale sunt astfel dirijate, încât formează suprafețe de imobilizare între părți distanțate ale catenei. Conformația este realizată prin folosirea unui aranjament integral al forțelor secundare. Legăturilor de hidrogen, operative în obținerea porțiunilor helicoidale și a celor pliate, li se adaugă forțele hidrofobe, care se manifestă între porțiunile nepolare ale lanțului. Forțele electrostatice, ce se stabilesc între grupele carboxil ionizate ale acizilor aspartic și glutamic și grupele amină ionizate ale lisinei și argininei, contribuie - de asemenea - la stabilizarea conformației globulare. În proteinele solubile în apă, cele mai multe dintre lanțurile laterale nepolare se află în interiorul structurii compacte, iar cele polare sunt, în cea mai mare parte, pe suprafață.

Conformația unică a moleculei de proteină poate fi distrusă și aceasta se poate transforma într-un ansamblu de conformații mai întâmplătoare, iar în unele cazuri în ghemuri statistice. Procesul, numit **denaturare**, se poate realiza prin mărirea temperaturii sau prin mijloace chimice adecvate. Forța motrice a denaturării o constituie creșterea de entropie ce însoțește transformarea unei singure conformații în numărul mare de conformații întâmplătoare.

Acizii ribonucleici, și în special cel de transfer și ribosomal, prezintă frecvent structuri terțiare unice, asemănătoare cu ale proteinelor.

Enzimele - proteine ce catalizează reacțiile chimice în procesul metabolic al organismelor vii - își datorează specificitatea și activitatea catalitică structurii terțiare.

3. 3. 3. Structuri cuaternare – aranjamente multicomponente

În organisme vii macromoleculele sunt asamblate în unități mai mari, existente la câteva nivele, cea mai mare fiind întregul organism. În continuare se vor aminti numai acele structuri care, în comportarea fizico-chimică, se aseamănă cu particulele independente.

Un număr mare de proteine sunt compuse din mai multe lanțuri polipeptidice, menținute laolaltă prin forțe care stabilizează structurile secundare și terțiare: legături de hidrogen, forțe electrostatice, interacțiuni hidrofobe. Se deosebesc două tipuri de asemenea structuri: (a) două sau mai multe lanțuri sunt interrăsucite intim, sau (b) lanțurile individuale formează subunități compacte, care sunt asamblate în structuri mai mari.

Din prima categorie fac parte: miosina - constituită din două helixuri α răsucite unul în jurul celuilalt, structură stabilizată de legăturile hidrofobe dintre resturile aminoacizilor nepolari în fiecare a șaptea poziție, acizii nucleici - formați din două helixuri, structură stabilizată prin legături de hidrogen duble, colagenul - compus din trei lanțuri ce formează o structură helicoidală stabilizată de legăturile de hidrogen dintre resturile de glicină în fiecare a treia poziție, fibrinogenul - un complex de trei lanțuri constituit din trei mărgelile sferice legate prin porțiuni cilindrice subțiri.

Suprafețele subunităților compacte ale celui de al doilea tip de structuri cuaternare se alipesc, fiind sculpturate practic complementar. Resturile de aminoacizi și alte formațiuni dintr-o moleculă sunt, în general, asimetrice, ceea ce înseamnă că două porțiuni identice ale suprafeței nu pot fi complementare și nu se pot alipi. Partea complementară la orice porțiune de suprafață trebuie să fie localizată în alt loc al suprafeței. Astfel, contactul odată realizat, continuă să existe porțiuni ale suprafețelor ce se pot alipi. În cazul cel mai simplu, două unități se leagă prin două perechi de arii complementare, formând un dimer. Dacă cele două porțiuni complementare au o relație spațială adecvată, se pot forma oligomeri ciclici. De obicei, moleculele au mai mult decât o pereche de suprafețe complementare, ceea ce conduce la structuri mai complexe. De exemplu, doi dimeri se pot lipi, formând un tetramer fie cu aranjament de pătrat, fie tetraedric; sunt posibile și structuri cu simetrii superioare.

Unele proteine, cum este hemoglobina, sunt compuse din subunități diferite. Aceasta este constituită din două subunități notate cu α și două cu β , deci este un tetramer $\alpha_2\beta_2$. Subunitățile α și β sunt asemănătoare ca structură secundară și terțiară, dar prezintă unele diferențe în structura primară. O subunitate α este legată foarte ferm de o subunitate β , formând un dimer $\alpha\beta$. Dimerul este legat ceva mai puțin ferm de un al doilea dimer, rezultând tetramerul. Formarea tetramerilor în hemoglobină, precum și dimerizarea multor enzime, au un rol definit, deși nu complet înțeles, în funcționarea proteinei. În cazul hemoglobinei, structura tetrameră favorizează izoterma de legare a oxigenului comparativ cu ale oxidului de carbon.

3. 4. APLICAȚII

1. Să se specifice tipurile de izomeri existenți pentru:

- a) polimeri de adiție vinilici;
- b) polimeri de adiție dienici;
- c) polimeri de condensare;
- d) copolimeri.

Care mecanism de polimerizare este responsabil, în mod deosebit, de izomeria structurală a homopolimerilor?

2. a) Să se calculeze distanța medie dintre capetele unui lanț macromolecular de polistiren constituit din 1000 unități monomere în ciclohexan la temperatura camerei, dacă lungimea medie a segmentului statistic, determinată experimental, este 5 Å.

b) Să se compare valoarea obținută cu cele date de modelul lanțului compus complet liber și modelul lanțului cu unghiuri de valență fixe și rotație internă liberă și să se explice diferențele.

3. Să se calculeze h_p , \bar{h} și $(\bar{h}^2)^{1/2}$ și raportul $h_p : \bar{h} : (\bar{h}^2)^{1/2}$ pentru lanțul macromolecular din problema precedentă și să se comenteze rezultatele.

4. Să se calculeze coeficientul de expansiune a ghemului macromolecular pentru molecula de polistiren din problema 2, dacă distanța medie reală dintre capetele sale este de 200 Å.

5. Ce sunt polielectrolitii și cum se explică:

- variația vâscozității intrinseci cu mărirea concentrației polielectrolitului;
- variația aceleiași mărimi cu concentrația sării uni-univalente adăugate.

BIBLIOGRAFIE

- Allcock, H. R. și F. V. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1981.
- Batzer, H. și F. Lohse, "Introduction to Macromolecular Chemistry" Wiley, New York, 1979.
- Billmezer, F. W., "Textbook of Polymer Chemistry", ediția a 3-a, Wiley, New York, 1984.
- Birstein, T. M. și O. B. Pțițan, "Conformation of Macromolecules", Intersc. Publishers, New York, 1966.
- Elias, H. G. "Macromolecules", ediția a 3-a, Plenum Press, New York, 1984.
- Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- Leca, M. "Chimia fizică a macromoleculor", Ed. Universității București, 1993.
- Mandelkern, L., "An Introduction to Macromolecules", Springer, New York, 1972.
- Mândru, I. și M. Leca, "Chimia macromoleculor și a coloizilor", Ed. didactică și pedagogică, București, 1977.

10. Mears, P. "Polymers: Structure and Bulk Properties", D. van Nostrand Comp., Ltd., London, 1965.
11. Miller, M. L. "The Structure of Polymers", Reinholds, New York, 1966.
12. Munk, P., "Introduction to Macromolecular Science", Wiley, New York, 1989.
13. Mureșan, I., "Chimia macromoleculilor", Ed. didactică și pedagogică, București, 1967.
14. Odian, G., "Principles of Polymerization", McGraw-Hill Book Comp., New York, 1970.
15. Rodriguez, F., "Principles of Polymer Systems", ediția a 2-a, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1982.
16. Seymour, R. B. și C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry: An Introduction", ediția a 2-a, Marcel Dekker, New York, 1987.
17. Tanford, Ch., "Physical Chemistry of Macromolecules", Wiley, New York, 1961.
18. Volkenstein, M. V., "Conformational Statistics of Polymeric Chains", Interscience, New York, 1963.
19. Vollmert, B., "Polymer Chemistry", Springer, New York, 1973.
20. Young, R. J., "Introduction to Polymers", Chapman and Hall, London, 1981.

4. SOLUȚII DE POLIMERI

Studiul soluțiilor de polimeri este justificat atât din punct de vedere teoretic, cât și practic.

Data fiind dependența proprietăților polimerilor – și deci a utilizărilor – de structură, metodele de studiu a structurii compușilor macromoleculari sunt deosebit de importante, pentru a corela diferitele proprietăți cu structura.

Caracterizarea compușilor macromoleculari se face aproape exclusiv din proprietăți în soluție; posibilitățile de studiu ale polimerilor insolubili sunt foarte limitate. Astfel, determinarea tuturor tipurilor de mase moleculare medii, fracționarea – și deci determinarea distribuției maselor moleculare, determinarea dimensiunilor medii statistice ale ghemurilor macromoleculare, a ramificării, controlul maselor moleculare și a gradului de ramificare în timpul proceselor de sinteză, determinarea structurii prin spectroscopie IR, RMN și RES, prepararea monocristalelor, depunerea macromoleculelor izolate pentru microscopie electronică, determinarea rigidității lanțului se pot studia numai când macromoleculele sunt separate unele de altele, adică în soluție.

Este adevărat că din proprietățile soluțiilor nu rezultă toate proprietățile polimerilor bloc. Se poate determina, de exemplu, înălțimea barierei de potențial cerută de modificările conformaționale, dar nu se poate prevedea starea de fază sau starea fizică a polimerului. De asemenea, nu se poate prevedea posibilitatea de cristalizare. În plus, cu excepția RMN, proprietățile determinate din soluție sunt insensibile la tacticitate, dar tacticitatea în sine nu asigură cristalizarea.

În aplicațiile tehnice soluțiile de polimeri sunt utilizate, în primul rând, ca mijloace de reducere temporară a vâscozității în timpul proceselor de prelucrare sau aplicare. Astfel, multe fibre sintetice și filme se obțin din soluții. Lacurile, vopselele, adezivii, masticurile conțin drept componente principale soluții de polimeri. Prelucrarea polimerilor, precum și unele aplicații, necesită micșorarea temperaturilor de rigidizare și de curgere, primul fenomen având drept consecință îmbunătățirea elasticității, care se obține prin adăugarea unor substanțe micromoleculare sau a unor elastomeri, care poartă numele de plastifianți. În timpul utilizării, articolele fabricate din polimeri pot veni în contact cu substanțe lichide în care nu trebuie să se dizolve sau să se îmbibe. Rezolvarea problemelor de mai sus necesită cunoașterea solvenților și a nesolvenților polimerilor, posibilitatea de a prevedea solubilitatea acestora într-un solvent dat, cunoașterea aspectelor termodinamice ale soluțiilor de polimeri și a teoriilor care permit calcularea mărimilor

termodinamice și explică proprietățile acestora. Expunerea ce urmează are ca scop rezolvarea problemelor de mai sus, în măsura permisă de cercetările teoretice și experimentale actuale.

4. 1. PARTICULARITĂȚILE DIZOLVĂRII POLIMERILOR

Soluțiile de polimeri, la fel ca soluțiile compușilor micromoleculari, sunt sisteme omogene, în care componentele sunt dispersate la nivel molecular, ceea ce înseamnă că soluțiile de polimeri trebuie să prezente caracteristicile generale ale soluțiilor:

- interacțiune sau afinitate între componente;
- satibilitate termodinamică – formarea este însoțită de scăderea energiei libere Gibbs;
- formare spontană – componentele se dispersează când vin în contact direct fără consum de lucru extern;
- concentrație constantă în timp;
- omogenitate (existența unei singure faze).

Data fiind diferența mare dintre dimensiunile moleculelor polimerilor și solvenților, soluțiile de polimeri prezintă însă și trăsături suplimentare, specifice:

- dizolvarea este precedată de îmbibare;
- difuzia macromoleculelor este mult mai lentă decât a moleculelor mici ale solventului;
- vâscozitatea soluțiilor de polimeri este mult mai mare comparativ cu a soluțiilor compușilor micromoleculari;
- macromoleculele nu trec prin membrane semipermeabile.

Data fiind diferența mare dintre vitezele de difuzie ale moleculelor polimerului și solventului, acestea din urmă pătrund întâi în structura polimerului, producând fenomenul de îmbibare, după care are loc și difuzia macromoleculelor.

4. 1. 1. Îmbibarea și dizolvarea polimerilor

Prima fază a dizolvării polimerilor constă deci în pătrunderea moleculelor solventului în structura acestora, fenomen numit **îmbibare**, **gonflare** sau **umflare**.

Spre deosebire de absorbția lichidelor și vaporilor în solidele poroase, care constă în umplerea golurilor și a porilor, îmbibarea produce modificarea structurii polimerilor, cu mărirea masei și a volumului.

Îmbibarea cuprinde o perioadă de **cvasi-inducție**, care are semnificația timpului necesar pentru formarea **stratului superficial îmbibat**. Grosimea d a acestuia depinde de timpul de îmbibare, t_i , după relația:

$$d^2 = 6 \cdot \bar{D} \cdot t_i \quad (4.1)$$

unde \bar{D} este coeficientul de difuzie mediu al moleculelor care pătrund (solventului).

Perioada de cvasi-inducție este urmată de o stare staționară, în timpul căreia volumele de solvent și polimer care difuzează sunt egale. Viteza de dizolvare, \dot{s} este dată de relația:

$$\dot{s} = \frac{\bar{D}}{d} \cdot \Delta\varphi_1 \quad (4.2)$$

unde φ_1 este fracția de volum a solventului și $\Delta\varphi_1$ - gradientul de concentrație total al solventului între soluție și suprafața polimerului, exprimat prin fracția de volum. Dacă dizolvarea are loc în solventul pur $\Delta\varphi_1 = 1$ și relația (4.2) devine:

$$\dot{s} = \frac{\bar{D}}{d} \quad (4.3)$$

După Überreiter, stratul superficial îmbibat al unui polimer în stare sticloasă este compus din patru substraturi. Începând dinspre exteriorul bucății de polimer, acestea sunt:

- **substratul de lichid hidrodinamic**, d_1 , care înconjoară orice particulă solidă existentă într-un lichid;
- **substratul de gel**, d_2 , format din polimer îmbibat în care cantitatea de solvent este suficientă ca polimerul să se afle în stare înalt-elastică;
- **substratul de solid îmbibat**, d_3 , în care polimerul conține solvent dar rămâne în continuare în stare sticloasă;
- **substratul de solid infiltrat**, d_4 , constituit din polimer în stare sticloasă, cu porii și canalele umplute cu solvent.

În figura 4.1. se dă o imagine asupra grosimii acestor substraturi și a concentrației polimerului în substraturile respective.

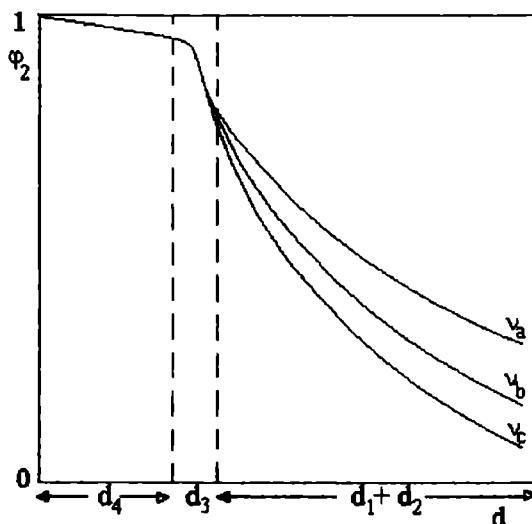


Figura 4.1. Concentrația polimerului în stratul superficial îmbibat în funcție de grosimea sa; ν_{a-c} - frecvența agitării

În acest scop pe ordonată se reprezintă fracția de volum a polimerului, ϕ_2 , iar pe abscisă grosimea substraturilor. După cum se poate vedea, cea mai mare concentrație în polimer are substratul d_4 , fracția de volum a acestuia fiind foarte apropiată de unitate. Substratul d_3 are grosimea cea mai mică, iar concentrația polimerului scade foarte brusc. Substraturile d_2 și d_1 au, de departe, cea mai mare grosime și nu mai pot fi diferențiate. Evident, grosimea stratului superficial îmbibat depinde de frecvența cu care se face agitarea, adică de gradul de turbulență din lichid, care poate fi exprimat prin numărul Reynolds. De aceea, în figură se dau grosimile substraturilor pentru trei frecvențe de agitare, relația dintre acestea fiind: $v_a < v_b < v_c$. Frecvența agitării afectează numai grosimea ultimelor două substraturi.

În afara frecvenței de agitare, grosimea stratului superficial îmbibat mai este influențată de temperatură și masa de moleculară a polimerului.

Dependența grosimii stratului superficial îmbibat de numărul Reynolds, Re , este redată în figura 4. 2. pentru cele trei temperaturi diferite indicate.

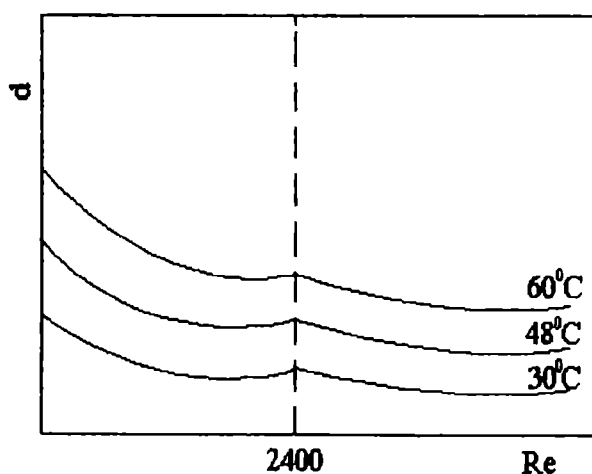


Figura 4.2. Variația grosimii stratului superficial îmbibat cu numărul Reynolds pentru temperaturile indicate

Pentru polimerii în stare sticloasă, grosimea d a stratului superficial îmbibat depinde de temperatură după o relație de forma:

$$d = d_0 \exp(-A/T) \quad (4.4)$$

Aceasta indică o dependență a stabilității substratului de gel de vâscozitatea sa. Din figură se vede că grosimea d crește cu mărirea temperaturii. Exprimând temperatura în K, A este de ordinul 10^3 .

Pentru mase moleculare așa zise "normale", până la $6 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, d este proporțional cu rădăcina pătrată din masa moleculară a polimerului:

$$d = k M^{1/2} \quad (4.5)$$

Pentru mase moleculare mai mari decât valoarea menționată, grosimea stratului superficial îmbibat crește mai rapid cu masa moleculară, probabil din cauza măririi gradului de încurcare a macromoleculor, care conduce la spații între molecule sau la volume libere mai mari, favorizând pătrunderea solventului.

Ținând seama de cele de mai sus, rezultă următoarea expresie empirică globală pentru grosimea stratului superficial îmbibat al polimerilor “normali”, exprimată în cm:

$$d \cong \frac{0,35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right)}{1 + 0,35 \cdot 10^{-3} \cdot Re} \quad (4.6)$$

care dă grosimi de ordinul $10^{-2} - 10^{-1}$ cm pentru polimerii și masele moleculare obișnuite.

S-a arătat că mărimea:

$$\frac{d}{\left(\overline{h_r^2}\right)^{1/2}} = ct \cong 1,2 \cdot 10^4 \quad (4.7)$$

la temperatura camerei, unde $\overline{h_r^2}$ este distanța pătratică medie reală dintre capetele lanțurilor macromoleculare.

Tipul de dizolvare, și deci numărul de substraturi, este determinat de starea în care se află polimerul la temperatura de dizolvare: dacă este în stare fluidă, procesul de dizolvare se reduce la simpla amestecare a două lichide; pentru polimerii în stare înalt-elastică există substraturile d_1 și d_2 ; în cazul dizolvării polimerilor în stare sticloasă există, firește, toate cele patru substraturi. Dintre acestea, substratul de gel are cea mai mare importanță, deoarece în interiorul său dispar golurile și crăpăturile produse de frontul de pătrundere a moleculelor solventului.

Polimerii cristalino-amorfi se dizolvă mai greu decât cei în stare sticloasă, deoarece entalpia de topire trebuie compensată de interacțiunea polimer-solvent. Dizolvarea acestora se face numai la temperaturi mai ridicate, apropiate de temperatura de topire, când cea mai mare parte a entalpiei de fuziune este acoperită de energia termică. Din această cauză, mulți solvenți care dizolvă un polimer tactic în stare sticloasă, nu-l dizolvă când acesta se găsește în stare cristalină.

Formarea stratului superficial îmbibat, cu substraturile aferente, se datorează diferențelor mari dintre vitezele de difuzie ale moleculelor solvenților și polimerilor. Polimerul pătrunde mai întâi în spațiul dintre structurile supramoleculare – producând așa numita **îmbibare interstructurală** – și apoi între molecule – conducând la **îmbibarea intrastructurală**. Îmbibarea

poate să rămână la starea de pătrundere a solventului în structura polimerului și se numește **limitată**, sau poate conduce spontan la dizolvare, producându-se **îmbibarea nelimitată**.

În cazul polimerilor nereticulați, ca rezultat al îmbibării intrastructurale, macromoleculele se îndepărtează și pot difuza în solvent până la uniformizarea concentrației. În prima fază – de polimer îmbibat – se formează o soluție de lichid micromolecular în polimer, care coexistă un anumit timp cu lichidul pur; în faza a doua se poate forma soluția de polimer, proces de lungă durată din cauza vitezei de difuzie mici a macromoleculelor. Deci polimerii nereticulați se pot îmbiba limitat sau nelimitat, în funcție de mărimea interacțiunilor polimer-polimer și polimer-solvent: când primele sunt mai puternice, se produce îmbibarea limitată; când sunt egale sau primele sunt mai slabe se poate produce dizolvarea.

În cazul polimerilor reticulați, existând legături chimice între catene, îmbibarea poate fi numai limitată. Cu cât densitatea de reticulare este mai mare, cu atât cantitatea de solvent cu care se îmbibă polimerul este mai redusă.

4. 1. 2. Factorii care determină îmbibarea și dizolvarea

Capacitatea polimerilor nereticulați de a forma soluții este determinată de următorii factori:

1. **Natura polimerului și solventului** – dacă polaritățile sunt identice sau apropiate, interacțiunile polimer-polimer și polimer-solvent sunt aceleași sau aproape aceleași și poate avea loc îmbibarea limitată sau nelimitată. În cazul unei diferențe mari de polaritate, nu are loc nici îmbibarea limitată.

2. **Flexibilitatea catenelor macromoleculare**. Separarea catenelor flexibile se face prin desprinderea treptată a segmentelor. Dacă flexibilitatea este mare segmentele sunt mici, energia necesară separării este redusă și poate fi egalată de energia interacțiunii polimer-solvent. Astfel, polimerii nepolari flexibili sunt solubili în solvenți nepolari, pe când cei polari cu rigiditate mare – ca celuloza și poli(alcoolul vinilic) – se îmbibă într-o măsură redusă în solvenți polari [poli(alcoolul vinilic) este solubil numai în apă].

3. **Masa moleculară a polimerului**. Energia interacțiunilor intermoleculare este cu atât mai mare cu cât macromoleculele sunt mai lungi, ceea ce înseamnă că moleculele cu mase mai mari vor necesita o energie mai ridicată pentru a fi separate și, în consecință, solubilitatea scade cu creșterea masei moleculare.

4. **Compoziția chimică a polimerului**. Reacțiile chimice ale polimerilor pot conduce, în funcție de condiții, la polimeri cu grade de transformare – și deci cu compoziții – diferite. Preponderența unuia sau altuia din tipurile de grupe funcționale aduce după sine solubilitatea într-un solvent sau altul.

5. **Cristalinitatea polimerului.** Interacțiunile intermoleculare sunt mai puternice, pentru același polimer, în stare cristalină decât în stare amorfă, astfel că polimerii cristalini nu sunt solubili la temperatura camerei nici în solvenți cu polaritate apropiată.

6. **Reticularea** face imposibilă dizolvarea polimerilor chiar la densități de reticulare foarte mici, catenele fiind legate prin legături chimice.

7. **Temperatura** poate îmbunătăți sau înrăutăți solubilitatea polimerilor, în funcție de sistemul polimer-solvent.

4. 2. TERMODINAMICA SOLUȚIILOR CONCENTRATE DE POLIMERI

Interpretarea corectă a comportării soluțiilor compușilor macromoleculari necesită înțelegerea termodinamicii interacțiunii polimer-solvent, motiv pentru care studiul termodinamicii soluțiilor de polimeri, ale cărei principii sunt prezentate în subcapitolul de față, este absolut necesar.

Soluțiile de polimeri sunt sisteme polidisperse monofazice bi- sau multicomponente în stare de echilibru, deci sunt caracterizate prin aceleași mărimi termodinamice ca și soluțiile compușilor micromoleculari: parametri termodinamici (temperatură, T ; presiune, p ; număr de moli, n), funcții termodinamice (energie internă, U ; entalpie, H ; entropie, S) și potențiale termodinamice (energie liberă Gibbs, G și energie liberă Helmholtz, F).

Proprietățile de echilibru ale unui sistem pot fi înțelese și/sau prevăzute când se cunoaște energia sa liberă Gibbs în funcție de variabilele independente: temperatură, presiune și compoziție. În termodinamica amestecurilor, mărimea relevantă este energia liberă de amestecare, G^M , definită ca modificarea energiei libere Gibbs determinată de procesul de amestecare:

$$G^M = \sum x_i \mu_i - \sum x_i \mu_i^0 \quad (4.8)$$

unde x_i reprezintă fracția molară a componentei i , μ_i^0 - energia sa liberă molară parțială sau potențialul chimic al componentei i pure și μ_i - energia liberă molară parțială sau potențialul chimic al acesteia în amestec.

Variația potențialului chimic al componentei i datorată amestecării este dată de relația:

$$\mu_i - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial G^M}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j (i \neq j)} \quad (4.9)$$

unde $j \neq i$ indică păstrarea constantă a numerelor de moli ale tuturor componentelor, cu excepția componentei i . Dacă derivarea se face în raport cu numărul de moli de solvent, n_1 , se obține **energia liberă de diluare**, $(\mu_1 - \mu_1^0)$, numită astfel deoarece reprezintă modificarea energiei libere Gibbs la trecerea unui mol de solvent într-o cantitate mare de soluție, astfel încât compoziția acesteia să

rămână neschimbată. Făcând derivarea în raport cu numărul de moli de dizolvat, n_2 , se obține **energia liberă de dizolvare**, $(\mu_2 - \mu_2^0)$, care reprezintă modificarea energiei libere Gibbs la trecerea unui mol de dizolvat într-o cantitate mare de soluție.

Dacă se cunoaște dependența analitică a G^M de variabilele independente, cu ajutorul relațiilor cunoscute în termodinamică se pot obține toate proprietățile termodinamice de bază ale soluțiilor, atât pentru compuși micro- cât și macromoleculari. Teoriile soluțiilor de polimeri, la fel ca ale soluțiilor de compuși micromoleculari, au deci ca scop obținerea relațiilor care permit calcularea mărimilor și funcțiilor termodinamice de amestecare, și în special a entropiei și entalpiei de amestecare, din parametrii fenomenologici ai componentelor și, uneori, din ai amestecului.

Cele mai multe dintre procedeele teoretice de calculare a energiei libere de amestecare folosesc pentru amestecuri modele analizate prin tehnicile termodinamicii statistice. Diversele teorii diferă prin natura și complexitatea modelelor ce stau la bază, prin nivelul tratării mecanic-statistice și prin gradul de exactitate al aproximațiilor matematice introduse în mod inevitabil în calcul.

Pentru o interpretare corectă a comportării soluțiilor de polimeri trebuie să se înțeleagă termodinamica interacțiunii dintre polimer și solvent, motiv pentru care o parte a acestei expuneri va fi consacrată problemei menționate.

În cele ce urmează se prezintă cele mai cunoscute teorii pentru soluțiile de polimeri și modelele care stau la baza acestora.

Problemele întâlnite în analiza funcțiilor termodinamice ale soluțiilor au, așa cum se va vedea, multe puncte comune cu cele discutate când s-au analizat dimensiunile reale ale ghemurilor macromoleculare, dat fiind faptul că ambele fenomene sunt puternic dependente de interacțiunile dintre segmentele polimerului: aparținând aceleiași macromolecule în cazul formei și dimensiunii ghemurilor macromoleculare și aparținând unor molecule diferite în cazul termodinamicii soluțiilor de polimeri.

Împărțirea substanțelor clasice în neelectroliți și electroliți își are corespondentul și în cazul polimerilor: polimerii se împart în neionici și ionici sau polielectroliți. Modul de tratare a soluțiilor polimerilor neionici este complet diferit de cel al soluțiilor de polielectroliți și, în cele ce urmează, se tratează numai soluțiile de polimeri ce aparțin primei clase. Cerințele ce trebuie impuse teoriilor soluțiilor diluate nu sunt identice cu cele necesare pentru a trata soluțiile concentrate, motiv pentru care acestea vor fi tratate separat. Cerințele pentru ultimele fiind mai puțin restrictive, tratarea va începe cu soluțiile concentrate.

Pentru soluții concentrate se prezintă teoria Flory-Huggins, îmbunătățirile aduse acesteia și teoriile ecuațiilor de stare, iar pentru soluții diluate teoriile volumului exclus.

4. 2. 1. Teoria Flory-Huggins

Teoria Flory-Huggins pleacă de la scindarea energiei libere de amestecare, G^M , într-un termen entalpic, H^M , și unul entropic, S^M :

$$G^M = H^M - TS^M \quad (4.10)$$

și evaluează separat cei doi termeni folosind **modelul rețelei pseudocristaline sau cvasicristaline**.

Modul de calcul a celor două funcții termodinamice este identic cu cel folosit pentru soluțiile compușilor micromoleculari: S^M se calculează din numărul de aranjamente posibile ale moleculelor în rețea, iar H^M din modificarea energiilor de interacțiune dintre suprafețele moleculelor ca rezultat al procesului de amestecare. Din aceste motive se vor relua, pe scurt, modelul de calcul și rezultatele obținute pentru soluțiile compușilor micromoleculari.

4. 2. 1. 1. Amestecuri de compuși micromoleculari

Calculul entropiei de amestecare pentru soluții ideale se face pe baza **modelului structurii pseudo- sau cvasicristaline a soluțiilor**, care pleacă de la ordinea la distanță mică existentă în lichide. Astfel, se presupune că soluția este constituită dintr-o rețea ale cărei locuri sunt ocupate fie de o moleculă de solvent, fie de o moleculă de dizolvat cu dimensiuni similare. Fiecare moleculă are z vecini, ceea ce înseamnă că numărul de coordinație al rețelei este z . Moleculele de un tip se pot schimba în rețea cu moleculele de celălalt tip, fără a afecta energia totală a sistemului. Altfel spus, într-o soluție ideală toate configurațiile distincte ale moleculelor au aceeași energie, ceea ce înseamnă că $H^M = 0$.

Conform regulilor termodinamicii statistice, entropia oricărui sistem poate fi scindată în următoarele componente: (a) entropia gradelor de libertate externe (pentru molecule mici acestea sunt, în esență, de translație); (b) entropia gradelor de libertate interne (vibrații și rotații); (c) entropia interacțiunilor intermoleculare; (d) entropia configurațională. Teoria presupune că, în procesul de amestecare, contribuțiile entropice de tipurile a-c nu se modifică, adică acestea nu contribuie la S^M . Presupunerea este urmată probabil foarte rar, deoarece vecini diferiți pot afecta nivelurile de energie ale unei molecule în moduri diverse, ceea ce face ca entropia moleculară să fie dependentă de natura moleculelor din jur.

Entropia configurațională, singura componentă a entropiei de amestecare, este dată de binecunoscuta relație Boltzmann:

$$S^C = S^M = k \ln W \quad (4.11)$$

unde k este constanta Boltzmann și W – numărul de aranjamente microscopice diferite compatibile cu aceeași stare macroscopică a sistemului (numărul de configurații sau de microstări

corespunzătoare unei macrostări date). Utilizarea relației (4.11) implică aranjarea complet întâmplătoare a moleculelor în rețea, condiție respectată numai de **soluțiile ideale și regulate**.

Calculul statistic simplu conduce la următoarea expresie pentru entropia de amestecare:

$$S^M = -R(n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2) \quad (4.12)$$

unde R este constanta universală a gazelor, iar celelalte mărimi au semnificațiile anterioare.

Soluțiile au comportare ideală dacă respectă, pe întregul interval de compoziții și temperaturi, relațiile:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \cdot \ln x_1 \quad (4.13)$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT \cdot \ln x_2$$

Din definiția de mai sus și din relațiile generale pentru entalpia și volumul molar, rezultă două proprietăți importante ale soluțiilor ideale: entalpia de amestecare și variația de volum la amestecare, V^M , sunt nule. În consecință, energia liberă de amestecare este:

$$G^M = -TS^M = RT(n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2) \quad (4.14)$$

relație care arată că proprietățile soluțiilor ideale sunt determinate numai de efectele entropice, datorate dezordinii configuraționale mai mari existente în amestecuri comparativ cu lichidele neamestecate.

Inexistența variației volumului la amestecare nu apare în deducerea statistică, dar este prezentă implicit în presupunerea că dimensiunile locurilor rețelei sunt independente de compoziție.

Marea majoritate a soluțiilor nu au însă comportare ideală. Se pot imagina următoarele tipuri de abateri de la idealitate:

a) $H^M = 0$; $H^E = 0$; $S^E \neq 0$ - soluții **atermice**;

b) $H^M \neq 0$; $H^E \neq 0$; $S^E = 0$ - soluții **regulate**;

c) $H^M \neq 0$; $H^E \neq 0$; $S^E \neq 0$ - soluții **neregulate, generale și neideale**,

unde indicele E desemnează mărimea de exces.

Primele două tipuri de soluții mai sunt denumite și **semiideale**, deoarece una dintre funcțiile termodinamice ce intră în expresia energiei libere Gibbs de amestecare are valoare ideală. Cel de al treilea tip este denumit de Hildebrand soluții **neregulate**. Dacă se acceptă denumirea de semiideale pentru primele două, denumirea de **neideale** ar fi cea mai normală pentru soluțiile aparținând

ultimului tip. Tot în această categorie intră și soluțiile denumite de Flory **generale**, care au entropia de amestecare egală cu a soluțiilor atermice, iar entalpia de amestecare identică cu a celor regulate.

Denumirea de soluție regulată, introdusă de Hildebrand, a fost suplimentată de Guggenheim cu cea de **soluție strict regulată**, care se pretează la o tratare teoretică riguroasă. În această categorie intră soluțiile de compuși nepolari cu molecule similare ca dimensiune. Într-o asemenea situație, forțele dintre două molecule diferite din soluție, ϵ_{ij} , nu alterează aranjarea moleculelor. Apariția efectului termic la amestecare se atribuie variației energiei configuraționale la trecerea componentelor din stare pură în soluție. Astfel, energia de amestecare a unui mol de soluție este diferența dintre energia soluției, E_{ij} , și cea a componentelor înainte de amestecare:

$$E^M = E_{ij} - (E_{ii} + E_{jj})/2 \quad (4.15)$$

Considerând numai interacțiunea dintre vecinii cei mai apropiați, sau așa numita interacțiune de contact, E^M reprezintă diferența de energie la formarea unui mol de contacte între molecule diferite din contacte între molecule identice, se notează cu ΔE și se numește **energie de contact**.

În aceste condiții, entalpia de amestecare se poate calcula din numărul de contacte de diferite tipuri care există într-o soluție ideală și din energia de contact. Numărul de contacte ij este egal cu numărul locurilor celor mai apropiate de molecula considerată de dizolvat înmulțit cu probabilitatea ca unul din aceste locuri să conțină o moleculă de dizolvat. Dacă amestecarea este complet întâmplătoare, această probabilitate este identică cu fracția molară a dizolvatului și se obține următoarea relație pentru entalpia de amestecare:

$$H^M = \Delta E \cdot z \cdot n_1 \cdot x_2 \quad (4.16)$$

mărimile având semnificațiile anterioare.

Derivând relația (4.16) în raport cu n_1 se obține entalpia molară parțială a solventului sau entalpia de diluare:

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta E \cdot z \cdot x_2^2 \quad (4.17)$$

Energia liberă de amestecare pentru soluții regulate este deci:

$$G^M = z \cdot \Delta E \cdot n_1 \cdot x_2 + RT(n_1 \cdot \ln x_1 + n_2 \cdot \ln x_2) \quad (4.18)$$

iar energia liberă de diluare:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = z \cdot \Delta E \cdot x_2^2 + RT \cdot \ln x_1 \quad (4.19)$$

Deși ultimile două ecuații dau rezultate bune pentru multe dintre proprietățile termodinamice ale soluțiilor lichide binare care nu prezintă interacțiuni specifice (interacțiuni dipol-

dipol și/sau legături de hidrogen), nu aceeași este situația în cazul soluțiilor de polimeri. Acestea din urmă prezintă deviații negative mari de la ecuațiile de mai sus, deci aplicarea relațiilor obținute pentru soluții regulate ar implica entalpii exoterme mari, mult mai mari decât valorile obținute experimental pentru soluțiile de polimeri ce se formează cu degajare de căldură. Situația este cu mult mai departe de adevăr pentru soluțiile atermice și, mai ales, pentru cele endoterme. Cu toate acestea, soluțiile regulate constituie baza de plecare pentru tratarea teoriei clasice Flory-Huggins dezvoltată pentru soluții de polimeri.

Deviațiile negative mari ale soluțiilor de polimeri de la legea lui Raoult, precum și entalpiile de amestecare exoterme relativ mici obținute experimental, conduc la concluzia că entropia de amestecare în asemenea soluții trebuie să fie mai mare decât entropia configurațională a soluțiilor ideale. Creșterea anormal de mare a entropiei la amestecarea lanțurilor macromoleculare cu moleculele solventului trebuie căutată în necesitatea ca toate unitățile lanțului flexibil să fie, în mod obligatoriu, legate. Fiecare conformație a lanțului necesită o serie continuă de localizări în spațiu, care nu pot fi ocupate nici de segmentele altor lanțuri, nici de moleculele solventului. Pentru un sistem care conține numai lanțuri macromoleculare - în polimerul amorf ca atare - această restricție are drept urmare micșorarea puternică a numărului de conformații posibile față de situația în care restricția nu se aplică. În prezența solventului, care nu este obligat să ocupe poziții vecine în rețea, lanțurile pot asuma toate conformațiile din proba de polimer amorf, plus conformațiile noi care pot exista în stare amestecată. Acest efect, determinat în întregime de entropia configurațională, se amplifică pe măsura creșterii lungimii lanțurilor macromoleculare.

4.2.1.2. Deducerea ecuațiilor termodinamice în teoria Flory-Huggins

Aplicarea **modelului structurii pseudocristaline a lichidelor** la soluții de polimeri a fost făcută de Flory și Huggins, independent, urmând sugestia lui Meyer că entropia de amestecare a soluțiilor de polimeri trebuie să fie mai mare decât a soluțiilor regulate. Dat fiind faptul că îmbunătățirile ulterioare nu au mărit sensibil concordanța dintre valorile teoretice și datele experimentale, în continuare se prezintă numai versiunea simplă a teoriei, datorată lui Flory, iar îmbunătățirile sunt discutate după prezentarea acesteia.

Ca și pentru soluții regulate, pentru a calcula entropia de amestecare a soluțiilor de polimeri **se idealizează lichidul**, folosind **modelul rețelei pseudocristaline**. Astfel, se presupune că soluția este constituită dintr-o rețea ale cărei locuri sunt ocupate fie de o moleculă de solvent, fie de un așa zis "**segment**" al unei molecule de polimer. Segmentul reprezintă porțiunea de lanț cu volumul egal cu al unei molecule de solvent și nu corespunde totdeauna unei unități monomere.

Numărul x de segmente dintr-un lanț este dat de raportul dintre volumul molar al polimerului, V_2 , și volumul molar al solventului, V_1 :

$$x = \frac{V_2}{V_1} \quad (4.20)$$

În ipoteza că entropia de amestecare se datorează numai amestecării întâmplătoare a polimerului cu solventul, calcularea sa se bazează pe următoarele presupuneri:

a) Toate moleculele polimerului sunt flexibile și au dimensiuni identice; calculul s-a efectuat deci pentru un polimer monodispers flexibil și s-a extins apoi pentru polimeri polidisperși.

b) Rețeaua pseudocristalină este constituită din N_0 locuri, fiecare conținând o moleculă de solvent sau un segment macromolecular, capabile să-și interschimbe locurile.

c) Entalpia de amestecare este nulă, deci soluția este considerată atermică.

d) Sistemul conține N_1 molecule de solvent și N_2 molecule de polimer, fiecare constituită din x segmente, deci numărul total de locuri al rețelei este: $N_0 = N_1 + xN_2$; de aici apare implicit presupunerea că nu există modificare de volum la amestecare.

e) Numărul de coordinație al rețelei este z . Aceasta înseamnă că dacă primul segment al unei macromolecule este situat într-un loc dat, segmentul al doilea poate fi plasat în z locuri vecine în situația în care rețeaua este goală.

f) Segmentele trebuie să ocupe x locuri consecutive în rețea.

Existența unei asemenea rețele, cu dimensiuni ale locurilor și număr de coordinație independente de compoziție, presupune similitudinea structurilor locale ale polimerului și solventului, presupunere ce nu corespunde realității, întrucât segmentele polimerului sunt menținute la un loc prin forțe de natură chimică, pe când moleculele solventului prin forțe intermoleculare.

Calculul numărului modurilor distincte de aranjare a moleculelor dizolvatului și solventului în rețea, W_{12} , se face considerând că rețeaua se umple moleculă cu moleculă, începând cu moleculele polimerului și adăugând apoi moleculele solventului, adică înmulțind numerele modurilor în care fiecare moleculă adăugată succesiv poate fi acomodată de rețea (se consideră că introducerea unei molecule de polimer nu este afectată de moleculele deja existente). La adăugarea fiecărei molecule de polimer trebuie să se țină seama de faptul că cele x segmente ale sale trebuie să ocupe, în mod obligatoriu, x locuri consecutive, așa cum se poate vedea în figura 4.3.

Dacă rețeaua este complet goală, primul segment al primei macromolecule se poate plasa în N_0 moduri; primul segment odată plasat, cel de al doilea se poate situa în orice poziție vecină cu primul, adică în z moduri.

Considerând că rețeaua conține deja N molecule de polimer, care ocupă xN locuri, primul segment al moleculei ($N + 1$) se poate plasa în oricare dintre cele $(N_0 - xN)$ locuri libere. Segmentele fiind legate, cel de al doilea poate ocupa orice poziție vecină cu primul. Numărul acestor poziții este $z(1 - f_N)$, unde f_N reprezintă probabilitatea ca unul din locurile vecine cu un segment dat să fie ocupat de asemenea segmente, iar $(1 - f_N)$ - probabilitatea ca un asemenea loc să

nu fie ocupat de asemenea segmente. Numărul de poziții posibile pentru segmentul al 3-lea este $(z - 1) \cdot (1 - f_N)$, unul din locurile posibile fiind ocupat de segmentul 2. Numărul de aranjamente pentru segmentele următoare se consideră identic cu cel pentru segmentul al 3-lea. Factorul $(z - 1)$ se păstrează pentru că cel puțin unul din locurile vecine este ocupat în mod precis de segmentul anterior celui considerat. Presupunând că factorul $(1 - f_N)$ este valabil pentru a exprima probabilitatea ca unul din locurile vecine cu un segment dat să nu fie ocupat pentru cele $(x - 1)$ segmente, calculul exclude posibilitatea ca lanțul macromolecular să formeze bucle intramoleculare, ceea ce conduce la contacte între segmente îndepărtate din catenă. Cu alte cuvinte, teoria neglijează creșterea densității segmentelor soluției determinată de segmentele din același lanț introduse anterior.

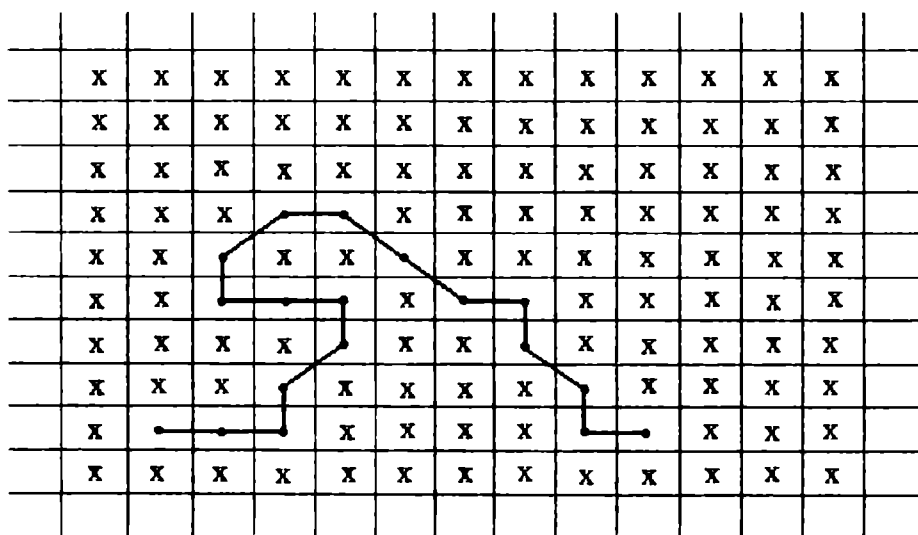


Figura 4.3. Localizarea unei macromolecule în rețeaua pseudocristalină a solventului

Numărul aranjamentelor posibile pentru lanțul $(N + 1)$ compus din x segmente, w_{N+1} , este dat de produsul factorilor enumerați:

$$\begin{aligned}
 w_{N+1} &= (N_0 - xN) \cdot z(1 - f_N) \cdot (z - 1)(1 - f_N) \dots (z - 1)(1 - f_N) = \\
 &= (N_0 - xN) \cdot z \cdot (z - 1)^{x-2} \cdot (1 - f_N)^{x-1}
 \end{aligned}
 \tag{4.21}$$

Numărul modurilor distincte de aranjare în rețea a celor N_2 lanțuri macromoleculare și a celor N_1 molecule de solvent astfel încât segmentele fiecăruia să ocupe x locuri vecine, W_{12} , adică **probabilitatea termodinamică a soluției**, este dat de produsul probabilităților independente ale celor N_2 lanțuri:

$$W_{12} = \frac{1}{N_2!} \prod_{N=0}^{N_2-1} w_{N+1}
 \tag{4.22}$$

Factorul $N_2!$ ține seama de faptul că macromoleculele nu se pot diferenția, deci ordinea de introducere a acestora în rețea nu conduce la stări distincte. Introducerea celor N_1 molecule de solvent nu contribuie cu nimic la W_{12} , deoarece există un singur mod de umplere a acestor locuri - fiecare loc conține o moleculă de solvent. Pentru W_{12} se obține deci expresia:

$$W_{12} = \frac{1}{N_2!} \prod_{N=0}^{N_2-1} (N_0 - xN) \cdot z \cdot (z-1)^{x-2} \cdot (1 - f_N)^{x-1} \quad (4.23)$$

Pentru a putea efectua calculul, este necesar să se evalueze f_N - probabilitatea ca unul din locurile vecine cu un segment al lanțului ($N + 1$) să fie deja ocupat de segmente introduse anterior. Flory a făcut presupunerea că această probabilitate este egală cu densitatea totală a segmentelor soluției:

$$f_N = \frac{xN}{N_0} \quad (4.24)$$

aproximație ce simplifică foarte mult calculele.

Relația (4.24) neglijează faptul că și celelalte N lanțuri ocupă locuri consecutive în rețea, precum și influența acestora asupra lanțului ($N + 1$). Consecințele acestei aproximații sunt neglijabile pentru soluții concentrate, dar foarte importante pentru soluții diluate. Acestea din urmă sunt discontinue, constând din ghemuri macromoleculare - domenii cu densitate relativ mare de segmente - separate de solvent.

Combinând ecuațiile (4.23) și (4.24) se obține pentru **probabilitatea termodinamică a soluției de polimer**:

$$W_{12} = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{x-2}}{N_0^{x-1}} \right]^{N_2} \prod_{N=0}^{N_2-1} (N_0 - xN)^x \quad (4.25)$$

Pentru a evalua entropia de amestecare cu ajutorul relației lui Boltzmann [(4.11)], trebuie să se cunoască atât probabilitatea termodinamică, W_1 , a solventului, cât și probabilitatea termodinamică, W_2 , a polimerului amorf. Pentru solventul pur probabilitatea termodinamică este egală cu unitatea, deci $W_1 = 1$.

W_2 reprezintă numărul de moduri în care pot fi aranjate N_2 molecule de polimer în rețea, pentru a se obține un aranjament dezordonat, izotrop. Un macrocristal perfect compus din N_2 lanțuri are $W_2 = 1$, deoarece există un singur mod de aranjare a particulelor, deci o singură configurație. În cazul polimerilor amorfi trebuie calculată entropia de tranziție de la starea cristalină la starea de fază lichidă, cunoscută sub numele de **entropie de dezorientare**. Probabilitatea W_2 se poate determina tot cu ajutorul teoriei rețelei cvasicristaline, considerând însă rețeaua constituită numai din polimer, adică din xN_2 locuri, deci cu ajutorul relației (4.25) în care se înlocuiește N_0 cu xN_2 :

$$W_2 = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{x-2}}{(xN_2)^{x-1}} \right]^{N_2} \prod_{N=0}^{N_2-1} (xN_2 - xN)^x \quad (4.26)$$

Inlocuind relațiile (4.25) și (4.26) în expresia entropiei de amestecare se obține:

$$S^M = S^C = k \cdot \ln \left[\left(\frac{xN_2}{N_0} \right)^{N_2(x-1)} \prod_{N=0}^{N_2-1} \left(\frac{N_0 - xN}{xN_2 - xN} \right)^x \right] \quad (4.27)$$

Evaluarea produsului (vezi anexa 2) conduce la relația:

$$\prod_{N=0}^{N_2-1} \frac{N_0 - xN}{xN_2 - xN} = \frac{(N_0/x)!}{N_2!(N_1/x)!} \quad (4.28)$$

În consecință, entropia de amestecare capătă expresia:

$$S^M = k \cdot \ln \left[\left(\frac{xN_2}{N_0} \right)^{N_2(x-1)} \left(\frac{(N_0/x)!}{N_2!(N_1/x)!} \right)^x \right] \quad (4.29)$$

Utilizând aproximația Stirling pentru logaritmul natural al factorialilor, relația (4.29) devine (vezi anexa 2):

$$S^M = -k \left(N_1 \cdot \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \cdot \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right) = -k(N_1 \cdot \ln \varphi_1 + N_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (4.30)$$

unde φ_1 și φ_2 sunt fracțiile de volum ale solventului, respectiv polimerului. Pentru un mol de amestec ecuația se scrie:

$$S^M = -R(n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (4.31)$$

Din cele de mai sus rezultă că entropia de amestecare a polimerilor cu solvenții este dată de o relație similară cu entropia de amestecare a soluțiilor ideale, în care însă fracțiile molare sunt înlocuite cu fracțiile de volum corespunzătoare.

Pentru polimeri polidispersi relația (4.31) devine:

$$S^M = -R \left(n_1 \cdot \ln \varphi_1 + \sum_i n_i \cdot \ln \varphi_i \right) \quad (4.32)$$

Însumarea extinzându-se pentru toate speciile din sistem.

Dacă volumele molare ale solventului și polimerului ar fi egale, $x = 1$, $\varphi_i = x_i$ și ecuațiile pentru soluții Flory-Huggins sunt identice cu cele pentru soluții ideale. Cum $x \gg 1$ în cazul

polimerilor, pentru o compoziție dată a soluției entropia configurațională este mai mare decât valoarea pentru soluții ideale.

Entropia de diluare se obține prin derivarea relației (4.31) în raport cu n_1 :

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{\partial S^M}{\partial n_1} \right)_{n_2} = -R \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \cdot \varphi_2 \right] \quad (4.33)$$

Comparând această relație cu cea pentru entropia de diluare a soluțiilor ideale se observă că egalitatea se obține, din nou, pentru $x = 1$. În afara acestui caz particular, care nu se întâlnește pentru soluțiile de polimeri, relația (4.33) dă valori mai mari.

Dacă amestecarea este atermică, energia liberă de amestecare este dată de relația:

$$G^M = RT(n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (4.34)$$

iar energia liberă de diluare de:

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \cdot \varphi_2 \right] \quad (4.35)$$

Aceste relații sunt valabile numai pentru amestecarea întâmplătoare a polimerilor monodispersi cu solvenții, în absența factorilor energetici care favorizează contactele de un anumit tip. Relația (4.35) prevede abateri negative de la legea lui Raoult, care se măresc odată cu creșterea raportului volumelor molare x (odată cu creșterea lungimii și deci a masei macromoleculilor).

Dacă amestecarea nu este atermică, ca în majoritatea cazurilor reale, trebuie să se ia în considerație și contribuția factorului entalpic.

Considerând numai interacțiunea dintre vecinii cei mai apropiați, sau contribuția de contact, entalpia de amestecare este dată de relația (4.16) pentru soluții regulate, în care fracția molară trebuie înlocuită însă cu fracția de volum:

$$H^M = z \cdot \Delta E \cdot n_1 \cdot \varphi_2 \quad (4.36)$$

iar entalpia de diluare de relația (4.17), cu aceeași substituție:

$$\bar{H}_1 = z \cdot \Delta E \cdot \varphi_2^2 \quad (4.37)$$

Energia de contact ΔE este o mărime constantă, care depinde numai de natura sistemului solvent-dizolvat și care este independentă de dimensiunea moleculelor dizolvatului, deci se poate utiliza atât pentru compuși micro- cât și macromoleculari. Raportul:

$$\frac{z \cdot \Delta E}{RT} = \chi \quad (4.38)$$

este o mărime adimensională, care caracterizează energia de interacțiune dintre polimer și solvent - raportată la o moleculă de solvent - împărțită prin produsul RT și se numește **parametru de interacțiune polimer-solvent** sau **parametru de interacțiune Flory-Huggins**. În funcție de acesta entalpia de amestecare se scrie:

$$H^M = R \cdot T \cdot \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2 \quad (4.39)$$

iar entalpia de diluare:

$$\Delta \bar{H}_1 = R \cdot T \cdot \chi \cdot \varphi_2^2 \quad (4.40)$$

Totuși, ultimele două relații pentru soluțiile de compuși macromoleculari sunt mai puțin plauzibile decât relațiile corespunzătoare pentru soluțiile de compuși micromoleculari din următorul motiv: pentru o soluție de compus micromolecular toate locurile de contact z sunt disponibile pentru contactul cu moleculele solventului, în timp ce într-o soluție de polimer două dintre locurile de contact ale unui segment sunt ocupate permanent de segmente vecine și numai $(z - 2)$ sunt disponibile. Astfel, ultimele două relații sunt valabile numai când diferența dintre z și $(z - 2)$ este neglijabilă, adică la limita de valoare infinită a lui z . O asemenea limită nu are, evident, semnificație fizică. O statistică mai avansată, care ține seama de valoarea finită a lui z , consideră că parametrul de interacțiune polimer-solvent depinde de concentrație: crește ușor cu mărirea fracției de volum a polimerului.

Influența lui z asupra χ reprezintă manifestarea unui fenomen mai general: raportul suprafață/volum pentru o moleculă este, de obicei, mai mic pentru polimeri decât pentru solvenți. Locul interacțiunilor îl constituie însă suprafața moleculei. Deci fracția de volum din termenul de interacțiune trebuie înlocuită cu fracția de suprafață.

Cu presupunerile și aproximațiile amintite, teoria Flory-Huggins conduce la următoarele expresii pentru energia liberă de amestecare, respectiv de diluare:

$$G^M = RT(n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2) \quad (4.41)$$

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \cdot \varphi_2 + \chi \cdot \varphi_2^2 \right] \quad (4.42)$$

$RT\chi$ reprezintă deci acea parte a modificării energiei libere Gibbs care se datorează contactelor segment-solvent ce se stabilesc atunci când un mol de solvent este transferat din solventul pur într-o cantitate mare de polimer, astfel încât fracția de volum a acestuia din urmă să rămână practic egală cu unitatea.

După cum se vede, singurele variabile în teoria Flory-Huggins sunt fracția de volum a polimerului, φ_2 , și numărul de segmente, x , care se determină ușor cunoscând masele moleculare și densitățile polimerului și solventului.

Examinând relațiile (4.41) și (4.42) se constată că acestea nu sunt altceva decât ecuațiile fundamentale ale soluțiilor regulate scrise pentru amestecuri în care moleculele dizolvatului și solventului au dimensiuni diferite și uneori sunt întâlnite sub numele de ecuații Flory-Huggins.

Dacă χ tinde către zero (pentru soluții atermice), ecuația (4.42) se reduce la relația pentru soluții ideale, pentru care activitatea a_1 este egală cu fracția molară x_1 și coeficientul de activitate γ_1 este egal cu unitatea. Pentru soluții de polimeri care nu sunt atermice, activitatea solventului este dată de relația:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \cdot \varphi_2 + \chi \cdot \varphi_2^2 \quad (4.43)$$

Fracțiile de volum fiind funcții de numerele de moli, la limita fracțiilor de volum foarte mici partea dreaptă a ecuației (4.43) este egală cu $\ln x_1$, adică potențialul chimic al solventului este egal cu cel al unei soluții ideale având aceeași fracție molară, ceea ce înseamnă că chiar și soluțiile de polimeri urmează legea lui Raoult la limita de diluție extremă. La concentrații mai mari scăderea activității a_1 cu creșterea concentrației polimerului, exprimată ca fracție de volum, este mai bruscă pentru soluțiile care urmează ecuația (4.43).

Din relația (4.43) este evident că pentru soluții endoterme, care au valori pozitive pentru H^M și χ , devierea de la legea lui Raoult este pozitivă, iar pentru soluții exoterme, care au valori H^M și χ negative, devierea de la legea lui Raoult este negativă.

În multe situații, în special când este vorba de soluții diluate, este convenabil să se exprime activitatea solventului sub formă de serie de puteri în funcție de concentrația c_2 a polimerului, exprimată în g/ml. Pentru modelul rețelei cvasicristaline, care consideră că nu are loc modificare de volum la amestecare, fracțiile de volum sunt legate de concentrații prin relația:

$$\varphi_i = c_i v_i \quad (4.44)$$

unde v_i reprezintă volumul specific. Dezvoltând $\ln(1 - \varphi_2)$ în serie Taylor și folosind relația (4.44), ecuația (4.43) se transformă în:

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2^3}{3} - \dots + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \cdot \varphi_2 + \chi \cdot \varphi_2^2 = \\ &= -\left[\frac{c_2 v_2}{x} + c_2 v_2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) + \frac{c_2^3 v_2^3}{3} + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.45)$$

Ținând seama că $V_2 = v_2 M_2$ relația se mai poate scrie:

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= -c_2 V_1 \left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{c_2 v_2^2}{V_1} + \frac{c_2^2 v_2^3}{3V_1} + \dots \right] = \\ &= -c_2 V_1 \left[\frac{1}{M_2} + Bc_2 + Cc_2^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (4.46)$$

unde cel de al doilea coeficient virial, B, și cel de al treilea, C, sunt definiți de coeficienții seriei de puteri. Interpretarea acestora în teoria Flory-Huggins este evidentă din relația (4.45).

Când cel de al doilea coeficient virial este zero, ecuația (4.46) se simplifică și măsurătorile sunt ușor de interpretat. O asemenea situație se poate numi ideală. Deoarece acest termen s-a folosit pentru sisteme ale căror activități sunt egale cu fracțiile molare, asemenea soluții vor fi denumite **pseudoideale**.

Din ecuația (4.46) se vede că B tinde către zero când parametrul de interacțiune polimer-solvent este egal cu 1/2. Conform ecuației de definiție (4.38), χ este invers proporțional cu temperatura absolută. Aceasta înseamnă că dacă χ este pozitiv, ceea ce se întâmplă pentru cele mai multe sisteme polimer-solvent, valoarea 1/2 se obține la o anumită temperatură, specifică pentru sistemul polimer-solvent dat.

Teoria Flory-Huggins descrie dependența de temperatură a mărimilor și funcțiilor termodinamice de amestecare pentru soluțiile de polimeri. S-a găsit că, din cauza limitărilor conceptuale, teoria nu este satisfăcătoare pentru a descrie dependența de temperatură a proprietăților termodinamice ale soluțiilor, motiv pentru care Flory i-a adus modificări prezentate în continuare.

4. 2. 1. 3. Modificări aduse de Flory teoriei

Cel de al doilea coeficient virial este determinat de factorul $(1/2 - \chi)$ din relația (4.46), termenul 1/2 aparând din dezvoltarea în serie Taylor a $\ln(1-\phi_2)$ din expresia entropiei de amestecare, iar termenul χ este de origine entalpică (energetică). În sistemele reale, contactele moleculare pot modifica contribuția moleculelor individuale la entropie dacă energia de contact este diferită de zero. Într-o asemenea situație, aranjarea segmentelor macromoleculare în soluție nu mai este statistică, fiind favorizate energetic contactele de un anumit tip. Deci existența energiei de contact face ca numai un anumit număr din totalul locurilor neocupate să fie preferat, ceea ce are consecințe și asupra entropiei. Rezultă că χ are și o componentă entropică. În mod similar, atribuind valoarea 1/2 termenului entropic, s-a considerat numai entropia configurațională a modelului de rețea și s-au neglijat contribuțiile posibile datorate modificărilor de volum la amestecare și interacțiunilor de contact.

Din cele de mai sus rezultă că este mai oportun să se renunțe la valorile particulare ale celor doi termeni și să se utilizeze valorile generale neprecizate: ψ pentru termenul entropic și χ pentru cel entalpic. Este convenabil să se postuleze că termenul entalpic este invers proporțional cu temperatura și să se înlocuiască χ cu $\psi\theta/T$, unde θ este un parametru cu dimensiuni de temperatură. Acestea se pot scrie:

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi - \chi = \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (4.47)$$

Folosind noile notații, expresia pentru cel de al doilea coeficient virial se scrie:

$$B = \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{v_2^2}{V_1} \quad (4.48)$$

Rezultă că la o temperatură dată $T = \theta$, B tinde către zero și soluțiile devin pseudoideale. Asemenea soluții sunt denumite **soluții theta**, iar temperatura la care acestea se comportă astfel - **temperatură theta**. La temperaturi mai mari ca θ , B are valori pozitive, iar la temperaturi mai mici decât θ , B are valori negative.

Introducând relația (4.47) în modelul Flory-Huggins premisele modelului rețelei pseudocristaline sunt abandonate și ecuația (4.48) aparține modelelor fenomenologice, care vor fi tratate, pe scurt, mai departe.

Parametrul θ este o temperatură unică pentru fiecare sistem polimer-solvent, care are următoarele caracteristici:

- interacțiunile la distanță mare nete, responsabile pentru devierea conformației lanțului macromolecular de la comportarea ideală, dispar;
- cel de al doilea coeficient virial este zero (soluția are comportare pseudoideală);
- soluția este în apropierea separării de faze lichid-lichid.

Relațiile Flory-Huggins se aplică și polimerilor polidisperși, dacă se înlocuiește numărul de segmente, x , cu numărul mediu numeric de segmente, \bar{x}_n .

4. 2. 1. 4. Proprietățile soluțiilor Flory-Huggins

Parametrul χ este o măsură a puterii de dizolvare a solventului pentru polimer. Deoarece energia liberă de diluare crește cu mărirea lui χ , solvenții slabi vor avea valori χ mai mari ca $1/2$, iar solvenții buni mai mici ca $1/2$. Dacă χ depășește o anumită valoare critică, χ_{cr} , energia liberă de diluare nu mai este funcție monoton descrescătoare de ϕ_2 și sistemul se separă în două faze de soluții lichide: una bogată în solvent și una bogată în polimer. Din ecuațiile pentru energia liberă de amestecare și de diluare se vede că acest lucru are loc pentru soluții endoterme (când $\chi > 0$). Într-un

asemenea caz χ crește cu scăderea temperaturii, ceea ce dă naștere la curbe de separare de faze sau de coexistență a fazelor cu temperatură de solubilitate critică superioară (TSCS). Compoziția critică, φ_{2c} , și $\chi_{c\alpha}$ se obțin din expresia energiei libere de diluare, punând condițiile de punct critic:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (4.49)$$

Pentru mărimile critice de mai sus se obțin valorile (vezi anexa 3):

$$\varphi_{2c} = \frac{1}{1 + x^{1/2}} \quad (4.50)$$

respectiv:

$$\chi_{c\alpha} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x} \quad (4.51)$$

Pentru soluții regulate fracția molară critică a dizolvatului, $x_{2c} = \frac{1}{2}$ și $\chi_{c\alpha} = 2$, ceea ce înseamnă curbe de coexistență simetrice, cu maximum la 1/2.

Diferența față de soluțiile regulate constă deci în influența raportului volumelor molare x (numărului de segmente) asupra φ_{2c} și $\chi_{c\alpha}$. Dacă $x = 1$ se obțin rezultatele pentru soluții regulate.

Pentru polimeri, care au totdeauna $x \gg 1$, $\varphi_{2c} \cong x^{-1/2}$. Aceasta înseamnă că maximum curbei de coexistență este deplasat la concentrații foarte mici dacă lanțul macromolecular este foarte lung. Deci curbele de coexistență pentru polimeri devin foarte asimetrice, cu maximum deplasat spre concentrații cu atât mai mici, cu cât masa moleculară a polimerului este mai mare, cum se arată în figura 4.4. De asemenea, în aceste condiții $\chi = 1/2$.

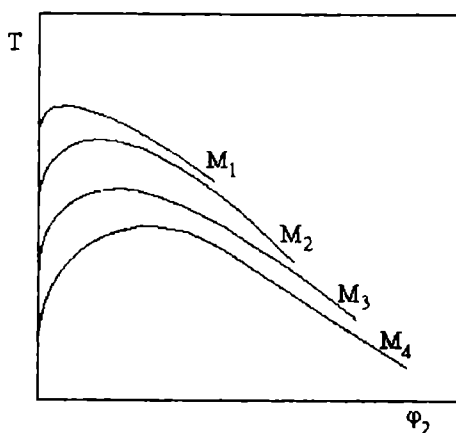


Figura 4.4. Dependența temperaturii de solubilitate critică superioară de masa moleculară a polimerului: $M_1 > M_2 > M_3 > M_4$

Punctul de miscibilitate corespunzător valorii $x = \infty$ a fost denumit de Flory punct theta. Variind temperatura la compoziție constantă a soluției, punctul theta corespunde unui solvent theta la temperatura theta.

Teoria Flory-Huggins explică următoarele fenomene întâlnite în soluții de polimeri:

- asimetria puternică a curbelor de coexistență a fazelor;
- deplasarea temperaturii de solubilitate critice superioare spre valori mai mici ale fracțiilor de volum odată cu creșterea masei moleculare a polimerului;
- fracționarea polimerilor din soluție prin scăderea temperaturii și prin adaos de nesolvent;
- cristalizarea polimerilor din soluții.

Corespondența cantitativă dintre datele calculate și rezultatele experimentale nu este suficient de bună dacă nu se ține seama de natura polidispersă a polimerului.

4. 2. 1. 5. Îmbunătățiri ulterioare aduse teoriei Flory-Huggins

Termenii datorati entropiei configuraționale și interacțiunilor de contact din expresia energiei libere Gibbs de amestecare, obținuți cu ajutorul teoriei Flory-Huggins, au o bază teoretică diferită. Contribuția inițială a teoriei este calculul entropiei de amestecare (configuraționale), care explică satisfăcător modul în care forma de lanț a macromoleculilor afectează proprietățile soluției. Entropia de amestecare s-a evaluat și combinatorial, pentru a considera mai exact următorii factori:

- probabilitatea de ocupare a locurilor;
- numărul contactelor intermoleculare;
- flexibilitatea limitată a lanțurilor.

Ecuatiile rezultate implică însă și alți parametri în afară de ϕ_2 și x , iar concordanța dintre datele teoretice și cele experimentale nu este îmbunătățită.

Neconcordanța celor două categorii de date s-a atribuit termenului entalpic (de contact) din expresia energiei libere Gibbs, dat de relația (4.39), adăugat arbitrar, ca în cazul soluțiilor regulate.

În cazul soluțiilor de polimeri flexibili nepolari în solvenți nepolari, când nu au loc interacțiuni specifice, contribuția datorată interacțiunilor de contact este mică și poate fi neglijată și teoria dă rezultate mai bune decât atunci când polimerii și solvenții sunt polari.

Din relația (4.42) se observă că energia liberă de diluare poate fi scrisă ca suma contribuțiilor configuraționale și a celor de contact:

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = (\mu_1 - \mu_1^0)_{\text{conf}} + (\mu_1 - \mu_1^0)_{\text{cont}} \quad (4.52)$$

Orofino și Flory au arătat că termenul $RT\chi\phi_2^2$ nu este expresia completă a energiei libere de diluare de contact, ci aceasta trebuie exprimată ca o serie de puteri în funcție de ϕ_2 , doar primul termen fiind dat de valoarea de mai sus:

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = RT(\chi_1\phi_2^2 + \chi_2\phi_2^3 + \chi_3\phi_2^4 + \dots) \quad (4.53)$$

Parametrii χ_1, χ_2, \dots sunt constanți la o temperatură dată. Ecuația (4.53) nu are nici un termen în ϕ_2 pentru concordanță cu legea lui Raoult la diluție infinită. Orofino și Flory nu au dat interpretare fizică parametrului χ_1 , ci l-au considerat constantă empirică. Teoria mai generală a lui McMillan și Meyer arată că χ_1 este o măsură a contactelor binare dintre segmentele polimerului, χ_2 - a contactelor ternare etc. Principala aplicație a acestei teorii este la interpretarea celui de al doilea coeficient virial. Nici această teorie nu explică situațiile pentru care amestecarea are loc cu variație de volum. Încercarea de a considera dimensiunea locurilor rețelei dependentă de compoziție conduce la parametri adiționali, necontrolabili.

Teoria Flory-Huggins nu prezintă concordanță cantitativă cu datele experimentale sub două aspecte principale:

- nu dă dependența parametrului de interacțiune polimer-solvent de concentrația polimerului, observată experimental;
- pentru soluții atermice entropia de diluare este mai mare algebric decât cea rezultată din contribuția configurațională.

În această situație, Flory și colab. au dezvoltat o nouă teorie, care leagă comportarea termodinamică a soluțiilor cu aspectele specifice structurii și forțelor moleculare ale componentelor pure și care îmbunătățește concordanța dintre datele calculate și rezultatele experimentale deoarece ține seama de diferențele de structură ale celor două componente în stare pură.

4. 2. 2. Teoria ecuațiilor de stare

Teoria Flory-Huggins nu ține seama de diferențele de structură ale componentelor în stare de fază lichidă care se amestecă și deci de influența caracteristicilor structurale ale acestora asupra proprietăților termodinamice ale soluției. Ipoteza că un loc al rețelei este ocupat fie de o moleculă de solvent, fie de un segment al unei macromolecule implică similitudinea structurilor locale ale componentelor, exprimată prin faptul că solventul și amestecul au același număr de coordinație. Aceasta are automat următoarele consecințe: variația de volum la amestecare este zero, iar entalpia de amestecare este dată numai de diferența energiilor de contact [relația (4.36)]. În consecință, soluțiile sunt incompresibile și fenomenele dependente de presiune nu pot fi descrise. Teoria nu explică, de asemenea, de ce pentru unele sisteme polimer-solvent acesta din urmă devine mai slab la ridicarea temperaturii, deci separarea de faze are loc la încălzire - curbele de coexistență prezintă temperatură de solubilitate critică inferioară (TSCI). Mai recent s-a demonstrat că, practic, toate soluțiile de polimeri au o asemenea comportare, dacă temperatura se ridică suficient.

O teorie cuprinzătoare trebuie să permită nu numai calculul entropiei și entalpiei de amestecare, ci trebuie să dea și relația dintre volumul, presiunea și temperatura sistemului, adică ecuația de stare a acestuia. Deși există mai multe moduri de abordare a problemei, în continuare se prezintă forma cea mai des întâlnită în literatura de specialitate, care are la bază conceptul dezvoltat inițial de Prigogine și elaborat apoi de Flory și colab.

Flory și colab. au renunțat la modelul rețelei pseudocristaline și au folosit **funcția de partiție Z** a sistemului sau **suma de stare** dată de mecanica statistică pentru amestec. Funcția de partiție odată cunoscută, se pot obține toate celelalte mărimi termodinamice folosind relația dintre aceasta și energia liberă Helmholtz, F , care - pentru lichide și solide la presiuni mici - este egală cu energia liberă Gibbs:

$$G \cong F = -kT \cdot \ln Z \quad (4.54)$$

Modelul ales pentru dezvoltarea teoriei este foarte general, pentru a putea descrie atât comportarea componentelor pure, cât și a amestecurilor acestora.

4. 2. 2. 1. Teoria ecuațiilor de stare pentru lichide pure

Teoria **postulează** pentru forma matematică a funcției de partiție a unui lichid pur constituit din N molecule conținute în volumul V următoarea relație:

$$Z = W \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (4.55)$$

unde W reprezintă suma de stare pentru cele N molecule care nu interacționează, iar E_0 - energia intermoleculară medie a sistemului, termen care introduce interacțiunea moleculelor. Deci trebuie evaluat pe de o parte W , iar pe de altă parte E_0 .

Evaluarea sumei de stare W se face utilizând **modelul celular**, care consideră că fiecare moleculă sferică de lichid se află într-o celulă cubică, delimitată de vecinii cei mai apropiați; molecula se mișcă în celula sa independent de celelalte molecule. Gradele de libertate interne (în special vibrațiile și rotațiile grupelor mici) nu sunt importante pentru procesul de amestecare și, în consecință, se pot neglija. În schimb, gradele de libertate ale moleculei sau ale părților acesteia datorate deplasării sunt strâns legate de entropie și trebuie luate în considerație. Pentru moleculele mici, gradele de libertate externe se reduc la cele trei grade de libertate de translație. În cazul moleculelor mari, și în special al macromoleculelor, părți importante ale acestora se pot deplasa mai mult sau mai puțin independent unele de altele. Asemenea molecule au deci un număr mare de grade de libertate externe, număr determinat de structura moleculară.

Pentru simplificare se consideră un sistem unidimensional constituit din N particule sferice impenetrabile cu diametrul σ , care nu interacționează, situate pe o linie de lungime L (fig. 4.5). Latura celulei este $l = L/N$. Notând cu v volumul celulei, relația dintre acesta și latură este: $l = v^{1/3}$.

Modelul mai presupune că moleculele au un **miez dur (core)** care nu poate fi comprimat. Volumul v ocupat de o moleculă este deci totdeauna mai mare decât volumul v^* al miezului său.

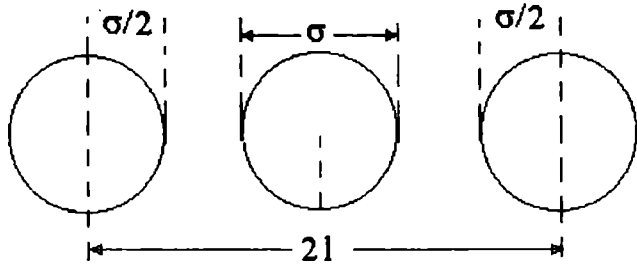


Figura 4.5. Sistem celular unidimensional

Spațiul liniar în care se poate mișca molecula, sau **lungimea liberă** ce revine unei molecule, este $(l - \sigma)$. Pentru un asemenea sistem funcția de partiție este:

$$W = [(l - \sigma)e]^N \tag{4.56}$$

singura mișcare fiind cea de translație pe o singură direcție. Factorul e reprezintă entropia adițională care ar apărea dacă moleculele ar avea acces în tot spațiul configurațional și poartă numele de entropie comunală.

Similar lungimii libere a unei molecule se poate defini **volumul liber**, v_1 , ca diferența dintre v și v^* . Exprimat în funcție de latura celulei și diametrul moleculei, acesta - așa cum se vede din figură - se poate scrie:

$$v_1^{1/3} = 2(l - \sigma) = 2(v^{1/3} - \sigma) \tag{4.57}$$

În consecință, pentru molecule sferice:

$$v_1 = 2^3(v^{1/3} - \sigma)^3 \tag{4.58}$$

Înlocuind dimensiunea liniară σ a moleculei în funcție de volumul miezului său, notând raportul $\sigma^3/v^* = \gamma$ - raport ce depinde de forma geometrică a moleculei și se numește **factor geometric** (2^3 pentru forma sferică) - și extinzând la spațiul tridimensional, relația (4.56) se scrie:

$$W = [\gamma^{1/3}(v^{1/3} - v^{*1/3})e]^{3N} \tag{4.59}$$

Ultima relație se poate scrie și într-o formă aplicabilă la molecule liniare, dacă se împarte lanțul arbitrar în x segmente de dimensiuni egale. În acest caz v^* reprezintă volumul miezului segmentului, v - volumul ocupat de segment, iar xv - volumul molecular. Segmentele fiind legate în lanț, numărul gradelor de libertate pentru un segment este mai mic decât pentru o moleculă liberă. Notând cu c raportul dintre numărul gradelor de libertate de translație ale unui segment și ale unei molecule mici, numărul gradelor de libertate pentru un segment este $3c$, iar pentru xN segmente este $3xNc$, și ecuația (4.59) pentru molecule liniare devine:

$$W = \left[\gamma^{1/3} (v^{1/3} - v^{*1/3}) \right]^{3xNc} \quad (4.60)$$

Pe baze fizice se poate anticipa că $0 < c < 1$, dar nu există nici o cale exactă de a calcula a priori valorile lui c . Deși este de așteptat ca valoarea c să scadă cu creșterea temperaturii și cu micșorarea densității, teoria prevede valori constante pentru c pe întregul interval de temperaturi și presiuni considerat.

Funcția de partiție (4.60) se poate scrie și sub forma:

$$W = W_c \left[\gamma^{1/3} (v^{1/3} - v^{*1/3}) \right]^{3xNc} \quad (4.61)$$

unde W_c reprezintă factorul combinatorial, care include și factorul de entropie comunală și care dă numărul de moduri în care moleculele se pot aranja în lichid. În această privință teoria nu aduce nimic nou, ci adoptă rezultatele modelului rețelei pseudocristaline: $k \ln W_c$ se identifică cu entropia configurațională dată de relația (4.31). Expresia din paranteză consideră măsura în care se manifestă gradele de libertate externe individuale.

Relația (4.61) este identică - ca formă - cu cea obținută de Prigogine folosind teoria celulară. În continuare diferă modul de evaluare a energiei intermoleculare a lichidului, adică a acelei părți din energie care se datorează interacțiunilor intermoleculare.

Pentru a calcula **energia intermoleculară medie** a unui lichid, Flory a considerat că aceasta depinde numai de volumul sistemului și a propus utilizarea ecuației Hildebrand-Scott:

$$E_0 = - \frac{\text{const.}}{V^m} \quad (4.62)$$

unde m este o constantă care, pentru lichide nepolare, variază între 1 și 1,5. Ecuația (4.62) cu $m = 1$ - dependența invers proporțională a energiei intermoleculare de volum - este ecuația fundamentală a noii teorii a lui Flory. Aceasta prezintă avantajul că nu este legată de un anumit model pentru interacțiunile intermoleculare și permite dezvoltarea unei noi teorii care nu este limitată la sisteme în care variația de volum la amestecare este nulă.

Pentru a evalua E_0 , Flory și colab. presupun că trebuie considerate numai interacțiunile dintre vecinii cei mai apropiați, adică interacțiunile de contact.

Teoria consideră că segmentele interacționează prin **locuri de contact**, iar energia de interacțiune depinde de numărul de astfel de locuri în contact. Notând cu $-\eta/v$ energia de interacțiune medie a unei perechi de locuri în contact, E_0 este dat de produsul:

$$E_0 = -(\text{nr. contacte}) \frac{\eta}{v} \quad (4.63)$$

Dacă numărul de locuri de contact intermolecular de pe suprafața unui segment se notează cu s , numărul total de contacte este $xNs/2$ și E_0 se scrie:

$$E_0 = \frac{xNs\eta}{2v} \quad (4.64)$$

Introducerea factorului s , proporțional cu suprafața de contact a unui segment, conduce la o aproximare mai adecvată a situației existente pentru majoritatea moleculelor de interes practic. Valorile individuale s și η nu sunt semnificative, ci numai produsul acestora, $s\eta$.

Energia intermoleculară dată de acest model este asemănătoare cu cea obținută folosind modelul de rețea, cu excepția introducerii explicite a suprafețelor moleculare. Cele două modele diferă prin prezența volumului v al segmentului în expresia energiei intermoleculare, ceea ce face ca energia de interacțiune să scadă când moleculele se îndepărtează unele de altele datorită modificării temperaturii și/sau presiunii. Dependența funcțională a E_0 de volum este însă controversată, deși pare cea mai plauzibilă din punct de vedere fizic.

Introducând relațiile (4.61) și (4.64) în ecuația (4.55), funcția de partiție pentru un lichid pur devine:

$$Z = W_c \left[\gamma^{1/3} (v^{1/3} - v^*{}^{1/3}) \right]^{3xNc} \exp\left(\frac{xNs\eta}{2kTv}\right) \quad (4.65)$$

Calculul continuă introducând în expresia funcției de partiție **variabilele de stare reduse**, date de **teoria stărilor corespondente**:

$$\tilde{v} = v/v^* \quad (4.66)$$

$$\tilde{T} = T/T^* \quad (4.67)$$

$$\tilde{p} = p/p^* \quad (4.68)$$

unde:

$$p^* = \frac{s\eta}{2v^*{}^2} \quad (4.69)$$

$$T^* = \frac{s\eta}{2v^*ck} \quad (4.70)$$

sunt astfel definite încât:

$$p^*v^* = ckT^* \quad (4.71)$$

În funcție de variabilele reduse, și deci în funcție de parametrii moleculari c , v^* și $s\eta$, funcția de partiție (4.65) se scrie:

$$Z = W_c (\gamma v^*)^{xNc} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3xNc} \exp\left(\frac{xNc}{\tilde{v}\tilde{T}}\right) \quad (4.72)$$

Folosind relația dintre presiune și energia liberă Gibbs și ecuația (4.54), se obține pentru dependența presiunii de funcția de partiție:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (4.73)$$

Utilizarea expresiei (4.72) pentru funcția de partiție conduce la următoarea relație pentru **ecuația de stare a unui lichid pur** (vezi anexa 4):

$$\frac{\tilde{p} \cdot \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v} \cdot \tilde{T}} \quad (4.74)$$

Folosind prin convenție presiunea atmosferică $p = 0$, ecuația de stare se simplifică la:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{4/3}} \quad (4.75)$$

Volumul și temperatura reduse se exprimă în funcție de coeficientul de expansiune termică α , derivând ecuația (4.75) în raport cu T , când se obține:

$$\tilde{v}^{1/3} = 1 + \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad (4.76)$$

Din α determinat experimental, cu relația (4.76) se determină \tilde{v} . Introducând \tilde{v} în ecuația (4.75) se determină \tilde{T} . Cu relația (4.66) se determină v^* , iar cu (4.67) - T^* . Valoarea p^* se evaluează din coeficientul termic al presiunii, γ :

$$p^* = \gamma \cdot T \cdot \tilde{v}^2 \quad (4.77)$$

dar γ se mai poate scrie:

$$\gamma = \alpha/\beta \quad (4.78)$$

unde β este coeficientul de compresibilitate izotermă. Parametrii moleculari c și $s\eta$ se obțin cu relațiile (4.69) și (4.70). Din cele de mai sus rezultă că toți parametri ce intră în ecuația de stare a lichidului se pot determina, deci ecuația este utilizabilă.

Teoria dă izotermele experimentale obținute pentru o serie de lichide, dar dependența de temperatură este mai puțin satisfăcătoare, deoarece parametrii reduși variază cu temperatura. De asemenea, teoria este mai adecvată pentru lichide cu masă moleculară mică.

4. 2. 2. 2. Teoria ecuațiilor de stare pentru amestecuri binare

În cazul în care diferența de interacțiune dintre specii identice și diferite este mică, astfel încât amestecarea este întâmplătoare, relația (4.65) pentru funcția de partiție este valabilă și pentru amestecuri, cu condiția ca W_C , v , x , c și E_0 să se redefină pentru acestea.

Aplicarea directă a funcției de partiție a lichidelor pure pentru soluții rezultă din presupunerea că volumele segmentelor sunt aditive și energia intermoleculară a sistemului este proporțională cu suprafața intermoleculară de contact. În aceste condiții, regulile de amestecare dau că parametrii x , s și c pentru amestec sunt funcții liniare de compoziție exprimată ca fracții de segmente sau ca fracții de volum ale segmentelor.

Fie un sistem binar constituit din N_1 molecule component 1, fiecare având x_1 segmente, și N_2 molecule component 2, fiecare formată din x_2 segmente. Segmentele solventului și polimerului se aleg arbitrar, astfel încât $v_1^* = v_2^* = v^*$. Se pot defini deci următoarele mărimi pentru amestec:

$$\text{- numărul total de molecule: } N = N_1 + N_2 \quad (4.79)$$

$$\text{- numărul mediu de segmente: } \bar{x} = \frac{x_1 N_1 + x_2 N_2}{N} \quad (4.80)$$

- numărul mediu de grade de libertate pentru un segment:

$$\bar{3c} = \frac{3(c_1 x_1 N_1 + c_2 x_2 N_2)}{xN} \quad (4.81)$$

- numărul mediu de puncte de contact de pe suprafața unui segment:

$$\bar{s} = \frac{s_1 x_1 N_1 + s_2 x_2 N_2}{xN} \quad (4.82)$$

$$\text{- fracțiile de segmente: } \phi_1 = \frac{x_1 N_1}{xN}; \phi_2 = \frac{x_2 N_2}{xN} \quad (4.83)$$

Valoarea v pentru amestec se calculează cu relația (4.75) utilizând însă T^* pentru amestec (expresia sa se va vedea mai departe).

Folosind relațiile de mai sus, funcția de partiție (4.65) pentru amestecuri se scrie:

$$Z = W_c (\bar{v}^{1/3} - 1)^{3\bar{x}N_0} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (4.84)$$

unde W_c reprezintă numărul aranjamentelor distincte pentru amestec, iar N - numărul total de molecule.

Energia intermoleculară a amestecului se calculează cu relația (4.63), ținând seama de numărul și de energia celor trei tipuri de contacte care apar. Fie A_{11} , respectiv A_{22} numărul de contacte dintre speciile identice, A_{12} dintre speciile diferite și η_{11} , η_{22} , respectiv, η_{12} parametrii de energie corespunzători. E_0 se scrie atunci:

$$E_0 = -\left(A_{11} \frac{\eta_{11}}{v} + A_{22} \frac{\eta_{22}}{v} + A_{12} \frac{\eta_{12}}{v}\right) \quad (4.85)$$

ecuație ce păstrează presupunerea că energia intermoleculară este invers proporțională cu volumul.

Presupunerea proporționalității energiei intermoleculare cu suprafața intermoleculară de contact conduce la relațiile:

$$s_1 x_1 N_1 = 2A_{11} + A_{12} \quad (4.86)$$

$$s_2 x_2 N_2 = 2A_{22} + A_{12} \quad (4.87)$$

Înlocuind în relația (4.85) valorile A_{11} , A_{22} și A_{12} rezultate din ecuațiile (4.86) și (4.87) se obține:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \left(s_1 x_1 N_1 \frac{\eta_{11}}{v} + s_2 x_2 N_2 \frac{\eta_{22}}{v} - A_{12} \frac{\Delta\eta}{v} \right) \quad (4.88)$$

unde:

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \quad (4.89)$$

are formă are formă analogă cu energia de contact ΔE din teoria Flory-Huggins și poartă numele de **parametru de schimb**.

Continuarea calculului necesită evaluarea numărului de contacte A_{12} .

Considerând amestecarea întâmplătoare, probabilitatea ca o celulă să conțină un segment al celei de a doua specii este egală cu fracția de locuri a acestuia, θ_2 :

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \frac{s_2 x_2 N_2}{s x N} \quad (4.90)$$

În consecință, numărul de contacte A_{12} este:

$$A_{12} = s_1 x_1 N_1 \theta_2 = s_2 x_2 N_2 \theta_1 \quad (4.91)$$

Înlocuind relațiile (4.90) și (4.91) în (4.88) se obține pentru E_0 :

$$E_0 = -\frac{\overline{sxN}}{2v} (\theta_1 \eta_{11} + \theta_2 \eta_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \eta) \quad (4.92)$$

În continuare, energia intermoleculară trebuie scrisă în funcție de variabilele reduse ale amestecului, așa cum s-a procedat în cazul lichidelor pure.

Ținând seama de modalitatea de alegere a segmentelor, mărimea v^* pentru amestec nu trebuie definită. Pentru a putea scrie p^* pentru amestec se definesc **parametrii interacțiunii de contact** X_{12} , respectiv X_{21} , având formă analogă cu p^* pentru lichide pure:

$$X_{12} = s_1 \frac{\Delta \eta}{2v^{*2}}; \quad X_{21} = s_2 \frac{\Delta \eta}{2v^{*2}} \quad (4.93)$$

X_{12} și X_{21} astfel definiți reprezintă densități de energie care, cu excepția presiunilor extreme, nu se deosebesc de entalpia de schimb. După cum se vede, din modul de definire $X_{12} \neq X_{21}$.

Parametrii interacțiunii de contact odată definiți, p^* pentru amestec se poate scrie ca suma contribuțiilor celor două componente, din care trebuie scăzut termenul de interacțiune:

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (4.94)$$

Temperatura caracteristică a amestecului, T^* , poate fi scrisă în funcție de variabilele reduse ale componentelor pure, X_{12} și compoziție plecând de la ecuația de stare (4.71) (vezi anexa 4):

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\frac{\phi_1 p_1^*}{T_1^*} + \frac{\phi_2 p_2^*}{T_2^*}}{\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12}} \quad (4.95)$$

Din funcția de partiție pentru amestec, din parametrii săi caracteristici p^* și T^* exprimați în funcție de variabilele caracteristice ale lichidelor pure și din parametrii suplimentari X_{12} și s_1/s_2 se obțin ecuațiile pentru H^M , S^M , G^M , V^M și pentru mărimile molare parțiale corespunzătoare.

Considerând că $H^M = E^M$, se poate scrie:

$$H^M = E_0^{12} - E_0^{11} - E_0^{22} \quad (4.96)$$

Pentru lichide pure E_0 este dat de relația (4.64) care, scrisă în funcție de parametrii reduși și caracteristici, devine:

$$E_0 = -\frac{p^* v^* x N}{\tilde{v}} \quad (4.97)$$

Pentru amestecuri aceasta se scrie:

$$E_0 = -\frac{\bar{p}^* \bar{v}^* \bar{x} N}{\tilde{v}} \quad (4.98)$$

parametrii \bar{p}^* , N și \tilde{v} fiind, firește, cei ai amestecurilor. În aceste condiții, pentru H^M se obține:

$$H^M = \bar{x} N \bar{v}^* \left(\frac{\phi_1 \bar{p}_1^*}{\tilde{v}_1} + \frac{\phi_2 \bar{p}_2^*}{\tilde{v}_2} - \frac{\bar{p}^*}{\tilde{v}} \right) \quad (4.99)$$

care, folosind relația (4.94), capătă forma:

$$H^M = \bar{x} N \bar{v}^* \left[\phi_1 \bar{p}_1^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \phi_2 \bar{p}_2^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}}{\tilde{v}} \right] \quad (4.100)$$

Considerând relația (4.84) pentru funcția de partiție a amestecului, energia liberă de amestecare se poate scrie ca suma contribuțiilor configuraționale, G^C , și a contribuțiilor ce apar din efectele interacțiunilor de contact și ale ecuațiilor de stare, G^R :

$$G^M = G^C + G^R \quad (4.101)$$

G^R a fost denumită de Flory **energie liberă reziduală**.

Similar se poate scrie entropia de amestecare:

$$S^M = S^C + S^R \quad (4.102)$$

S^C fiind dat de factorul W_C din ecuația (4.84):

$$S^C = -k(n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2) \quad (4.103)$$

în care fracțiile de volum sunt înlocuite cu fracții de segmente, iar S^R este dat de cel de al doilea factor din expresia funcției de partiție: $S^R = -k \cdot \ln(\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3\bar{x}N\bar{c}}$. Acest al doilea factor se scrie pentru amestec:

$$\left(\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right)^{\frac{3x_1 N_1 \bar{p}_1^* \bar{v}^*}{kT_1^*}} \cdot \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right)^{\frac{3x_2 N_2 \bar{p}_2^* \bar{v}^*}{kT_2^*}} \quad (4.104)$$

care, în funcție de compoziție, devine:

$$\left(\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right)^{\frac{3\bar{x}N\phi_1 \bar{p}_1^* \bar{v}^*}{kT_1^*}} \cdot \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right)^{\frac{3\bar{x}N\phi_2 \bar{p}_2^* \bar{v}^*}{kT_2^*}} \quad (4.105)$$

Considerând că entropia reziduală este dată de acest factor, se obține:

$$S^R = 3\bar{x}Nv^* \left(\frac{\phi_1 p_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}_1^{1/3} - 1} + \frac{\phi_2 p_2^*}{T_2^*} \ln \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}_2^{1/3} - 1} \right) \quad (4.106)$$

Folosind expresiile obținute pentru H^M și S^R , se poate scrie G^R ; aceasta conține atât contribuțiile datorate energiei de contact - prin termenul X_{12} - cât și termenilor ecuațiilor de stare. Ultimele exprimă influența caracteristicilor structurale distinctive ale lichidelor pure asupra proprietăților amestecurilor, manifestate prin parametrii caracteristici p_1^* , p_2^* , T_1^* , T_2^* și s_1/s_2 .

Energia liberă de diluare este constituită, de asemenea, dintr-un termen configurațional și unul rezidual. Termenul configurațional, în absența altei expresii, se consideră identic cu cel dat de teoria Flory-Huggins, iar cel rezidual este dat de ecuația:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)^R = RT \left\{ p_1^* v_1^* \left[3\tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} + (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) \right] + \frac{V_1^* X_{12}}{\tilde{v}} \theta_2^2 \right\} \quad (4.107)$$

unde $V_i^* = x_i v_i^*$.

Modificarea de volum la amestecare va fi:

$$V^M = \frac{V_0}{\tilde{v}_0} [\tilde{v} - (\phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2)] \quad (4.108)$$

unde $\tilde{v}_0 = \phi_1 v_1 + \phi_2 v_2$, iar V_0 este volumul componentelor înaintea amestecării.

Analiza relațiilor obținute cu această teorie pentru mărimile reziduale evidențiază modul în care contribuțiile de contact și ecuațiile de stare influențează proprietățile amestecului. În teoria Flory-Huggins, dacă termenul de contact χ este zero și $H^M = 0$, iar devierea de la comportarea ideală se atribuie numai abaterii entropiei configuraționale de la valoarea ideală. Examinarea relației (4.100) pentru H^M arată că aceasta poate avea valori apreciabile chiar când termenul de contact $X_{12} = 0$. Aceeași relație evidențiază faptul că ecuațiile de stare și termenul de contact pot aduce contribuții cu semne opuse.

Relația (4.106) pentru entropia reziduală arată că aceasta este determinată numai de contribuțiile ecuațiilor de stare și este diferită de zero chiar când $V^M = 0$.

Pentru a putea compara rezultatele date de această teorie cu cele rezultate din teoria Flory-Huggins, activitatea solventului trebuie scrisă sub forma:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \phi_2 + \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)^R \phi_2^2}{RT \phi_2^2} \quad (4.109)$$

în care:

$$\frac{(\mu_1 - \mu_1^0)^R}{RT\phi_2^2} = \chi \quad (4.110)$$

Teoria a fost aplicată la un număr mare de amestecuri lichide și s-a găsit că valorile teoretice corespund mai bine cu cele experimentale pentru soluții de compuși micromoleculari. Acest lucru era de așteptat, deoarece diferențele dintre parametrii caracteristici ai macromoleculelor liniare și ai solventilor impun, în cazul soluțiilor de polimeri, cerințe mult mai restrictive teoriei.

Pe baza verificărilor făcute s-a găsit că teoria prevede calitativ sau semicantitativ comportarea soluțiilor de polimeri în situațiile în care teoria Flory-Huggins nu reușește: volumele de amestecare calculate au mărimi și semne corecte; contribuția entropică la parametrul de interacțiune polimer-solvent este pozitivă și - de obicei - mare, în concordanță cu valorile obținute experimental; parametrul de interacțiune polimer-solvent și componentele sale entalpică și entropică cresc cu mărirea concentrației polimerului, așa cum se observă experimental; prevede și existența fenomenului de solubilitate critică inferioară. Corespondența dintre datele teoretice și rezultatele experimentale s-a obținut prin introducerea unui singur parametru ajustabil - parametrul interacțiunii de contact, X_{12} . Cu toate acestea, teoria prezintă și insuficiențe: subvaluează entropiile de amestecare pentru unele sisteme polimer-solvent; parametrii moleculari c și $s\eta$ depind de temperatură. Teoria prezintă ca dezavantaje principale: necesitatea determinării exacte a unor constante fizice greu accesibile; ecuațiile obținute sunt mai greu de utilizat decât cele date de teoria Flory-Huggins.

Teoria, fiind dezvoltată pentru specii nepolare, rezultatele obținute pentru amestecuri polare sunt mai puțin satisfăcătoare.

4. 2. 3. Teorii pentru soluții diluate

Evaluarea entropiei de rețea în cazul teoriei Flory-Huggins și a numărului de contacte când se consideră efectele neconfiguraționale în teoria ecuațiilor de stare se bazează pe presupunerea că densitatea segmentelor în orice punct al sistemului este aceeași. Această presupunere nu este valabilă pentru soluții de polimeri diluate, care sunt discontinue, fiind constituite din domenii cu diametrul de câteva sute de angstromi ce conțin lanțuri macromoleculare individuale (ghemuri macromoleculare și solvent) separate de întinderi mari de solvent.

Necesitatea unui mod diferit de tratare teoretică a soluțiilor diluate de polimeri, pentru a considera în mod adecvat discontinuitatea existentă, rezultă dacă se consideră cel de al doilea coeficient virial, B , din relația (4.46) dat de teoria Flory-Huggins:

$$B = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{v_2^2}{V_1} \quad (4.111)$$

După cum se vede, acesta este independent de masa moleculară a polimerului, pe când experimental s-a obținut că B scade cu creșterea masei moleculare. Diferența dintre rezultatele teoretice și experimentale se datorează distribuției neuniforme a segmentelor macromoleculare în soluții diluate.

Încercarea de a trata mai riguros probabilitatea de ocupare a locurilor comparativ cu teoria Flory-Huggins nu a condus la rezultate teoretice satisfăcătoare. Este necesar deci un mod diferit de abordare a soluțiilor diluate, care să concentreze atenția asupra interacțiunii dintre un număr mic de molecule de polimer, interacțiunile simultane dintre un număr mare de molecule fiind puțin probabile în soluții diluate. În acest sens, util s-a dovedit a fi **modelul volumului exclus**.

Modelul volumului exclus pleacă de la comportarea termodinamică simplă a soluțiilor diluate ideal, care urmează legea lui Henry. La limita de diluare ideală, moleculele dizolvatului sunt complet separate unele de altele și sunt în contact numai cu moleculele de solvent. Dacă la o asemenea soluție se mai adaugă solvent, numărul de contacte dizolvat-solvent nu se modifică, ceea ce înseamnă că procesul de diluare nu este însoțit de modificarea entalpiei. La creșterea concentrației, moleculele dizolvatului încep să interacționeze.

În primă aproximație **interacțiunea** se consideră a fi **numai de natură sterică**: molecula de dizolvat, care ocupă un anumit loc, exclude posibilitatea ca acel loc să fie ocupat de alte molecule. Aproximația se folosește în special pentru molecule de dizolvat mari, compacte. Se consideră că interferența sterică influențează entropia, dar nu entalpia. Cu alte cuvinte se neglijează orice interacțiune entalpică.

În cea de a doua aproximație sunt incluse **interacțiunile entalpice**, interpretate ca forțe de atracție sau de repulsie nete între segmentele macromoleculare în contact. În termeni ai teoriei volumului exclus, interacțiunile amintite explică modificările sale: forțele de atracție îl micșorează, iar cele de repulsie îl măresc.

4. 2. 3. 1. Soluții de molecule sferice compacte

Calcularea entropiei de amestecare folosind modelul volumului exclus se bazează pe conceptul următor: contribuția unei molecule de dizolvat la entropie depinde numai de numărul de moduri în care molecula poate fi plasată în soluție. Acest număr este proporțional cu diferența dintre volumul total al sistemului și volumul care nu este accesibil datorită prezenței moleculelor de dizolvat introduse anterior în soluție.

Dacă se consideră o soluție de sfere de rază R , poziția unei sfere poate fi descrisă de coordonatele centrului său. Din figura 4.6 se observă că distanța minimă la care se pot apropia centrele a două sfere este $2R$. Rezultă că volumul exclus de o sferă este de opt ori mai mare decât volumul său real. Pentru particule de alte forme, acest multiplu este diferit. Fie v volumul exclus de

o moleculă. Figura 4.6 arată, de asemenea, că la concentrații mai mari volumele excluse a două sau mai multe particule se pot întrepătrunde și că volumul total exclus de toate particulele este mai mic decât suma volumelor excluse de particulele individuale. Deci la concentrații mari apar complicații.

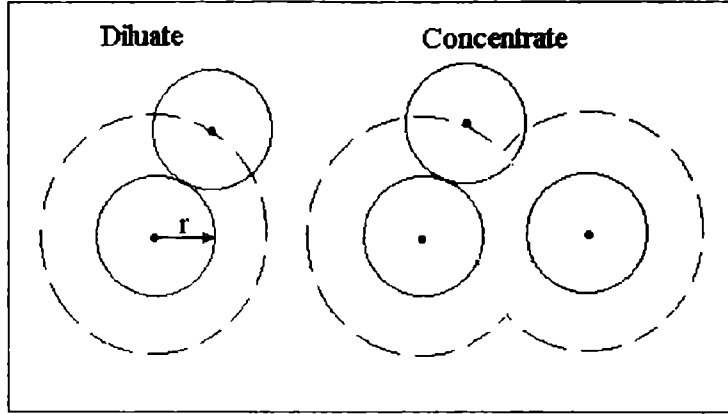


Figura 4.6. Volumul exclus pentru sfere; întrepătrunderea volumelor excluse în soluții concentrate

Se presupune că numărul de moduri în care molecula i se poate aranja în lichid, w_i , este proporțional cu volumul pe care îl are la dispoziție. Pentru prima moleculă este disponibil tot volumul V , deci $w_1 = AV$, unde A este o constantă ce nu apare în rezultatele finale. Pentru molecula i , w_i este dat de relația:

$$w_i = A[V - (i - 1)u] \quad (4.112)$$

Numărul total de aranjamente pentru cele N_2 particule, W_2 , este deci:

$$W_2 = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} w_i = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} A[V - (i - 1)u] = \frac{(AV)^{N_2}}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \left[1 - (i - 1) \frac{u}{V} \right] \quad (4.113)$$

Factorul $N_2!$ ia în considerație, ca și în teoria Flory-Huggins, numărul de moduri în care pot fi permutate N_2 molecule ce nu se disting. Aplicând relația Boltzmann, se obține:

$$S^C = k \left\{ N_2 \ln AV + \sum_{i=1}^{N_2} \ln \left[1 - (i - 1) \frac{u}{V} \right] - \ln N_2! \right\} \quad (4.114)$$

În soluții diluate volumul exclus total este mai mic decât V , deci logaritmul poate fi dezvoltat în serie Taylor. Reținând numai primul termen și folosind aproximația Stirling pentru $N_2!$, relația (4.114) devine:

$$S^c = k \left[N_2 \ln AV - \sum_{i=1}^{N_2} (i-1) \frac{u}{V} - N_2 \ln N_2 + N_2 \right] = \quad (4.115)$$

$$= kN_2 \left[\ln AV - \ln N_2 - (N_2 - 1) \frac{u}{2V} + 1 \right]$$

Ținând seama că pentru modelul ales amestecarea se face fără variație de entalpie și că volumul soluției este dat de suma contribuțiilor volumelor componentelor: $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$, trecând de la numărul de molecule la concentrația, c_2 , exprimată în $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, activitatea solventului se scrie:

$$\ln a_1 = -c_2 V_1 \left(\frac{1}{M_2} + \frac{u N_A}{2M_2^2} c_2 \right) \quad (4.116)$$

unde M_2 este masa moleculară. Comparând această ecuație cu relația (4.46) se obține pentru cel de al doilea coeficient virial expresia:

$$B = \frac{u N_A}{2M_2^2} \quad (4.117)$$

Pentru particule compacte cu o formă dată, volumul exclus molar trebuie să fie proporțional cu masa moleculară a particulelor. Modelul volumului exclus prevede deci o scădere a celui de al doilea coeficient virial cu creșterea masei moleculare pentru particule având o formă dată.

4. 2. 3. 2. Soluții de ghemuri macromoleculare

În paragraful 3.2.3. s-a văzut că ghemurile macromoleculare nu sunt compacte și că, de fapt, molecula în sine ocupă doar câteva procente din întregul volum al ghemului. S-ar părea deci că ghemurile se pot întrepătrunde ușor și că volumul exclus, ca și efectele sale, sunt foarte mici, situație ce nu corespunde realității.

Pentru a demonstra că ghemurile macromoleculare nu se întrepătrund ușor, se analizează întrepătrunderea a două particule sferice fictive, fiecare constituită din 1000 segmente distribuite uniform în interiorul sferei, segmentele ocupând 1% din volumul acesteia. Dacă centrele celor două sfere sunt situate în același punct, acestea se suprapun. Pentru primul segment, probabilitatea ca locul său să nu fie ocupat de nici unul dintre segmentele celei de a doua sfere este 0,99, deoarece numai 1% din locuri sunt disponibile. Pentru oricare dintre celelalte segmente probabilitatea este considerată aceeași. Probabilitatea ca toate segmentele să găsească simultan un loc neocupat este deci $0,99^{1000} \cong 4 \cdot 10^{-5}$. În consecință, centrul unei sfere este exclus de centrele celorlalte sfere. Dacă se îndepărtează sfera considerată de cea de referință, numărul de suprapuneri potențiale ale segmentelor scade odată cu reducerea suprapunerii sferelor și dispare când acestea devin izolate.

Exemplul de mai sus arată că diferența dintre particulele compacte și necompacte este în principiu cantitativă: pentru particule compacte un anumit loc este fie exclus, fie neexclus, pe când pentru particulele necompacte gradul de excludere poate avea orice valoare cuprinsă între zero și unu. Volumul exclus total efectiv se poate deci determina integrând gradele de excludere pentru întreaga regiune a ghemului.

Modelele reale consideră distribuția segmentelor în jurul centrului de masă al ghemului macromolecular, astfel încât aceasta să fie cât mai apropiată de cea existentă și folosesc o formă matematică a distribuției, ca de exemplu o funcție gaussiană.

O altă problemă importantă, de care trebuie să se țină seama, este interacțiunea dintre segmente. Dacă formarea contactelor segment-segment micșorează energia totală - ceea ce în teoria Flory-Huggins corespunde valorilor pozitive ale parametrului de interacțiune polimer-solvent - întrepătrunderea ghemurilor este accentuată. Când excluderea fizică este egalată de atracția dintre segmente - în condiții theta, ghemurile se întrepătrund liber, așa cum s-a discutat la conformația ghemurilor macromoleculare. Segmentele ce se apropie și se întâlnesc în soluție pot aparține atât unor molecule diferite, cât și unor porțiuni îndepărtate ale aceleiași macromolecule.

Cele două fenomene de mai sus - excluderea fizică și atracția dintre segmente - sunt tratate de un număr mare de teorii, care diferă în privința modelării problemei spațiale și a rigurozității tratării matematice. Interacțiunile dintre segmente sunt tratate însă în același mod: ca situație de referință perfectă este considerată situația în care efectul de excludere este egalat de forțele de atracție și calculează perturbarea acestei stări perfecte, care apare când compensarea celor două efecte nu este completă și sunt denumite, în consecință, **teorii perturbationale**. În continuare se prezintă ideile de bază ale teoriilor perturbationale și rezultatele principale, formalismul matematic fiind foarte complicat și prezentarea sa depășind cadrul acestei lucrări.

Considerând originea sistemului de coordonate în centrul unui segment de referință, centrele celorlalte segmente sunt caracterizate prin coordonata radială r . Probabilitatea ca un segment oarecare să fie localizat într-un punct dat este descrisă de **funcția de distribuție radială**, $g(r)$, normalizată pentru a avea valoarea unu pentru distanțe mari între segmente. Pentru un sistem ipotetic format din particule punctiforme, funcția de distribuție radială depinde de interacțiunile dintre particule și are valoarea unu în absența interacțiunilor (în gaz ideal). Orice potențial intermolecular $w(r)$ produce propria funcție caracteristică $g(r)$ sau, invers, fiecare funcție $g(r)$ poate fi descrisă de un potențial de interacțiune propriu $w(r)$. Cele două funcții sunt legate prin relația:

$$g(r) = \exp\left[-\frac{w(r)}{kT}\right] \quad (4.118)$$

Diferența dintre numărul mediu de segmente din jurul unui segment și numărul mediu de segmente din jurul unui loc fără segmente este proporțională cu așa-numita integrală de aglomerare binară, β :

$$\beta = \int [1 - g(r)] dV \quad (4.119)$$

integrarea făcându-se pentru întregul spațiu. Evident, β are dimensiuni de volum și, pentru cazul în care $w(r)$ are valoare infinită și $g(r)$ este zero într-o regiune exclusă altor segmente, β reprezintă exact volumul unei asemenea regiuni excluse.

Când se consideră moleculele reale, $g(r)$ trebuie să tindă către zero pentru distanțe dintre segmente mai mici decât suma razelor acestora. La distanțe mai mari, $g(r)$ poate prezenta mai multe maxime. Primul maxim corespunde vecinilor celor mai apropiați și valoarea sa reflectă interacțiunile intermoleculare. Dacă sunt preferate contactele segment-segment, primul maxim are valoare mai mare decât celelalte. Teoria perturbației consideră că ecuația (4.118) se aplică și în asemenea cazuri. Funcția $w(r)$, aleasă adecvat poartă numele de **potențial al forței medii** și la valoarea sa contribuie atât excluderea segmentelor, cât și interacțiunile moleculare.

Se obține că cel de al doilea coeficient virial este direct proporțional cu volumul exclus și invers proporțional cu pătratul masei moleculare, ca în cazul sferelor rigide. Deci cel de al doilea coeficient virial va scădea cu creșterea masei moleculare a polimerului, în concordanță cu rezultatele experimentale. Acesta scade liniar cu radical din masa moleculară, dar relația este valabilă numai pentru un interval îngust de mase moleculare.

4. 2. 4. Abordarea fenomenologică a soluțiilor de polimeri

Toate teoriile termodinamice ale soluțiilor de polimeri discutate mai sus au unele neajunsuri, determinate de faptul că modelele folosite sunt cu mult mai simple comparativ cu sistemele reale. Astfel, teoria Flory-Huggins nu se aplică la sisteme diluate, teoria ecuațiilor de stare explică doar calitativ comportarea, iar teoriile volumului exclus nu pot fi extinse la soluții concentrate. În cazul unor diferențe mari între valorile mărimilor termodinamice calculate și determinate este de preferat ca fenomenele să fie descrise de relații matematice arbitrare cu parametri ajustabili. Asemenea relații sunt utile pentru sistemele deja studiate și nu au valoare pentru prevederea proprietăților altor sisteme, chiar apropiate ca structură. Din acest motiv se folosește următorul compromis: se utilizează relațiile obținute cu ajutorul unei teorii plauzibile, care se modifică fie prin adăugare de noi termeni, fie prin modificarea celor existenți. De obicei, un parametru existent devine funcție de variabilele experimentale, modificări ce caracterizează **abordările fenomenologice**.

Asemenea procedee au fost deja prezentate: relația (4.47) pentru parametrul de interacțiune polimer-solvent și relația (4.53) pentru dependența energiei libere de diluare de fracția de volum a

polimerului. Acestea prezintă două avantaje: este de presupus că sistemele similare necesită modificări asemănătoare; o modificare adecvată poate arăta calea de modificare a teoriei. În acest caz, ecuația fenomenologică devine o ecuație teoretică.

De obicei se alege pentru modificare ecuația (4.41) pentru energia liberă de diluare dată de teoria Flory-Huggins. În primul rând, parametrul χ - prin definiție constant la o temperatură dată, se consideră dependent de compoziție. Acesta poate depinde, de asemenea, de presiune, temperatură și masa moleculară a polimerului.

Fie $g(\varphi_2)$ parametrul de interacțiune polimer-solvent dependent de concentrație. Ecuația sa de definiție este:

$$G^M = RT[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 g(\varphi_2)] \quad (4.120)$$

O comportare dată a oricărui amestec binar poate fi exprimată printr-o funcție $g(\varphi_2)$ adecvată.

Ultimul termen din ecuația (4.43) pentru activitatea solventului se va scrie deci:

$$\chi = g(\varphi_2) - \varphi_1 \left(\frac{\partial g(\varphi_2)}{\partial \varphi_2} \right)_{p,T} \quad (4.121)$$

Astfel, χ este egal cu $g(\varphi_2)$ numai când aceștia sunt independenți de compoziție. În caz contrar, nu sunt egali nici când φ_2 tinde către zero.

Evaluarea funcției $g(\varphi_2)$ necesită cunoașterea parametrului χ în intervalul $(\varphi_2 \cdots 1)$, deci sunt necesare date experimentale pentru toate compozițiile amestecului. Din cauza dificultăților experimentale, funcția $g(\varphi_2)$ este cunoscută pentru puține sisteme și, chiar în asemenea cazuri, corectitudinea sa este discutabilă.

4. 3. METODE DE ECHILIBRU PENTRU STUDIAREA SOLUȚIILOR DE POLIMERI

Proprietățile termodinamice sunt reflectate în comportarea soluțiilor de polimeri. Termodinamica clasică fiind știința echilibrului, parametrii termodinamici se obțin din analiza diferitelor tipuri de echilibre. Aceștia se mai pot obține și din studiul unor fenomene de neechilibru t influențate puternic de termodinamică, cum sunt fenomenele hidrodinamice și de difuzie a luminii.

Conceptul de echilibru și criteriile care diferențiază situațiile de echilibru de cele de neechilibru pentru scopurile de față pot fi rezumate după cum urmează:

- pe toată durata experienței nu se modifică nici o proprietate a sistemului;
- în sistem nu are loc transfer de masă sau de energie, condiție ce distinge sistemele în echilibru de cele în stare staționară,

- orice perturbare oricât de mică a sistemului produsă de o modificare a constrângerilor exterioare se inversează la inversarea modificării exterioare.

Criteriul general de echilibru este următorul: suma entropiei sistemului și a entropiei mediului înconjurător are valoare maximă. Criteriul fiind dificil de utilizat, se folosesc de obicei alte criterii, mai puțin generale: criteriul valorii minime a energiei libere Gibbs, aplicabil în condiții de presiune și temperatură constantă, și criteriul potențialelor chimice constante ale tuturor componentelor în întregul sistem, aplicabil numai pentru sisteme ce nu au pereți despărțitori impermeabili la nici una din componente. Potențialele externe trebuie să fie, de asemenea, identice în întregul sistem.

În cazul sistemelor omogene, pentru care toate proprietățile intensive au aceleași valori în orice punct, condițiile de echilibru pot fi formulate astfel:

- Dacă potențialele externe au aceeași valoare în oricare punct al sistemului, acestea sunt absente în mod efectiv. Deci presiunea, temperatura și potențialele chimice ale tuturor componentelor sunt identice în întregul sistem la echilibru.

- Dacă potențialele externe își modifică valoarea în sistem, întregul sistem este continuu la echilibru. Potențialul total al oricărei componente, $\mu_{i,\text{tot}}$, rămâne constant în întregul sistem. Acesta reprezintă suma tuturor potențialelor relevante pentru componentă: chimic, mecanic, electric etc.:

$$\mu_{i,\text{tot}} = \mu_i + M_i U_{\text{mec}} + E_i U_{\text{el}} \quad (4.122)$$

unde U_{mec} este potențialul mecanic și U_{el} - potențialul electric. Deoarece potențialul chimic și cel total se raportează la 1 mol de substanță, iar cel mecanic la unitatea de masă, acesta din urmă trebuie multiplicat cu masa moleculară M_i pentru a-l aduce la aceeași bază. Potențialul electric este definit pe unitatea de sarcină și trebuie deci înmulțit cu sarcina molară E_i .

4. 3. 1. Osmometria

În cele ce urmează se amintesc, pe scurt, criteriul de echilibru și relația dintre presiunea osmotică și concentrația dizolvatului și se discută situația existentă în soluțiile de polimeri când solventul este slab și când acesta este bun.

Solventul poate pătrunde liber prin membrana semipermeabilă, deci ca singură condiție de echilibru rămâne constanța potențialului chimic al acestuia de cele două părți ale membranei.

Punând sistemului condiția de echilibru de mai sus se obține, după cum se știe, următoarea relație între presiunea osmotică π și potențialul chimic al solventului (dependent de concentrație):

$$\pi \bar{V}_1 = -(\mu_1 - \mu_1^0) \quad (4.123)$$

\bar{V}_1 fiind volumul molar parțial al solventului, egal la diluții foarte mari cu volumul său molar, V_1 .

Folosind expresia (4.46), dată de teoria Flory-Huggins, pentru activitatea solventului, rezultă pentru dependența presiunii osmotice reduse π/c_2 de concentrația c_2 a polimerului ecuația:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{v_2^2 c_2}{V_1} + \frac{v_2^3 c_2}{2V_1} + \dots \right] \quad (4.124)$$

Ecuația (4.124) arată că ordonata la origine a diagramei presiune osmotică redusă în funcție de concentrație este RT/M_2 (în cazul polimerilor polidisperși masa obținută este o masă moleculară medie numerică), iar tangenta la panta inițială a curbei reprezintă produsul $B \cdot RT$, cu condiția ca extrapolarea la diluție infinită să se poată face corect.

În solvenți slabi, pentru care B are valori mici, dependența de mai sus este liniară și extrapolarea se face corect, deci se poate determina atât masa moleculară, cât și cel de al doilea coeficient virial. În solvenți buni însă, cel de al treilea coeficient virial - și uneori chiar cei de ordin superior - nu mai este neglijabil și diagramele se curbează, ceea ce complică extrapolarea.

În ultimul caz extrapolarea la concentrație zero se face scriind ecuația presiunii osmotice reduse sub forma:

$$\frac{\pi}{c_2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 \left(1 + \Gamma_2 c_2 + \Gamma_3 c_2^2 + \dots \right) \quad (4.125)$$

unde: $\left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 = \frac{RT}{M_2}$; $\Gamma_2 = BM_2$; $\Gamma_3 = CM_2$.

Teoriile perturbative dau pentru dependența dintre cel de al doilea și cel de al treilea coeficient virial o relație de forma:

$$C = gB^2M_2 \quad (4.126)$$

unde g este o funcție care variază puțin cu B și care, pentru sfere rigide, are valoarea $5/8$. Deși lanțurile macromoleculare în solvenți buni sunt sub formă de ghemuri statistice și se comportă oarecum asemănător sferelor rigide, valoarea $5/8$ este prea mare. S-au calculat valori numerice g în funcție de coeficientul de expansiune a lanțului macromolecular α și rezultatele arată că aceasta scade de la $5/8$ - pentru valori foarte mari ale lui α - la zero în condiții theta, când $\alpha = 1$.

Importanța teoretică a celui de al treilea coeficient virial constă în faptul că este legat de interacțiunea netă a trei molecule de polimer, iar importanța practică de extrapolarea datelor de presiune osmotică, de echilibru de centrifugare și de difuzia luminii la diluție infinită.

Extrapolarea la diluție infinită a datelor de presiune osmotică se poate face și fără introducerea presupunerilor teoretice pentru relația dintre cel de al doilea și cel de al treilea

coeficient virial, dar uneori se obțin rezultate ce nu au sens fizic, cum ar fi valori negative pentru B în solvenți buni. Dacă se utilizează relația (4.126) și dacă determinările se fac la concentrații suficient de scăzute, astfel încât termenii superiori termenului Γ_3 din ecuația (4.125) să poată fi neglijați (lucrând la rapoarte $\frac{\pi/c_2}{(\pi/c_2)_0} \leq 3$), aceasta din urmă se poate scrie:

$$\frac{\pi}{c_2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 \left[1 + \Gamma_2 c_2 + g(\Gamma_2 c_2)^2 \right] \quad (4.127)$$

(din relațiile de definire a Γ_2 și Γ_3 și relația dintre B și C rezultă $\Gamma_3 = g\Gamma_2^2$).

S-au folosit mai multe scheme de extrapolare bazate pe ecuația (4.127), dar cea mai simplă se bazează pe observația că, în solvenți buni, valoarea cea mai probabilă a lui g este 1/4. În aceste condiții relația (4.127) devine:

$$\left(\frac{\pi}{c_2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0^{1/2} \left(1 + \frac{\Gamma_2 c_2}{2} \right) \quad (4.128)$$

Astfel, reprezentând $(\pi/c_2)^{1/2}$ în funcție de concentrație se obține o linie dreaptă. Metoda specificată constituie calea cea mai bună de a obține valori precise pentru masa moleculară a polimerului.

La temperatura theta cel de al doilea coeficient virial este zero și ecuația presiunii osmotice reduse se transformă în relația lui van't Hoff.

4. 3. 2. Echilibrul de sedimentare

În câmp centrifugal, condiția de echilibru (4.122) devine:

$$\mu_{i,tot} = \mu_i - M_i \frac{\omega^2 r^2}{2} \quad (4.129)$$

unde r este distanța radială de la axa rotorului și ω - viteza unghiulară. Condiția de omogenitate a potențialului total la echilibru este următoarea: derivata potențialului în raport cu distanța trebuie să fie egală cu zero:

$$\frac{d\mu_{i,tot}}{dr} = \frac{d\mu_i}{dr} - M_i \omega^2 r = 0 \quad (4.130)$$

Din chimia coloidală se știe că relația dintre variația concentrației cu distanța și masa moleculară a fazei disperse este:

$$\frac{c_2 \omega^2 (1 - \bar{v}_2 \rho_1)}{2RT \frac{dc_2}{d(r^2)}} = \frac{1}{M_2} + 2Bc_2 + 3Cc_2^3 + \dots \quad (4.131)$$

unde \bar{v}_2 este volumul specific parțial al fazei disperse și ρ_1 - densitatea solventului.

Se determină experimental concentrația în funcție de poziția radială pentru un număr mare de distanțe, se calculează membrul stâng al ecuației pentru distanțele respective și se reprezintă în funcție de concentrație. Ordonata la origine dă $1/M_2$ și panta inițială - cel de al doilea coeficient virial. Adesea dependența nu este liniară, datorită contribuției celui de al treilea coeficient virial. În asemenea cazuri se folosește, ca și în cazul presiunii osmotice, relația dintre al doilea și al treilea coeficient virial, luând - de această dată - $g = 1/3$. Reprezentând rădăcina pătrată din membru stâng în funcție de concentrație, liniaritatea este îmbunătățită. Ordonata la origine este $M_2^{-1/2}$, iar produsul dintre valoarea ordonatei și a pantei dă cel de al doilea coeficient virial.

În cele discutate mai sus s-au considerat polimerii monodisperși. Polidispersia deranjează măsurătorile de sedimentare mai mult decât în cazul altor tehnici, deoarece fiecare specie se redistribuie în celulă într-un mod diferit. În consecință, distribuția maselor moleculare variază de la un punct la altul, ceea ce complică analiza. Redistribuirea speciilor moleculare dă posibilitatea evaluării polidispersiei.

Echilibrul de sedimentare permite determinarea nu numai a maselor moleculare, ci și a altor mărimi termodinamice. Astfel, la concentrații moderate se obține cel de al doilea coeficient virial; la concentrații mai mari se determină dependența parametrului de interacțiune polimer-solvent de concentrația polimerului.

4. 4. PREVEDEREA SOLUBILITĂȚII POLIMERILOR

Deși relațiile de solubilitate pentru compușii macromoleculari sunt mai complicate decât pentru cei micromoleculari, unele reguli de solubilitate empirice, deduse pentru aceștia din urmă, se aplică și pentru polimeri:

- solubilitatea este favorizată de similitudinea chimică și structurală a componentelor;
- solubilitatea scade cu creșterea masei moleculare a dizolvatului.

Dizolvarea polimerilor fiind un proces de lungă durată, posibilitatea de a prevedea solubilitatea polimerilor în diferiți solvenți are importanță deosebită pentru selectarea acestora din urmă. Începând cu anul 1950, determinarea empirică a compatibilității polimerilor cu compuși micro- și macromoleculari a fost înlocuită cu determinarea științifică, bazată pe termodinamica soluțiilor de polimeri.

4. 4. 1. Conceptul de parametru de solubilitate

Încă din 1916, Hildebrand a arătat că solubilitatea unei substanțe în diferiți solvenți este determinată de energia internă, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, a solvenților. Mai târziu (1931), Scatchard a denumit raportul dintre energia de coeziune, ΔU^v , și volumul molar, V , **densitatea energiei de coeziune**, DEC:

$$\text{DEC} = \frac{\Delta U^v}{V} = \frac{\Delta H^v - RT}{V} \quad (4.132)$$

unde ΔU^v este energia internă de vaporizare și ΔH^v - entalpia de vaporizare. DEC reprezintă deci modificarea energiei interne necesară pentru a depăși interacțiunile intermoleculare dintr-un centrimetru cub de substanță aflată în stare condensată. Rădăcina pătrată a acestei mărimi a fost numită de Hildebrand, în 1950, **parametru de solubilitate**, δ . Deci parametrul de solubilitate are expresia:

$$\delta = (\text{DEC})^{1/2} = \left(\frac{\Delta U^v}{V}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H^v - RT}{V}\right)^{1/2} \quad (4.133)$$

și se măsoară în $(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ sau $(\text{MPa})^{1/2}$, toate mărimile fiind considerate, prin convenție, la 298 K.

Pentru substanțe volatile, parametrul de solubilitate se determină deci din entalpia de vaporizare. Pentru obținerea acesteia la 298 K se folosesc mai multe metode de evaluare, care conduc la rezultate ușor diferite. Mai des utilizată pentru determinarea entalpiei de vaporizare la o temperatură T este relația:

$$H_T^v = \Delta H_f^v \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_f}\right)^{0.38} \quad (4.134)$$

unde ΔH_f^v este entalpia de vaporizare la temperatura de fierbere, T_c - temperatura critică și T_f - temperatura de fierbere.

Polimerii nu pot fi aduși în stare de vapori, deci relația (4.133) nu poate fi folosită pentru determinarea parametrilor de solubilitate ai acestora. În acest scop se poate utiliza relația obținută cu ajutorul teoriei Flory-Huggins pentru entalpia de amestecare, dacă amestecarea se face fără variație de volum. Entalpia de amestecare se mai poate scrie sub forma:

$$H^M = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (4.135)$$

unde V_m este volumul molar mediu al amestecului, iar indicii 1 și 2 se referă, ca și până acum, la solvent și, respectiv, la dizolvat. Relația (4.135), dedusă de Hildebrand și Scott pentru soluții regulate (soluții cu molecule de solvent și dizolvat de dimensiuni similare), a fost extinsă pentru a prevedea solubilitatea polimerilor.

Când $\delta_1 = \delta_2$ entalpia de amestecare este zero și dizolvarea este asigurată de factorul entropic, totdeauna favorabil. Rezultă că două substanțe se dizolvă una în alta când valorile δ ale acestora sunt egale sau apropiate și denumirea de parametru de solubilitate dată de Hildebrand acestei mărimi devine justificată.

4. 4. 2. Parametru de solubilitate tricomponent

Unele substanțe, deși au parametri de solubilitate foarte apropiați sau chiar egali, nu se dizolvă unele în altele. Acest lucru se poate explica dacă se ține seama de forțele de interacțiune intermoleculară care contribuie la energia de coeziune a neelectroliților:

- forțe de dispersie sau London;
- forțe dipol-dipol sau Keesom;
- forțe dipol-dipol indus sau Debye;
- legături de hidrogen.

Energia de coeziune, și deci parametrul de solubilitate, reprezintă o măsură a tuturor acestor categorii de forțe, care pot interveni cu ponderi diferite în valoarea globală. De aceea trebuie stabilită ponderea cu care contribuie fiecare tip de forță la energia de coeziune totală.

Prima încercare în acest sens a fost făcută de Blanks și Prausnitz în 1964, prin împărțirea energiei interne de vaporizare într-o parte nepolară, datorată forțelor de dispersie, ΔU_d^v , și o parte polară, datorată tuturor celorlalte tipuri de forțe, numite adesea interacțiuni de asociere, ΔU_a^v . În aceste condiții parametrul de solubilitate se poate scrie:

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_d^v + \Delta U_a^v}{V} \right)^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_a^2)^{1/2} \quad (4.136)$$

unde δ_d este parametrul de solubilitate nepolar și δ_a - parametrul de solubilitate polar. Ceva mai târziu, partea polară s-a împărțit în două componente: cea datorată interacțiunilor dipol-dipol și dipol-dipol indus sau partea polară, δ_p , și cea datorată legăturilor de hidrogen, δ_h . Deci parametrul de solubilitate global, datorat tuturor tipurilor de forțe intermoleculare, este legat de parametrii de solubilitate parțiali, datorăți tipurilor de forțe intermoleculare menționate, prin relația:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4.137)$$

Substanțele se dizolvă unele în altele atunci când toți cei trei parametri de solubilitate parțiali sunt egali sau apropiați.

În continuare se prezintă posibilitățile de diferențiere practică a celor trei parametri de solubilitate parțiali.

Parametrul de solubilitate nepolar al unei substanțe polare se determină pe baza conceptului de **homomorf**. Homomorful unei substanțe polare este hidrocarbura saturată cea mai apropiată ca dimensiune și formă de substanța polară considerată. Contribuția forțelor de dispersie la energia de vaporizare totală a substanței este considerată egală cu energia de vaporizare a homomorfului. Diferența se atribuie contribuției interacțiunilor de asociere. Se pot calcula astfel un parametru de solubilitate nepolar δ_d și unul polar δ_a . Pentru substanțele care conțin atomi voluminoși, cum sunt cei de halogeni și sulf, energia de vaporizare datorată forțelor de dispersie astfel obținută a trebuit corectată prin adăugarea a 350 cal pentru un atom gram de clor și a 1100 cal pentru un atom gram de sulf. Pentru substanțele ce pot forma legături de hidrogen, δ_a astfel obținut este constituit din δ_p și δ_h .

Contribuția relativă a interacțiunilor polare și a legăturilor de hidrogen nu se poate determina experimental. Divizarea δ_a în δ_p și δ_h s-a făcut prin metoda aproximațiilor succesive, presupunând că se pot obține volume de solubilitate coerente într-o reprezentare tridimensională. Toți solvenții care dizolvă un polimer dat trebuie să aibă o proprietate de solubilitate δ similară.

Parametrul de solubilitate datorat legăturilor de hidrogen se mai poate determina aproximativ cu relația:

$$\delta_h = \left(5000 \frac{N}{V} \right)^{1/2} \quad (4.138)$$

unde 5000 reprezintă valoarea medie a energiei legăturilor de hidrogen, în $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, determinată din date de spectroscopie IR, N - numărul de grupe ce pot forma legături de hidrogen și V - volumul molar. Cunoșcând contribuțiile interacțiunilor de dispersie și ale legăturilor de hidrogen, se determină parametrul de solubilitate polar cu relația (4.137).

Hansen (1967) a reprezentat perechile de parametri de solubilitate într-un sistem de axe rectangulare, luând unitatea pe axa δ_d de două ori mai mare decât pe celelalte două axe. În asemenea reprezentare, parametrul de solubilitate al unei substanțe este un punct, iar parametrii de solubilitate ai solvenților săi se găsesc pe un cerc de rază R_A , numită **rază de interacțiune**. Într-o reprezentare tridimensională, păstrând aceleași unități pe axe, solvenții se găsesc într-un volum sferic cu raza R_A , numit **volum de interacțiune** sau **volum de solubilitate**. Deci, un polimer poate fi caracterizat printr-un parametru de solubilitate, care este centrul volumului său de solubilitate, și o rază de interacțiune a cărei mărime este dată de relația:

$$R_A^2 = 4(\delta_{d_1} - \delta_{d_2})^2 + (\delta_{p_1} - \delta_{p_2})^2 + (\delta_{b_1} - \delta_{b_2})^2 \quad (4.139)$$

indicele 1 desemnând solventul de pe suprafața sferei, iar 2 - polimerul. Solvenții din apropierea suprafeței sferei dizolvă polimerii foarte încet. De asemenea, unii solvenți se pot găsi în afara sferei dar foarte aproape de suprafață, iar unii nesolvenți în interiorul volumului de solubilitate, dar toți în apropierea suprafeței; excepțiile sunt însă ne semnificative.

Parametrii de solubilitate prezintă avantajul că sunt aditivi pentru amestecuri:

$$\delta = x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 \quad (4.140)$$

unde x sunt fracțiile molare și V - volumele molare ale celor doi solvenți. Astfel, amestecul a doi nesolvenți poate deveni solvent bun pentru un polimer, dacă parametrul său de solubilitate cade în interiorul volumului de solubilitate al polimerului.

4. 4. 3. Metode de calcul a parametrului de solubilitate

În cazul în care nu se cunoaște entalpia de vaporizare dar se cunoaște temperatura de fierbere a substanței, entalpia de vaporizare la 298 K se poate obține cu relația lui Hildebrand:

$$\Delta H^v = 23,7 \cdot T_f + 0,02 \cdot T_f^2 - 2950 \quad (4.141)$$

Rezultatele obținute sunt satisfăcătoare pentru substanțe ce nu formează legături de hidrogen. S-au determinat factori de corecție empirici, care se adaugă la parametrii determinați din entalpia de vaporizare dată de relația (4.141): 0,5 pentru cetone, 0,6 pentru esteri și 1,4 pentru alcoolii.

Dacă se cunoaște formula structurală a substanței, parametrul de solubilitate se poate calcula din **contribuțiile de grup** calculate de Small. Studiind energia de coeziune a unui număr mare de substanțe, Small a constatat că fiecărei grupe funcționale îi revine o valoare aproximativ constantă a produsului dintre energia de coeziune și volumul molar la 298 K. Rădăcina pătrată a acestui produs a fost denumită **constantă de atracție molară** și s-a notat cu F_i . Constantele de atracție molară, calculate și tabelate de Small, sunt aditive și legate de parametrul de solubilitate prin relația:

$$\delta = \frac{\rho \sum_i F_i}{M} \quad (4.142)$$

unde ρ este densitatea polimerului și M - masa moleculară a unității structurale; însumarea se face pentru toate grupele funcționale din unitatea structurală. În cazul substanțelor care formează legături de hidrogen puternice, aditivitatea se păstrează numai dacă grupa funcțională care formează asemenea legături constituie o parte neglijabilă a unității structurale.

Contribuțiile de grup au fost recalulate și retabelate de Hoy. Pe aceeași bază van Krevelen a calculat **constantele de atracție atomică**. În tabelul 4.1 se dau constantele de atracție molară pentru grupele cele mai des întâlnite în polimeri, iar tabelul 4.2 constantele de atracție atomică.

Tabelul 4.1. Constantele de atracție molară după Small și Hoy

Grupa	$F_i, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$		Grupa	$F_i, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$	
	Small	Hoy		Small	Hoy
- CH ₃	214	143,8	-C ≡ C-	222	-
- CH ₂ -	133	131,5	-C ₆ H ₅	735	-
- CH -	28	86,0	Fenilen	658	-
	-93	32,0	- H (variabil)	80-100	-
- C -					
= CH ₂	190	126,5	- O - (eter)	70	115,0
= CH -	111	121,6	- C = O (cetonă)	275	263,0
= C -	19	84,5	- COO - (ester)	310	326,6
CH aromatic	-	117,1	- C ≡ N	410	354,6
C aromatic	-	98,1	- Cl (mediu)	260	207,0
HC ≡ C -	285	-	- NH -	-	180,0

Tabelul 4. 2. Constantele de atracție atomică după van Krevelen

Atom	$F_i, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$	Atom	$F_i, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$
C	0	N	
H	68,5	- amină primară alifatică	100
O		-amină secundară alifatică	140
- eter și ester	125	- amină primară aromatică	65
- cetonă	335	- heterociclu	115
- alcool primar	360	- nitril	480
- alcool secundar	300	N + O	
- fenol	250	- nitro alifatic	460
S		- nitro aromatic	325
- tioeter	250	- CO - NH -	600
- tiol	(250)	- CO - N -	400

Tabelul 4.2. (continuare)

Cl	230	Ciclu nearomatic	60
Br	300	Ramificație în lanț	-20
Legătură dublă		Legături duble conjugate	25
- nearomatică	80	2 grupe -OH pe atomi de carbon vecini	-190
- aromatică	133		
Legătură triplă	215		

4. 4. 4. Metode experimentale de determinare a parametrilor de solubilitate ai polimerilor

Determinarea parametrilor de solubilitate ai polimerilor se poate face numai pe cale indirectă, din date de solubilitate și vâscozitate pentru polimerii solubili (liniari și ramificați) și din date de îmbibare pentru cei reticulați. Parametrul de solubilitate al polimerului se consideră egal cu parametrul de solubilitate al solventului cu care se amestecă în orice proporție fără efect termic și fără modificare de volum, în care are vâscozitate intrinsecă maximă, sau pentru care îmbibarea are valoare maximă.

Metoda solubilității constă în alegerea unei serii de lichide cu parametri de solubilitate crescători în care se dizolvă polimerul dat. Parametrul de solubilitate al polimerului se consideră egal cu mijlocul intervalului de solubilitate (fig. 4.7). Se fac asemenea determinări în solvenți ce nu formează legături de hidrogen, în solvenți ce formează legături de hidrogen de tărie medie și în solvenți ce formează legături de hidrogen puternice. Orice lichid cu parametrul de solubilitate cuprins în intervalul de solubilitate pentru clasa dată este solvent pentru polimerul considerat.

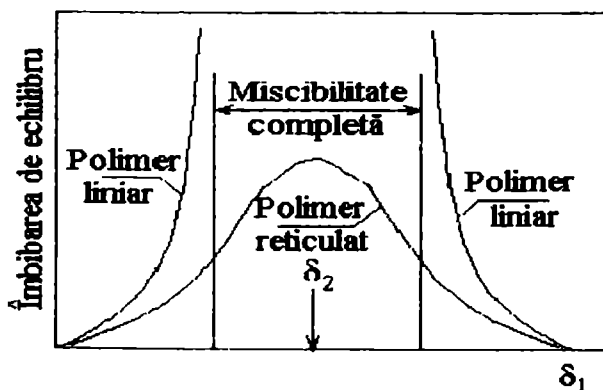


Figura 4.7. Dependența îmbibării de echilibru de parametrul de solubilitate al solvenților pentru același polimer liniar și reticulat

Metoda vâscozității intrinseci se bazează pe determinarea vâscozității intrinseci a polimerului într-o serie de solvenți. Parametrul de solubilitate al polimerului este egal cu cel al solventului în care vâscozitatea intrinsecă este maximă și se determină din graficul vâscozitate intrinsecă - parametru de solubilitate al solvenților, care are formă similară cu graficul îmbibare de echilibru - parametru de solubilitate al solvenților pentru polimeri reticulați (fig. 4.7).

Metoda îmbibării înlocuiește metoda solubilității pentru polimerii reticulați. Se iversează polimerul slab reticulat în lichide cu parametri de solubilitate crescători și se determină cantitatea de solvent cu care se îmbibă la echilibru (maximă). Îmbibarea de echilibru este maximă în lichidul cu același parametru de solubilitate. Evaluarea rezultatelor se face din graficul îmbibare de echilibru - parametru de solubilitate al solvenților; maximul curbei corespunde parametrului de solubilitate al polimerului (fig. 4.7).

Rezultatele de îmbibare pot fi evaluate și plecând de la forma gaussiană a curbei de îmbibare din figură. Notând cu Q îmbibarea la timpul t și cu Q_{\max} îmbibarea de echilibru, acestea sunt legate prin expresia:

$$Q = Q_{\max} \exp[-KV_1(\delta_1 - \delta_2)^2] \quad (4.143)$$

unde K este o constantă. Relația (4.143) se mai poate scrie:

$$\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = K^{1/2} (\delta_1 - \delta_2) \quad (4.144)$$

Reprezentând membrul stâng în funcție de parametrul de solubilitate al solvenților se obține o dreaptă a cărei intersecție cu abscisa dă valoarea parametrului δ_2 .

4. 5. APLICAȚII

1. Să se calculeze grosimea stratului superficial îmbibat care se formează în timp de o oră de la introducerea polistirenului în toluen la temperatura de 25°C. Coeficientul de difuzie al toluenului în polistiren la 25°C este $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

2. Să se calculeze viteza de dizolvare a polistirenului în toluen pur la 308 K pentru:

a) numere Reynolds mici ($N_{Re} \cong 0$);

b) număr Reynolds 1000.

Masa moleculară a polistirenului este $1,5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, iar \bar{D} pentru toluen în polistiren la 308 K are valoarea din problema precedentă.

c) Să se verifice rezultatele obținute cu relația dintre distanța pătratică medie dintre capetele lanțului și grosimea stratului superficial îmbibat, știind că prima este $3,71 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$.

3. Să se determine vitezele de dizolvare din problema anterioară, dacă dizolvarea se face într-o soluție de polistiren în benzen cu concentrația de $1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$; densitatea polistirenului amorf este $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

4. Să se determine entropia de amestecare și entropia de diluare care însoțesc formarea unei soluții de polistiren în benzen cu concentrația de $1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ cu ajutorul teoriei Flory-Huggins. Să se compare cu valorile obținute dacă amestecarea ar fi ideală. Masa moleculară a polistirenului este $3 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densitatea sa $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ și densitatea benzenului $0,874 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ la temperatura de 25°C la care se face dizolvarea. Se consideră că amestecarea se face fără variație de volum.

5. Pentru sistemul cauciuc natural-benzen parametrul de interacțiune polimer-solvent are valoarea $0,41$, independentă de temperatură și concentrație. Să se determine valoarea energiei libere de amestecare pentru soluția din problema precedentă și să se compare rezultatul cu valoarea obținută dacă soluția ar avea comportare ideală.

6. Energia liberă de amestecare pentru o soluție cu concentrația de $17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ poliizobutilenă în tetraclorură de carbon are valoarea $-42,6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ la 298 K . Să se afle valoarea parametrului de interacțiune poliizobutilenă-tetraclorură de carbon pentru un polimer cu masa moleculară $3,2 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Densitatea poliizobutilenei la 298 K este $0,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ și a tetraclorurii de carbon $1,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, iar amestecarea se face fără variație de volum.

7. Să se determine fracțiile de volum și parametrii de interacțiune polimer-solvent la care are loc separarea fazelor în sistemul polistiren-ciclohexan pentru următoarele mase moleculare ale polimerului: $5,1 \cdot 10^4$, $1,66 \cdot 10^5$ și $5,27 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Densitatea polistirenului amorf este $1,05$, iar a ciclohexanului $0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Să se explice variația acestora cu masa moleculară.

8. Să se determine temperatura θ și parametrul ψ pentru sistemul polistiren-ciclohexan dacă temperaturile de miscibilitate critice maxime pentru fracțiile din problema precedentă sunt: 16 , 23 , 27 și, respectiv, 28°C . Să se afle parametrul de interacțiune polimer-solvent și să se specifice ce fel de solvent este ciclohexanul pentru polistiren.

9. Din date de echilibre de faze s-a obținut următoarea relație între temperaturile de miscibilitate critice maxime și masele moleculare ale polimerului: $\frac{1}{T_{cr}} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{b}{M_n^{0,5}} \right)$, unde b este o constantă caracteristică sistemului dat, egală cu 15 . Luând $\theta = 35^\circ\text{C}$, să se calculeze temperaturile critice maxime pentru fracțiile din problema 7 și să se compare rezultatele cu cele obținute experimental în problema 8.

10. Din măsurători de presiune osmotică s-au obținut următoarele date pentru trei fracții de acetat de celuloză în acetonă:

Fracția	1			2			3		
$c_2 \cdot 10^3, \text{ g.cm}^{-3}$	1,70	3,70	6,25	1,05	1,85	4,65	0,80	1,70	3,75
$(\pi/RTc_2) \cdot 10^5, \text{ mol/g}$	0,87	1,00	1,13	1,45	1,50	1,65	3,24	3,30	3,40

Să se determine masele moleculare ale celor trei fracții și cel de al doilea coeficient virial; să se observe dependența de masa moleculară a celui de al doilea coeficient virial.

11. Știind că cel de al doilea coeficient virial pentru sistemul acetat de celuloză-acetonă are valoarea $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, să se determine parametrul de interacțiune polimer-solvent, dacă densitatea acetonei este 0,787, iar a acetatului de celuloză $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ la temperatura considerată.

12. Să se determine parametrul de solubilitate al poli(n-butilmetacrilatului) din constantele de atracție molară din tabelul 4.1 și din constantele de atracție atomică din tabelul 4.2, dacă densitatea sa este $1,052 \text{ g.cm}^{-3}$.

13. Parametrul de solubilitate al unui copolimer etilenă-propilenă slab reticulat s-a determinat prin metoda îmbibării. Folosind solvenții din tabel, după o oră de la începerea îmbibării s-au obținut coeficienții de îmbibare, exprimați în g.g^{-1} , din coloana 4 și, prin prelucrarea rezultatelor cinetice, coeficienții de îmbibare de echilibru din coloana 5. Să se determine parametrul de solubilitate al polimerului din:

a) curba îmbibare de echilibru-parametru de solubilitate al solvenților;

b) cu ajutorul relației:
$$\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = K^{1/2} (\delta_1 - \delta_2).$$

Solvent	$\delta, (\text{cal.cm}^{-3})^{1/2}$	$\rho_1, \text{ g.cm}^{-3}$	$Q, \text{ g.g}^{-1}$	$Q_{\max}, \text{ g.g}^{-1}$
n-Hexan	7,24	0,659	2,25	3,00
n-Heptan	7,50	0,684	3,06	3,50
n-Decan	7,74	0,730	3,15	3,55
Ciclohexan	8,20	0,779	4,00	4,00
o-Xilen	8,80	0,880	3,06	3,50
Benzen	9,15	0,879	2,25	3,00

BIBLIOGRAFIE

1. F. W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", Wiley, New York, 1984.
2. J. Brandrup și E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Wiley, New York, 1989.
3. M. J. R. Cantow, "Polymer Fractionation", Academic Press, New York, 1967.
4. J. Crank și G. S. Parks, "Diffusion in Polymers", Academic Press, London, 1968.
5. M. R. J. Dack, "Solutions and Solubilities", Wiley, New York, 1976.
6. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1975.
7. W. C. Forsman, ed., "Polymers in Solutions. Theoretical Considerations and New Methods of Characterization", Plenum Press, New York, 1986.
8. J. H. Hildebrand și R. L. Scott, "Solubility of Nonelectrolytes", Dover, New York, 1967.
9. M. Leca, "Chimia fizică a macromoleculelor", ed. Universității București, 1993.
10. I. Mândru și M. Leca, "Chimia macromoleculelor și a coloizilor", ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
11. H. Morawetz, "Macromolecules in Solutions", ed. 2-a, Wiley, New York, 1975.
12. P. Munk, "Introduction to Macromolecular Science", Wiley, New York, 1989.
13. I. Mureșan, "Chimia macromoleculelor", ed. Didactică și Pedagogică, București, 1967.
14. I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Amsterdam, 1957.
15. H. Tampa, "Polymer Solutions", Academic Press, New York, 1956.
16. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1972.
17. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure", Elsevier, Amsterdam, 1976.
18. R. Vîlcu și M. Leca, "Termodinamica polimerilor prin cromatografie de gaze", ed. Academiei, București, 1987; Elsevier, 1990.
19. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper and Row, New York, 1971.

5. PROPRIETĂȚILE POLIMERILOR

În capitolele anterioare atenția a fost concentrată asupra macromoleculor individuale. Cei mai mulți polimeri sunt utilizați însă ca atare și nu în soluții diluate, în care se pot afla ca molecule separate. Proprietățile polimerilor fiind destul de diferite de ale substanțelor micromoleculare, este absolut necesară discutarea relațiilor dintre acestea și structura moleculelor din care sunt constituiți polimerii.

5. 1. STĂRI FIZICE ȘI DE FAZĂ

Starea oricărei substanțe este determinată de doi factori: (a) relația dintre forțele care mențin moleculele substanței împreună (legături chimice, forțe ionice, interacțiuni intermoleculare) și mișcarea termică ce încearcă să le separe și (b) regularitatea structurii moleculare, care permite sau nu formarea de structuri ordonate.

5. 1. 1. Conceptele de stare fizică și de fază

Înainte de a discuta stările fizice și de fază ale polimerilor este necesară diferențierea celor două concepte pentru compuşii micromoleculari.

Substanțele micromoleculare pot exista în trei **stări fizice** sau de **agregare**: **gazoasă**, **lichidă** și **solidă**, care diferă prin modul de mișcare și cel de împachetare.

În stare gazoasă moleculele suferă mișcări de vibrație, rotație și translație. Distanțele intermoleculare sunt mari, deci forțele de atracție sunt foarte slabe, ceea ce face ca gazele să nu aibă formă și volum propriu.

În stare solidă moleculele au doar mișcare de vibrație în jurul unor poziții fixe de echilibru, cu o frecvență de 10^{12} - 10^{14} vibrații/s. Distanțele intermoleculare sunt mici, deci împachetarea este densă, motiv pentru care solidele au volum și formă proprii. Mobilitatea foarte redusă a moleculelor explică rezistența mare a solidelor la modificarea formei sub acțiunea forțelor exterioare.

Starea lichidă se apropie de cea solidă în privința densității de împachetare și de cea gazoasă în privința mișcărilor moleculare. Mobilitatea considerabilă a moleculelor face posibilă modificarea rapidă a formei și lichidele curg sub acțiunea unor tensiuni foarte mici; împachetarea densă determină incompresibilitatea acestora. Din aceste motive lichidele au volum propriu, dar nu și formă proprie.

Pentru înțelegerea **stărilor de fază**, conceptul de fază trebuie detinut atât din punct de vedere termodinamic, cât și structural.

Termodinamic, faza este definită ca un domeniu omogen al sistemului, delimitat de restul său prin suprafețe de separație. Fiecare fază are proprietăți termodinamice (volum molar, conținut în energie etc.) bine definite.

Din punct de vedere **structural** fazele diferă prin ordinea de aranjare a particulelor constituente (atomi, molecule). Luând în considerație acest criteriu, se disting trei stări de fază: **cristalină, lichidă și gazoasă**.

Faza cristalină se caracterizează prin ordine la distanță mare în toate cele trei direcții ale spațiului, adică prin existența unei rețele cristaline.

Faza lichidă se caracterizează prin ordine la distanță mică (la distanțe comparabile cu dimensiunile moleculare). În această stare se găsesc toate substanțele lichide (care curg) și solidele amorfe. Starea amorfă se mai numește **sticloasă** sau **vitroasă**, denumire provenită de la sticla obișnuită, de silicat, care se găsește într-o asemenea stare. Substanțele cristaline și cele în stare sticloasă nu diferă ca împachetare și mobilitate și sunt în stare fizică solidă.

Starea de fază gazoasă și starea fizică gazoasă coincid.

Starea cea mai stabilă a unui ansamblu de molecule este aceea pentru care energia liberă Gibbs are valoare minimă. Când forțele intermoleculare sunt slabe, energia internă este mică și valoarea energiei libere Gibbs este determinată de termenul entropic. În aceste condiții este stabilă starea gazoasă, cu dezordine maximă. Dacă forțele intermoleculare sunt puternice, termenul determinant din expresia energiei libere Gibbs este energia potențială. Aceasta are valori minime pentru o distanță dată între molecule, ceea ce înseamnă că rezultă o aranjare la distanțe fixe, periodică, cu regularitate geometrică, adică o rețea cristalină. Dacă există aranjamente spațiale cu mai multe minime și viteza de interschimb între aranjamente este mică, apare fenomenul de polimorfism.

5. 1. 2. Tranziții de faze și de stări fizice

Ridicând sau coborând temperatura, substanțele pot trece dintr-o stare în alta. Modificarea stării unui sistem în condiții de echilibru se numește **tranziție**.

Tranzițiile cunoscute se clasifică în două categorii: **de ordinul unu și de ordinul doi**.

Tranzițiile de ordinul unu sunt transformări între două faze: topirea și fenomenul invers de cristalizare, fierberea și fenomenul invers de condensare, sublimarea, trecerile de la o formă cristalină la alta (transformările polimorfe).

Conform regulii fazelor a lui Gibbs, două faze ale unui sistem monocomponent pot coexista la presiune constantă **numai la o singură temperatură de transformare, T**. La această

temperatură potențialele termodinamice Gibbs ale celor două faze sunt egale. Deci la temperatura de tranziție de ordinul unu energia liberă Gibbs variază continuu. În schimb, derivatele sale parțiale de ordinul unu - volumul și entropia - variază prin salt, prezentând o discontinuitate de speța întâi (valori finite de o parte și alta a temperaturii de tranziție, figura 5.1). În consecință, derivatele de ordinul doi ale energiei libere: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)$, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$ și $c_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$ prezintă discontinuitate de speța a doua [$f(T - 0) = \infty$ și $f(T + 0)$ are valoare finită].

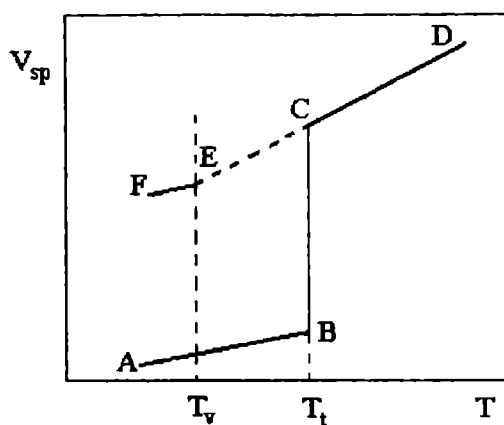


Figura 5.1. Curbele volum specific - temperatură pentru un compus micromolecular

Creșterea bruscă a volumului specific la temperatura de topire - linia BC din figura 5.1. - se datorează apariției libertății de rotație și tranzlație, care necesită volum liber mai mare și conduce la o împachetare mai puțin densă. La temperatura de fierbere, T_f , creșterea bruscă a volumului specific se datorează măririi puternice a distanțelor intermoleculare. Entropia crește în același sens datorită trecerii de la ordine tridimensională la ordine la distanță mică și, de aici, la dezordine.

Tranzițiile de ordinul unu sunt complet reversibile, ceea ce înseamnă că temperaturile la care se produc sunt independente de faza de la care se pleacă, de viteza de încălzire sau de răcire și de metoda de determinare folosită.

Tranzițiile de ordinul doi sunt transformări în cadrul aceleiași faze și ca exemple se pot da: transformarea substanțelor feromagnetice în paramagnetice, a heliului lichid I în heliu lichid II, a substanțelor lichide în substanțe în stare sticloasă. La punctul de transformare variază continuu numai energia liberă Gibbs, ci și derivatele sale parțiale de ordinul unu. În schimb, mărimile fizice ce cuprind derivate de ordinul doi ale energiei libere Gibbs, amintite mai sus, variază prin salt.

Răcirea bruscă a topiturilor, în absența centrilor de nucleație, conduce la un lichid subrăcit și, în unele cazuri, la un solid în stare sticloasă, fenomen cunoscut sub numele de **vitrifiere**. Împachetarea în starea sticloasă fiind identică cu cea din starea lichidă, curba de subrăcire are forma

DCEF din figura 5.1. Modificarea pantei în punctul E se datorează pierderii libertății de rotație a moleculelor.

Clasificarea temperaturilor de tranziție pe bază unitară a fost făcută de Ehrenfest: ordinul tranziției este dat de ordinul derivatei energiei libere Gibbs care variază prin salt ce intră în mărimea utilizată pentru determinare. Tranziții de ordin superior ordinului doi nu s-au evidențiat, deoarece nu există mărimi fizice care să conțină asemenea derivate.

Solidele putând exista atât în stare cristalină cât și sticloasă, există două moduri de a trece din starea lichidă de echilibru în cea solidă: prin cristalizare și prin vitrifiere.

Cristalizarea reprezintă tranziția de la starea de ordine la distanță mică la cea de ordine la distanță mare, adică procesul de formare a unei noi faze și este o **tranziție de ordinul unu**.

Vitrifierea este trecerea de la un lichid mobil la unul imobil, în stare sticloasă (solidă), cu menținerea ordinii la distanță mică, deci fără modificare de fază. Rezultă că vitrifierea este o tranziție în cadrul aceleiași stări de fază - lichidă - și are aspectul unei **tranziții de ordinul doi**.

Cristalizarea are loc la o temperatură bine definită. Aceeași substanță se poate obține în stare lichidă subrăcită la temperaturi sub temperatura de cristalizare. Aceasta este o stare de neechilibru și modificări mici ale condițiilor exterioare pot provoca cristalizarea.

Dacă lichidul este răcit cu viteză mare, vâscozitatea sa crește rapid și moleculele nu au timp suficient pentru a se rearanja ca să rezulte o rețea cristalină. Când aceasta atinge valoarea 10^{13} P sau 10^{12} N.s.m⁻² lichidul subrăcit este considerat solid. Temperatura la care vâscozitatea substanțelor ajunge la valoarea 10^{13} P se numește **temperatură de vitrifiere**. Proprietățile caracteristice stării solide nu apar brusc, ci într-un interval de 10-20⁰, numit **interval de vitrifiere**. Temperatura de vitrifiere este considerată media acestui interval.

5. 2. TRANZIȚII DE FAZE ȘI DE STĂRI FIZICE ÎN POLIMERI

Energia de coeziune a unei macromolecule depășește cu mult energia unei legături chimice, motiv pentru care polimerii se descompun termic fără a trece în stare de vapori. Deci aceștia pot exista numai în stări fizice condensate: lichidă și solidă.

5. 2. 1. Stările de fază ale polimerilor

Polimerii prezintă particularități nu numai în privința stărilor fizice, ci și de fază: un polimer nu este niciodată complet cristalin, ci conține un anumit procent de stare sticloasă (amorfă), ceea ce face ca tranziția de topire să aibă trăsături specifice, care fac topirea polimerilor cristalino-amorfi diferită de a substanțelor micromoleculare.

Într-o diagramă volum specific - temperatură, topitura unui polimer - constituită din ghemuri statistice ce se întrepătrund reciproc aflate în continuă mișcare - este reprezentată prin porțiunea liniară DE din figura 5.2.

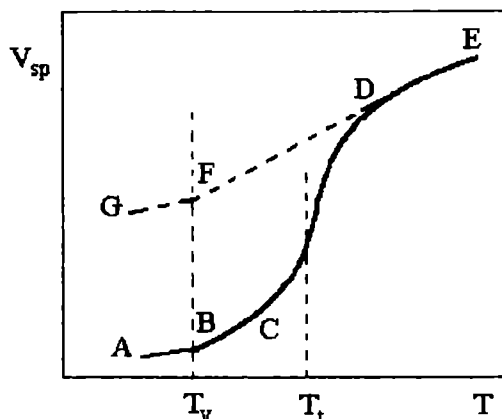


Figura 5.2. Dependența volumului specific de temperatură pentru un polimer liniar

Micșorând temperatura are loc formarea unor regiuni cristaline mici, numite cristalite, în intervalul îngust DC, însoțită de scăderea volumului specific. Temperatura la care are loc cristalizarea se numește **punct de topire cristalin**, T_t . În regiunea CB polimerul este constituit din cristalite conținute într-o matrice amorfă subrăcită. Continuând scăderea temperaturii cristalitele nu se modifică, dar matricea amorfă suferă o nouă tranziție în punctul B datorită vitrifierii, determinată de pierderea libertății de rotație a segmentelor de lanț mari, de cca 50 de atomi din lanțul principal, care conduce la modificări conformaționale, caracterizată prin **temperatura tranziției de vitrifiere**. Curba EDCBA este caracteristică polimerilor ce pot cristaliza.

5. 2. 2. Stările fizice ale polimerilor

Reducând brusc temperatura topitului se formează o masă amorfă subrăcită cu vâscozitate mare, reprezentată prin dreapta DF. În punctul F, la **temperatura de vitrifiere**, T_v , are loc pierderea libertății de rotație a segmentelor de lanț de dimensiunea amintită și masa amorfă devine rigidă. Curba EDFG este caracteristică polimerilor care, din motive structurale, nu pot cristaliza.

Temperatura de vitrifiere are aspectul unei tranziții de ordinul doi, separând două stări fizice ale aceleiași stări de fază - lichidă.

Sub temperatura de vitrifiere atât substanțele micro- cât și macromoleculare se găsesc în **stare sticloasă**. Deasupra acestei temperaturi **stările fizice ale substanțelor amorfe** sunt determinate de masa moleculară: la mase moleculare mici (pentru compuși micromoleculari) T_v delimitează trecerea din starea sticloasă în starea **fluidă** și temperatura de vitrifiere depinde mult de masa moleculară. Cu creșterea masei moleculare T_v depinde mai puțin de aceasta (domeniul de

mase moleculare al oligomerilor), până când devine practic independentă (domeniul macromolecular). După o masă moleculară dată, dependentă de structura polimerului, T_v delimitază trecerea din starea sticloasă în starea **înant-elastică**, de **elastomer** sau de **cauciuc**, caracteristică polimerilor.

Într-o diagramă temperatură în funcție de masa moleculară, trecerea din starea sticloasă în altă stare fizică arată ca în figura 5.3.

Tranziția din starea înalt-elastică în fluid-vâscoasă este difuză, în intervalul respectiv având loc trecerea de la rotația segmentelor la mișcarea întregii molecule (rotație și translație), ceea ce înseamnă curgerea polimerului. Domeniul pe care are loc tranziția se numește **zonă de tranziție difuză** sau **interval de curgere**. Acesta este, așa cum se observă în figură, cu atât mai larg cu cât masa moleculară a polimerului este mai mare. Mijlocul acestui interval este numit **temperatură de curgere**, T_{cu} .

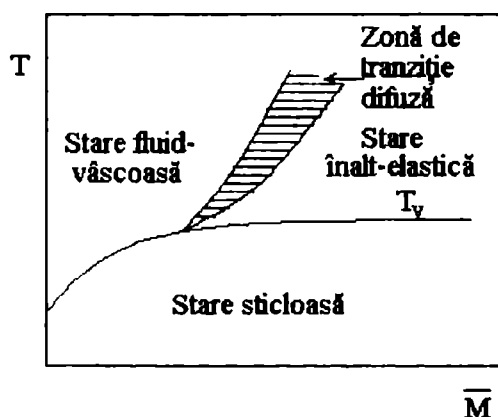


Figura 5.3. Dependența stărilor fizice de masa moleculară pentru substanțe ce nu pot cristaliza

Din figura 5.3 se vede că intervalul de temperatură cuprins între T_{cu} și T_v - în care polimerul are proprietăți înalt-elastice, numit **interval de înalt-elasticitate**, este cu atât mai larg cu cât masa moleculară a polimerului este mai mare. La mase moleculare foarte mari polimerul se descompune fără a mai trece în starea fluidă. Deoarece vâscozitatea polimerilor în stare fluidă crește cu masa moleculară și este foarte mare comparativ cu a substanțelor micromoleculare, această stare este numită **fluid-vâscoasă**.

În intervalul de vitrifiere polimerii prezintă atât proprietăți caracteristice stării solide (elasticitate), cât și fluid-vâscoase (curgere), adică prezintă proprietăți **vâsco-elastice**.

Pentru **polimerii cristalino-amorfi**, pe lângă temperatura de vitrifiere și de curgere există temperatura de topire, superioară celei de vitrifiere (fig. 5.4). Peste temperatura de topire polimerii pot fi în stare fluid-vâscoasă sau înalt-elastică, depinzând de masa moleculară și de temperatură. Pentru mase moleculare mari, sub T_1 polimerul are proprietăți asemănătoare cu pielea și se află în așa-numita **stare de piele**, care are ca limită inferioară de temperatură T_v și ca limită superioară T_1 .

Procentul mai mare de stare cristalină determină preponderența rezistenței, iar cel al stării amorf - preponderența stării de piele. Dacă masa moleculară este mică, polymerul este fragil în acest interval de temperatură.

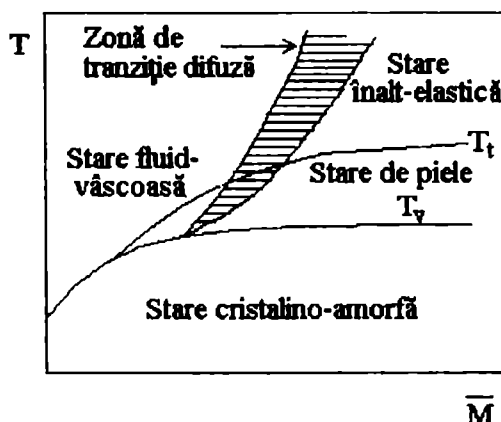


Figura 5.4. Dependența stărilor fizice și de fază de masa moleculară pentru polimeri cristalino-amorfi

Tranzițiile de stări fizice discutate mai sus sunt foarte importante din punct de vedere tehnologic. Astfel, pentru polimerii ce nu pot cristaliza, T_v reprezintă limita inferioară de utilizare a unui cauciuc amorf și limita superioară de folosire a unui polimer amorf termoplastice. Temperatura de curgere determină limita superioară de utilizare a unui cauciuc amorf și cea inferioară de folosire a unui fluid vâscos. Peste T_{cu} polimerii pot fi prelucrați prin injecție și extrudare.

În polimerii cristalino-amorfi T_v este importantă doar pentru delimitarea stării de piele. Peste T_t polimerii se prelucrează prin injecție și extrudare.

5. 2. 3. Tranziții multiple în polimeri

Polimerii amorfii se găsesc într-o singură stare de fază - lichidă. Densitatea de împachetare în diferitele stări fizice fiind aceeași, tranzițiile între acestea se datorează diverselor categorii de mișcări care au loc în molecule.

O tranziție se poate produce când temperatura este suficientă ca molecula să poată suferi o mișcare suplimentară, iar dilatarea termică a produs spațiu (volum liber) suficient ca mișcarea respectivă să aibă loc. Cu cât temperatura este mai ridicată, cu atât dimensiunile porțiunilor de lanț care suferă mișcare sunt mai mari. Tranziția nu se produce instantaneu, ci este necesar un timp ca noua stare să se instaleze. Timpul necesar ca polymerul să ajungă la starea de echilibru corespunzătoare noii situații se numește **timp de relaxare**.

Tranzițiile polimerilor sunt clasificate, după temperatura la care au loc, în: tranziții de topire, tranziții de vitrifiere, tranziții sub temperatura de vitrifiere, tranziții intermediare ($T > T_v$ pentru amorfii și $T_v < T < T_t$ pentru cristalino-amorfi) și tranziții de curgere. Pentru diferențierea acestora,

pentru notare s-a folosit următoarea convenție: tranziția cea mai evidentă s-a notat cu α , iar următoarele cu β , γ , δ etc., în ordinea scăderii temperaturii.

În cele mai multe cazuri, dar nu totdeauna, T_v corespunde tranziției α . Notarea de mai sus nu ia în considerație fenomenul care produce tranziția, motiv pentru care o tranziție produsă de o mișcare moleculară dată poate fi notată cu litere diferite în diverși polimeri.

Plecând de la temperaturile cele mai joase, cu ridicarea temperaturii în polimeri sunt posibile următoarele tipuri de mișcări moleculare:

- rotația grupelor laterale în jurul unei axe perpendiculare pe lanț;
- mișcarea a 2-4 secvențe metilenice din lanțul principal - efectul de arbore cotit sau efectul Schatzki;
- mișcarea porțiunilor din lanțul principal ce conțin heteroatomi;
- mișcarea segmentelor din lanțul principal constituite din aproximativ 50 de atomi, care produce modificări conformaționale și care corespunde temperaturii de vitrifiere;
- mișcarea lanțului ca întreg.

Rotația grupelor laterale reprezintă forma de mișcare ce necesită cea mai mică energie de activare și cel mai mic volum liber, deci determină tranziția de la temperaturile cele mai scăzute. Cu cât volumul și/sau polaritatea grupei laterale sunt mai mari, temperatura tranziției este mai ridicată.

S-a observat că mulți homopolimeri ce conțin o secvență de 4 grupe metilenice, precum și copolimerii etenei, prezintă o tranziție la 167 K, atribuită unei categorii de relaxare locală, pentru care s-a imaginat o mișcare de arbore cotit: legăturile coliniare potențiale, separate prin 4 grupe CH_2 , pot prezenta mișcare de rotație. Această tranziție se notează cu β_a , indicele arătând starea (amorfă) în care are loc tranziția, și se găsește imediat sub T_v . Tranziția este puțin sensibilă la procentul de stare cristalină comparativ cu T_v și reprezintă tranziția dominantă în polimerii cristalino-amorfi, fiind adesea confundată cu T_v , motiv pentru care este denumită temperatură de vitrifiere II.

Mișcarea segmentelor de lanț formate din aproximativ 50 de atomi produce modificări conformaționale ale macromoleculii și determină T_v . În polimerii cristalino-amorfi starea amorfă este subdivizată de cristalite, ceea ce face ca zonele amorfe să aibă lungimi diferite. Din acest motiv polimerii cristalino-amorfi au un adevărat spectru de temperaturi de vitrifiere, caracterizat prin valoarea medie. Cu cât procentul de stare cristalină este mai ridicat, T_v este mai greu de identificat și β_a crește în importanță.

Translația lanțului ca unitate reprezintă curgerea. Aceasta depinde de masa moleculară a polimerului și de distribuția maselor moleculare și dispare la reticulare. Fiind o tranziție între două stări fizice ale stării de fază lichide, se notează cu $T_{1,1}$. În polimerii puternic cristalini o asemenea

mişcare nu poate exista, deoarece cristalitele acţionează ca zone de reticulare prin forţe de natură fizică.

În polimerii cristalini, pe lângă T_1 şi cele cinci tipuri de tranziţii discutate, mai pot exista următoarele:

- mişcarea grupelor laterale în cristale, despre care există date puţine, în discordanţă unele cu altele;
- tranziţii multiple de ordinul unu (transformări polimorfe sau tranziţii cristal-cristal);
- tranziţii amorf-cristalin, care constau în procesul de cristalizare secundară a porţiunilor amorse.

Din cele de mai sus se desprinde concluzia că există un adevărat **spectru de tranziţii şi deci de relaxări**. Cea mai sensibilă metodă, capabilă să detecteze cele mai multe tranziţii în polimeri, este metoda mecanică dinamică: tangenta unghiului de pierderi mecanice, $\text{tg } \delta$, prezintă un maximum în intervalul în care are loc tranziţia (vezi § 5. 4. 1).

Prin compararea spectrelor de relaxare mecanică ale unui număr mare de polimeri s-au stabilit spectrele de relaxare tipice pentru polimeri amorfi şi cristalino-amorfi. Prin spectru tipic se înţelege spectrul ce conţine trăsăturile generale, cele specifice fiind ignorate. Pentru a uşura compararea s-a utilizat scara de temperatură redusă T/T_v pentru polimeri amorfi şi T/T_1 pentru polimeri cristalino-amorfi cu T_v necunoscută. Asemenea spectre sunt prezentate în figura 5.5 şi pot fi divizate în patru regiuni pentru polimerii amorfi şi în cinci pentru cei cristalino-amorfi, aşa cum este indicat în figură.

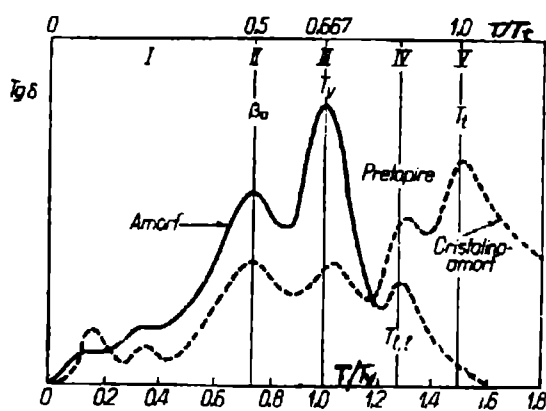


Figura 5.5. Spectrul de relaxare mecanică al polimerilor amorfi și cristalino-amorfi

În tabelul 5.1. sunt specificate tranzițiile și temperaturile la care acestea au loc pentru principalii polimeri, indicându-se totodată cauzele care le produc prin notația convenită.

Tabelul 5. 1. Tranziții în polimeri și originea acestora (T în K)

Polimer	T grupe laterale	T _{pa}	T _v	T _{1,1}	T _i	Alte tranziții
cis-1,4- Poliizopren	-	-	200	293	298	-
trans-1,4-Poliizopren	-	-	220	-	338	329
Poliетенă	-	168	253	403	393	353
Polipropilenă	19	-	278	-	423	333; 203
Polimetilenoxid	-	203	260	-	433	393
Politetrafluoretilenă	-	186	388	-	600	292; 303
Poli(alcool vinilic)	-	-	343	-	descompunere sub T _i	-
Poli(acetat de vinil)	-	-	303	-	-	-
Poli(clorură de vinil)	20	248	353	-	463	-
Poli(clorură de viniliden)	-	-	255	-	descompunere	-
Poliacrilonitril	-	-	353-377	413	-	273-308
Polistiren atactic	43	163	363-373	439-463	503	-
Polistiren izotactic	-	-	373	-	-	-
Poli(metacrilat de metil)						
atactic	4; 293	-	372	-	-	173
izotactic	-	-	318	-	433	-
sindiotactic	-	-	388	-	473	-
Poli(metacrilat de etil)	50; 323	-	338	-	-	-
Poli(metacrilat de izopropil)	123; 323	-	354	-	-	-
Poli(acrilat de metil)	-	-	273	-	-	-
Poli(acrilat de etil)	-	-	249	-	-	-
Nylon 6	-	-	323	-	488	-
Nylon 66	20	153	333	-	537	243
Poli(etilen oxid)	-	-	218	-	339	-

5. 3. CRISTALIZAREA ȘI CRISTALINITATEA POLIMERILOR

Din punct de vedere termodinamic, existența stării cristaline pentru polimeri este posibilă atunci când aceștia prezintă interacțiuni intermoleculare puternice (sunt polari sau/și pot forma legături de hidrogen). Într-adevăr, răcirea cu viteză mică a topiturilor unor polimeri conduce la cristalizare spontană parțială, ceea ce demonstrează că starea cristalină este și pentru polimeri o stare de echilibru.

Polimerii obținuți prin cristalizare din topitură diferă însă complet ca aspect de substanțele cristaline micromoleculare. Dar conceptul de stare cristalină cuprinde nu numai monocristalele, ci și substanțele policristaline, formate din conglomerate nesimetrice de cristale foarte mici. Există deci solide coerente puternic cristaline care nu au trăsături exterioare caracteristice monocristalelor. Asemenea solide conțin regiuni intercristaline, ce apar ca o componentă suplimentară nouă care - pentru substanțe micromoleculare - are o pondere de aproximativ 1% din masa totală. Polimerii cristalino-amorfi se deosebesc de substanțele policristaline micromoleculare prin conținutul mare de regiuni intercristaline, ce poate ajunge la 20-50%, și prin proporția mare de defecte din regiunile cristaline. Deosebirea sunt determinate de existența lanțurilor macromoleculare lungi care se încurcă, făcând astfel imposibilă aranjarea ordonată a tuturor unităților structurale. Lanțurile neordonate constituie componenta amorfă a polimerilor cristalino-amorfi.

5. 3. 1. Structura macromoleculilor și cristalinitatea polimerilor

În stare lichidă macromoleculele au conformații foarte apropiate de ghemurile statistice ideale. Împachetarea densă și, în unele cazuri, forțele intermoleculare puternice, afectează puțin frecvența modificărilor conformaționale.

Starea cristalină presupune ordine la distanță mare în cele trei direcții ale spațiului. Deci o altă cerință ce se impune polimerilor pentru a putea cristaliza, în afara forțelor intermoleculare puternice, este **regularitatea intramoleculară a lanțurilor**. Această condiție implică trei subcondiții: **liniaritatea macromoleculilor**, **regularitate structurală** (microstructură regulată) și **regularitate conformațională** (toate legăturile să fie în conformație trans sau conformațiile trans și gauche să alterneze). Subcondițiile menționate asigură ordine la distanță mare numai de-a lungul axei moleculei, adică ordine unidimensională.

Următoarea condiție necesară este **aranjarea paralelă a lanțurilor ordonate**, la distanțe fixe, **în celelalte două direcții ale spațiului**. Aceste trei condiții nu sunt suficiente pentru ca un polimer să poată cristaliza dacă nu este flexibil. Pentru polimerii rigizi mai trebuie adăugată și o altă

condiție: secțiunile unităților structurale sau ale perioadelor de identitate să fie orientate identic în plane perpendiculare pe axa moleculei.

Dacă se reprezintă secțiunile unităților structurale prin elipse, cele trei situații posibile: aranjare dezordonată a lanțurilor macromoleculare ordonate, aranjare paralelă a acestora fără apariția stării cristaline și stare cristalină pot fi reprezentate ca în figura 5.6.

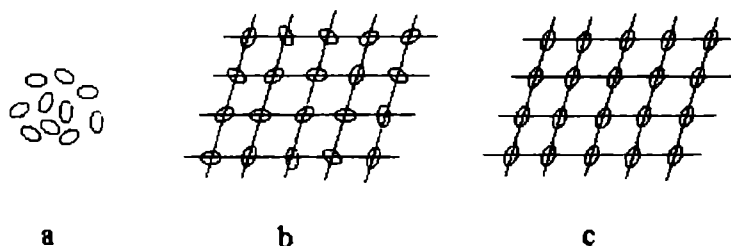


Figura 5.6. Împachetarea lanțurilor macromoleculare ordonate: a - ordine la distanță mică; b - ordine tridimensională fără apariția stării cristaline; c - stare cristalină

5. 3. 2. Cristalizarea din soluții diluate

Din soluții diluate polimerii cristalizează sub formă de lamele sau plăcuțe cu o grosime de aproximativ 100-150 Å. S-a arătat că formarea acestora are loc prin plierea catenelor, care poate fi schematizată ca în figura 5.7.

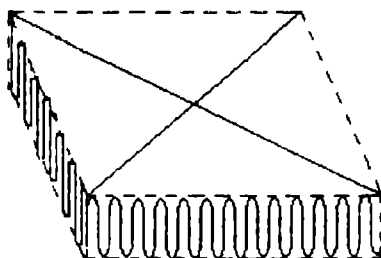


Figura 5.7. Plierea regulată a lanțurilor în monocristale de polimeri; diagonalele indică sectoarele

S-a demonstrat apoi că unele cristale sunt piramide goale în interior și creșterea se produce prin plierea de-a lungul fețelor piramidei. Planele în care are loc plierea au deci orientări diferite și cristalul este subdivizat în sectoare. Acest lucru este mai evident pentru piramidele goale.

Polimerii puțin flexibili cristalizează numai la temperaturi ridicate, apropiate de temperatura de topire, și din soluții în solvenți slabi; pentru cei flexibili se poate folosi orice fel de solvent.

Lungimea pliurilor, și deci **grosimea cristalelor**, este determinată de următorii factori: temperatură, natura solventului și masa moleculară a polimerului.

Grosimea cristalelor crește cu ridicarea temperaturii, fiind caracteristică temperaturii de creștere. Prin cristalizare izotermă se obțin cristale cu grosimi uniforme, controlabile.

Grosimea cristalelor existente se poate mări prin ridicarea temperaturii, datorită replierii cu o lungime mai mare a pliurilor, caracteristică noii temperaturi, fenomen ce stă la baza tratamentelor termice ale polimerilor cristalino-amorfi pentru a mări procentul de stare cristalină.

Efectul solventului nu poate fi delimitat net de efectul temperaturii, deoarece tăria solventului variază cu temperatura. Totuși, la o temperatură dată, cristalele obținute din solvenți buni sunt mai groase decât cele obținute din solvenți slabi.

Pentru mase moleculare mici (până la $15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pentru polietilenă) grosimea cristalelor crește cu masa moleculară, după care rămâne constantă.

Morfologia cristalelor este determinată de cei trei factori ce determină grosimea, la care trebuie adăugată concentrația soluției de polimer. Păstrând ceilalți factori constanți, micșorarea temperaturii produce modificarea formei cristalelor, iar la temperaturi relativ joase viteza de creștere este atât de mare, încât cristalele devin **dendritice**. Creșterea concentrației soluției mărește complexitatea cristalelor, putându-se ajunge la **sfelurite**. Cristalele devin, de asemenea, mai complexe cu mărirea masei moleculare: polimerii cu mase moleculare foarte mari nu formează lamele indiferent de temperatură și de concentrație, ci numai dendrite. Acțiunea combinată a solventului și temperaturii poate conduce la anumite forme cristaline.

Unele proprietăți fizice și chiar chimice ale monocristalelor de polimeri nu pot fi explicate prin pliarea regulată a lanțurilor, ci este necesară admiterea coexistenței cristalelor cu structuri interfaciale dezordonate, care constituie aproximativ 15% din masa cristalului. Asemenea proprietăți sunt, de exemplu, densitatea și îmbibarea. Numai astfel se poate explica păstrarea parametrilor rețelei pentru un interval de densități macroscopice și faptul că aceste cristale se îmbibă (îmbibarea are loc numai în regiunile amorfe).

Existența stratului interfacial amorf se explică prin pliarea parțială a lanțurilor macromoleculare și prin faptul că secvențele cristaline aparținând aceleiași macromolecule nu ocupă poziții vecine în cristal, ceea ce conduce la un plan mai mult sau mai puțin neted. Modelul de cristalizare din soluții descris mai sus este susținut de difracția razelor X la unghiuri mici, digramele obținute fiind mai difuze decât pentru substanțele cristaline micromoleculare.

5. 3. 3. Cristalizarea din topituri

Polimerii **cristalizați din topituri** se caracterizează printr-un conținut mai mare de stare amorfă decât cei obținuți din soluții. Cristalizarea acestora poate fi reprezentată prin **modelul micelilor cu franjuri**. Conform acestui model, formarea unui cristalit sau a unei micle are loc atunci când se apropie întâmplător câteva porțiuni de catene cu orientare paralelă, restul catenelor rămânând în stare dezordonată și constituind starea amorfă. Modelul consideră deci că formațiunile cristaline - cristalitele - sunt distribuite întâmplător în polimerul amorf, adică ordinea este

implantată în dezordine. Diagramele de difracție a razelor X dau dimensiuni ale cristalitelor cuprinse între 100 și 300 Å. Fiind un model statistic, a permis explicarea multor date experimentale, dar - în afara introducerii conceptului de grad de cristalinitate - nu a afectat ideea generală de aranjare întâmplătoare a catenelor macromoleculare și nu explică cristalinitatea ridicată a unor polimeri ca polietilena, politetrafluoretilena sau poliformaldehida.

Studiile de microscopie electronică au relevat faptul că polimerii puternic cristalini obținuți din topituri au structură lamelară, asemănătoare cu a celor cristalizați din soluție, care poate fi schematizată ca în figura 5.8.: pe lângă regiunea cristalină, formată din porțiuni paralele de catene, se mai disting două zone: interfacială - cu ordine intermediară și amorfă - dezordonată (fig. 5.8).

Zona interfacială nu poate fi reprezentată printr-un plan neted, ca în cazul monocristalelor; unele lanțuri străbat zona interfacială și trec în cea amorfă, altele se reîntorc în cristalit formând o regiune structurată neregulat, cu energie interfacială mare comparativ cu a cristalelor substanțelor micromoleculare. Regiunile amorphe conțin lanțuri neregulate ce leagă cristalitele. Se consideră că regiunile amorphe au proprietăți identice cu cele ale polimerului topit, extrapolate la temperatura și presiunea considerate.

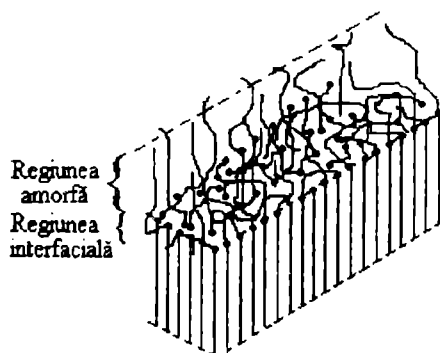


Figura 5.8. Schema unui cristalit obținut din topitură și a regiunilor necristaline asociate

Grosimea cristalelor crește cu mărirea temperaturii și a masei moleculare, ca pentru cristalizarea în soluție, dar - spre deosebire de aceasta din urmă - nu există un domeniu restrictiv de dimensiuni.

Pentru polimerii puternic cristalini cristalizați din topitură se poate deci imagina următorul model: o matrice cristalină în care sunt implantate porțiuni dezordonate sau defecte. Spre deosebire de modelul micelar cu franjuri, care prevede ordinea în dezordine, modelul lamelar prevede dezordinea în ordine. Al doilea model rămâne valabil pentru a explica structura polimerilor cu procent mic de stare cristalină.

Modelul lamelar este susținut de următoarele dovezi experimentale:

a) prin microscopie electronică s-a arătat că polietilena liniară formează cristale lamelare pentru un interval mare de mase moleculare;

b) parametrii rețelei, și deci densitatea celulei elementare, păstrează valori constante pentru un interval larg de densități macroscopice. Dacă modificarea densității s-ar datora imperfecțiunilor rețelei cristaline, acestea ar trebui să conducă la modificarea parametrilor rețelei. Singura explicație a acestei comportări rămâne coexistența regiunilor cristaline, interfaciale și amorse.

Ținând seama de mărimea energiei de coeziune specifice, polietilena ar trebui să fie elastomerul ideal. Dar din cauza asimetriei mari a macromoleculii este polimerul cu cel mai mare procent de fază cristalină. Politetrafluoretilena, poliformaldehida și polietilenoxidul au procent mare de stare cristalină din același motiv. În schimb, poli(alcoolul vinilic) își datorează cristalinitatea forțelor intermoleculare puternice.

Există și unele situații, considerate pe drept cuvânt ca excepționale, în care s-au obținut cristale macroscopice clasice:

- polimerizarea in situ a formaldehidei a condus la cristale prismatice ca morfologie, prezentând diagrame de difracție a razelor X corespunzătoare (1929);

- polimerizarea în stare solidă cristalină a unor compuși acetilenici a dus la obținerea de cristale hexagonale (1974);

- politetrafluoretilena dă suprafețe de clivaj cu textură asemănătoare substanțelor cristaline obișnuite, obținându-se benzi ce reprezintă secțiuni transversale ale unor cristale lamelare mari;

- polietilena cristalizată sub presiune hidrostatică mare formează structuri cristaline asemănătoare cu cele ale politetrafluoretilenei.

5. 3. 4. Topirea polimerilor cristalini

Trecerea polimerilor cristalini în stare lichidă este însoțită de următoarele modificări principale:

- polimerul rigid trece într-un lichid cu fluiditate redusă dacă masa moleculară este relativ mică și într-un corp în stare înalt-elastică dacă aceasta este mare;

- modulul de elasticitate de alungire scade cu 3 până la 5 ordine de mărime pentru polimerii cu mase moleculare mari;

- inelele din diagramele de difracție a razelor X dispar și rămâne doar componenta difuză;

- apar modificări caracteristice în spectrele IR;

- modificările volumului și ale căldurii specifice sunt asemănătoare cu cele caracteristice tranzițiilor de fază.

Topirea polimerilor cristalino-amorfi are deci aspectul unei tranziții de ordinul unu. Trebuie verificat dacă similitudinea este întâmplătoare sau dacă procesul este într-adevăr de topire.

Temperatura de topire este dată de relația:

$$T_i = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (5.1)$$

unde ΔH este entalpia, iar ΔS - entropia de topire.

Topirea se produce într-un punct numai când cristalele sunt mari și deci contribuția energiei libere interfaciale la energia de fuziune este minimă. În caz contrar topirea are loc într-un interval și pentru substanțele micromoleculare.

Deși într-un cristal de polimer o macromoleculă ocupă mai multe celule elementare, topirea nu este afectată și este de așteptat ca tranziția să fie de ordinul unu. Starea cristalină a polimerilor este însă mai complexă atât din cauza caracterului policristalin, cât și a faptului că entitățile cristaline nu sunt izolate, ci unite prin legături covalente.

Topirea polimerilor trebuie studiată în condiții cât mai apropiate de echilibru și aceasta se face conducând transformarea cu viteză de încălzire mică, la temperaturi apropiate de T_i , situație în care are loc perfectarea structurii cristaline prin topirea cristalitelor slab dezvoltate și recristalizarea acestora la temperaturi mai ridicate, cu o lungime mai mare a pliurilor. Astfel intervalul de topire se reduce la 3-4°.

Pentru determinarea T_i a polimerilor se preferă mărimile termodinamice, mult mai sensibile la modificarea cristalinității decât proprietățile fizice și mecanice.

Variația volumului specific cu temperatura este o metodă exactă, permite un control riguros al temperaturii și folosirea unor viteze de încălzire foarte mici. Temperatura la care dispar urmele de cristalinitate este bine definită și reproductibilă.

Deși topirea polimerilor este bruscă și reproductibilă, procesul de fuziune pare a nu respecta una dintre cerințele de bază ale tranzițiilor de ordinul unu: la presiune constantă, temperatura tranziției este independentă de proporția relativă a celor două faze în echilibru (cu cât polimerul are un procent mai mic de fază cristalină, cu atât intervalul este mai larg).

Pentru a verifica dacă topirea polimerilor cristalino-amorfi este o tranziție de ordinul unu, s-a fracționat polietilenă liniară și s-a cristalizat, ca și polietilena nefracționată, timp îndelungat la temperatură foarte apropiată de cea de topire, apoi s-a răcit cu viteză foarte mică. Rezultatele arată că polimerul fracționat se transformă în proporție de 80% în intervalul de 2°, pe când cel nefracționat în proporție de 35-40% în același interval de temperatură. Curbele de fuziune ale polimerilor fracționați sunt deci asemănătoare cu ale substanțelor micromoleculare ce conțin cantități mici de impurități.

Lungimea finită a macromoleculilor introduce capetele de lanț ca elemente de dezordine, analoge impurificării, chiar dacă acestea sunt considerate a nu fi incluse în rețeaua cristalină.

Topirea polimerilor este deci o tranziție de ordinul unu. Concluzia enunțată nu ține seama de caracteristicile structurale ale fazelor.

Ridicând temperatura, segmentele de lanț din regiunile cristaline sunt transferate progresiv regiunilor amorfe. Dată fiind polidispersia polimerilor, este de așteptat ca topirea să aibă loc pe un interval mare de temperatură. Diferența de comportare la topire a polimerilor se atribuie deci distribuției maselor moleculare, mai mare în polimerul nefracționat decât în fracțiuni.

5. 3. 5. Gradul de cristalinitate

Fracția de polimer care se află în stare cristalină se numește **grad de cristalinitate**; aceasta se exprimă adesea și procentual. Gradul de cristalinitate se calculează pe baza presupunerii că proprietățile fazelor cristalină și amorfă în polimer sunt aditive. Deci determinarea gradului de cristalinitate implică măsurarea unor proprietăți intensive ale polimerilor și ale fazelor cristalină, respectiv amorfă.

Dacă se consideră o proprietate intensivă \bar{P}_i a polimerului și proprietățile parțiale ale componentelor sale în stare cristalină, $(\bar{P}_i)_c$, și amorfă, $(\bar{P}_i)_a$, în aceeași stare de ordine ca cea din polimer, **gradul de cristalinitate real**, GC, se obține cu relația:

$$\bar{P}_i = GC(\bar{P}_i)_c + (1 - GC)(\bar{P}_i)_a \quad (5.2)$$

Prin modul de definiție a proprietăților parțiale relația este riguroasă și trebuie să conducă la aceeași valoare pentru GC, indiferent de proprietatea folosită pentru determinarea sa.

Considerând polimerul constituit dintr-o fază cristalină ideală și o fază amorfă ideală și notând proprietățile în stările respective cu $(P_i^0)_c$, respectiv $(P_i^0)_a$, se poate defini un grad de cristalinitate aparent, GC':

$$\bar{P}_i = GC'(P_i^0)_c + (1 - GC')(P_i^0)_a \quad (5.3)$$

Valorile GC diferă de GC' deoarece, în primul caz, fazele din care este constituit polimerul nu sunt ideale. Proprietățile fazei complet amorfe se determină considerând că acestea sunt identice cu cele ale topiturii la aceeași presiune și temperatură, deci prin extrapolarea datelor pentru topituri la presiunea și temperatura de lucru, presupunând că dependența de parametrii de mai sus se păstrează și sub temperatura de topire. Proprietățile fazei complet cristaline se obțin determinând proprietatea considerată pentru același polimer cu grade diferite de cristalinitate și extrapolând la GC = 100%. Trebuie considerate, de asemenea, contribuțiile regiunilor interfaciale, cu ordine intermediară.

Pentru determinarea gradului de cristalinitate al polimerilor s-au folosit următoarele proprietăți intensive: intensitatea reflexiilor din curbele de difracție a razelor X, coeficienții de extincție specifici din IR, lărgimile specifice ale liniilor din spectrele RMN, căldurile specifice, entalpiile de fuziune specifice, volumele specifice (densitățile) și constanta dielectrică.

Difracția razelor X este singura metodă absolută de determinare a gradului de cristalinitate al polimerilor.

Considerând caracterul difuz al difractogramelor, datorat structurii cristalino-amorfe, gradul de cristalinitate dat de metoda difracției razelor X se definește ca raportul dintre intensitatea totală difractată de faza cristalină, I_c , și intensitatea totală difractată de polimer (faza cristalină și amorfă), $(I_c + I_a)$, după ce s-a făcut corecția pentru difracția incoerentă:

$$GC = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (5.4)$$

Rezultă că determinarea GC necesită separarea intensității reflexiilor cristaline de intensitatea difractată de starea amorfă. Pentru aceasta se delimitează mai întâi partea inferioară a suprafeței de difracție a stării amorfă, cum se arată în figura 5.9 pentru polipropilenă: se unesc minimele curbei polimerului topit prin linia dreaptă AB, iar partea superioară a suprafeței difractate de faza amorfă se construiește considerând maximum de difracție la același unghi ca în polimerul topit și curba extinsă între aceleași valori ale unghiului de difracție 2θ . Curba construită în acest fel se numește curba fondului. Gradul de cristalinitate este dat de raportul dintre suprafața maximelor cristaline, delimitată de curba fondului, și suprafața totală delimitată de linia AB, denumită și linie de zero.

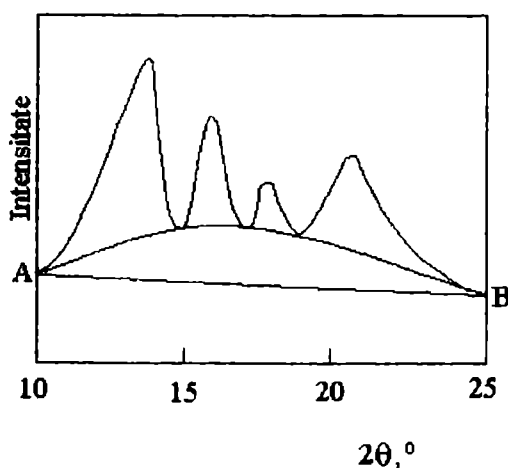


Figura 5.9. Diagrama de difracție a razelor X pentru polipropilenă

Spectroscopia IR este o metodă relativă de determinare a GC. Spectrele IR ale polimerilor sunt, de obicei, mai puțin rezolvate decât ale compușilor micromoleculari. Benzile IR ale

polimerilor cristalino-amorfi în stare solidă se clasifică în patru categorii: conformaționale, stereospecifice, de regularitate și cristaline. Polimerii cristalini, conținând lanțuri ordonate împachetate într-o rețea tridimensională, vor conține benzi de regularitate. În același timp, câmpul de forțe ce acționează asupra macromoleculilor are o simetrie definită, determinată de tipul rețelei cristaline. Apar astfel perturbații ale vibrațiilor, care - pe de o parte - modifică frecvențele, iar pe de altă parte produc scindarea benzilor. Benzile cristaline sunt foarte dificil de deosebit de cele de regularitate. Se numesc cristaline numai acele benzi care dispar la topirea polimerilor cristalini.

Din valorile coeficienților de extincție specifici, ϵ_λ :

$$\epsilon_\lambda = \frac{1}{\rho l} \cdot \lg \frac{I}{I_0} \quad (5.5)$$

unde ρ este densitatea polimerului, l - grosimea probei și $\lg \frac{I}{I_0}$ - densitatea optică. Presupunând că

aceștia sunt proporționali cu conținutul de stare cristalină, respectiv amorfă, gradul de cristalinitate aparent este dat de una din ecuațiile:

$$GC' = \frac{\epsilon_\lambda^c}{\epsilon_\lambda^a} \quad (5.6)$$

$$1 - GC' = \frac{\epsilon_\lambda^c}{\epsilon_\lambda^a} \quad (5.7)$$

unde ϵ_λ^c și ϵ_λ^a reprezintă coeficienții de extincție specifici ai stării cristaline, respectiv amorfă, iar mărimile barate coeficienții de extincție corespunzători în polimer, măsurați la aceeași lungime de undă

Spectrele RMN ale polimerilor, în anumite intervale de temperatură, constau din suprapunerea unei linii largi, caracteristică substanțelor cristaline, și a unei linii înguste, caracteristică lichidelor (fig. 5.10). Gradul de cristalinitate este dat de raportul suprafețelor celor două componente:

$$\frac{GC'}{1 - GC'} = \frac{S_{\text{comp. largă}}}{S_{\text{comp. îngustă}}} \quad (5.8)$$

Interpretarea cantitativă a spectrelor se face prin descompunerea acestora în trei componente: largă - caracteristică mișcării segmentelor din regiunile cristaline sau în stare sticloasă, îngustă - care rezultă din mișcarea în regiunile lichide (fluide) și medie - determinată de mișcarea

segmentelor în regiunile interfaciale. Uneori, diferențierea acestor trei componente este greu de realizat, ceea ce face ca exactitatea metodei să fie redusă.

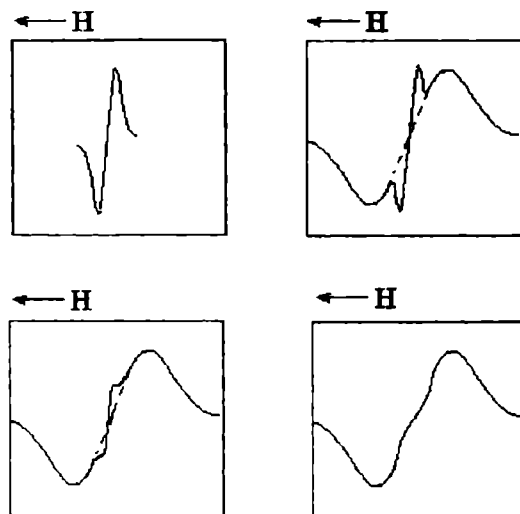


Figura 5.10. Spectrele RMN ale unui polimer cristalino-amorf la temperaturi crescătoare

Metodele termice folosesc determinările entalpiilor de topire și ale căldurilor specifice.

Dacă faza cristalină existentă în polimeri este reală, se poate măsura o entalpie de topire reversibilă. În acest caz gradul de cristalinitate este dat de raportul dintre căldura necesară pentru a topi faza cristalină a polimerului, ΔH_t , și căldura de topire a fazei 100% cristaline, ΔH_t^0 :

$$GC' = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t^0} \quad (5.9)$$

Deoarece entalpia de topire variază cu temperatura, ΔH_t trebuie calculată la temperatura de topire maximă.

Relația (5.9) se poate scrie și în funcție de entalpiile specifice ale fazelor 100% cristalină și 100% amorfă, H_c , respectiv H_a :

$$GC' = \frac{H_a - H}{H_a - H_c} \quad (5.10)$$

unde H este entalpia specifică polimerului la aceeași temperatură ca pentru fazele complet cristalină, respectiv amorfă. Ca stare de referință pentru măsurarea entalpiilor specifice se ia lichidul imediat deasupra temperaturii de topire. Utilizarea relației (5.10) implică respectarea următoarelor condiții: cristalitele au dimensiuni suficient de mari, astfel încât contribuțiile entalpiilor superficiale și interfaciale la entalpia de topire sunt neglijabile; entalpia solidului amorf este egală cu a lichidului subrăcit la aceeași temperatură; defectele din cristale nu afectează entalpia de topire.

În cazul folosirii căldurilor specifice la presiune constantă, relația pentru determinarea gradului de cristalinitate este:

$$GC' = \frac{c_a - c}{c_a - c_c} \quad (5.11)$$

indicii având semnificațiile de mai sus. Ecuația nu poate fi folosită pentru valori foarte apropiate ale c_a și c_c .

Densitatea polimerilor crește cu mărirea gradului de cristalinitate. Presupunând că fiecare fază este caracterizată printr-o densitate unică și că în polimer se păstrează aditivitatea, pentru gradul de cristalinitate se pot scrie următoarele ecuații:

$$GC'_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (5.12)$$

relație ce consideră fracția în greutate a fazei cristaline și:

$$GC'_v = \frac{v - v_a}{v_c - v_a} \quad (5.13)$$

unde cu v s-a notat volumul specific, iar indicii au semnificațiile anterioare. Ultima relație consideră fracția de volum a fazei cristaline. Cele două ecuații sunt legate prin relația:

$$GC' = GC'_v \frac{\rho_c}{\rho} \quad (5.14)$$

Aceleași date experimentale pot conduce deci la două valori pentru gradul de cristalinitate, ambele corecte, dar care diferă atât ca mărime cât și ca implicație.

Valoarea volumului specific al fazei complet cristaline, v_c , se determină din dimensiunile celulei elementare.

Între constanta dielectrică a unui polimer și gradul său de cristalinitate s-a găsit o dependență liniară.

5. 4. STAREA STICLOASĂ

Starea sticloasă nu este caracteristică polimerilor, ci este întâlnită atât pentru substanțe micromoleculare anorganice, cât și pentru organice. Polimerii constituie deci doar una din clasele de substanțe ce formează solide necristaline. Termenul de solid necristalin este mai adecvat pentru polimeri decât cel de solid amorf, deoarece polimerii au un anumit grad de ordine de-a lungul lanțurilor macromoleculare.

Mecanismele vitrifierii diferitelor clase ce formează solide necristaline sunt diferite, dar tranziția este însoțită de aceleași fenomene, motiv pentru care detectarea sa se poate face folosind aceleași metode.

5. 4. 1. Aspectul fenomenologic al tranziției de vitrifiere

În intervalul de vitrifiere se produce trecerea de la un polimer în stare înalt-elastică sau fluid-vâscoasă la un solid dur și fragil, trecere însoțită de variația unor proprietăți de volum, termodinamice, mecanice sau electromagnetice, care devin metode de determinare a tranziției.

Luând în considerație modul de realizare a încălzirii, metodele de determinare a T_v se clasifică în două categorii:

- staționare, care măsoară proprietatea în condiții de echilibru izoterm static pe intervalul de temperaturi în care este cuprinsă T_v ;
- dinamice, care măsoară proprietatea în timpul încălzirii polimerului, cu o anumită viteză, la temperaturi superioare temperaturii de vitrifiere. În acest caz, pentru a determina T_v în condiții de echilibru se folosesc procedee de extrapolare la viteză de încălzire zero.

Metodele dinamice conduc la valori diferite pentru T_v : cu cât viteza de încălzire este mai mare, temperatura tranziției este mai ridicată. Acest lucru se datorează faptului că la viteze de răcire finite polimerul nu ajunge în starea de echilibru termodinamic și starea sticloasă este o stare de neechilibru. Cu cât temperatura este mai scăzută, cu atât timpul necesar pentru atingerea echilibrului este mai lung. După un timp infinit lung se instalează starea de echilibru și entropia configurațională devine zero la T_v .

În cazul polimerilor cristalino-amorfi măsurarea temperaturii de vitrifiere se face folosind probe obținute prin răcirea bruscă a topiturilor polimerilor, ținute cel puțin 30 minute la temperaturi cu peste 20° mai mari ca T_v , dar mai mici ca T_l .

Proprietăți de volum (metoda dilatometrică). Pentru sisteme monocomponente în stare de echilibru, volumul specific la orice temperatură este o caracteristică de material, determinată de compoziția chimică a acestuia. În stare sticloasă însă volumul specific depinde atât de viteza de răcire în timpul "înghețării" polimerului, cât și de timpul care a trecut de la înghețare. Cu cât viteza de răcire a acestuia este mai mică și timpul de la terminarea răcirii mai lung, cu atât volumul specific este mai mic (densitatea este mai mare).

În stare înalt-elastică valoarea coeficientului de expansiune termică este comparabilă cu a lichidelor micromoleculare, pe când în stare sticloasă aceasta este mai mică. Tranziția de la o stare la alta nu se face într-un punct, ci pe un interval de temperatură (fig. 5.11).

Temperatura de vitrifiere este considerată media acestui interval și este dată de punctul de intersecție al celor două porțiuni liniare.

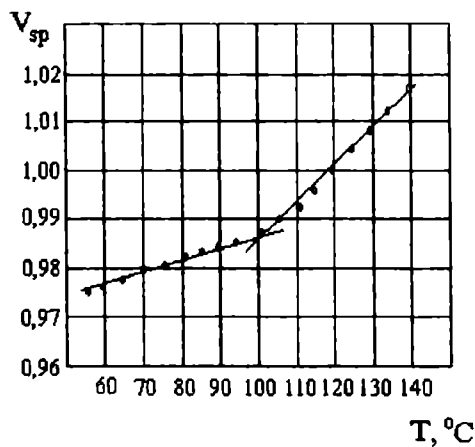


Figura 5.11. Dependența volumului specific de temperatură pentru polistiren

Determinarea T_v din măsurători dilatometrice necesită efectuarea măsurătorilor pe un interval larg de temperatură, pentru a putea diferenția vitrifierea de alte tranziții discutate anterior. În plus, se apelează la curbele modul de elasticitate-temperatură, care vor fi discutate mai departe.

În scopuri practice trebuie utilizată o scară de timp convenabilă pentru determinarea T_v și aceasta s-a ales de 3 minute, în urma observației că mărirea timpului de determinare de zece ori micșorează temperatura de vitrifiere doar cu aproximativ 3° .

Proprietăți termodinamice. Capacitatea calorică a unei substanțe depinde de modurile de mișcare pe care le pot suferi moleculele sale: cu cât numărul acestora este mai ridicat, capacitatea calorică este mai mare. Intervalul de vitrifiere se caracterizează printr-o creștere bruscă a căldurii specifice cu temperatura (fig. 5.12), determinată de posibilitatea de rotație a segmentelor de lanț. Temperatura de vitrifiere este dată de punctul de inflexiune.

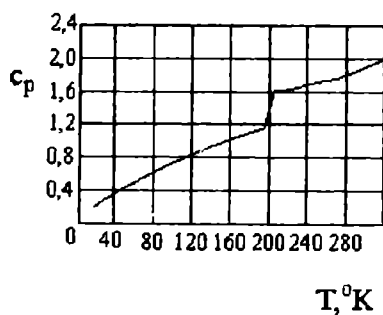


Figura 5.12. Modificarea căldurii specifice a cauciucului natural cu temperatura în intervalul de vitrifiere

În același mod variază coeficientul de expansiune termică și de compresibilitate izotermă.

Proprietăți mecanice. Deși proprietățile de volum pot fi privite ca făcând parte fie din proprietățile termodinamice, fie din cele mecanice, s-au tratat separat pentru a evidenția importanța acestora pentru determinarea T_v .

În general, **vâscozitatea** scade cu creșterea temperaturii. În intervalul de vitrifiere scăderea devine mult mai abruptă, așa cum se vede în figura 5.13

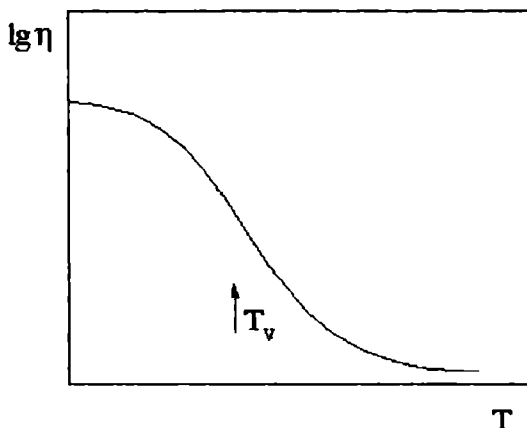


Figura 5.13. Curba vâscozitate-temperatură pentru polimeri necristalini

Din compararea unui număr mare de date vâscozitate-temperatură s-a ajuns la concluzia că T_v este temperatura la care vâscozitatea atinge valoarea 10^{12} Ns.m⁻² sau 10^{13} P.

Pentru polimeri, studiul dependenței proprietăților vâscoelastice de temperatură este mai important decât al vâscozității. Reprezentând logaritmul **modulului de alungire** sau de **forfecare** în funcție de temperatură, pentru un polimer amorf se disting cinci regiuni cu comportare vâscoelastică diferită, indicate în figura 5.14.

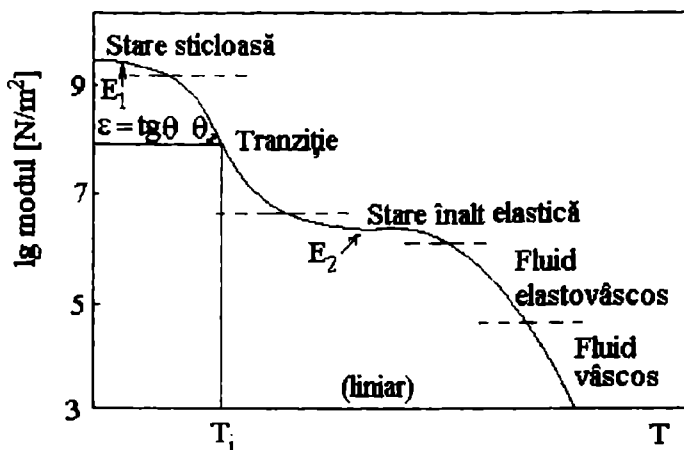


Figura 5.14. Dependența modulului de elasticitate de alungire de temperatură pentru polimeri necristalini

Pentru temperatura de vitrifiere este important intervalul de temperatură în care modulul scade brusc, de la 10^9 la cca 10^6 N.m⁻². Temperatura la care modulul are valoarea 10^8 N.m⁻² a fost definită arbitrar ca **temperatură de inflexiune**, T_i , legată strâns de T_v . S-a sugerat că în acest interval de temperatură segmentele polimerilor suferă mișcări de difuzie pe distanță mică, ca

răspuns la deformarea impusă cu o viteză comparabilă cu timpul de efectuare a experienței, ales prin convenție, de 10 s.

În cazul în care proprietatea vâscoelastică se determină din diagrame de sollicitare mecanică, modulul se exprimă de obicei ca suma modulului de păstrare, G' , și a celui de pierdere, G'' :

$$G^* = G' + iG'' \quad (5.15)$$

unde G^* este așa-numitul modul dinamic complex. G' reprezintă acea parte a lui G^* în care deformarea este în fază cu tensiunea și definește energia înmagazinată de corp, iar G'' partea în care tensiunea și deformarea nu sunt în fază și reprezintă energia disipată sub formă de căldură. Raportul:

$$\frac{G''}{G'} = \operatorname{tg}\delta \quad (5.16)$$

este tangenta unghiului de pierderi mecanice și reprezintă măsura în care energia acumulată s-a transformat în căldură.

Tangenta de pierderi fiind o măsură a raportului dintre energia pierdută și cea acumulată, maximumul său este asociat cu absorbția de energie în probă. În apropierea T_v , $\operatorname{tg}\delta$ prezintă un pic de absorbție larg, datorat modificării valorilor celor doi moduli și care se atribuie proceselor de relaxare a căror scară de timp corespunde cu frecvența. Dacă frecvența crește, poziția picului se deplasează spre temperaturi mai mari.

Curba care dă dependența $\operatorname{tg}\delta$ de temperatură poartă numele de spectru de relaxare mecanică. Spectrele de relaxare mecanică tipice pentru polimeri amorf și cristalino-amorf au fost prezentate în figura 5. 5.

Proprietăți electromagnetice. Una dintre metodele importante de studiere a vitrifierii polimerilor este comportarea dielectrică la frecvențe diferite în funcție de temperatură.

Ca și pentru modulul dinamic, se poate defini o constantă dielectrică complexă, ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (5.17)$$

și tangenta de pierderi corespunzătoare:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (5.18)$$

Pierderea dielectrică pentru un polimer amorf prezintă două sau trei maxime, ca și pierderea mecanică (fig. 5.5), picul cel mai mare - numit pic α - fiind asociat cu tranziția stării sticloase.

Din studii dielectrice se determină **timpul de relaxare dielectrică**, mărime importantă pentru determinarea T_v . Acesta este definit ca timpul necesar ca polarizarea în dielectric să scadă la $1/e$ din valoarea inițială. În câmp electric alternativ moleculele polare se rotesc, rezultând o

distribuție de echilibru dinamică a orientării, cu o polarizare dielectrică corespunzătoare. Procesul de relaxare este dependent de structură și timpul de relaxare reflectă direct mișcarea de rotație a moleculelor. În regiunea corespunzătoare T_v timpii de relaxare dielectrică sunt de ordinul minutelor, comparabili cu scara de timp folosită pentru determinarea T_v . De aici se trage concluzia că vitrifierea este un proces de relaxare în care segmentele se deplasează de la o poziție de echilibru la alta, datorită agitației termice. Măsurătorile dielectrice sunt limitate însă la polimeri polari.

Pentru determinarea T_v se mai pot utiliza următoarele proprietăți care variază în intervalul de tranziție al stării sticloase: lărgimea semnalelor din spectrele RMN, conductivitatea electrică, permeabilitatea la gaze, luminiscenta, fluorescența. Se poate utiliza, de asemenea, cromatografia de gaze inversă, polimerul fiind utilizat ca fază staționară.

5. 4. 2. Teoriile tranziției de vitrifiere

Descrierea fenomenologică a tranziției stării sticloase duce la concluzia că T_v nu se poate datora mișcării întregii molecule sau unor porțiuni mici de lanț, ci mișcării unor segmente de dimensiuni intermediare. Din faptul că polimerii slab reticulați prezintă proprietăți înalt-elastice s-a tras concluzia că asemenea segmente sunt constituite din aproximativ 50 de atomi din lanțul principal. Datele, obținute din proprietăți mecanice dinamice, electrice, termice, RMN, coincid cu măsurătorile de vâscozitate: dependența vâscozității polimerilor liniari de masa moleculară se transformă din liniară în exponențială. Modificarea dependenței vâscozității de masa moleculară se atribuie încurcării lanțurilor. Vitrifierea poate fi imaginată astfel: peste T_v are loc rotația segmentelor dintre punctele de încurcare, care au efect similar cu cele de reticulare în ceea ce privește mobilitatea lanțului; sub această temperatură mișcarea este redusă foarte mult, sau chiar inexistentă. Acest tablou intuitiv nu descrie însă natura vitrifierii.

Există mai multe teorii ale tranziției stării sticloase, care pot fi clasificate în două categorii: **teorii de echilibru**, care consideră vitrifierea o tranziție termodinamică de ordinul doi, și **teorii de relaxare**, care consideră vitrifierea datorată imposibilității experimentale de a efectua măsurători cu viteză infinit mică. Cele două puncte de vedere explică aspecte diferite ale aceluiași fenomen și se completează reciproc. Cele mai reprezentative teorii sunt următoarele:

1. Teoria termodinamică. Lichidele subrăcite nu respectă principiul al treilea al termodinamicii: entropia nu devine nulă la 0 K. Răcind brusc un polimer, la trecerea prin intervalul tranziției de vitrifiere mișcarea de difuzie la scară moleculară este încetinită și conformația nu se poate modifica suficient de repede pentru a atinge echilibrul, astfel că este înghețat un anumit grad de ordine. Discontinuitatea capacității calorice se atribuie dispariției contribuției conformaționale; în timp se dobândește un nou grad de ordine, care dă o altă valoare pentru discontinuitate. Sub T_v modificarea gradului de ordine devine atât de lentă, încât ordinea existentă rămâne practic

nemodificată. Dacă presiunea și temperatura se modifică rapid, ordinea conformațională rămâne deci aceeași în timpul efectuării experienței. În schimb, dacă timpul este suficient de lung, curba de echilibru urmează principiul al treilea al termodinamicii. În condiții de echilibru entropia stării sticloase devine zero la 0 K, structura este identică cu a stării cristaline și substanța amorfă poate trece continuu în cristalină, ceea ce este foarte puțin probabil în cazul polimerilor.

Tranziția stării sticloase în polimeri este deci consecința modificării entropiei conformaționale cu variația temperaturii: la micșorarea temperaturii numărul de conformații posibile scade, ceea ce determină încetinirea cinetică observată în apropierea T_v . Dacă experiența se efectuează cu viteză infinit mică (în condiții de echilibru), tranziția este de ordinul doi. La temperatura de tranziție de ordinul doi entropia conformațională este zero. Temperatura tranziției de ordinul doi este cu aproximativ 50^0 mai mică decât T_v .

2. Teoria izovâscoasă. Tranziția stării sticloase în polimeri este considerată ca temperatura la care topitura polimerului atinge o vâscozitate atât de mare, încât mișcarea moleculară ce provoacă modificări conformaționale este practic inexistentă. Această teorie consideră T_v ca o temperatură izovâscoasă, adică ca temperatura la care vâscozitatea tuturor substanțelor este egală și are valoarea 10^{12} Ns.m⁻².

Pe când vâscozitatea topiturilor polimerilor depinde puternic de masa moleculară, temperatura de vitrifiere este practic independentă. Teoria izovâscoasă nu explică deci acest din urmă fenomen, dependența coeficientului de temperatură al vâscozității de masa moleculară ne conducând la convergența vâscozităților la T_v .

Este general acceptat că teoria izovâscoasă explică vitrifierea substanțelor anorganice și a polimerilor cu mase moleculare mici, dar nu este valabilă pentru polimeri cu mase moleculare mari.

3. Teoria izoelastică. Dacă unui elastomer ideal (în care nu există curgere vâscoasă) i se aplică o tensiune, viteza de descolăcire a moleculelor este dependentă de fracția de molecule rămase sub formă de ghem și se poate calcula o constantă de viteză $1/\theta$, unde θ are dimensiune de timp. Un ansamblu de macromolecule este caracterizat de o viteză de descolăcire medie și deci de o valoare medie a mărimii inverse constantei de viteză, $\bar{\theta}$, cunoscută sub numele de **timp de relaxare**. Timpul de relaxare se definește ca timpul necesar ca deformația să atingă $(1 - 1/e)$ din valoarea de echilibru (finală). Curba deformație-timp este deci, într-o primă aproximație, de forma:

$$\epsilon_t = \epsilon_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{\theta}}\right) \right] \quad (5.19)$$

unde ϵ_t este deformația la timpul t și ϵ_∞ - deformația de echilibru (maximă).

Conform acestei teorii un polimer se comportă ca elastomer la $t \gg \bar{\theta}$ și ca solid amorf la $t \ll \bar{\theta}$. Timpul t este determinat de viteza cu care se realizează experiența (frecvență în cazul metodelor dinamice), iar timpul de relaxare este controlat de temperatură și urmează legea exponențială obișnuită a constantelor de viteză:

$$\bar{\theta} = A \exp \frac{E}{RT} \quad (5.20)$$

Combinând cele două ecuații se obține:

$$\frac{\epsilon_t}{\epsilon_\infty} = 1 - \exp \left[- \frac{t}{A \exp(E/RT)} \right] \quad (5.21)$$

Energiile de activare fiind foarte mari, ecuația conduce la variația bruscă a raportului $\epsilon_t/\epsilon_\infty$ cu temperatura, valoarea sa variind de la zero la 1 într-un interval îngust de temperatură (fig. 5.15). Valorile din figură sunt obținute pentru un timp de aplicare a tensiunii de 100 s, o valoare a energiei de activare $E = 252$ kJ și un timp de relaxare la de 100 s la 300 K.

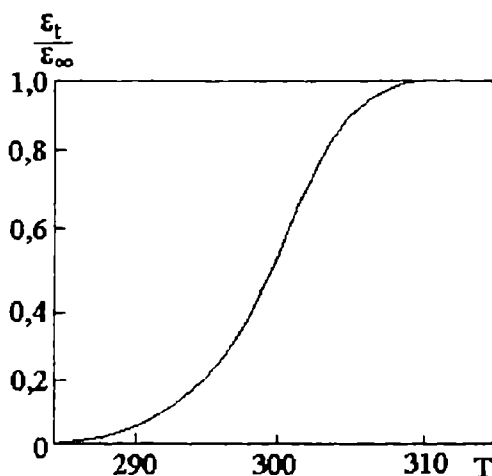


Figura 5.15. Variația raportului $\epsilon_t/\epsilon_\infty$ cu temperatura pentru condițiile specificate

Teoria prevede dependența valorii reale a T_v de viteza cu care este realizată experiența: cu cât timpul de efectuare este mai lung, T_v are valoare mai mică.

4. Teoriile izovolumului liber. Acestea consideră că volumul specific, v , al polimerului este constituit din două componente: volumul ocupat, v_0 , și volumul liber, v_1 :

$$v = v_0 + v_1 \quad (5.22)$$

Volumul ocupat reprezintă volumul necesar pentru a acomoda miezurile moleculare și vibrațiile în jurul pozițiilor de echilibru; volumul liber se presupune că variază liniar cu temperatura.

Deoarece amplitudinea vibrațiilor se micșorează cu scăderea temperaturii, volumul ocupat scade ușor cu reducerea acesteia. Volumul liber este asociat gradelor de libertate de translație și

gurilor caracteristice lichidelor vâscoase. La o anumită temperatură fracția volumului liber ajunge la o valoare mică (în jur de 2,5%), care exclude curgerea volumetrică necesară continuării scăderii volumului liber și substanța îngheață. Acest proces nu este brusc. Cu cât viteza de răcire este mai redusă, cu atât curgerea volumetrică poate urma mai mult regulile termodinamice. Sistemul odată înghețat, scăderea volumului reflectă numai scăderea volumului ocupat cu temperatura. Dacă sistemul este menținut la temperaturi ușor mai scăzute decât temperatura de înghețare inițială, relaxarea lentă permite continuarea contractării volumului liber, proces ce poartă numele de călire sau recoacere.

Dependența volumului specific și a celui ocupat de temperatură este reprezentată schematic în figura 5.16.

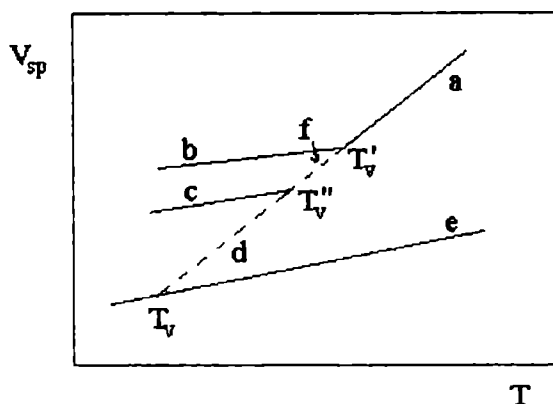


Figura 5.16. Dependența volumului specific și al polimerului de temperatură

În figura 5.16 linia a reprezintă volumul stării fluide, linia b volumul polimerului răcit brusc, linia c volumul polimerului răcit cu viteză mică, iar linia d volumul ipotetic al polimerului răcit cu viteză infinit mică. Dreapta e reprezintă volumul ocupat ipotetic și intersecția sa cu dreapta d reprezintă temperatura de vitrifiere adevărată, ipotetică. Călirea la temperatura T_v este indicată prin săgeata f.

Experimental s-a constatat că volumul liber la T_v nu este o constantă universală pentru polimeri, ci o mărime care depinde de următorii factori: masa moleculară, natura și mărimea grupelor funcționale, reticulare, natura comonomerilor în cazul copolimerilor și modul în care este răcită proba în intervalul de vitrifiere.

Ca și teoria izoelastică, teoria izovolumului liber consideră tranziția de vitrifiere de natură cinetică: mișcarea devine mai dificilă pe măsură ce scade temperatura.

Teoriile cinetice nu impun o limită inferioară pentru variația T_v cu timpul de efectuare a experienței, pe când teoriile termodinamice prevăd o valoare de echilibru limită, la care tranziția devine o tranziție de ordinul doi adevărată. Cele două categorii de teorii sunt compatibile.

5. 4. 3. Factorii care afectează temperatura de vitrifiere

Temperatura de vitrifiere a polimerilor este afectată puternic de **factorii structurali**. Aceștia se împart în două categorii:

- **necontrolabili**, a căror modificare produce schimbarea naturii chimice a polimerului (natura grupelor funcționale și deci a forțelor intermoleculare);

- **controlabili**, a căror variație nu modifică natura chimică a polimerului (masă moleculară, ramificare, concentrația comonomerului, reticulare, concentrația substanțelor micromoleculare prezente în polimer, presiune, viteza sau frecvența la care se măsoară tranziția).

1. Flexibilitatea catenelor macromoleculare. T_v fiind determinată de rotația unor segmente de lanț, flexibilitatea catenei este importantă în determinarea T_v . Rotația internă fiind cu atât mai redusă cu cât înălțimea barierei de rotație este mai ridicată, este de așteptat ca T_v să crească cu mărirea barierei de rotație. Rezultă că toți factorii care produc mărirea barierei de rotație au ca efect creșterea T_v .

2. Forțele intermoleculare. Mărirea forțelor intermoleculare ale unei substanțe poate fi exprimată prin parametrul său de solubilitate. S-a găsit că, în general, T_v crește cu mărirea parametrului de solubilitate, dar dependențe liniare există numai pentru unii polimeri. De asemenea, s-a observat că polimerii cu lanțuri mai rigide prezintă o creștere mai bruscă a T_v cu mărirea parametrului de solubilitate decât cei cu lanțuri mai flexibile.

Densitatea energiei de coeziune este legată cu T_v prin relația empirică:

$$DEC = 0,5 \cdot m \cdot RT_v - 25 \cdot m \quad (5.23)$$

unde m este un număr analog gradelor de libertate din expresia energiei cinetice. Există câteva reguli pentru a calcula valoarea lui m , toate legate de capacitatea de rotație a atomilor sau a grupelor. Ecuația este urmată de marea majoritate a polimerilor; excepție fac polimetacrilatii.

3. Masa moleculară. Rotația segmentelor de la capetele lanțurilor macromoleculare este mai puțin frânată decât a celor din interior. Dar, pentru ca acestea să se poată mișca mai puternic este necesar ca segmentele vecine să se dilate puțin, pentru a produce volumul liber suplimentar necesar mișcării. Atât în conformitate cu teoriile volumului liber, cât și cu cele cinetice, T_v trebuie să se mărească odată cu micșorarea concentrației capetelor de lanț. Concentrația capetelor de lanț fiind invers proporțională cu masa moleculară medie numerică, rezultă că T_v crește cu $1/\overline{M}_n$, relația matematică fiind de forma:

$$T_v = T_v^\infty - \frac{k}{\overline{M}_n} \quad (5.24)$$

unde T_v^∞ este temperatura de vitrifiere a polimerului ipotetic cu masă moleculară infinită și k - o constantă. Aceeași relație se obține plecând de la volumul liber de exces al capetelor de lanț.

Pentru unii polimeri [poliizobutilenă, poli(acrilat de metil), poli(alcool vinilic)] dependența liniară de $1/\overline{M}_n$ este de forma:

$$\frac{1}{T_v} = \frac{1}{T_v^\infty} + \frac{A}{\overline{M}_n} \quad (5.25)$$

unde A este o constantă.

4. Mărimea ramificațiilor. Efectul ramificațiilor sau al lanțurilor laterale asupra T_v depinde de flexibilitatea grupei introduse: cu cât grupa este mai flexibilă, T_v este mai scăzută.

În cazul în care lanțurile laterale sunt alifaticе, T_v scade cu creșterea lungimii lanțurilor, efect ce se explică prin creșterea volumului liber și deci a mobilității. Dacă lanțurile alifaticе sunt suficient de lung pentru a putea cristaliza, T_v crește din nou, datorită mării rigidității polimerului. Presupunând T_v dependentă de masa moleculară a grupelor laterale, s-a găsit o relație între T_v și diferența ΔM dintre masa moleculară a unității structurale a polimerului și a unității structurale a polietilenei, luată ca referință, de forma:

$$\frac{1}{T_v} = \frac{1}{T_x^0} + b\Delta M \quad (5.26)$$

unde T_x^0 și b sunt constante. Relația este valabilă atât pentru polimerii carbocatenari cu lanțurile laterale alifaticе legate prin grupe funcționale diferite, cât și pentru cei cu lanțuri laterale alifaticе lungi și scurte legate direct.

5. Compoziția copolimerului. Copolimerii au flexibilitatea și densitatea energiei de coeziune cuprinse între a homopolimerilor corespunzători. Deci, într-o primă aproximație, se poate presupune că și T_v este intermediară și se obține prin interpolare. În copolimerii întâmplători dezordinea este mărită, împachetarea și forțele intermoleculare sunt mai reduse, deci este de așteptat ca T_v să scadă sub valoarea obținută prin interpolare. În alte cazuri copolimerizarea poate mări T_v peste valoarea prevăzută, datorită posibilității de apariție a interacțiunilor dipol-dipol și/sau a legăturilor de hidrogen, care măresc rigiditatea.

Dacă flexibilitatea și densitatea energiei de coeziune nu sunt afectate comparativ cu homopolimerii corespunzători, T_v este dată de media ponderată de un anumit tip a temperaturilor de vitrifiere T_{v1} și T_{v2} ale homopolimerilor. Factorul de pondere îl constituie fracțiile gravimetrice w_1 și w_2 și o constantă A nespecificată. Pentru un copolimer binar relația este:

$$A_1 w_1 (T_v - T_{v1}) + A_2 w_2 (T_v - T_{v2}) = 0 \quad (5.27)$$

Notând raportul $A_2/A_1 = k$, relația (5.25) se poate scrie:

$$T_v = \frac{T_{v1} + (kT_{v2} - T_{v1})w_2}{1 - (1 - k)w_2} \quad (5.28)$$

ecuație obținută de Gordon și Taylor. Notând $T_{v2}A_2/T_{v1}A_1 = R$ se obține ecuația propusă de Mandelkern și colab.:

$$\frac{1}{T_v} = \frac{1/(w_1 + Rw_2)}{w_1/T_{v1} + Rw_2/T_{v2}} \quad (5.29)$$

Pentru $R = 1$ se obține relația lui Fox:

$$\frac{1}{T_v} = \frac{w_1}{T_{v1}} + \frac{w_2}{T_{v2}} \quad (5.30)$$

Relația (5.28) este urmată perfect de copolimerii butadienă-stiren și bine de alți copolimeri.

Când diferența de polaritate a celor doi monomeri este mare, valorile calculate devin apreciabil diferite de cele experimentale, ca în cazul copolimerului acrilonitril-acrilamidă.

Relațiile de mai sus sunt aplicabile doar pentru copolimeri întâmplători. Pentru copolimeri bloc sau grefați, în care secvențele celor doi comonomeri pot opera practic independent, relațiile nu se mai aplică: în unele cazuri se observă câte o tranziție corespunzătoare fiecărui tip de bloc, în altele o singură tranziție, apropiată de valoarea dată de ecuația Gordon-Taylor.

6. Reticularea produce micșorarea flexibilității și o reducere corespunzătoare a volumului liber, deci T_v crește cu mărirea densității de reticulare.

Efectul reticulării asupra T_v se poate obține presupunând că între volumul specific la T_v și T_v există o relație liniară. Plecând de la contracția de volum ce însoțește reticularea, s-a obținut ecuația:

$$T_v = T_v^\infty - \frac{k}{M} + \frac{K_x}{\rho} \quad (5.31)$$

unde ρ este numărul de puncte de reticulare dintr-un gram de polimer, K_x - o constantă, iar celelalte mărimi au semnificațiile cunoscute. Relația este valabilă numai pentru M mari și ρ mici.

La grade de reticulare reduse T_v crește aproximativ liniar cu cantitatea de agent de reticulare utilizat; la densități de reticulare mari tranziția are loc pe un interval larg și nu mai poate fi aproximată printr-un punct; la densități de reticulare foarte mari nu se mai poate detecta, din cauza rigidizării segmentelor dintre punctele de reticulare.

7. Concentrația monomerilor, solventilor și plastifiantilor. Introducerea în polimer a unei substanțe micromoleculare sau a unui polimer cu T_v mai scăzută decât a polimerului considerat are ca rezultat micșorarea T_v , efect denumit **plastifiere**.

Efectul compușilor cu masă moleculară mică asupra T_v rezultă din teoriile volumului liber. Presupunând că volumele libere ale polimerului și compusului micromolecular sunt aditive, se obține următoarea expresie pentru fracția de volum liber total φ :

$$\varphi = \varphi_v + \Delta\alpha_1(T - T_{v1})\varphi_1 + \Delta\alpha_2(T - T_{v2})\varphi_2 \quad (5.32)$$

unde φ_v este volumul liber la T_v , și $\Delta\alpha = \alpha_{ie} - \alpha_s$, α - fiind coeficienții de expansiune termică, iar indicii ie și s specifică starea înalt-elastică, respectiv sticloasă. La temperatura de tranziție $\varphi = \varphi_v$, $T = T_v$ și se obține:

$$T_v = \frac{\Delta\alpha_1\varphi_1T_{v1} + \Delta\alpha_2(1 - \varphi_1)T_{v2}}{\Delta\alpha_1\varphi_1 + \Delta\alpha_2(1 - \varphi_1)} \quad (5.33)$$

Presupunerea aditivității volumelor libere nu este valabilă pentru toți polimerii. Dacă polimerul și compusul micromolecular sunt nepolari, energiile de coeziune sunt comparabile și cele două componente sunt compatibile. Dacă monomerul sau solventul este cristalin la temperatura considerată, aceștia nu mai sunt compatibili dacă nu există interacțiuni specifice. Monomerul poate avea, uneori, rol de plastifiant.

8. Presiunea. Efectul creșterii presiunii este similar cu efectul scăderii temperaturii, presupunere valabilă pentru toate teoriile ce explică tranziția de vitrifiere. Mărirea presiunii având ca efect atât micșorarea mobilității segmentelor, cât și a volumului liber, va produce creșterea T_v .

Notând compresibilitatea volumului liber cu β_l , se obține pentru fracția de volum liber la temperatura T și presiunea p :

$$\varphi_{T,p} = \varphi_v + \Delta\alpha[T - T_v(0)] - \beta_l p \quad (5.34)$$

unde $T_v(0)$ este T_v la presiunea atmosferică. La T_v , $\varphi_{T,p} = \varphi_v$ și relația devine:

$$\Delta\alpha[T - T_v(0)] = \beta_l p \quad (5.35)$$

Dar, prin definiție:

$$\left(\frac{\partial T_v}{\partial p}\right)_\varphi = \frac{\beta_l}{\Delta\alpha} \quad (5.36)$$

Mărirea coeficientului de presiune al temperaturii de vitrifiere, $\left(\frac{\partial T_v}{\partial p}\right)$, variază pentru polimeri între 0,020 și 0,031.

5. 5. STAREA ÎNALT-ELASTICĂ

În intervalul de înalt-elasticitate, ($T_{cu} - T_v$), polimerii au unele proprietăți fizice comune cu ale substanțelor în stare solidă (formă și volum propriu, la tensiuni foarte mici deformația este proporțională cu tensiunea aplicată), lichidă (coeficienți de expansiune termică și de compresibilitate izotermă apropiați, deci forțe intermoleculare comparabile) sau gazoasă (tensiunea în polimerii în stare înalt-elastică deformați crește cu ridicarea temperaturii la fel ca presiunea în gaze). Asemănarea dintre comportarea tensiunii înalt-elastice și a presiunii a condus la concluzia că tensiunea înalt-elastică este de natură entropică.

Polimerii în stare înalt-elastică au însă și proprietăți specifice, care fac **starea înalt-elastică o stare fizică distinctă, caracteristică numai polimerilor:**

- modulul lui Young, E (raportul dintre tensiunea de alungire și deformație), la deformații mici este cu patru ordine de mărime mai mic decât pentru solide;
- la deformații relativ mici modulul lui Young scade cu creșterea deformației, iar la deformații mari crește mult;
- deformația reversibilă poate ajunge la 1000-1500%, pe când în cazul solidelor este de aproximativ 1%. Aceste caracteristici conduc la curbe tensiune-deformație specifice, în formă de S inversat (fig. 5.17).

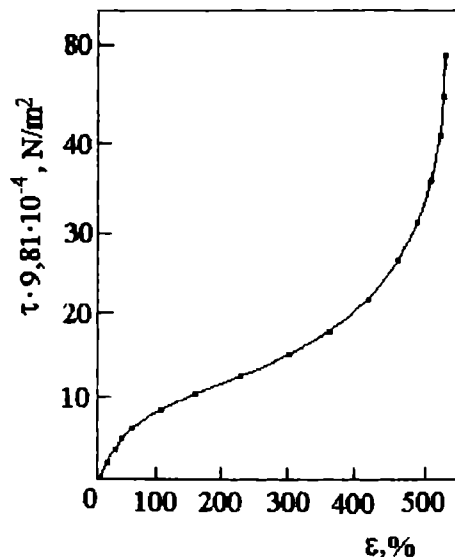


Figura 5.17. Curbe tensiune-deformație pentru polimeri în stare înalt-elastică

5. 5. 1. Condiții de elasticitate înaltă

Forțele intermoleculare în polimerii în stare înalt-elastică fiind de același ordin de mărime ca în lichide, pentru a elimina curgerea trebuie introduse restricții care împiedică deplasarea moleculei

ca întreg, dar care nu afectează mișcarea segmentelor de lanț ce produce modificări conformaționale. Acest lucru se poate realiza prin **reticularea lanțurilor macromoleculare** într-un număr redus de puncte.

Pentru a fi în stare înalt-elastică, polimerii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să se afle deasupra T_v , pentru ca segmentele macromoleculare să fie mobile;
- să fie în stare amorfă în absența tensiunii, din aceleași motive;
- să fie slab reticulați, pentru a elimina curgerea și a menține mobilitatea segmentelor;
- să aibă forțe intermoleculare slabe, pentru a asigura flexibilitatea și absența cristalizării.

5. 5. 2. Teoriile elasticității înalte

Teoriile elasticității înalte au ca scop obținerea de relații între tensiune și deformație, valabile pe întreg intervalul de deformații. Abordarea înalt-elasticității s-a făcut pe două direcții distincte: **moleculară** și **fenomenologică**.

Teoriile moleculare descriu comportarea statistică a rețelelor tridimensionale în funcție de proprietățile lanțurilor individuale, deci tratează fizica elasticității înalte, și fac legătura între proprietățile elastice și structura chimică a polimerului. Teoriile fenomenologice au la bază relații pur empirice, adică sunt pur descriptive, și abordează mecanica elasticității înalte și nu mecanismul de apariție a acesteia. Cele două categorii de teorii se completează reciproc și se suprapun parțial în unele puncte, fiecare având avantaje și limitări.

1. Teoria statistică a elasticității înalte. Lanțurile macromoleculare flexibile au în stare netensionată conformație de ghem statistic. Dacă se aplică o tensiune de întindere la capete, macromolecula capătă **conformație orientată** în direcția tensiunii. Din cauza agitației termice, cu cât temperatura este mai ridicată, cu atât tensiunea necesară pentru a menține deformația constantă este mai mare.

Mecanismul prezentat explică, din punct de vedere calitativ, creșterea modului lui Young la deformații mari: molecula ajunge în aceste condiții la conformație aproape complet extinsă.

Argumentele teoretice și măsurătorile de împrăștiere neelastică a neutronilor au condus la concluzia că în polimerii în stare amorfă distribuția distanțelor dintre capetele lanțurilor macromoleculare este identică cu cea calculată pentru macromoleculele individuale. Rezultă că relația tensiune-deformație rămâne aceeași și conformația întâmplătoare a lanțurilor este alterată doar de efectele intramoleculare locale.

Pentru lanțuri suficient de lungi distribuția distanțelor dintre capete este deci gaussiană, chiar dacă lanțurile conțin porțiuni scurte relativ neflexibile, și relația dintre tensiunea τ și distanța medie reală dintre capete este liniară:

$$\tau = 3kT \frac{\bar{h}_r}{h^2} \quad (5.37)$$

unde indicele r desemnează distanța reală dintre capetele lanțului macromolecular.

Pentru un lanț compus complet liber, tensiunea τ apare numai din tendința lanțului de a adopta conformații cu dezordine maximă și nu din preferința energetică pentru o anumită conformație. Aceasta înseamnă că tensiunea înalt-elastică este de **natură pur entropică** și crește proporțional cu temperatura.

Pentru un lanț real format din n legături identice cu lungimea l , în aproximația lanțului compus liber \bar{h}_r se poate scrie:

$$\bar{h}_r^2 = C \cdot n \cdot l^2 \quad (5.38)$$

unde $C = 4 \div 10$ este gradul de îndepărtare al moleculelor reale de la modelul lanțului compus complet liber. Produsul $C^{1/2}l$ poate fi considerat ca lungimea efectivă a segmentului lanțului real și este o măsură a rigidității moleculei. Ecuația este corectă pentru valori \bar{h}_r mai mici ca $1/3$ din lungimea macromoleculei extinse. La întinderi mari, când distanța dintre capete se apropie de lungimea macromoleculei extinse, rezultatul se exprimă sub forma funcției Langevin inverse, L^{-1} , având ca variabilă \bar{h}_r/nl , situație în care τ este dată de relația:

$$\tau = (kTl)L^{-1}\left(\frac{\bar{h}_r}{nl}\right) \quad (5.39)$$

Dezvoltată în serie, se obține:

$$\tau = 3kT \frac{\bar{h}_r}{nl^2} \left[1 + \frac{3}{5} \left(\frac{\bar{h}_r}{nl}\right)^2 + \frac{99}{175} \left(\frac{\bar{h}_r}{nl}\right)^4 + \dots \right] \quad (5.40)$$

relație ce dă o creștere treptată a tensiunii cu mărirea distanței dintre capete.

Proprietățile elastice ale rețelelor tridimensionale sunt determinate de lungimea porțiunilor de lanț dintre două puncte de reticulare.

Polimerii cu mase moleculare mari pot forma rețele, așa cum s-a specificat la starea sticloasă, și prin încurcarea moleculelor. Dacă distanțele dintre punctele de încurcare sunt suficient de mari ca porțiunile de lanț dintre acestea să prezinte elasticitate înaltă, polimerii în stare fizică lichidă pot avea comportare înalt-elastică și în absența reticulării. Într-un elastomer reticulat, asemenea puncte de încurcare sunt localizate ca în figura 5.18.

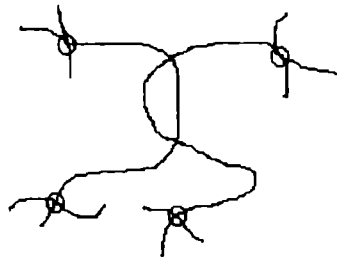


Figura 5. 18. Localizarea punctelor de încurcare într-un polimer reticulat

Comportarea elastică a unei rețele se poate exprima în funcție de **lucrul de deformare** sau de **lucrul elastic** pe unitatea de volum nedeformat, W . Lucrul de deformare, w , al unui singur lanț se obține din ecuația (5.37):

$$w = \frac{3}{2} kT \frac{\overline{h_r^2}}{h^2} \quad (5.41)$$

Deformația de alungire se definește ca raportul dintre lungimea probei de polimer deformată și nedeformată. Pentru o rețea ce conține N lanțuri în unitatea de volum, în prezența unei deformații în cele trei direcții caracterizată prin rapoartele de alungire $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, W este dat de relația:

$$W = N3kT \frac{\overline{h_r^2}}{6h^2} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2 - 3) \quad (5.42)$$

unde distanța h_r este distanța dintre punctele de reticulare sau de încurcare echivalente.

Teoria statistică a înalt-elasticității a permis măsurarea experimentală directă a rigidității moleculelor, evaluarea forței necesare pentru a desprinde o moleculă de polimer de particula de umplutură, tratarea semicantitativă a înmuierii indusă de tensiune în elastomerii cu umpluturi, evaluarea efectului lanțurilor tensionate din regiunile amorfe ale polimerilor cristalino-amorfi asupra gradului de cristalinitate de echilibru, estimarea rigidității polimerilor cristalino-amorfi.

2. Teoria termodinamică a înalt-elasticității. Aplicând brusc o tensiune unui elastomer reticulat, acesta capătă aproape instantaneu **deformația de echilibru**. Cu alte cuvinte, tensiunea rămâne constantă timp nedefinit într-o probă menținută în stare de deformație constantă, stare de echilibru care poate fi tratată termodinamic.

Pentru un proces reversibil, dacă se consideră numai alungirea de-a lungul unei singure axe, variația energiei libere Gibbs se scrie:

$$dG = Vdp - SdT + dW \quad (5.43)$$

unde W este lucrul reversibil efectuat de sistem, diferit de lucrul presiune-volum. În cazul de față, acesta este dat de produsul dintre tensiunea τ aplicată și alungirea dl . Se obține deci:

$$dG = Vdp - SdT + \tau dl \quad (5.44)$$

Derivând relația de mai sus în raport cu alungirea, respectiv cu temperatura, se obține:

$$\tau = \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{p,T}; \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,l} \quad (5.45)$$

Tensiunea înalt-elastică, care egalează tensiunea de alungire aplicată τ , este dată deci de derivata energiei libere Gibbs în raport cu alungirea, la presiune și temperatură constante.

Considerând derivata energiei libere Gibbs în raport cu temperatura și alungirea, aceasta se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial l} \right)_p = \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{p,l} = - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{p,T} \quad (5.46)$$

deoarece ordinea în care se face derivarea nu este importantă. Din relațiile (5.46) se obține că valoarea coeficientului de temperatură al tensiunii înalt-elastice, $(\partial \tau / \partial T)_{p,l}$, este egală și de semn contrar cu variația entropiei cu alungirea.

Derivând relația de definire a energiei libere Gibbs în raport cu alungirea se obține:

$$\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{p,T} \quad (5.47)$$

relație care arată că tensiunea înalt-elastică în polimeri este constituită dintr-un **termen entalpic sau energetic**, care este independent de temperatură, și un **termen entropic**, care variază cu temperatura. Acesta din urmă se poate înlocui cu coeficientul de temperatură al tensiunii înalt-elastice și se obține:

$$\tau = \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{p,T} + T \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_{p,l} \quad (5.48)$$

Coeficientul de temperatură al tensiunii înalt-elastice și tensiunea înalt-elastică se pot determina experimental, iar termenul entalpic se calculează cu relația (5.48).

La deformații mici, în jur de 0,5 sau 50%, contribuțiile termenilor entalpic și entropic la tensiunea înalt-elastică sunt comparabile, pe când la deformații mari termenul entropic este determinant.

Teoriile moleculare explică proprietățile înalt-elastice la deformații moderate, până la cca 300% din lungimea inițială. Spre deosebire de deformația elastică, cea înalt-elastică are loc la volum constant. Aceste teorii prevăd corect forma relației tensiune-deformație pentru o varietate de deformații, mărimile numerice aproximative ale tensiunii pentru diferite structuri chimice și efectul temperaturii și îmbibării elastomerului cu lichide inerte asupra comportării elastice.

Teoriile moleculare constituie nu numai baza de interpretare a proprietăților pur mecanice ale elastomerilor ci, adaptate, explică proprietăți fizice ca: îmbibarea, proprietățile soluțiilor, efectele termoelastice, proprietăți fotoelastice sau termodinamice.

3. Teoria fenomenologică a înalt-elasticității. Cea mai cuprinzătoare și sistematică tratare fenomenologică a înalt-elasticității constă în extinderea legilor clasice ale elasticității la deformația înalt-elastică. Plecând de la forma generală a funcției deformație-energie, W , pentru un elastomer presupus izotrop în privința deformației elastice în stare netensionată, s-a ajuns la concluzia că aceasta trebuie exprimată în funcție de trei mărimi I_1 , I_2 și I_3 , numite **invariante de deformație**, funcții în care cele trei rapoarte principale de alungire intră la aceeași putere:

$$\begin{aligned} I_1 &= \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_3^2 \\ I_2 &= \epsilon_1^2 \epsilon_2^2 + \epsilon_2^2 \epsilon_3^2 + \epsilon_3^2 \epsilon_1^2 \\ I_3 &= \epsilon_1^2 \epsilon_2^2 \epsilon_3^2 \end{aligned} \quad (5.49)$$

Pentru un elastomer incompresibil $I_3 = 1$ și I_2 devine:

$$I_2 = \epsilon_1^{-2} + \epsilon_2^{-2} + \epsilon_3^{-2} \quad (5.50)$$

Cele două funcții simetrice I_1 și I_2 pot fi considerate ca variabile independente, cu ajutorul cărora se definește starea de deformație. În concordanță cu această formulare, cea mai generală formă a funcției deformație-energie pentru un elastomer incompresibil se scrie sub forma seriei:

$$W = \sum_{i=0, j=0} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (5.51)$$

unde C_{ij} sunt constante elastice independente. De aici rezultă următoarea expresie generală de ordinul unu în I_1 și I_2 :

$$W = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) \quad (5.52)$$

indicii 1 și 2 înlocuind indicii 10 și 01 din ecuația precedentă. Pentru cazul particular al forfecării simple, când $C_2 = 0$, se obține:

$$W = C_1(I_1 - 3) \quad (5.53)$$

relație identică cu (5.42), obținută în teoria statistică.

Teoriile fenomenologice descriu corect rezultatele experimentale, însă funcțiile deformație-energie utilizate sunt pur empirice, iar parametrii numerici folosiți drept constante nu sunt legați de structura moleculară a elastomerului.

5. 6. STAREA FLUID-VÂSCOASĂ

Limita inferioară de temperatură a stării fluid-vâscoase a polimerilor amorfii este T_v la mase moleculare mici și T_{cu} la mase moleculare mari (fig. 5.3). Din aceeași figură se vede că T_v se diferențiază de T_{cu} la o anumită masă moleculară, dependentă de structura polimerului: cu cât flexibilitatea catenelor este mai redusă, cu atât scindarea are loc la o masă moleculară mai mare. Scindarea celor două temperaturi demarchează **limita inferioară a domeniului macromolecular** pentru polimerii cu lanțuri flexibile. În același timp, rezultă și o altă definiție pentru **segmentul macromolecular**, precum și o nouă metodă pentru a determina lungimea sa.

Limita superioară a stării fluid-vâscoase este temperatura de descompunere a polimerului. Pentru mase moleculare foarte mari, polimerii se descompun fără a mai putea trece în stare fluid-vâscoasă.

Trecerea din starea înalt-elastică în fluid-vâscoasă are loc monoton, fără variație de volum, ceea ce înseamnă că prima derivată a volumului în raport cu temperatura nu variază prin salt. Deci, spre deosebire de T_v , T_{cu} **nu poate fi clasificată ca tranziție de ordinul doi**.

Din figura 5.3 se observă că trecerea între starea înalt-elastică și fluid-vâscoasă are loc pe un interval larg, numit **zonă de tranziție difuză**, cu atât mai larg cu cât masa moleculară a polimerului este mai mare. În acest interval de temperatură se trece de la mișcarea segmentelor de lanț la mișcarea întregii molecule (rotație și translație). Energia de activare a translației crescând cu mărirea dimensiunilor moleculelor și T_{cu} crește. Cu mărirea polidispersiei, intervalul de curgere de asemenea se lărgeste. Polimerii reticulați nu pot fi aduși în stare fluid-vâscoasă, deoarece translația catenelor ar însemna ruperea legăturilor intermoleculare și deci degradarea polimerului.

Din date experimentale s-a dedus următoarea relație între masa moleculară a polimerului, masa \bar{M}_s a segmentului, T_v și T_{cu} :

$$\log \bar{M} = \log \bar{M}_s + B \frac{T_{cu} - T_v}{C + (T_{cu} - T_v)} \quad (5.54)$$

unde B și C sunt constante ce depind de natura polimerului și condițiile de deformare.

Temperatura de curgere, ca și T_v , depinde de factori cinetici: viteza de încălzire sau de aplicație a forței, frecvența la care se realizează determinarea. În plus, aceasta depinde și de polidispersia polimerului, efect explicat mai sus.

Temperatura de curgere este determinată de polaritatea macromoleculilor, dependență explicată prin faptul că interacțiunile intermoleculare pentru lanțuri polare sunt mai puternice decât pentru lanțuri nepolare, deci translația lanțurilor polare necesită o energie mai mare, ceea ce face ca polimerii polari să aibă T_{ca} mai ridicate.

5. 7. MATERIALE POLIMERICE MULTICOMPONENTE ȘI/SAU MULTIFAZICE

Proprietățile mecanice ale polimerilor cristalino-amorfi sunt superioare, așa cum se va vedea în capitolul următor, celor ale polimerilor în stare sticloasă corespunzător. Se poate deci afirma că introducerea eterogenității în polimeri poate avea acțiune benefică asupra proprietăților. În afara polimerilor cristalino-amorfi există și alte materiale polimerice, compuse din molecule mai mult sau mai puțin identice, care sunt sisteme eterogene: copolimeri bloc, sisteme obținute prin amestecare cu alte componente, amestecarea putând avea loc sau nu la nivel molecular. În cele ce urmează se vor discuta câteva tipuri de materiale polimerice multicomponente și/sau multifazice.

5. 7. 1. Polimeri plastifiați

Proprietățile polimerilor liniari depind, în primul rând, de relația dintre temperatura la care se află aceștia și T_v . Tipul de comportare din apropierea T_v este adesea dorit, asemenea polimeri fiind plia bili dar încă duri, ca în cazul pielii sintetice, hainelor de protecție, sau materialelor pentru tapițerie. Cei mai convenabili polimeri, în special poli(clorura de vinil) și copolimerii săi, au T_v prea ridicată pentru asemenea scopuri. De aceea polimerii se **plastifiază** prin amestecare cu o altă substanță, de obicei micromoleculară, care se află cu mult peste T_v și care micșorează T_v a acestora.

Pentru a fi plastifiant bun, substanța introdusă trebuie să satisfacă următoarele condiții: (a) să fie solvent pentru polimer, sau cel puțin să îmbibe bine polimerul; (b) să nu interacționeze totuși prea puternic cu polimerul, o asemenea interacțiune putând rigidiza polimerul; (c) efectul de plastifiere să fie durabil, deci plastifiantul trebuie să aibă volatilitate și difuzivitate reduse pentru a preveni ieșirea sa din polimer, fenomen denumit exudație.

Cei mai obișnuiți plastifianți sunt esterii acizilor policarboxilici, ca dibutilftalatul, dioctilftalatul, tricrezol-fosfatul, care sunt utilizați pentru polimeri mai polari; cauciucurile se plastifiază în special cu uleiuri minerale, obișnuite sau naftenice.

5. 7. 2. Amestecuri și aliaje de polimeri

Proprietățile a doi polimeri pot fi combinate, așa cum s-a arătat în subcapitolul 2.3, prin copolimerizare. Mai ușor este însă ca acest lucru să se realizeze prin amestecarea a doi homopolimeri existenți, în proporțiile dorite. Procedul este limitat de faptul că, cel mai adesea, polimerii sunt nemiscibili.

În urmă cu mai puțin de două decenii s-a constatat că foarte puține perechi de polimeri sunt miscibili sau compatibili. Totuși chiar miscibilitatea parțială poate fi benefică: dacă sunt suficient de compatibili pentru a se întrepătrunde cel puțin în apropierea suprafețelor interfazice, formează o structură eterogenă cu proprietăți utile.

Înțelegerea procesului de amestecare a polimerilor necesită reluarea unor noțiuni privind fenomenul de amestecare. În teoria Flory-Huggins, energia liberă Gibbs de amestecare este dată, așa cum s-a văzut în aliniatul 4.2.1.2, de ecuația:

$$G^M = RT(n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2) \quad (5.55)$$

În studiul amestecurilor de polimeri nu este convenabilă utilizarea energiei libere de amestecare molare, ci pe unitatea de volum, G_v^M , și a energiei de interacțiune de exces pe unitatea de volum, B , mărimi definite de relațiile:

$$G_v^M \equiv \frac{G^M}{V} \equiv \frac{G^M}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad (5.56)$$

$$B \equiv \frac{RT\chi}{V_1} \quad (5.57)$$

unde V este volumul amestecului, calculat pe baza contribuției volumelor componentelor. Considerând volumele molare, V_i , ale componentelor, ecuația (5.56) capătă forma:

$$G_v^M = RT \left(\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 \right) + B\varphi_1\varphi_2 \quad (5.58)$$

Pentru polimerii cu mase mari, rapoartele φ_1/V_1 și φ_2/V_2 sunt foarte mici și termenul din paranteză, care reprezintă contribuția entropiei configuraționale - totdeauna favorabilă - la amestecare și care este promotoarea miscibilității moleculelor mici, este neglijabil. Pentru amestecurile de polimeri expresia G_v^M devine deci:

$$G_v^M = B\varphi_1\varphi_2 \quad (5.59)$$

Parametrul de interacțiune B este mai convenabil decât χ , deoarece este practic independent de masa moleculară, pe când χ , prin definiție, este proporțional cu numărul de coordinație al solventului, z. Dacă acesta din urmă este polimer, z și χ sunt proporționale cu masa sa moleculară și z capătă valori foarte mari.

Conform ecuației (5.57), miscibilitatea este promovată de energia de exces de interacțiune B și aceasta trebuie să aibă valori negative pentru amestecuri miscibile. Teoria lui Hildebrand, dezvoltată pentru substanțe nepolare, prevede că χ , și deci B, trebuie să fie totdeauna pozitive sau egale cu zero. Pentru amestecuri cu interacțiuni polare nespecifice generalizate concluzia este similară. Deci teoria prevede că toate perechile de polimeri trebuie să fie nemiscibile. Totuși unele perechi de polimeri sunt miscibile, deci teoria neglijează unele aspecte importante.

Factorul neglijat este interacțiunea specifică dintre unele perechi de grupe funcționale, în special de tip donor-acceptor. Cea mai puternică interacțiune constă în formarea legăturilor de hidrogen. La acestea se pot adăuga interacțiunile dintre grupele ester și clor, ester și fenil, fenil și carbonil etc., interacțiuni specifice care pot exista în polimeri și care favorizează miscibilitatea.

Perechile de polimeri miscibili trebuie să satisfacă deci următoarele condiții:

- a) parametri de solubilitate să fie apropiați;
- b) să existe o creștere netă a interacțiunilor specifice la amestecare.

Cu cât interacțiunea specifică este mai mare, cu atât poate fi tolerată o diferență mai mare între parametri de solubilitate. Exemple de polimeri compatibili sunt: polistiren-policarbonat, poli(clorură de vinil)-poli(ϵ -caprolactonă), poli(acetat de vinil)-poliepiclorhidrină.

Copolimerii se amestecă adesea mai bine decât homopolimerii datorită, pe de o parte, unui parametru de solubilitate convenabil obținut prin alegerea raportului comonomerilor și, pe de altă parte, forțării comonomerilor, care altfel s-ar evita, să fie în contact, fenomen asemănător cu amestecurile de nesolvenți care pot fi solvenți buni pentru un polimer dat.

Amestecurile nemiscibile pot fi compatibilizate cu agenți de compatibilizare, în acest scop utilizându-se copolimerii bloc ai celor doi comonomeri: fiecare bloc se dizolvă în domeniile de același fel, legându-le astfel covalent. În același scop se pot utiliza și copolimeri bloc cu blocuri compatibile cu fiecare polimer, aceștia fiind chiar mai eficienți.

5. 7. 3. Materiale polimerice multifazice

Materialele ce conțin atât domenii cu proprietăți înalt-elastice cât și în stare sticloasă sau cristalină au proprietăți superioare celor monofazice corespunzătoare. Acestea se clasifică după dimensiunile domeniilor, după natura fazei continue - dacă aceasta există, după proporția fazelor și după originea eterogenității. Proprietățile mecanice depind, în primul rând, de proprietățile corespunzătoare ale domeniilor, precum și de proporția acestora.

Când dimensiunile domeniilor sunt microscopice, materialele se numesc **compozite**. Exemple tipice sunt: rășini epoxidice ramforsate cu fibre de sticlă sau cu țesături din fibre de sticlă; cauciucuri ramforsate cu umpluturi (cu particule de dimensiuni coloidale, ca negru de fum sau silice); polimeri în stare sticloasă care conțin domenii înalt-elastice pentru a fi rezistenți la impact, ca de exemplu cei obținuți prin polimerizarea stirenului într-o soluție de polibutadienă (amestecul rezultat este nemiscibil și se separă fazele, dar acestea au coeziune suficientă datorită grefării lanțurilor polistirenice pe polibutadienă în timpul polimerizării). În aceste cazuri eterogenitatea se datorează aducerii în contact intim a doi polimeri care sunt, în esență, nemiscibili fie din motive chimice, fie din cauza dimensiunii și difuziei neglijabile.

Eterogenitatea poate fi produsă, de asemenea, de dezamestecare: un material inițial omogen tinde să se dezamestece pentru a-și micșora energia liberă. În același timp, dezamestecarea completă este imposibilă din motive structurale, iar rezultatul îl constituie formarea de domenii. În această categorie intră două clase de materiale: unii copolimeri bloc și **rețelele interpenetrante**. Cel mai obișnuit mod de obținere a ultimei clase de materiale constă în îmbibarea unui polimer reticulat într-un amestec de monomer - altul decât cel din care este constituit polimerul - și agent de reticulare, urmată de polimerizare. Cele două rețele pot fi complet independente sau pot fi legate ca rezultat al reacțiilor de transfer de lanț. Pe măsură ce polimerizarea avansează, entropia combinatorială de amestecare scade și lanțurile celor două rețele se separă, formând domenii.

Copolimerii bloc constituiți din blocuri incompatibile au morfologii particulare: lanțurile de fiecare tip formează domenii separate, ale căror dimensiuni sunt determinate de mărimile blocurilor. Fiecare bloc trebuie să fie situat în afara domeniului celuilalt, iar suprafața domeniului trebuie să fie suficient de mare pentru a acomoda toate lanțurile ce traversează interfața. Cu alte cuvinte, trebuie realizat un anumit raport suprafață/volum, împreună cu o geometrie de împachetare optimă. Dacă fracția de volum a unui tip de bloc este mai mică de 20%, se formează sfere de dimensiuni uniforme implantate foarte regulat în faza continuă formată de celălalt bloc. Când fracțiile de volum sunt aproximativ egale (30-70%), cea mai avantajoasă geometrie de împachetare este cea de lamele cu grosimi foarte regulate.

Ramforsarea cauciucurilor prin incluziune de domenii dure are ca efect creșterea gradului de reticulare, care mărește modulul și rezistența la tracțiune. Acest din urmă efect se explică astfel: la alungiri mari unele lanțuri sunt complet extinse, iar continuarea întinderii produce ruperea acestora. În acest moment, sarcina este transferată câtorva lanțuri vecine, care pot deveni de asemenea supraîncărcate, producându-se ruperea. În materialele ramforsate cu particule, multe lanțuri leagă perechi de particule vecine. Dacă un lanț se rupe, sarcina sa se transferă la multe alte lanțuri și materialul rămâne intact din punct de vedere macroscopic.

Creșterea rezistenței la impact a polimerilor în stare sticloasă prin incluziune de elastomeri se datorează mecanismului de rupere prin alungire și impact a polimerilor: în prima fază se formează o **fisură**, ai cărei pereți sunt conectați de un număr mare de fibrile cu diamterul de cca 15 nm, formată prin orientarea puternică a mănunchiurilor de lanțuri polimerice orientate în direcția tensiunii aplicate. O fracție mare din volumul fisurilor constă din goluri. Rezistența fibrelor orientate este totuși mai mare ca a polimerului. Când tensiunea este prea mare, fibrilele se rup și fisurile se propagă. Dacă există incluziuni de elastomer, impactul creează fisuri care se propagă până întâlnesc regiunea înalt-elastică cea mai apropiată. Aceasta se deformează ușor și disipează tensiunea localizată, care acționează la marginile fisurii în întreaga suprafață a elastomerului. Aceasta stopează efectiv propagarea fisurii și dezvoltarea sa în ruptură.

Rezistența compozitelor ramforsate cu fibre se explică prin modulul mai mare al fibrelor orientate comparativ cu substanța ca atare. Modulul materialului compozit este o combinație a modurilor tuturor componentelor. Astfel, fibra determină modulul mare al materialului compozit, pe când matricea (polimerul) asigură volumul necesar stabilității dimensionale. Fibrele ramforsatoare pot fi de natură polimerică (celuloză, nylonuri, poliesteri), dar cele mai des utilizate sunt fibrele anorganice din cauza modurilor foarte mari: de sticlă, de oxid de aluminiu, de geofit. Compozitele cu conținut mare de fibre au adesea proprietăți superioare metalelor.

5. 8. APLICAȚII

1. Să se specifice stările fizice și de fază ale:

- a) polimerilor amorfi;
- b) polimerilor cristalino-amorfi.

2. Plecând de la condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un polimer pentru a putea cristaliza, să se specifice stările în care există următorii polimeri la temperatura camerei:

- a) polipropilena atactică;
- b) polipropilena izotactică;
- c) polistirenul;
- d) poli(clorura de vinil);
- e) poli(alcoolul vinilic);
- f) policaprolactama;
- g) polietilena de densitate mică și mare;
- h) poli(tetrafluor etilena);
- i) poliformaldehida;
- j) poliacrilonitrilul.

3. Să se afle temperaturile de vitrifiere ale polistirenului cu gradele de polimerizare: a) 50, b) 100, c) 1000 și d) 1500, dacă $T_v^\infty = 373 \text{ K}$ iar $k = 1 \cdot 10^5$. Să se discute rezultatele obținute.

4. De ce polipropilena suferă o modificare mai puternică a proprietăților fizice decât polietilena în intervalul de vitrifiere?

5. Ce fel de comonomer trebuie utilizat pentru a mări temperatura de vitrifiere a poli(acetatului de vinil)?

6. Să se determine temperatura de vitrifiere a cauciucului butadien-stiren, dacă acesta conține 20% unități de butadienă; temperatura de vitrifiere a polibutadienei este 188 K, iar a polistirenului atactic 363 K.

7. Să se determine contribuțiile entalpică și entropică la tensiunea înalt-elastică a unei probe de cauciuc cu secțiunea de 1 mm^2 , dacă pentru a menține alungirea $\epsilon = 0,5$ constantă la 25°C , este necesară o tensiune de 100 g/mm^2 , iar coeficientul de temperatură al tensiunii înalt-elastice, $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{p,\epsilon} = 0,45$. Să se explice de ce s-a ales valoarea 0,5 pentru alungire.

8. Să se afle masa molară a poliizobutilenei, dacă masa molară a segmentului $M_s = 75$, iar constantele B și C sunt, respectiv, 6,7 și 263, $T_{cu} = 390$, iar $T_v = 250 \text{ K}$.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Baer și A. Moet, "High Performance Polymers", Hanser Publishers, Munich, 1991.
2. J. Brandrup și E. H. Immergut, "Polymer Handbook", ed. 3-a, Wiley, New York, 1989.
3. A. N. Gent, "Rubber Elasticity: Basic Concepts and Behaviour", cap. 1, în F. R. Eirich ed., "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York, 1978.
4. M. Leca, "Chimia fizică a macromoleculor", ed. Universității București, București, 1993.
5. I. Mândru și M. Leca, "Chimia macromoleculor și a coloizilor", ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
6. J. E. Mark și B. Erman, "Rubberlike Elasticity, a Molecular Primer", Wiley, New York, 1987.
7. D. R. Paul și S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978.
8. L. A. Pilato și M. J. Michno, "Advanced Composite Materials", Springer-Verlag, Berlin, 1994.

9. S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymeric Materials", Wiley, New York, 1982.
10. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, New York, 1980.
11. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1978.
12. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", ed. 3-a, Clarendon Press, Oxford, 1975.
13. L. V. Tyrone și B. J. Kinzig, "Composite Application: the Role of Matrix, Fiber, and Interface", VCH Publishers, New York, 1992.
14. L. A. Utrachi, "Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology", Hanser Publ., Munich, 1990.
15. I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley, New York, 1971.

6. COMPORTAREA REOLOGICĂ A POLIMERILOR

Prelucrarea și utilizarea polimerilor necesită cunoașterea comportării acestora la acțiunea sollicitărilor exterioare. Răspunsul materiei sub acțiunea unor asemenea sollicitări este studiat de știința numită **reologie**. Studiind numai acele deplasări care sunt însoțite de deformații, aceasta se definește, de obicei, drept **știința deformației și curgerii materiei**.

Reologia operează cu două categorii de corpuri, care răspund complet diferit la acțiunea sollicitărilor mecanice: **solide ideal elastice și fluide ideal vâscoase**.

Solidul ideal elastic este acel solid care suferă deformație instantanee și complet reversibilă; lucrul mecanic produs de forțele exterioare este înmagazinat în corp și poate fi restituit integral la îndepărtarea sollicitării.

Ideal vâscos este acel corp care suferă deformații ireversibile, ca rezultat al curgerii, și disipează întreaga cantitate de energie primită în procesul de deformație sub formă de căldură.

La cele două categorii s-a adăugat, ulterior, **corpul perfect plastic** care, la sollicitări inferioare unei tensiuni critice, se comportă ca solid elastic, iar peste această valoare ca fluid vâscos.

Corpurile reale, și în special polimerii în stare solidă și lichidă, nu se încadrează în categoriile de mai sus. Se cunosc două tipuri principale de deviații de la comportarea ideală:

- Deformația solidului sau viteza de deformație a fluidului nu mai sunt proporționale cu tensiunea, ci depind de aceasta într-un mod mai complicat. Asemenea comportări, numite **anomalii de tensiune**, apar la solide când sollicitarea depășește limita de elasticitate și la fluide neideale.

- Tensiunea depinde de viteza de deformație și de derivatele de ordin superior ale deformației în raport cu timpul. Anomaliile de acest fel se numesc **anomalii de timp** și sunt caracteristice corpurilor care au atât comportare elastică, cât și vâscoasă. Pentru descrierea unor asemenea comportări se folosesc termenii **vâscoelastic** și **elastovâscos**, după cum corpul este solid și prezintă proprietăți vâscoase, sau fluid și are proprietăți elastice. Comportările vâscoelastică și elastovâscoasă nu pot fi delimitate strict.

Sollicitările mecanice la care sunt supuse corpurile pot fi clasificate în două categorii: sollicitări relativ mici, **nedestructive**, și sollicitări **de rupere**. Răspunsul sistemelor poate fi studiat atât în **condiții statice**, cât și **dinamice**. Reologia stabilește relațiile dintre starea de sollicitare și cea de deformație, dintre structura corpurilor și parametrii reologici, precum și rezistența la rupere pentru toate categoriile de corpuri reale și de sollicitări.

6. 1. ECUAȚII REOLOGICE DE STARE

Expresiile matematice stabilite de reologie pentru **relațiile dintre tensiune, deformare și timp** se numesc **ecuații reologice de stare**. Deși corpurile reale nu urmează ecuațiile reologice de stare ale corpurilor ideale, cunoașterea acestora din urmă este necesară deoarece, prin combinare, se obțin ecuații ce descriu destul de acceptabil comportarea polimerilor.

6. 1. 1. Solidul ideal elastic

Solidul ideal elastic urmează **legea lui Hooke**: deformarea este instantanee și proporțională cu tensiunea aplicată.

Depinzând de tipul de tensiune aplicată, pentru corpurile elastice izotrope se disting trei constante de proporționalitate între tensiune și deformare, numite **moduli**, care se măsoară în Nm^{-2} .

Pentru deformarea de alungire ϵ , definită ca raportul dintre creșterea Δl a lungimii și lungimea inițială l_0 , se poate scrie:

$$\tau_a = E \cdot \epsilon = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6.1)$$

unde τ_a este tensiunea de alungire aplicată, iar coeficientul de proporționalitate E este **modulul de elasticitate de alungire** sau **modulul lui Young**.

Pentru deformarea de forfecare γ , definită ca raportul dintre deplasarea Δl pe orizontală a suprafeței superioare și distanța l_0 până la suprafața inferioară, se poate scrie o relație similară cu ecuația (6.1):

$$\tau_f = G \cdot \gamma = G \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6.2)$$

unde τ_f este tensiunea de forfecare și G - **modulul de forfecare**.

Pentru deformarea de volum relația devine:

$$p = K \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (6.3)$$

unde p este presiunea hidrostatică, $\Delta V/V_0$ - deformarea de volum, definită ca raportul dintre modificarea ΔV a volumului și volumul inițial V_0 și K - **modulul de volum**.

O mărime importantă este **coeficientul lui Poisson**, γ , definit de raportul dintre deformațiile relative ale probei pe două direcții perpendiculare: contracția laterală și deformarea axială.

Cei trei moduli prezentați mai sus sunt legați prin următoarea ecuație:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu) \quad (6.4)$$

Adesea, în locul modulilor de folosesc mărimile inverse, numite **compliance**: compliancea de alungire, $D = 1/E$; compliancea de forfecare, $J = 1/G$; și compliancea de volum, $k = 1/K$; ultima se mai numește **compresibilitate**.

Solidele ideal elastice se caracterizează prin apariția instantanee a deformației la aplicarea tensiunii și menținerea constantă a acesteia atâta timp cât se menține tensiunea constantă (fig. 6.1, b). În același timp, deformația de alungire este proporțională cu tensiunea (fig. 6.1, c) și panta dreptei dă modulul de elasticitate de alungire E . Elastic ideal se comportă un **resort elastic** (deformația este proporțională cu tensiunea și independentă de timp); acesta reprezintă **modelul elementar elastic** sau **modelul lui Hooke** (fig. 6.1, a).

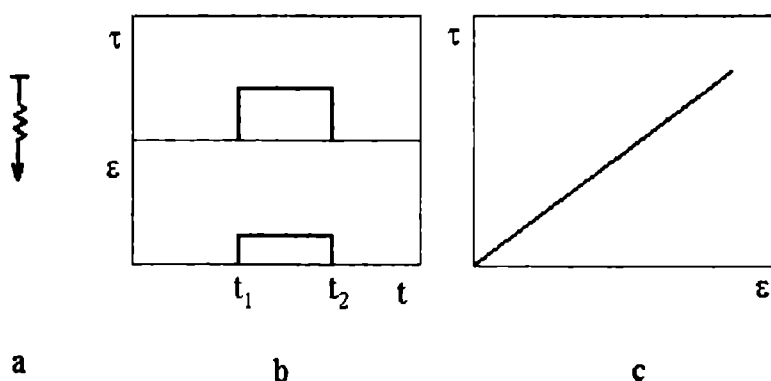


Figura 6.1. Modelul elementar elastic (a), curba deformație-timp (b) și tensiune-deformație (c) pentru solidul ideal

6. 1. 2. Fluidul ideal vâscos

Se consideră două plăci paralele cu suprafața A , separate la distanța x printr-un fluid ideal. Fie F forța de forfecare ce acționează asupra plăcii superioare. Tensiunea de forfecare aplicată este $\tau_f = F/A$ și placa superioară se deplasează cu viteza uniformă v (fig. 6.2).

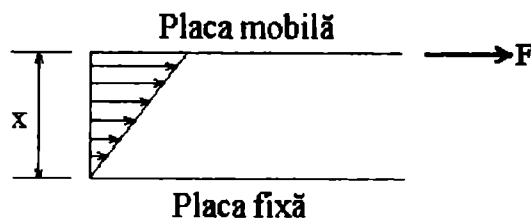


Figura 6.2. Deformația de forfecare a unui fluid ideal

Fluidele pentru care tensiunea tangențială de forfecare τ_f este proporțională cu gradientul de viteză, dv/dx , se numesc fluide newtoniene:

$$\tau_f = \eta \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6.5)$$

Coefficientul de proporționalitate η poartă numele de **coeficient de vâscozitate**, sau **vâscozitate**, iar $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$ reprezintă viteza de forfecare.

Coefficientul de vâscozitate definit mai sus se numește **vâscozitate dinamică** și se exprimă în $N \cdot s \cdot m^{-2}$. Raportul ν dintre vâscozitatea dinamică și densitate reprezintă **vâscozitatea cinematică** și se măsoară în $m^2 \cdot s^{-1}$; mărimea inversă vâscozității dinamice este cunoscută sub numele de **fluiditate**.

Curba deformație-timp pentru un fluid newtonian are aspectul din figura 6.3, b: deformația începe la timpul t_1 , în momentul aplicării tensiunii, și continuă cu viteză constantă până la timpul t_2 , momentul îndepărtării tensiunii. După îndepărtarea tensiunii, corpul rămâne în starea de deformație corespunzătoare timpului t_2 . Viteza de forfecare este proporțională cu tensiunea (fig. 6.3, c) și panta dreptei dă coeficientul de vâscozitate η .

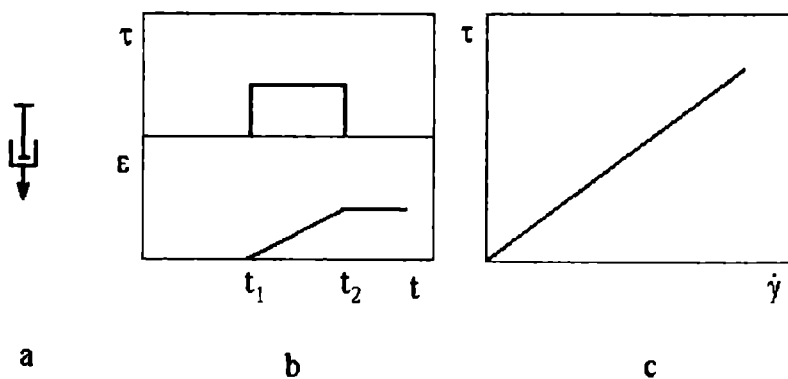


Figura 6.3. Modelul elementar vâscos (a), curbele deformație-timp (b) și tensiune-viteză de forfecare (c) pentru fluidul ideal

Comportarea unui fluid ideal vâscos poate fi asemănată cu mișcarea unui **piston** într-un fluid-vâscos; acesta este **modelul elementar vâscos** sau **modelul lui Newton** (fig. 6.3, a).

6. 2. CURGEREA SOLUȚIILOR, DISPERSIILOR ȘI A POLIMERILOR ÎN STARE FLUID-VÂSCOASĂ

Soluțiile foarte diluate se comportă - în cea mai mare parte - ca fluide newtoniene, pe când cele concentrate, dispersiile și polimerii în stare fluid-vâscoasă nu se comportă astfel.

6. 2. 1. Fluide newtoniene

Pentru soluțiile de polimeri mai concentrate sau pentru dispersii și polimeri în stare fluid-vâscoasă coeficientul de vâscozitate nu mai are valoare constantă, ci depinde de gradientul de viteză sau de tensiunea tangențială, comportare ce poartă denumirea de **newtoniană**.

După comportarea la curgere, fluidele reale se împart în două categorii: **fluide independente de timp** și **fluide dependente de timp**.

1. **Fluide independente de timp** sunt acele fluide pentru care viteza de forfecare este funcție numai de tensiunea de forfecare:

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (6.6)$$

Se pot diferenția patru tipuri de curbe tensiune de forfecare-viteză de forfecare pentru astfel de fluide, reprezentate în figura 6.4.

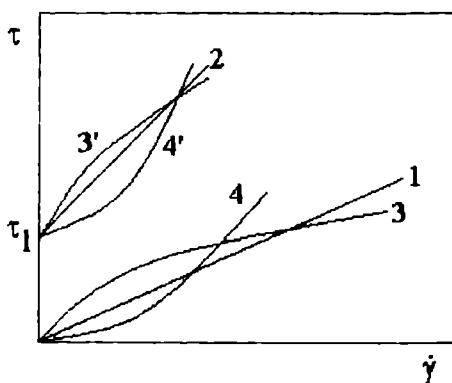


Figura 6.4. Relațiile τ - $\dot{\gamma}$ pentru : 1- fluid newtonian; 2 - fluid Bingham;
3, 3' - fluid pseudoplastic; 4, 4' - fluid dilatant

Tipul cel mai simplu de fluid independent de timp este fluidul newtonian (curba 1), pentru care relația (6.6) devine:

$$f(\tau) = \frac{\tau}{\eta} \quad (6.7)$$

Curba 2 reprezintă comportarea corpului **ideal plastic**, numit și **fluid Bingham**, pentru care relația (6.6) se scrie:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau - \tau_1}{\eta} \quad \text{pentru } \tau \gg \tau_1 \quad (6.8)$$

unde τ_1 este tensiunea limită sau critică de la care începe curgerea.

De cele mai multe ori relația τ - $\dot{\gamma}$ deasupra τ_1 nu este liniară. Se comportă astfel unele paste de polimeri și suspensii.

Curgerea **pseudoplastică** este reprezentată prin curbele 3 și 3', iar cea **dilatantă** prin curbele 4 și 4'. Pentru aceste categorii de corpuri raportul $\tau/\dot{\gamma}$ variază cu $\dot{\gamma}$, deci se poate scrie câte o ecuație de tipul (6.5) pentru fiecare $\dot{\gamma}$. Vâscozitatea obținută, caracteristică unei viteze de forfecare date, se numește **vâscozitate aparentă**, η^* . Pentru fluidele pseudoplastice vâscozitatea aparentă scade cu mărirea vitezei de forfecare, iar pentru cele dilatante crește.

Există mai multe relații pentru descrierea comportării fluidelor pseudoplastice și dilatante, cea mai utilizată fiind ecuația Ostwald-de Waele:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6.9)$$

unde $n < 1$ pentru fluide pseudoplastice și $n > 1$ pentru dilatante. Prin logaritmare se obține o relație liniară, a cărei pantă dă valoarea exponentului n . Polimerii în stare fluid-vâscoasă au comportare pseudoplastică pentru viteze de forfecare mici. Unele paste, ca cele ale poli(clorurii de vinil), prezintă curgere dilatantă pe un interval de viteze de forfecare și pseudoplastică pe altul.

2. Fluide dependente de timp sunt fluidele pentru care relațiile tensiune de forfecare-viteză de forfecare depind de timpul de forfecare și de supunerea anterioară a acestora unei tensiuni de forfecare (istoria anterioară a probei). Vâscozitatea aparentă, care se modifică cu timpul de forfecare, poate reveni la valoarea inițială dacă proba a fost menținută în repaus suficient de mult timp. Cu alte cuvinte modificarea este reversibilă. În alte situații aceasta poate fi ireversibilă, ca de exemplu în cazul malaxării cauciucurilor. Efectele dependente de timp reversibile - **tixotropia** și **reopexia** - sunt foarte importante prin implicațiile practice și sunt discutate, pe scurt, în continuare.

Tixotropia reprezintă proprietatea unor sisteme de a-și reduce temporar vâscozitatea aparentă cu creșterea timpului de deformație sau dacă au fost deformat anterior. Vâscozitatea depinzând de timpul de forfecare, comportarea tixotropă se evidențiază cu ajutorul curbelor moment de torsiune-viteză de forfecare obținute cu un vâscozimetru de rotație. Curbele înregistrate la viteze de rotație (de deformație) crescătoare și descrescătoare nu se mai suprapun și diferențele sunt

determinate de timpul de forfecare la fiecare viteză, de numărul de viteze folosit, de viteza de forfecare maximă aplicată și de natura sistemului.

Reopexia reprezintă proprietatea unor sisteme de a-și mări temporar vâscozitatea aparentă cu creșterea timpului de deformație sau dacă au fost deformat anterior. Diferențele dintre curbele înregistrate la viteze de deformație crescătoare și descrescătoare sunt determinate de aceiași factori ca în cazul tixotropiei.

În ambele cazuri, dacă timpul de repaus este suficient de lung, are loc revenirea la valorile inițiale.

Fluidele capabile de deformație nedefinită, dar care la îndepărtarea tensiunii deformatoare prezintă revenire elastică parțială se numesc **fluide elastovâscoase** și tratarea acestora se face separat, deși sunt o subclasă a fluidelor dependente de timp.

6. 2. 2. Vâscozitatea soluțiilor diluate de polimeri

Pentru a exprima vâscozitatea acestora se folosesc mărimile ale căror ecuații de definiție și denumiri sunt trecute în tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Ecuațiile de definire și denumirile vâscozităților utilizate pentru soluții; indicele zero desemnează solventul

Denumirea	Numele recomandat de IUPAC	Simbolul și ecuația de definire
Vâscozitate relativă	Raport de vâscozitate	$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \cong t/t_0$
Vâscozitate specifică		$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1$
Vâscozitate redusă	Număr de vâscozitate	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c_2$
Vâscozitate inerentă	Număr de vâscozitate logaritmic	$\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c_2$
Vâscozitate intrinsecă	Număr de vâscozitate limită (indice Staudinger)	$[\eta] = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \eta_{sp} / c_2 = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \ln(\eta_{rel} / c_2)$

Vâscozitatea soluțiilor de polimeri este strâns legată de extinderea ghemurilor macromoleculare în soluții, motiv pentru care măsurătorile vâscozimetrice constituie o metodă accesibilă și comodă de caracterizare a dimensiunilor acestora.

Măsura dimensiunii ghemurilor macromoleculare în soluție este dată de vâscozitatea intrinsecă, deci aceasta este puternic dependentă de natura polimerului și solventului, care determină interacțiunile polimer-solvent. Raza de girație medie neperturbată a ghemurilor macromoleculare (în solvenți pseudoideali sau theta) este legată de vâscozitatea intrinsecă la viteză de forfecare zero prin relația lui Flory:

$$[\eta] = \frac{\Phi \left(\overline{R_G^2} \right)^{3/2}}{M} \quad (6.10)$$

unde Φ este o constantă universală, egală cu $2,84 \cdot 10^{20}$ dacă $[\eta]$ se exprimă în $\text{m}^3/\text{kg}^{-1}$. În solvenți diferiți de cei pseudoideali, în care $\overline{R_G}$ este de α ori mai mare ca în solvenți theta, relația Flory devine:

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{\overline{R_G^2}}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 \quad (6.11)$$

Raportul $\overline{R_G^2}/M$ este independent de natura solventului și de masa moleculară a polimerului și relația (6.11) se poate scrie sub forma:

$$[\eta] = K' M^{1/2} \alpha^3 \quad (6.12)$$

care, particularizată pentru solvenți theta, devine:

$$[\eta]_0 = K' M^{1/2} \quad (6.13)$$

Coefficientul de expansiune a lanțului macromolecular se poate evalua deci cu relația:

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \quad (6.14)$$

Dependența vâscozității soluțiilor de concentrația polimerului este dată de relația empirică a lui Huggins:

$$\eta_{sp} = [\eta]c_2 + k[\eta]^2 c_2^2 \quad (6.15)$$

unde k este constanta lui Huggins, cu valori cuprinse între 0,50 și 0,64 pentru solvenți theta și de aproximativ 0,4 pentru solvenți buni.

Ecuatiile (6.12) și (6.13) sugerează o relație simplă între vâscozitatea intrinsecă și masa moleculară nu numai pentru solvenți theta, ci și pentru solvenți obișnuiți. Mai cunoscută și mai utilizată este relația Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (6.16)$$

unde K și a sunt constante caracteristice unui sistem polimer-solvent dat la o temperatură dată. Relația este valabilă pentru un interval relativ îngust de mase moleculare. Pentru majoritatea sistemelor polimer-solvent K este de ordinul $10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ și $0,5 < a < 0,8$; pentru molecule rigide a are însă valori supraunitare.

Masa moleculară obținută cu relația (6.16) este masa moleculară medie vâscozimetrică, dată de relația (1.6).

6. 2. 3. Vâscozitatea soluțiilor concentrate și a polimerilor în stare fluid-vâscoasă

Soluțiile concentrate și polimerii în stare fluid-vâscoasă au comportare asemănătoare în ceea ce privește curgerea: dependența logaritmului vâscozității la viteză de forfecare zero de logaritmul masei moleculare se poate aproxima prin două linii drepte care se intersectează la o masă dată, numită masă moleculară critică, M_{cr} (fig. 6.5).

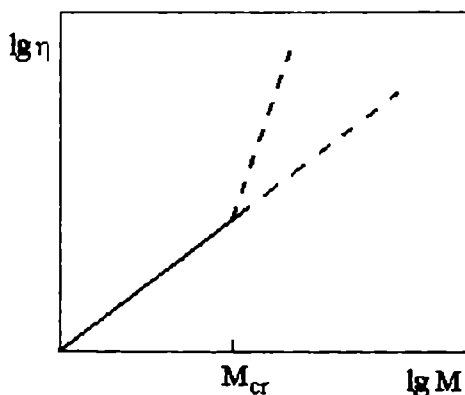


Figura 6.5. Dependența vâscozității de masa molară pentru polimeri cu catene flexibile

Pentru $\bar{M} < M_{cr}$ dreapta este dată de relația:

$$\eta = K_1 \bar{M} \quad (6.17)$$

iar pentru $\bar{M} > M_{cr}$ de ecuația:

$$\eta = K_2 \bar{M}^{3,4} \quad (6.18)$$

Dependența vâscozității de concentrația polimerului este analogă și s-a arătat că, pentru un sistem dat, curbele se pot suprapune peste cele din figura 6.5 prin translație de-a lungul abscisei.

Dependența vâscozității de masa moleculară și de concentrație pentru soluții concentrate este dată de o relație de forma:

$$\eta = Kc_2^\alpha \bar{M}^\beta \quad (6.19)$$

unde K , α și β sunt constante. Raportul β/α este cuprins, pentru mulți polimeri, între 0,54 și 0,72.

Vâscozitatea la M_{cr} poate fi independentă de concentrație și, în acest caz, relația dintre M_{cr} și c_2 este dată de ecuația:

$$c_2 M_{\alpha}^{\beta/\alpha} = \text{const} \cong 10^5 \quad (6.20)$$

Pentru $\bar{M} > M_{\alpha}$ ecuația generală (6.16) devine:

$$\eta = K(c_2^{\alpha/\beta} M)^{3,4} \quad (6.21)$$

cu $\alpha/\beta = 1,5$. K este o constantă caracteristică sistemului polimer-solvent dat și depinde de temperatură.

Pentru dependența vâscozității soluției de concentrația polimerului s-a propus și o altă ecuație, care pare a fi valabilă pe întreg intervalul de concentrații, de la soluții foarte diluate la polimerul în stare fluid-vâscoasă:

$$\frac{\eta_{sp}}{c[\eta]} = \exp\left(\frac{k[\eta]c}{1-bc}\right) \quad (6.22)$$

unde k este constanta lui Huggins și b - constantă. Constanta k și valoarea $[\eta]$ se determină în mod obișnuit, iar b din vâscozitatea medie a polimerului, considerând $c = \rho$ (densitatea) pentru polimerii în stare fluid-vâscoasă.

6. 3. VÂSCO-ELASTICITATEA LINIARĂ A POLIMERILOR

Proprietățile mecanice ale polimerilor sunt determinate de temperatură, de mărimea solicitărilor mecanice și de viteza de aplicare a tensiunii, ceea ce face clasificarea acestora dificilă. Totuși, depinzând de temperatură și de scara de timp a măsurătorilor, se pot distinge cinci tipuri de comportări reologice pentru polimeri, fără ca delimitarea acestora să fie netă: **starea sticloasă, starea înalt-elastică întârziată sau de piele, starea înalt-elastică instantanee sau de cauciuc, starea elasto-vâscoasă și starea vâscoasă.**

La temperaturi scăzute sau la frecvențe mari de măsurare a proprietăților polimerii au comportare de stare sticloasă: modulul lui Young este de ordinul 10^9 - 10^{10} N.m⁻², iar probele se rup sau curg la deformații mai mari de 5%. Ridicarea temperaturii sau micșorarea frecvenței măsurătorilor fac ca polimerul să aibă comportare înalt-elastică: modulul lui Young este de ordinul 10^6 N.m⁻², iar probele se deformează foarte mult fără a prezenta, practic, deformație permanentă. Continuând mărirea temperaturii, polimerul suferă deformație permanentă sub acțiunea tensiunii și se comportă ca un fluid vâscos. În intervalul de vitrifiere sau la frecvențe intermediare de determinare a proprietăților polimerii prezintă atât proprietăți caracteristice stării sticloase, cât și stării elastice: modulul lui Young are valori intermediare și pot disipa o parte însemnată din energia primită în procesul de deformație sub formă de căldură. Cu alte cuvinte, polimerul are proprietăți

vâsco-elastice. În intervalul de curgere polimerii combină proprietățile stărilor înalt-elastică și fluid-vâscoasă: curgerea este însoțită de deformație înalt-elastică, iar la îndepărtarea tensiunii are loc revenirea parțială, adică polimerii sunt **elasto-vâscoși**.

Comportarea descrisă în aliniatul precedent este caracteristică polimerilor amorfi liniari. Comportare elasto-vâscoasă pot avea și soluțiile concentrate de polimeri.

Deformația polimerilor cristalino-amorfi este datorată, în cea mai mare parte, regiunilor amorfe, care au comportare asemănătoare polimerilor complet amorfi corespunzători; regiunile cristaline se deformează foarte puțin.

Din cauza modului de abordare și a formalismelor matematice diferite, proprietățile mecanice pe diverse intervale de temperatură se discută, de obicei, separat.

În polimeri, anomaliile de timp și de tensiune pot coexista, ceea ce face descrierea comportării acestora foarte complicată.

În cazul în care este prezentă numai anomalia de timp, deformația depinde liniar de tensiune și ecuațiile de stare se pot obține prin combinarea ecuațiilor pentru solidul ideal elastic și pentru fluidul ideal vâscos. O asemenea **comportare vâsco-elastică** poartă numele de **liniară**.

Ecuația de stare a solidului ideal elastic s-a definit considerând deformațiile mici și relația tensiune-deformație liniară. Extinderea liniarității la polimeri cu deformație dependentă de timp se face pe baza **principiului suprapunerii efectelor** postulat de Boltzmann, care consideră că, pentru corpurile vâsco-elastice liniare supuse tensiunilor succesive, fiecare creștere de tensiune aduce o contribuție independentă, deci **deformația totală este egală cu suma deformațiilor individuale**.

Principiul suprapunerii efectelor permite calcularea răspunsului polimerilor amorfi la acțiunea unei game largi de tensiuni dintr-un număr limitat de date experimentale.

Comportarea vâsco-elastică a polimerilor poate fi descrisă cu ajutorul modelelor simple idealizate, construite prin legarea convenabilă a modelelor elementare de comportare elastică și vâscoasă ideale.

Modele constituite din două modele elementare.

Dacă se leagă modelul elementar elastic **în serie** cu modelul elementar vâscos se obține **modelul Maxwell** (fig. 6.6, a). La aplicarea bruscă a tensiunii are loc mai întâi o deformație elastică instantanee, urmată de o deformație vâscoasă de tip newtonian (fig. 6.6, b).

Dacă se notează deformația resortului cu ϵ_1 și a pistonului cu ϵ_2 , deformația totală ϵ pentru un asemenea model este dată de suma deformațiilor, iar tensiunea pe ambele modele elementare este aceeași, egală cu tensiunea aplicată τ :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (6.23)$$

$$\tau = \tau_1 = \tau_2 \quad (6.24)$$

Diferențiind deformația totală în raport cu timpul:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad (6.25)$$

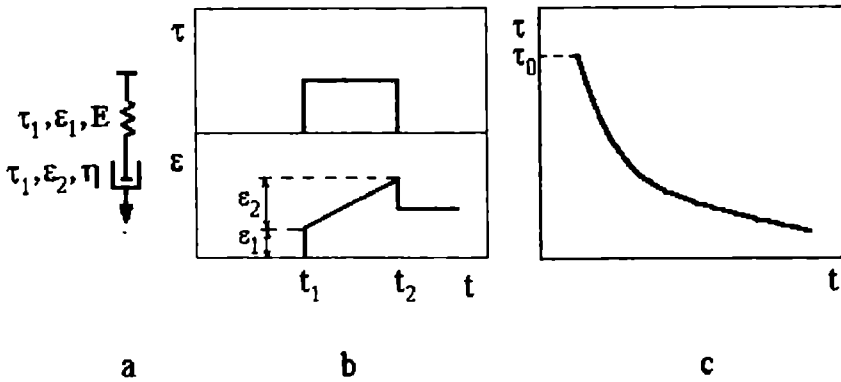


Figura 6.6. Modelul Maxwell (a) și curbele deformație-timp (b) și tensiune-timp (c) corespunzătoare

Diferențiind deformația totală în raport cu timpul:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad (6.25)$$

și înlocuind ε_1 și ε_2 cu expresiile corespunzătoare din ecuațiile (6.1) și (6.5), se obține ecuația diferențială a modelului Maxwell:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (6.26)$$

Legând modelul elementar elastic în paralel cu modelul elementar vâscos se obține **modelul Kelvin sau Voigt** (fig. 6.7, a).

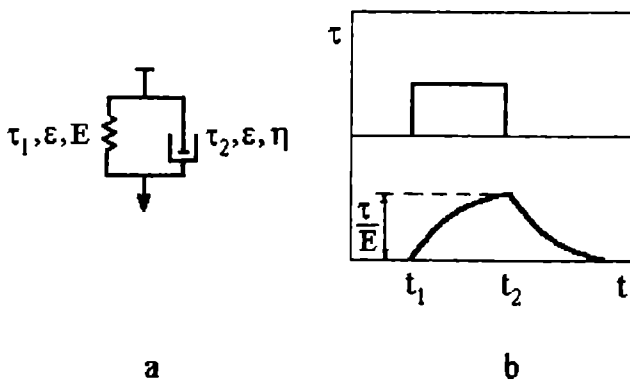


Figura 6.7. Modelul Kelvin-Voigt (a) și curba deformație-timp (b) corespunzătoare

Legarea în paralel a celor două modele elementare face ca deformația elastică să nu fie instantanee, ci să se dezvolte în timp, rezultând o **elasticitate întârziată**.

În cazul unui asemenea model, deformația modelului elementar elastic este egală cu a celui elementar vâscos și egală cu deformația totală, în timp ce tensiunea totală este dată de suma tensiunilor existente pe cele două modele elementare. Păstrând notațiile anterioare, acestea se scriu:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (6.27)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (6.28)$$

Înlocuind tensiunile cu expresiile din modelele elementare corespunzătoare, se obține ecuația diferențială a modelului Kelvin-Voigt:

$$\tau = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (6.29)$$

Modelele compuse, rezultate prin legarea modelelor elementare de comportare elastică și vâscoasă, pot fi studiate prin mai multe metode:

1. la **tensiune constantă**, urmărind dezvoltarea în timp a deformației - când se obțin **curbele deformație-timp** sau **curbele de fluaj**, precum și a revenirii, obținându-se **curbele revenire-timp**;
2. la **deformație constantă**, măsurând tensiunea produsă în timp de deformația aplicată, când se obțin **curbele tensiune-timp** numite **curbe de relaxare**;
3. la **viteză constantă de aplicare a tensiunii**, urmărind variația deformației cu tensiunea aplicată, când se obțin **curbele tensiune-deformație**;
4. la **viteză de deformație constantă**, determinând tensiunea necesară ca deformația să crească liniar cu timpul.

Aplicând modelului Maxwell o deformație și păstrând-o constantă, viteza de deformație va fi zero și ecuația diferențială a modelului Maxwell devine:

$$\frac{d\tau}{\tau} = -\frac{E}{\eta} dt \quad (6.30)$$

Integrând se obține:

$$\ln \tau = -\frac{E}{\eta} t + ct \quad (6.31)$$

constanta determinându-se din condițiile limită: la $t = 0$, $\tau = \tau_0$ și $ct = \ln \tau_0$. Astfel, pentru ecuația de mai sus se obține:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 - \frac{E}{\eta} t \quad (6.32)$$

care se mai poate scrie:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) = \tau_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \quad (6.33)$$

unde $\theta = \eta/E$ are dimensiuni de timp și se numește **timp de relaxare**. Prin definiție, timpul de relaxare este timpul în care tensiunea ajunge la $1/e$ din valoarea inițială.

Modelul Maxwell dă deci o scădere exponențială a tensiunii în timp, arătată în figura 6.6, c. și descrie comportarea fluidelor elasto-vâscoase și, într-o primă aproximație, relaxarea tensiunii în solidele vâsco-elastice.

Considerând un timp t^* de efectuare a experienței, comportarea corpurilor sub acțiunea tensiunii este determinată de raportul dintre acest timp și timpul de relaxare θ . Deformația produsă de o tensiune constantă este constituită din suma deformațiilor elastică, ϵ_e , și vâscoasă, ϵ_v . Integrarea ecuației (6.5) pentru comportarea vâscoasă ideală pentru timpul t^* conduce la relația $\tau = \eta \epsilon_v / t^*$. La legarea în serie tensiunea pe cele două modele elementare fiind identică, din egalarea tensiunilor se obține:

$$\eta \epsilon_v / t^* = E \epsilon_e \quad (6.34)$$

sau, înlocuind $\eta/E = \theta$:

$$\theta \epsilon_v = t^* \epsilon_e \quad (6.35)$$

Din ecuația (6.35) rezultă că pentru $t^* \gg \theta$, $\epsilon_e \ll \epsilon_v$ și corpul are comportare vâscoasă; pentru $t^* \ll \theta$, $\epsilon_e \gg \epsilon_v$, corpul având comportare elastică; pentru $t^* \cong \theta$, $\epsilon_e \cong \epsilon_v$ și corpul are comportare de fluid elastic. Solidele ideal elastice au $\theta = \infty$, iar fluidele vâscoase ideale au $\theta = 0$.

Dacă se aplică modelului Kelvin-Voigt o tensiune constantă - condiții de fluaj - soluția ecuației este:

$$\epsilon = \frac{\tau}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \right] \quad (6.36)$$

deoarece atunci când $t \rightarrow \infty$ $\epsilon = \tau/E$ și se obține deformația totală sau de echilibru.

Comportarea modelului Kelvin-Voigt în condiții de fluaj este simplu de înțeles dacă se consideră răspunsul său la revenire ($\tau = 0$). În această situație ecuația diferențială (6.29) devine:

$$E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} = 0 \quad (6.37)$$

care, după integrare, conduce la următoarea expresie pentru deformație:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \quad (6.38)$$

unde $\theta = \eta/E$ este o caracteristică de timp numită **timp de întârziere**. Prin definiție, timpul de întârziere este timpul necesar ca modelul Kelvin-Voigt să dea o deformare egală cu $(1 - 1/e)$ sau 63,21% din deformarea totală.

Modelul Kelvin-Voigt dă deci o scădere exponențială a deformăției în timp (fig. 6.7, b) și descrie comportarea la fluaj a solidelor cu elasticitate întârziată.

Din cele de mai sus rezultă că modelul Maxwell descrie, în primă aproximație, relaxarea tensiunii în fluidele elastice și modelul Kelvin-Voigt comportarea la fluaj a solidelor cu elasticitate întârziată. Nici unul însă nu descrie corect comportarea generală a polimerilor. Rezultate mai apropiate de realitate se obțin pentru legarea a trei sau patru modele elementare de comportare elastică și vâscoasă.

Modele constituite din trei modele elementare. Dacă se leagă în serie modelul Kelvin-Voigt cu modelul elementar elastic se obține așa numitul **model de relaxare** (fig. 6.8, a), care prezintă atât deformare instantanee, cât și întârziată (fig. 6.8, b). Ecuația sa se obține scriind deformarea totală egală cu suma deformățiilor modelului elementar elastic și modelului Kelvin-Voigt. Folosind notațiile din figură, aceasta are forma:

$$\varepsilon = \frac{\tau}{E_1} + \frac{\tau}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \quad (6.39)$$

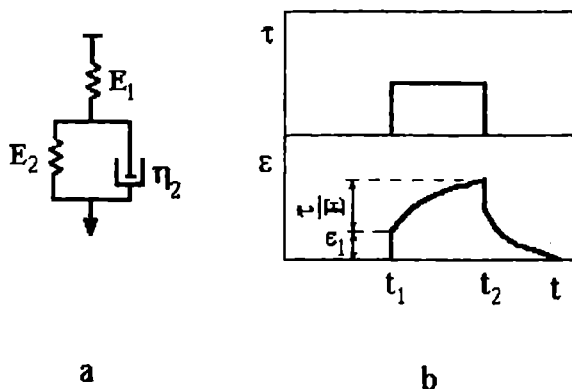


Figura 6.8. Modelul de relaxare (a) și curba sa de fluaj (b)

Legarea modelului Maxwell în paralel cu modelul elementar elastic conduce la modelul Zener sau **modelul solidului liniar standard**, care este un **model de întârziere** (fig. 6.9, a). Acesta prezintă, de asemenea, atât deformare instantanee cât și întârziată, dar deformarea crește liniar în timp.

Ecuția sa se obține scriind tensiunea totală egală cu suma tensiunilor modelului elementar elastic și modelului Maxwell.

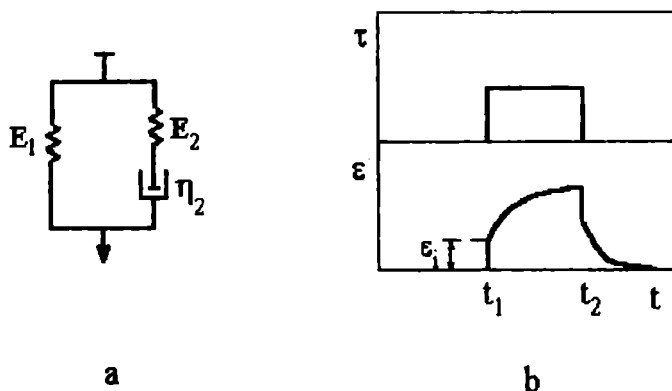


Figura 6.9. Modelul de întârziere (a) și curba sa de fluaj (b)

Modelele constituite din trei modele elementare prezintă elasticitate instantanee și întârziată sau fluaj reversibil, dar nu prezintă curgere ireversibilă. De aceea pot servi numai la interpretarea datelor de fluaj ale polimerilor reticulați care, din cauza legăturilor transversale, nu pot prezenta deformație permanentă (curgere).

Modelul constituit din patru modele elementare. Pentru a reprezenta comportarea polimerilor liniari, care prezintă și deformație permanentă, modelului din figura 6.8 trebuie să i se adauge în serie un model elementar vâcos. În felul acesta rezultă modelul Alfrey, obținut prin legarea în serie a modelului elementar elastic cu modelul Kelvin-Voigt și cu modelul elementar vâcos (fig. 6.10, a).

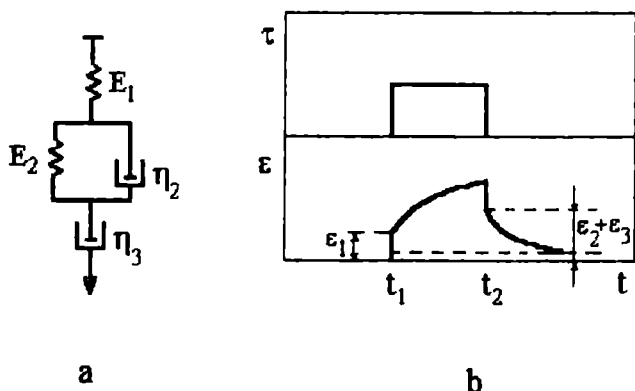


Figura 6.10. Modelul Alfrey (a) și curba sa de fluaj (b)

Un asemenea model prevede existența unei deformații elastice instantanee, caracterizată de modulul de elasticitate E_1 , a unei deformații elastice întârziate, caracterizată de timpul de întârziere θ și a unei deformații vâscoase (curgeri), caracterizată de coeficientul de vâscozitate η_3 . Ecuția sa

reologică se obține scriind deformația totală egală cu suma deformațiilor modelului elementar elastic, modelului Kelvin-Voigt și modelului elementar vâscos:

$$\varepsilon = \frac{\tau}{E_1} + \frac{\tau}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] + \frac{\tau}{\eta_3} t \quad (6.40)$$

Curba de fluaj a modelului este prezentată în figura 6.10, b.

Modelul constituit din patru modele elementare din figura anterioară are cele mai multe dintre caracteristicile curbelor de fluaj reale ale polimerilor liniari. Din cauza polidispersiei însă, nici un polimer nu are numai un singur timp de întârziere. Pentru a introduce mai mulți timpi de întârziere trebuie legate în serie mai multe modele Kelvin-Voigt, cu caracteristici de deformație diferite. Considerând o infinitate de asemenea modele se obține **modelul generalizat**, care presupune un adevărat **spectru de timpi de întârziere**.

Efectul temperaturii asupra curbelor de fluaj ale polimerilor este similar cu efectul timpului de efectuare a experienței.

Răspunsul vâsco-elastic al polimerilor la aplicarea tensiunii depinde de raportul dintre temperatura T la care se efectuează determinarea și temperatura de vitrifiere a acestora: dacă $T \ll T_v$ polimerul are comportare de polimer în stare sticloasă (timpul necesar pentru a obține o deformație dată este lung și nu prezintă practic deformație vâscoasă); dacă $T \cong T_v$ polimerul prezintă deformație elastică și vâscoasă și răspunsul vâsco-elastic este mult mai rapid; dacă $T \gg T_v$ predomină curgerea vâscoasă.

6. 4. COMPORTAREA MECANICĂ A POLIMERILOR

Utilizarea polimerilor impune cunoașterea rezistenței acestora la acțiunea solicitărilor exterioare. Încercările mecanice obișnuite se pot clasifica în două categorii: sub tensiuni mari și perioade de aplicare scurte, sau sub tensiuni mici și perioade de aplicare lungi.

În prima categorie intră încercările mecanice uzuale, care constau în urmărirea comportării tensiune-deformație la temperaturi și viteze de aplicare a tensiunii diferite, până se ajunge la punctul de cedare sau de rupere, precum și a rezistenței la impact.

În cea de a doua categorie: ruperea la fluaj, produsă de aplicarea tensiunii timp îndelungat, și ruperea la oboseală, produsă de tensiunile ciclice.

6. 4. 1. Tipuri de curbe tensiune-deformație pentru polimeri în stare sticloasă

Curbele tensiune-deformație descriu comportarea polimerilor solizi omogeni, cu secțiune transversală constantă, sub acțiunea tensiunilor uniaxiale.

Pentru un polimer în stare sticloasă curba tensiune-deformație arată ca în figura 6.11 și are următoarele caracteristici:

- la tensiuni mici (porțiunea OA a curbei) comportarea este **elastică**: deformația este proporțională cu tensiunea și complet reversibilă;

- la o deformație de aproximativ 10% are loc un fenomen de **îngustare** sau **gâtuire** a probei: formarea gâtului produce o creștere (porțiunea AB), respectiv o scădere a tensiunii (porțiunea BC), după care deformația se dezvoltă, la tensiune practic constantă, pe seama propagării gâtului (porțiunea CD). Polimerii în stare sticloasă suferă deci o deformație înalt-elastică, dar numai după ce tensiunea a depășit o valoare limită sau critică, τ_{ec} . Tensiunea τ_{ec} , corespunzătoare saltului deformației, se numește **tensiunea elasticității constrânse** și porțiunea CD a curbei se numește **porțiune de elasticitate constrânsă**. Unii polimeri prezintă elasticitate constrânsă fără apariția gâtului și curba nu mai prezintă maximum;

- continuând mărirea tensiunii alungirea probei este mai redusă, până se ajunge la rupere (porțiunea DF).

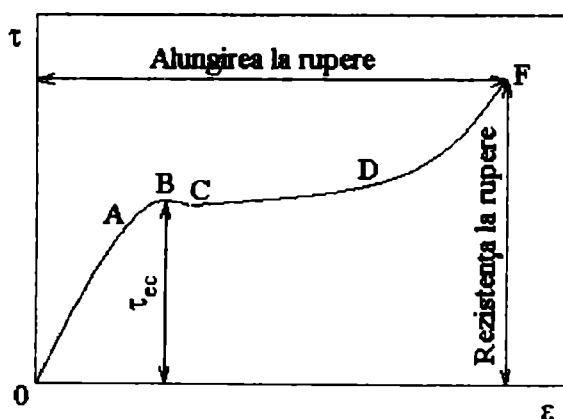


Figura 6.11. Curba tensiune-deformație pentru polimeri în stare sticloasă

Comportarea tensiune-deformație a polimerilor în stare sticloasă poate fi explicată calitativ considerând caracteristicile stării sticloase și proprietățile macromoleculor individuale.

Ordinea de aranjare a particulelor în starea sticloasă este cea din lichide, dar vâscozitatea este atât de mare, încât curgerea este practic suprimată. La tensiuni mici deformația este elastică, analogă cu a substanțelor cristaline.

Vitrifierea polimerilor are loc prin imobilizarea catenelor macromoleculare într-un număr redus de puncte, numite noduri, prin forțe de natură fizică, formându-se o rețea tridimensională neregulată. Porțiunile de catene dintre noduri sunt formate din mai multe segmente și au deci mobilitate potențială dar, aflându-se în lanțurile imobilizate, nu pot suferi modificări conformaționale. Dacă tensiunea depășește o anumită valoare limită τ_{ec} , segmentele se deplasează

în direcția tensiunii și apare deformația înalt-elastică. O asemenea deformație înalt-elastică se numește constrânsă deoarece modificările conformaționale se produc numai sub acțiunea tensiunii. În consecință, la îndepărtarea acesteia nu are loc revenirea. Ireversibilitatea deformației înalt-elastice constrânse este însă numai aparentă, deoarece ridicarea temperaturii peste T_v face posibile modificările conformaționale și polimerul revine la forma inițială.

Cu cât temperatura este mai scăzută, cu atât tensiunea elasticității constrânse are valoare mai mare. La o anumită valoare a temperaturii, τ_{ec} poate depăși tensiunea la rupere și polimerul se rupe fără a prezenta deformație înalt-elastică constrânsă.

Rezistența la rupere este cu atât mai ridicată cu cât gradul de polimerizare este mai mare. La grade de polimerizare mici polimerii sunt cașani și se rup fără a prezenta înalt-elasticitate constrânsă. Aceasta apare numai peste un grad de polimerizare caracteristic fiecărui polimer și stă la baza fenomenului de **etirare** (întindere) la rece a fibrelor.

Din cele prezentate mai sus rezultă că există polimeri care nu prezintă întreaga curbă tensiune-deformație fin figura 6.11. De asemenea, depinzând de structura polimerului, τ_{ec} poate avea valori mai mari sau mai mici. Există deci mai multe tipuri de comportări tensiune-deformație.

După forma curbelor tensiune deformație polimerii se împart în cinci tipuri, ale căror curbe tensiune-deformație sunt prezentate în figura 6.12:

a) polimeri moi și slabi, cu modulul de elasticitate, tensiunea elasticității constrânse și rezistența la rupere mici, iar alungirea la rupere moderată; din această categorie fac parte gelurile și polimerii cu aspect brânzos;

b) polimeri moi și rezistenți, cu primele trei caracteristici similare cu ale tipului precedent, dar cu alungire la rupere mare; în această clasă intră polimerii în stare înalt-elastică (cauciucurile) și poli(clorura de vinil) plastifiată;

c) polimeri rigizi și fragili, cu modul de elasticitate și rezistență la rupere mari, alungire la rupere mică și elasticitate constrânsă absentă; în categoria aceasta intră unele poli(cloruri de vinil) rigide și amestecurile polistirenilor cu alți polimeri;

d) polimeri rigizi și durabili, cu modul de elasticitate, tensiune a elasticității constrânse și rezistență la rupere mari, dar alungire la rupere mică, categorie în care intră acetatul și azotatul de celuloză și nylon-urile;

e) polimeri rigizi și rezistenți, pentru care toate cele patru caracteristici au valori mari; așa se comportă polistirenilor, poli(metacrilatul de metil) și multe dintre rășinile fenol-formaldehidice.

Modelele prezentate în paragraful anterior explică doar prima parte a curbelor tensiune-deformație. Acestea nu pot prevedea valoarea tensiunii elasticității constrânse sau rezistența la rupere a polimerilor reali și mărimile respective se determină experimental.

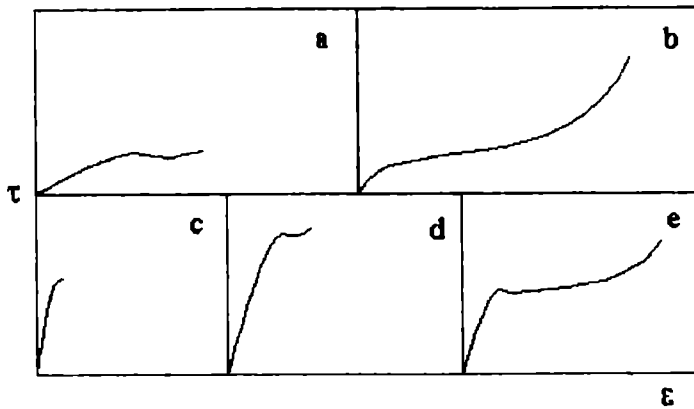


Figura 6.12. Tipuri de curbe tensiune-deformație pentru polimeri solizi: a - moi și slabi; b - moi și rezistenți; c - rigizi și fragili; d - rigizi și durabili; e - rigizi și rezistenți

6. 4. 2. Comportarea mecanică a polimerilor cristalino-amorfi

Formularea unei teorii care să explice comportarea mecanică a polimerilor cristalino-amorfi este, practic, imposibilă, din următoarele motive:

- polimerii cristalino-amorfi nu sunt izotropi și modelele care descriu, de exemplu, tensiunea de forfecare nu sunt adecvate pentru a descrie tensiunea de alungire;
- datorită anizotropiei, tensiunea aplicată nu se distribuie uniform în sistem, ci apar concentrări mari de tensiune pe anumite direcții;
- având regiuni cu grade de ordine diferite, variind de la ordine perfectă la starea complet amorfă, dacă tensiunea aplicată variază continuu și ponderea acestor regiuni variază continuu.

Comportarea mecanică a polimerilor cristalino-amorfi este determinată de gradul de cristalinitate și, din acest punct de vedere, polimerii pot fi clasificați în trei categorii: cu grad de cristalinitate scăzut, mediu și ridicat.

a) Polimerii cu cristalinitate redusă, cuprinsă între 5 și 10%, de tipul poli(clorurii de vinil) plastificate și a poliamidelor elastice, se comportă ca polimeri amorfi slab reticulați, regiunile cristaline acționând ca puncte de reticulare prin forțe de natură fizică stabile în timp, dar instabile față de temperatură. Proprietățile vâsco-elastice sunt foarte apropiate de ale polimerilor amorfi, cu excepția intervalului de vitrifiere, care este foarte larg. Peste temperatura de vitrifiere asemenea polimeri sunt în stare înalt-elastică, iar sub aceasta sunt fragili.

b) Polimerii cu grad de cristalinitate mediu, cuprins între 20 și 60%, de tipul polietilenei de densitate mică, se comportă la grade de alungire foarte mici (sub 1%), temperaturi sub T_v și timpi de acțiune a tensiunii nu prea mari asemănător celor cu cristalinitate redusă. La alungiri mai mari prezintă fenomenul de etirare la rece, însoțit de modificarea corespunzătoare a morfologiei cristaline. La temperaturi peste T_v au aspect de piele și rezistență la impact, iar sub T_v au aspect cornos și se poate păstra rezistența bună la impact.

c) Polimerii cu grad de cristalinitate ridicat, cuprins între 70 și 90%, cum sunt polietilena de densitate mare și teflonul, au modul de elasticitate mare, caracteristic substanțelor cristaline, sunt rigizi, duri și casanți atât sub, cât și peste T_v . Asemenea polimeri se etirează foarte greu la rece.

Din cele de mai sus se trage concluzia că au proprietăți caracteristice numai polimerii cu grade de cristalinitate medii, la temperaturi cuprinse între temperatura de vitrifiere și cea de topire. Sub T_v , mișcarea segmentelor fiind înghețată, comportarea este asemănătoare cu a polimerilor amorfi. Peste T_i cristalinitatea nu mai afectează proprietățile topiturii elasto-vâscoase.

6. 5. APLICAȚII

1. Să se definească și să se distingă următorii termeni: tixotropie, reopexie, comportare newtoniană.

2. Să se determine masa moleculară medie vâscozometrică a polistirenului, dacă în soluție benzenică $\eta_{sp} = 0,25$, constanta lui Huggins k are valoarea 0,377, iar constantele K și a din relația Mark-Houwink-Sakurada sunt: $K = 2,27 \cdot 10^{-4}$, respectiv $a = 0,72$ la 25°C .

3. Descrieți, pe scurt, fluajul și relaxarea tensiunii.

4. Pentru un polimer liniar în stare vâsco-elastică s-au obținut următoarele rezultate de fluaj sub o tensiune de $10^6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$: $\epsilon_1 = 0,1$, $\epsilon_2 = 0,08$, $\epsilon_3 = 0,01$, iar timpul după care proba nu mai prezintă revenire este de 6 min. Să se determine contribuțiile elastică și vâscoasă, precum și timpul de întârziere pentru polimerul considerat.

5. Un polimer în stare sticloasă, cu secțiunea de $0,12 \text{ cm}^2$, necesită o forță de 400 Kgf pentru declanșarea elasticității înalte constrânse și de 700 Kgf pentru rupere. Să se afle τ_{∞} , în $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$.

6. Să se determine alungirea și tensiunea la rupere pentru un cauciuc ramforsat cu negru de fum cu lungimea porțiunii îngustate de 4 cm și secțiunea transversală inițială de $0,1 \text{ cm}^2$, care se alungește la rupere până la lungimea totală de 36 cm sub acțiunea unei forțe de 15 Kgf.

BIBLIOGRAFIE

1. W. H. Bauer și E. A. Collins, "Tixotropy and Dilatancy", cap. 8, în F. R. Eirich, ed. "Rheology - Theory and Application", vol. 4, Academic Press, New York, 1967.

2. J. Brandrup și E. H. Immergut, "Polymer Handbook", ed. 3-a, Wiley, New York, 1989.

3. J. F. Carley, "Rheology", cap. 8, în H. S. Kaufman și J. J. Falcetta, ed. "Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook", Wiley, New York, 1975.

4. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", ed. 3-a, Wiley, New York, 1980.
5. M. Leca, "Chimia fizică a macromoleculilor", ed. Universității București, București, 1993.
6. I. Mândru și M. Leca, "Chimia macromoleculilor și coloizilor", ed. Didactică și Pedagogică, București, 1976.
7. P. Munk, "Introduction to Macromolecular Science", Wiley, New York, 1989.
8. L. E. Nielsen, "Polymer Rheology", Marcel Dekker, New York, 1977.
9. J. A. Sauer și K. D. Pae, "Mechanical Properties of High Polymers", cap. 7, în H. S. Kaufman și J. J. Falcetta ed., "Introduction to polymer Science and Technology: An SPE Textbook", Wiley, New York, 1975.
10. G. V. Vinogradov și A. Ya. Malkin, "Rheology of Polymers", Springer, Berlin, 1980.
11. K. Walters, "Rheometry", Wiley, New York, 1975.
12. J. L. White, "Rheological Behaviour of Unvulcanized Rubber", cap. 6, în F. R. Eirich ed., "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York, 1978.

ANEXA 1

1. Calculul distanței celei mai probabile dintre capetele lanțului macromolecular, h_p .

Punând funcției de distribuție pentru lungimea h a distențelor dintre capetele lanțului macromolecular (3.31) condiția de maxim, se obține:

$$\frac{dW(n, h)}{dh} = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n b^2} \right)^{3/2} \left(-\frac{3h_p^3}{n b^2} + 2h_p \right) \exp\left(-\frac{3h_p^2}{2n b^2} \right) = 0$$

$$\frac{3h_p^2}{2n b^2} - 1 = 0; \quad h_p = b \left(\frac{2n}{3} \right)^{1/2}$$

2. Calculul distanței medii dintre capetele lanțului macromolecular, \bar{h} :

$$\begin{aligned} \bar{h} &= \int_0^{\infty} h W(n, h) dh = \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{3}{n b^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} h^3 \exp\left(-\frac{3h^2}{2n b^2} \right) dh = \\ &= -\frac{2}{(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{3}{n b^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2n b^2}{3} \right)^2 \frac{1}{2} \left[\exp\left(-\frac{3h^2}{2n b^2} \right) \right]_0^{\infty} = \left(\frac{2n b^2}{3} \right)^{1/2} \frac{2}{\pi^{1/2}} = \\ &= 2\pi^{-1/2} h_p \cong 1,12 h_p \end{aligned}$$

3. Calculul distanței pătratic medii dintre capetele lanțului macromolecular, $\overline{h^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{h^2} &= \int_0^{\infty} h^2 W(n, h) dh = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} h^2 W(n, h) dh = \\ &= (2\pi)^{-1/2} \left(\frac{3}{n b^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} h^4 \exp\left(-\frac{3h^2}{2n b^2} \right) dh = n b^2 \cdot \frac{3}{2} h_p^2 \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{4} \pi^{1/2} a^{-5/2}$$

ANEXA 2

1. Evaluarea produsului (4.28) din expresia (4.27) a entropiei de amestecare.

$$\begin{aligned} \prod_{N=0}^{N_2-1} \frac{N_0 - xN}{xN_2 - xN} &= \frac{N_0(N_0 - x)(N_0 - 2x) \dots [N_0 - x(N_2 - 1)]}{x^{N_2} N_2(N_2 - 1)(N_2 - 2) \dots 1} = \\ &= \frac{\frac{N_0}{x} \left(\frac{N_0}{x} - 1\right) \left(\frac{N_0}{x} - 2\right) \dots \left(\frac{N_1}{x} - 1\right)}{N_2!} = \frac{\left(\frac{N_0}{x}\right)!}{N_2! \left(\frac{N_1}{x}\right)!} \end{aligned}$$

2. Evaluarea entropiei de amestecare dată de relația (4.29):

$$\begin{aligned} S^M &= k \ln \left[\left(\frac{xN_2}{N_0} \right)^{N_2(x-1)} \left(\frac{(N_0/x)!}{N_2!(N_1/x)!} \right)^x \right] = \\ &= k \left\{ (xN_2 - N_2)(\ln xN_2 - \ln N_0) + x \left[\frac{N_0}{x} (\ln N_0 - \ln x) - \frac{N_0}{x} - N_2 \ln N_2 + N_2 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{N_1}{x} (\ln N_1 - \ln x) + \frac{N_1}{x} \right] \right\} = \\ &= k \left[-N_2 \ln xN_2 + N_1 \ln(N_1 + xN_2) + N_2 \ln(N_1 + xN_2) - N_1 \ln N_1 \right] = \\ &= -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right) = \\ &= -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \end{aligned}$$

ANEXA 3

Fracția de volum critică, φ_{2c} , și parametrul de interacțiune polimer-solvent critic, χ_c , pentru maximul curbei de coexistență a fazelor în soluții Flory-Huggins.

Condițiile de punct critic (4.49) se pot pune direct energiei libere de diluare dată de teoria Flory-Huggins [relația (4.42)]:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} = RT \left[-\frac{1}{1-\varphi_2} + 1 - \frac{1}{x} + 2\chi\varphi_2 \right] = 0$$

$$\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = RT \left[-\frac{1}{(1-\varphi_2)^2} + 2\chi \right] = 0$$

$$\chi = \frac{1}{2(1-\varphi_2)^2}$$

$$\varphi_{2c} = \frac{1}{1+x^{1/2}}$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x}$$

ANEXA 4

Calculul ecuației de stare a unui lichid pur.

Se folosește relația (4.73) dintre presiunea sistemului și funcția de partiție dată de mecanica statistică.

Obținerea relației (4.73)

Pentru o macromoleculă (x segmente) există următoarea relație între presiune și funcția de partiție Z :

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T$$

Dar $V = xNv$, astfel încât derivata din relația de mai sus se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dV} \text{ pentru că } v = v(V)$$

Dar

$$\frac{dv}{dV} = \frac{1}{xN} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{xN} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T \Rightarrow p = \frac{kT}{xN} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T$$

Din relația (4.66) rezultă $v = v^* \tilde{v}$ și se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_T \frac{d\tilde{v}}{dv} = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_T \frac{1}{v^*}$$

Făcând această înlocuire, relația (4.73) devine:

$$p = \frac{kT}{xNv^*} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_T$$

Considerând forma (4.72) a funcției de partiție, se obține:

$$\ln Z = \ln \left[W_c (\gamma v^*)^{xNc} \right] + 3xNc \ln(\tilde{v}^{1/3} - 1) + \frac{xNc}{\tilde{v}\tilde{T}}$$

și, în consecință:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_T = xNc \frac{\tilde{v}^{-2/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{xNc}{\tilde{v}^2 \tilde{T}}$$

Dar $p = \frac{kT}{xNv^*} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_T$ este echivalentă cu:

$$\tilde{p}p^* = \frac{k\tilde{T}T^*}{xNv^*} xNc \left(\frac{\tilde{v}^{-2/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}^2 \tilde{T}} \right)$$

Înlocuind p^* și T^* cu expresiile date de relațiile (4.69), respectiv (4.70), se obține:

$$\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{-2/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}^2 \tilde{T}}$$

care se mai poate scrie:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}}$$

Pentru $p = 0$ și $\tilde{p} = 0$ și ecuația de stare se transformă în relația (4.75).

I N D E X

- Agent de compatibilizare 240
- Aliaje polimerice 238
- Amestecuri micromoleculare 151
 - polimer-solvent 154
 - de polimeri 238
- Bariera rotației interne 118
- Catalizator 28
- Catenă laterală 15
 - principală 15
- Coefficient de activitate 161
 - de difuzie 145
 - de expansiune a ghemului 132
 - de neuniformitate 23
- Compatibilizare 240
- Complianță 246
- Conformații eclipsate 118
 - gauche 119
 - intercalate 118
 - regulate 137
 - statistice ale lanțurilor 120
 - trans 119
- Constantă de atracție atomică 192
 - de atracție molară 191
 - de copolimerizare 71
 - de transfer 41
 - vitezei de descompunere termică 34
 - vitezei de inițiere 34
 - vitezei de propagare 35
 - vitezei de terminare 36
- Copolimerizare alternantă 76
 - azeotropă 75
 - binară 67
 - bloc 77
 - ecuația de compoziție 69
 - generală 76
 - ideală 74
 - radicalică 70
- Copolimeri alternanți 68
 - bloc 68
 - grefați 68, 77
 - statistici 68, 75
- Cristalizare din soluții diluate 209
 - din topitură 210
- Curbe de distribuția a maselor moleculare diferențiale 23
 - histograme 23
 - integrale 23
- Curbe tensiune-deformație 260
- Curgere dilatantă 249
 - ideală 247
 - ideal plastică 248
 - nnewtoniană 248
 - newtoniană 247
 - pseudoplastică 249
- Degradare chimică 96
 - fizică 96
 - oxidativă 96
 - statistică 95
 - termică 96
- Densitatea energiei de coeziune 188, 227
- Depolimerizare 47, 95
- Depropagare 47
- Descompunere indusă 39
 - termică 31, 96
- Difracția razelor X 215
- Distanța dintre capete 120
 - modele de calcul 121
- Distribuția maselor moleculare (vezi mase moleculare)

Dizolvare 144

Echilibrul de sedimentare 186

Ecuția lui Carothers, 83

Flory-Huggins 160

de stare a lichidelor pure 171

Ecuții reologice de stare 245

Elastomeri 19, 230

Emulgatori 101

Energie de activare a rotației 118

de activare a polimerizării radicalice 46

de activare a rotației 118

de coeziune specifică 20

de contact 153

intermoleculară medie 169

liberă de amestecare 149

liberă de diluare 149

liberă reziduală 175

Entalpie de amestecare 153, 175

de diluare 153

Entropie de amestecare 153

configurațională 151, 175

de dezorientare 157

de polimerizare 45

reziduală 175

Fibre 19

Flexibilitate 117

efectul structurii 135

Fluid dependent de timp 249

ideal vâcos 244

independent de timp 248

neneutronian 248

newtonian 247

Forțe dipol-dipol 189

de dispersie 189

Fracție numerică 21

gravimetrică 21

de volum 151

Funcție de distribuție a distanței dintre capete 125

a maselor moleculare 86-88

radială 129

Ghemuri statistice 118

Grad de avansare a reacției 82

cristalinitate 214

polimerizare 15

policondensare 78

stereoregularitate 66

stereospecificitate 66

Heteropolicondensare 81

Homopolicondensare 81

Homopolimeri, definiție 15

Inhibitori 42

Inițiatori 28

Inițiere fotochimică 32

mecano-chimică 34

radiochimică 32

sisteme redox 33

termică 31

Izomerie geometrică 116

secvențială 113

sterică 114

structurală a copolimerilor 113

structurală a homopolimerilor 111

Îmbătrânire 96

Îmbibare intrastructurală 147

interstructurală 147

limitată 148

nelimitată 148

Lungimea medie a lanțului cinetic 38

Macromoleculă, definiție 14

Mase moleculare medii critice 252

distribuție 23, 86

gravimetrică 21

numerică 21

de ordinul z 22

vâscozimetrice 22

Materiale compozite 240

Microstructură 110

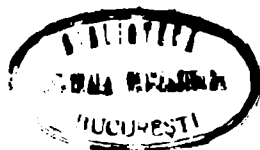
Miscibilitate parțială 238

totală 238

- Modelul celular 167
 - elementar elastic 246
 - elementar vâscos 247
 - Kelvin-Voigt 255
 - Maxwell 254
 - reologic pentru polimeri reticulați 258
 - reologic pentru polimeri nereticulați 260
 - rețelei cvasi(pseudo)cristaline 154
- Modul de elasticitate de alungire 221
 - de forfecare 221, 245
 - de pierderi mecanice 222
 - de volum 245
- Monomeri heterofuncționali 81
 - homofuncționali 81
- Oligomeri 15
- Osmometrie 184
- Parametrul de interacțiune polimer-solvent 159
 - interacțiunii de contact 174
 - de schimb 173
 - de solubilitate global 188
 - de solubilitate tricomponent 189
- Plastifianți 238
- Policondensare definiție 27, 77
 - cinetică 81
 - constanta de echilibru 88
 - controlul maselor moleculare 83
 - distribuția maselor moleculare 86
 - interfacială 105
 - în masă (topitură) 104
 - mecanism 77
 - sisteme polifuncționale 90
 - în soluție 105
 - tehnici 104
- Polidispersie 15
- Polielectroliți 134
- Polimeri artificiali 17
 - de adiție 17
 - de condensare 17, 80
 - heterocatenari 18
 - homocatenari 17
- liniari 19
 - naturali 17
 - pieptene 112
 - ramificați 19
 - reticulați 19
 - sintetici 17
 - stratificați 19
 - termoplastici 19
 - termoreactivi (termorigizi) 19
 - vii 54
- Polimerizare definiție 27
 - anionică 53
 - cationică 49
 - coordinativă 61
 - în emulsie 100
 - în fază solidă 104
 - în masă 98
 - precipitantă 103
 - radicalică 31
 - în soluție 99
 - stereospecifică 61
 - în suspensie 99
 - termodinamică 45
- Potențial chimic 149
- Promotori 33
- Propagare 28, 35
- Rază medie de rotație 120
 - de interacțiune, 190
- Reacții de degradare 91, 95
 - polimer-analoge 91, 92
 - de reticulare 91, 94
- Regulator de lanț 41
- Reopexie 249
- Rețele interpenetrante 241
- Segment statistic 124
- Soluții atermice 152
 - concentrate 149
 - diluate 177
 - generale 152
 - ideale 151

pseudoideale 162
 regulare 152
 Solid ideal elastic 245
 Solvenți buni 132
 slabi 132
 theta 133
 Stabilitate termică 96
 Stare cristalino-amorfă 203
 de fază 199
 fizică 198
 fluid-vâscoasă 203, 207
 înalt-elastică 230
 de piele 204
 sticloasă 199, 218
 Structuri cuaternare 139
 primare 110
 secundare 137
 superioare 137
 terțiare 139
 Telomerizare 40
 Temperatură de curgere 203
 de solubilitate critică inferioară 177
 de solubilitate critică superioară 163
 de plafonare 47
 theta 163
 de topire 202
 de vitrifiere 202
 Tensiune înalt-elastică constrânsă 261
 înalt elastică 235
 Teoria celulară 167
 ecuațiilor de stare 166
 Flory-Huggins 150
 izoelastică 224
 izovâscoasă 224
 izovolumului liber 225
 termodinamică a înalt-elasticității 234
 statistică a înalt-elasticității 232
 volumului exclus 178
 Terminare prin cuplare 36
 disproporționare 36
 transfer de lanț 39
 Termodinamica polimerizării radicalice 44
 Tixotropie 249
 Transfer degradativ 40
 Transformări polimer-analoge 93
 Tranziții de fază (ordinul unu) 199
 de stare fizică (ordinul doi) 199
 multiple 204
 de vitrifiere 201
 Vâscoelasticitate 253
 Vâscozitatea inerentă 250
 intrinsecă 250
 polimerilor în stare fluid-vâscoasă 252
 redușă 250
 relativă 250
 soluțiilor diluate 250
 soluțiilor concentrate
 specifică 250

VERIFICAT
2017



**Tiparul s-a executat sub cda 430/1998
la Tipografia Editurii Universității din București**

DATA
RESTITUIRII

13 MAR. 2009		
18 MAR. 2009		
21 MAR. 2009		
26 MAR. 2009		
M. 2010		

Chimia fizică a macromoleculor este definită ca știința care aplică chimia fizică (metode teoretice și experimentale ale fizicii) la studiul polimerilor sau a compușilor macromoleculari.

Lordul Todd, președintele Societății Regale din Londra, întrebat care este contribuția cea mai importantă a chimiei la dezvoltarea științei și societății a răspuns: „Sunt înclinat să cred că dezvoltarea polimerizării este, probabil, cel mai mare lucru pe care l-a făcut chimia, deoarece aceasta are cel mai mare efect asupra vieții de toate zilele. Lumea ar fi total diferită fără fibre artificiale, materiale plastice, elastomeri etc.”

Conceptul de stare macromoleculară, teoriile, mecanismele și cinetica proceselor de sinteză a polimerilor, structura primară și de ordine superioară împreună cu cauzele care o produc, soluțiile de polimeri – cu prezentarea particularităților dezvoltării, a proprietăților soluțiilor, a teoriilor ce explică proprietățile specifice a mărimilor ce se determină din proprietăți în soluție și prevederea solubilității, stările fizice și de fază ale polimerilor, comportarea specifică a acestora în stările respective sub acțiunea forțelor exterioare sunt prezentate în întreaga complexitate, evitând totuși folosirea unui aparat matematic excesiv.

Cartea se adresează studenților în chimie, profesorilor de chimie, care își pregătesc examenele de avansare în cariera didactică, ca și specialiștilor în domeniu.